

# UNTERSUCHUNG DER TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER LUMINESZENZ AN DER GRUNDGITTERABSORPTIONSKANTE VON CdS-EINKRISTALLEN

VON H. FRIEDRICH

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Physikalisch-Technisches Institut, Bereich Elektronische Halbleiter, Berlin W 8, Deutsche Demokratische Republik

Die relative Intensität der blauen und der grünen Lumineszenz von spektralreinen CdS-Einkristallen wird zwischen 65° K und 300° K untersucht. An denselben Kristallen wird der Kurzschlußstrom des photo-elektro-magnetischen Effekts  $I_{PEM}$  und der Photostrom  $I_{PO}$  im gleichen Temperaturintervall gemessen. Mit den aus  $I_{PC}$  und  $I_{PEM}$  bestimmten stationären Lebensdauern der Elektronen und Löcher werden die Einfangkoeffizienten des Zentrums der grünen Lumineszenz für Elektronen und Löcher abgeschätzt. Die Temperaturabhängigkeit der relativen Intensität der blauen Lumineszenz sowie die Änderung derselben durch Beglimmen der Kristalloberfläche kann qualitativ mit der Annahme erklärt werden, dass die bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs zu beobachtende blaue Lumineszenz durch Elektronenübergänge aus 0,02–0,03 eV unter dem Leitungsband liegenden Niveaus in das Valenzband verursacht wird. Die Intensität dieser Lumineszenz hängt von der Besetzung dieser Niveaus mit Elektronen, d. h. vom Abstand des Quasi-Fermi-Niveaus für Elektronen vom Leitungsband ab.

Wichtige Parameter zur Charakterisierung von Lumineszenzzentren sind Lage der Terme und ihre Einfangquerschnitte für Elektronen und Löcher. Mit dem Ziel, diese Größen für die Zentren der grünen Kantenlumineszenz in CdS-Einkristallen zu bestimmen, wurden vergleichende Messungen der relativen Intensität der grünen Lumineszenz, des Kurzschlußstromes des photo-elektro-magnetischen Effektes  $I_{PEM}$  und des Photostromes  $I_{PC}$  durchgeführt. Untersucht wurde ferner die Temperaturabhängigkeit der relativen Intensität der blauen Lumineszenz des CdS. Die Messungen wurden an spektralreinen CdS-Einkristallen durchgeführt, die in unserem Institut nach dem Verfahren von Frerichs von Herrn Dr. Hildisch hergestellt wurden. Hinsichtlich der Lumineszenzeigenschaften lassen sich die untersuchten Kristalle in zwei Gruppen einteilen; 1. Kristalle, die bei tiefen Temperaturen die grüne und die blaue Lumineszenz zeigen (Gruppe 1). 2. Kristalle, die bei tiefen Temperaturen nur blau lumineszieren (Gruppe 2).

## Experimentelle Ergebnisse

Charakteristisch für Kristalle der 1. Gruppe ist eine starke Abnahme des PEM-Stromes und eine Zunahme des Photostromes unterhalb etwa  $150^{\circ}\text{K}$  nach tiefen Temperaturen hin (Abb. 1). Im gleichen Temperaturbereich wächst

