

## Photohalbleiter\*

Von Dr. W. BAUMGARTNER

AfiF, Institut für technische Physik, ETH

Die nachfolgenden Ausführungen beabsichtigen, die physikalischen Grundlagen einer Anwendung von Photohalbleitern zu diskutieren. Es soll eine einfache Systematik jener Tatsachen herausgeschält werden, die in der Praxis wesentlich sind und beachtet werden müssen.

Photohalbleiter sind Stoffe, in denen bei Belichtung mit Röntgenstrahlen, Ultraviolett, sichtbarem Licht oder Infrarot Träger elektrischer Ladung beweglich gemacht werden. Ladungsträger können etwa Elektronen sein; das «Beweglichmachen» bedeutet, daß bei Anlegen eines elektrischen Feldes an den Photohalbleiter ein Strom fließt, sobald Licht auftritt. Fließt ein solcher bereits im Dunkeln bei Anlegen des Feldes – der sogenannte Dunkelstrom –, so werden wir infolge der zusätzlichen, durch Belichtung mobilisierten Träger mindestens eine Vergrößerung des Stromes feststellen. Diese Vergrößerung ist, solange die Elektronen im Innern des Photohalbleiters verbleiben (innerer lichtelektrischer Effekt), im allgemeinen proportional dem angelegten Feld.

Ist nun die Dichte beweglicher Elektronen im Dunkeln viel größer als jede durch praktikable Belichtung hervorgerufene Dichteänderung, so wird ein Unterschied zwischen Strom bei Lichteinfall und bei Dunkelheit nicht mehr feststellbar sein. Extrem ist das bei Metallen der Fall, für die man keinen inneren Photoeffekt kennt. Daß aber doch Ablöseprozesse von Elektronen durch Absorption von Lichtquanten in Metallen auftreten, zeigt deren äußerer Photoeffekt, d. h. die bei Belichtung auftretende Emission von Elektronen aus der Oberfläche ins Vakuum oder Luft.

Der Dunkelstrom des Photohalbleiters und damit dessen Dunkelleitfähigkeit dürfen also nicht zu groß sein ( $= 1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Eine wesentliche Bedingung zur praktischen Brauchbarkeit eines Stoffes als lichtelektrischen Detektor (im Gegensatz zum thermoelektrischen Thermoelement) ist also im Titel dieser Arbeit enthalten.

Eine weitere notwendige Voraussetzung erhellt aus folgender Überlegung: Trifft ein Lichtquant auf ein einzelnes Atom in einem Gas, so kann es bei geeigneter Wellenlänge dieses Atom anregen oder sogar ionisieren. Das in letzterem Fall freigemachte Elektron wird umhervagabundieren, bis es wieder vom gleichen oder von anderen Ionen eingefangen wird. Im Festkörper herrschen ähnliche Verhältnisse. Wir haben eine Anregung oder, wie der *terminus technicus* lautet, Erzeugung von Exzitonen, und eine Ionisation, d. h. Abspaltung von Elektronen von den Atomen des Festkörperverbandes. Auf jeden Fall wird Licht bei solchen Prozessen mehr

oder weniger stark im Festkörper absorbiert, auf sichtbares Licht speziell angewandt: Er ist in Durchsicht gegen weißes Licht farbige. Es gilt also der Satz: Ein nicht absorbierender Stoff zeigt keinen Photoeffekt. Weiter wird mit zunehmender Stärke der Absorption die Zahl der pro  $\text{cm}^3$  beweglich gemachten Ladungsträger größer, d. h. der Photoeffekt ausgeprägter werden. Am besten wären also Stoffe, die für die zu beobachtende Wellenlänge größtmögliche Absorption zeigen, z. B. für Blaulichtmessung in einer Schicht von  $1 \mu$  Dicke schon alle Energie eines Blaulichtbündels absorbieren.

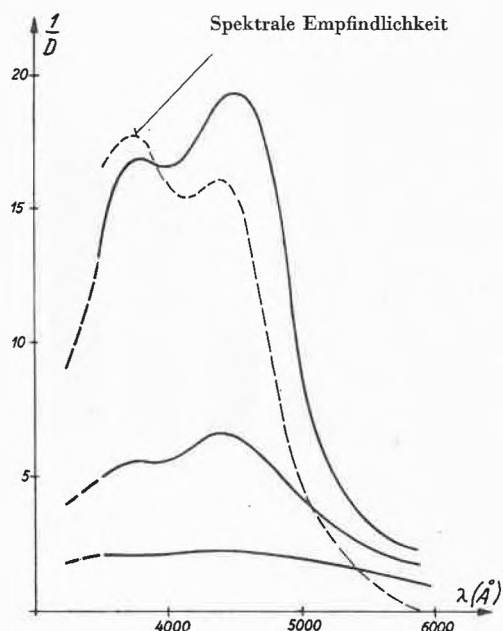


Abb. 1. Zusammenhang von Absorption und spektraler Empfindlichkeit bei Li-Sb-Photoschichten

