

# ÜBER EINWIRKUNG VON KRISTALLKEIMEN AUF DAS INNERE PHOTOEFFEKT DES AMORPHEN SELENS

Von

L. GOMBAY, J. LANG und J. KISPÉTER

Institut für Experimentalphysik der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 20. November 1969)

Es wurden die inneren Photoeffekte auf Quarzplatten von verschiedenen Temperaturen aufgedampfter, mit Brom dotierter und mit Goldelektroden versehener amorpher Selenschichten bei Zimmertemperatur im Wellenlängenintervall von 360 bis 1000 nm mit der Impulsmethode untersucht. Durch Vergleich der bei niedrigen Feldstärken und Belichtung der Proben an verschiedenen Stellen erhaltenen Meßergebnisse wurde der Einfluß der bei höheren Temperaturen der Grundplatte während des Aufdampfens entstehenden Kristallkeime auf die Stärke des inneren Photoeffektes und auf die Höhe seiner Maxima bestimmt.

## Einleitung

Der durch Lichtabsorption hervorgerufene sog. photoelektrische Primärstrom wird durch den auf Einwirkung verschiedener sekundärer Erscheinungen entstehenden sog. photoelektrischen Sekundärstrom stark beeinflusst [1]. Dadurch wird die Messung des Photostromes besonders bei hoher Feldstärke gestört [2], [3], da die letztere einen verhältnismäßig starken Dunkel- bzw. Sekundärstrom ergibt. Es ist ferner nachteilig, wenn aus irgendeinem Grunde die Belichtungsstärke oder die Belichtungsdauer groß zu wählen ist. Da diese Verhältnisse bei der Messung der inneren Photoeffekte des dotierten Selens charakteristisch auftreten, ist es besonders wichtig, die Ursachen des Sekundärstroms auf ein Minimum zu reduzieren, um die Messungen möglichst genau durchführen zu können. Deshalb ist bei niedriger Feldstärke die Reduktion der Belichtungsdauer und der Intensität der Belichtung auf einen durch die Empfindlichkeit und die Trägheit des benützten Stromintensitätsmessers bestimmten Wert angebracht. Das Ziel läßt sich besser annähern, wenn statt des stationären Photostromes der Wert der während einer kurzen Belichtung entstehenden elektrischen Ladung mit der Impulsmethode [4], z. B. mit einem empfindlichen ballistischen Galvanometer gemessen wird, da dann bei einem gegebenen Halbleiter die Intensität und die Dauer der Belichtung nur durch die Empfindlichkeit des Instrumentes bedingt wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde der innere Photoeffekt mit Brom dotierter, in Hochvakuum aufgedampfter dünner Selenschichten bei niedriger Feldstärke mit ballistischem Galvanometer in Abhängigkeit von dem Entstehen von Kristallkeimen gemessen.

## Experimentelles

Die zu unseren Messungen verwendeten Proben wurden auf folgende Weise hergestellt. Das Selen von 99,995% Reinheit wurde mit 3,4 Atomprozent Brom dotiert und in 60  $\mu$  Dicke auf 0,5 cm breite, auf 30, 70 bzw. 90 °C erwärmte Quarzplatten in Vakuum von  $1 \cdot 10^{-4}$  Torr aufgedampft, dann mit aufgedampften Goldelektroden in 6 mm gegenseitiger Entfernung versehen. Die so erhaltenen Proben wurden mit dem durch einen Spiegelmonochromator Zeiß SPM 1 zerlegten Licht einer mit Aluminium überzogenen elliptischen 100 W Wolframspiralampe mit Lichtimpulsen von 0,5 s Dauer belichtet. Die Belichtungsdauer wurde mit einem automatischen Verschluss konstant gehalten. Der Spalt des Monochromators war für jede Wellenlänge so eingestellt, daß ein Wellenintervall von etwa  $\Delta\lambda = 6$  nm Breite im ganzen Wellengebiet der Messung (von 360 bis 1000 nm) durchgelassen wurde. Das aus dem Monochromator austretende Licht wurde mit einem Thermoelement Kipp & Zonen Th I relativ geeicht.

