Wechsellichtmessungen an photoleitendem CdS als Methode zur Bestimmung von Beweglichkeit und Haftstellenverteilung. I

Von E. A. Niekisch

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Eine von Faßbender und Lehmann angegebene Methode zur Bestimmung von Beweglichkeiten aus der Wechselspannung, die an einem Photowiderstand (CdS-Zelle) bei Wechsellichtanregung auftritt, wird näher analysiert. Es zeigt sich, daß die so bestimmte Beweglichkeit im allgemeinen nicht die Mikrobeweglichkeit ist, sondern eine Beweglichkeit, in die die Anderung der Haftstellenbesetzung mit der Band-Ladungsträgerkonzentration eingeht. Bei bekannter Mikrobeweglichkeit läßt sich infolgedessen unter Benutzung eines üblichen Haftstellenmodells die Haftstellentermdichte berechnen. Im Grenzfall hoher Ladungsträgerkonzentrationen im Band geht die Wechselbeweglichkeit in die Mikrobeweglichkeit über; ist dieser Grenzfall experimentell realisierbar, kann die Wechsellichtmethode auch zur Bestimmung der Mikrobeweglichkeit dienen.

1. Einleitung

Vor einiger Zeit ist von Faßbender und Lehmann¹) eine Methode angegeben worden (im folgenden "Wechsellichtmethode" genannt), mittels deren es den Autoren gelang, auf eine neuartige Weise die Elektronenbeweglichkeit in CdS zu bestimmen. Die Methode war elegant und mit einfachen experimentellen Hilfsmitteln durchzuführen, doch war ihre Tragfähigkeit zunächst nur schwer übersehbar. Bei einer näheren Untersuchung dieser Frage ergab sich, daß die Methode in sehr einfacher Weise interpretierbar ist, außerdem aber stellte sich heraus, daß sie einen experimentellen Zugang zur Messung von Haftstellen-Termdichten bei Photoleitern eröffnet. Bei den nachstehenden Überlegungen schwebten zunächst die beim Cadmiumsulfid vorliegenden Verhältnisse vor; für Substanzen ähnlichen Typs dürften sie gleichfalls gültig sein.

2. Die Wechsellichtmethode

Die Wechsellichtmethode nutzt die bei Photoleitern bestehende Möglichkeit aus, die Elektronenkonzentration unabhängig von der Beweglichkeit durch variable Lichteinstrahlung zu verändern. Man versieht, indem man mit

¹⁾ J. Faßbender u. H. Lehmann, Ann. Physik (6) 6, 215 (1949).

periodisch moduliertem Licht arbeitet, die Elektronenkonzentration (n_e) mit einer Art "Merkmal", vermittels dessen sie von der in der Leitfähigkeit

$$\sigma = e \, n_e \, b_e \tag{1}$$

außerdem noch auftretenden Beweglichkeit (b_e) abtrennbar wird; genauer gesagt: anstatt der un bekannten Größe n_e selbst wird ihre nun aber in — wie sich zeigt — leicht angebbarer Weise mit der Einstrahlung zusammenhängende und somit bekannte Anderung eingeführt. Voraussetzung ist dabei natürlich, daß die Beweglichkeit konzentrationsunabhängig ist²).

In ihrer Arbeit¹) legen Faßbender und Lehmann ihren Betrachtungen ein spezielles Rekombinationsgesetz (Potenz der Konzentration) zugrunde; insofern konnte ihre Methode als nur von begrenzter Anwendbarkeit erscheinen. Wie sich zeigt, ist aber die Wechsellichtmethode bei Erfüllung gewisser Voraussetzungen hinsichtlich der Größe der anregenden Lichtfrequenz ω – eine Bedingung dieser Art, nämlich die hoher Anregungsfrequenzen wird auch von den genannten Autoren schon bei der Aufstellung ihrer Schlußformeln benutzt — weitgehend unabhängig von der Natur der ja zumeist nur sehr wenig bekannten Rekombinationsprozesse, so daß ihr Anwendungsbereich sich damit wesentlich erweitert.