In Wirklichkeit sind die Verhältnisse etwas komplizierter. Abb. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen Ab-

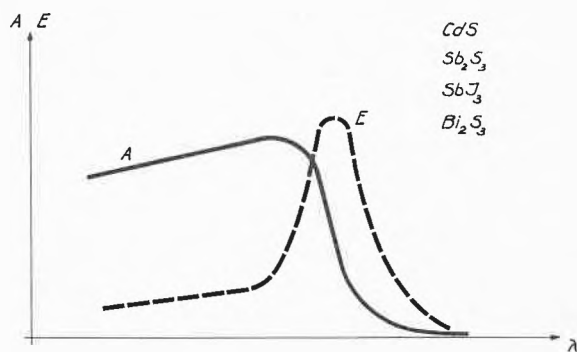


Abb. 2. Zusammenhang von Absorption und spektraler Empfindlichkeit beim inneren Photoeffekt von CdS u. a. A Absorption, E Empfindlichkeit

\* Vorgetragen an der Tagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes vom 3. November 1956 in Zug.

sorption und spektraler Empfindlichkeit des äußeren Photoeffektes bei Schichten aus einer Verbindung von

ist die Existenz von Elektronen- und Löcherleitung etwa beim amorphen Selen feststellbar.

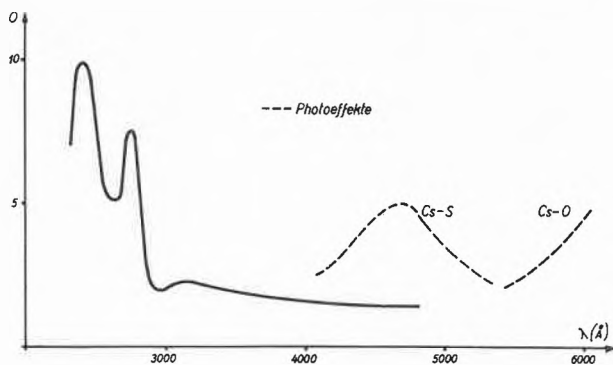


Abb. 3. Zusammenhang von Absorption und spektraler Empfindlichkeit bei Cs-O- und Cs-S-Schichten. O Opazität

Lithium und Antimon. Bis in Einzelheiten zeichnet sich der parallele Verlauf in Funktion der Lichtwellenlänge ab.

Abb. 2 gibt die Verhältnisse für den innern Photoeffekt bei Kadmiumsulfid, Antimonsulfid und vielen andern Stoffen. Wohl laufen hier Absorption und Photoeffekt bei größeren Wellenlängen parallel, im Gebiet starker Absorption durch das Grundgitter sinkt letzterer aber wieder ab\*. Man hat also ein Maximum der Empfindlichkeit im steilen Abfall des Absorptionsspektrums.

Abb. 3 zeigt die Sachlage für eine Cäsium-Oxydschicht mit ihrem bekannten äußern Photoeffekt. Das Fehlen eines Zusammenhanges zwischen Absorption und Photoeffekt ist nur scheinbar; der Photoeffekt des Maximums bei 8000 Å ist eine Folge von lokal verteilten Störstellen des Cäsium-Oxydgitters, deren schwache Absorption in dünnen Schichten natürlich nicht feststellbar ist.

Aus der Existenz einer Absorptionsbande resultiert aber nicht durchwegs eine Photoleitfähigkeit. Es werden z. B. bloß Exzitonen erzeugt, die mit keinem Ladungstransport verbunden sind. Oder es kann wohl eine Ablösung der Elektronen auftreten, aber die Beweglichkeit der Elektronen ist nur gering. Besonders glasige oder mikrokristalline Strukturen mit ihrem unregelmäßigen Kristallgitter und vielen Korngrenzen sind hinderlich; Ausnahmen gibt es, z. B. amorphes Selen.

Als Ladungsträger wurden bis jetzt nur die Elektronen erwähnt. In Wirklichkeit sind aber auch die von den abionisierten Elektronen zurückgelassenen Lücken an den Atomrümpfen beweglich, weil infolge Tunneleffekt ein Abtausch der Elektronenlücken (der sogenannten Löcher) und Elektronen zwischen zwei benachbarten Atomen möglich ist (Abb. 4). Mit durch Licht induzierter Elektronenleitung ist also eine mehr oder weniger deutliche Löcherleitung verbunden. Vielfach sind die Elektronen beweglicher als die Löcher. Sehr schön

\* Infolge der entgegenwirkenden Rekombination von Elektronen und Ionen.

