

Untersuchung von Raumladungsschichten an Zinkoxid-Oberflächen mit Hilfe der Elektroreflexion

BERND HOFFMANN*

2. Physikalisches Institut, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen

Eingegangen am 12. November 1968

Electroreflectance Studies of Space Charge Layers on Zinc Oxide Surfaces

Using the electroreflectance method space charge layers on crystals of different conductivities have been identified. The space charge layers were formed by adsorption of oxygen or atomic hydrogen. The limit of sensitivity required the irradiation with 5×10^{13} photons/cm² × sec of band gap energy. After exposure to atomic hydrogen all samples showed accumulation layers. With a partial pressure of oxygen above 350 mm Hg crystals of high conductivity ($\sigma = 47 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) exhibit depletion layers, which change into accumulation layers, if the partial pressure is reduced below the limit. Crystals of a lower conductivity ($\sigma = 10^{-3} - 10^{-1} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) show accumulation layers up to the highest applied oxygen pressure of 760 mm Hg. The phenomena are attributed to a dynamical equilibrium between adsorption and photo-desorption of oxygen. This equilibrium depends on oxygen pressure and free carrier concentration. By comparing a calculated curve with the experimental results the value of 3.31 eV is obtained for the energy gap, light polarized perpendicular to the c-axis.

1. Einleitung

Zinkoxid ist ein häufig benutzter Katalysator für chemische Reaktionen mit Wasserstoff und Sauerstoff. Die Wechselwirkung der auf seiner Oberfläche adsorbierten Gase mit den Elektronen des Kristalles spielt hierbei eine entscheidende Rolle (Zusammenfassung bei¹).

In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, wie die Raumladungsschichten an der Oberfläche durch den Elektronenübergang vom Adsorbat zum Adsorbens oder umgekehrt beeinflusst werden. Zinkoxidkristalle sind bisher nur als *n*-Leiter bekannt². Ein Übergang von Elektronen aus dem Kristall an das adsorbierte Gas führt also zu einer Verarmungs-, eine Abgabe von Elektronen vom Gas an den Kristall zu einer Anreicherungsschicht. Über das Auftreten von Inversionsschichten wurde noch nicht berichtet.

Weiterhin interessiert im Hinblick auf die Photokatalyse, ob durch Bestrahlung mit Licht eine Photoadsorption oder -desorption auftritt.

* Neue Adresse: Lehrstuhl Technologie der Elektrotechnik, Universität Karlsruhe, D-7500 Karlsruhe, Hertzstraße 16.

1. WOLKENSTEIN, TH.: Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1964.
2. HEILAND, G., E. MOLLWO u. F. STÖCKMANN: Electronic processes in zinc oxide. Solid State Physics 8, 191 (1959), herausgeg. von F. SEITZ und D. TURNBULL.

Solche Untersuchungen sind an dem System Zinkoxid-Sauerstoff bereits mehrfach ausgeführt worden³⁻⁷. Als Proben dienten dabei Pulver³⁻⁶ oder polykristalline Aufdampfschichten⁷. Diese Materialien besitzen große spezifische Oberflächen, so daß sich eine Ad- oder Desorption durch Druckänderung in einem abgeschlossenen Volumen nachweisen läßt. Besonders wirksam ist hierbei Licht aus dem Spektralbereich der Grundgitterabsorption.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Raumladung an den (10 $\bar{1}$ 0)-Flächen des Zinkoxids unter dem Einfluß von molekularem Sauerstoff und atomarem Wasserstoff zu untersuchen. Hierfür sind Pulverproben und Aufdampfschichten wegen ihrer kristallographisch nicht definierten Oberflächen ungeeignet. Die Untersuchungen erfolgten deshalb an Einkristallen. Durch Messungen des elektrischen Leitwertes lassen sich zwar die Extremfälle von Verarmungs- und Anreicherungsschichten gut beobachten. Schwieriger ist es jedoch, zu Aussagen im Übergangsbereich zwischen Verarmung und Anreicherung zu gelangen. Daher wurde zum Nachweis der Randschichten die Methode der Elektroreflexion⁸ benutzt. Hierbei werden durch ein senkrecht zur reflektierenden Oberfläche orientiertes elektrisches Wechselfeld die Bandverbiegung und das Reflexionsvermögen periodisch verändert. Aus dem Vergleich der Phasenlagen des äußeren Feldes und der Wechselkomponente des Reflexionsvermögens folgt das Vorzeichen der Krümmung der Energiebänder an der Oberfläche. Man kann also Verarmungs- und Anreicherungsschichten mit einer optischen Methode unterscheiden. Da die Messungen mit Licht aus dem Frequenzbereich der Eigenabsorption ausgeführt werden müssen^{9,10}, kann eine Photoadsorption bzw. -desorption auftreten.

