

MASTER

Fotoluminescentiemetingen aan CdGa₂S₄

Wijnakker, M.M.B.

Award date:
1974

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

FOTOLUMINESCENTIEMETINGEN

aan CdGa_2S_4

Thijs Wijnakker

1973-1974

Technische Hogeschool Eindhoven
Afdeling Technische Natuurkunde

Verslag van afstudeerwerk verricht in de vakgroep "Vaste Stof" onderwerpgroep
"Halfgeleiding" onder leiding van P.Kivits.

Afstudeerhoogleraar: Prof. Dr. M.J.Steenland.

Eindhoven, maart 1974.

SAMENVATTING.

In het kader van een onderzoek naar onder andere de luminescentie eigenschappen van de halfgeleider CdGa_2S_4 zijn fotoluminescentiemetingen verricht als functie van de temperatuur. Vooral de invloed van bewust aangebrachte verontreinigingen op dit verschijnsel is in het bijzonder onderwerp van onderzoek geweest.

Voor de interpretatie van de metingen is een defekt-chemisch model opgesteld waarbij rekening is gehouden met de resultaten van nauwverwante experimenten.

Gezien het grote aantal experimenten is de meetopstelling geschikt gemaakt om de opgenomen fotoluminescentiespektra ook automatisch te verwerken.

Het blijkt dat in het niet bewust verontreinigde materiaal de oorzaak van de fotoluminescentie vooral gezocht moet worden in kationvakatures. Sommige elementen zoals Ag en Au, zelfs in geringe hoeveelheid aangebracht, kunnen dit fotoluminescentiegedrag veranderen, andere zoals Mg hebben er weinig invloed op.

INHOUDSOPGAVE.

Samenvatting.

<u>1. Inleiding</u>	4
<u>2. Theorie</u>	6
2.1 Inleiding.	6
2.2 Het mechanisme van de fotoluminescentie.	6
2.3 De temperatuurafhankelijkheid van de fotoluminescentie.	8
<u>3. CdGa₂S₄</u>	12
3.1 De structuur van CdGa ₂ S ₄ .	12
3.2 Defekt-chemie van CdGa ₂ S ₄ .	13
3.2.1 Inleiding.	13
3.2.2 Defekt-chemisch model.	14
3.3 De kristallen.	17
3.3.1 Preparatuur.	17
3.3.2 Gebruikte kristallen.	17
3.4 Analyses.	18
3.4.1 Inleiding.	18
3.4.2 Spektrografische analyses.	18
3.4.3 Röntgenanalyses.	21
3.4.4 Mikroanalyses.	21
3.4.5 Soortelijke massametingen.	22
3.4.6 Conclusies.	23
3.4.7 De bandafstand van CdGa ₂ S ₄ .	23
<u>4. De meetopstelling</u>	24
4.1 Inleiding.	24
4.2 De opstelling.	24
4.3 Het digitale meet- en registreersysteem.	26
<u>5. Metingen</u>	29
5.1 Inleiding.	29
5.2 De meetresultaten.	29
5.2.1 F.L. van niet bewust verontreinigd CdGa ₂ S ₄ .	29
5.2.2 F.L. van met In verontreinigd CdGa ₂ S ₄ .	31
5.2.3 F.L. van met Ag verontreinigd CdGa ₂ S ₄ .	36

5.2.4	Invloed van In samen met Ag op de F.L.	39
5.2.5	F.L. metingen aan CdGa ₂ S ₄ (Mg, Sn, Au, Ge en Cu).	41
5.2.6	De reproduceerbaarheid van F.L. metingen.	46
5.2.7	T.S.L. metingen aan CdGa ₂ S ₄ .	46
5.2.8	Analyses van het rekombinatielicht van het T.S.L. signaal.	48
5.3	Overzicht van de meetresultaten.	52
6.	<u>Diskussie van de meetresultaten</u>	53
7.	<u>Slotopmerkingen</u>	63
8.	<u>Eindkonklusie</u>	64
	Appendix A	65
	Appendix B	67
	Appendix C	69
	Litteratuurverwijzingen.	70

Inleiding.

In de onderwerpgroep Halfgeleiding worden luminescentie en daarmee verband houdende elektrische eigenschappen van de halfgeleider CdGa_2S_4 onderzocht. De invloed van bewust aangebrachte verontreinigingen op deze eigenschappen is in het bijzonder onderwerp van onderzoek.

Studie van het verschijnsel fotoluminescentie verstrekt informatie over het luminescentie-mechanisme. Fotoluminescentie is het uitzenden van elektromagnetische straling door een stof ten gevolge van het bij konstante temperatuur belichten ervan. Het verschijnsel wordt veroorzaakt door defekten in de kristalstructuur.

Voor de verklaring van meetresultaten wordt gebruik gemaakt van het energiebandenmodel. In dit model kunnen roosterfouten aanleiding geven tot lokale energie niveaus in de verboden zone. De aard van een niveau en de afstand tot een bandkant bepalen het luminescentiegedrag van de halfgeleider.

De opzet van het afstudeeronderzoek dat deel uitmaakt van het promotiewerk van P.Kivits is:

1 - het fotoluminescentiegedrag te bepalen van niet bewust en met In, Ag, Mg, Cu, Ge, Au en Sn verontreinigd CdGa_2S_4 als functie van de temperatuur.

2 - met andere meetresultaten, zoals die van de thermoluminescentie, te komen tot een bandenmodel van CdGa_2S_4 waarin de niveaus, die de luminescentie-eigenschappen bepalen, aangegeven zijn.

3 - met onder andere de resultaten van röntgenanalyses een defect-chemisch model van CdGa_2S_4 op te stellen.

Door Springford (17) zijn fotoluminescentiemetingen verricht aan niet bewust verontreinigd CdGa_2S_4 (fig. 1.1).

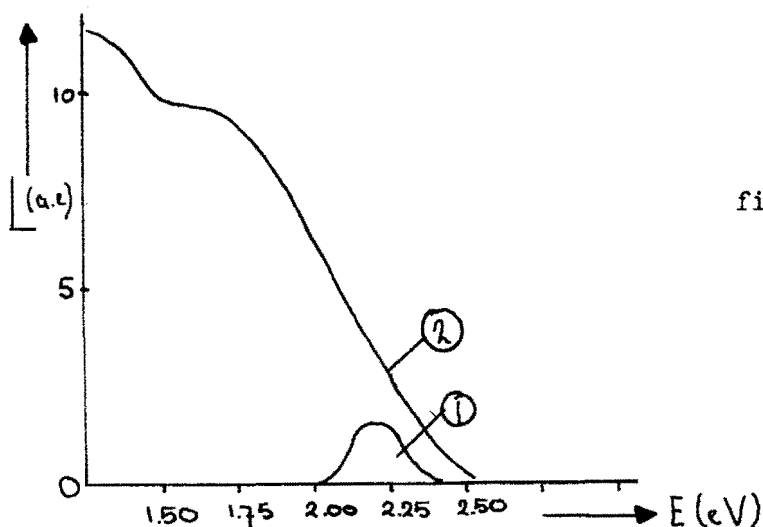


fig.1.1 F.L.spektrum van CdGa_2S_4 volgens Springford (17) bij 300 K ① en bij 70 K ② .

Bij 70 K is er een fluoresentiepiek bij 1.63 eV met een verder maximum in het infrarood. De intensiteit van deze piek neemt af als functie van toenemende temperatuur. Bij kamertemperatuur treedt er in de buurt van 2.15 eV een piek van geringe intensiteit op.

HOOFDSTUK 2

THEORIE.

2.1. Inleiding.

Als de absorptie en emissie van elektro-magnetische straling in de halfgeleider binnen een atoom of molekuul plaats vindt spreekt men van karakteristische luminescentie. De absorptie van lichtkwanten draagt in dit geval niet bij tot de fotogeleiding. Voor de verklaring van dit mechanisme wordt doorgaans gebruik gemaakt van het energie-konfiguratiemodel (1,2).

Spelen echter de energiebanden van de halfgeleider als gevolg van de wisselwerking tussen het rooster en de defekten ook een rol zoals in CdGa_2S_4 dan verdient het energie-bandenmodel de voorkeur. In dit geval worden door belichting elektronen vrijgemaakt uit de valentieband. Deze kunnen meedoen aan de geleiding (fotogeleidende halfgeleider). Het geëmitteerde licht is niet karakteristiek voor een atoom of molekuul (3).

De luminescentie kan men verdelen in fluorescentie en fosforescentie. Bij de fluorescentie wordt het luminescentielicht direkt (volgens afspraak binnen 10^{-8} s(4)) na absorptie uitgezonden. Fluorescentie treedt op als dit licht langer dan gedurende 10^{-8} s wordt uitgezonden. Fluorescentie is dus een stationair proces optredend onder continue belichting. Fosforescentie is een instationair proces en kan nog optreden als de lichtbron weggenomen is.

Wordt de luminescentie gestimuleerd door de temperatuur te verhogen dan spreekt men van thermoluminescentie.

In de volgende paragraaf zal het fotoluminescentie-mechanisme uiteengezet worden aan de hand van een lokaal niveau in de verboden zone, dat gemakshalve in de buurt van de valentieband wordt gekozen. Dit centrum kan echter overal in de verboden zone liggen. Bovendien zullen in de figuren zoveel mogelijk de overgangen voor elektronen aangegeven worden. Een overgang van een gat betekent immers de overgang van een elektron in tegenovergestelde richting.

2.2. Het mechanisme van de fotoluminescentie.

Voor de verklaring van de fluorescentie is in principe slechts één energieniveau, een rekombinatiecentrum, in de verboden zone nodig (fig. 2.1).

Een rekombinatiecentrum kan zowel een gat als een elektron invangen. Het gat of elektron kan niet meer ontsnappen en moet rekombineren met een elektron respectievelijk gat (5).

Door op een halfgeleider licht met een frekwentie ν zodat $h\nu > E_{\text{gap}}$ te werpen kunnen elektronen geexciteerd worden van de valentie- naar de geleidingsband met achterlating van een gat (fig. 2.1). De gaten bewegen door de valentieband en kunnen in de buurt komend ^{van het centrum} rekombineren met een elektron uit het centrum. Omdat dit centrum dicht bij de valentieband gelegen is, zal bij deze overgang slechts een geringe energie vrijkomen. Deze energie kan in de vorm van infrarode straling vrijkomen maar kan, afhankelijk van de temperatuur, ook thermisch aan zijn omgeving worden afgestaan (fononen).

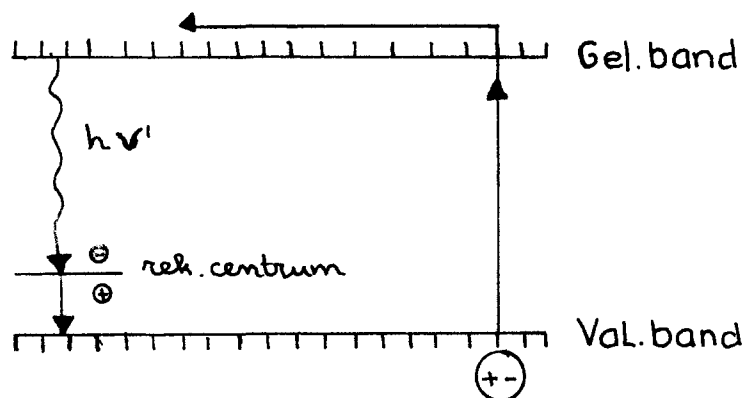


fig. 2.1 het fluorescentie proces.

De vrijgemaakte elektronen bewegen door de geleidingsband en kunnen in de buurt komend van het centrum rekombineren met gaten in het centrum. De energie die bij deze overgang vrijkomt kan in de vorm van licht met een frekwentie zodat $h\nu'$ past tussen de geleidingsband en recombinatiecentrum, uitgezonden worden. Men spreekt van foto-luminescentie. Het luminescentielicht heeft een kleinere energie dan de bandafstand. Er kan echter ook recombinatie optreden van een gat in de valentieband en een elektron in de geleidingsband. De energie die hierbij vrijkomt is ongeveer gelijk aan de bandafstand (band-band-recombinatie). Na deze processen is het kristal weer in zijn oorspronkelijke toestand teruggekeerd.

Het geschetste model is dat van Riehl-Schön-Klasens. Andere modellen zijn door van Overbruggen (6) behandeld.

Bij fosforescentie speelt nog een ander soort niveau een rol namelijk de trap (fig. 2.2). Een trap kan een elektron (elektronentrap) of een gat (gaten-trap) vasthouden. De overgangswaarschijnlijkheid tussen band en niveau is temperatuurafhankelijk en kan bij een bepaalde temperatuur zo klein zijn dat er elektronen of gaten vastgehouden worden.

Als de overgangswaarschijnlijkheid bij een bepaalde temperatuur klein is zal de trap na het belichten langzaam leeglopen en zal er rekombinatie optreden met een gat in het rekombinatiecentrum (nalichten).

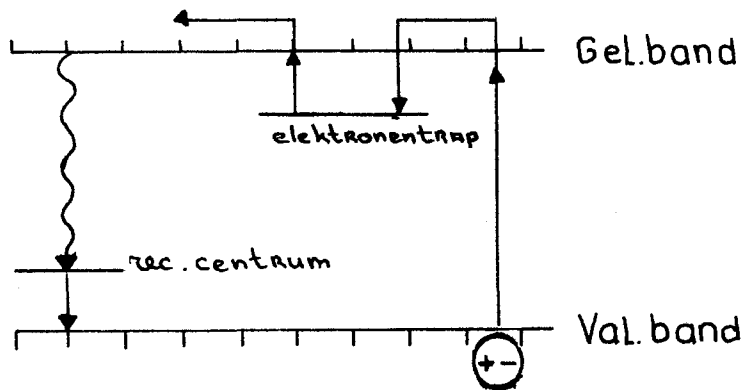


fig. 2.2 Het fosforescentie-proces.

De overgangswaarschijnlijkheid kan worden vergroot door de temperatuur te verhogen, er zullen dan meer recombinaties plaatsvinden onder uitstraling van licht. Dit nalichten bij toenemende temperatuur wordt thermoluminescentie genoemd(10).

2.3. De temperatuurafhankelijkheid van de fotoluminescentie.

De kans op rekombinatie per tijds- en volumeeenheid is volgens Guldberg en Waage (7) evenredig met de concentratie van de aan het proces deelnemende deeltjes. Voor de luminescentie-intensiteit L geldt (fig. 2.3):

$$L = \alpha n(M-m) \quad (2.3.1)$$

waarin:

- α = een evenredigheidskonstante;
- n = het aantal vrije elektronen;
- m = het aantal elektronen in het rekombinatiecentrum;
- $M-m$ = het aantal gaten in het rekombinatiecentrum;
- M = het aantal rekombinatiecentra.

Voor de overgang R die een Augerproces, band-band-rekombinatie of een fonon-fonon proces kan voorstellen geldt:

$$R = \xi np \quad (2.3.2)$$

waarin:

- ξ = een evenredigheidskonstante;
- p = het aantal gaten in de valentieband.