Wir legen unseren Betrachtungen das Energiebändermodell in einer sehr allgemeinen Form, also unter Einschluß von Störtermen der verschiedensten Art, zugrunde. Ortliche Inhomogenitäten seien, da in diesem Zusammenhang ohne Belang, vernachlässigt. Die Lichtanregung erfolge periodisch mit der Frequenz ω ; in Erweiterung des Ansatzes von Fass ben der und Lehmann führen wir eine Modulationsamplitude m ein. Für jede Termgruppe läßt sich die Besetzung mit Ladungsträgern als Funktion der Zeit durch eine Bilanzgleichung der Form

$$\frac{dn_{\nu}}{dt} = a \,\mu \,(1 + m \cos \omega \,t) - R_{\nu} \,(n_1, n_2, \ldots); \quad \nu = 1, 2, 3 \ldots \tag{2}$$

(a einfallende Quantenzahl cm $^{-2}$ sec $^{-1}$, μ Absorptionskoeffizient) beschreiben, wobei die Funktionen R_r (n_1 , n_2 , . . .) alle Rekombinationsglieder enthalten mögen. Die Beschreibung der Lichtabsorption gemäß (2) läßt sich auch für den Fall einer solchen aus Störtermen anwenden, wenn man dafür sorgt, daß durch die Anregung die Anzahl der absorptionsfähigen Zentren nicht erschöpft wird. Wir interessieren uns speziell für diejenigen beiden Gl. (2), die für die Leitungselektronen n_e im Leitfähigkeitsband bzw. für die Defektelektronen n_i im Valenzband gelten, da nur diese beiden Konzentrationen in dem verallgemeinerten Ausdruck für die Leitfähigkeit

$$\sigma = e \left(n_e b_e + n_i b_i \right) \tag{3}$$

auftreten. Die Beweglichkeiten b_e und b_i sind als Mikrobeweglichkeiten zu verstehen.

²⁾ Man kann leicht zeigen, daß diese Voraussetzung hinsichtlich der Anwendbarkeit der Wechsellichtmethode bei Anwendung genügend kleiner Modulationsgrade selbst dann noch als hinreichend erfüllt gelten kann, wenn die Beweglichkeit schwach von der Konzentration abhängen sollte, etwa dadurch, daß bei einer Änderung der Lichteinstrahlung neben der Anzahl der Elektronen im Leitfähigkeitsband zugleich die Anzahl der Streuzentren, wie Defektelektronen in Aktivatoren oder im Valenzband, abgeändert wird.

Die allein interessierenden Lösungen von (2) sind periodisch, die zeitlichen Mittelwerte

$$\frac{\overline{dn}_e}{dt}$$
 bzw. $\frac{\overline{dn}_i}{dt}$

verschwinden also. Entsprechend ist auch

$$a \mu = R_{i}(n_{r})$$
 bzw. $a \mu = R_{i}(n_{r})$. (4)

Nehmen wir nun an, daß die durch die Lichtmodulation erfolgenden Konzentrationsänderungen klein gegen die Konzentrationen selbst sind, so ändern sich die Rekombinationsfunktionen nur unwesentlich und wir können näherungsweise R_e (n_v) und R_i (n_v) durch ihre zeitlichen Mittelwerte \overline{R}_e und \overline{R}_i ersetzen. Diese Annahme läßt sich realisieren durch eine kleine Modulationsamplitude m, insbesondere aber durch eine so hohe Modulationsfrequenz ω , daß auch die kleinste noch auftretende Lebensdauer τ von Ladungsträgern bei dem gegebenen Rekombinations-Mechanismus noch groß gegenüber $1/\omega$ ist. Da dann die Ladungsträger nur der Anregung trägheitslos folgen können, treten merkliche zeitliche Konzentrationsänderungen $\frac{dn}{dt}$ nur in den primär durch diese Anregung betroffenen Termen auf; gleichwohl ändert sich die Besetzung dieser Terme $(\Delta n \ll n)$ und erst recht die aller sonstigen praktisch so gut wie nicht.