2. Experimentelles

2.1. Versuchsaufbau

Die Kristalle waren im Aachener Institut aus der Dampfphase gezüchtet. Die Feldspannung lag an einem Zylinderkondensator, der aus einem Metallrohr mit eingefrästem Fenster und dem Kristall bestand,

3. TERENIN, A., and YU. SOLONITZIN: *Discussions Faraday Soc.* **28**, 28 (1959).
4. BARRY, T. I., and F. S. STONE: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **255**, 124 (1960).
5. ROMERO-ROSSI, F., u. F. S. STONE: Vortrag Nr. 72, Actes du Deuxième Congr. Internat. de Catalyse, Paris 1960.
6. FUJITA, Y., and T. KWAN: *Bull. Chem. Soc. Japan* **31**, 379 (1958).
7. HEINZEL, W.: Diplomarbeit Univ. Erlangen-Nürnberg 1961, unveröffentlicht.
8. SERAPHIN, B. O.: *Phys. Rev.* **140**, A 1716 (1965); — *J. Appl. Phys.* **37**, 721 (1966); — *Surface Sci.* **8**, 399 (1967).
9. HOFFMANN, B.: *Solid State Comm.* **5**, 61 (1967).
10. HOFFMANN, B.: *Z. Physik* **206**, 293 (1967).

wobei die c -Achse des Kristalles die Zylinderachse bildete. Durch das Fenster gelangte das Licht auf die Proben. Mit U_1 wird im folgenden die maximale Amplitude der Spannung zwischen Kristall und Metallrohr bezeichnet. Der Kondensator befand sich in einem Rezipienten, in den nach dem Evakuieren auf 10^{-7} Torr wahlweise trockener Wasserstoff, Stickstoff oder Sauerstoff eingelassen werden konnten. Der atomare Wasserstoff wurde mit Hilfe eines heißen Wolframdrahtes im Rezipienten erzeugt.

Als Lichtquelle diente eine Halogen-Quarzlampe (50 W). Nach Zerlegung in einem Prismenmonochromator wurde das Licht nahezu senkrecht auf die Kristalloberfläche gelenkt und der reflektierte Anteil von einem Photomultiplier aufgefangen. Das einfallende Licht war durch ein Glan-Thompson-Prisma stets senkrecht zur c -Achse polarisiert. Die Bestrahlungsstärke auf den Proben betrug etwa 5×10^{13} Quanten/cm² sec, die spektrale Breite 0,01 eV.

2.2 Messung

Die von einem RC-Generator stammende Spannung

$$u_{\sim} = u_1 \sin(2\pi \nu t) \quad (1)$$

der Frequenz $\nu = 117 \text{ sec}^{-1}$ wurde erstens dem Referenzeingang eines phasenempfindlichen Verstärkers (Modell RJB der Electronics Missiles Communications Inc.) und zweitens nach Transformation auf einige tausend Volt (Amplitude U_1) dem aus Kristall und Metallrohr bestehenden Zylinderkondensator zugeführt.

Das Reflexionsvermögen der Kristalle setzte sich zusammen aus einer Gleich- und einer Wechselkomponente:

$$R_t = R + R_1 \sin(2\pi \nu t). \quad (2)$$

Von einem Zweilinienschreiber wurden der vom äußeren elektrischen Feld unabhängige Wert R und nach phasenempfindlicher Gleichrichtung die vom äußeren Feld abhängige Amplitude R_1 registriert. Aus den geschriebenen Werten konnte R_1/R mit einer Genauigkeit von $\pm 4 \times 10^{-5}$ berechnet werden.

2.3. Ergebnisse

Die Ergebnisse werden nach folgenden Gesichtspunkten dargestellt:

1. Spektrale Abhängigkeit von R_1/R ,
2. Einfluß der umgebenden Gasatmosphäre auf die Art der Raumladung unter der mit dem Meßlicht bestrahlten Oberfläche von Kristallen verschiedener Leitfähigkeit σ ,
3. Abhängigkeit der Raumladung vom Sauerstoff-Partialdruck.