Uit de continuïteitsvergelijking:

$$U = R + L \quad (2.3.3)$$

waarin U het aantal excitaties is, volgt met behulp van (2.3.1) en (2.3.2):

$$U = \alpha n(M-m) + \epsilon np \quad (2.3.4)$$

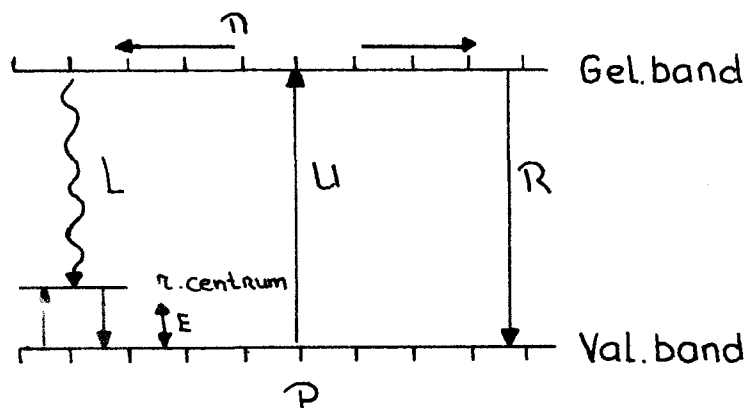


fig. 2.3 bandenplaatje voor de verklaring van de temperatuur afhankelijkheid van de fotoluminescentie.

Onder de aanname dat de Boltzmann verdelingsfunctie ook geldig is onder belichting, geldt in de stralingsevenwichtsituatie:

$$\frac{p}{M-m} = \exp(-E/kT) \quad (2.3.5)$$

waarin: E = energie verschil tussen rekombinatiecentrum en valentieband;

k = de konstante van Boltzmann;

T = absolute temperatuur.

De continuïteitsvergelijking (2.3.4) kan met behulp van (2.3.5) als volgt herschreven worden:

$$U = \alpha n(M-m) + \epsilon n(M-m) \exp(-E/kT) \quad (2.3.6)$$

waaruit volgt:

$$U = \alpha n(M-m) \left\{ 1 + \frac{\epsilon}{\alpha} \exp(-E/kT) \right\} \quad (2.3.7)$$

dus met (2.3.1):

$$U = L \left(1 + \frac{\epsilon}{\alpha} \exp(-E/kT) \right) \quad (2.3.8)$$

Als we de luminescentie-intensiteit bij $T=0\text{K}$ L_0 noemen, geldt onder de aanname dat bij $T=0\text{K}$:

$$L_0 = U \quad (2.3.9)$$

dat:

$$\frac{L}{L_0} = \frac{1}{1 + R \exp(-E/kT)} \quad (2.3.10)$$

waarin $R (= \epsilon/\alpha)$ een temperatuur — onafhankelijke konstante is.

De luminescentie-intensiteit L zal dus afnemen als functie van de temperatuur. Men spreekt van thermisch quenchen.

Uit (2.3.10) is in principe de thermische energie afstand E te bepalen.

De temperatuurafhankelijkheid van de fotoluminescentie in geval van band-band eksitatie wordt in figuur 2.5 grafisch weergegeven.

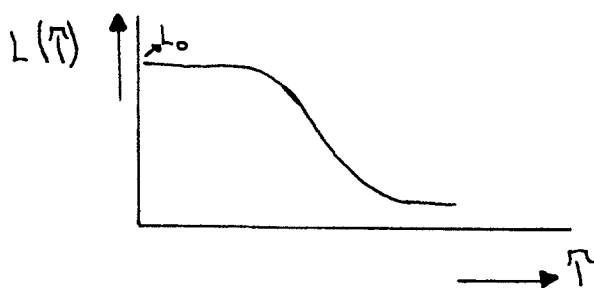


fig. 2.5 intensiteit van luminescentielicht als functie van de temperatuur bij band-band eksitatie.

Geschiedt eksitatie vanuit de valentieband naar een niveau onder de geleidingsband dan zal n afhangen van de overgang G (fig. 2.6)

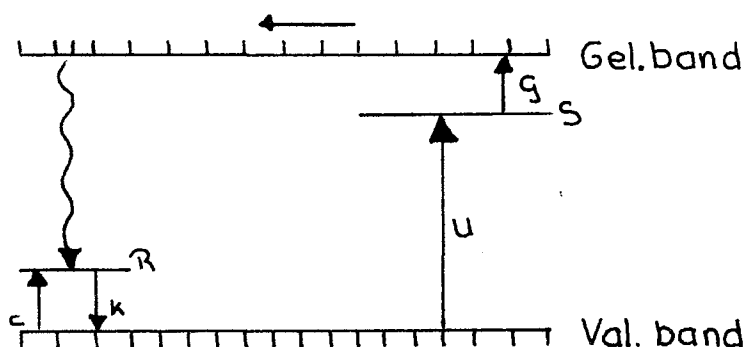


fig. 2.6 bandenplaatje waarin eksitatie plaats vindt van valentieband naar niveau S.

hiervoor geldt:

$$G = S_t \exp(-E_t/kT) \cdot h \quad (2.3.11)$$

waarin: G = de overgang van een niveau S naar geleidingsband;
 E_t = energie afstand van niveau S tot geleidingsband;
 h = het aantal elektronen in niveau S ;
 S_t = de frekwentiefactor van het niveau.

Als retrapping verwaarloosd wordt, dan geldt (8) met (2.3.1 en 11) voor de luminescentie-intensiteit L in het stationaire geval:

$$L \sim n \sim \exp(-E_t/kT) \quad (2.3.12)$$

De temperatuurafhankelijkheid wordt voor geval dat eksitatie plaatsvindt van valentieband naar een niveau grafisch weergegeven door figuur 2.7.

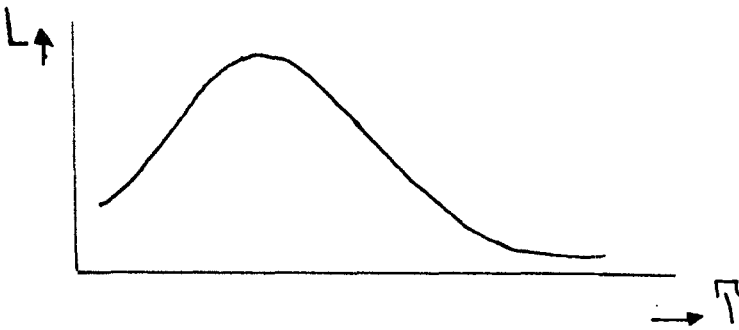
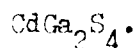


fig. 2.7 intensiteit van luminescentielicht als funktie van de temperatuur bij eksitatie vanuit de valentieband naar een lokaal niveau.

3.1. De structuur van CdGa_2S_4 .

De thiogallaat structuur van de ternaire verbinding CdGa_2S_4 is af te leiden uit de zinkblende structuur van ZnS (fig. 3.1). In deze structuur vormen de anionen een kubisch dichtste bolstapeling (8). Hiertussen bevinden zich tetraëder- en oktaëderholtes. De tetraëderholtes worden door 4, de oktaëderholtes door 6 zwavelatomen (ionen) omringd. De eenheidscel van CdGa_2S_4 , opgespannen door 8 zwavelatomen bevat 16 tetraëder- en 8 oktaëderholtes. Twee tetraëderholtes zijn gevuld met het kation Cd en vier met het kation Ga. De overige tetraëderholtes zijn onbezet, evenals alle oktaëderholtes (9).

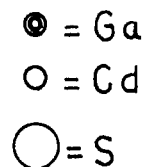
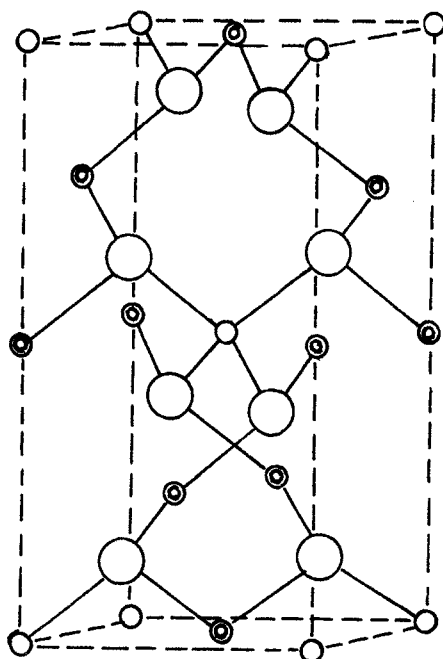
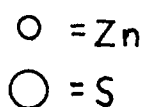
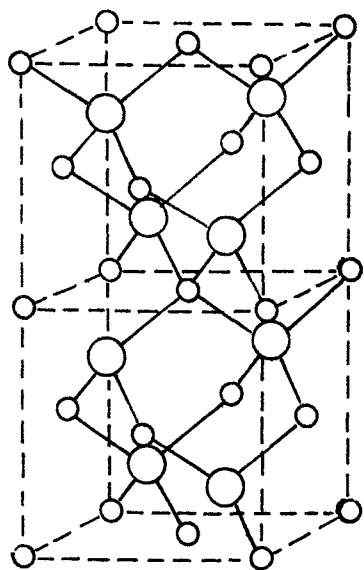


fig. 3.1.a Dubbele elementaire cel van ZnS (zinkblende).

fig. 3.1.b De elementaire cel van CdGa_2S_4 .

Alle Cd plaatsen zijn equivalent: Cd [1]. Er zijn twee verschillende Ga plaatsen, respectievelijk Ga [2] op $z=1/2kc$ en Ga [3] op $z=(1/2k+1/4)c$. De plaatsen [4-8] zijn tetraëderholtes. De oktaëderholtes zijn [13-16]. Het zwavel bevindt zich op S [9-12]. Er zijn namelijk telkens twee equivalente plaatsen.

$CdGa_2S_4$ behoort tot het tetragonale kristalsysteem met als ruimtengroep $I_{\bar{4}}$ (ruimtelijk gecenterd, 4 tallige as plus inversie). De binding tussen de atomen is waarschijnlijk evenals in ZnS gedeeltelijk ionogeen, gedeeltelijk covalent (11).

3.2. Defekt-chemie van $CdGa_2S_4$.

2.1. Inleiding.

In een kristal kunnen roosterfouten voorkomen. De defekt-chemie bestudeert de afwijkingen in de structuur en hun onderlinge relaties als functie van de thermodynamische grootheden. Zij kan een bijdrage leveren tot het begrijpen van de kristalchemische opbouw. De defekt-chemie maakt bijvoorbeeld gebruik van röntgen-analyses, E.S.R. metingen en speciale kristalgroei-experimenten. De defekten kunnen centra zijn die een rol spelen in de luminescentie.

In de praktijk is het van belang te weten welk karakter een defekt in het kristal heeft. Gedraagt het zich als een donor of lijkt het gedrag meer op dat van een acceptor? In het algemeen kan men stellen (12):

- a - vreemde atomen (ionen) op roosterplaatsen gedragen zich als donoren als hun aantal valentie elektronen groter is dan dat van de atomen die zij vervangen en gedragen zich in het tegenovergestelde geval als acceptoren. Het aantal elektronen dat afgegeven of opgenomen, dus het aantal niveaus, is gelijk aan het verschil tussen het aantal valentie elektronen.
- b - interstitiele atomen gedragen zich als een donor als hun buitenste schil minder dan half vol is. Is deze schil meer dan half vol dan hebben zij meer het acceptor karakter.
- c - vakature plaatsen veroorzaakt door afwezigheid van kationen gedragen zich eerder als acceptor dan als donor. Voor een anion vakature geldt het omgekeerde

Vreemde atomen streven er naar die plaatsen in het rooster in te nemen die bezet worden door atomen (ionen) waarmee zij chemisch (elektronegativiteit) het nauwst verbonden zijn. De omvang van de atomen kan een beperkende factor zijn en kan er voor zorgen dat de mate waarin zij oplossen erg klein is.

In paragraaf 3.2.2 zal beschreven worden hoe in $CdGa_2S_4$ bepaalde fouten in de structuur aanleiding kunnen geven tot niveaus in de verboden zone. De ligging van deze niveaus wordt bepaald door de energie die nodig is om een elektron te binden (acceptor) of af te staan (donor).

De nomenclatuur die gebruikt zal worden is als volgt:

- $M [n]$ = een atoom (ion) M op roosterplaats n;
 $V_M [k]$ = een vakatureplaats k van atoom (ion) M;
 $V_M^- [k]$ = een eenwaardig effectief negatief geladen vakatureplaats k van M;

3.2.2 Defekt-chemisch model.

a - Een S vakatureplaats V_S zal gemakkelijk elektronen kunnen afstaan en heeft dus het karakter van een donator hetgeen gerepresenteerd wordt door een niveau bij de geleidingsband. Het centrum verandert door het afstaan van een of twee elektronen in een effectief eenwaardig respectievelijk tweewaardig positief geladen vakatureplaats (fig.3.2) waarbij geldt:



en



waarin E_1 en E_2 de energieën zijn die nodig zijn om een elektron vanuit een V_S respectievelijk V_S^+ centrum te brengen naar de geleidingsband en \ominus het symbool voor een vrij elektron.

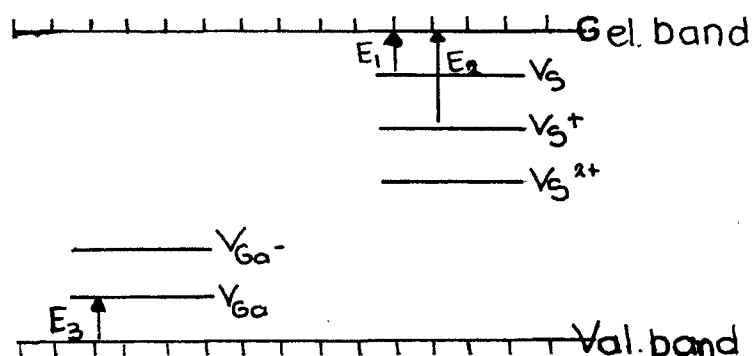


fig. 3.2 Een mogelijk bandenplaatje voor $CdGa_2S_4$ met Zwavel en Galliumvakatures.

b - Ga en Cd vakatures (V_{Ga} en V_{Cd}) zullen gemakkelijk elektronen uit de valentieband kunnen binden wat aanleiding geeft tot niveaus met een acceptor karakter.

V_{Ga} en V_{Cd} kunnen door het opnemen van elektronen veranderen in effectief negatief geladen centra zoals V_{Ga}^- , V_{Ga}^{2-} , V_{Ga}^{3-} , V_{Cd}^- en V_{Cd}^{2-} . Er geldt bijvoorbeeld (fig.3.2):



waarin E_3 de energie voorstelt die nodig is om een elektron uit de valentieband naar het acceptor centrum V_{Ga} te brengen. In de valentieband ontstaat dan een vrij gat \oplus .

c - Een verontreiniging F op een kation plaats $F [1,2,3]$ zal als F minder valentie elektronen heeft dan het kation elektronen uit de valentieband kunnen binden. Een dergelijke verontreiniging geeft dan aanleiding tot een niveau bij de valentieband (fig.3.3). Er geldt:



waarin E_4 de energie is die nodig is om een elektron vanuit de valentieband naar het niveau F te brengen.

