



## PHOTONEGATIVE WIRKUNG VON PbSe-SCHICHTEN MIT AG-ZUSATZ

L. GOMBAY und F. STEINER\*

(Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged.)

Bei der Untersuchung des zeitlichen Photostromverlaufes an PbSe-Schichten mit Ag-Zusatz kann auch der sog. photonegative Effekt beobachtet werden. Man kann aus dem analytischen Ausdrucke der Zeit-Photostrom-Kurven auf die Natur der photonegativen Wirkung folgern. Der analytische Ausdruck des photonegativen Stromablaufes beschreibt auch die Tilgungserscheinung; demzufolge kann man schliessen, dass beide Effekte wesensgleich sind. Der Mechanismus der Photonegativität kann mit Hilfe des Bändermodells der Halbleiter gedeutet werden.

In der Literatur der Photokonduktivität zeigt sich zur Zeit wieder Interesse für die Erscheinungen photonegativer Natur [1]. Der photonegative Effekt ist schon seit Jahrzehnten bekannt [2] und besteht definitionsgemäss darin, dass der stationäre Wert des Photostromes — nicht wie im allgemeinen — sich beim Einschalten des Lichtes nicht mit einem monotonen Zuwachse und beim Ausschalten des Lichtes nicht mit einer monotonen Abnahme einstellt. Der Name des Effektes weist auf eine andere laut Übereinkunft bestehende Definition, nach welcher es sich um einen photonegativen Effekt nur in dem Falle handelt, wenn der Photostrom u. U. auch negative Werte annehmen kann (d. h. wenn der Strom während der Belichtung kleiner als der Dunkelstrom ist). Ein Ziel unserer Messungen, die sich auf das Verhalten photonegativer PbSe-Schichten beziehen, war auf Grund derselben von der Photonegativität eine nähere Vorstellung zu geben.

Das PbSe wurde mit Verwendung von »pro anal.« Bestandteilen im wesentlichen nach LAWSON's Verfahren [3] hergestellt und mit 0,1% Ag verunreinigt. Das verunreinigte PbSe wurde in einer Dicke von ungefähr  $4\mu$  auf (mit Pt-Elektroden versehene) Hartglasplättchen aufgedampft. Die Temperaturänderung der so erhaltenen und in ein Kästchen von grosser Wärmeisolation gelegten PbSe-Schichten (deren Temperatur mit einem angedrückten Mikrothermoelement gemessen wurde) blieb unter  $0,01^\circ$  C. Zur Beleuchtung dienten — der Wellenlänge entsprechend — eine Wolframbandlampe mit Quarzfenster, eine Wolframspirallampe oder eine Quecksilberhöchstdrucklampe, aus den Spektren dieser Lichtquellen wurde das Licht gewünschter Wellenlänge mit einem (mit Quarz- u. Steinsalzprismen versehenen) Spiegelmonochromator »Zeiss« ausgesondert.

\* Zur Zeit an der Technischen Hochschule, Sopron.

Der anfangs schnell ansteigende Widerstand der Schichten — der einige  $k\Omega$  ausmachte — nahm in einigen Wochen einen verhältnismässig stabilen, um eine Grössenordnung höheren Wert an. Eine Veränderung statistischen Charakters, die im Durchschnitt täglich unter 0,01% blieb, war auch in diesem Zustande zu beobachten. Mit dieser kleinen Änderung erreichte der Widerstand der Schichten nach ungefähr einem Jahre seinen Maximalwert; später sinkt der Widerstand sehr langsam (der tägliche Durchschnitt der statistischen Schwankung bleibt auch hier unter 0,01%). Das »Spektrum des Rauschens« der ohnehin kleinen Amplitude fällt aber günstigerweise in ein Gebiet von so kleinen Frequenzen, dass die Korrektur bei den gebrauchten Messzeitintervallen ganz befriedigend aus den, der Beleuchtung unmittelbar vorangehend gemessenen Stromwerten genommen werden darf. (Zum Vergleich wurden auch Schichten unter Vakuum gelagert; diese zeigen Änderungen ähnlicher Geschwindigkeit, es kommt daher bei der Interpretation dieser Änderungen nicht ein äusserer chemischer Prozess, sondern vielmehr eine Umkristallisation der Schichten in Betracht.) Bei Schichten erhöhten Widerstandes blieb der Photoeffekt bei den verwendeten Lichtintensitäten unter 1% (in Gegensatz zu dem cca 10%-igen Photoeffekt der frisch aufgedampften Schichten), so dass der Photostrom mit Brückenmethode gemessen werden musste.