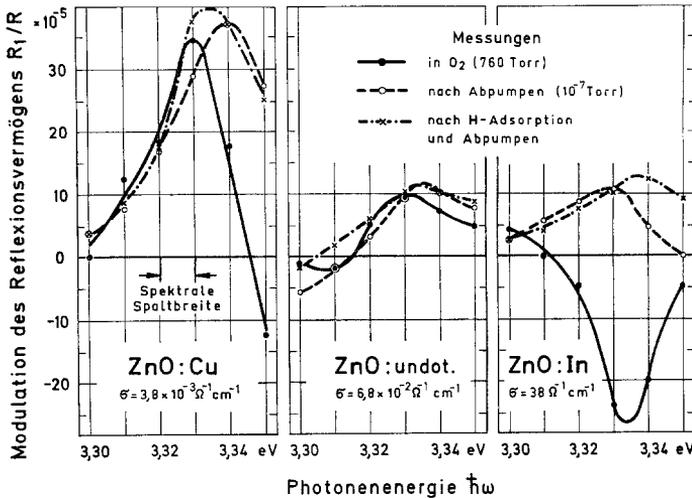


Fig. 1. Elektroreflexion an $(10\bar{1}0)$ -Flächen von drei ZnO-Kristallen verschiedener Leitfähigkeit σ . Modulation des Reflexionsvermögens R_1/R in Abhängigkeit von der Photonenergie. Licht senkrecht zur c -Achse polarisiert. Spannung $U_1 = 4,2 \times 10^3$ V (s. Gl. (1) und (2)). Positive Werte bei 3,33 – 3,34 eV kennzeichnen eine Anreicherungs-, negative Werte eine Verarmungsschicht (s. Diskussion)

Die spektrale Abhängigkeit von R_1/R (s. Gl. (1) und (2)) zeigt die Fig. 1. Auf der Abszisse der einzelnen Teilfiguren ist der gleiche Bereich der Photonenergie aufgetragen. Auch die Ordinaten sind gleich geteilt. Die positiven Werte von R_1/R bedeuten, daß das Reflexionsvermögen bei positiver Spannung U_1 am Kristall zunimmt bzw. bei negativer abnimmt. Umgekehrt beschreiben negative R_1/R eine Abnahme des Reflexionsvermögens bei positiver oder eine Zunahme des Reflexionsvermögens bei negativer Spannung am Kristall.

Alle Messungen liefern ein Extremum bei 3,33–3,34 eV. Im Spektralbereich bis herab zu einer Quantenenergie von 2,0 eV ist es das einzige ausgeprägte Extremum. Bei niedriger Leitfähigkeit wird ein Maximum beobachtet. Bei hoher Leitfähigkeit tritt im Vakuum vor und nach Einwirkung von atomarem Wasserstoff ebenfalls ein Maximum auf, in O_2 -Atmosphäre dagegen ein Minimum.

Den stetigen Übergang von positiven zu negativen Werten von R_1/R zeigt Fig. 2. Hier ist die Modulation des Reflexionsvermögens über dem Sauerstoff-Partialdruck aufgetragen. Der evakuierte Rezipient wurde zuerst mit Sauerstoff bis zum gewünschten Partialdruck gefüllt. Aus Gründen der elektrischen Spannungsfestigkeit mußte dann mit Stickstoff ein Gesamtdruck von 760 Torr eingestellt werden. R_1/R hat

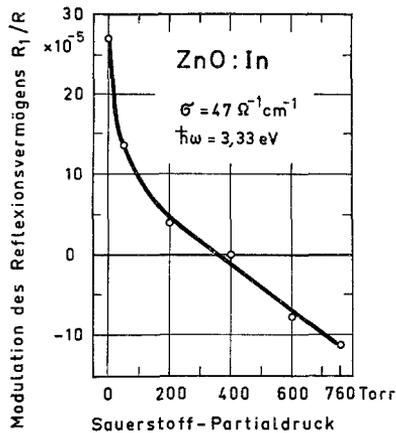


Fig. 2. Elektroreflexion an einer $(10\bar{1}0)$ -Fläche eines In-dotierten ZnO-Kristalles. Leitfähigkeit $\sigma = 47 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Modulation des Reflexionsvermögens R_1/R in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck eines $\text{N}_2\text{-O}_2$ -Gasgemisches (Gesamtdruck 760 Torr). Licht senkrecht zur c -Achse polarisiert. Spannung $U_1 = 2,8 \times 10^3 \text{ V}$. Vorzeichen der Ordinatenwerte wie in Fig. 1

bei 0 Torr Sauerstoffdruck, d.h. in reiner Stickstoffatmosphäre, den größten positiven Wert, bei 760 Torr den größten negativen Wert. Die Modulation des Reflexionsvermögens verschwindet bei etwa 350 Torr. R_1/R zeigt bei 0 und 760 Torr die gleichen Vorzeichen wie in Fig. 1, rechtes Feld, $\hbar\omega = 3,33 \text{ eV}$.