Unter den angegebenen Voraussetzungen erhalten wir mit (4) aus (2):

$$\frac{dn_e}{dt} = a \mu m \cos \omega t \qquad \frac{dn_i}{dt} = a \mu m \cos \omega t
n_e = n_{e0} + \frac{a \mu m}{\omega} \sin \omega t \qquad n_i = n_{i0} + \frac{a \mu m}{\omega} \sin \omega t,$$
(5)

wobei n_{e0} und n_{i0} die aus (4) zu bestimmenden Mittelwertskonzentrationen sind. Für den Strom J ergibt sich (q Leiterquerschnitt, F Feldstärke):

$$J = q e F (b_e n_e + b_i n_e)$$

$$= q e F \left[b_e n_{e0} + b_i n_{i0} + \frac{a \mu m}{\omega} (b_e + b_i) \sin \omega t \right]$$

$$= J_- + J_{\sim}.$$
(6)

Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß es hier nicht statthaft ist, in (3) $n_i b_i$ gegenüber $n_e b_e$ zu vernachlässigen, wie das oft geschieht; denn wenn auch $n_{e0} b_e$ groß gegen $n_{i0} b_i$ sein mag, so ist doch in unserer Näherung nach (5) $\frac{dn_i}{dt} = \frac{dn_e}{dt}$. Als Mikrobeweglichkeiten sind b_e und b_i aber sicher von gleicher Größenordnung.

Den Wechselstromanteil von J mißt man am bequemsten in Form seines Effektivwertes:

$$J_{\rm eff} = \sqrt{\overline{J_{\sim}^2}} = q \, e \, F \, (b_e + b_i) \, \frac{a \, \mu \, m}{\omega \, \sqrt{2}} \tag{7}$$

oder

$$b_e + b_i = \frac{J_{\text{eff}} \omega \sqrt{2}}{q e F a \mu m}. \tag{8}$$

Dieser Ausdruck ist identisch mit dem von Faßbender und Lehmann¹) angegebenen mit $b_e + b_i$ an Stelle von b_e und mit m=1; man hat nur für den Leiterquerschnitt q die bei CdS-Spaltzellen üblichen Werte einzusetzen (bei einer Spaltlänge L und einer Kristalldicke $D: q = L/\mu$ bei Anregung im Grundgitter, $q = L \cdot D$ bei Anregung im Ausläuferabsorptionsgebiet).

Ob die angegebenen Voraussetzungen bei einer Messung erfüllt sind, läßt sich experimentell sehr einfach dadurch prüfen, daß dann nach (7) für konstante Intensität

$$J_{\rm eff} \sim 1/\omega$$
 (9)

sein muß. Für kleinere Frequenzen wird $J_{\rm eff}$ mit wachsendem ω weniger abnehmen, da die Ladungsträger in den Termen dann bis zu einem gewissen Grade noch "mitmachen". Außer der Gültigkeit der Beziehung (9) muß natürlich J_{\pm} unabhängig von der Frequenz sein und die vom Meßobjekt abgegebene Wechselspannung unabhängig von ω um $\pi/2$ gegenüber der anregenden Modulationsfrequenz in der Phase verschoben sein. Wegen dieser letzten Forderung könnte man an Stelle des Effektivwertes der Wechselspannung auch den zeitlichen Mittelwert (Gleichstrom) desjenigen Stromes messen, der beim Anlegen einer Saugspannung der Form

$$E = E_0 \sin \omega t$$

auftritt.

3. Die Rolle von Einfangprozessen und ihr Einfluß auf die Beweglichkeit

Wir haben bisher für alle vorkommenden Rekombinationsprozesse $1/\omega \ll \tau$ gefordert; diese Forderung führte auf den Zusammenhang (9). Man kann jedoch leicht zeigen, daß sie für das Bestehen von (9) nur den Charakter einer hinreichenden, nicht in jedem Falle notwendigen Bedingung hat.

