

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 38 (1965)

Heft: IV

Artikel: Das Verhalten des raumladungsbegrenzten Stromes in Anthrazen-Einkristallen

Autor: Adolph, J.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-113600>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 01.04.2025

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

Das Verhalten des raumladungsbegrenzten Stromes in Anthrazen-Einkristallen

von **J. Adolph**

Institut für angewandte Physik, Universität Basel

(6. III. 65)

Summary. Several papers have been published concerning the voltage dependence of S.C.L.C. in anthracene single crystals, generally assuming an equilibrium value of the current after several minutes. In the present paper it will be shown that the current decays for a long period of time after applying voltage to the crystal furnished with solid $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ contacts. After about 70 h this decay becomes proportional to t^{-x} ($x \approx 2$), and even after 300 h this proportionality is found to be valid. The current versus voltage characteristics shows a pronounced "traps-filled-limit". A model of the energetic trap distribution with two different sets of traps is proposed (a) Traps distributed exponentially with energy, b) traps with a single energy level. It yields a current behaviour in good agreement with experiments.

Furthermore the photoelectric behaviour of S.C.L.C. is examined. It is shown that the light may activate holes previously captured by traps directly into the valence band. Another, indirect activation process is found to be possible: Excitons produced by the incident light may interact with trapped holes and activate them. With the aid of this process the vibrational spectrum of the triplet state of anthracene can be seen in the photoresponse of the current.

1. Einleitung

1.1 Problemstellung

Seit der Entdeckung der Photoleitfähigkeit von Anthrazen durch POCHETTINO¹⁾ 1906 wurden die elektrischen und photoelektrischen Eigenschaften organischer Kristalle zuerst nur sehr wenig untersucht. In den letzten Jahren hat jedoch ihre eingehende Erforschung begonnen, vor allem weil an einigen Materialien halbleitende Eigenschaften gefunden wurden. Es zeigte sich jedoch, dass die Kristalle einfacher organischer Moleküle, wie zum Beispiel der einfacheren Polyene und Polyacene, eine derart kleine elektrische Leitfähigkeit aufweisen ($10^{-10} - 10^{-20} \Omega \text{ cm}$), dass ihre technische Anwendung als Halbleiter kaum in Frage kommt. Jedoch sind diese Kristalle für die physikalische Erklärung der elektrischen Leitfähigkeit besser geeignet als die wenigen, relativ kompliziert aufgebauten organischen Kristalle mit guter Leitfähigkeit (z. B. TCNQ-Salze²⁾⁴⁾, organische Komplexe³⁾⁵⁾).

Besonders eingehend wurde Anthrazen untersucht, da es eine häufig verwendete Szintillatorsubstanz ist, weshalb die optischen Daten und die Struktur sehr genau bekannt sind. Auch die Reindarstellung des Materials und die Herstellung von Ein-

kristallen ist relativ einfach und an verschiedenen Stellen beschrieben (vergleiche Abschnitt 21). In der vorliegenden Arbeit soll das Verhalten raumladungsbegrenzter Ströme im Dunkeln und unter Lichtbestrahlung untersucht werden. Zuerst wird in Kapitel 2 über Messungen des Dunkelstromes als Funktion der Spannung und der Zeit berichtet und die Resultate verglichen mit gerechneten Werten, die sich aus einem Modell der energetischen Verteilung von Haftstellen in der verbotenen Zone ergeben. Um dieses Modell weiter zu testen, wird in Kapitel 3 der Einfluss einer monochromatischen Lichtbestrahlung auf den raumladungsbegrenzten Strom untersucht.

12 Elektrische Eigenschaften von Anthrazen

Schon frühere Messungen des elektrischen Stromes in organischen Kristallen⁶⁾¹⁰⁾ ergaben die für einen Halbleiter charakteristische exponentielle Stromabhängigkeit von der Temperatur. Die meisten Messungen wurden jedoch an polykristallinen Pulverproben ausgeführt, während bei den wenigen Messungen an Einkristallen keine Vorkehrungen zur Unterdrückung des Oberflächenstroms (Schutzring) getroffen wurden, was eine physikalische Erklärung des gemessenen Stromes erschwerte. Ferner blieb das Vorzeichen der Majoritätsladungsträger ungewiss, ebenso die Frage, ob es sich um Intrinsic- oder um Injektionsströme handelte. *Die Theorie raumladungsbegrenzter Ströme* in Isolatorkristallen mit Haftstellen (Traps) wurde 1955 von ROSE¹³⁾ entwickelt. Es zeigte sich, dass in einem solchen Kristall der grösste Teil der den Strom begrenzenden Raumladung Q

$$Q = C V$$

C = Kapazität der Probe V = Spannung über der Probe

in Haftstellen festsetzt und somit nichts zum Strom beiträgt. Die Grösse des Stromes ist deshalb sehr empfindlich auf die Eigenschaften dieser Haftstellen. Das Strom-Spannungsverhalten wurde für verschiedene energetische Verteilungen der Haftstellen in der verbotenen Zone gerechnet¹²⁾¹⁵⁾¹⁹⁾. Für einen idealen Kristall ohne Traps erhält man bei spannungsunabhängiger Beweglichkeit $j = \varepsilon V^2$, $\varepsilon = \text{const.}$ Für Haftstellen, die nahe am Leitungsband der injizierten Ladungsträger liegen, erhält man $j = k \varepsilon V^2$, wobei $k \ll 1$ charakteristisch für die Lage der Traps ist. Für eine mit zunehmendem Abstand vom Leitungsband exponentiell abnehmende Dichte der Traps ergibt sich folgendes Verhalten:

$$j \propto V^x, \quad (1)$$

wobei x eine für die Verteilung charakteristische Konstante bedeutet. Solche Kennlinien gelten, solange nicht alle Trapniveaus besetzt sind. Bei der Spannung, bei welcher die ortsfeste Raumladungsdichte ungefähr gleich der Trapdichte wird, ist ein sehr rasches Ansteigen des Stromes zu erwarten. Diese Spannung V_{TFL} wird deshalb «traps-filled-limit» genannt. Messungen an CdS¹²⁾ bestätigen diese Theorie recht gut. In Anthrazen haben als erste MARK und HELFERICH¹⁵⁾ raumladungsbegrenzte Ströme untersucht. Sie fanden eine Kennlinie nach Formel (1). Ähnliche Arbeiten wurden seither mehrere durchgeführt^{16–21)}. Dabei fanden HELFERICH und MARK, dass der Strom auch durch Effekte mit grossen Zeitkonstanten (einige Wochen) bestimmt wird.

Drei verschiedene Methoden zur Ladungsträgerinjektion werden angewendet: Optische Erzeugung von Ladungsträgern an der Oberfläche²⁴⁾²⁵⁾²⁶⁾, Elektroden, die bei Licht-

bestrahlung Ladungsträger injizieren können²²⁾²⁵⁾²⁶⁾, und schliesslich Elektroden, die auch im Dunkeln injizieren²¹⁾²³⁾. Mit Hilfe von optischen Methoden konnten KEPLER *et al.* sowohl Elektronen wie auch Löcher injizieren und deren Beweglichkeit messen²⁴⁾²⁵⁾²⁶⁾. Mittels fester Elektroden liessen sich bis heute nur Löcher injizieren.

Vergleicht man verschiedene Messungen des Dunkelstromes in Anthrazen, so erkennt man, dass die Resultate beträchtlich voneinander abweichen. Dies liegt sicher zum Teil an der unterschiedlichen Reinheit und Qualität der Kristalle sowie am hohen Dampfdruck von Anthrazen, der ein Ablösen vieler Kontakte verursacht. In Kapitel 2 dieser Arbeit soll aber gezeigt werden, dass der Dunkelstrom gar keinen konstanten Wert annimmt, sondern nach Anlegen der Spannung immer weiter absinkt, selbst nach 300 Stunden. Diese Tatsache ist sicher mit ein Grund für die schlechte Übereinstimmung zwischen den früheren Messungen.

13 Optische Eigenschaften

Die Elektronenzustände des freien Anthrazenmoleküls sind gut bekannt²⁷⁾²⁹⁾. 1.85 eV über dem Grundzustand *A* liegt der erste angeregte Triplettzustand ${}^3B_{2u}$. Der Übergang ${}^3B_{2u} - A$ ist entsprechend der Spinauswahlregeln verboten (${}^3B_{2u}$ ist ein metastabiler Zustand mit einer langen Lebensdauer von der Grössenordnung 0.1 s). Der nächst höher angeregte Zustand ist ein Singulett bei 3.6 eV.

Die gesamte Molekülenergie setzt sich aus diesen Elektronenenergien und Vibrationstermen zusammen. Die Grundschnwingungen der zwei wesentlichen Terme liegen bei 1390 cm^{-1} und 380 cm^{-1} (zirka 0.17 respektive 0.046 eV).

Im Kristall verbreitern sich die Zustände zu Bändern, deren Struktur auch gerechnet wurde³⁰⁾³¹⁾. Das Valenzband entsteht aus dem Molekülgrundzustand *A*. Seine Breite beträgt bei Zimmertemperatur etwa 0.5 kT¹⁸⁾. Die ersten angeregten Zustände und weitere gehen im Kristall in Excitonbänder über³²⁾³³⁾. In ihnen kann somit keine Ladung transportiert werden.

Der Abstand des Leitungsbandes vom Valenzband konnte bisher noch nicht gemessen werden. GARRETT³⁴⁾ und andere berechnen ihn aus der Differenz zwischen der Elektronenaffinität und der Ionisationsenergie des Anthrazenmoleküls (4–6 eV). Nach LYONS³⁷⁾ entspricht dieses Band dem klassischen Leitungsband, in dem das Elektron ganz delokalisiert ist. LYONS erhält auf Grund klassischer Rechnungen, D. FOX³⁸⁾ auf Grund quantenmechanischer Betrachtungen noch ein weiteres, tiefer liegendes «Hopping-Leitungsband» bei ca. 2 eV. Dieses konnte experimentell noch nicht direkt nachgewiesen werden. Messungen der Aktivierungsenergie des Stromes in Kristallen mit sperrenden Kontakten scheinen jedoch gewisse Anzeichen für die Existenz dieses Bandes zu geben.