3. Diskussion

In einer früheren Arbeit¹⁰ wurde gezeigt, daß das Reflexionsvermögen des Zinkoxids für senkrechten Lichteinfall im Spektralbereich der Absorptionskante durch das Auftreten sowohl einer Verarmungs- als auch einer Anreicherungsschicht stets verringert wird. Eine Erklärung liefert die Theorie der Elektroreflexion^{11,12}. Sie beruht auf der Annahme, daß die in den Raumladungsschichten auftretenden senkrecht zur Oberfläche orientierten elektrischen Felder F_i die Dielektrizitätskonstante ε verändern. Wie die Rechnung zeigt, hängen die Änderungen $\Delta\varepsilon_1$ und $\Delta\varepsilon_2$ des Real- bzw. Imaginärteils und damit auch die Änderungen ΔR des Reflexionsvermögens nur vom Betrage von F_i ab, nicht aber davon, ob der Feldvektor zur Oberfläche des Kristalles hin oder entgegengesetzt gerichtet ist. Mit diesen Kenntnissen kann man zu Aussagen über das elektrische Feld F_i bzw. die Raumladung gelangen (Abschn. 3.1). Weitere Ergebnisse der Theorie werden im Abschn. 3.2 benutzt, um den Bandabstand des Zinkoxids zu bestimmen.

11. CALLAWAY, J.: Phys. Rev. **130**, 549 (1963); **134**, A 998 (1964).

12. THARMALINGAM, K.: Phys. Rev. **130**, 2204 (1963).

3.1. Vorzeichen der Raumladung

Im Bereich der Photonenenergie von 3,30–3,35 eV nimmt das Reflexionsvermögen des ZnO bei der Bildung einer Raumladungsschicht von dem Wert R_0 (bei Flachbandsituation, $F_i=0$) mit wachsender Feldstärke F_i auf den Wert R ab^{10,9}. Im n -leitenden Zinkoxid wird bei einer Verarmungsschicht durch eine positive Spannung U_1 am Kristall die Feldstärke F_i noch erhöht, was eine weitere Abnahme des Reflexionsvermögens, d.h. ein negatives R_1 hervorruft (s. Gl. (2)). Umgekehrt wird bei gleicher Polung der äußeren Spannung U_1 das Feld F_i einer Anreicherungsschicht geschwächt, was eine Zunahme des Reflexionsvermögens, d.h. ein positives R_1 bewirkt. In den Fig. 1 und 2 zeigen also positive Werte von R_1/R bei 3,33–3,34 eV das Vorliegen einer Anreicherungsschicht, negative Werte das Vorliegen einer Verarmungsschicht an.

Nach Fig. 1 besitzen Kristalle niedriger Leitfähigkeit unter der Wirkung der Bestrahlung immer eine Anreicherungsschicht, unabhängig davon, ob sie in einer Sauerstoffatmosphäre oder im Vakuum gehalten werden oder dem Einfluß von atomarem Wasserstoff ausgesetzt wurden. Abweichend davon besitzen gutleitende Kristalle in Sauerstoff von Atmosphärendruck eine Verarmungsschicht. Im Vakuum vor und nach einer Einwirkung von atomarem Wasserstoff tritt auch bei diesen Proben eine Anreicherungsschicht auf.

Die Bildung von Anreicherungsschichten durch Adsorption von atomarem Wasserstoff auf ZnO ist bereits lange bekannt und durch Messungen der Oberflächenleitfähigkeit nachgewiesen worden¹³. Das Auftreten von Anreicherungsschichten ohne vorhergehende Wasserstoffeinwirkung, sogar unter Sauerstoff, läßt sich als Photolyse verstehen: Sauerstoff wird an der Oberfläche durch einen photochemischen Prozeß aus dem Gitter entfernt und desorbiert. Der entstehende Zinküberschuß bildet Oberflächendonatoren.