Die in unserem Bändermodell auftretenden Rekombinationsprozesse können wir in zwei Gruppen teilen:

- 1. solche, die einen Übergang von einem Band zum andern, unter Umständen über Zwischenterme, vermitteln und
- 2. solche, die sich nur zwischen einem Band und einem energetisch benachbarten Störniveau abspielen, die also aus dem Störterm nur wieder zurück in das Ausgangsband führen können. Prozesse dieser zweiten Art spielen sich für Elektronen zwischen Leitungsband und Haftstellen, für Defektelektronen zwischen Valenzband und Aktivatoren ab. hier kurz mit "Einfangprozessen" zum Unterschied von den eigentlichen "Rekombinationsprozessen", mit denen wir hier die Prozesse der erstgenannten Art meinen, bezeichnet werden. Was nun diese "Rekombinationsprozesse" angeht, so ist für sie die Forderung $1/\omega \ll \tau$ nach dem früher Gesagten für das Bestehen der Beziehung (9) sieher sowohl notwendig wie hinreichend. Anders steht es aber mit den "Einfangprozessen": unter der Voraussetzung, daß ω hinsichtlich der Rekombinationslebensdauer richtig gewählt ist, bleibt die Beziehung (9) gültig, gleichgültig, ob die Anlagerungszeit groß oder klein gegen $1/\omega$ ist. Bei der ersten Alternative ist das klar, da dann wieder die früheren Überlegungen gelten; Hin- und Rückprozesse stehen miteinander im Gleichgewicht und die Existenz von Anlagerungstermen wirkt sich nicht auf die Ladungsträger im Band aus. Im zweiten Falle ist zwar dieses stationäre

Gleichgewicht gestört, wegen der vorausgesetzten kurzen Lebensdauer in den Anlagerungstermen bleibt aber das Gleichgewicht in jedem Augenblick erhalten, die Gleichgewichtseinstellung folgt trägheitslos der jeweiligen Bandkonzentration und (9) bleibt nach wie vor gültig. Zusätzlich liefern aber in diesem Falle die in den Termen vorhandenen Ladungsträger einen Anteil zur Ladungsträgerkonzentration im Band, der, da er wegen des momentanen Gleichgewichts in Phase mit dieser Bandkonzentration verläuft, als Faktor bei dem zeitabhängigen Anteil in n_e bzw. n_i (in (5) also bei sin ω t) in Erscheinung treten muß.

Berücksichtigen wir also nunmehr Anlagerungsmöglichkeiten, z.B. von Elektronen in Haftstellen, so ist an Stelle von (2) jetzt

$$\frac{dn_e}{dt} = a \mu \left(1 + m \cos \omega t\right) - R_e \left(n_e, n_i, \ldots\right) - \frac{dn_h}{dt}$$
 (10)

zu schreiben, wo n_h die Konzentration dieser Elektronen bedeutet und $R_e\left(n_e,n_i,\ldots\right)$ für alle "Rekombinationsprozesse" in dem vorhin erwähnten Sinn steht. Ist für diese wieder $\tau_{\rm rek}\gg 1/\omega$, so folgt mit (4):

$$\frac{dn_e}{dt} + \frac{dn_h}{dt} = a \,\mu \, m \cos \omega \, t. \tag{11}$$

Man ersieht hieraus, daß nunmehr für $\frac{d(n_e+n_h)}{dt}$ derselbe Ausdruck gilt, wie früher für $\frac{dn_e}{dt}$ (vgl. (5)). In Analogie zu der bekannten Definition der Driftbeweglichkeit $(b_e^D)^3$)

$$n_e b_e = (n_e + n_h) b_e^D$$

definieren wir uns also hier zweckmäßig eine "Wechselbeweglichkeit" b_e^W vermittels der Beziehung

$$\frac{dn_e}{dt}b_e = \frac{d(n_e + n_h)}{dt}b_e^W \tag{12}$$

oder auch

$$b_e^W = \frac{b_e}{1 + \frac{dn_h}{dn_e}} \tag{13}$$

und bei Vorliegen von Defektelektronenhaftstellen (Aktivatoren) analog eine "Wechselbeweglichkeit" b_i^W der Defektelektronen; dann gelten die früheren Ausdrücke (7) und (8) unverändert weiter mit b_e^W und b_i^W an Stelle von b_e und b_i , wie man etwa mit Hilfe einer Differentiation von (3) nach der Zeit und unter Benutzung von (5) bzw. (11) und (13) leicht verifiziert.

