Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 41 (1968)

Heft: 6-7

Artikel: Der Kontakt Metall-Photoleiter

Autor: Ruppel, W. / Stöckmann, F.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-113980

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 14.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Der Kontakt Metall-Photoleiter

von W. Ruppel und F. Stöckmann

Institut für angewandte Physik der Universität Karlsruhe

(2. V. 68)

This paper summarizes the work on the metal-photoconductor contact which has been done in the authors' laboratory during the recent years. — The measurement of current-voltage curves at various light intensities, detection of the total crystal charge, the determination of the potential distribution in the photoconductor, and finally the measurement of the photo-emf may consistently be described by a Schottky type metal-semiconductor contact. While the free carrier concentration at the metal-photoconductor interface is essentially independent of the illumination, the bulk concentration in the photoconductor is varied by the illumination. The corresponding change of field strength and of space charge in the contact region is found to account for the observed contact-induced photo effects.

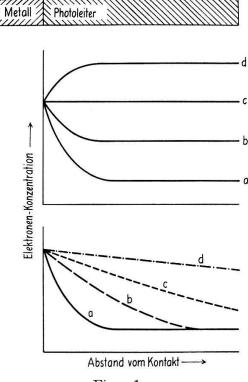
In einer Reihe von Arbeiten haben unsere Mitarbeiter und wir in den letzten Jahren die elektrischen Eigenschaften des Kontakts zwischen Metall und Photoleiter untersucht. Der Zweck der vorliegenden Mitteilung ist zu zeigen, in welchem Rahmen die einzelnen Untersuchungen zu sehen sind und wie sich die Ergebnisse zu einem widerspruchsfreien Modell zusammenfügen lassen. Wer sich über den gesamten Fragenkomplex und die zahlreichen auch von anderen Stellen veröffentlichten Arbeiten informieren will, sei auf die zusammenfassenden Berichte [1] verwiesen.

1. Die Bedeutung des Kontakts für die Injektion und Extraktion von Ladungsträgern bei Photoleitern

In homogenen Bereichen, d.h. Bereichen konstanter Feldstärke, ist der Photostrom ausser der optischen Erzeugungsrate proportional dem Schubweg der Ladungsträger, also dem Produkt aus Beweglichkeit, Rekombinationslebensdauer und elektrischer Feldstärke. Mit wachsender Spannung ist in homogenen Bereichen ein unbegrenztes Anwachsen des Photostroms zu erwarten. Kontakte stellen nun in der Regel ein Gebiet inhomogener Feldstärke dar und verursachen Nicht-Linearitäten im Strom-Spannungsverlauf von Photoströmen. Bildet z.B. die Kathode einen Sperrkontakt für Elektronen, so kann deren Schubweg maximal gleich dem Elektrodenabstand werden oder, was gleichbedeutend ist, die Rekombinationslebensdauer gleich der Laufzeit der Elektronen. Falls die Defektelektronen nicht zum Photostrom beitragen, weil sie z.B. in tiefen Haftstellen gebunden sind, ist in diesem Fall die Ausbeute des Photostroms gleich dem Quantenäquivalent, d.h. ein Elektron pro absorbiertes Photon. Diese Stromsättigung entspricht den schon in den zwanziger Jahren von Gudden und Pohl [2] beschriebenen photoelektrischen «Primärströmen». Photo-

ströme, die grösser sind als dem Quantenäquivalent entspricht und entsprechend als «Sekundärströme» bezeichnet wurden, treten auf bei nachliefernden Kontakten und werden, wie man später erkannte, auch unter gewissen Bedingungen in Abhängigkeit von der Spannung gesättigt [3, 4]. Die Grösse des zu erwartenden Stroms ist unterschiedlich für vier Grenzfälle, die durch die Stichworte a) Isolatoren, b) Störstellenhalbleiter, c) Eigenhalbleiter, d) Halbleiter mit unbeweglichen Minoritätsträgern charakterisiert werden können [4, 5]. Die Sättigung des Photostroms ist dabei in jedem Fall verknüpft mit dem Auftreten von Raumladungen im ganzen Volumen des Photoleiters, während Raumladungen ja bei kleinen Spannungen auf die kontaktnahen Bereiche begrenzt sind.