2. Dunkelstrom-Messungen

21 Kristallherstellung

Reinigung: Aus dem gekauften Anthrazen (puriss. szinzillationgrade von Nuclear Enterprise (Edinburgh, GB) und von Fluka (Buchs, Schweiz)) wurden teilweise direkt Kristalle gezogen, zum andern Teil jedoch wurde dieses Anthrazen vorher weiter gereinigt. Eine grössere Menge davon wurde durch die Firma Hoffmann-La Roche & Co (Basel) mit Äthylenglycol kodestilliert, ein Verfahren, welches auch eine gute Abtrennung von Tetracenverunreinigungen verspricht³⁹⁾. Zur Zonenreinigung wurde das

Material in ein Pyrexrohr von 20 mm Durchmesser eingeschmolzen (unter Lampenstickstoff). Zwanzig Zonendurchgänge durchliefen das Rohr mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/h. Die unten beschriebenen Ergebnisse wurden an Kristallen aus dem nicht weiter gereinigten Originalmaterial gewonnen. Bei Kontrollmessungen an kodestillierten und zonengereinigten Kristallen konnte jedoch kein Einfluss der zusätzlichen Reinigung auf unsere Messresultate beobachtet werden.

Kristallzüchtung: Die Kristalle werden nach der Bridgmann-Methode⁴⁰⁾ gezogen. Der Aufbau des Ofens entspricht weitgehend dem in ⁴⁰⁾ angegebenen. Er besteht aus zwei zylindrischen Heizwicklungen, die einzeln geheizt und auf 1/10°C genau thermostatisiert werden. Sie sind durch eine Teflonblende voneinander getrennt. Die Temperatur des oberen Ofens beträgt 250°C, die des unteren 100°C. (Der Schmelzpunkt von Anthrazen liegt bei 217°C.) Das Anthrazen wird in eine Pyrex Bombe von 15 mm Durchmesser eingefüllt. Diese ist am unteren Ende zu einer Kapillare ausgezogen (vgl. ²⁾, p. 219, Abb. 5a). Die gefüllte Bombe wird während 1–2 h evakuiert (10^{-4} Torr) und dabei mehrmals auf etwa 70°C erhitzt, um möglichst viel Gas und Lösungsmittelreste aus dem Anthrazen zu verdampfen. Anschliessend wird die Bombe unter Vakuum abgeschmolzen. Als günstige Ziehgeschwindigkeit erwies sich 20 mm/Tag. Kristalle, welche anstatt unter Vakuum in Lampenstickstoff (99.99%) unter 100 Torr gezogen wurden, zeigten keinerlei Qualitätsunterschiede gegenüber in Vakuum gezogenen Kristallen. Es wurde auch versucht, Kristalle aus der Gasphase zu ziehen⁴¹⁾⁴²⁾. Auf diese Weise konnten wir gute Kristalle mit einer Dicke von einigen Mikron herstellen, jedoch erwies sich diese Methode zur Züchtung dickerer Kristalle guter Qualität als ungeeignet.

Als Qualitätskriterien dienen uns Beobachtungen der spiegelnden Spaltebene von blossen Auge, sowie Prüfung im Polarisationsmikroskop. Dabei erweist sich gerade die erste Methode als sehr praktisch und ausserordentlich empfindlich. Kristallite, die nur sehr schwach gegeneinander verdreht sind (bei uns der meist vorkommende Fall) können im Polarisationsmikroskop zum Teil nicht mehr getrennt werden, während bei schräger Betrachtung der Spaltebene der Neigungsunterschied immer noch deutlich als Knick dieser Ebene sichtbar ist.

Die Herstellung der Messprobeplättchen von etwa 1 cm² Fläche und 1,5 mm Dicke erfolgt durch Spaltung der Einkristalle mit einer Rasierklinge. Die Oberfläche dieser Plättchen liegt dann parallel zur Spalt-Ebene. Plättchen senkrecht zur Spaltebene wurden mit einer Diamantsäge geschnitten. Wenn nötig werden diese Plättchen noch mit handelsüblichen feinen Läppmitteln geschliffen und auf einem Papier, das mit para-Chlortoluol oder Chloroform getränkt ist, poliert. Anschliessende Ätzung in Chloroform erhöht die Oberflächenqualität.

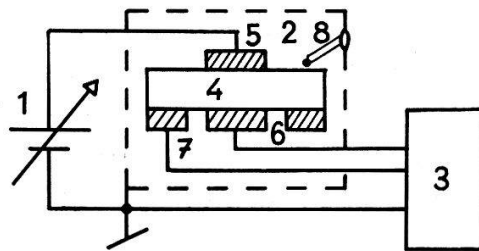
22 Kontakte

Eine Hauptschwierigkeit bei der Messung von raumladungsbegrenzten Strömen in Anthrazen bildet die Herstellung geeigneter, injizierender Elektroden auf dem Einkristall. KALLMANN und POPE²²⁾ benutzten flüssige Elektroden aus einer gesättigten Lösung von Iod in NaJ. Ausgehend von diesem Material untersuchten wir systematisch feste Elektroden (I₂, CuI, Ce₂(SO₄)₃)⁴⁴⁾. Es zeigte sich, dass diese Substanzen, erwärmt zusammen mit Anthrazen, Komplexe mit sehr guter Leitfähigkeit bilden. Feste CuI-Elektroden, hergestellt ohne Erwärmung durch Aufdampfen einer dünnen

Kupferschicht und nachträglicher Umsetzung dieser Schicht in einer I_2 -Atmosphäre, injizieren ebenfalls Löcher. Für die folgenden Versuche wurden vorwiegend auf den Kristall aufgeschmolzene CuI und $Ce_2(SO_4)_3$ Kontakte verwendet. Ein Sättigungsstrom konnte in keinem Falle erreicht werden.

Zum Aufschmelzen der Kontakte wird das geschnittene und polierte Kristallplättchen langsam auf etwa $160^\circ C$ vorgewärmt. Dann wird mit Hilfe einer Maske das Kontaktmaterial pulverförmig auf den Kristall gebracht, eventuell gemischt mit etwas Anthrazenpulver. Durch Aufdrücken einer zirka $300^\circ C$ heißen Glasplatte wird dieses Pulver aufgeschmolzen und der Kristall langsam wieder abgekühlt. Als Rückkontakt diente entweder ein gleicher oder ein aufgemalter Silberpasten-Kontakt (vergleiche auch Abschnitt 24).

Aufgedampfte CuI-Elektroden wurden nur verwendet, wenn durchsichtige Kontakte nötig waren. Da der relativ hohe Dampfdruck von Anthrazen mit der Zeit ein Ablösen aufgedampfter Schichten verursacht, sind solche Kontakte nur beschränkt verwendbar. Aufgeschmolzene Elektroden hingegen lieferten auch nach einem Jahr noch reproduzierbare Resultate.



Figur 1

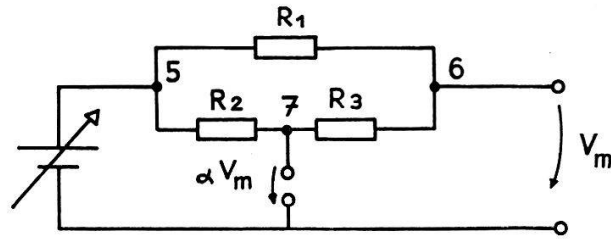
Experimentelle Anordnung

1. Hochspannungsquelle, 2. Rezipient, 3. Elektrometer, 4. Kristall, 5, 6, 7. Kristallelektroden, 8. Thermoelement.

23 Experimentelles

Zur Messung des Dunkelstromes diente die in Figur 1 skizzierte Apparatur. Der Kristall ist im Messingrezipienten 2 gehalten und von Störlicht vollkommen abgeschirmt. Die Temperatur im Rezipienten ist auf $0.1^\circ C$ genau thermostatisiert und von $35-90^\circ C$ einstellbar. Oberhalb $80^\circ C$ ist jedoch der Dampfdruck von Anthrazen so gross, dass durch die starke Sublimation die Ausmasse der Probe während der Messdauer merklich verändert werden. Die Kristallprobe 4 ist etwa 1.5 mm dick bei einer Fläche von 1 cm^2 . Die Kontakte 5,6 haben eine Fläche von rund $0,2\text{ cm}^2$. Das Netzgerät 1 (J. FLUKE, Type 405) mit einer Kurzzeitstabilität von etwa 50 mV/h liefert eine an den Kristall angelegte Spannung bis $3,1\text{ kV}$. An die Kurzzeitstabilität dieser Quelle werden recht hohe Anforderungen gestellt, da kurzzeitige Spannungsänderungen über die Kristallkapazität auf den Eingang des Elektrometers 3 gelangen. Dieses Vibrationselektrometer (EIL. Type 33) mit einem kleinsten Messbereich von 10^{-15} A bei einem Eingangswiderstand von 10^{12} Ohm misst den durch den Kristall fließenden Strom.

Zur Abschirmung von Oberflächenströmen ist um die Messelektrode 6 ein Schutzring 7 aus Silberpaste aufgebracht, dessen Spannung mittels einer im Elektrometer eingebauten Gegenkopplung der Mess-Spannung V_m auf 5% genau nachgeführt wird.



Figur 2

Ersatzschaltung

R_1 Volumenwiderstand zwischen den Elektroden 5 und 6; R_2 Oberflächenwiderstand zwischen den Elektroden 5 und 7; R_3 Oberflächenwiderstand zwischen den Elektroden 6 und 7.

Die Wirkung dieses Schutzringes lässt sich an Hand folgender Ersatzschaltung abschätzen (Fig. 2). V_m sei die Mess-Spannung am Elektrometer-Eingang, α die Genauigkeit, mit der die Spannung der Schutzelektrode der Mess-Spannung V_m nachgeführt wird (in unserem Falle ist $\alpha = 0,95$). Der Oberflächenstrom I_0 durch die Messelektrode 6 ist bei nichtangeschlossenem Schutzring gegeben durch:

$$I_0 = V (R_3 + R_2)^{-1}, \quad (2)$$

wenn $V \gg V_m$ ist, was hier immer der Fall ist.

Ist der Schutzring angeschlossen, so wird der Oberflächenstrom I_0 :

$$\bar{I}_0 = (1 - \alpha) V_m R_3^{-1}. \quad (3)$$

Durch Einfügen eines Schutzringes wird also mit ($R_3 \approx R_2$) der effektiv gemessene Oberflächenstrom um den Faktor Z verringert:

$$Z = \frac{I_0}{\bar{I}_0} = 0,5 V V_m^{-1} (1 - \alpha)^{-1}. \quad (4)$$

Für $V = 1000 V$, $V_m = 0,1 V$, $\alpha = 0,95$ wird $Z = 10^5$, was als typischer Wert gelten kann.