Dürfen wir annehmen, daß für die Einfangzeiten in Haftstellen $\tau_{\rm einf} \ll 1/\omega$ gilt, d. h. sind $n_e(t)$ und $n_i(t)$ auf Grund des sich ständig sofort einstellenden Gleichgewichts zwischen Bandelektronen und solchen in Haftstellen in Phase, kann der Zusammenhang zwischen n_h und n_e aus einer stationären Bilanzgleichung (vgl. etwa die spätere Gl. (15)) entnommen werden; bezeichnen wir solche Größen mit dem Index 0, gilt

$$\frac{dn_h}{dn_e} = \frac{dn_{h0}}{dn_{e0}}. (14)$$

³⁾ Vgl. z. B. W. Shockley, Electrons and Holes in Semiconductors, NewYork 1950.

Unter den angegebenen Voraussetzungen ist es also jene durch (13) gegebene Beweglichkeit, die man mit der Wechsellichtmethode tatsächlich mißt. Lassen sich experimentell Bedingungen schaffen, unter denen $\frac{dn_h}{dn_s} \ll 1$ ist, kann man mit der Wechsellichtmethode auch Mikrobeweglichkeiten messen.

4. Ein Anlagerungsmodell

Da wir Wert auf einen expliziten Ausdruck für den in der hier eingeführten Wechselbeweglichkeit stehenden Ausdruck $\frac{dn_h}{dn_e}$ legen, müssen wir ein spezielles Anlagerungsmodell zugrunde legen. Wir betrachten als Beispiel den

$$N_{h}(E) \begin{cases} \frac{1}{p} & \frac{1}{p} \\ \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} \\ \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} \\ \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} \\ \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} \\ \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} \\ \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} \\ \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} \\ \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} \\ \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} \\ \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} \\ \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} \\ \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} \\ \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} & \frac{1}{p} \\ \frac{1}{p} & \frac{1}{p} \\ \frac{1}{p} & \frac{1}{p} \\ \frac{1}{p} & \frac{1}{p} \\ \frac{1}{p} & \frac{1$$

Elektroneneinfang in Haftstellen und benutzen die üblichen Vorstellungen aus. E sei deren energetischer Abstand vom Leitungsband, $N_h(E)$ ihre Termdichte, $n_h(E)$ dE die Anzahl der ein-

gefangenen Elektronen zwischen E und $E+dE, n_e$ die bei einer zusätzlichen Belichtung sich einstellende Konzentration der Bandelektronen. β und γ seien die für die Übergänge maßgeblichen Rekombinationskoeffizienten (Abb. 1). Im stationären Fall (Index 0) gilt dann:

$$\beta \, n_{e0} \, (N_h(E) - n_{h0}(E)) = \gamma \, n_{h0}(E). \tag{15}$$

Die Gesamtzahl der eingefangenen Elektronen ist

$$n_{h0} = \int n_{h0} (E) dE,$$
 (16)

wobei das Integral über alle Haftstellen zu erstrecken ist.

In bekannter Weise finden wir den Wert des Quotienten γ/β mit den Hilfsmitteln der statistischen Thermodynamik³). Im thermodynamischen Gleichgewicht (die auftretenden Konzentrationen bedeuten hier zunächst die Gleichgewichtswerte) ist

$$n_{e0} = N_L e^{-\frac{E_L - \zeta}{k \hat{T}}} \tag{17}$$

mit

$$N_L = 2\left(\frac{2\pi m k}{h^2}\right)^{3/4}$$

und

$$n_{h0}(E_h) = N_h(E_h) - \frac{1}{1 + e^{\frac{E_h - \xi}{kT}}}.$$
 (18)

(E₁ Energie des unteren Randes des Leitungsbandes, E_k Energie der Haftstellenniveaus, ζ Fermische Grenzenergie). Da wir mit (17) schon die "Boltzmann-Näherung" verwendet haben, ist vorauszusetzen, daß ζ wenigstens einige kT unterhalb E_1 liegt. Durch Elimination von ζ aus (17) und (18) folgt mit $E_c = E_1 - E_h$:

$$\frac{n_{e0}(N_h(E) - n_{h0}(E))}{n_{h0}(E)} = N_L e^{-\frac{E}{kT}}.$$
 (19a)