Der relative Photostrom, der während des langsamen Widerstandsanstieges gemessen wurde, ist für verschiedene Wellenlängen als Funktion der Zeit in Fig. 1—3 wiedergegeben.\* Mit Ausnahme der in Fig. 1 ( $\lambda > 0,64 \mu$ ) sichtbaren Kurven ergaben sich die charakteristischen Kurven des photonegativen Effektes, im Falle  $\lambda < 0,58 \mu$  (Fig. 3) erhalten wir sogar Kurven von rein negativen Photostromwerten, d. h. es ist der bei Belichtung gemessene Strom kleiner als der Dunkelstrom. Unsere Schichten rechtfertigen daher auffallend die frühere Beobachtung, nach welcher der photonegative Effekt bei kürzeren Wellenlängen viel stärker in Erscheinung tritt.

Es gelang uns den Ablauf der photonegativen Kurven in jedem Falle (auch die uns zugänglichen Messungen anderer Autoren inbegriffen) durch die folgende einfache empirische Formel wiederzugeben:

$$i_{\text{photo}}(t) = i_+^0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_+}}\right) - i_-^0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_-}}\right), \quad (1)$$

wo die Werte  $i_+^0$ ,  $i_-^0$ ,  $\tau_+$  und  $\tau_-$  Konstanten sind bei der unter gegebenen Umständen befindlichen Schicht;  $t$  ist die seit dem Einschalten des Lichtes vergangene Zeit. Die aus (1) mittels den entsprechenden Konstanten erhaltenen Werte stimmen mit unseren Messergebnissen vollkommen überein: die Abweichung blieb unter dem Messfehler, der kleiner als 0,5% war.

Aus Formel (1) kann man ablesen, dass der Prozess als Superposition zweier unabhängigen Wirkungen aufzufassen ist. Aus der Formel geht hervor, dass die anfängliche Stromzunahme dann und nur dann auftritt, wenn die Bedingung

$$\frac{i_+^0}{\tau_+} > \frac{i_-^0}{\tau_-} \quad (2)$$

Es ergeben sich sowohl an den frisch aufgedampften Schichten, wie an den Schichten fallenden Widerstandes immer monotone Sättigungskurven.