Beim Anschliessen des Schutzringes sinkt der gemessene Strom um etwa den Faktor 100. Vergleicht man diesen Wert mit der berechneten Abschwächung des Oberflächenstromes von 10^5 , so folgt daraus, dass bei angeschlossenem Schutzring der Oberflächenstrom etwa 10^3 mal kleiner sein muss als der Volumenstrom.

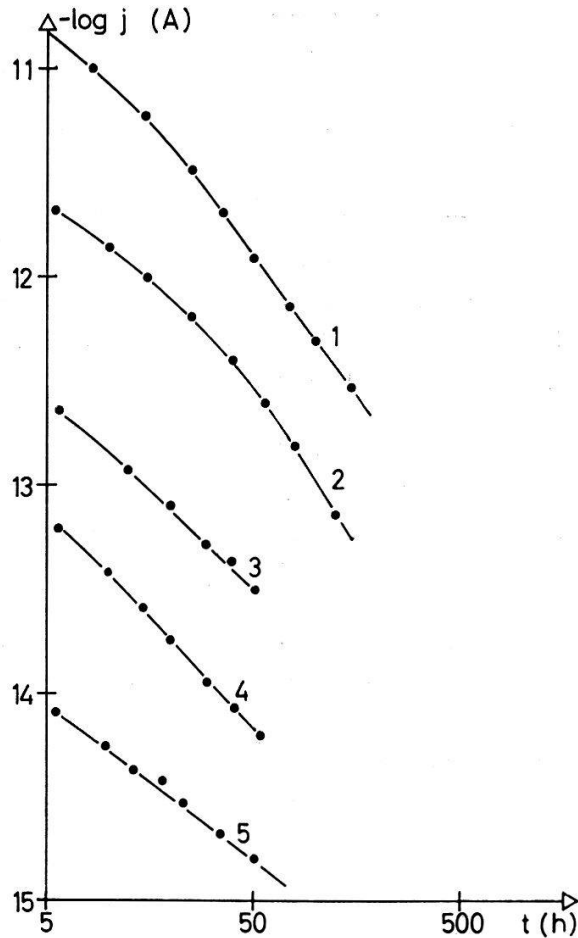
Zur weiteren Prüfung der Wirkung des Schutzringes wurde der Strom durch den Kristall in einer O_2 -Atmosphäre gemessen. Es ist bekannt, dass die Oberflächenleitfähigkeit von Anthrazen stark durch Sauerstoff beeinflusst wird⁴⁵⁾⁴⁶⁾. Vergleichsmessungen in Luft und O_2 unter verschiedenem Druck ergaben keinerlei Abhängigkeit des Stromes vom Sauerstoffgehalt.

24 Messungen

Dunkelstrom als Funktion der Zeit bei konstanter angelegter Spannung

Vor jeder Messung wurde zuerst der beidseitig mit injizierenden Kontakten versehene Kristall während 8 h mit einer Hg-Lampe bestrahlt, um in Traps festsitzende Ladungsträger zu aktivieren, so dass zu Beginn der Messung möglichst wenige dieser Traps besetzt sind. Man erhält auf diese Weise definierte und reproduzierbare Anfangsbedingungen. In Figur 3 ist die gemessene Strom-Zeitabhängigkeit für verschiedene Spannungen dargestellt. Der zeitliche Stromabfall nach Anlegen der Spannung kann in drei Bereiche unterteilt werden:

- a) Während der ersten 10 min. ein Abfall, der durch kapazitive Aufladung der Probe beim Einschalten der Spannung verursacht wird.
- b) Eine relativ rasche Abnahme des Stromes in den ersten 3 h.
- c) Ein langsamer Stromabfall für $t > 5$ h ($t =$ Zeit nach Einschalten der Spannung V).



Figur 3

Zeitabhängigkeit des Stromes durch einen Kristall mit injizierenden Kontakten bei $T = 65^\circ\text{C}$
 1. $U = 1000$ V, 2. $U = 600$ V, 3. $U = 300$ V, 4. $U = 150$ V, 5. $U = 75$ V

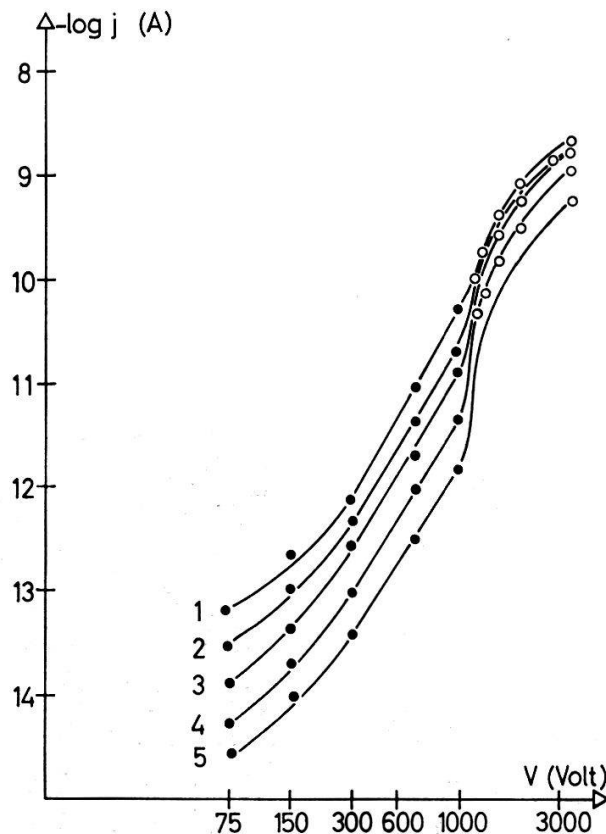
Da der erste Teil der Stromkurve apparativ bedingt ist, soll er hier nicht näher betrachtet werden. Für den Teil b) sei auf den Abschnitt 26 verwiesen. Im folgenden wird der langsame Stromabfall, Teil c), diskutiert. Charakteristisch ist, dass der Strom keinem konstanten Endwert zustrebt, auch nicht nach einer Messdauer von 300 h. (Länger als 350 h wurde nicht gemessen.) Um aus diesen Kurven Strom-Spannungskennlinien zu erhalten, wird die Kurvenschar mit einer Geraden $t = \text{const.}$ geschnitten. Man erhält so die in Figur 4 gezeigten $j(V)$ -Charakteristiken mit t als Parameter. Diese Kurven weisen folgende wichtige Merkmale auf:

- i) In einem Spannungsbereich von 150 bis 1000 V folgt der Strom einem Potenzgesetz. Der Wert des Exponenten schwankte von Kristall zu Kristall zwischen 3 und 3,5.
- ii) Bei einer bestimmten Spannung, bei diesem Kristall 1140 V, erfolgt ein sehr starker Stromanstieg. Unterhalb dieser Spannung gilt das in Figur 3 dargestellte zeit-

liche Verhalten. Oberhalb davon verläuft der Stromabfall viel langsamer und nach Zeiten grösser als 15 h streng exponentiell:

$$j(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \tau \approx 50 \text{ h}.$$

Dieselben Resultate erhält man auch, wenn nur die positive Elektrode aus löcherinjizierendem Material besteht, während der Rückkontakt durch eine sperrende Silberpasten- oder aufgedampfte Metallschicht ersetzt wird.



Figur 4

Strom-Spannungs-Verhalten desselben Kristalls wie in Figur 3

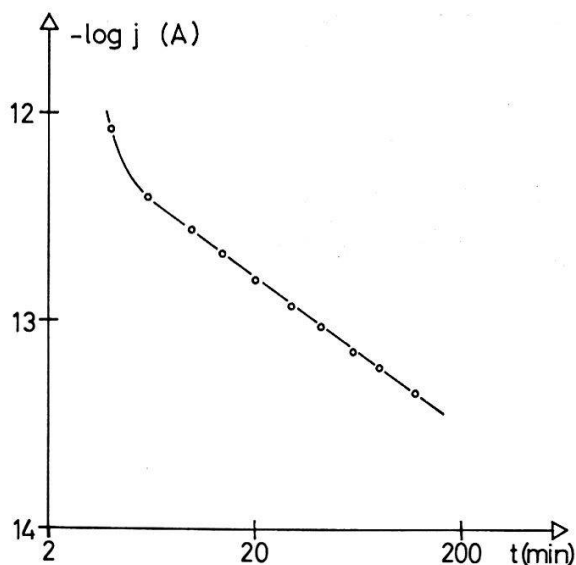
1. $t = 5 \text{ h}$, 2. $t = 10 \text{ h}$, 3. $t = 25 \text{ h}$, 4. $t = 50 \text{ h}$, 5. $t = 100 \text{ h}$, ($T = 65^\circ\text{C}$)

Dunkelstrom bei Verwendung sperrender Kontakte (Sperrstrom)

An einen Kristall mit einem sperrenden und einem injizierenden Kontakt legt man zuerst während 20 h eine positive Spannung an den injizierenden Kontakt, so dass ein Injektionsstrom fließen kann. Während dieser Zeit werden zahlreiche Traps mit Löchern besetzt. Wird jetzt die Spannung umgepolt, so können keine Ladungsträger mehr von aussen in den Kristall gelangen. Man beobachtet einen rasch abklingenden Strom (Figur 5). Dieser Strom muss aber durch Ladungsträger gebildet werden, welche thermisch aus den vorher aufgefüllten Trapniveaus aktiviert werden. Er ist proportional zu $t^{-0,9}$ und sei im folgenden kurz als «Sperrstrom» bezeichnet.