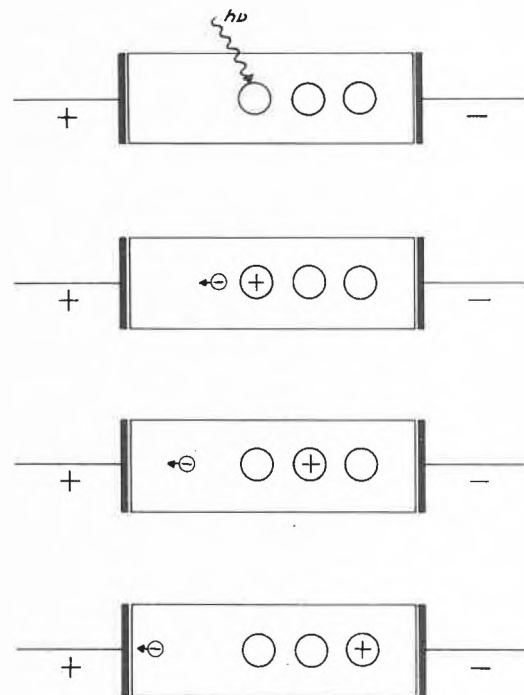


Abb. 4. Elektron und Loch im elektrischen Feld

Ein wichtiger Begriff in Theorie und Praxis der Photohalbleiter ist die Quantenausbeute  $\eta$ . Sie gibt an, wie viel Elektronen pro einfallendes Lichtquant durch den Querschnitt des Photohalbleiters fließen. Zu ihrer Bestimmung betrachten wir folgende einfache Anordnung:

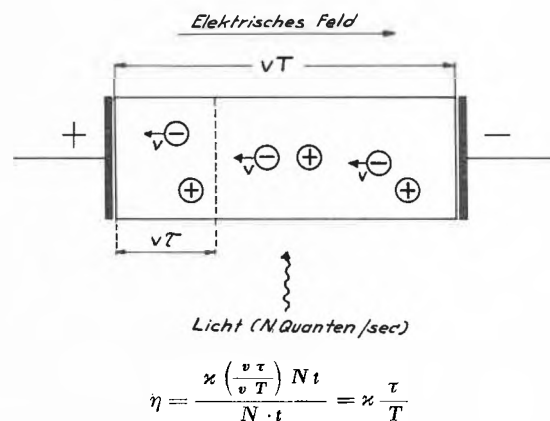


Abb. 5. Quantenausbeute  $\tau$  und Lebensdauer  $\eta$

Auf den belichteten Photohalbleiter fallen pro Sekunde  $N$  Lichtquanten. Von ihnen wird der Bruchteil  $\kappa N$  zur Abtrennung von  $\kappa N$  Elektronen von ihren Atomrümpfen, also zur Produktion von  $\kappa N$  beweglichen Elektronen und  $\kappa N$  Löchern führen. Die Löcher seien unbeweglich. Während ihrer Lebensdauer  $\tau$  wandern die

\* Also bis zur Rekombination der Elektronen mit den Atomrümpfen oder Löchern!

Elektronen um die Strecke  $v\tau$  entgegen dem elektrischen Felde. Durch die Anode laufen alle diejenigen Elektronen, die im Photohalbleiterabschnitt der Länge  $v\tau$  entstehen. Das sind während der Zeit  $t$

$$\frac{v\tau}{L} \approx Nt$$

Elektronen, wobei  $L$  = Gesamtlänge des Photohalbleiters.

Da während der Zeit  $t$   $Nt$  Quanten auftreffen, so folgt

$$\eta = \frac{\frac{v\tau}{L} \approx Nt}{Nt} \approx \frac{v\tau}{L} \approx \frac{\tau}{T}$$

$T$  = Laufzeit eines Elektrons für die Länge  $L$  des Photohalbleiters.

Für eine große Quantenausbeute  $\eta$  ist also große Lebensdauer  $\tau$  nötig. Eine einfache Überlegung deckt aber folgende Schwierigkeit auf: Schaltet man das Licht ein, so wird die Konzentration der beweglichen Elektronen zunehmen, bis die zuerst mobilisierten nach Ablauf der Zeit  $\tau$  wieder rekombinieren. Erst dann ist Gleichgewicht zwischen Produktion und Rekombination erreicht. Der Photostrom braucht also die Zeit  $\tau$ , um seinen stationären Wert zu erreichen. Analoges gilt nach Abschalten des Lichtes. Große Lebensdauer führt also auf große Trägheit des Photostromes, was natürlich bei Registrierung schnell verlaufender Vorgänge hinderlich ist.