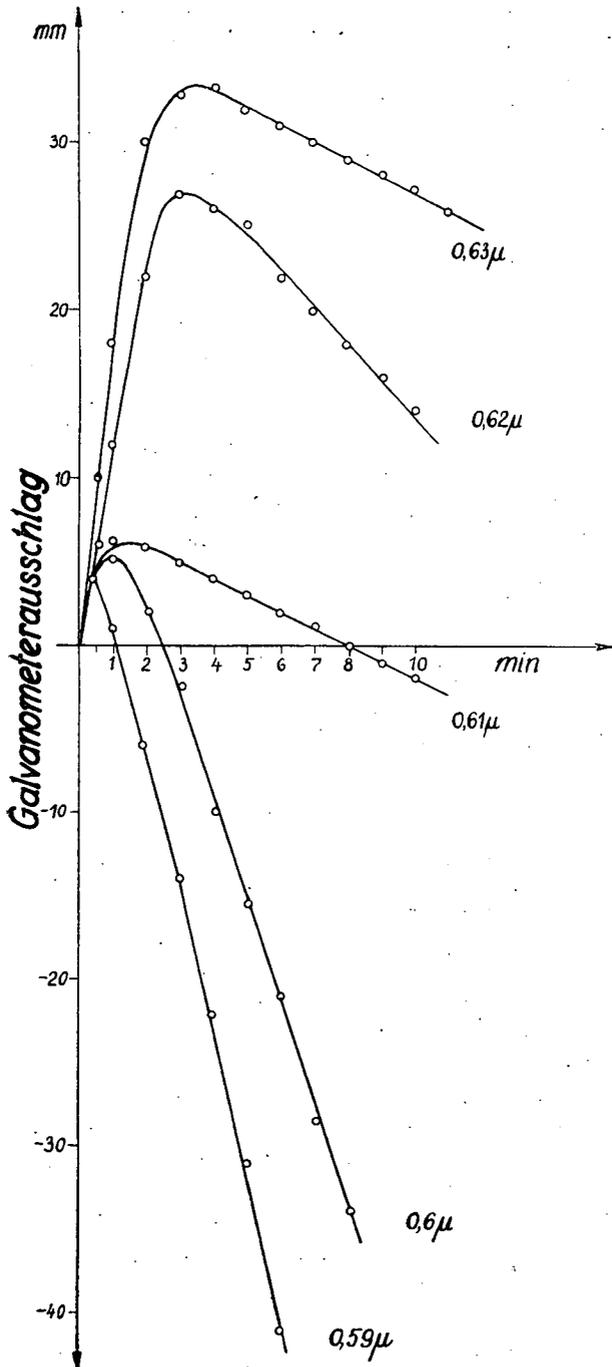


Fig. 1.

erfüllt ist. Dass die anfängliche Stromzunahme in der Tat keine allgemeine Erscheinung ist — wie es früher für möglich gehalten wurde [4] — bestätigen auch die Kurven der Fig. 3.

Zur Deutung der negativen Komponente (das zweite Glied in Formel (1)) scheint — mit Zuhilfenahme des Bändermodells der Halbleiter — folgende

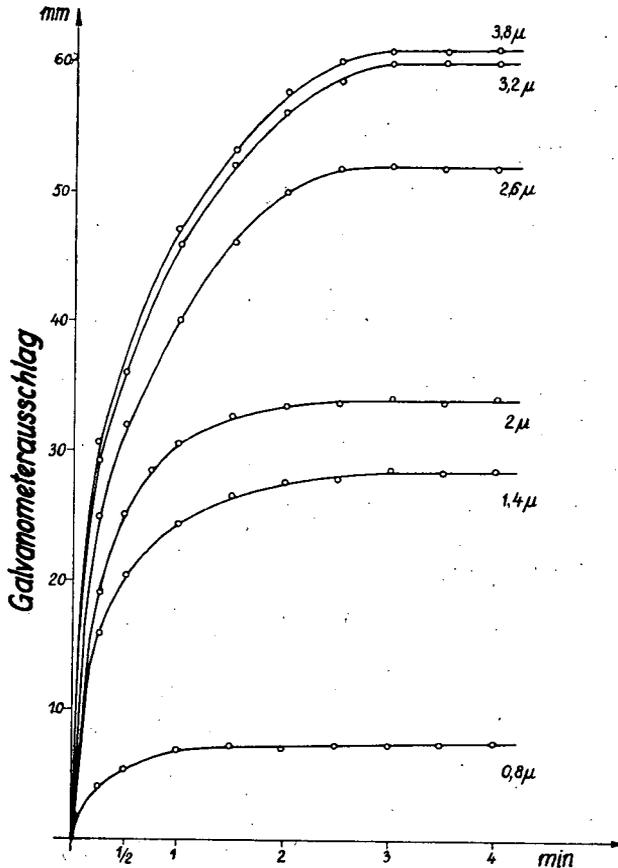


Fig. 2.

Hypothese nahezuliegen: es gibt Aktivatoren, deren Elektronen auf Lichtanregung geeigneter Wellenlängen die Defektelektronen teils neutralisieren können (sie können als reversible Haftstellen für Defektelektronen wirken), und die so in der Ladungsträgerkonzentration entstehende Verminderung kann als Stromabnahme beobachtet werden. Die Deutung der positiven Komponenten kann in derselben Weise erfolgen wie bei den gewöhnlichen Fällen der Photo-konduktivität. Aus der Deutung geht hervor, dass zum Auftreten des photo-negativen Effektes das Vorhandensein genügend vieler Defektelektronen nötig ist. In der Tat ergaben die Messungen der asymmetrischen Leitung auch in unserem Falle vorwiegend p-Leitung.

Der physikalischen Bedeutung nach ist folglich das  $\tau_-$  in Formel (1) der Mittelwert der Neutralisationszeiten der neutralisierten Defektelektronen, der in (2) vorkommende Ausdruck  $i_-^0$  ist aber zu der Anzahl der sekundlich angelegten Haftstellen (d. h. der sekundlich neutralisierten Defektelektronen) proportional.