Je nach Art der Kontakte hat die Raumladung gleiches oder entgegengesetztes Vorzeichen der Majoritätsträger. Bei nachliefernden, sog. ohmschen Kontakten für Majoritätsträger werden Majoritätsträger injiziert, und die Raumladung besteht aus einem Überschuss an Majoritätsträgern. Bei sperrenden Kontakten für Majoritätsträger werden diese an der Gegenelektrode extrahiert, und die Raumladung entspricht einer Verarmung an Majoritätsträgern über das ganze Volumen des Photoleiters (Figur 1).



Figur 1

Konzentrationsverteilung der Elektronen in der Kontaktzone eines *n*-leitenden Photoleiters (schematisch).

Oben: Ohne äussere Spannung bei verschiedener Bestrahlung, deren Stärke in der Folge $a \dots d$ zunimmt.

Unten: Bei schwacher oder gar keiner Bestrahlung (Anreicherungsrandschicht) mit Elektroneninjektion durch eine äussere Spannung, deren Grösse in der Folge $a \dots d$ zunimmt.

In dieser Arbeit berichten wir zusammenfassend über die experimentelle Untersuchung dieser Raumladungen sowie ihres Einflusses auf die Photoströme und Photospannungen. Die Ergebnisse lassen sich im wesentlichen so zusammenfassen: Der Kontakt Metall-Photoleiter lässt sich mit guter Näherung als Schottkyscher Metall-Halbleiterkontakt beschreiben. In der Grenzfläche Metall-Photoleiter hat die Konzentration freier Ladungsträger einen festen Wert, der durch thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen bestimmt wird. Das Besondere beim Photoleiter ist die Möglichkeit, durch verschieden starke Belichtung die Trägerkonzentration im Innern des Photoleiters in weiten Grenzen zu verändern. Dabei bleibt die Randkonzentration in guter Näherung konstant, weil durch Vermittlung des unmittelbar angrenzenden Metalls die Rekombinationslebensdauer der optisch erzeugten freien Träger so kurz wird, dass auch durch eine starke Belichtung keine nennenswerte Abweichung vom Gleichgewicht in der Grenzfläche eintritt. Auf diese Weise ergibt sich insbesondere die Möglichkeit, durch zunehmende Belichtung aus einer anfänglichen Anreicherungsrandschicht eine (Photo-) Sperrschicht zu machen.

Zur experimentellen Untersuchung der elektrischen Eigenschaften des Metall-Photoleiterkontakts und der Raumladungsschichten in den Kontaktzonen bieten sich vor allem vier Methoden an, über die in Abschnitt 2 im einzelnen berichtet wird: a) Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie; b) Messung der elektrostatischen Aufladung des Photoleiters in Bezug auf das Kontaktmaterial; c) Messung der Potentialverteilung im Photoleiter; d) Messung von Photospannungen.