Es ist relativ leicht, Photohalbleiter mit angemessener Empfindlichkeit herzustellen. Aber nur wenige und mit Hilfe einer kniffligen Präparationstechnik hergestellte Materialien zeigen eine Abklingzeit des Photostromes  $< 1$  msec. Noch schlimmer ist, daß aus großer Trägheit nicht auf große Empfindlichkeit geschlossen werden darf. Die abgespaltenen Elektronen können nämlich in metastabilen Energieniveaus des Festkörpers, den sogenannten Haftstellen oder Traps, über eine Zeit  $\tau_{\text{haft}}$  festgehalten werden. Die Dauer  $\tau_{\text{total}}$  der Trennung von Elektron und Loch ist also

$$\tau_{\text{total}} = \tau_{\text{haft}} + \tau_{\text{mobil}}$$

Während den  $\tau_{\text{haft}}$  Sekunden ist das Elektron unbeweglich, nur während  $\tau_{\text{mobil}}$  Sekunden trägt es zum Stromtransport bei. Für die An- und Abklingzeiten ist aber, wie leicht ersichtlich,  $\tau_{\text{total}}$  maßgebend.

Die Haftstellen sind auch verantwortlich für all die Eigentümlichkeiten, die man beim Studium der Photohalbleiter in fast unabsehbarer Fülle antrifft. Erwähnt sei etwa der Zusammenhang zwischen Belichtungsintensität und Photostrom (Abb. 6). Die geknickte Kurvenform erscheint als Folge von Haftstellen\*. Auch der Einfluß von Infrarotlicht gemäß Abb. 7 ist öfters ihnen zuzuschreiben. Eine Belichtung mit Infrarot allein braucht dabei gar keinen Photoeffekt zu geben.

\* Der Knick liegt bei gereinigtem Material, wie der strichlierte Linienzug andeutet, bei kleineren Belichtungsintensitäten.

Praktisch werden die durch Licht abgelösten Ladungsträger immer durch Anlegen einer äußeren Spannung (z. B. Batterie) in Bewegung gesetzt und als Strom oder als Spannung über einem üblichen Widerstand gemessen. Einen Ausnahmefall bilden die sogenannten Photoelemente oder Sperrschichtphotozellen. Über ihr Wesen gibt Abb. 8 Auskunft.

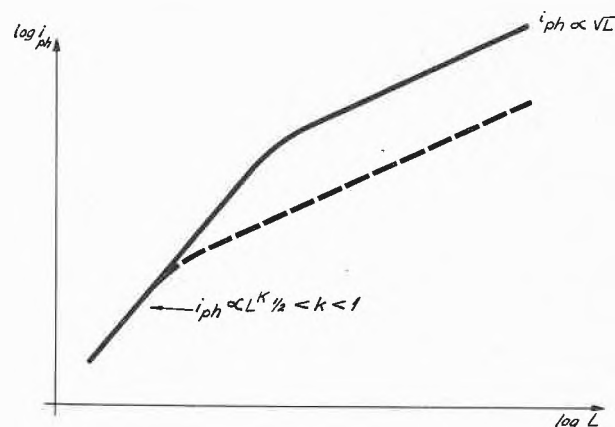


Abb. 6. Abhängigkeit des Photostromes  $i_{ph}$  von der Belichtung  $L$

Zwei Materialien  $A$  und  $B$  mit verschiedener Konzentration an beweglichen Elektronen werden zur Berührung gebracht. Der steile Konzentrationsgradient führt zu einem ausgleichendem Diffusionsstrom. Die zurückbleibenden positiven Ionen in  $B$  und die neu zugewanderten Elektronen in  $A$  führen zu einer positiven bzw. negativen Raumladung und damit zu einem elektrischen Feld, das die Elektronen entgegen dem Diffusionsstrom von  $A$  nach  $B$  treibt. Im Dunkeln herrscht Gleichgewicht zwischen Feld- und Diffusionsstrom. Fallen dagegen Lichtquanten ein, so führt der Feldeinfluß zur Ausbildung eines zusätzlichen, nicht durch Diffusion kompensierten Stromes  $i_{ph}$ , der außerhalb mit einem Galvanometer gemessen werden kann. Das älteste Beispiel, Selen, ist auch heute noch sehr gebräuchlich. Die Quantenausbeute ist bis 30%, die Trägheit je nach Fabrikat  $10^{-2}$  bis  $10^0$  Sekunden. Eine moderne Form stellt die Solarbatterie dar (Silicium-Sperrschichtzelle).