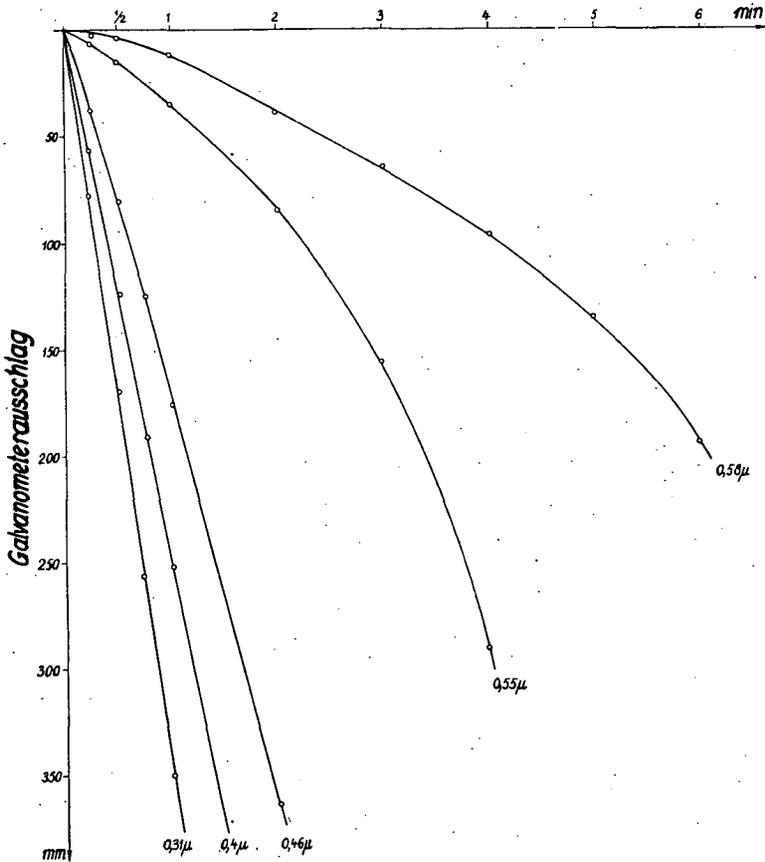


Fig. 3.

Formel (1) gilt auch für die photokonduktive Tilgungserscheinung [5]. Hier handelt es sich bekanntlich darum, dass man bei gewissen Stoffen (wie z. B. bei CdS [5]) nach geeigneter Vorbelichtung (»Anregung«), wenn diese Stoffe auch mit einem Licht anderer Wellenlänge gleichzeitig beleuchtet werden, für den Photostrom des letzteren »auslöschenden« Lichtes — in der Abhängigkeit von der Zeit — Kurven photonegativen Charakters erhält.

Die Tatsache, dass die zeitlichen Änderungen des Photostromes charakterisierenden Kurven sowohl bei dem photonegativen Effekt, wie auch bei der Tilgungserscheinung, den gleichen Verlauf haben, weist darauf hin, dass die beiden Effekte als wesensgleich angesehen werden können. Die Notwendigkeit der Vorbelichtung bei CdS kann einfach so gedeutet werden, dass diese in dem

gefüllten Band entweder genügend viele Defektelektronen erzeugt, oder dass diese Vorbelichtung in einer anderen Weise eine grössere Erregbarkeit der Haftstellen bewirkt.

Auf die Richtigkeit der Identifizierung beider Effekte weist auch die Tatsache hin, dass die bei unseren CdS-Schichten mit und ohne Vorbelichtung (aber unter sonst gleichen Verhältnissen) erhaltenen Kurven verschiedenen Verlauf zeigten. Die Abweichung trat — wie es zu erwarten war — in der dem zweiten Glied von (1) entsprechenden Komponente auf:  $i_0^0$  hat sich bei Vorbelichtung je nach der Erregung um 10—60%<sub>0</sub> vergrössert.

\*

Vorliegende Arbeit ist in dem Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged verfertigt worden. Die Verfasser sprechen auch an dieser Stelle Herrn Professor Á. BUDÓ, dem Direktor des Institutes, für seine Anleitungen und wertvollen Ratschläge ihren Dank aus.

#### Literatur

1. Böer, K. W.: *Physica* XX. No 11. 1954.
2. Bzgl. der betreffenden früheren Literatur; *Gudden*: *Lichtelektrische Erscheinungen*, Berlin, Springer, 1928.
3. *Lawson*, W. D.: *Appl. Phys.* 22 (1951) 1444.
4. *Hughes*, A. L., *L. A. DuBridge*: *Photoelectric Phenomena*, McGraw-Hill, 1932.
5. *Taft*, E. A., *M. J. Hebb*: *J. Opt. Soc. Amer.*, 42 (1952) 249.