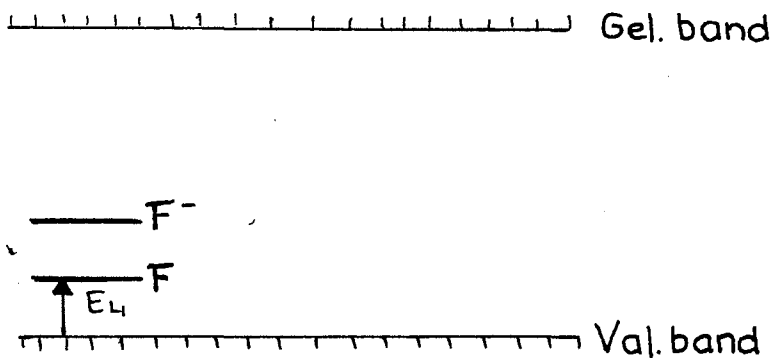


fig.3.3 Een banden plaatje voor $CdGa_2S_4$ met een verontreiniging $F [1,2,3]$ met een kleiner aantal valentie elektronen dan het kation (Cd of Ga).

Heeft F echter een groter aantal valentie elektronen dan het kation dan geeft dit aanleiding tot niveaus bij de geleidingsband.

d - Een kation op een interstitiële plaats Ga_i of Cd_i geeft vanwege het elektropositieve karakter gemakkelijk elektronen af en heeft dus het karakter van een donor. Het geeft dan aanleiding tot niveaus bij de geleidingsband.

Interstitiële vreemde atomen F_i hebben als zij elektropositief zijn meer het karakter van een donor. Zijn de interstitiële vreemde atomen meer elektronegatief dan gedragen zij zich als een acceptor wat gerepresenteerd wordt door een niveau bij de valentieband.

e - Een verontreiniging met hetzelfde aantal valentie elektronen als het kation op wiens plaats het ingebouwd wordt, bijvoorbeeld In [2.3], geeft aanleiding tot een elektronentrap als de elektronegativiteit groter is dan van het kation en tot een gatentrap als deze kleiner is.

f - Zijn er zowel Cd, Ga als S vakatures in het rooster aanwezig dan zal zich gemakkelijk de situatie voordoen waarbij de S vakatures hun elektronen aan de Cd en/of Ga vakatures hebben afgestaan. Deze toestand wordt in het bandenplaatje weergegeven zoals in figuur 3.4.

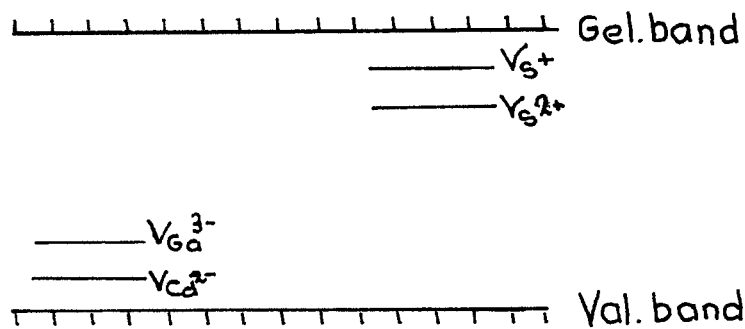


fig. 3.4. Een bandenplaatje met S, Ga en Cd vakatures.

Deze niveaus kunnen optreden als elektronentraps (bijv. V_S^+ , V_S^{2+}) of gatentraps (bijv. V_{Cd}^{2-} , V_{Ga}^{3-}) of als rekombinatiecentra. Dit laatste wordt bepaald door de invang-doorsneden voor elektronen S_e en gaten S_h . Voor rekombinatiecentra geldt $S_e \approx S_h$. Voor elektronen- en gatentraps geldt $S_e \gg S_h$ respectievelijk $S_h \gg S_e$. De invangdoorsneden kunnen van de temperatuur afhangen en het is daardoor mogelijk dat het karakter van een centrum als functie van de temperatuur verandert. (13).

Als een tweewaardig kation (bijv. Ga^{2+}) vervangen wordt door een eenwaardig ion (bijv. Ag^+) dan gaat er iets mis met de ladingsbalans. Om het kristal zijn neutraliteit te laten behouden moeten er koaktivatoren ingebouwd worden zoals een S^- vakature. Men spreekt van ladingskompensatie (14). Het elektron van de S^- vakature zal verblijven bij het ingebouwde Ag kation. Deze situatie is geschetst in figuur 3.5.

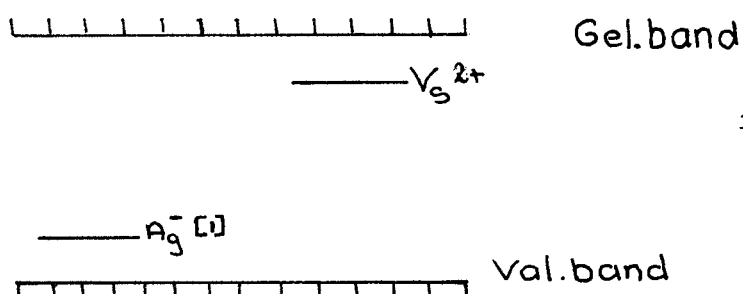


fig. 3.5 Een bandenplaatje met een Ag verontreiniging op een Cd plaats en een S^- vakatureplaats.

3.3. De kristallen.

3.1. Preparatuur.

De kristallen waaraan gemeten is zijn alle vervaardigd met behulp van de I₂ transport methode (15).

Na het smelten van de binaire componenten Ga₂S₃ en CdS op een temperatuur van 980°C gedurende 30 min., wordt de verkregen samenstelling gedurende 1 1/2 uur nagehomogeniseerd op een temperatuur (~950°C) onder het smeltpunt van CdGa₂S₄. De eventuele aanslag op de wand van de geëvakueerde kwartsampul trekt door deze behandeling in het kristal waardoor een betere stoichiometrische samenstelling van de smelt ontstaat. Het verkregen materiaal dient als uitgangsmateriaal voor het vervaardigen van niet bewust verontreinigd CdGa₂S₄ met behulp van I₂ transport.

Eventuele bewust aan te brengen verontreinigingen worden metallisch in de gewenste hoeveelheden bij het ontstane materiaal ingewogen. Het materiaal wordt nogmaals gesmolten en nagehomogeniseerd en dient dan als uitgangsmateriaal voor het I₂ transport proces.

De opbrengst van het transport proces bestaat meestal uit brokken die opgebouwd zijn uit één kristallijne stukken. Een één kristallijn stuk wordt met behulp van een schuurschijf (600µm) tot een dikte van 500 ± 50µm geslepen. Vervolgens wordt het kristal met een polijstmiddel (merk Metadi), vermengd met olie, gepolijst waardoor een glad oppervlak ontstaat met een rimpel ten hoogste van 10µm. Om eventuele resten van het polijstmiddel te verwijderen wordt het kristal in alcohol zuiver gemaakt .

3.2. Gebruikte kristallen.

Na een inleidend onderzoek naar de invloed van een grote hoeveelheid elementen als verontreiniging in CdGa₂S₄ op de T.S.L. en F.L. is besloten de invloed van Ag, Cu, In, Mg, Sn, Ge en Au nader te bestuderen. Alle verontreinigingen zijn toegevoegd in de hoeveelheid 10 molprocent (m %). De gebruikte batches staan gegeven in tabel 3.1.a.

Van de met In en Ag verontreinigde kristallen is de invloed nagegaan van verschillende hoeveelheden van deze elementen. De batchnummers zijn gegeven in tabel 3.1.b respectievelijk 3.1.c.

10 m %	batchnr.
In	Q 28-1
Ag	Q 31-1
Cu	Q 9
Mg	Q 20-1
Sn	Q 22-1
Ge	Q 19-1
Au	Q 24-1
Ga	WR-13

a

In (m %)	batchnr.
10	Q 28-1
3.3	Q 28-2
1	Q 28-8
0.37	Q 28-4
0.12	Q 28-5
0.04	Q 28-6
0.01	Q 28-7
10	Q 6

b

Ag (m %)	batchnr.
10	Q 31-1
3.3	Q 31-2
1	Q 31-3
0.5	Q 31-4
0.3	Q 31-5
0.1	Q 31-6
0.03	Q 31-7
0.01	Q 31-8
0.003	Q 31-9
0.001	Q 31-10
10	Q 30

c

tabel 3.1 Doorgemeten kristallen met hun batchnummer van:
 verontreinigingen in de hoeveelheid van 10 mol % aangebracht (a);
 In (b) en Ag (c) verontreinigingen in verschillende hoeveelheden
 aangebracht.

De fotoluminescentieeigenschappen van niet bewust verontreinigd CdGa_2S_4 zijn gemeten aan kristallen uit de batches WR6, Q5 en Q26-2.

Tot slot zijn er kristallen gemeten uit de batches Q 35-1 en Q 35-2 die bewust verontreinigd zijn met zowel Ag als In. (Deze paragraaf staat ook op het uitklapvel achterin)

3.4. Analyses.

4.1. Inleiding.

Tijdens het onderzoek zijn door Queens spektrografische analyses, door van Oosterom (24) en door van Steur (25) Röntgenanalyses, en door de firma Alfred Bernhardt te Elbach über Engelskirchen natte chemische analyses verricht. Door Kivits (24,25) zijn soortelijke massametingen verricht aan CdGa_2S_4 (-, In, Ag) waarvan ook röntgenanalyses zijn gemaakt. Spektrografische analyses zijn uitgevoerd aan alle batches, waaruit kristallen gemeten zijn.

4.2. Spektrografische analyses.

Om de werkelijke hoeveelheid van de aangebrachte verontreiniging in de batches te bepalen zijn spektrografische analyses verricht. Naast de hoeveelheid ingewogen verontreiniging zijn enkele elementen bijna altijd in het kristal aanwezig. Deze komen overeen met de verontreinigingen gevonden in CdGa_2S_4 (-) WR-b

en CdGa_2S_4 (-) Q 26-2, die gegeven zijn in tabel 3.2.

verontreiniging	hoeveelheid (p.p.m.)
Si	0 - 50
Mg	0 - 20
Fe	0 - 20
Ca	0 - 10
Cu	0.5 - 10
Zn	0 - 30

tabel 3.2 Verontreinigingen en hun hoeveelheid die altijd in de kristallen aanwezig zijn.

De resultaten van de bewust verontreinigde batches zijn gegeven in tabel 3.3 t/m 3.5. Van een batch zijn meerdere monsters genomen. De uiterste waarden van de gevonden concentraties worden in de tabellen weergegeven.

verontreiniging	batch	werkelijke hoeveelheid
Mg	Q 20-1	0.9 - 5
Ge	Q 19-1	2.4 - 3.8
Sn	Q 22-1	0.0085 - 0.0095
Au	Q 24-1	0.009 - 0.02
Cu	Q 9b	0.05 - 0.38

tabel 3.3 Concentraties van de werkelijke hoeveelheid verontreiniging in CdGa_2S_4 verontreinigd met Mg, Ge, Sn, Au en Cu. De afgewogen hoeveelheid voor alle elementen is 10 m %.

Uit tabel 3.3 blijkt dat in CdGa_2S_4 (Sn) Q 22-1 en CdGa_2S_4 (Au) Q 24-1 slechts een gering percentage van de aangeboden hoeveelheid ingebouwd wordt. Ge en Mg bouwen blijkbaar beter in dan Sn en Au. In CdGa_2S_4 (Mg) Q 20-1 blijkt nog 5 ppm Ag aanwezig te zijn.

batch	afgewogen hoeveelheid (m %)	werkelijke hoeveelheid (m %)
Q b	10	4 -6
Q 28-1	10	3.2 -3.6
Q 28-2	3.3	0.34 -0.9
Q 28-8	1	0.27 -0.40
Q 28-4	0.37	0.08 -0.11
Q 28-5	0.12	0.014-0.05
Q 28-6	0.04	0.016-0.012
Q 28-7	0.01	0.007-0.022

a

batch	afgewogen hoeveelheid (m %)	werkelijke (m %) hoeveelheid ^x (ppm)
Q 30	10	≥1
Q 31-1	10	>1
Q 31-2	3.3	>1
Q 31-3	1	≥1
Q 31-4	0.5	0.14 - 0.25
Q 31-5	0.3	0.065- 0.16
Q 31-6	0.1	0.026- 0.085
Q 31-7	100 ^x	0.021- 0.035
Q 31-8	30 ^x	32 ^x -90 ^x
Q 31-9	10 ^x	9 ^x -15 ^x
Q 31-10		2.7 ^x - 7 ^x

b

tabel 3.4 De concentraties van de afgewogen en werkelijke hoeveelheid In en Ag (b) in met verschillende hoeveelheden In en Ag verontreinigd CdGa_2S_4 .

Slechts een gedeelte van de aangeboden hoeveelheid In blijkt in de kristallen ingebouwd te worden. De verhouding waarin dit gebeurt is ongeveer gelijk voor alle hoeveelheden: 30 %. In Q 28-5,6 is nog een hoeveelheid van ongeveer 15 ppm Cu aanwezig.

In de batches die met Ag verontreinigd zijn blijkt dat in alle gevallen minder dan de helft van de aangeboden hoeveelheid wordt ingebouwd. Voor de batches Q 30 en Q 31-1,2,3 kan de juiste hoeveelheid Ag niet bepaald worden, vanwege de te grote zwarting van de fotografische plaat (26). Uit de dikte van de gefotografeerde spektraallijn is voor Q 30 een schatting gemaakt voor de concentratie Ag. Deze blijkt dan 1-3 m % te zijn.

batch	afgewogen hoeveelheid (m %)	werkelijke hoeveelheid (m %)
Q 35-1	Ag 0.1	0.01
	In 3	1.1
Q 35-2	Ag 0.1	0.038-0.075
	In 0.3	0.08 -0.10

tabel 3.5 Concentraties van de ingewogen en werkelijke hoeveelheid Ag en In in CdGa_2S_4 (Ag, In) Q 35-1,2.

CdGa ₂ S ₄	batch	samenstelling in grammolekullen			
		Cd	Ga	S	In
theor.	/	1	2	4	
-	Q 26-2	0.998	1.990	4	
+Ga	WR-13(a)	0.991	2.046	4	
+Ga	WR-13(b)	0.996	2.041	4	
+In	Q 28-1	0.998	2.008	4	0.027

tabel 3.7 Nette analyses van CdGa₂S₄ (-) Q 26-2, gegroeid met een overmaat Ga WR-13, bewust verontreinigd met In Q 28-1 .