2. Messungen am Metall-Photoleiter-Kontakt

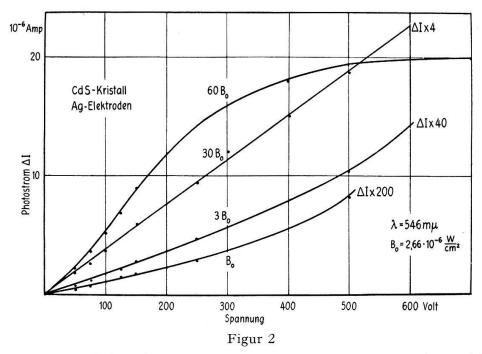
a) Strom-Spannungs-Kennlinien

Aus Kontakten mit Anreicherungsrandschichten werden Ladungsträger in den Photoleiter injiziert. Daraus entstehen bei entsprechenden sonstigen Versuchsbedingungen raumladungsbegrenzte Ströme, bei denen der Strom I stärker als proportional zur Spannung U anwächst. Dagegen wächst I schwächer als linear mit U bei sperrenden Kontakten. Nach dem am Ende von Abschnitt 1 skizzierten Modell erwartet man somit bei einem Photoleiter mit zunehmender Bestrahlungsstärke einen Übergang von überohmschen zu unterohmschen Kennlinien – vorausgesetzt, dass bei hinreichend schwacher Bestrahlung eine Anreicherungsrandschicht vorhanden ist. Figur 2 zeigt ein Beispiel dafür, weitere finden sich in [6-8]. – Ferner sei erwähnt, dass Ladungsträger nicht nur aus ohmschen Kontakten injiziert werden können, sondern auch aus sperrenden, wenn nämlich in diesen bei hinreichend hohen Spannungen ein reversibler Durchschlag erfolgt [9].

Da die Sättigung von Photoströmen als Funktion der angelegten Spannung, wie schon erwähnt, auf das Auftreten von Raumladung im ganzen Photoleiter zurückzuführen ist, stehen gesättigte Photoströme in enger Beziehung zu raumladungsbegrenzten Strömen [10]. Unter diesem Aspekt sind systematische Untersuchungen der raumladungsbegrenzten Ströme an Se [11] und an KCl [12] entstanden, erstere im Zusammenhang mit den bereits genannten Untersuchungen [7], letztere im Zusammenhang mit Aufladungsmessungen und noch nicht abgeschlossenenUntersuchungen über die Photoströme in Alkalihalogenidkristallen.

An dieser Stelle sei auch auf eine Arbeit hingewiesen, die als Modellversuch für raumladungsbegrenzte Ströme bezeichnet werden kann [13]. Bis auf einen nicht beleuchteten schmalen spaltförmigen Bereich parallel zu den Elektrodenkanten wird ein CdS-Kristall homogen belichtet. Dann werden aus dem belichteten CdS Elektro-

nen in den unbelichteten spaltförmigen Bereich injiziert. In dieser Anordnung kann man in einfacher Weise alle Parameter variieren, von denen die raumladungsbegrenzten Ströme abhängen, und diese Abhängigkeiten an einer einzigen Probe untersuchen. Dadurch entfallen alle Unsicherheiten bei einem Vergleich von Messungen an verschiedenen Proben, die z.B. unterschiedliche Störstellen enthalten können.



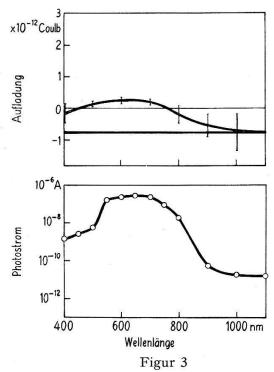
Strom-Spannungs-Kennlinien eines CdS-Kristalls mit Ag-Kontakten bei verschieden starker Bestrahlung. Beide Achsen sind linear geteilt, damit man den Übergang von überohmschen zu unterohmschen Kennlinien bei zunehmender Bestrahlungsstärke gut erkennen kann. Dafür war es jedoch notwendig, für jede Kurve einen eigenen Strom-Maßstab zu benutzen (H. Kiess, unveröffentlicht).

b) Elektrostatische Aufladungen

Eine Anreicherungsransdchicht hat in einem *n*-Leiter eine negative elektrostatische Aufladung zur Folge und eine Verarmungsschicht eine positive Aufladung. Die Beträge beider Ladungen nehmen unter sonst gleichen Bedingungen mit wachsender Spannung zu. Bei einem Photoleiter sollte eine im Dunkeln und bei schwacher Bestrahlung negative Aufladung mit zunehmender Bestrahlungsstärke in eine positive übergehen und umgekehrt, während die Leitfähigkeit eines zuvor hinreichend stark erregten Photoleiters allmählich abklingt. Das sind unmittelbare Konsequenzen für das Modell von Abschnitt 1 und in Figur 1.