Nach (15) ist aber

$$\frac{n_{e0}\left(N_{h}\left(E\right)-n_{h0}\left(E\right)\right)}{n_{h0}\left(E\right)} = \frac{\gamma}{\beta},\tag{19b}$$

somit

$$\frac{\gamma}{\beta} = N_L \, e^{-\frac{E}{kT}} \,. \tag{19c}$$

Da in (19b) die rechte Seite unabhängig von der Konzentration ist, gelten diese Beziehungen stets, gleichgültig, ob die auftretenden Konzentrationen solche eines thermodynamischen Gleichgewichts oder solche eines stationären "Quasigleichgewichts"-Zustandes bei Vorliegen einer äußeren Störung (der Lichteinstrahlung) sind. Nachdem dies einmal sichergestellt ist, kann man für den letzteren Fall (17) umdeuten und als Definitionsgleichung für eine "Quasi"-Fermigrenze auffassen.

Im Rahmen unseres Modells kennen wir nun den Zusammenhang zwischen n_{h0} und n_{e0} ; mit Hilfe von (13), (14), (15), (16) und (19c) findet man:

$$\frac{dn_{h0}}{dn_{e0}} = \frac{b_e}{b_e^W} - 1 = \int_0^E \frac{N_L e^{-\frac{E}{kT}}}{\left(n_{e0} + N_L e^{-\frac{E}{kT}}\right)^2} N_h(E) dE.$$
 (20)

Die obere Integrationsgrenze \overline{E} werden wir noch näher zu präzisieren haben; zunächst aber bemerken wir folgendes: Gelingt es mittels der Wechsellichtmethode b_e^W als Funktion von T und n_{e0} zu messen, so bietet bei Kenntnis von $b_e(T)$ die Integralgleichung (20) die Möglichkeit, die Haftstellenverteilung $N_h(E)$ zu berechnen. Außerdem folgt aus (20), daß mit wachsendem n_{e0} b_e^W in b_e übergeht.

Wir bemerken noch folgende einfache Auswertungsmöglichkeit der Integralgleichung (20): der Kern stellt die Ableitung einer Art "Fermiverteilungsfunktion" dar, hat also ungefähr die Form einer Glockenkurve mit einem

Maximum bei $n_{e0}=N_L\,e^{-\frac{E}{k\,T}}$ und einer Halbwertsbreite von $\varDelta E=4\,k\,T$. Entwickeln wir ihn an der Stelle des Maximums $(E=E^*)$ nach dem in der Quantenstatistik üblichen Vorgehen, so folgt mit dem nächsten nichtverschwindenden Glied zweiter Ordnung (ungradzahlige Ordnungen verschwinden aus Symmetriegründen) 4)

$$\int_{0}^{E} \frac{N_{L} e^{-\frac{E}{kT}}}{\left(n_{e0} + N_{L} e^{-\frac{E}{kT}}\right)^{2}} N_{h}(E) dE = \frac{kT}{n_{e0}} \left[N_{h}(E^{*}) + \frac{(\pi kT)^{2}}{6} \frac{d^{2}N_{h}}{dE^{2}} \right]_{E^{*} = E^{*}} + \cdots \right], \tag{21}$$

wo E* aus

$$n_{e0} = N_L e^{-\frac{E^*}{kT}} \tag{22}$$

⁴) Eine andere, in den Voraussetzungen ähnliche Herleitung eines Näherungsausdruckes für $\frac{dn_h}{dn_e}$, der mit der nullten Ordnung von (21) im Prinzip übereinstimmt, bei: I. Broser u. R. Warminsky, Z. Physik 133, 340 (1952).

zu entnehmen ist; d.h.

$$E^* = k \ T \ln \frac{N_L}{n_{\rm eq}}. \tag{23}$$

Für die Wechselbeweglichkeit erhalten wir aus (20) und (21), wenn wir uns der Einfachheit halber auf die nullte Näherung beschränken,

$$b_e^W = \frac{b_e}{1 + \frac{k \, T \, N_h \, (E^*)}{n_e}} \tag{24}$$

und in formaler Analogie dazu für Defektelektronen

$$b_i^{W} = \frac{b_i}{1 + \frac{k T N_a(E^*)}{n_{t_0}}},$$
 (25)

wo $N_a\left(E^*\right)$ jetzt die Termdichte der Defektelektronenfänger und E^* eine vom oberen Rand des Valenzbandes nach oben zu zählende Energie ist.