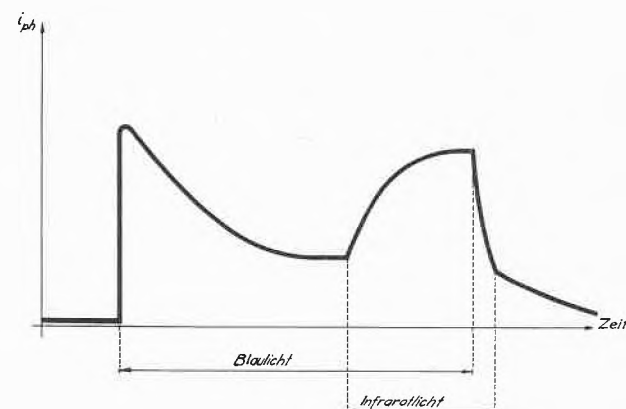
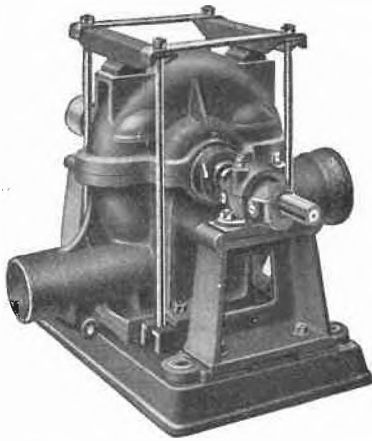


Abb. 7. Einfluß von Infrarotlicht auf den Photostrom des inneren Photoeffektes

# Steinzeug Embrach



Steinzeug-Ventilator

*garantiert säurebeständig*

## **Chemisches Steinzeug**

für stärkste chemische Beanspruchung

## **Embrachit**

garantiert temperaturwechselbeständig  
bis 100 °C.

## **Thermosil**

von hoher Wärmeleitfähigkeit

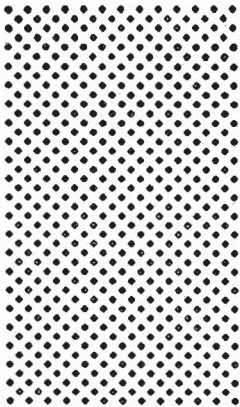
## **Porzellan und Embrilit**

für Elektro-Isolierkörper mit hoher  
elektrischer und mechanischer Festigkeit

## **Kanalisationssteinzeug**

für Baugewerbe und Landwirtschaft

**Steinzeugfabrik Embrach AG., Embrach**  
(Zürich)



## Reagenzien *Merck*

- rein
- zuverlässig
- immer aktuell
- zweckmäßig  
in der Aufmachung



Vertretung für die Schweiz  
**Oscar Brandenberger, Zürich 5,**  
Limmatplatz 7, Telephon 42 46 33

*E. Merck*  
DARMSTADT



Bedeutend bessere Rührwirkung mit dem ellipsenförmigen Rhema-Intensivrührkolben 1000 cc.

Martin Jaeger      Vézenaz/GE      Tel. 022 / 8 25 44  
 Depot Basel      Tel. 061 / 32 80 59

## „Boy“ LABORSTÄNDER

Zum exakten Unterstützen von Apparaturen jeglicher Art. Verhindert Bruch von Glasverbindungen. Ideal als Unterlage für Oelbäder, Heizplatten, elektr. Instrumente, Dewargefäße und vieles andere mehr.

**Typ 10**  
 12 x 14 cm Fr. 60.-

**Typ 10 a (verstärkt)**  
 12 x 14 cm mit  
 1 Zusatzrolle Fr. 96.-  
 20 x 20 cm Fr. 96.-

**Zusatzplatte 10 a**  
 20 x 20 cm Fr. 13.-

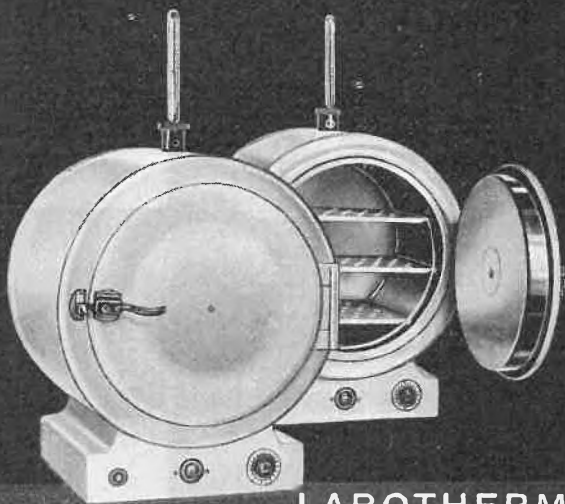
**Typ 20**  
 40 x 40 cm a/Anfrage  
 Mengenrabatte ab 4 Stück



**RUDOLF GRAUER AG. Degersheim/SG**

Telefon 071 / 5 44 07

## SAUTER



### LABOTHERM

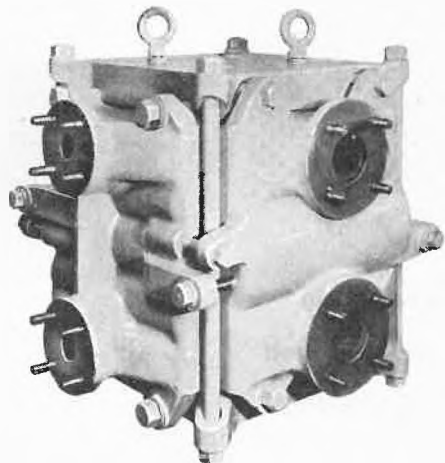
Wärmeschranke  
 Brutschränke

für Laboratorien  
 mit Regler für genaue  
 Temperaturhaltung

Fr. Sauter A.G. Fabrik elektr. Apparate, Basel

## POWELL-DUFFRYN

Wärmeaustauscher aus Delanium-Kohlenstoff sind korrosionsfest und betriebssicher. Geringe Wartungskosten.