De berekening van de samenstelling in grammolekullen uit de gemeten gewichtspercenten is er van uitgegaan, dat S in de juiste hoeveelheid aanwezig is. Dit om een indruk te krijgen van de eventuele onder- of overmaat Ga of Cd ten opzichte van S.

De batch CdGa₂S₄ (-) Q 26-2 is binnen 0.5 % stoichiometrisch. De batch gemaakt met een extra hoeveelheid van 10 m % Ga bevat een overmaat Ga (~ 2 %) terwijl er een kleine ondermaat Cd (0.4 - 0.9 %) ten opzichte van het zwavel aanwezig is.

De kristallen uit WR-13 (a) die niet luminesceren bij kamertemperatuur bevatten een kleine overmaat Ga (0.2 %) ten opzichte van de kristallen die luminesceren bij kamertemperatuur (WR-13b).

In CdGa₂S₄ (In) Q 28-1 is een kleine overmaat Ga aanwezig.

De nauwkeurigheid van de mikroanalyses is niet bekend. Aangenomen wordt dat deze omgerekend in grammolekullen ongeveer 0.005 is

4.5. Soortelijke massametingen.

Aan de hand van de bij de röntgenopnames geconstateerde defekten is een soortelijke massa ρ_m berekend. Met behulp van de hydrostatische balans is de soortelijke massa ρ_b gemeten. De resultaten zijn weergegeven in tabel 3.8.

CdGa ₂ S ₄	ρ_m (10 ³ kg/m ³)	ρ_b (10 ³ kg/m ³)
(-) Q 5	3.90 ± 0.06	3.90 ± 0.08
(In) Q 6	3.97 ± 0.05	4.00 ± 0.06
(Ag) Q 30	3.95 ± 0.05	3.98 ± 0.06

tabel 3.8

Berekende (ρ_b) en gemeten (ρ_m) soortelijke massa van niet bewust en met In en Ag verontreinigd CdGa₂S₄.

Uit tabel 3.8 volgt dat de gemeten en theoretische berekende waarden binnen de meetnauwkeurigheid aan elkaar gelijk zijn.

Aannemende dat er geen vakatures en geen interstitiële atomen in de kristallen aanwezig zijn is de theoretische soortelijke massa (ρ_t) van CdGa_2S_4 gelijk aan $4.06 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$.

3.4.6. Konklusies.

Aan de hand van de analyses kunnen enkele opmerkingen gemaakt worden.

- De hoeveelheid In in CdGa_2S_4 (In) Q 6 gemeten met de spektrografische analyses (tabel 3.4.a) en röntgenanalyses (tabel 3.6.b) is gelijk. De hoeveelheid In (tabel 3.7) gemeten met behulp van natte analyses (2.7 %) is minder dan (tabel 3.4.a) gemeten met de spektrografische analyses (3.4 %). Een oorzaak hiervoor is moeilijk te formuleren daar zeer weinig bekend is over de meetnauwkeurigheid bij de mikroanalyses.
- Uit natte analyses volgt dat Cd, Ga en S in de goede verhoudingen in CdGa_2S_4 (-) aanwezig zijn (tabel 3.7). Dit is in overeenstemming met de röntgenanalyses (tabel 3.6.a) hoewel hieruit blijkt dat er vakatures van alle elementen aanwezig zijn. Dit wordt bevestigd door de soortelijke massametingen (tabel 3.8).
- De hoeveelheid Ag in CdGa_2S_4 (Ag) Q 30 blijkt zowel uit spektrografische - als röntgenanalyses (tabellen 3.4.b en 3.6.c) gelijk te zijn ($\sim 2 \%$).
- Er wordt een relatieve overmaat Ga ten opzichte van S in CdGa_2S_4 (In) Q 28-1 met de natte analyses gekonstateerd (tabel 3.7). Uit de röntgenanalyses aan CdGa_2S_4 (In) Q 6 blijkt ook een overmaat Ga aanwezig te zijn (tabel 3.6.b).

3.4.7. De bandafstand van CdGa_2S_4 .

De waarden die in de literatuur opgegeven worden voor de bandafstand (E_{gap}) van CdGa_2S_4 lopen nogal uiteen (tabel 3.9).

Volgens:	E_{gap} (eV)
Abdulaev (27)	~ 3.58
Beun (28)	3.40 (3.44)
Springford (29)	> 3.1
v. Empel (23)	3.4 ± 0.1

tabel 3.9

De bandafstand van CdGa_2S_4 .

HOOFDSTUK 4

DE MEETOPSTELLING.

4.1. Inleiding.

Voor het meten van het fluorescentie-verschijnsel is gebruik gemaakt van een opstelling die grotendeels beschreven is door van Zolingen (16).

Daar verwacht werd, dat er door de grote hoeveelheid kristallen die gemeten moesten worden een groot aantal meetgegevens ter beschikking zouden komen, is besloten de opstelling te automatiseren. Hiervoor zijn enkele modifikaties aangebracht.

Voor de verwerking van de gegevens is een komputerprogramma (appendix A) gebruikt.

Tevens zijn ter controle de metingen ook analoog verwerkt.

4.2. De opstelling.

Een schema van de gebruikte opstelling wordt gegeven in figuur 4.1.

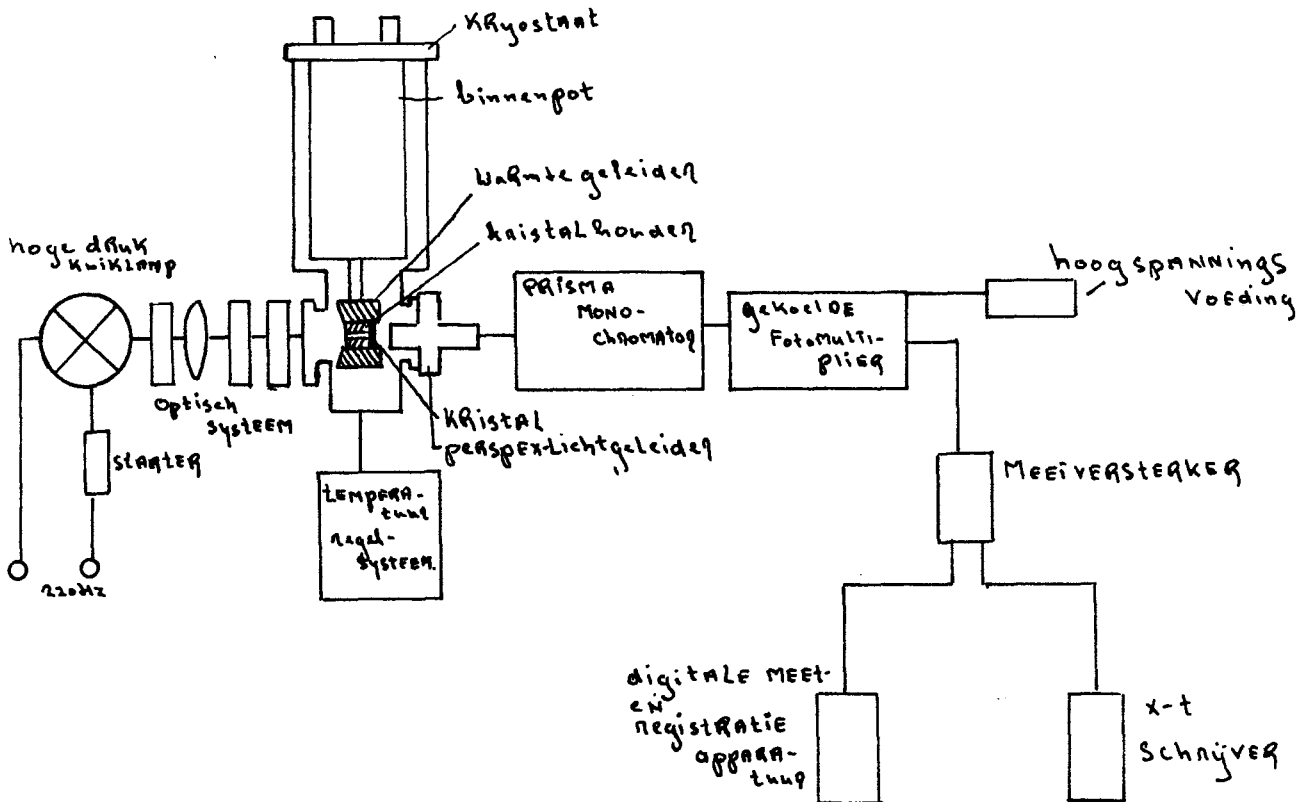


Fig.4.1 Schema van de meetopstelling.

a - Het optische systeem bestaat uit een bolle lens, een KG3, BG12, UG2 en een interferentiefilter. Hierdoor wordt alleen de piekenformatie rond de 365 nm doorgelaten. De maximale intensiteit van deze formatie is een faktor 10^5 groter dan die van de vrijwel konstante ondergrond in het gebied van 900 tot 380 nm.

b - Het licht valt op het kristal dat zich bevindt in de kryostaat. Het kristal is met indium-kwik op een kristalhouder geplakt. De kristalhouder is in kontakt met het vloeibaar N_2 of He bad. De temperatuur van de kristalhouder wordt gemeten met een chromel-allumel thermokoppel en konstant gehouden door een temperatuur regelsysteem. Met de kryostaat is het mogelijk in een temperatuurgebied van 20 tot 350 K metingen te verrichten indien zich vloeibaar He in de kryostaat bevindt. In de meeste gevallen is gebruik gemaakt van vloeibaar N_2 waardoor er gemeten kon worden van 80 tot 350 K.

c - Het uitgezonden fluorescentielicht wordt door een perspex lichtgeleider die tevens U.V. licht absorbeert zo veel mogelijk op de ingangsspleet van de „Aus Jena“ SPM2 monochromator geconcentreerd. De monochromator, die voorzien is van een G60 flintglas prisma, analyseert het fluorescentielicht als functie van de golflengte. De tijd waarmee het spektrum doorlopen wordt kan ingesteld worden met een motor. In de meeste gevallen is een motorsnelheid van 1 omwenteling per minuut gebruikt waarbij het spektrum van 900 tot 450 nm in ongeveer 10 minuten wordt doorlopen. De meest gebruikte spleetbreedten zijn 0.5, 1 en 1.5 mm.

d - Het geanalyseerde fluorescentielicht wordt gedetekteerd met behulp van een gekoelde fotomultiplier (EMI 9558⁶ met een S_{20} respons) die gevoelig is in een gebied van 900 tot 360 nm. Door koeling met een mengsel van isopropylalcohol en droogijs zakt de achtergrond stroom van 1,3 nA tot $6 \cdot 10^{-11}$ A. De quantum efficiency neemt met 30 % af. De signaal-ruis verhouding neemt echter met een faktor 10 toe.

In enkele gevallen is de gekoelde fotomultiplier (EMI 9684B met S_1 respons) die gevoelig is in het gebied van 500 tot 1100 nm gebruikt. De maximale gevoeligheid van de S_1 fotomultiplier rond 800 nm is een faktor 75 lager dan de maximale gevoeligheid van de S_{20} rond 400 nm. De donkerstroom van de S_1 fotomultiplier zakt door het koelen van $3 \mu A$ tot $3 pA$.

De anodestroom van de fotomultiplier is evenredig met het aantal lichtkwanten dat het kristal bij een bepaalde golflengte uitstraalt.

De golflengteafhankelijkheid van de quantum efficiency van de fotomultiplier en van de transmissie en dispersie van de monochromator maken een correctie van de anodestroom noodzakelijk (appendix C).

e - De anodestroom i_a wordt door een choppergestabiliseerde gelijkstroomversterker (fig.4.2) omgezet in een gelijkspanning V_u met een lage uitgangsimpedantie.

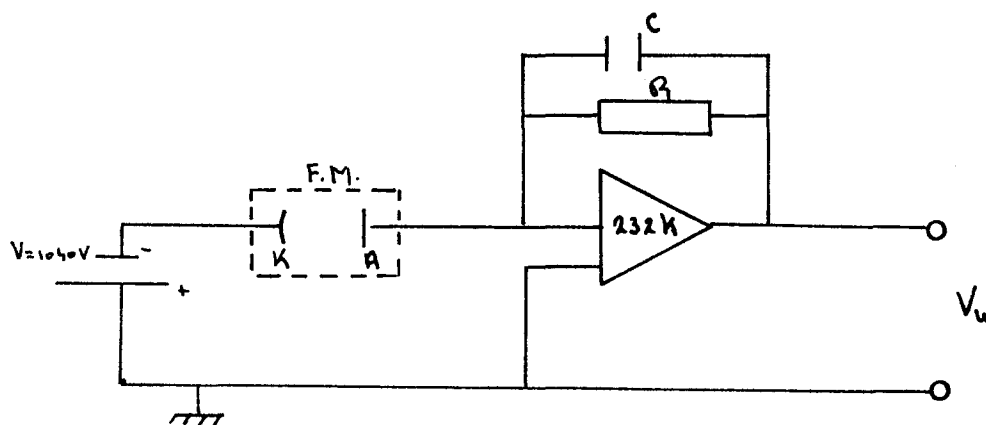


fig.4.2 De meetversterker.

Er geldt:

$$V_u = i_a R \quad (4.2.1)$$

waarin: V_u = de uitgangsspanning;
 i_a = de anodestroom;
 R = de terugkoppelweerstand.

De ruis van de fotomultiplier kan onderdrukt worden door een capaciteit C parallel aan de weerstand te zetten. Er is gebruik gemaakt van een tijdconstante van 0.4 of 2.5 s.

De uitgangsspanning wordt geregistreerd met een x-t rekorder (Kipp BD8).

4.3. Het digitale meet- en registreersysteem.

De uitgangsspanning van de meetversterker wordt toegevoerd aan een kanaal van de Head Unit, een onderdeel van de Datalogger. De digitale voltmeter meet op een kommando-puls van een pulsgenerator (appendix B) de grootte van deze spanning. De tijd Δt tussen twee kommando's kan gevarieerd worden in stapjes van 0.2 s tussen 0.2 en 18 s.

De Data Transfer Unit zorgt ervoor dat de gemeten waarden via een bandponser op ponsband geregistreerd worden (fig. 4.3). De startpuls begint Δt s nadat de monochromator de golflengtestand van 900 nm gepasseerd is. Deze stand wordt gedetekteerd door een fototransistor die op dat moment een puls ontvangt van een infrarood lampje.