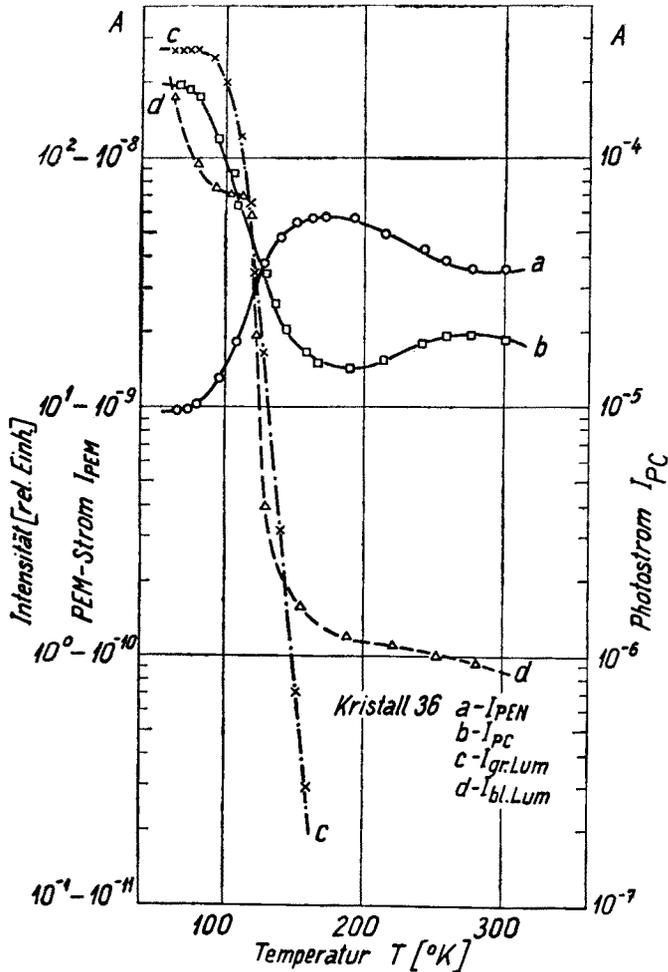


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des PEM-Stromes  $I_{\text{PEM}}$  (Kurve a), des Photostromes  $I_{\text{PC}}$  (Kurve b), der relativen Intensität der grünen Lumineszenz  $I_{\text{gr. lum.}}$  (Kurve c) und der blauen Lumineszenz  $I_{\text{bl. lum.}}$  (Kurve d) für einen Kristall der 1. Gruppe (Kristall 36)

die Intensität der grünen Lumineszenz nach tiefen Temperaturen hin exponentiell an. Unterhalb  $80^{\circ}\text{K}$  sind alle Größen nur noch schwach temperaturabhängig. Die Intensität der blauen Lumineszenz wächst bei diesen Kristallen unterhalb  $150^{\circ}\text{K}$  nach tiefen Temperaturen hin meist um mehrere Größenordnungen an.

Völlig anders verhalten sich Kristalle der 2. Gruppe:  $I_{PEM}$  und  $I_{PC}$  hängen hier nur schwach von der Temperatur ab, meist ist ein schwacher, gleichmäßiger Anstieg dieser Größen nach tiefen Temperaturen hin zu beobachten. Das gleiche gilt für die Intensität der blauen Lumineszenz (Abb. 2).

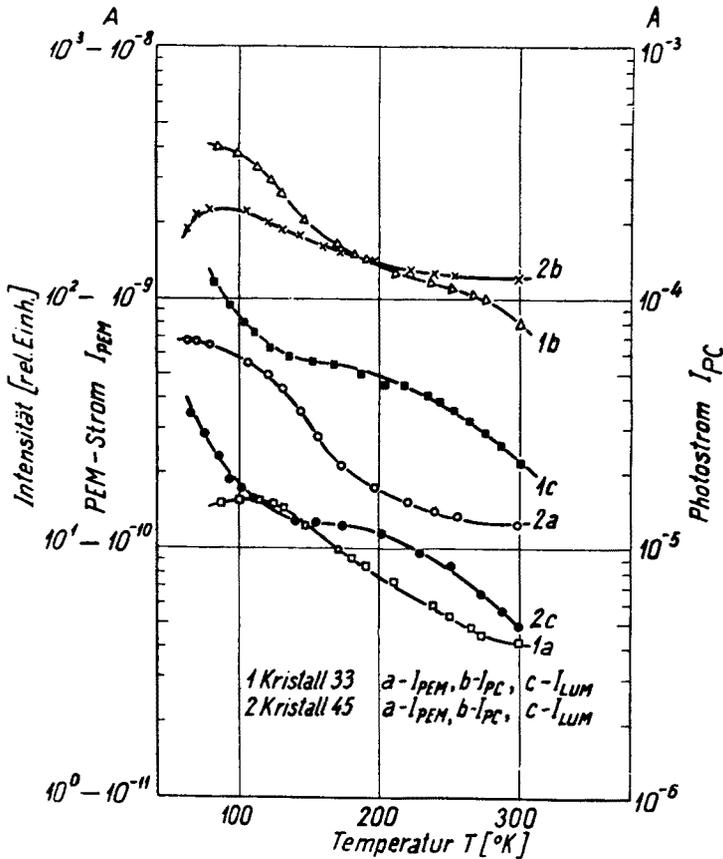


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des PEM-Stromes  $I_{PEM}$  (Kurven a), des Photostromes  $I_{PC}$  (Kurven b) und der relativen Intensität der blauen Lumineszenz  $I_{lum}$  (Kurven c) für die zur 2. Gruppe gehörenden Kristalle 33 (Kurven 1) und 45 (Kurven 2)

### Diskussion

Aus den Photoströmen werden die stationären Elektronenlebensdauern  $\tau_n$  bestimmt, aus dem PEM-Strömen die stationären Löcherlebensdauern  $\tau_p$ . Für die Kristalle der 2. Gruppe hängen diese Lebensdauern meist nur schwach von der Temperatur ab. Für Kristalle der 1. Gruppe nimmt  $\tau_n$  unterhalb  $150^\circ\text{K}$  mit abnehmender Temperatur zu,  $\tau_p$  nimmt ab (Abb. 3, 4).