Kleine Abmessungen. Hoher Wirkungsgrad.

Kurze Lieferfristen.

Verlangen Sie Unterlagen durch:

**ING. BUREAU A. J. WERTLI**  
**WINTERTHUR 6      Tel. (052) 6 12 41**



### Elektrische Heizmäntel aus Glasgewebe

Marke PILZ, als sichere Wärmequellen für alle Glaskolben, Trichter, Büchnernutschen, Bechergläser



Alleinvertrieb für die Schweiz:

**ERNST KELLER & CIE., BASEL**

Glas-Apparate-Fabrik - Voltastraße 102 - Tel. (061) 24 58 88



## VIBRO-MISCHER

### HOCHDRUCK-ABSCHLUSS-ORGANE

Patente Dr. ing. Hans Müller

**ohne rollende Teile**

Für Autoklaven von 1-100 Litern Inhalt, bis 400 atü Druck und 350 °C.

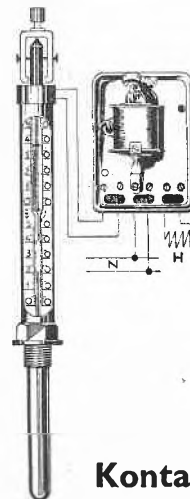
Verlangen Sie unsere Spezialprospekte

**AG FÜR CHEMIE-APPARATEBAU**

Telefon (051) 92 97 02/92 98 72

**MÄNNEDORF/ZH**

Alte Landstrasse 11



### Chemische Thermometer

aller Art:

- a) große Auswahl an Serienthermometern,
- b) individuelle Anfertigung nach Skizzen und Angaben.

### Kontakt-Thermometer

in jeder Ausführung mit Schaltrelais zur Wärme- und Kältereulierung von Lufträumen und Bädern

**J. E. GERBER & CO., ZÜRICH 5**

Abt. Thermometerfabrikation. Ausstellungsstraße 88

Telephon (051) 42 62 22

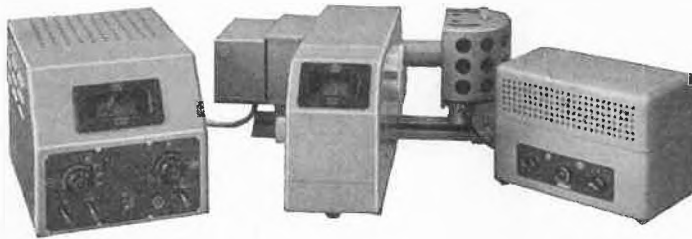
Das neue

# ZEISS

Quarz-Spektralphotometer

## PMQ II

erfüllt Ihre Wünsche!



Bitte verlangen Sie den ausführlichen Prospekt Nr. 05-657/C

Zuverlässige Beratung und Service durch eigenes Fachpersonal



Generalvertretung für die Schweiz:

Beachten Sie die Vorteile:

- **Direktanzeige** des Meßwertes (ohne Einbuße an Meßgenauigkeit), dadurch Übersicht über das Absorptionsspektrum und Zeitgewinn.
- **Vollständiger Netzbetrieb.** Keine Akkumulatorwartung; jederzeit betriebsbereit.
- **Impulslicht - Wechselstromverfahren.** Dunkelstromeinstellung fällt weg und ebenso der feuchtigkeitsempfindliche Gleichstromverstärker (keine Trocknungspatronen mehr).
- **Meßbereich:** 200-2500 m $\mu$ .
- **Höchste Empfindlichkeit** durch Sekundärelektronen-Vervielfacher 1P28 und PbS-Photo-Widerstand.
- **Einfach-Monochromator** mit Quarz- oder Glasoptik oder **Doppel-Monochromator** mit auswechselbarer Quarz- und Glasoptik nach Wunsch.
- **Mikroküvetten** mit nur 0,2 cm<sup>3</sup> Füllvolumen pro Zentimeter Schichtlänge.
- **Flammen-, Fluoreszenz-, Remissions- und Chromatogrammsätze.**