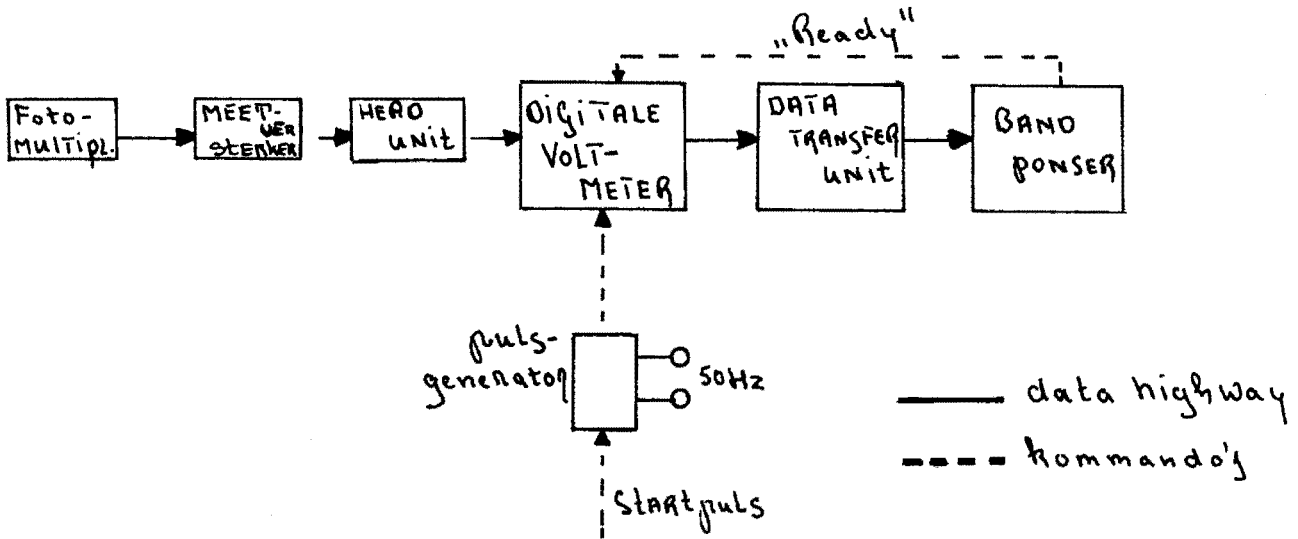
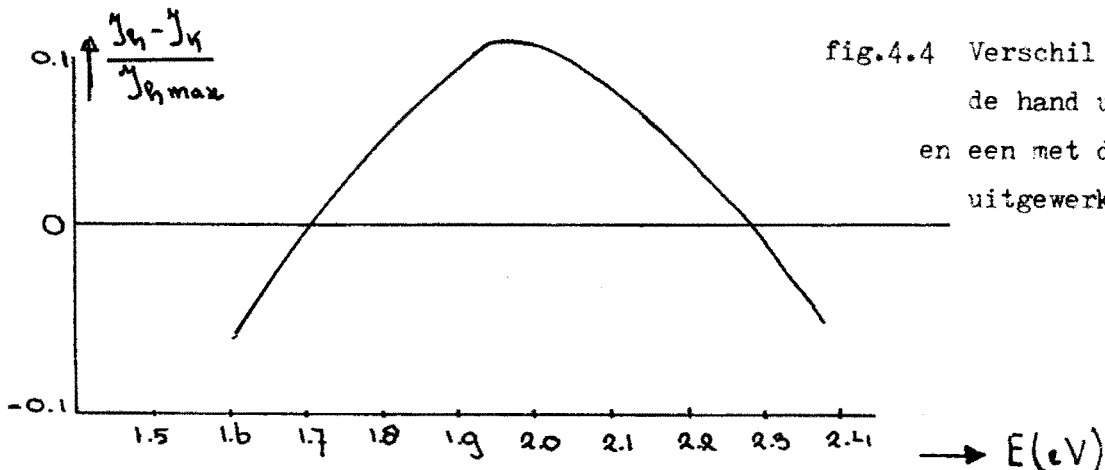


fig.4.3 Blokschema voor de digitale verwerking van het signaal.

De eerste 3 meetpunten op de ponsband bevatten telkens de achtergrondstroom die van alle meetpunten wordt afgetrokken.

De ponsband wordt met behulp van het computerprogramma FLUOR op de P 9200 verwerkt. Het fotoluminescentiespektrum wordt in tabelvorm uitgeprint.

Figuur 4.4 geeft een indruk van het verschil tussen een spektrum dat met de methode van van Zolingen (16) en een dat met de computer met een pulstijd van 10 sec. is uitgewerkt.



Uit het verschil tussen beide verwerkingsmethoden volgt, dat omtrent het midden van de gegevens door de komputer een extra RC-tijd wordt ingevoerd.

Het maximum van de beide spektra blijkt binnen 0.01 eV samen te vallen. Het spektrum opgenomen met een monochromatorsnelheid van 1 omw/min en een pulstijd van 1.8 sec. blijkt binnen de meetnauwkeurigheid samen te vallen met het spektrum opgenomen met een monochromatorsnelheid van 0.2 omw/min en een pulstijd van 10 sec.

HOOFDSTUK 5

METINGEN.

5.1. Inleiding.

Tijdens het werk waarvan hier verslag gegeven wordt zijn in het gebied tussen 80 en 350 K ongeveer om de 25 K fotoluminescentiespektra ^{opgenomen} Eerst zijn de spektra bij kamertemperatuur en hoger geregistreerd, daarna is het kristal afgekoeld tot 80 K. Het meten van een kristal duurde ongeveer 6 uur.

De metingen met de S₁ fotomultiplier zijn met een monochromatorspleet van 1.5mm opgenomen en met de hand uitgewerkt.

Het oppervlak van het kristal dat belicht wordt is afhankelijk van de grootte van het gat in de kristalhouder (16). Dit effectieve oppervlak is meestal 4 mm².

De anodestroom van de S₂₀ fotomultiplier is maximaal een faktor 500 groter dan de achtergrondstroom bij de gebruikte spleetbreedten.

Uit elke batch zijn minstens 2 kristallen gemeten. Het resultaat van een meting aan één kristal wordt telkens weergegeven (zie par.5.2.6)

5.2. De meetresultaten.

5.2.1. Fotoluminescentie (F.L.) van niet bewust verontreinigd CdGa₂S₄.

CdGa₂S₄ (-) WR 6 is gemeten vanaf 20 K. Het spektrum is bij verschillende temperaturen weergegeven in figuur 5.1.

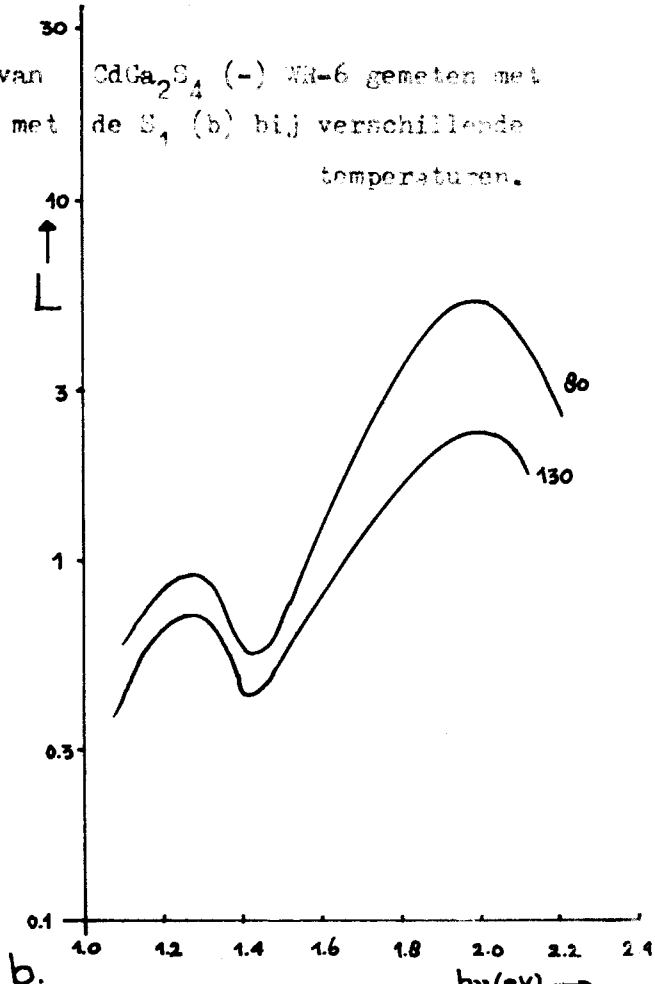
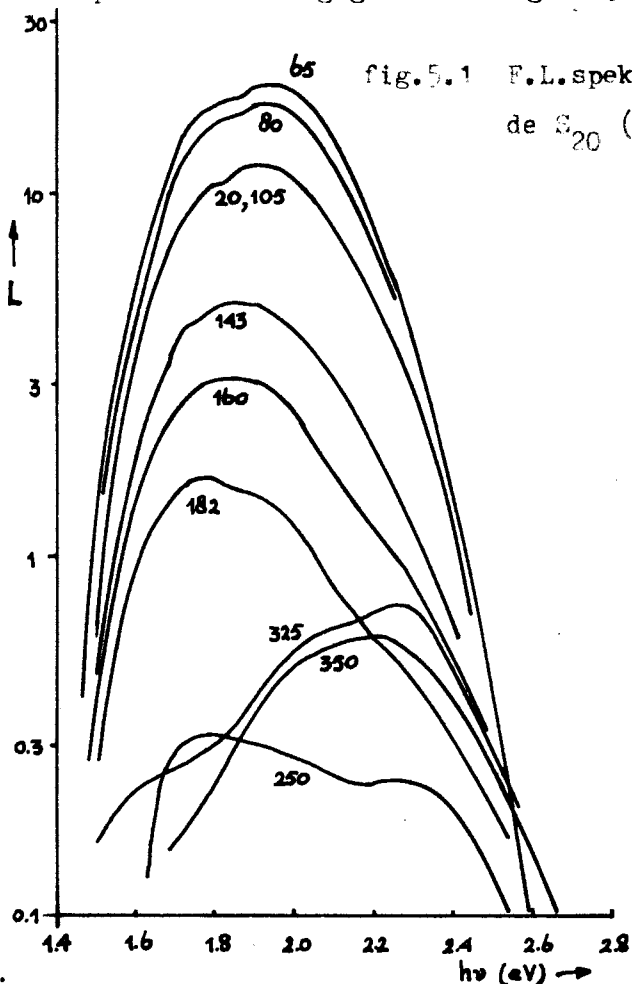


fig. 5.1 F.L. spectrum van CdGa₂S₄ (-) WR-6 gemeten met de S₂₀ (a) en met de S₁ (b) bij verschillende temperaturen.

Bij lage temperatuur zijn er pieken bij 1.94 en 1.27 eV. De halfwaardebreedtes van deze pieken zijn ongeveer 0.5 eV en veranderen nauwelijks als functie van de temperatuur. Het maximum bij 1.94 eV verschuift naar lagere energieën bij toenemende temperatuur hetgeen verband kan houden met een verkleining van de bandafstand. De piek bij 1.27 eV is een faktor 5 lager in intensiteit dan die bij 1.94 eV.

De intensiteit van de piek bij 1.94 eV neemt van 20 tot 65 K toe (fig.5.2), daarna neemt de intensiteit af.

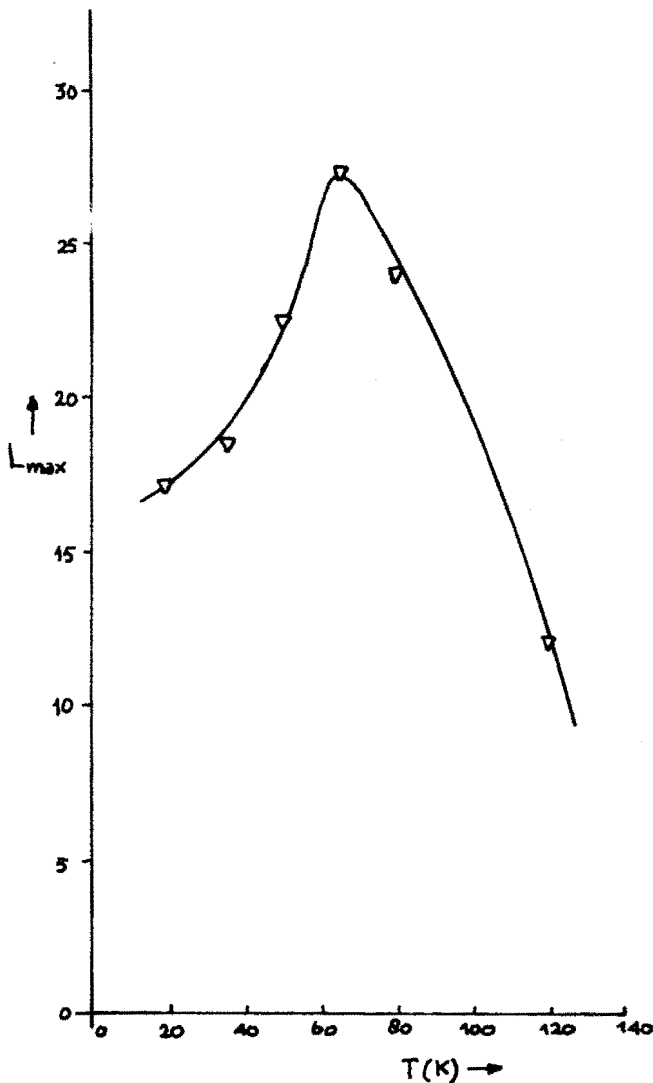


fig.5.2 Intensiteit van de piek bij 1.94 eV van CdGa_2S_4 (-) WR-6 als functie van de temperatuur.

Bij eksitatie van de band naar een centrum zou volgens (2.3.12) het verband tussen L en $1/T$ exponentieel moeten zijn. Door de kleine hoeveelheid metingen voor $T < 60$ K is er geen uitspraak te doen over de vraag in hoeverre de metingen hiermee in overeenstemming zijn. Volgens van Empel (18) is de bandafstand bij 80 K ongeveer gelijk aan 3.37 eV. Het maximum van de Hg-lijn waarmee geëksiteerd wordt

ligt bij 3.39 eV (par.4.2.a). Een verklaring voor het optreden van een maximum bij 60 K zou dus een verandering van de bandafstand kunnen zijn waardoor de kans voor band-band overgangen beïnvloed wordt.

De activeringsenergieën van de pieken bij 1.94 eV en bij 1.27 eV kunnen met (2.3.10) uit figuur 5.3 berekend worden.