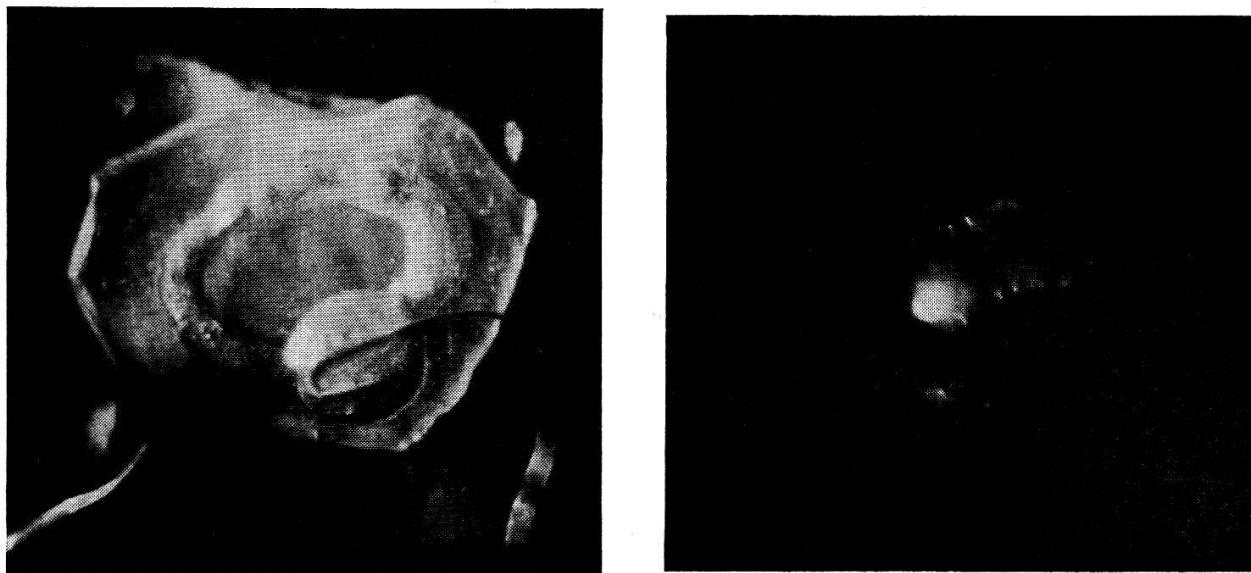
Messfehler

Wird die Messung nach einigen Monaten an derselben Probe wiederholt, so ergeben sich Abweichungen in der Grösse des Stromes von weniger als $\pm 30\%$. Der Kurvenverlauf ist auf etwa 5% genau reproduzierbar. Um einen möglichst hohen



Figur 5

Strom durch einen Kristall mit sperrenden Kontakten
 Für $t < 5$ min. wird der Einfluss der Schaltkapazitäten bemerkbar



Figur 6

Leuchterscheinungen an der Kristalloberfläche bei $U = 2000 \text{ V} \sim$
 a: Ringelektrode bei Tageslicht; b: Leuchterscheinung an dieser Elektrode

Strom zu erhalten, wurden die Messungen bei Temperaturen zwischen 60 und 80°C durchgeführt. Der Material-Verlust durch Sublimation an der Oberfläche des Kristalls ist bei diesen Temperaturen bereits merklich. Das bewirkt eine leichte Veränderung der Abmessungen der Probe bei einer langdauernden Messreihe, was zum Messfehler von 30% beiträgt. Da sich jedoch die gemessenen Stromwerte über 6 Zehnerpotenzen erstrecken (vergleiche Fig. 3), wiegt dieser Fehler nicht allzu schwer.

Durch den hohen Dampfdruck kann auch die wirksame Kontaktfläche durch leichtes Ablösen der aufgedampften Schichten verändert werden. Auch die Haltbarkeit von Silberpastenkontakten wird dadurch begrenzt. Die Messungen bei Spannungen über etwa $1,5 \text{ kV}$ wurden teilweise erschwert durch kurzzeitige Instabilitäten des Stromes in Form von sehr raschen Stromspitzen oder -Senken (im Abstand von eini-

gen Sekunden), sowie durch ein stark zunehmendes Rauschen. Diese Störungen traten vorwiegend zu Beginn der Messung auf. Unter dem Mikroskop konnten dann Lichterscheinungen in der Oberfläche des Kristalls beobachtet werden, die unmittelbar nach Anlegen der Spannung stark waren und mit der Zeit schwächer wurden, jedoch oft auch während Stunden noch beobachtet werden konnten. Es handelte sich dabei um lokalisierte, meist instabile Leucht-Punkte, wahrscheinlich eine Art von «Mikroplasma» in der Kristalloberfläche (Figur 6. Zur Erhöhung der Leuchtintensität wurde für die Photographie Wechselfeldspannung anstelle der Gleichspannung an den Kristall angelegt.) Diese Leuchterscheinungen konnten bei allen verwendeten Kontakten beobachtet werden. Die zeitliche Abnahme der Leuchtintensität dürfte wohl auf zusätzliche Polarisierungseffekte im Kristall zurück zu führen sein. Diese «Mikroplasma» sind vermutlich auch für die Strominstabilitäten bei hohen Spannungen verantwortlich.

25 Trapmodell

Für das Stromverhalten ergaben sich im vorangehenden Abschnitt folgende wesentliche Punkte:

1. Der Dunkelstrom nimmt nach Anlegen der Spannung ständig ab und geht nach langen Zeiten gegen

$$j \propto t^{-n} \quad n \approx 1,8. \quad (5)$$

2. In einem grossen Bereich der Strom-Spannungs-Kurven (für $t = \text{const.}$) gilt:

$$j \propto V^s \quad s \approx 3. \quad (6)$$

3. Bei einer bestimmten Spannung V_{TFL} (Traps-filled-limit) von 1140 V nimmt der Strom fast sprunghaft zu. Oberhalb V_{TFL} ist die zeitliche Stromabnahme langsamer als in Figur 3. Der Strom verhält sich hier wie

$$j \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \tau \approx 50 \text{ h}. \quad (7)$$

Wie in der Einleitung erwähnt, sind zu verschiedenen Trapverteilungen die Strom-Spannungs-Kennlinien gerechnet worden¹²⁾¹³⁾¹⁵⁾²⁰⁾. Danach deutet das von uns gemessene Strom-Spannungsverhalten auf Haftstellen hin, deren Dichte mit zunehmendem Abstand vom Valenzband exponentiell abnimmt. Eine solche Verteilung allein kann jedoch weder die gemessene «Traps-filled-limit» noch die zeitliche Stromabnahme erklären*). Aus diesem Grunde sind weitere Haftstellen mit kleinem Einfangsquerschnitt und grossem Abstand vom Valenzband anzunehmen, so dass diese erst nach sehr langer Zeit ihre Gleichgewichtsbesetzung erreichen. Diese tiefen Traps sollen also verantwortlich sein für die zeitliche Stromabnahme über lange Zeiten, ebenso für das Auftreten einer Traps-filled-limit, bei der die Raumladung $Q_R = VC$ (C Kapazität der Probe) gleich der Zahl der tiefen Traps multipliziert mit der Elektronenladung e_0 ist. (Diese Berechnung der Traps-filled-limit wurde mehrfach beschrieben¹⁸⁾²⁰⁾.)

*) Der Versuch, auch das zeitliche Verhalten aus einer solchen Verteilung zu berechnen unter der Annahme, dass diese Traps ihre Gleichgewichtsbesetzung mit Löchern erst nach sehr langer Zeit erreichen, ergab Resultate, die mit den Messungen nicht verträglich waren.

Es soll nun das Stromverhalten für ein Modell mit zwei Trapsorten folgender Verteilung behandelt werden. Wir führen dazu folgende Näherungen ein:

- I. Die räumliche Raumladungsdichte im Innern des Kristalles sei konstant.
- II. Die Ladung der in den tiefen Traps eingefangenen Löcher sei näherungsweise gleich der totalen Raumladung im Kristall (richtig für $t > 2-5$ h, vergleiche unten). Auf die Rechtfertigung dieser Näherungen soll später noch eingegangen werden. Die Verteilung der ersten Art von Traps, der «exponentiellen Traps» $H(E)$, sei gegeben durch

$$H(E) = H_0 (k T_c)^{-1} \exp\left(-\frac{E}{k T_c}\right), \quad (8)$$

wobei H_0/kT_c die Trapdichte am Valenzband ($E = 0$) und T_c eine charakteristische Konstante ist. Die totale Anzahl von exponentiellen Traps ist somit gleich H_0 . Die Zahl solcher mit Löchern besetzten Traps, \bar{p} , sei in einem quasistationären Gleichgewicht mit den freien Löchern p im Valenzband. Unsere Rechnungen gelten also nur für Zeiträume, die gross sind gegenüber der Einstellzeit dieses Gleichgewichtes.

Die zweite Art, die «tiefen Traps» H_t , sollen alle bei einer Energie E_t liegen. Der Einfangsquerschnitt für Löcher sei σ_t , und die Wahrscheinlichkeit, dass ein freies Loch eingefangen wird, τ_t^{-1} ,

$$\tau_t^{-1} = v_{th} \sigma_t H_t.$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein in einem solchen Trap sitzendes Loch thermisch ins Valenzband aktiviert wird, ist

$$u_t^{-1} = N_0 v_{th} \sigma_t \exp\left(-\frac{E_t}{k T}\right), \quad (9)$$

wobei N_0 die effektive Zustandsdichte im Valenzband und v_{th} die mittlere thermische Geschwindigkeit ist.

Wenn wir nun annehmen, dass $u_t \gg 300$ h ist, das heisst dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein einmal eingefangenes Loch während der Messdauer wieder thermisch aktiviert wird, vernachlässigbar klein ist, so können wir für die Rechnungen $u_t^{-1} = 0$ setzen. Zusammen mit σ_t , dessen Wert sich aus den Messungen ergeben wird, erhalten wir so aus Formel (9) eine untere Grenze für E_t .

Da sich nun p und $\bar{p}(E)$ in einem quasistationären Gleichgewicht befinden sollen, kann die Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände im Valenzbande und der exponentiellen Traps mit einer Fermiverteilungsfunktion $f(E)$ mit dem Fermi-niveau E_0 beschrieben werden:

$$p = N_0 f(E_0) \quad (10)$$

$$\bar{p} = H(E) f(E). \quad (11)$$

In guter Näherung gilt dann:

$$p = N_0 \exp\left(-\frac{E_0}{k T}\right). \quad (12)$$

Die totale Zahl der Ladungsträger in den exponentiellen Traps ist:

$$\bar{p} = \int_0^{\infty} \bar{p}(E) dE = \int_0^{\infty} H(E) f(E) dE. \quad (13)$$

Wird $f(E)$ durch eine Sprungfunktion angenähert, so erhält man aus Formel (13):

$$\bar{p} = \int_{E_i}^{\infty} H(E) dE = H_0 \exp\left(-\frac{E_f}{k T l}\right), \quad (14)$$

wobei $T_c/T = l$ gesetzt wurde.

Aus (12) und (14) folgt:

$$\bar{p} = H_0 N_0^{1/l} p^{1/l}. \quad (15)$$

Um das Verhalten des Stromes als Funktion der Zeit und der Spannung zu berechnen, betrachten wir nun den Einfluss der tiefen Traps auf den Strom.

Die Raumladung im Kristall ist gegeben durch

$$Q = \gamma C V, \quad (16)$$

wobei C die Kapazität ohne Raumladung ist, und γ die Veränderung der Kapazität durch die Raumladung bedeutet. Für eine homogen verteilte Raumladung ist $j = 2$.