Die Temperaturabhängigkeit von  $\tau_n$  und  $\tau_p$  bei Kristallen der 1. Gruppe ist nicht zu verstehen, wenn man wie in [1, 2] annimmt, daß das für die grüne Lu-

mineszenz verantwortliche Niveau etwa 0,1 eV unter dem Leitungsband liegt. Zur Interpretation der Temperaturabhängigkeit der stationären Lebensdauern bei Kristallen der 1. Gruppe betrachten wir ein Termschema mit zwei Niveaus in der verbotenen Zone<sup>1</sup> (Abb. 5). Bei hohen Temperaturen liegt die Quasi-Fermi-Grenze für Löcher über den für die grüne Kantenlumineszenz verantwortlichen Niveaus  $L$ , diese sind daher nur schwach mit Löchern besetzt. Beim

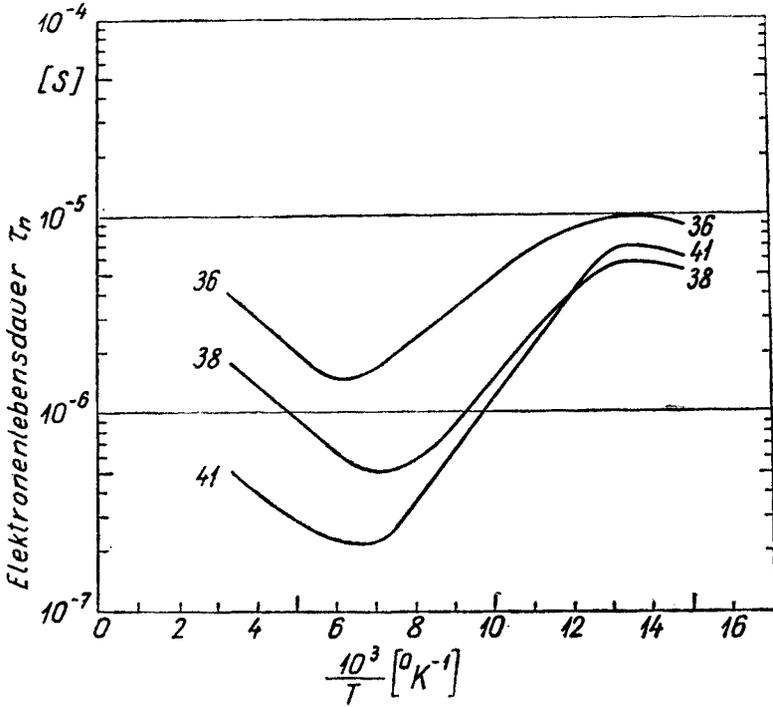


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der stationären Elektronenlebensdauern  $\tau_n$  für Kristalle der 1. Gruppe

Übergang zu tieferen Temperaturen verschiebt sich die Quasi-Fermi-Grenze für Löcher nach unten und unterhalb einer gewissen Temperatur wird die Konzentration der in den Zentren  $L$  haftenden Löcher merklich. Bei dieser Temperatur setzt aus diesem Grunde ein Ansteigen der  $\tau_n$ -Werte und ein Abfallen der  $\tau_p$ -Werte ein, ferner beginnen diese Niveaus merklich Elektronen einzufangen, und die Emission der grünen Lumineszenz setzt ein. Unterhalb einer gewissen Temperatur  $T_c$  liegt das Quasi-Fermi-Niveau für Löcher schließ-

<sup>1</sup> Zur Interpretation der Temperaturabhängigkeit des Photostromes bei höheren Temperaturen ist bei den Kristallen der ersten Gruppe die Annahme einer dritten Termsorte in der verbotenen Zone erforderlich. Bei tiefen Temperaturen ist der Einfluß dieser Niveaus auf den Photostrom jedoch vernachlässigbar. Um die folgenden Betrachtungen nicht unnütz zu komplizieren, sehen wir vom Vorhandensein dieser Niveaus ab.