Um die Aufladung eines belichteten Photoleiters zu messen, kann man den photoleitenden Kristall nach Abheben aufgesetzter Kontakte in einen Faraday-Becher fallen lassen und dessen Aufladung messen oder, wenn keine äussere Spannung am Photoleiter liegt, noch einfacher mit einem Elektrometer die Spannung, die zwischen Photoleiter und Kontakt beim Abheben des Kontakts entsteht, bestimmen. Einzige Voraussetzung ist, dass beim Abheben des Kontakts nur eine kleiner Teil der gesamten Ladung aus dem Photoleiter abfliesst. Darum darf seine dielektrische Relaxationszeit nicht zu kurz sein.

An verschiedenen Stellen durchgeführte Messungen dieser Art waren anfangs widersprüchlich, weil man nicht alle Parameter kannte, von denen Vorzeichen und Betrag der Aufladung abhängen. Neuere Messungen an CdS [14], bei denen u.a. auch der erwartete Einfluss des Kontaktmaterials gefunden wurde, und an KCl [15] stimmen aber in jeder Hinsicht mit dem überein, was man für ein Modell gemäss Abschnitt 1 erwartet. Ein Beispiel solcher Aufladungsmessungen zeigt Figur 3, nämlich die Aufladung eines CdS-Kristalls im Kontakt mit Indium im Dunkeln und bei Belichtung in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Man erkennt, dass im Dunkeln und bei Wellenlängen, denen ein kleiner Photostrom bei angelegter Spannung entspricht (unteres Bild), die Aufladung des CdS-Kristalls negativ ist, während bei Belichtung, die grosse Überschusskonzentrationen der Ladungsträger erzeugt, also grosse Photoströme verursacht, die Aufladung positiv wird.



Oben: Aufladung eines CdS-Kristalls im Kontakt mit Indium im Dunkeln (horizontaler Strich) und bei Belichtung als Funktion der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts.
Unten: Photostrom durch den gleichen CdS-Kristall bei konstanter Spannung als Funktion der

Wellenlänge. Nach (14).

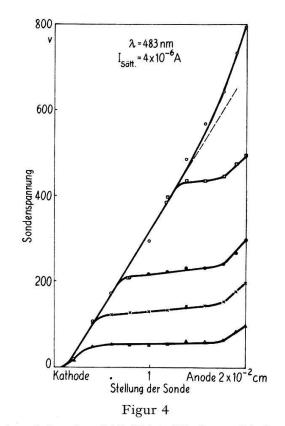
Die in Abschnitt 1 erläuterten Vorstellungen gelten nicht nur für den Kontakt eines Photoleiters mit einem Metall, sondern auch mit anderen Nachbarphasen, z.B. organischen Flüssigkeiten. Das wurde durch die Messung von Sedimentationspotentialen gezeigt [16]. Dabei lässt man CdS-Pulver in der isolierenden Flüssigkeit zwischen zwei senk echt übereinanderstehenden Elektroden hinabsinken. Dann entsteht eine Spannung zwischen den Elektroden, deren Grösse und Vorzeichen von der Ladung des CdS abhängt. Bei Belichtung des CdS ergab sich in Übereinstimmung mit Figur 1 stets eine Änderung im Sinne «stärker positiv», ausser bei polaren Flüssigkeiten, bei denen nicht nur elektronische Prozesse, sondern auch Ionenprozesse beteiligt sind, durch die die Verhältnisse komplizierter werden.

c) Potentialverteilung

Raumladungen kann man nicht nur direkt durch Ladungsmessungen nachweisen, sondern auch indirekt durch Messungen von Potentialverteilungen, denn für den Zusammenhang zwischen beiden gilt ja die Poisson-Gleichung.

Auch bei günstigen Versuchsbedingungen sind die Raumladungsschichten nur Bruchteile eines Millimeters breit. Darum musste ein spezieller Mikromanipulator eigens für solche Messungen entwickelt werden [17]. Mit diesem wurden systematische Messungen an CdS [6] und an Se [7] ausgeführt. Dadurch konnte am Se der Übergang vom nachliefernden zum sperrenden Kontakt bei zunehmender Bestrahlung besonders überzeugend gezeigt werden. Darüber hinaus ergab sich aus diesen Messungen, dass die Sättigung der Photoströme in Se tatsächlich als Beispiel für den in Abschnitt 1 genannten Typ d (Halbleiter mit unbeweglichen Minoritätsträgern) gelten kann. Und schliesslich konnte aus diesen Messungen auch die Gleichgewichtskonzentration der freien Ladungsträger in der Kontaktzone ohne schwerwiegende Voraussetzungen bestimmt werden.