Die Zahl der während der Zeit dt in die tiefen Traps H_t eingefangenen Löcher, $d\bar{p}_t$, ist:

$$d\bar{p}_t = v_{th} \sigma_t (H_t - \bar{p}_t) p dt. \quad (17)$$

Unsere Näherungen bedingen eine zeitlich konstante Raumladung. Daher gilt für die Ladungserhaltung:

$$-\frac{d\bar{p}_t}{dt} = \frac{dp}{dt} + \frac{d\bar{p}}{dt} \cong \frac{d\bar{p}}{dt}. \quad (18)$$

Durch Einsetzen von (15) und (17) in (18) erhält man

$$t = \frac{1}{l} \int_{\bar{p}}^{\bar{p}_0} \frac{H_0 N_0^{1/l} p^{1/l-1}}{v_{th} \sigma_t (H_t - \bar{p}_t) p} d\bar{p}, \quad (19)$$

\bar{p}_0 ist gegeben durch die Anfangsbedingung, wonach zur Zeit $t = 0$ die ganze Raumladung durch \bar{p} und p gebildet wird. (Beachte, dass $\bar{p} \ll \bar{p}_0$):

$$\bar{p}_0 = \frac{q_R}{e_0}, \quad \bar{p}_0 = q_R^l e_0^{-l} H_0^{-l} N_0. \quad (20)$$

Dabei bedeutet q_R die Raumladungsdichte.

Nach Näherung II kann man für grosse t die totale Raumladung q_R gleich der Ladung $e_0 \bar{p}_t$ setzen, die gebildet wird durch die Löcher in den tiefen Traps. V_{TFL} ist gerade die Spannung, bei der alle tiefen Traps aufgefüllt sind. Daher gilt:

$$q_R |_{V=V_{TFL}} = e_0 H_t.$$

Da q_R proportional der angelegten Spannung V ist (vergleiche (16)), wird

$$q_R = e_0 H_t \bar{V} \quad \bar{V} = \frac{V}{V_{TFL}}, \quad (21)$$

$$\bar{p}_0 = (H_0^{-1} H_t \bar{V})^l N_0. \quad (22)$$

Im Integral (19) bedeutet im Nenner die Klammer $(H_t - \bar{p}_t)$ die Zahl der leeren tiefen Traps. Für grosse t (Näherung II), nimmt sie den Wert $H_t (1 - V)$, für $t = 0$ den Wert H_t an. Durch Integration von (19) erhält man dann unter Berücksichtigung der obigen Näherungen:

$$p^{1/l-1} = (l - 1) H_t v_{th} \sigma_t N_0^{1/l} H_0 \left((1 - \bar{V}) \bar{V} t + \frac{H_0^l H_t^{-l}}{v_{th} \sigma_t N_0} \right) \quad (23)$$

Die gesuchte Stromdichte j lässt sich nun berechnen

$$j = p e_0 \mu E = e_0 \mu V_{TFL} d^{-1} \bar{V} p, \quad (24)$$

wobei μ die Beweglichkeit der Löcher ist. Durch Einsetzen in (23) erhält man:

$$\left\{ \begin{aligned} j &= X V^{l+1} (V^{l-1} (1 - V) t + Y)^{-1/l-1}, \\ X &= (\{l - 1\} H_t \sigma_t v_{th} N_0^{1/l} H_0^{-1})^{-1/l-1} \frac{l_0 \mu}{d} V_{TFL}, \\ Y &= H_0^l N_0^{-1} H_t^{-l} v_{th}^{-1} \sigma_t^{-1}. \end{aligned} \right. \quad (25)$$

Setzt man $t = 0$, so sollte man das $j(V)$ -Verhalten ohne tiefe Traps erhalten:

$$j |_{N_t=0} = N_0 \mu e_0^{1-l} \left(\frac{2 \varepsilon \varepsilon_0}{H_0} \right)^l (l - 1)^{-1/l-1} \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}}. \quad (26)$$

Dieser Ausdruck stimmt bis auf einen Faktor der Grössenordnung 1 mit den Resultaten überein, die MARK und HELFERICH¹⁵⁾ unter Berücksichtigung der exakten Raumladungsverteilung erhalten haben. Somit ist der Einfluss der Raumladungsinhomogenität nicht gross, was die Näherung I rechtfertigt.

Der Sperrstrom, dessen Messung im vorangehenden Abschnitt beschrieben ist, wird von Löchern gebildet, die thermisch aus den vorher teilweise aufgefüllten Traps aktiviert werden. Löcher aus den tiefen Traps können aber auf Grund der Modellannahme $u_t^{-1} = 0$ nicht aktiviert werden. Die den Sperrstrom bildenden Löcher müssen also aus den exponentiellen Traps $H_{(E)}$ stammen.

Zur Berechnung dieses Stromes betrachten wir nun die Zahl der Löcher, die aus dem Energiebereich dE thermisch aktiviert werden. Sie ist gegeben durch:

$$\frac{dp}{dt} \Big|_{(E)} = v_{th} \sigma N_0 \exp \left(\frac{-E}{k T} \right) \bar{p}(E). \quad (27)$$

Nach Differentiation und Einsetzen von $d\bar{p} = -dp$

$$\frac{d^2 p}{dt^2} \Big|_{(E)} = -v_{th} \sigma N_0 \exp \left(\frac{E}{k T} \right) \frac{dp}{dt} \Big|_{(E)}. \quad (28)$$

(Wie eine Abschätzung zeigt, kann der Wiedereinfang von einmal aktivierten Löchern vernachlässigt werden.) Integration über t ergibt nun:

$$\frac{dp}{dt} \Big|_{(E)} = K_{(E)} \exp \left(\frac{-t}{\tau(E)} \right), \quad \frac{dp}{dt} \Big|_{t=0} = K(E), \quad (29)$$

mit der Integrationskonstanten $K(E)$ und $\tau(E)^{-1} = v_{th} \sigma N_0 \exp(-E/k T)$. $\tau(E)$ ist die mittlere Aufenthaltszeit eines Loches im Trap. Im Augenblick des Umpolens ist $\bar{p}(E)$ durch die Fermiverteilung $f(E)$ gegeben:

$$\bar{p}(E) \Big|_{t=0} = H_{(E)} f(E). \quad (30)$$

Weiter gilt:

$$K(E) = - \left. \frac{d\bar{p}}{dt} \right|_{t=0} = v_{th} \sigma N_0 e^{-E/kT} p(E, t=0). \quad (31)$$

Setzt man (30) und (31) in (29) ein, so ergibt sich nach Integration über E ($dE = kT d\tau(\tau^{-1})$):

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\alpha}{l} \int_{\infty}^0 \frac{\tau^{-(1/l+2)}}{\tau_F \tau^{-1} + 1} e^{-t/\tau} d\tau, \quad (32)$$

mit $\alpha = H_0 (N_0 v_{th} \sigma)^{-1/l}$ und $\tau_F = \tau(E_F)$.

Dabei ist die Vereinfachung gemacht, dass σ nicht von E abhängen soll. Löst man dieses Integral näherungsweise für $l = 2$, so erhält man für $t > 0,5 \tau_F$ auf 10% genau:

$$\left\| \quad j_{\text{sperr}} = e_0 d \frac{dp}{dt} = 2 d e_0 H_0 (\mu_0 v_{th} \sigma \tau_F)^{-1/2} t^{-1}. \quad (33) \right.$$

Im folgenden Abschnitt werden die Formeln (25) und (33) mit den gemessenen Kurven verglichen. Von den zur Rechnung benutzten Näherungen I und II wurde die erste schon diskutiert. Die Gültigkeit von II wird an einem typischen Zahlenbeispiel im folgenden Abschnitt erhärtet werden. Zur Herleitung von (33) haben wir $\sigma(E) = \text{const.}$ gesetzt, eine Annahme, die wir auch in Kapitel 3 benutzen werden. Ein Vergleich mit den Messungen wird zeigen, dass eine starke Energieabhängigkeit von σ unwahrscheinlich ist.

26 Vergleichmodell-Messungen

Zum Vergleich der Theorie mit dem Experiment schreiben wir Formel (25) in den neuen Koordinaten j^* , t^* :

$$j^* = j \bar{V}^{-(l+1)}, \quad t^* = t \bar{V}^{l-1} (1 - \bar{V}). \quad (34)$$

Wir erhalten so eine normierte Form von (25):

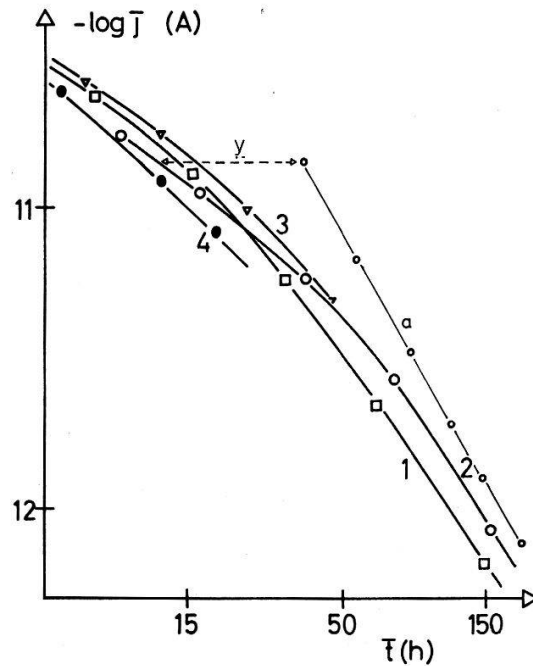
$$j^* = X (t^* + Y)^{-l/l-1}, \quad (35)$$

der Übergang von t, j zu t^*, j^* bedeutet in doppelt logarithmischer Darstellung eine Parallelverschiebung der $j(t)$ -Kurven so, dass sich für alle Spannungswerte V dieselbe Kurve ergibt, nämlich die normierte Form (35). An den experimentellen Kennlinien (Figur 3) für $V < V_{\text{TFL}}$ ausgeführt, ergibt sich Figur 7. Innerhalb der in Abschnitt 24 angegebenen Genauigkeiten decken sich diese Kurven recht gut.