# GANZ & CO

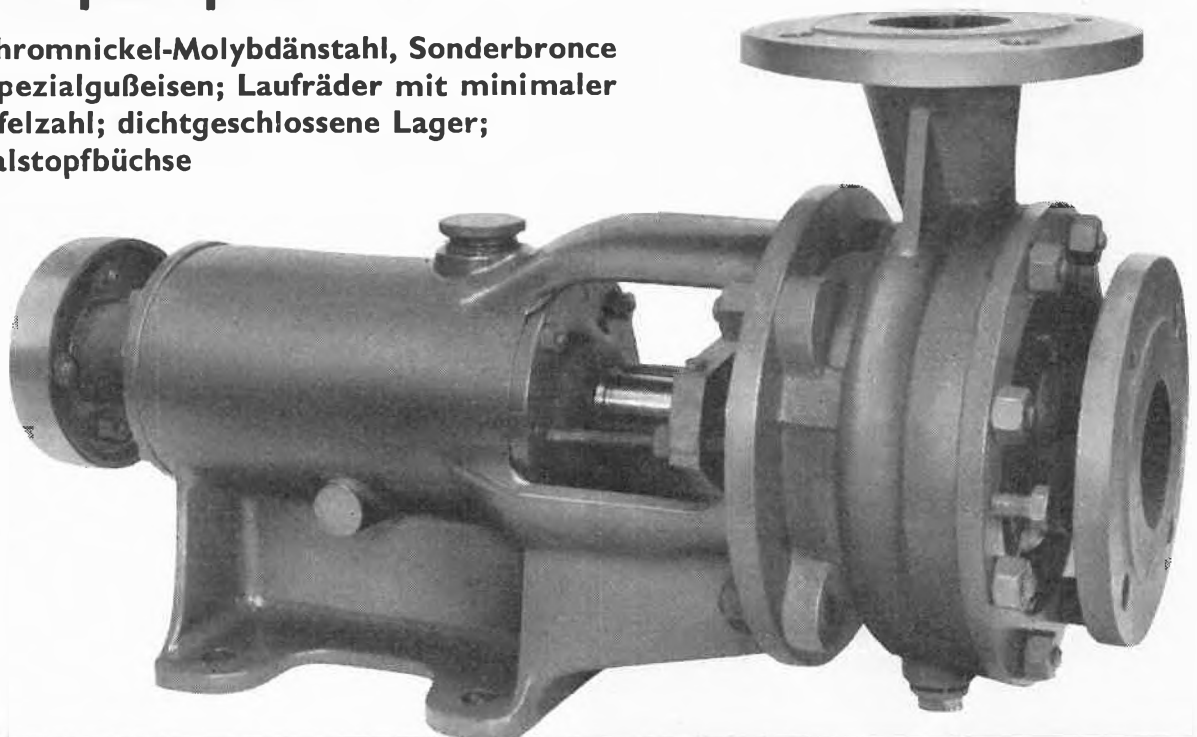
BAHNHOFSTR. 40  
TEL. (051) 23 97 73

*Zürich*

## Säurepumpen

aus Chromnickel-Molybdänstahl, Sonderbronce und Spezialgußeisen; Laufräder mit minimaler Schaufelzahl; dichtgeschlossene Lager; Spezialstopfbüchse

# SULZER



73760

GEBRÜDER SULZER, AKTIENGESELLSCHAFT, WINTERTHUR (SCHWEIZ)

Aus den bisherigen Ausführungen geht hervor, daß folgende Gesichtspunkte die Wahl einer Photoschicht für Detektorzwecke bestimmen: spektrale Empfindlichkeit, Quantenausbeute, Trägheit, Dunkelwiderstand.

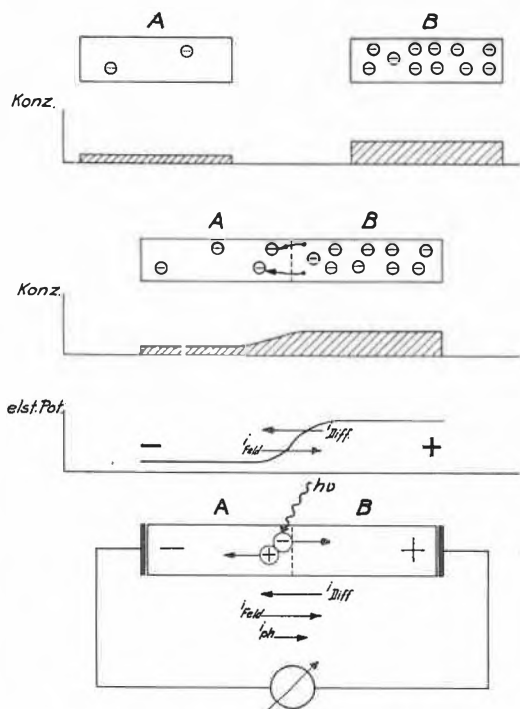


Abb. 8. Aufbau eines Photoelementes (schematisch)

Eine zusätzliche wichtige Eigenschaft ist das Verhalten gegen Temperaturänderungen, speziell für Dunkelwiderstand, Quantenausbeute und Trägheit von Infrarotempfindlichen Zellen; im allgemeinen ergibt Kühlung bei diesen größere Empfindlichkeit, größere Trägheit und erhöhten Dunkelwiderstand.