Bisher wurde gefunden, daß adsorbierter Sauerstoff auf ZnO-Kristallen Verarmungsschichten hervorruft^{13,14}. Durch die Bestrahlung mit Licht aus dem Spektralbereich der Eigenabsorption wird der Sauerstoff jedoch zumindest teilweise desorbiert. Einen Hinweis auf das Bestehen eines dynamischen Gleichgewichtes zwischen Adsorption und Photodesorption liefert Fig. 2. Zwischen 760 und 350 Torr Sauerstoffdruck besitzt der In-dotierte Kristall eine Verarmungsschicht, für kleinere Partialdrucke eine Anreicherungsschicht. Nach diesem Ergebnis ist zu erwarten, daß für geringere Bestrahlungsstärken der kritische Sauerstoff-Partialdruck, bei dem sich das Vorzeichen der Raumladung ändert, niedriger liegt. Mit hinreichend kleiner Bestrahlungsstärke müßte man

13. HEILAND, G.: Z. Physik **148**, 15 (1957).

14. HEILAND, G.: Z. Physik **138**, 459 (1954).

auch bei Kristallen geringer Leitfähigkeit in Sauerstoff Verarmungsschichten finden können. Die Durchführung dieser Kontrollexperimente war mit der verwendeten Apparatur nicht möglich, da bei geringerer Bestrahlungsstärke die Werte von R_1/R unter der Meßgrenze blieben. Ein Ergebnis früherer Leitfähigkeitsmessungen ist, daß ZnO-Kristalle bei gleichem Druck um so mehr Sauerstoff adsorbieren können, je höher ihre bei Zimmertemperatur gemessene Leitfähigkeit ist¹⁴. Im vorliegenden Fall eines dynamischen Gleichgewichtes sollte eine erhöhte Elektronenkonzentration bei gleichem Druck eine größere Adsorptionsrate bewirken. Dadurch kann mit wachsender Volumleitfähigkeit eine Verschiebung in Richtung der Verarmungsschicht eintreten.

Das eingestrahelte Licht erzeugt Trägerpaare und besitzt nur eine geringe Eindringtiefe ($\approx 10^{-5}$ cm). Die auftretende Oberflächen-Photoleitung ist eng verknüpft mit der Oberflächenleitfähigkeit im Dunkeln¹⁵. Für eine quantitative Diskussion wäre es notwendig, den Beitrag der freien Ladungsträger zur Raumladung zu berücksichtigen. Dazu ist ein detailliertes Modell erforderlich, von dessen Behandlung zunächst abgesehen werden soll.

Kürzlich wurde über den Einfluß eines äußeren elektrischen Gleichfeldes auf die Chemisorption von Sauerstoff an ZnO berichtet¹⁶. Je nach Polung des Feldes wurde eine Desorption oder Adsorption beobachtet. Dieser Einfluß auf die Gasbeladung dürfte bei den hier beschriebenen Ergebnissen zu vernachlässigen sein, da sich die Feldadsorption träge einstellt und die Messungen mit einem Wechselfeld ausgeführt wurden. Die Lichteinstrahlung stellt sicher eine größere Störung dar.

3.2. Bandabstand

In Erweiterung der Theorie der Elektreflexion^{11, 12} haben SERAPHIN und BOTTKA¹⁷ die Änderungen des Real- und Imaginärteils der Dielektrizitätskonstanten $\Delta \epsilon_1$ und $\Delta \epsilon_2$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie $\hbar \omega$ berechnet. Sie behandeln dabei den speziellen Fall, daß der Zustand mit horizontal verlaufenden Bandkanten ($F_i=0$) in einen Zustand mit räumlich konstanter innerer Feldstärke $|F_i| \neq 0$ übergeht. Die daraus resultierende relative Änderung des Reflexionsvermögens ergibt sich zu

$$\frac{R-R_0}{R_0} = \frac{B}{\omega^2} [\alpha(\epsilon_1, \epsilon_2) \text{Norm}(\Delta \epsilon_1) + \beta(\epsilon_1, \epsilon_2) \text{Norm}(\Delta \epsilon_2)]. \quad (3)$$

B ist eine über die Übergangs-Matrixelemente nur schwach von der Frequenz abhängige Größe, $\hbar \omega$ die Quantenenergie des Meßlichtes. Die