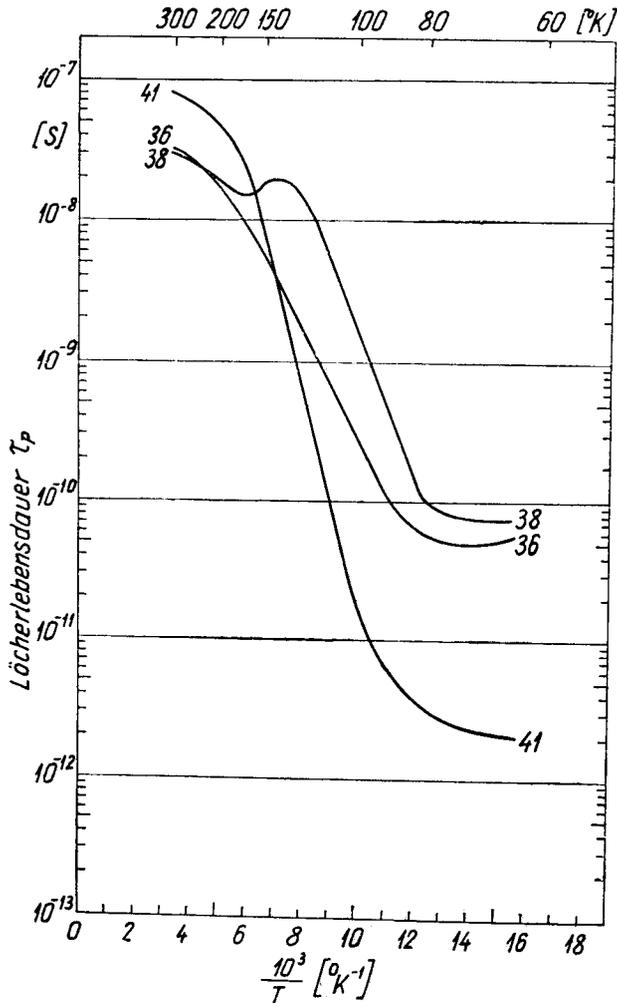


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der stationären Löcherlebensdauern  $\tau_p$  für Kristalle der 1. Gruppe

lich unter den Niveaus  $L$ . Die stationären Lebensdauern sind in diesem Temperaturbereich nach Grinberg, Paritzkij und Rywkin [3] durch folgende Ausdrücke bestimmt:

$$\tau_n = \frac{\tau_p}{2} + \left[ \frac{\tau_p^2}{4} + \frac{1}{\alpha_n q} \right]^{1/2}$$

$$\tau_p = \frac{1}{\alpha_p L} \quad (q = \text{Anregungsrate}).$$

Bei der Temperatur  $T_c$ , bei der die Lage des Quasi-Fermi-Niveaus für Löcher mit diesen Niveaus zusammenfällt, gilt definitionsgemäß:

$$\alpha_p l P_V e^{-\Delta E_L / k T_c} = \alpha_n l n_c$$

wo  $P_V$  die Zustandsdichte im Valenzband ist und  $n_c$  die Elektronenkonzentration im Leitungsband bei der Temperatur  $T_c$ . Mit diesen drei Beziehungen können die Größen  $\alpha_n$ ,  $\alpha_p$  und  $L$  bestimmt werden. Als mittlere Werte für die Einfangquerschnitte der Zentren der grünen Lumineszenz folgen daraus:

$$S_n \approx 2,4 \times 10^{-19} \text{ cm}^2; \quad S_p \approx 6 \times 10^{-13} \text{ cm}^2.$$

Für die Konzentrationen  $L$  der Zentren der grünen Lumineszenz werden Werte zwischen  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  und  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  erhalten. Da der Elektroneneinfangquerschnitt dieser Zentren sehr klein ist gegen den Löchereinfangquerschnitt, handelt es sich bei diesen Zentren offenbar um negativ geladene.