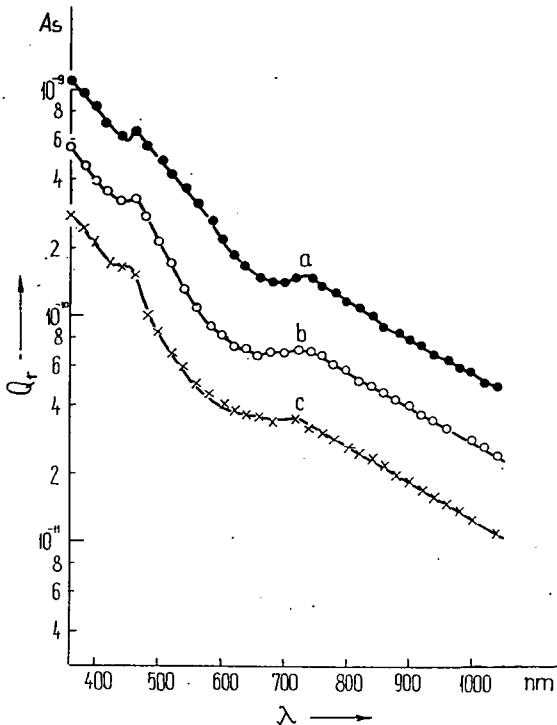


Fig. 1. Der relative Photoeffekt einer auf eine Quarzplatte von 30 °C aufgedampften mit Brom dotierten Selschicht bei 40, 20 bzw. 10  $\text{Vcm}^{-1}$  Feldstärke (Kurven a, b, bzw. c)

stärker Typ. MV 4 mit 17 M $\Omega$  Eingangswiderstand gemessen; die Eichung des Instrumentes ergab eine Empfindlichkeit von  $2 \cdot 10^{-11}$  As/Skt. Der stationär fließende Dunkelstrom wurde am Meßinstrument kompensiert, da er um Größenordnungen stärker war als der Photostrom. Um einige Aufklärung über die Eigenschaften des Photostromes zu erhalten, wurde die Messung bei allen Proben dreifach durchgeführt, wobei der Lichtimpuls in einem 1 mm breiten Streifen a) bei der negativen Elektrode, b) in der Mitte, c) bei der positiven Elektrode auf die Probe fiel.

\*Auch an dieser Stelle danken wir der Firma Clamann & Grahnert für wertvolle Ratschläge bezüglich der Umänderung.

*Meßergebnisse  
und ihre Deutung*

Fig. 1 zeigt den relativen Photoeffekt (auf willkürliche Lichtenergieinheit bezogen und mit  $Q_r$  bezeichnet) einer auf eine Quarzplatte von 30°C aufgedampften Selschicht bei 40, 20 bzw. 10 V/cm Feldstärke, mit dem Lichtstreifen bei der negativen Elektrode. Bei diesen Schichten war die Konzentration der Kristallkeime nach Literaturangaben [8—10] gleich Null. Wie aus der Figur ersichtlich, ist die Ordinate der Kurven bei allen Wellenlängen der Feldstärke proportional, d. h. das Ohmsche Gesetz ist gültig (Die entsprechenden numerischen Werte sind aus der ersten Zeile der Tabelle ersichtlich.) Dieses Ergebnis stimmt mit den bisherigen Erfahrungen überein [5, 6]. Mit zunehmender Energie der einfallenden Photonen nimmt auch der relative Photoeffekt zu, doch nicht monoton, sondern es zeigt sich ein Maximum um 460 nm (kurzwelliges Maximum) und ein schwächeres um 740 nm (langwelliges Maximum). Die bei höherer Feldstärke auftretenden Maxima sind ausgeprägter, was mit den Erfahrungen anderer Autoren übereinstimmt [7]. Wenn wir die Annahme dieser Autoren auch für kleinere Feldstärken als gültig betrachten, so weist das von uns gemessene kurzwellige Maximum auf eine Breite der verbotenen Zone von 2,7 eV des amorphen

Tabelle

Die Größe der Maxima des Photoeffekts bei 40 Vcm<sup>-1</sup> Feldstärke

Temperatur der Quarzplatte während des Aufdampfens	Belichtung der Probe											
	bei der negativen Elektrode				in der Mitte der Probe				bei der positiven Elektrode			
	Wert des kurzwelligen Maximums in nm in 10 <sup>-11</sup> As	Wellenlänge des langwelligen Maximums in nm	Wert des langwelligen Maximums in 10 <sup>-11</sup> As	Wellenlänge des langwelligen Maximums in nm	Wert des kurzwelligen Maximums in 10 <sup>-11</sup> As	Wellenlänge des langwelligen Maximums in nm	Wert des langwelligen Maximums in 10 <sup>-11</sup> As	Wellenlänge des langwelligen Maximums in nm	Wert des kurzwelligen Maximums in 10 <sup>-11</sup> As	Wellenlänge des langwelligen Maximums in nm	Wert des langwelligen Maximums in 10 <sup>-11</sup> As	Wellenlänge des langwelligen Maximums in nm
30 °C	64 (33 bei 20 Vcm <sup>-1</sup> 16,5 bei 10 Vcm <sup>-1</sup> )	470	14 (7 bei 20 Vcm <sup>-1</sup> 3,5 bei 10 Vcm <sup>-1</sup> )	740	?	?	?	?	?	?	?	?
70 °C	740	460	200	720	320	470	60	710	54	440	25	730
90 °C	1500	460	2400	700	620	470	900	710	260	420	460	720

Selens hin. Dieser Wert ist um 0,2 eV niedriger als derjenige der genannten Autoren. Jedenfalls ist die Erfahrung zu berücksichtigen, daß die Absorptionskante bei hohen Feldstärken im Maximum des Photoeffektes ausgeprägter erscheint. Das langwellige Maximum kann der Dotierung zugeschrieben werden.