15. HEILAND, G.: J. Phys. Chem. Solids **22**, 227 (1961).

16. HOENIG, S. A., and J. R. LANE: Surface Sci. **11**, 163 (1968).

17. SERAPHIN, B. O., and N. BOTTKA: Phys. Rev. **145**, 628 (1966).

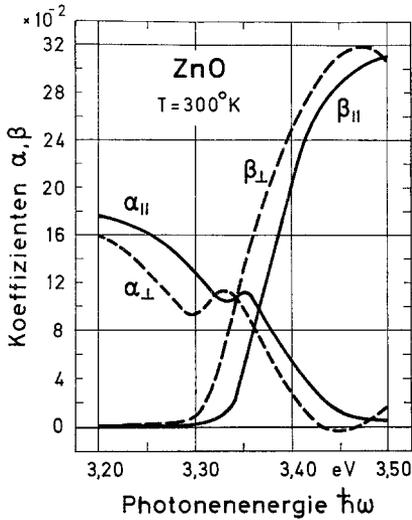


Fig. 3

Fig. 3. Die Koeffizienten α und β zur Berechnung von $(R-R_0)/R_0$ nach Gl. (3) für ZnO im Spektralbereich der Absorptionskante. $T=300^\circ\text{K}$. Ausgezogene Kurven für parallel, gestrichelte Kurven für senkrecht zur c -Achse polarisiertes Licht

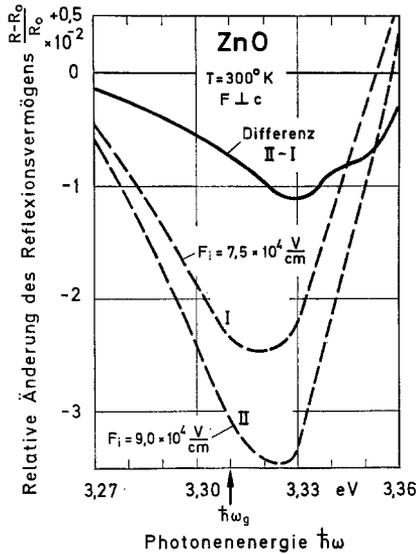


Fig. 4

Fig. 4. Berechnete spektrale Abhängigkeit der relativen Änderung des Reflexionsvermögens $(R-R_0)/R_0$ von ZnO für zwei Randschichtfeldstärken $F_I=7,5 \times 10^4 \text{ V/cm}$ (I) und $F_{II}=9 \times 10^4 \text{ V/cm}$ (II) (gestrichelte Kurven). Als Differenz zwischen diesen Kurven ergibt sich der ausgezogene Verlauf (II-I). Licht senkrecht zur c -Achse polarisiert. Angenommener Bandabstand $\hbar\omega_g=3,31 \text{ eV}$

Bezeichnung „Norm“ soll andeuten, daß sich $\Delta\epsilon_1$ und $\Delta\epsilon_2$ als Funktionen von Frequenzdifferenzen $\omega-\omega_g$ schreiben lassen, wobei $\hbar\omega_g$ der Energie eines Elektronenüberganges an einem kritischen Punkt der Bandstruktur entspricht. Die Konstanten α und β sind Funktionen von ϵ_1 und ϵ_2 oder eines anderen äquivalenten Paares optischer Meßgrößen. Die in Fig. 3 dargestellten Werte α und β wurden für ZnO im Energiebereich von 3,20–3,50 eV aus der Absorptionskonstanten¹⁸ und dem Reflexionsvermögen¹⁹ berechnet.

Man kann nun versuchen, die experimentell gewonnenen Kurven in Fig. 1 durch berechnete Kurven zu beschreiben. Dabei muß aber berücksichtigt werden, daß bei den Messungen bereits für $U_1=0$ eine Bandverbiegung vorhanden war, die durch das von außen angelegte elektrische Feld um einen relativ kleinen Betrag verändert wurde. Die Meßwerte

18. MOLLWO, E.: Reichsber. Physik **1**, 1 (1943); — Z. angew. Phys. **6**, 257 (1954).

19. THOMAS, D. G.: J. Phys. Chem. Solids **15**, 86 (1960).

R_1/R sind daher als Differenzen zwischen zwei theoretischen Kurven für verschiedene F_i aufzufassen.