Bei CdS dagegen wurden zwar auch gesättigte Photoströme gefunden, aber aus den Potentialmessungen ergab sich ganz eindeutig, dass hier nicht der erwartete Typ c (Eigenleiter) vorlag. Vielmehr zerfällt der Kristall in zwei elektronisch verschiedene Phasen, in ein Gebiet hoher Feldstärke vor der Kathode und eines kleiner Feldstärke im übrigen Kristall. Mit wachsender Spannung erstreckt sich das Gebiet hoher Feldstärke auf Kosten des Gebiets kleiner Feldstärke weiter in den Kristall hinein (Figur 4). Das ist eine typische elektrische Instabilität, für die in den letzten Jahren



Potentialverlauf in einem photoleitenden CdS-Kristall bei verschiedenen Spannungen. Die jeweils angelegte Spannung ist identisch mit der (auf die Kathode bezogenen) Sondenspannung am Ort der Anode. Nach (6).

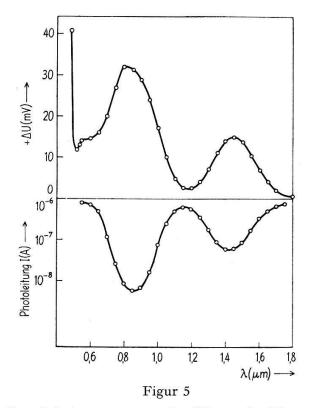
noch viele andere Beispiele gefunden wurden und die man heute wohl ohne Übertreibung als eines der aktuellsten Gebiete der Elektrizitätsleitung in Halbleitern bezeichnen kann [18]. Einige Beispiele für Stromoszillationen als Folge solcher Instabilitäten sind in [19] beschrieben.

d) Photospannungen

Wird ein Photoleiter, in dem beide Ladungsträgersorten beweglich sind, auf einem Gebiet belichtet, in dem im thermischen Gleichgewicht ein elektrisches Feld herrscht, entsteht eine Photospannung. Die Richtung der Feldstärke bestimmt dabei das Vorzeichen der Photospannung. Auf diese Weise kann man aus der Messung der Photospannung am Metall-Photoleiter-Kontakt auf die Eigenschaften des Kontakts schliessen [20].

Zwei Konsequenzen dieser Überlegungen wurden im einzelnen geprüft: Die erste ist das Ergebnis, dass für die Entstehung von Photospannungen bei Anregung innerhalb des Photoleiters primär die Mobilisierung von Minoritätsträgern notwendig ist und darum ein enger Zusammenhang mit der Infrarottilgung vom Photostrom bestehen muss [21]. Zusatzlicht, das die Konzentration der Minoritätsträger erhöht und dadurch die der Majoritätsträger erniedrigt, bewirkt eine Erhöhung der Photospannung, aber eine Tilgung der Photoleitung bei angelegter äusserer Spannung, wie in Figur 5 gezeigt. Zweitens ergab sich, dass auch in Anreicherungsschichten Photospannungen entstehen können, dass diese zwar nur sehr klein sind, dafür aber ohne viele Voraussetzungen die Lebensdauer der Minoritätsträger zu bestimmen gestatten [22].

Schliesslich ist zu hoffen, dass diese Ergebnisse auch zum Verständnis der Thermospannungen in belichteten Photoleitern beitragen werden. Experimentelle Ergebnisse



Oben Verstärkung einer Grundphotospannung, unten Tilgung des Photostroms; beides als Funktion der Wellenlänge einer Zusatzbelichtung. Nach (21).