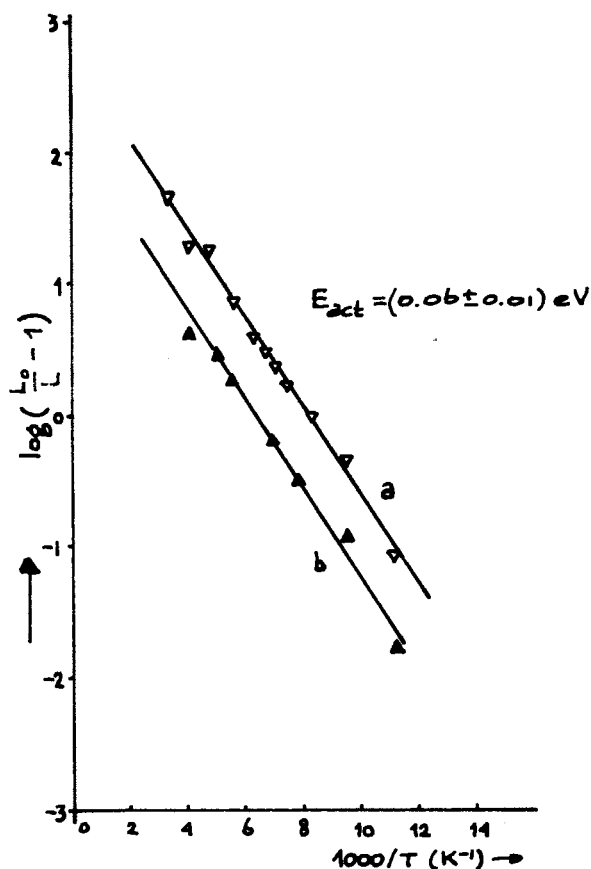


fig.5.3 Bepaling van de activeringsenergieën van de pieken bij 1.94 eV (a) en 1.27 eV (b) van CdGa_2S_4 WR-6.

Het feit, dat voor beide pieken dezelfde activeringsenergieën berekend worden, ^{kan er op wijzen} dat beide overgangen veroorzaakt worden door luminescerende overgangen waarbij hetzelfde activatorniveau een rol speelt.

Bij temperaturen hoger dan 250 K bestaat de luminescentie (fig.5.1.a) voornamelijk uit straling met een energie in de buurt van 2.25 eV.

5.2.2. Fotoluminescentie van met In verontreinigd CdGa_2S_4 .

CdGa_2S_4 (In) Q 28-1 is gemeten vanaf 80 tot 350 K hierbij is een monochromatorspleet van 1.0 mm gebruikt (intensiteit van doorgelaten licht faktor 4 hoger dan bij monochromatorspleet 0.5 mm (16)). Het spektrum als functie van de temperatuur is weergegeven in figuur 5.4.

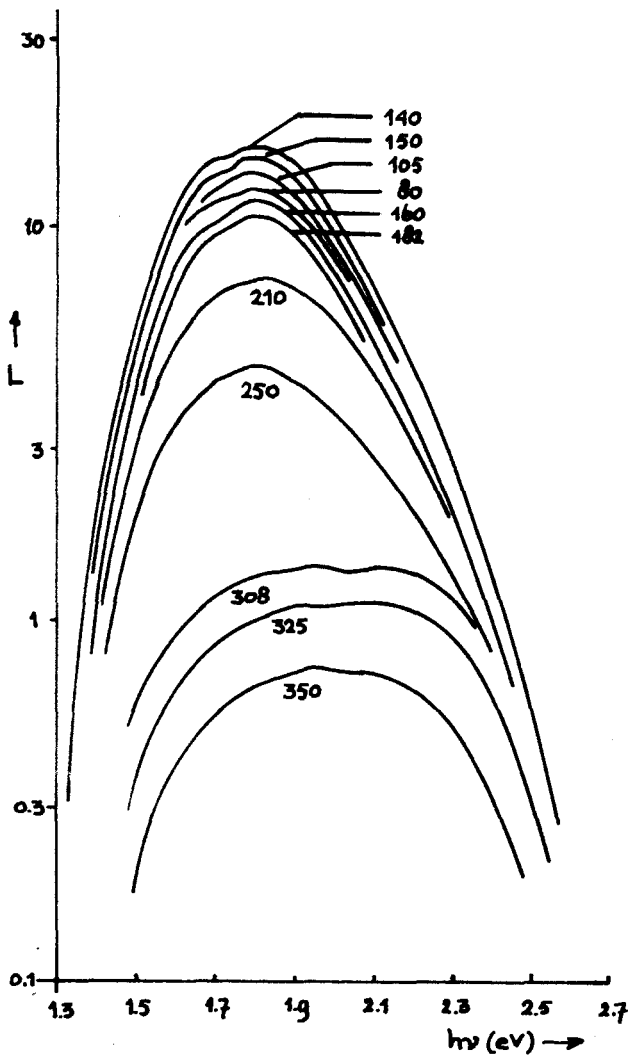


fig.5.4 F.L.spektrum CdGa_2S_4 (In) Q 28-1 bij verschillende temperaturen.

Bij lage temperatuur treedt er een piek op bij 1.84 eV. De halfwaardebreedte van deze piek is ongeveer 0.5 eV en verandert nauwelijks als functie van de temperatuur. Het maximum verschuift bij toenemende temperatuur naar lagere energieën. De intensiteit van deze piek neemt na 143 K af (fig.5.5).

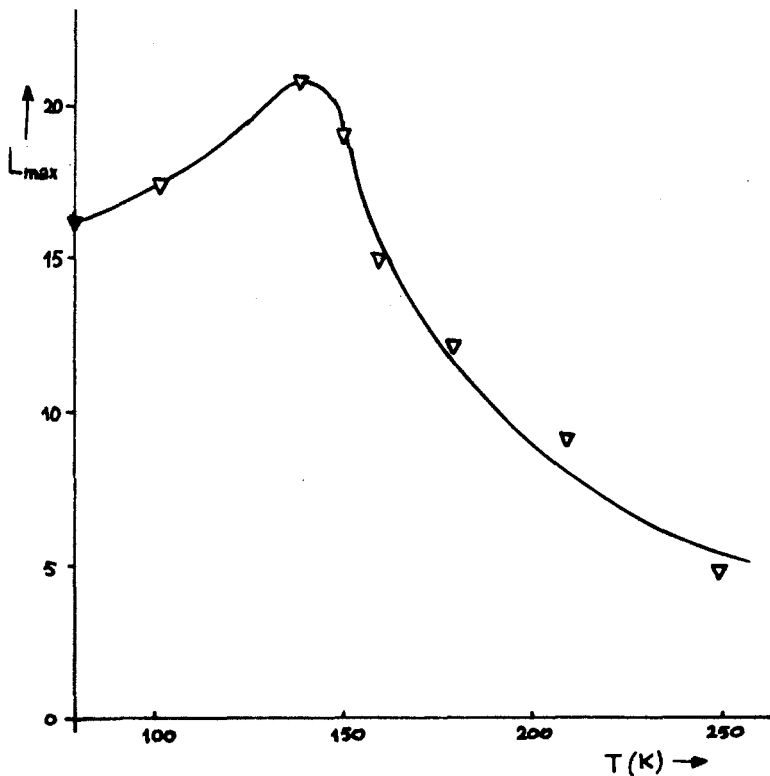


fig.5.5 Intensiteit bij 1.82 eV van CdGa_2S_4 (In) Q 28-1 als functie van de temperatuur

De activeringsenergie kan met (2.3.10) uit figuur 5.6 bepaald worden.

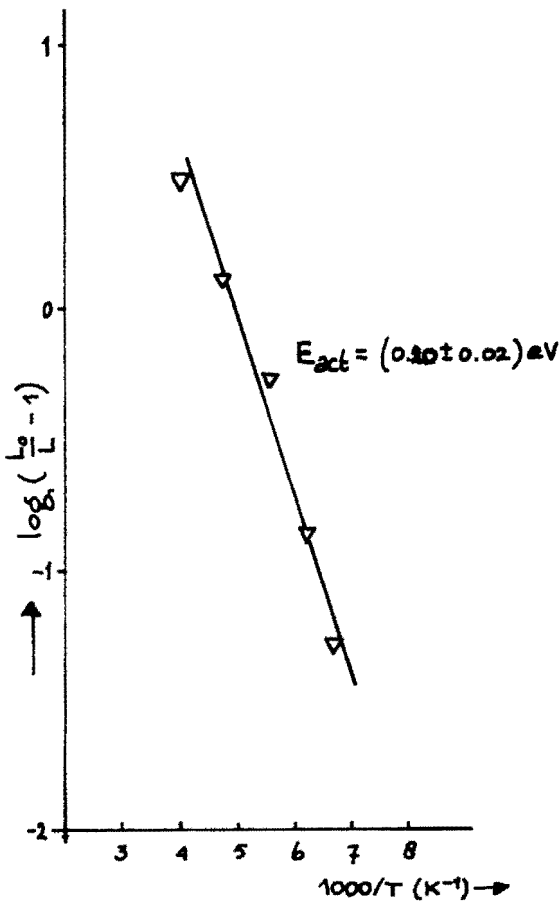


fig.5.6

Bepaling van de activeringsenergie voor de piek bij 1.84 eV van CdGa_2S_4 (In) Q 28-1.

Voor L_0 is de intensiteit bij 143 K genomen. Vanwege het feit dat de intensiteit als functie van de temperatuur door een maximum gaat is een nauwkeuriger bepaling van deze grootte onmogelijk. Bij inbouw van In verwacht men dat de bandafstand kleiner wordt (19) waardoor de in 5.2.1 gegeven verklaring voor het optreden van het maximum op dit geval niet van toepassing zou kunnen zijn. Bij temperaturen hoger dan 80 K treedt dit maximum waarvan de oorzaak nog niet bekend is alleen op bij hoge concentraties In en Ag + In (par.5.2.4).

CdGa_2S_4 (In) Q 28-8 is gemeten van 80 tot 350 K. De spektra zijn weergegeven in figuur 5.7. Vanwege de geringe intensiteit van het signaal gemeten met de S_1 is de schaal van de L as vergroot (fig.5.7.b).

Het maximum van de piek bij lagere temperaturen ligt evenals bij Q 28-1 (fig.5.4) bij 1.84 eV (fig.5.7.a). De intensiteit van deze piek neemt in tegenstelling tot die van de piek in Q 28-8 bij toenemende temperatuur evenals bij de overige Q 28 batches af. De halfwaardebreedte is gelijk aan 0.5 eV. De activeringsenergie is gelijk aan die van CdGa_2S_4 (In) Q 28-1 (fig.5.6).

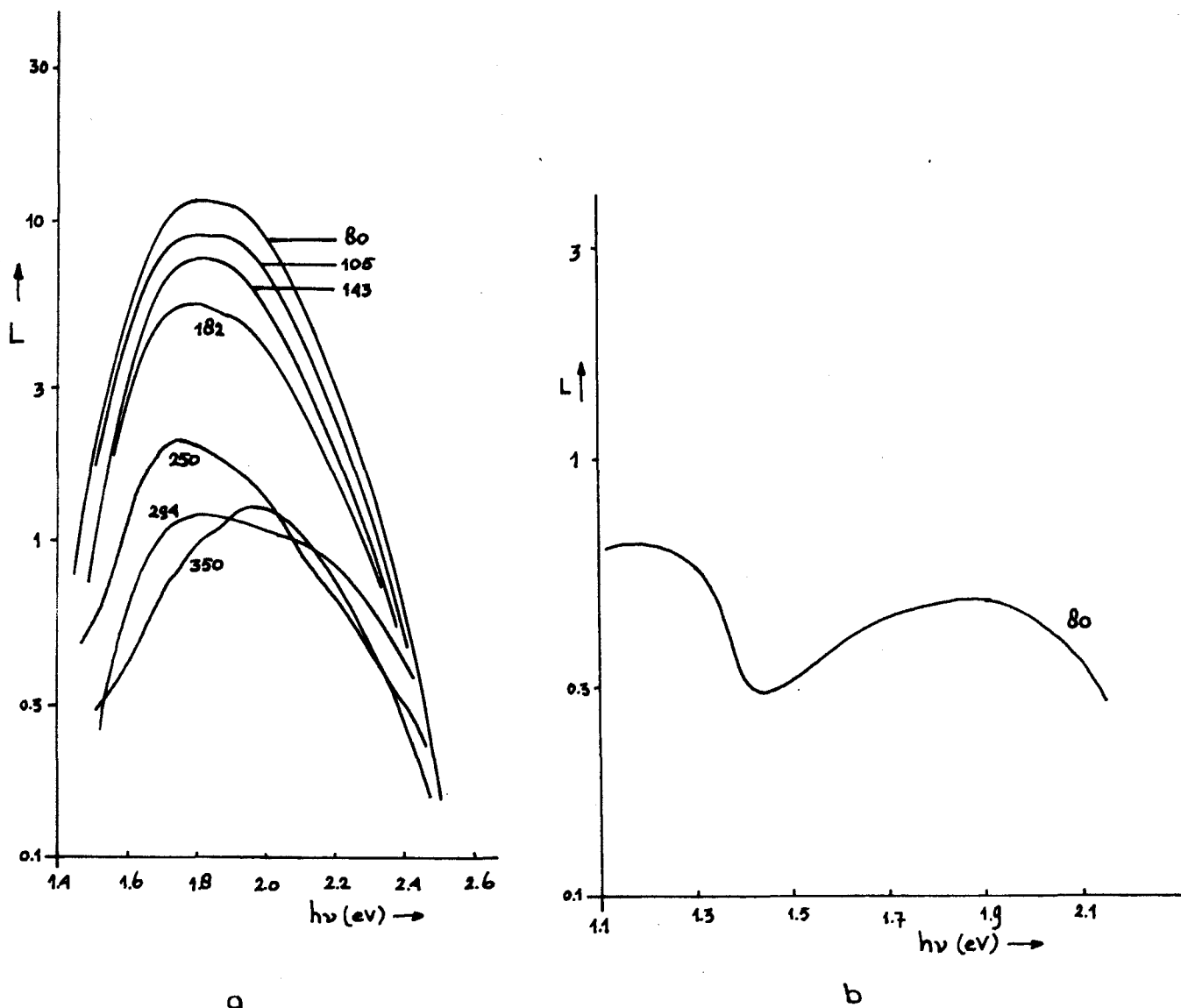


fig.5.7 F.L.spektrum CdGa₂S₄ (In) Q 28-8 bij verschillende temperaturen gemeten met de S₂₀ (a) en S₁ (b).

Met de S₁ wordt bij lagere temperaturen nog een piek gemeten bij (1.25 ± 0.06) eV. De maximale intensiteit van deze piek is groter dan die bij 1.84 eV. De activeringsenergie is gelijk aan die van de piek bij 1.84 eV. Bij hogere temperaturen ontstaat er evenals in figuur 5.4 een brede piek rond 2.0 eV.

Figuur 5.8 geeft de spektra bij $T=182$ K van met verschillende hoeveelheden In verontreinigd CdGa₂S₄.

De tendens bestaat dat de piekhoogte afneemt als functie van de concentratie. Q 28-5 en in mindere mate Q 28-6 geven een afwijkend beeld van de overige batches. Uit de analyses (par. 3.4.2) blijkt dat deze verontreinigd zijn met Cu. (zie ook par.5.2.5).