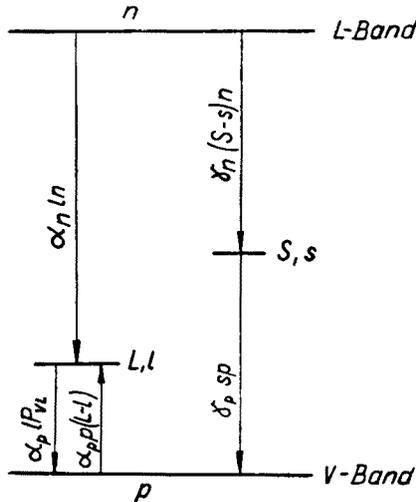


Abb. 5. Termschema für Kristalle der 1. Gruppe;  $n$  — Elektronenkonzentration im Leitungsband,  $p$  — Löcherkonzentration im Valenzband,  $\alpha_n, \gamma_n$  — Elektroneneinfangkoeffizienten,  $\alpha_p, \gamma_p$  — Löchereinfangkoeffizienten,  $S, L$  — Konzentrationen der entsprechenden Zentren,  $s$  — Konzentration der Elektronen in den Zentren  $S$ ,  $l$  — Konzentration der Löcher in den Zentren  $L$ ,  $P_{VL} = P_V e^{-\Delta E_L/kT}$ ,  $P_V$  — Zustandsdichte im Valenzband,  $\Delta E_L$  — Abstand der Niveaus  $L$  vom Valenzband

Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Intensität der blauen Lumineszenz bei Kristallen der beiden Gruppen kann mit der Annahme erklärt werden, daß die bei Temperaturen oberhalb  $65^\circ \text{K}$  zu beobachtende Lumineszenz bei Elektronenübergängen aus  $0,02-0,03 \text{ eV}$  unter dem Leitungsband liegenden Niveaus in das Valenzband ausgestrahlt wird. Bei den Kristallen der 1. Gruppe beträgt der Abstand der Quasi-Fermi-Grenze für Elektronen vom Leitungsband bei einer Anregung der Kristalle mit  $10^{16}$  Quanten/ $\text{cm}^2\text{s}$  oberhalb etwa  $150^\circ \text{K}$  mehr als  $0,1 \text{ eV}$ . Diese Niveaus sind daher hier nur schwach mit Elektronen besetzt und die Zahl der Elektronenübergänge aus diesen Niveaus in das Valenzband ist in Übereinstimmung mit der beobachteten schwa-

chen Lumineszenzintensität gering. Zwischen  $150^{\circ}\text{K}$  und  $80^{\circ}\text{K}$  verringert sich dieser Abstand des Quasi-Fermi-Niveaus für Elektronen vom Leitungsband mit abnehmender Temperatur auf Werte um  $0,01\text{ eV}$ . Die Besetzung dieser Niveaus mit Elektronen nimmt daher in diesem Temperaturbereich stark zu

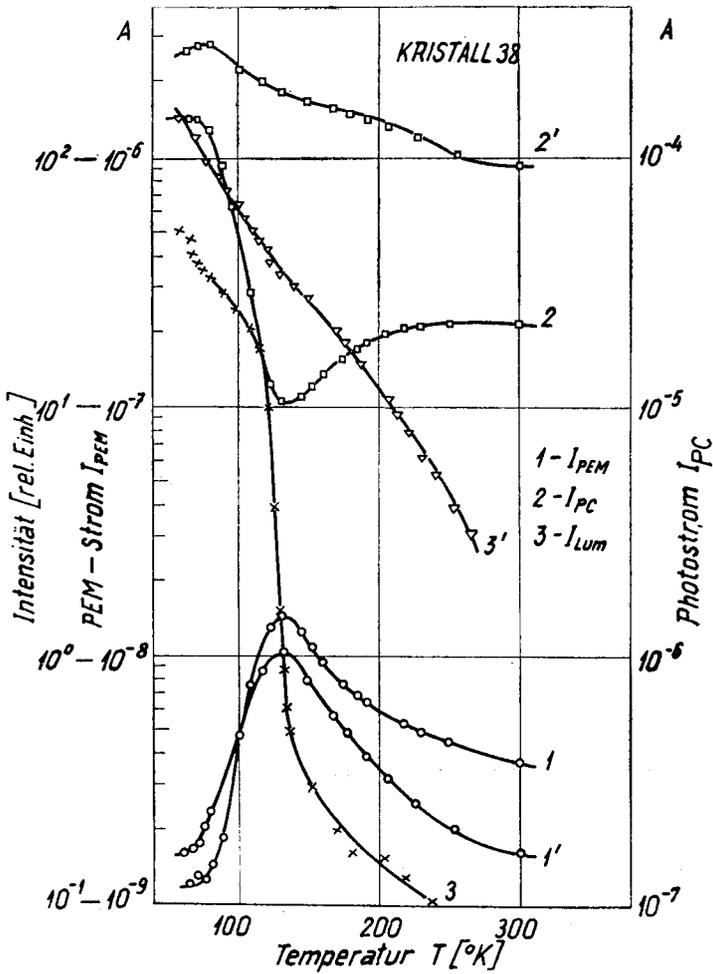


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des PEM-Stromes  $I_{PEM}$  (Kurve 1), des Photostromes  $I_{PC}$  (Kurve 2) und der Intensität der blauen Lumineszenz  $I_{lum}$  (Kurve 3) für Kristall 38 (Gruppe 1). Die Kurven 1', 2', 3' geben die Temperaturabhängigkeit der entsprechenden Größen nach einem Beglimmen der Kristalloberfläche wieder

und in Übereinstimmung hiermit ist ein Anstieg der Intensität der blauen Lumineszenz beim Übergang zu tieferen Temperaturen um einige Größenordnungen zu beobachten.