über den Einfluss einer Belichtung auf die Thermospannung von CdS liegen bereits vor [23]. Eine befriedigende Deutung scheint aber mit den phänomenologischen Theorien der Thermospannung allein nicht möglich zu sein.

Die Arbeiten aus dem Karlsruher Arbeitskreis, über die hier zusammenfassend berichtet wurde, wurden durch Beihilfen von verschiedenen Stellen wirksam gefördert. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Karlsruher Hochschulvereinigung, den Deutschen Philips Zentrallaboratorien und der Chemical Research Corporation für ihre Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- [1] F. STÖCKMANN, Acta phys. austriaca 20, 71 (1965); W. RUPPEL, II-VI Semiconducting Compounds (Herausgeber: D. G. Thomas), p. 1260, New York (W. A. Benjamin Inc., 1967); Semiconductors and Semimetals (Herausgeber: R. K. WILLARDSON u. A. C. BEER), Vol. 8, New York (Academic Press); erscheint demnächst.
- [2] B. GUDDEN und R. POHL, Z. Phys. 6, 248 (1921); 17, 331 (1923).
- [3] R. Hilsch und R. W. Pohl, Z. Phys. 108, 55 (1937); 112, 252 (1939); R. W. Pohl und F. Stöckmann, Ann. Phys. (6) 1, 275 (1947); F. Stöckmann, Z. Phys. 128, 185 (1950).
- [4] F. STÖCKMANN, Z. Phys. 138, 404 (1954).
- [5] F. STÖCKMANN, Photoconductivity Conference, p. 269 (New York: John Wiley & Sons, 1956);
 Z. Phys. 147, 544 (1957); J. Phys. Chem. Solids 22, 135 (1961); Phys. Stat. Sol. 2, 517 (1962).
- [6] H. Kiess, Phys. Stat. Sol. 4, 107 (1964); H. Kiess und F. Stöckmann, Phys. Stat. Sol. 4, 117 (1964).
- [7] R. LOTTHAMMER, M. POLKE und F. STÖCKMANN, Z. Phys. 176, 429 (1963); M. POLKE, Phys. Stat. Sol. 5, 279 (1964).
- [8] W. RUPPEL, J. Phys. Chem. Sol. 22, 199 (1961).
- [9] F. STÖCKMANN, Phys. Stat. Sol. 3, 221, 775 (1963).
- [10] F. STÖCKMANN, Halbleiterprobleme VI, 279 (1961), Braunschweig, F. Vieweg; Z. Phys. 180, 184 (1964).
- [11] M. Polke, J. Stuke und E. Vinaricky, Phys. Stat. Sol. 3, 885 (1963).
- [12] U. TÖDHEIDE-HAUPT, A. GYSLER und W. RUPPEL, Phys. Stat. Sol. 15, 567 (1966).
- [13] R. Fischer, F. Stöckmann und J. Stuke, Phys. Stat. Sol. 17, 335 (1966).
- [14] W. Ruppel und H. G. Schlaile, Phys. Stat. Sol. 15, 675 (1966).
- [15] G. Weingärtner, U. Tödheide-Haupt und W. Ruppel, erscheint demnächst.
- [16] U. Ehrfeld, U. Tödheide-Haupt und W. Ruppel, erscheint demnächst.
- [17] M. Polke und R. Beyer, Leitz-Mitteil. 3, 111 (1965).
- [18] F. Stöckmann, Z. angew. Phys. (zusammenfassender Bericht, erscheint demnächst).
- [19] M. Polke und K. Hasler, Phys. Stat. Sol. 9, 851 (1965).
- [20] W. Ruppel, Phys. Stat. Sol. 5, 657 (1964); 5, 667 (1964); Festkörperprobleme 4, 85 (1965) (Braunschweig, F. Vieweg).
- [21] W. Palz und W. Ruppel, Phys. Stat. Sol. 6, K161 (1964); 15, 649 (1966).
- [22] P. Schott und W. Ruppel, erscheint demnächst.
- [23] U. Birkholz, U. Heering und F. Stöckmann, Phys. Stat. Sol. 27, K69 (1968).