Für mittlere Spannungen ($V < V_{\text{TFL}}$) ist das Produkt $\bar{V}^{l-1}(1 - \bar{V})$ nur schwach abhängig von \bar{V} . In diesem Bereich ergibt sich also aus (25), dass der Strom nach einem Potenzgesetz mit der Spannung zunimmt:

$$j = V^{l+1} f(t), \quad (36)$$

wobei $f(t)$ eine Funktion der Zeit ist. Vergleicht man die Spannungsabhängigkeit in (36) mit Figur 3, so ergibt sich für diesen Kristall $l = 2,2$. l lässt sich zur Kontrolle unabhängig davon auch aus dem zeitlichen Stromverlauf $j(t)$ bestimmen. Nach (35) muss j^* ($Y + t^*$) in doppelt logarithmischer Darstellung eine Gerade mit der Steigung $l(1 - l)^{-1}$ ergeben. Aus den gemessenen Kurven lässt sich deshalb Y, l graphisch er-



Figur 7

Die entsprechend den Formeln (34) und (35) verschobenen Kurven aus Figur 3
 Die Gerade *a* wurde mit Hilfe von Formel (35) graphisch aus der Kurve 2 konstruiert

mitteln. Es ergibt sich so $l = 2,3$ in guter Übereinstimmung mit dem oben berechneten Wert. V_{TFL} , X , Y , lassen sich also aus den gemessenen Kurven leicht graphisch bestimmen. Setzt man für $\mu = 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ²⁹⁾, $N_0 = 5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $v_{th} = 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ ⁴⁷⁾, so erhält man aus den Formeln (25) folgende Trapparameter:

$$E_t < 0,8 \text{ eV}, l = 2,2 \quad H_0 = 10^{16} \text{ cm}^{-3} \quad H_t = 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3} \quad \sigma_t = 10^{-18} \text{ cm}^2$$

Den von uns in einer früheren Arbeit ⁴⁸⁾ angegebenen Wert für σ_t erhält man, wenn $v_t = 10^7 \text{ cm s}^{-1}$ gesetzt wird. Rechnungen von LE BLANC ⁴⁷⁾ lassen jedoch wegen der geringen Breite des Valenzbandes einen Wert von $v_{th} = 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ angemessener erscheinen.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass dieses Modell mit zwei Trapsorten die Messungen in sich konsistent interpretieren kann und sich dabei für die Trapeigenschaften plausible Werte ergeben.

Für den Sperrstrom ergibt das Modell einen zeitlichen Verlauf, der nicht einfach allgemein zu rechnen ist. Für $l = 2$ wurde diese Rechnung in Abschnitt 25 durchgeführt. Es ergab sich dabei, dass $j \propto t^{-1}$ gilt. Das Experiment (Figur 5) lieferte $j \propto t^{-0,9}$, wobei jedoch bei diesem Kristall $l = 2,2$ ist, was die Abweichung der Theorie erklären könnte. Aus unseren Experimenten lässt sich abschätzen, dass τ_F von der Größenordnung 3 h ist. Setzen wir $\tau_F = 10^4 \text{ s}$, $N_0 = 5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $E_F = 0,97 \text{ eV}$, $T = 20^\circ \text{C}$, so erhalten wir für die exponentiellen Traps aus

$$\tau(E_F)^{-1} = \tau_F^{-1} = v_{th} \sigma N_0 \exp\left(\frac{-E_F}{k T}\right)$$

als rohe Schätzung für $\sigma = 10^{-14} \text{ cm}^{-3}$.

Um eine Vorstellung von der Grössenordnung der Ladungsträgerdichten \bar{p} , \bar{p}_t zu vermitteln, seien noch die typischen Werte dieser Grössen zu zwei verschiedenen Zeiten angegeben (für eine Spannung von 300 V).

$$q_R = \bar{p} + \bar{p}_t \equiv 10^{11} \text{ cm}^{-3}$$

$t =$	$j [A \text{ cm}^{-2}]$	$\bar{p} = [\text{cm}^{-3}]$	$\bar{p}_t = [\text{cm}^{-3}]$
10^3 s	10^{-10}	10^{11}	10^9
$2 \cdot 10^5 \text{ s}$	$4 \cdot 10^{-13}$	10^9	10^{11}

3. Photoelektrisches Verhalten des raumladungsbegrenzten Stromes

31 Experimentelles

In Kapitel 2 wurde das Verhalten des Dunkelstromes untersucht. Um die Aktivierung von Löchern aus den für das Modell angenommenen Traps nachzuweisen, soll im folgenden das Verhalten des raumladungsbegrenzten Stromes unter schwacher monochromatischer Lichtbestrahlung untersucht werden.

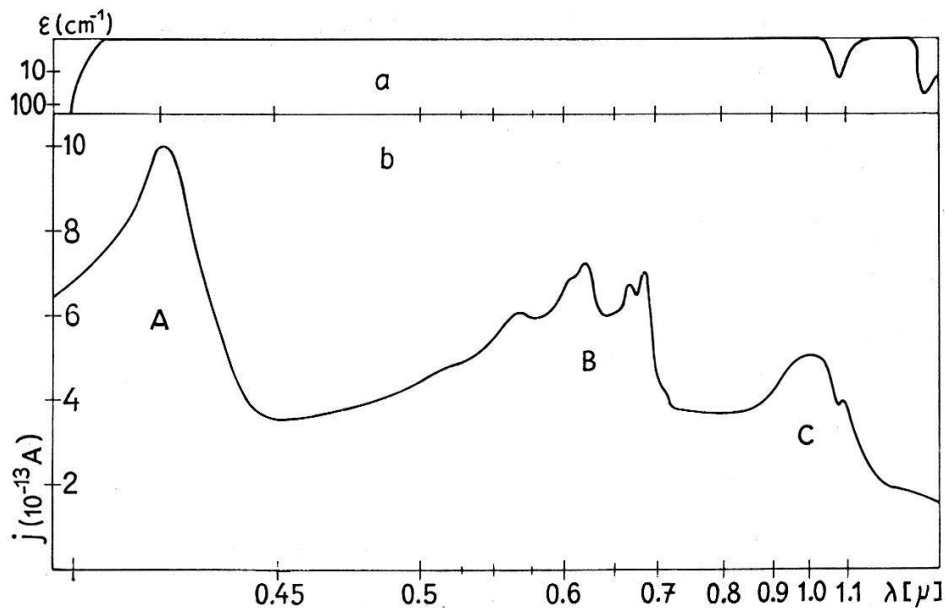
Der elektrische Teil der Versuchsanordnung entspricht genau dem in Kapitel 2 beschriebenen Aufbau. Der Kristall ist jetzt jedoch in einem Littrow-Monochromator montiert, der die Verwendung von Glas- und NaCl-Prismen zulässt. Als Lichtquelle dient eine *W*-Lampe. Die auf den Kristall fallende Licht-Intensität ist abhängig von der Wellenlänge. Sie ist bei $1,4 \mu$ maximal und nimmt zu kürzeren Wellenlängen hin ab, bei $0,5 \mu$ ist sie etwa auf den hundertsten Teil abgesunken. Diese Untersuchungen wurden teilweise an Kristallen ausgeführt, die schon zur Messung des Dunkelstromes Verwendung fanden, so dass ein direkter Vergleich beider Resultate möglich ist.

32 Ergebnisse

Das Spektrum des raumladungsbegrenzten Stromes. Vor jeder Messung wird zuerst während ungefähr 40 Stunden der Dunkelstrom als Funktion der Zeit registriert. Darnach wurde der Kristall mit Licht bestrahlt unter kontinuierlicher Verkleinerung der Wellenlänge, so dass der Bereich von $1,5 \mu - 0,4 \mu$ in etwa 10 h überstrichen wurde. Eine Beeinflussung des Spektrums durch die zeitliche Veränderung des Dunkelstromes ist so ausgeschlossen, da dieser nach 40 h nur noch etwa um $10\%/10 \text{ h}$ abnimmt (vergleiche Figur 3). Wird der Wellenlängenbereich in kürzerer Zeit als etwa 6 h überstrichen, so werden einzelne Details des Spektrums verwischt*). Figur 8a zeigt ein solches Spektrum (bei Zimmertemperatur gemessen). Das Licht beeinflusst den Strom im wesentlichen in drei verschiedenen Wellenlängenbereichen:

- A in der Gegend von $0,43 \mu$
- B zwischen $0,55 \mu - 0,7 \mu$
- C bei $1,1 \mu$.

*) Wie in Abschnitt 31 erwähnt, ist die auf den Kristall auftreffende Lichtintensität wellenlängenabhängig. Das Spektrum in Figur 8a ist nicht korrigiert auf konstante Intensität.



Figur 8

a) Absorption ϵ eines 1,5 mm dicken Einkristalles (Lichteinfall senkrecht zur ab -Ebene); b) Wellenlängenabhängigkeit des Stromes bei 20°C (die Lichtintensität ist bei 0,5 μ etwa 100mal schwächer als bei 1,4 μ)

Ein Vergleich mit dem Absorptionsspektrum eines 1,5 mm dicken Kristalls (Figur 8b) zeigt, dass sich die kleine Stromsenke bei 1,17 μ auf eine IR-Absorptionslinie zurückführen lässt.

Das Liniensystem B entspricht genau den einzelnen Vibrationstermen des ersten angeregten Triplett-Zustandes (vergleiche Abschnitt 13). Da der Absorptionskoeffizient in diesem Gebiet nur etwa 10^{-4} cm^{-1} beträgt, kann das Spektrum dieses Überganges nicht direkt optisch gemessen werden. AVAKIAN et al.⁵⁰⁾ konnten es jedoch indirekt ermitteln, indem sie die Singlett-Fluoreszenz als Funktion der eingestrahnten (Triplet-)Wellenlängen untersuchten. Das auf diese Weise gemessene Vibrationspektrum stimmt gut mit dem Liniensystem B überein.

Die Linie A unseres Spektrums liegt an der Kante des ersten Singlettabsorptionsgebietes. Eine Vibrationsstruktur des Singlettzustandes können wir im Gebiet A jedoch nicht erkennen, was zu erwarten ist, da wir Volumeneffekte messen. Denn während das Licht im Gebiet B (Absorptionskoeffizient 10^{-4} cm^{-1}) den ganzen Kristall praktisch ungeschwächt durchdringt, ist die Absorption hier so stark (zirka 10^4 cm^{-1}), dass die Lichteindringtiefe nur noch etwa 1 μ beträgt und somit die Raumladung im Kristallinnern nicht mehr beeinflusst wird. Lediglich im Gebiet der Absorptionskante ist diese Eindringtiefe noch genügend gross, um einen Stromanstieg zu erzeugen.