Diese Vorstellungen konnten durch folgendes Experiment gestützt werden: durch Beglimmen der Kristalloberfläche ändert sich die Temperaturabhängig-

keit der Photoleitfähigkeit bei Kristallen der 1. Gruppe (Abb. 6). Nach dem Beglimmen steigt der Photostrom hier mit abnehmender Temperatur schwach an, außerdem ist der Photostrom bei höheren Temperaturen wesentlich größer als vor der Beglimmung. Daraus folgt, daß das Quasi-Fermi-Niveau für Elektronen nach dem Beglimmen der Kristalle bei allen Temperaturen näher am Leitungsband liegt als vor dem Beglimmen und sich mit abnehmender Temperatur gleichmäßig zur Leitungsbandkante hin verschiebt. In Übereinstimmung hiermit ist die Intensität der blauen Lumineszenz bei Zimmertemperatur wesentlich größer als vor dem Beglimmen und sie nimmt nach tiefen Temperaturen hin gleichmäßig zu.

Herrn Dr F. Eckart danke ich für sein förderndes Interesse an diesen Untersuchungen, den Herren Dr K. Thiessen, Dr E. Schnürer und Dr G. O. Müller für Diskussionen.

#### LITERATURVERZEICHNIS

1. Lambe, J. J., Klick, C. C., Dexter, D. L., *Phys. Rev.*, **103**, 1715 (1956).
2. Halsted, R. E., Segall, B., *Phys. Rev. Letters*, **10**, 392 (1963).
3. Grinberg, Parizkij, Rywkin, *Fiz. Tverdogo Tela*, **2**, 1545-61 (1960).

#### DISKUSSION

##### 1. Wardzyński

Wie gross sind die Löcherlebensdauern in CdS-Kristallen?

Friedrich

Die stationären Löcherlebensdauern liegen bei den meisten Kristallen bei 300° K zwischen  $10^{-7}$  und  $10^{-8}$  s. Bei tiefen Temperaturen liegen sie bei Kristallen der 2. Gruppe bei  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  s, bei Kristallen der ersten Gruppe meist unter  $10^{-10}$  s.

##### 2. Grillot

Ist bekannt, dass die blaue Lumineszenz bei tiefen Temperaturen aus mehreren Linien besteht?

Friedrich

Das ist bekannt. Die Intensität der blauen Lumineszenz wurde stets in ihrem Maximum gemessen.

### 3. Klein

Lassen sich aus den Untersuchungen Aussagen über die Natur der Niveaus der blauen Lumineszenz machen? Wir haben die Temperaturabhängigkeit der Intensität der einzelnen blauen Emissionslinien untersucht und sind zu ähnlichen Ergebnissen gekommen, wie sie eben berichtet wurden. Die Temperaturabhängigkeit ist auch zu verstehen, wenn man annimmt, dass die blaue Lumineszenz eine Exzitonemission ist.

Friedrich

Die Natur Zentren (wenn man Störstellenzentren annimmt) kann aus solchen Messungen natürlich nicht bestimmt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität der blauen Lumineszenz ist qualitativ zu verstehen, wenn man auf dieses Problem die Quasi-Fermi-Statistik anwendet und die entsprechenden Niveaus als Störstellenniveaus betrachtet.

### 4. Klein

Eine Abnahme der Intensität der blauen Lumineszenz nach hohen Temperaturen hin muss auch auftreten, wenn diese Lumineszenz von Exzitonen herrührt, da die Exzitonen bei höheren Temperaturen thermisch dissoziieren und die Exzitonenkonzentration daher nach hohen Temperaturen hin abnimmt.

Friedrich

Die elektrischen Eigenschaften der Kristalle (die Photoleitfähigkeit) verhalten sich bei beiden Kristallgruppen parallel zur Lumineszenzintensität, d. h., die Temperaturabhängigkeit der Intensität der blauen Lumineszenz wird durch die Lage des entsprechenden Quasi-Fermi-Niveaus bestimmt.