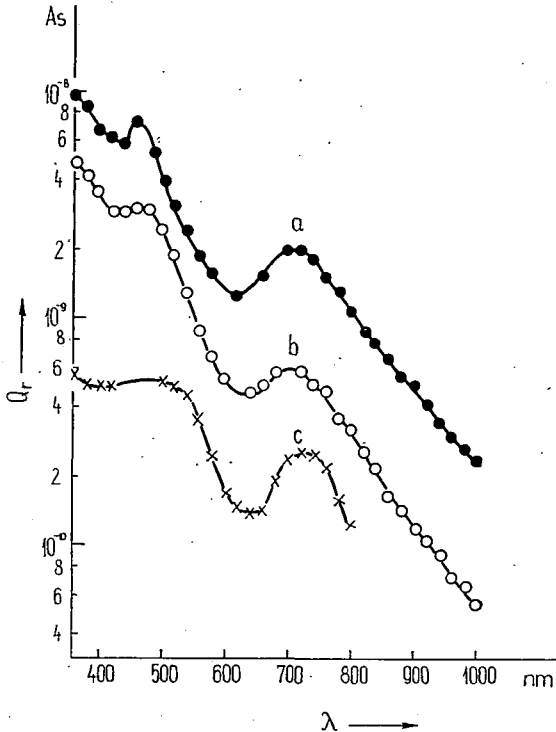


Fig. 2. Der relative Photoeffekt einer auf eine Quarzplatte von 70 °C aufgedampften mit Brom dotierten Selenschicht, belichtet bei der negativen Elektrode, in der Mitte der Probe, bei der positiven Elektrode (der Reihe nach Kurven a, b, c)

Wird die Probe in der Mitte, oder bei der positiven Elektrode belichtet, so wird der Photoeffekt so schwach, daß er im Wellenlängenintervall unserer Messungen mit unserem Meßinstrument von  $10^{-11}$  As/Skt Empfindlichkeit nicht mehr nachweisbar ist.

Die genannten Effekte erscheinen viel ausgeprägter, wenn das mit Brom dotierte Selen auf Quarzplatten von 70 °C bzw. 90 °C aufgedampft wird. In diesem Falle sind nämlich nach der Literatur Kristallkeime im amorphen Selen vorhanden.

Fig. 2 zeigt den inneren Photoeffekt einer auf eine Quarzplatte von 70 °C aufgedampften Selenschicht bei 40 V/cm Feldstärke, wenn die Probe bei der negativen Elektrode (Kurve a), in der Mitte (Kurve b), bzw. bei der positiven Elektrode (Kurve c) belichtet wurde. Es ist für alle drei Kurven charakteristisch, daß der Photoeffekt im ganzen Wellenlängenbereich der Messungen viel stärker ist, als bei den auf Quarzplatten von 30 °C auf-

gedampften Schichten, ferner erscheinen die Maxima der Fig. 1 bei allen Kurven wieder, und zwar etwa bei denselben Wellenlängen; doch ist zu bemerken, daß sie hier viel höher und selektiver sind, wie es auch aus der Tabelle ersichtlich ist. Die Werte der kurzwelligen Maxima sind auch hier höher als die der langwelligen, obwohl die Unterschiede kleiner sind als in Fig. 1. An den bei 70 °C aufgedampften Proben ist der Photoeffekt mit Belichtung in der Mitte der Probe im ganzen Wellenlängenintervall meßbar, dagegen mit Belichtung bei der positiven Elektrode nur bei Wellenlängen  $\lambda < 800$  nm. Zwischen beiden Probenotypen scheint der wichtigste Unterschied darin zu bestehen, daß die Temperatur der Quarzplatten während des Aufdampfens bei 70 °C so hoch war, daß (ohne weitere Wärmebehandlung) Kristallkeime in der Schicht entstanden. Der stärkere Photoeffekt ist demnach der Gegenwart von Kristallkeimen zuzuschreiben. Es ist auffallend, daß die der Dotierung zugeschriebenen langwelligen Maxima, die auf die stärkere

langwellige Absorption der Schicht zurückzuführen sind [11], mit dem zunehmenden Photoeffekt des langwelligen Intervalls noch stärker anwachsen.