Die Linien A und B beruhen also auf der Anregung von Excitonen im Kristall. Ein raumladungsbegrenzter Strom kann jedoch nur vergrößert werden durch eine Verminderung der in den Traps festgehaltenen ortsfesten Raumladung. Da dabei die totale Raumladung konstant bleibt, muss dann die Dichte der freien Ladungsträger zunehmen. (Eine eventuelle Erzeugung von zusätzlichen Ladungsträgern an den Kontakten durch das Licht ist wirkungslos, da injizierende Kontakte ohnehin schon Löcher im Überschuss liefern). Im Gebiet C ist der Mechanismus dieser Raumladungsveränderung evident, da Molekülzustände entsprechender Energie nicht existieren: das einfallende Licht aktiviert Löcher ins Valenzband, welche während der vorange-

gangenen Dunkelstromperiode in Traps eingefangen worden sind. In den Gebieten *A* und *B* muss jedoch nach dem oben Gesagten diese Aktivierung auf dem Umweg über Excitonbildung zustande kommen. Vorschläge zur Kinetik dieser Vorgänge sollen im Abschnitt 33 gemacht werden.

Spektrum des Sperrstromes. Um auch experimentell zu testen, dass der Stromanstieg auf der Veränderung der festen Raumladung beruht und nicht auch auf Ladungsträgerproduktion im Inneren des Kristalls oder an den Kontakten, wurde der optisch erzeugte Strom in einem Kristall mit sperrenden Kontakten betrachtet. (Dabei wurden auch diese vom Licht getroffen.) Der Strom ist jetzt bei gleicher Spannung um den Faktor 10^4 kleiner als oben. Daraus folgt, dass in den vorangehenden Versuchen die photoelektrische Ladungsträgerproduktion vernachlässigt werden kann. Da die Traps vor der Lichtbestrahlung nicht aufgefüllt worden sind, tritt ein Stromanstieg bei *C* wie erwartet gar nicht auf. *A* hingegen erscheint verschoben und in verschiedene Linien aufgespalten, die mit der Vibrationsstruktur des Singlettzustandes übereinstimmen. Dies wurde schon früher bei Photoleitung in Kristallen mit sperrenden Kontakten beobachtet⁵¹). Die Ursache dieses Stromes muss deshalb in der Produktion von Ladungsträgern an der Oberfläche liegen.

Intensitätsabhängigkeit des Stromes. Um zu untersuchen, welche Arten von Traps aktiviert werden, bestrahlten wir einen Kristall mit injizierenden Kontakten nach 40 h Dunkelstrommessung mit Licht konstanter Wellenlänge. Nach einem Anstieg während 0,5 h stellt sich ein fast konstanter Strom ein, der langsam abnimmt, jedoch viel schwächer als der Dunkelstrom vor der Bestrahlung. Nach weiteren 10 h wird das Licht wieder ausgeschaltet und der zeitliche Stromabfall gemessen. Es zeigt sich, dass dieser Abfall in allen drei Gebieten *A*, *B* und *C* gleich ist wie der Abfall des Dunkelstromes in den ersten 3 h nach Anlegen der Spannung. Das deutet darauf hin, dass in allen drei Fällen die exponentiellen Traps aktiviert werden, welche auch für den raschen Dunkelstromabfall in den ersten 3 h verantwortlich sind (vergleiche Abschnitt 26).

Die Abhängigkeit des Stromes von der Lichtintensität war in allen drei Gebieten gleich. Sie kann beschrieben werden durch $j \propto S^x$ wobei *S* die Lichtintensität bedeutet und *x* zwischen 0,45 und 0,55 liegt. Die Reproduzierbarkeit von *x* ist jedoch nicht besser als 10%.

Messungen des Stromes als Funktion der Temperatur T bei konstanter Lichtintensität *S* lassen eine quantitative Analyse infolge grosser Messfehler noch nicht zu. (Die Temperaturänderungen müssen genügend rasch eingestellt werden können, um eine Verfälschung des Resultats durch den zeitlichen Stromabfall zu verhindern.) Nach unseren bisherigen Messungen kann das Stromverhalten zwischen 20 und 70°C innerhalb unserer Messgenauigkeit sowohl mit $j \propto \exp(A(S) T)$ wie auch mit $j \propto \exp(-E(S)/k T)$ beschrieben werden (*E*, *A* Konstanten). Sicher ist jedoch, dass *E* resp. *A* mit zunehmender Intensität *S* abnehmen.

33 Kinetik

Im vorangehenden Abschnitt haben wir gezeigt, dass die Linien *A* und *B* bei $0,65 \mu$ und $0,45 \mu$ primär auf die Anregung von Excitonzuständen zurückzuführen sind, während der Anstieg *C* (bei $1,1 \mu$) auf der direkten Aktivierung von Traps beruht. Vom Licht erzeugte Excitonen können im Kristall wandern, wobei der grösste Teil

von ihnen entweder strahlungslos oder unter Aussendung von Fluoreszenz-Licht zerfällt. Einige werden jedoch in die Nähe eines getrapten Ladungsträgers geraten, wobei sie ihre Energie teilweise an diesen abgeben können und zerfallen. Solche Aktivierungsprozesse sind eingehend von IGUCHI⁵⁹⁾ untersucht worden.

Es ist weiter bekannt⁵⁰⁾, dass Singlett- und Triplet-Excitonen ineinander übergehen können. Singlett-Excitonen können strahlungslos in Triplet-Excitonen übergehen, umgekehrt können zwei Triplet-Excitonen ein Singlett-Exciton erzeugen. Die Übergangswahrscheinlichkeiten haben AVAKIAN et al.⁵⁰⁾ und HALL et al.⁵⁸⁾ gemessen. Die Frage, durch welche Arten von Excitonen die Ladungsträger aktiviert werden (in beiden Bereichen *A* und *B* entstehen beide Excitonarten) kann jedoch durch unsere Messungen nicht eindeutig beantwortet werden.

Es interessiert uns ferner, aus welcher Art von Traps die Löcher (direkt oder indirekt) aktiviert werden. Die Kinetik dieses Prozesses muss folgende Punkte erklären können:

1. $j \propto S^x$ $0,45 < x < 0,55$.
2. Die Stromzunahme mit der Temperatur *T* wird bei steigender Lichtintensität *S* weniger steil (vergleiche Abschnitt 32).
3. Der Strom bei konstantem *S* ist zeitlich nicht konstant, sondern nimmt langsam mit der Zeit ab.

Wir haben früher versucht⁵²⁾, die Aktivierung der tiefen Traps für die Linien *A* und *B*, die exponentiellen für *C* verantwortlich zu machen. Es zeigte sich jedoch später, dass sich auf diese Weise nur der zweite der drei oben genannten Punkte erklären lässt. Eine Erklärung aller drei Punkte ist hingegen möglich unter der Annahme, dass nur Löcher aus den exponentiellen Traps aktiviert werden, was auch durch die Messungen des Stromverhaltens nach Abschalten des Lichtes nahegelegt wird (Abschnitt 32). Für die Rechnung sei wieder angenommen, dass der Einfangsquerschnitt $\sigma(E)$ wie auch die Aktivierungswahrscheinlichkeit *C* der Löcher durch das Licht (respektive durch Excitonen) unabhängig von *E* sind.

Zur Berechnung des Stromes betrachten wir den quasistationären Zustand, der sich einstellt, wenn die Zahl der optisch und thermisch aktivierten Ladungsträger gleich der durch die exponentiellen Traps eingefangenen ist:

$$H(E) f(E) \{c S + N_0 v_{th} \sigma e^{-E/kT}\} = H(E) (1 - f(E)) p v_{th} \sigma. \quad (3)$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit $f(E)$ ist eine Funktion von *S*. Für $S = 0$ ist sie eine Fermiverteilung $f_0(E)$.

Es soll ferner die totale Raumladung q_R konstant bleiben:

$$p + \int_0^\infty H(E) f(E) dE = p_0 + \int_0^\infty H(E) f_0(E) dE = q_R, \quad (4)$$

wobei $q_R = p_0 + \bar{p}_0$ wenn $S = 0$ ist.

Einsetzen von (3) in (4) liefert:

$$p + \frac{p H_0 k T}{N_0} x^{(l-1)/l} \int_0^x \frac{z^{-(l+1)/l}}{1+z} dz = q_R, \quad x = \frac{N_0 v_{th} \sigma}{c S + p v} \quad (5)$$

Weil der Integrand nicht stark von l abhängt und $x \gg 1$ ist, setzen wir es näherungsweise gleich π (was exakt richtig wäre für $x = \infty$ und $l = 2$). Man erhält dann:

$$\phi = S^{l-1/l} \left(\frac{N_0 q_R}{\pi H_0 k T} \right) \left(\frac{c}{N_0 v_{th} \sigma} \right)^{(l-1)/l}, \quad (6)$$

oder so geschrieben, dass die Temperaturabhängigkeit gut erkennbar ist:

$$\phi = \frac{N_0 q_R}{H_0 \pi k T} \exp \left\{ \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right) \ln \frac{N_0 v_{th} \sigma}{c S} \right\} \alpha e^{AT}, \quad A = \frac{1}{T_c} \ln \frac{N_0 v \sigma}{c S}, \quad (7)$$

für grosse Intensitäten ($c S \gg \phi v_{th} \sigma$).

Der Strom $j \propto \phi$ ist proportional $\exp(A T)$. Aus (7) ist ersichtlich, dass A mit zunehmendem S abnimmt, was den Messungen entspricht. Für $l = 2,2$ wird $j \propto S^{0,54}$, in Übereinstimmung mit unseren Messungen.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass diese Rechnung die Intensitätsabhängigkeit des Stromes richtig, die Temperaturabhängigkeit in groben Zügen erklärt, was in Anbetracht der gemachten Näherungen ($c S \gg \phi v_{th} \sigma$, c unabhängig von E) als befriedigend gelten kann.