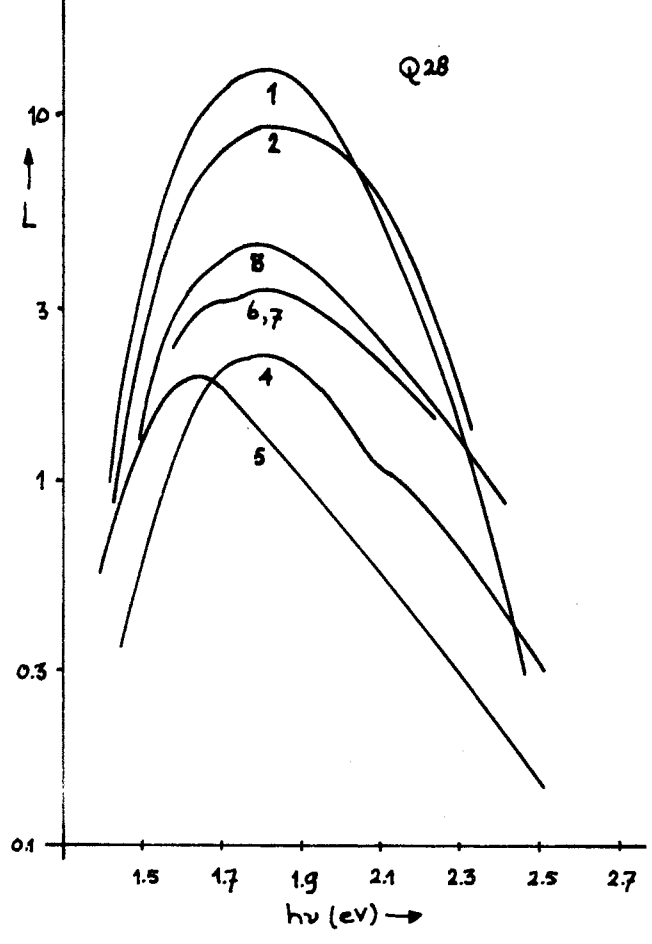


fig.5.8
 F.L.spektra bij T=182 K van
 $CdGa_2S_4$ (In) Q 28-1t/m8.

Figuur 5.9 geeft de spektra bij T=350 K van $CdGa_2S_4$ (In) Q 28. De 2.0 eV piek wordt steeds breder als de concentratie afneemt. Dit wordt veroorzaakt door de piek bij 2.25 eV van $CdGa_2S_4$ (-) die steeds duidelijker in het spectrum voorkomt.

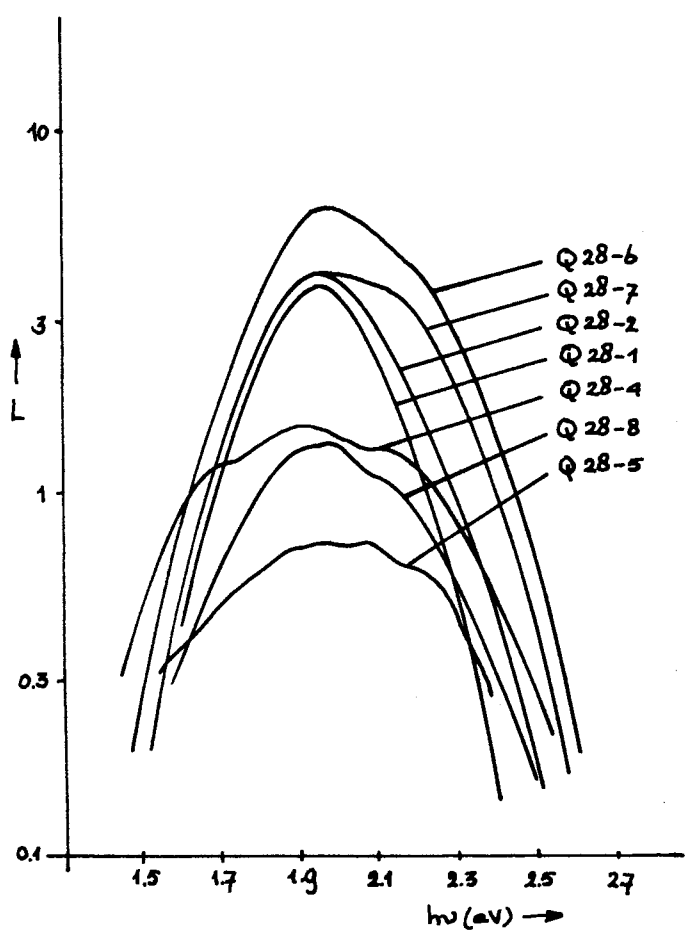


fig.5.9
 F.L.spektra van $CdGa_2S_4$ (In) Q 28-1t/m8.
 bij T=350 K.

2.3. Fotoluminescentie van met Ag verontreinigd CdGa_2S_4 .

CdGa_2S_4 (Ag) Q 38-1 is gemeten van 80 tot 350 K (fig.5.10).

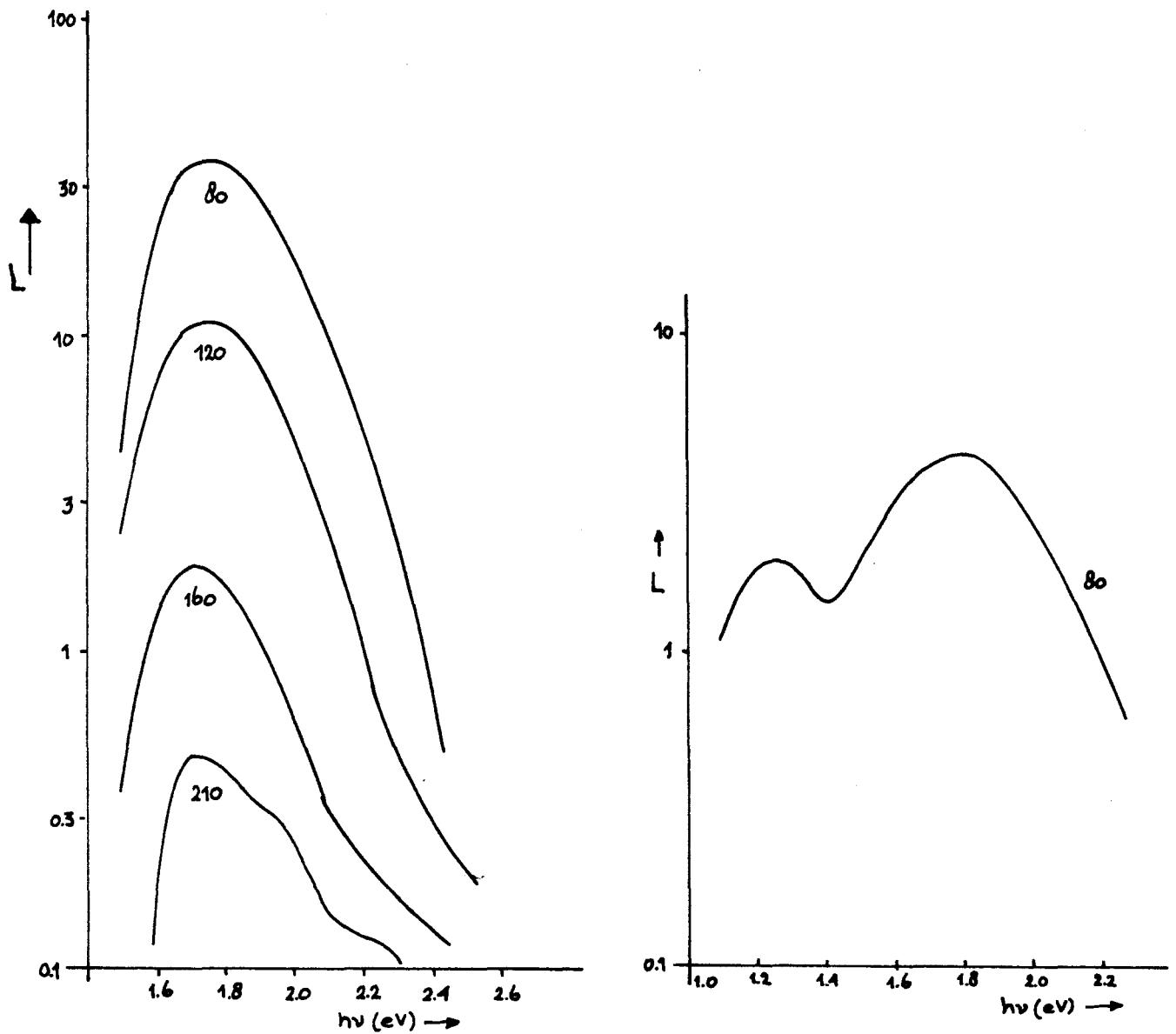


fig.5.10 F.L.spektrum CdGa_2S_4 (Ag) Q 38-1 bij verschillende temperaturen gemeten met de S_{20} (a) en S_1 (b).

Bij lage temperaturen bestaat het spektrum uit een piek bij 1.74 eV en een bij 1.27 eV. Als functie van de temperatuur verschuift de piek bij 1.74 eV naar lagere energieën. De intensiteit van deze piek neemt evenals van de andere Q 38 ^{batches} af bij toenemende temperatuur. De halfwaardebreedte is ongeveer 0.4 eV. De activeringsenergie is gegeven in figuur 5.11.

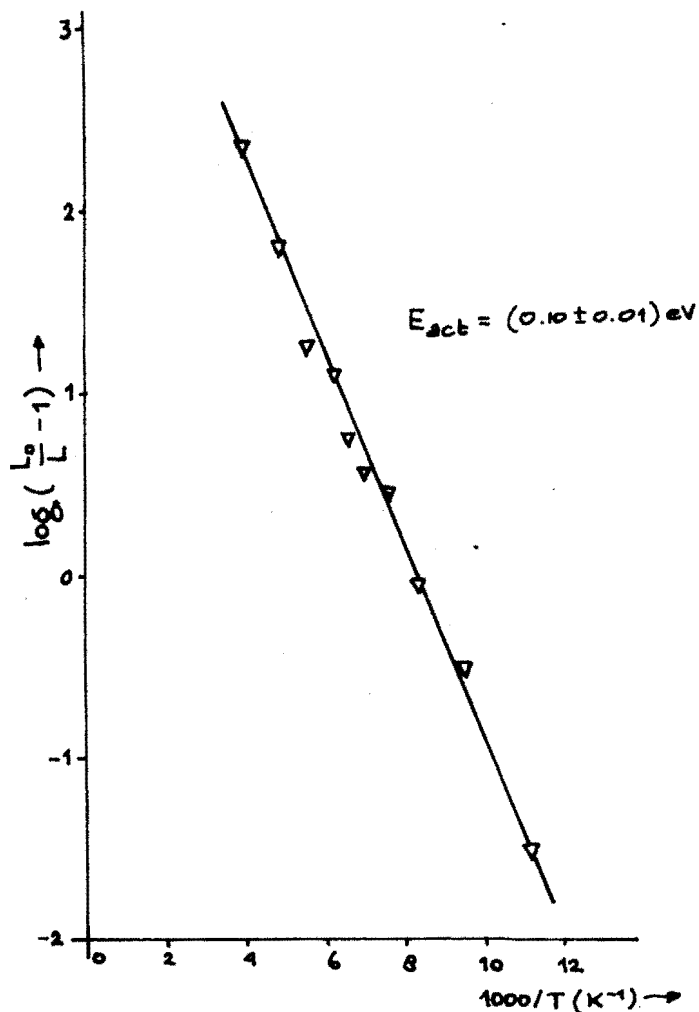


fig.5.11

Bepaling van de activeringsenergie van de piek bij 1.74 eV van CdGa_2S_4 (Ag) Q 31-1.

Figuur 5.12 geeft een overzicht van de F.L.spektra bij 80 K voor verschillende concentraties Ag.

De tendens bestaat dat de intensiteit afneemt als functie van de concentratie. Opvallend is dat de batches met een kleine hoeveelheid Ag reeds een piek bij 1.74 eV vertonen. De halfwaardebreedte van de piek is echter groter als gevolg van de invloed van de piek bij 1.94 eV van CdGa_2S_4 (-).

In figuur 5.20 zijn de spektra van verschillende concentraties Ag gegeven bij $T=210$ en 300 K.

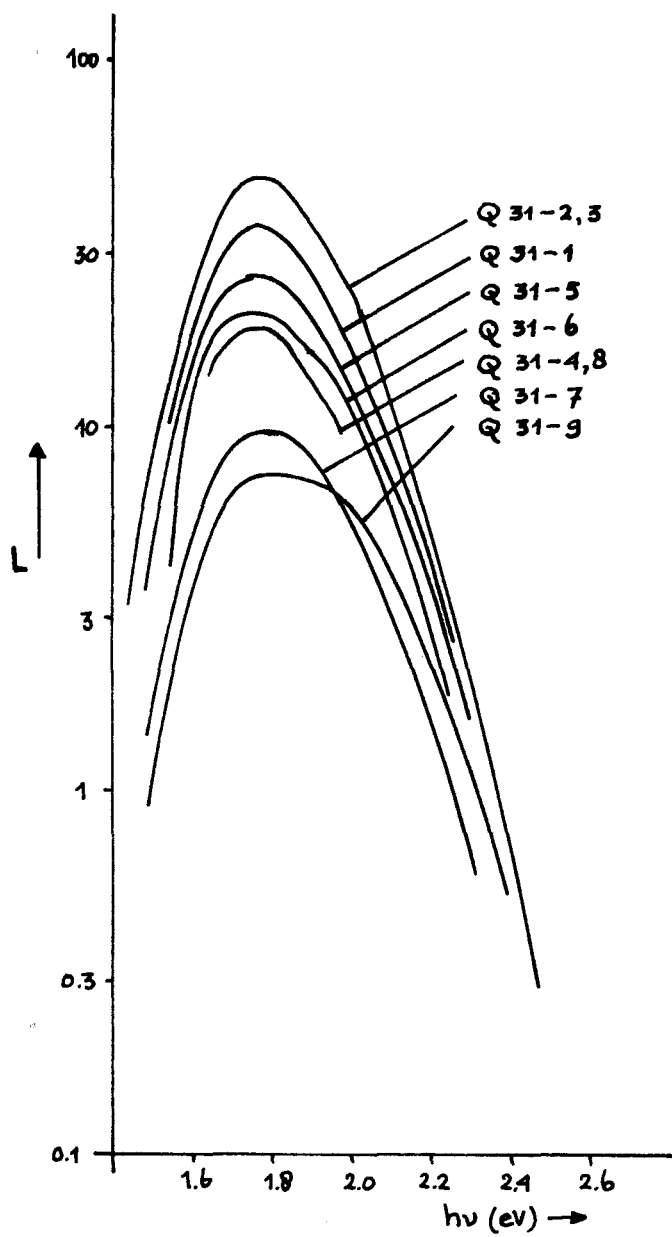


fig.5.12 F.L.spektra CdGa₂S₄ (Ag) Q 31-1t/m9 bij T=80 K.

5.2.4. Invloed van In samen met Ag op de F.L.

Het F.L.spektrum van CdGa_2S_4 (In-Ag) Q 35-1,2 wordt gegeven in figuur 5.13.