In Fig 3 ist der Photoeffekt von Proben dargestellt, die auf Quarzplatten von  $90^{\circ}\text{C}$ , sonst aber unter den früher beschriebenen Bedingungen aufgedampft wurden. Bei diesen Proben konnten sich daher die Kristallkeime stärker ausbilden, was in dem stärkeren Photoeffekt zum Ausdruck kommt. Für diese Proben ist es charakteristisch, daß neben der starken Zunahme der bei denselben Wellenlängen auftretenden Maxima und ihrer stärkeren relativen Selektivität, die Werte der für die Dotierung charakteristischen langwelligen Maxima jetzt diejenigen der kurzwelligen Maxima übertreffen. Der durch Belichtung bei der positiven Elektrode hervorgerufene Photoeffekt ist hier im ganzen Wellenlängenintervall gut meßbar. Der Unterschied zwischen dem mit Belichtung bei der positiven bzw. der negativen Elektrode auftretenden Photoeffekt

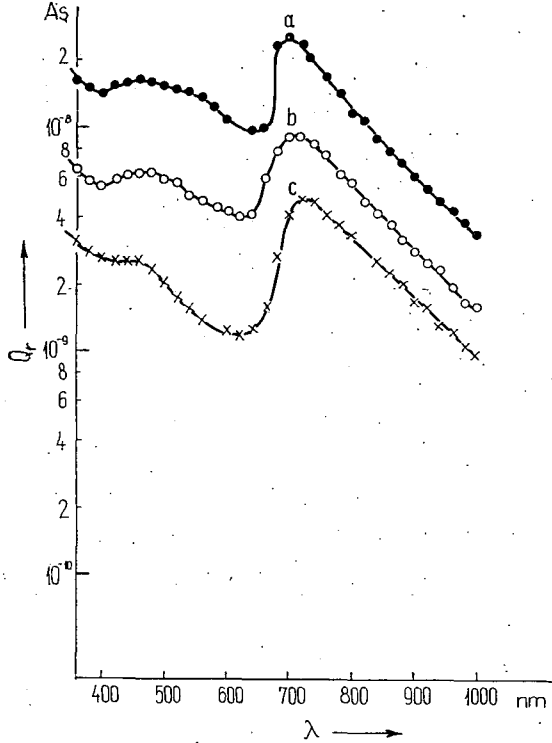


Fig. 3: Der relative Photoeffekt einer auf eine Quarzplatte von  $90^{\circ}\text{C}$  aufgedampften mit Brom dotierten Selenschicht, belichtet bei der positiven Elektrode, in der Mitte der Probe, bei der negativen Elektrode (der Reihe nach Kurven a, b, c)

weist darauf hin, daß das Selen ein p-Typ-Halbleiter ist. Diese Erscheinung wurde bei amorphem Selen von verschiedenen Verfassern beobachtet [12]. Aus den Meßergebnissen kann auch gefolgert werden, daß das dotierte amorphe Selen derjenigen Gruppe der Halbleiter zuzurechnen ist, in denen die zusätzlichen Ladungsträger durch Ionisierung der Störstellen entstehen [5], [6].

\*\*\*

Die Verfasser möchten auch an dieser Stelle Herrn Professor A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts, für sein förderndes Interesse ihren aufrichtigen Dank aussprechen.

## Literatur

- [1] S. z. B. *Fotland R. A.*: J. Appl. Phys. **31**, 1158 (1960).
- [2] *Tabak, M. D., P. J. Water*: Phys. Rev. **173**, 899 (1968).
- [3] *Sharme, R., S. K. Glosch*: Indian J. Pure Appl. Phys. **7**, 137 (1969).
- [4] *Heukeroth, V.*: Exp. techn. Phys. **16**, 232 (1968).
- [5] *Stöckmann, F.*: Z. Phys., **138**, 404 (1954).
- [6] *Stöckmann, F.*: Z. Phys. **147**, 544 (1957).
- [7] *Vautier, C., D. Carles, A. Colomboni*: Thin Solid Films **3**, 293 (1969).
- [8] *Krebs, H.*: Z. anorg. allg. Chem. **265**, 156 (1951).
- [9] *Keck, P. H.*: J. Opt. Soc. Amer. **41**, 53 (1951).
- [10] *Henkels, H. W.*: J. Appl. Phys. **22**, 1265 (1951).
- [11] *Gilleles, M. A.*: J. Chem. Phys. **19**, 1291 (1951).
- [12] S. z. B. *Hartke, J. L.*: Phys. Rew. **125**, 1177 (1961).

ВЛИЯНИЕ ЦЕНТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
НА ВНУТРЕННИЙ ФОТОЭФФЕКТ АМОРФНОГО СЕЛЕНА

*Л. Гомбай, Я. Ланг, Й. Киспетер*

Исследовано, внутренний фотоэффект слоя аморфного селена примесей брома в интервале длины волны 360—1000 нм. Установлено, что при маленьком напряжении поля и при слабом освещении центры кристаллизации, возникающие на более высоких температурах влияют на значение максимумов внутреннего фотоэффекта.