Wählt man für den Parameter $\hbar\omega_g$ in den „Norm“-Funktionen von SERAPHIN und BOTTKA (Fig. 6 und 7 aus ¹⁷) den Wert

$$\hbar\omega_g = 3,31 \text{ eV},$$

sowie aus ¹⁰ den Wert $B = 2 \times 10^{25} \text{ sec}^{-\frac{3}{2}}$, so erhält man die in Fig. 4 gestrichelt gezeichneten Kurven für $(R - R_0)/R_0$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie für zwei verschiedene Feldstärken. Als Differenz zwischen diesen Kurven ergibt sich der ausgezogene Verlauf.

Die Darstellung zeigt, daß entsprechend dem experimentellen Ergebnis auch nach der Theorie das Reflexionsvermögen an der Bandkante abnimmt ^{9,10}. Mit dem gewählten Wert $\hbar\omega_g = 3,31 \text{ eV}$ erhält man ein Minimum der Differenzkurve bei 3,33 eV in guter Übereinstimmung mit den Kurven der Fig. 1.

In der Ausrechnung wurde nicht berücksichtigt, daß in einfachen Raumladungsrandschichten die Feldstärke von der Kristalloberfläche zum Inneren hin stetig auf Null abnimmt (vgl. dazu ²⁰). Auch die Wahl der Werte für F_i in Fig. 4 ist durch das Experiment nicht vorgegeben. Wegen dieser Unsicherheiten wird darauf verzichtet, Fehlergrenzen für den Wert des Bandabstandes anzugeben.

Aus dem Faradayeffekt wurde für den Bandabstand im ZnO $\hbar\omega_g = 3,35 \text{ eV}$ ermittelt ²¹. Dieser Wert liegt um 1,3% über dem hier aus der Elektreflexion hergeleiteten von 3,31 eV. Die Autoren geben allerdings an, daß ihre ebenfalls aus dem Faradayeffekt gewonnenen Angaben für den Bandabstand von ZnS und CdS um 1,5–3,4% höher liegen als die aus Exzitonendaten bestimmten.

4. Schluß

Durch Messungen der Elektreflexion, die mit Licht aus dem Spektralbereich der Eigenabsorption ausgeführt werden müssen, wurde das Vorzeichen der Raumladung in den Randschichten an den Prismenflächen von Zinkoxidkristallen bestimmt. Unter der Wirkung der Bestrahlung stellt sich in Sauerstoff ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorption und Photodesorption ein. Bei einer schrittweisen Erhöhung des Sauerstoff-Partialdruckes läßt sich an gutleitenden Kristallen der Übergang von einer Anreicherungs- zu einer Verarmungsschicht beobachten. Im Wasserstoff konnte eine Photodesorption nicht festgestellt werden.

20. EVANGELISTI, F., and A. FROVA: Solid State Comm. **6**, 621 (1968).

21. EBINA, A., T. KODA, and S. SHIONOYA: J. Phys. Chem. Solids **26**, 1497 (1965).

Elektroreflexionsmessungen geben also keinen direkten Aufschluß über die durch Sauerstoff erzeugte Raumladung an unbelichteten ZnO-Oberflächen. Indirekt können die Raumladungsverhältnisse für den unbelichteten Zustand vielleicht dadurch bestimmt werden, daß man die Messungen bei konstantem Partialdruck und verschiedenen Bestrahlungsstärken ausführt und dann auf die Bestrahlungsstärke Null extrapoliert. Eine Verbesserung der Meßgrenze ist hierfür allerdings nötig. Die Elektroreflexionsmessungen ermöglichen es, die Photodesorption auch an Einkristallen zu beobachten. Für den üblichen Nachweis durch Druckänderung in einem abgeschlossenen Volumen lassen sich nur polykristalline Proben mit großen spezifischen Oberflächen verwenden. Ein Nachteil der Elektroreflexionsmessungen besteht darin, daß sie Licht aus bestimmten engen Spektralbereichen erfordern.

Herrn Prof. Dr. G. HEILAND danke ich herzlich für seine Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit und für die Möglichkeit, die Messungen in seinem Institut durchzuführen.

Herrn Priv.-Doz. Dr. W. MÖNCH und Herrn Dr. M. HENZLER danke ich für ihre stete Bereitschaft zu Diskussionen.

Dr. BERND HOFFMANN
Lehrstuhl Technologie der Elektrotechnik
Universität Karlsruhe
7500 Karlsruhe, Hertzstraße 16