Tab. 1. Zellen mit innerem Photoeffekt

Typ	Spektralbereich	$E(A/W)$	$R_D(\Omega)$	Trägheit(sec)
CdS	4500 bis 7000 Å	0,8	$10^3$	$10^{-3}$ – $10^{-2}$
PbS	0,5 bis 2,8 $\mu$	2	$10^5$	$> 10^{-3}$
Se-Sperrschicht	4000 bis 7000 Å	0,1	$10^3$	$10^{-2}$ – $10^0$

$E(A/W)$  = Empfindlichkeit (Ampere/Watt)

$R_D(\Omega)$  = Dunkelwiderstand (in Ohm)

Als Beispiele sollen nur solche Zellenarten aufgeführt werden, die kommerziell verfügbar sind (Tab. 1). Bezüglich Infrarot sei noch notiert, daß PbSe bis 4,5  $\mu$  emp-

findlich ist bei Zimmertemperatur, bis 6,5  $\mu$  bei Temperatur der flüssigen Luft. Durch Kühlung mit flüssigem Helium sind an anderem Material Empfindlichkeiten bis zu 30  $\mu$  erreichbar, allerdings mit nur magerer Ausbeute. Für das Ultraviolett von 2000 Å an aufwärts lassen sich Selen-Sperrschichtzellen und Cadmium-Sulfid-Zellen verwenden, falls die Zellenfenster für das betreffende Licht durchlässig sind. Dasselbe gilt für Röntgenstrahlen, wo als weiterer Photohalbleiter in den sogenannten Röntgenbildverstärkern Bleioxyd auftritt.

Wird Gewicht gelegt auf lineare Abhängigkeit des Photostromes von der einfallenden Lichtmenge sowie rasche Einstellung des stationären Wertes des Photostromes, so stehen einzig die Vakuum-Photozellen mit äußerem Photoeffekt zur Verfügung. Sie sind im Gebrauch sehr einfach zu handhaben. Dazu kommt noch, daß sich die emittierten Photoströme durch Sekundärvervielfacher<sup>1</sup> verstärken lassen um Faktoren bis zu  $10^9$ . Leider erlaubt der äußere Photoeffekt nur einen Vorstoß bis 1,2  $\mu$  Wellenlänge. Man kann mit Beiziehung anderer Effekte<sup>2</sup> noch weiter gelangen, aber das krankt an manchen Mängeln und dürfte nur in ganz speziell gearteten Fällen zum Ziele führen.

Die Erforschung der Photohalbleiter ist in vollem Fluß. Von ihren vielen Problemen ist eines der schwierigsten und tiefgreifendsten die Herstellung von bezüglich Fremdstoffgehalt und Kristallstruktur definierten Präparaten. Die größten Kalamitäten bei der Entwicklung neuer Photoschichten trifft der Physiker immer, sobald er dem Chemiker, speziell dem Anorganiker, ins Handwerk pfeuschen muß, und er ist deshalb ganz Ohr, wenn ihm der Chemiker von neuen, durchschlagenden Reinigungsmethoden berichtet.

### Literatur

- P. GÖRLICH, *Lichtelektrische Zellen*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1951. Im ersten Band wird über die Grundlagen, im zweiten über die Anwendung berichtet.
- V. K. ZWORYKIN und E. G. RAMBERG, *Photoelectricity and Its Application*, Wiley, New York 1949. Behandelt hauptsächlich Zellentypen und Anwendungen.
- G. A. BOUTRY, *Les phénomènes photoélectriques*. 6 Hefte der Sammlung «Actualités scientifiques». Hermann, Paris 1936.
- G. KORTÜM, *Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie*. Eingehende Besprechung der optischen Meßmethoden des Chemikers. Springer, Berlin 1955.
- Eine moderne Zusammenfassung des Tatsachenmaterials über den inneren Photoeffekt bringt G. F. J. GARLICK im *Handbuch der Physik*, Band XIX, Springer, Berlin 1956.
- Theoretische Anschauungen werden vielfach diskutiert in *Photoconductivity Conference, held at Atlantic City 1954*, Wiley, New York 1956.

<sup>1</sup> Vgl. den Bericht von N. SCHAEETTI und W. BAUMGARTNER, *Chimia* 5 (1951) 228.

<sup>2</sup> W. BAUMGARTNER und N. SCHAEETTI, *Helv. Physica Acta* 25 (1952) 611.