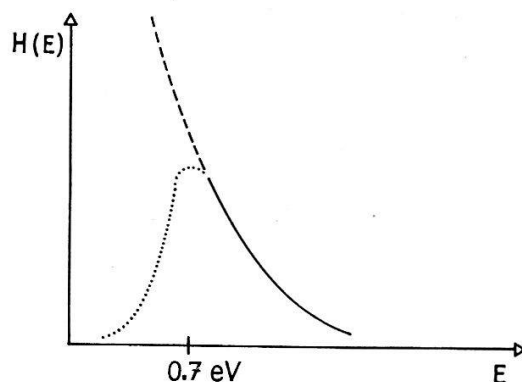
4. Diskussion

Unsere Messungen des raumladungsbegrenzten Stromes in Anthrazen lassen sich somit alle mit Hilfe eines Trapmodelles, bestehend aus zwei Arten von Traps, erklären. Es soll im folgenden kurz die Frage diskutiert werden, welche physikalische Bedeutung diesem Modell zukommt. Auch bei relativ grossen Strömen werden nur die wenigsten der für das Modell angenommenen exponentiellen Traps aufgefüllt (vergleiche Abschnitt 26). Die Quasifermienergie E_f , von welcher an alle Traps mit Löchern besetzt sind, ist in guter Näherung durch die Aktivierungsenergie gegeben¹⁸⁾. Sie war bei unseren Versuchen immer grösser als 0,8 eV. Zur Erklärung des Stromverhaltens lässt sich daher auch eine andere Trapverteilung heranziehen, sofern sie von 0,8 eV an mit einer exponentiellen Verteilung gut angenähert werden kann. Es ist dabei zu beachten, dass der Abfall der Trapdichte mit E gemäss

$$H(E) \propto \exp \left(- \frac{E}{k T_c} \right)$$

sehr steil ist. H muss in unseren Kristallen in einem Intervall von etwa 0,06 eV auf den e -ten Teil abfallen. Eine Dichteverteilung gemäss Figur 9 würde zum Beispiel dasselbe Stromverhalten ergeben wie die exakte exponentielle Verteilung. Bei andern Messungen (zum Beispiel Glow-Kurven und ähnliche) könnte eine solche $H(E)$ -Funktion ein diskretes Trapniveau vortäuschen. Untersuchungen der Glow-Kurve von KOKADO et al.⁵³⁾ und BREE et al.⁵⁴⁾ ergaben ein diskretes Trapniveau bei etwa 0,7 eV, welches vielleicht mit einer Verteilung nach Figur 9 erklärt werden könnte. Messungen der Aktivierungsenergie als Funktion des Stromes sind in Vorbereitung und sollen Aufschluss über die Genauigkeit geben, mit der die erwähnte Approximation erfüllt ist.

Auffallend ist, dass die Aktivierungsenergie in unseren Untersuchungen (etwa 0,95 eV) ähnlich ist derjenigen, die METTE und PICK⁵⁵⁾ (0,82 eV), RIEHL⁵⁶⁾ (0,75 eV) und NORTHROP und SIMPSON⁵⁷⁾ (0,95 eV) an Kristallen mit sperrenden Kontakten



Figur 9

Mögliche reale Trap-Verteilung

— und - - -: exponentielle Verteilung; — und . . .: mögliche wirkliche Verteilung

erhielten. Obwohl diese Messungen ohne Schutzring, ein Teil⁵⁶⁾⁵⁷⁾ sogar an polykristallinem Material ausgeführt wurden, stimmen die Werte recht gut überein. LYONS³⁷⁾ und FOX³⁸⁾ haben, wie schon in Abschnitt 13 erwähnt, diese Aktivierungsenergie auf den Abstand eines Intrinsic-Leitungsbandes zurückgeführt, in welchem die Elektronenbeweglichkeit durch Hoppingprozesse bestimmt sein soll. Da in unseren Messungen die Ströme injiziert und raumladungsbegrenzt sind (und sicher keine Doppelinjektion vorliegt), kann die von uns gemessene Aktivierungsenergie nur durch Haftstellen bestimmt sein. Falls die Übereinstimmung unserer Aktivierungsenergie mit den genannten Messungen nicht nur zufällig ist, bedarf dieses Problem noch eingehender Untersuchungen, zumal dieses Hoppingband noch nie experimentell direkt nachgewiesen werden konnte; ebenso ist auch die Grösse der Elektronenbeweglichkeit in diesem Band unbekannt.

Der Ursprung der Haftstellen kann auf Grund unserer Messungen nicht ermittelt werden. Da die Ströme wenig vom verwendeten Anthrazen abhängen, scheint die Ursache der Traps eher in Gitterbaufehlern zu liegen, doch sind Verunreinigungen nicht auszuschliessen. Analoge Messungen wie die hier beschriebenen an dotierten Kristallen sind geplant und können darüber vielleicht Auskunft geben.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. BALDINGER, sowie Herrn PD Dr. W. CZAJA und Frl. Dr. I. GRÄNACHER danke ich für die stete Hilfsbereitschaft, die zahlreichen Diskussionen und vielen Ratschläge. Ebenso gebührt mein Dank Herrn Dr. C. VON PLANTA (Hoffmann-La Roche & Cie AG.) für die tatkräftige Hilfe. Der Schweizerische Nationalfonds hat durch seine finanzielle Unterstützung diese Arbeit ermöglicht.

Literaturverzeichnis

- 1) POCHETTINO, Acad. Lincei Rendiconti 15 (1), 355 (1906).
- 2) W. J. SIEMONS, P. E. BIERSTEDT, R. G. KEPLER, J. Chem. Phys. 39, 3523 (1906).
- 3) C. BRIEGLEB, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe* (Springer 1961), p. 240 ff.
- 4) E. MENEFEE, YOH HAN PAO, in *Organic Semiconductors* (Ed. J.J. Brophy, Macmillan 1962).
- 5) P. L. KRONICK, M. M. LABES, in *Organic Semiconductors* (Ed. J.J. Brophy, Macmillan 1962).
- 6) H. METTE, H. PICK, Z. f. Physik 134, 566 (1953).
- 7) H. AKAMATU, H. INOKUCHI, J. Chem. Phys. 18, 810 (1950).
- 8) H. PICK, W. WISSMANN, Z. f. Physik 138, 436 (1954).
- 9) D. D. ELEY, Nature 162, 819 (1948).

- 10) S. MROZOWSKI, Phys. Rev. *85*, 609 (1952).
- 11) N. RIEHL, Ann. d. Physik *20*, 93 (1957).
- 12) A. ROSE, R. W. SMITH, Phys. Rev. *97*, 1531 (1955).
- 13) A. ROSE, Phys. Rev. *97*, 1538 (1955).
- 14) R. W. SMITH, R.C.A. Rev. *20*, 69 (1959).
- 15) P. MARK, W. HELFERICH, J. Appl. Phys. *33*, 205 (1962).
- 16) R. H. BUBE, J. Appl. Phys. *33*, 1733 (1962).
- 17) M. POPE, H. KALLMANN, A. CHEN, P. GORDON, J. Chem. Phys. *36*, 2486 (1962).
- 18) W. HELFERICH, P. MARK, Z. f. Physik *171*, 527 (1963).
- 19) J. A. BORNMANN, J. Chem. Phys. *36*, 1691 (1962).
- 20) F. STÖCKMANN, in *Halbleiterprobleme VI* (Ed. W. Schottky, Vieweg 1961).
- 21) H. KALLMANN, M. POPE, J. Chem. Phys. *32*, 300 (1960).
- 22) H. KALLMANN, M. POPE, Nature *186*, 31 (1960).
- 23) H. BOROFFKA, Z. f. Physik *160*, 93 (1960).
- 24) R. G. KEPLER, in *Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids* (Wiley 1961).
- 25) R. G. KEPLER, Phys. Rev. *119*, 1226 (1960).
- 26) O. H. LEBLANC, JR., J. Chem. Phys. *33*, 626 (1960).
- 27) D. S. McCLURE, J. Chem. Phys. *19*, 670 (1951).
- 28) A. BREE, L. E. LYONS, J. Chem. Phys. *25*, 1284 (1956).
- 29) D. S. McCLURE, in *Solid State Physics 8*, 27 (1959).
- 30) J. KATZ, J. JORTNER, S. CHOI, S. RICE, J. Chem. Phys. *39*, 1897 (1963).
- 31) J. KATZ, S. RICE, S. CHOI, J. JORTNER, J. Chem. Phys. *39*, 1683 (1963).
- 32) DAVIDOV, *Theory of Molecular Excitons*, McGraw Hill 1962.
- 33) R. S. KNOX, *Theory of Excitons*, Academic Press 1963.
- 34) C. GARRETT in *Semiconductors* (Ed. Hannay, Reinhold 1959), p. 663.
- 35) KITAIGORODSKII, *Organic Chemical Crystallography*, p. 420 (Consultant Bureau, N.Y. 1961).
- 36) J. R. PLATT, J. Chem. Phys. *17*, 484 (1949).
- 37) L. E. LYONS, in *Physics and Chemistry of Organic Solid State* (Ed. D. Fox, Interscience 1963).
- 38) D. FOX, J. Phys. chem. Solids *8*, 439 (1959).
- 39) R. SIZMANN, Angew. Chemie *71*, 243 (1959).
- 40) F. R. LIPSETT, Can. J. Phys. *35*, 284 (1957).
- 41) P. MARK, Z. f. Natf. *16a*, 950 (1961).
- 42) W. HELFERICH, P. MARK, Z. f. Physik *166*, 370 (1962).
- 43) A. SMAKULA, *Einkristalle* (Springer 1962).
- 44) I. GRÄNACHER (Solid State Com. *2*, 365 (1964)
- 45) F. R. LIPSETT, J. Chem. Phys. *26*, 1444 (1957).
- 46) J. NAKADA, H. KAIYOH, J. Phys. Soc. Jap. *17*, 93 (1962).
- 47) In: D. C. HOESTEREY, G. M. LETSON, J. Phys. Chem. Solids *24*, 1609 (1963).
- 48) J. ADOLPH, E. BALDINGER, W. CZAJA, I. GRÄNACHER, Phys. Letters *6*, 137 (1963).
- 49) R. H. BUBE, *Photoconductivity of Solids*, p. 61 (Wiley 1960).
- 50) P. AVAKIAN, E. ABRAMSON, R. G. KEPLER, J. C. CARRIS, J. Chem. Phys. *39*, 1127 (1963).
- 51) J. W. STEKETEE, J. DE JONGE, Philips Res. Report *17*, 363 (1962).
- 52) J. ADOLPH, E. BALDINGER, I. GRÄNACHER, Phys. Letters *8*, 224 (1964).
- 53) H. KAKADO, W. G. SCHNEIDER, J. Chem. Phys. *40*, 2937 (1964).
- 54) A. BREE, R. A. KIDD, J. Chem. Phys. *40*, 1775 (1964).
- 55) H. METTE, H. PICK, Z. f. Physik *134*, 566 (1953).
- 56) N. RIEHL, Zhur. Fiz. Khim. *6*, 959 (1955).
- 57) D. C. NORTHROP, O. SIMPSON, Proc. Roy. Soc. London *A 234*, 124 (1956).
- 58) J. L. HALL, D. A. JENNINGS, R. M. McCLINOCK, Phys. Rev. Let. *11*, 364 (1963).
- 59) K. IGUCHI, Le Journal de Physique *24*, 367 (1963).