Die verwendete Näherung besagt, daß es bei bestimmtem n_{e0} und T einen Niveaubereich der Haftstellen gibt, der hauptsächlich zu der hier in Frage kommenden Wechselwirkung zwischen Bandelektronen und Haftstellen beiträgt; das ist der, für den ungefähr (vgl. (19e) und (22))

$$n_{e0} = \frac{\gamma}{\beta} = N_L e^{-\frac{E}{kT}} \tag{26}$$

ist; nach (17) ist das gerade der Bereich in der Umgebung der "Quasi"-Fermigrenze (gemäß (15) sind die Haftstellen hier etwa zu 50% gefüllt), also gewissermaßen der "Pegelstand" der Elektronen in den Haftstellen⁵). Er hebt oder senkt sich bei entsprechenden Anderungen von n_{e0} oder T und mit seiner Hilfe tasten wir das Haftstellenspektrum ab; die "Sonde", mit der diese Abtastung erfolgt, ist allerdings recht breit ($\Delta E \approx 4 \ k$ T); will man auch feinere Strukturen erfassen oder ändert sich N_h (E) zu stark mit E, so muß man höhere Näherungen hinzunehmen, was nach (21) ohne Schwierigkeiten möglich ist.

Nunmehr wird auch klar, wie weit in (20) zu integrieren ist: es muß mindestens noch jener durch (26) gegebene Bereich des Anstieg der Verteilungsfunktion mit erfaßt werden (energetisch noch tiefer liegende Terme spielen keine Rolle, da in ihnen keine freien Plätze mehr vorhanden sind); garantiert wird dies offenbar dadurch, daß die entsprechenden Elektronen noch "schnell" genug sind den daß unsere Lehensdauerhedingung zu der gerüllt ist

genug sind, d. h. daß unsere Lebensdauerbedingung $\tau_{\rm einf} \ll \frac{1}{\omega}$ erfüllt ist. In unserem Haftstellenmodell formuliert heißt das, daß

$$\gamma = \beta \ n_{e0} \gg \omega \tag{27}$$

sein muß. Die Erfüllung dieser Bedingung läßt sich aber experimentell entscheiden. Es muß dazu nur festgestellt werden, ob 1. die beschriebene Wechselwirkung zwischen Band- und Haftstellenelektronen überhaupt vorhanden ist; dann muß die mit der Wechsellichtmethode gemessene Beweglichkeit verschieden von einer auf eine andre Weise gemessenen sein (man vergleiche etwa die Temperaturabhängigkeit der beiden Größen) oder bei Messung mit ver-

⁵) Ob die bei der Aufstellung von (17) benutzte Voraussetzung über die Lage von ζ erfüllt ist, kann infolgedessen stets leicht nachgeprüft werden (z. B. aus (23)).

schiedenen Lichtintensitäten charakteristische Unterschiede aufweisen; 2. außerdem zwischen Lichtanregung und im Meßkreis auftretender Wechselspannung die zu fordernde Phasenverschiebung von $\pi/2$ vorhanden ist. Ist letzteres nicht der Fall, so wäre die Meßfrequenz ω herabzusetzen, soweit das in Hinblick auf die neben (27) noch immer bestehende Voraussetzung $\tau_{\rm rek} \gg \frac{1}{\omega}$ noch möglich ist.

5. Schluß

Die beschriebene Methode ist unabhängig von dem speziellen Rekombinationsmechanismus des Photoleiters, setzt aber für die Berechnung der Haftstellenverteilung das angegebene Anlagerungsmodell (15) und die sich daraus ergebenden Konsequenzen hinsichtlich der Verteilungsfunktion voraus. Wegen (27) ist es außerdem möglich, daß nur Haftstellen einer bestimmten physikalischen Natur erfaßt werden. Die in einer folgenden Arbeit (Teil II)⁶) beschriebenen Messungen an photoleitendem CdS und ihre Auswertungen an Hand der erläuterten Methode geben jedoch Hoffnung, daß die benutzten Voraussetzungen zumindest nicht unvernünftig sind.

Berlin N 4, II. Physikalisches Institut der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Oktober 1954.

⁶⁾ E. A. Niekisch, Ann. Physik (6) 15, 288 (1955).