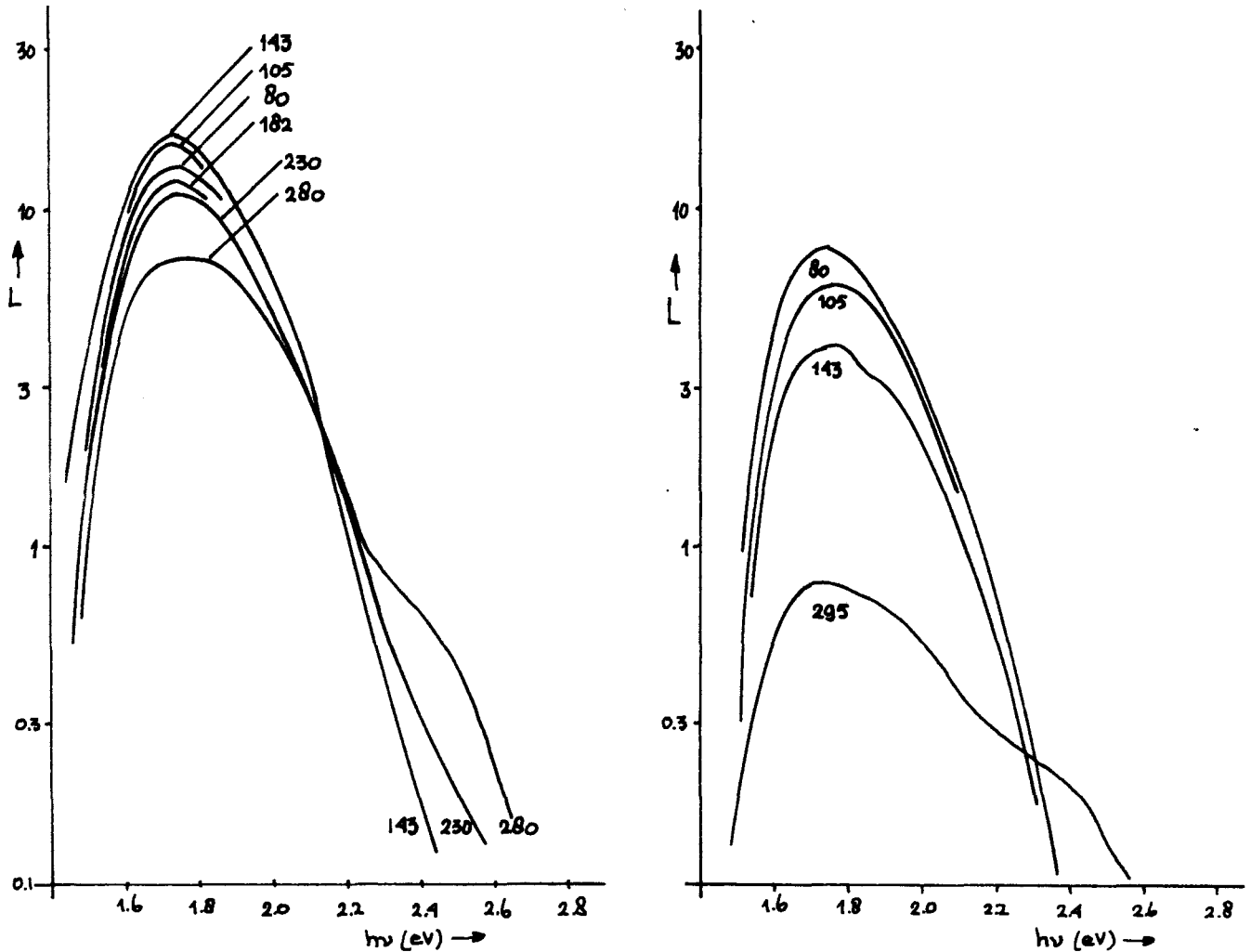


fig.5.13 F.L.spektra CdGa_2S_4 (In-Ag) Q 35-1 (a) en Q 35-2 (b) bij verschillende temperaturen.

Het F.L.spektrum wordt in grote lijnen bepaald door Ag (fig.5.10). Bij lage temperaturen treedt er een piek op bij 1.74 eV. Opvalt dat in Q 35-1 evenals in Q 28-1 (fig.5.4) de intensiteit van deze piek als functie van de temperatuur in eerste instantie toeneemt. Het maximum ligt ook bij ongeveer dezelfde temperatuur (fig. 5.14). De halfwaardebreedte is ongeveer 0.4 eV.

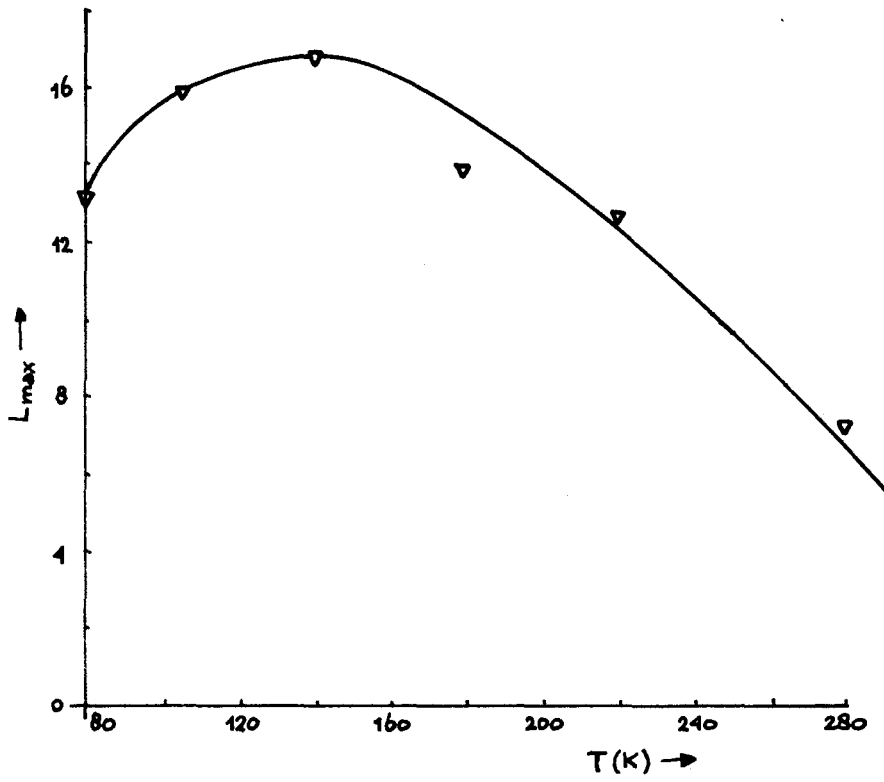


fig. 5.14 Intensiteit van de piek bij 1.74 eV in CdGa_2S_4 (In-Ag) Q 35-1 als functie van de temperatuur.

2.5. F.L. metingen aan CdGa_2S_4 (Mg, Sn, Au, Ge en Cu).

Het F.L. spektrum van CdGa_2S_4 (Mg) - Q 20 opgenomen met ^{een} monochromatorspleet van 1 mm is weergegeven in figuur 5.15.

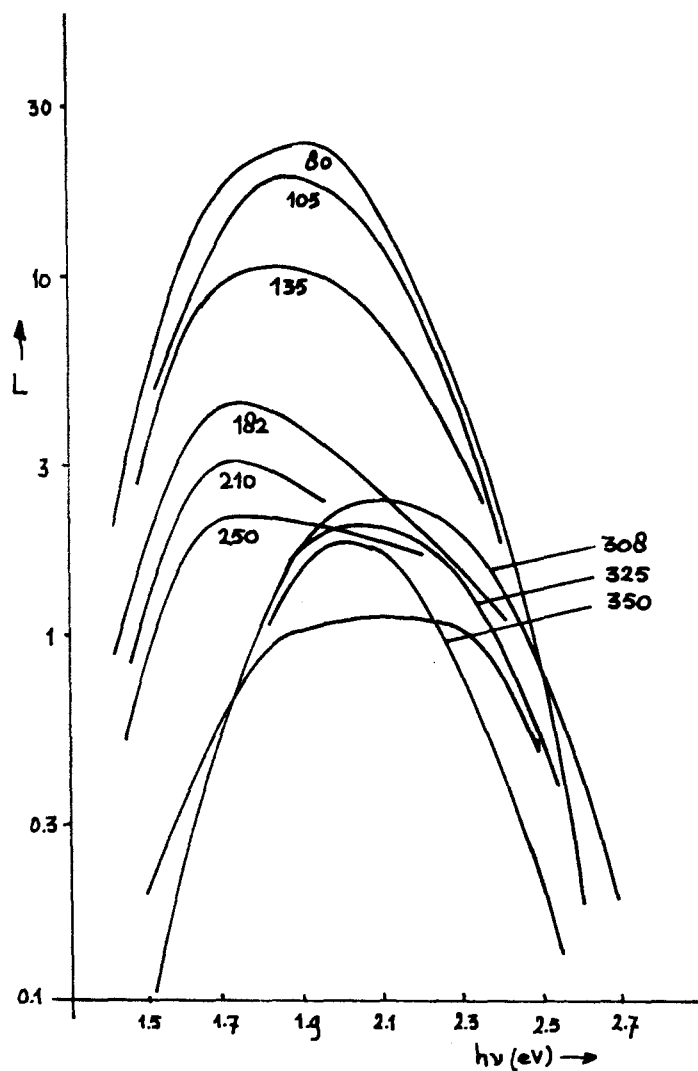


fig. 5.15 F.L. spektrum CdGa_2S_4 (Mg) - Q 20 bij verschillende temperaturen.

Het spektrum lijkt op dat van CdGa_2S_4 (In) (fig. 5.1). De intensiteit neemt echter bij toenemende temperatuur steeds af. De halfwaardebreedte van de piek bij 1.85 is 0.6 eV. Bij hogere temperaturen treedt er een piek op bij 1.96 eV.

De spektra van CdGa_2S_4 (Ge) - Q 19 opgenomen met een monochromatorspleet van 1.5 mm zijn weergegeven in figuur 5.16.

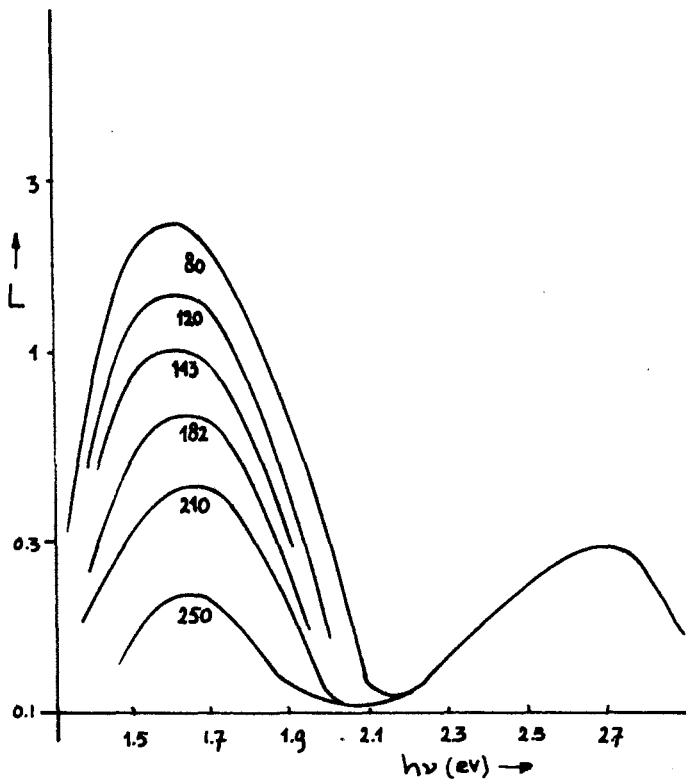


fig.5.16 F.L.spektrum van CdGa_2S_4 (Ge) - Q 19 bij verschillende temperaturen.

Bij lagere temperatuur treedt er een maximum in de intensiteit op bij 1.62 eV. De intensiteit neemt met toenemende temperatuur af. De piek bij 2.7 eV bleek afkomstig van harsresten op het kristal.

Het F.L.spektrum van CdGa_2S_4 (Sn) - Q 22 opgenomen met ^{een} monochromatorspleet van 1 mm is weergegeven in figuur 5.17.

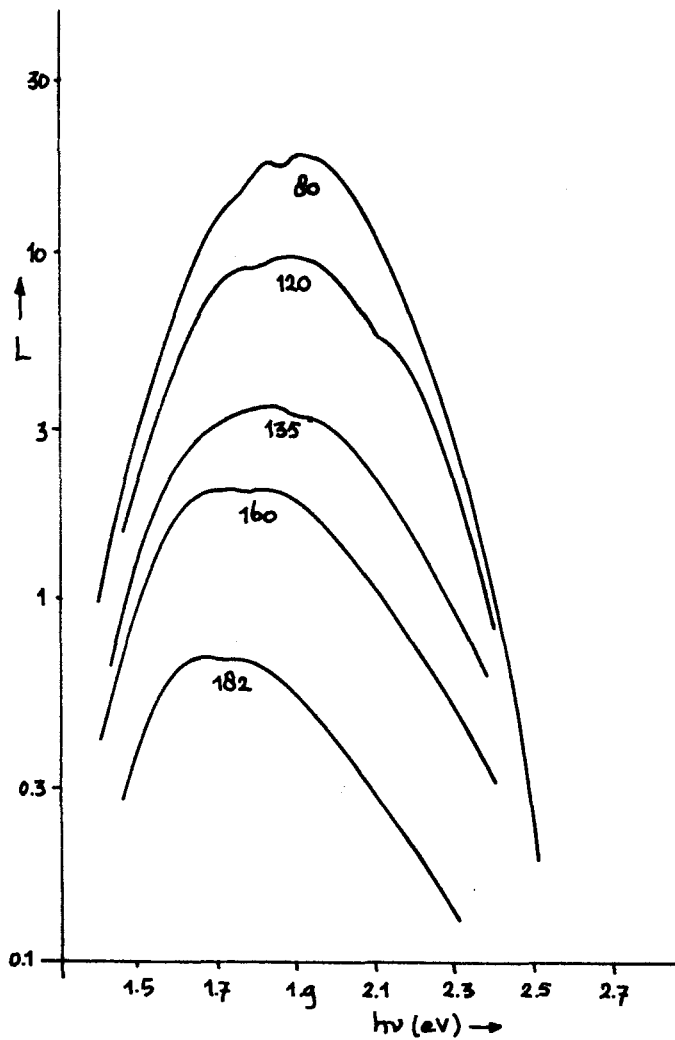


fig.5.17 F.L.spektrum van CdGa_2S_4 (Sn) - Q 22 bij verschillende temperaturen.

Het spektrum lijkt op dat van CdGa_2S_4 (In). Bij hogere temperaturen treedt hier echter geen nieuwe piek op.

Uit F.L.metingen aan CdGa_2S_4 (Au) - Q 24 (fig.5.18) blijkt dat er een smalle piek in het spektrum optreedt bij 1.54 eV. De halfwaardebreedte is 0.3 eV. Bij hogere temperaturen verbreedt zich deze piek.

De metingen zijn verricht met ^{een} monochromatorspleet van 1.5 mm.

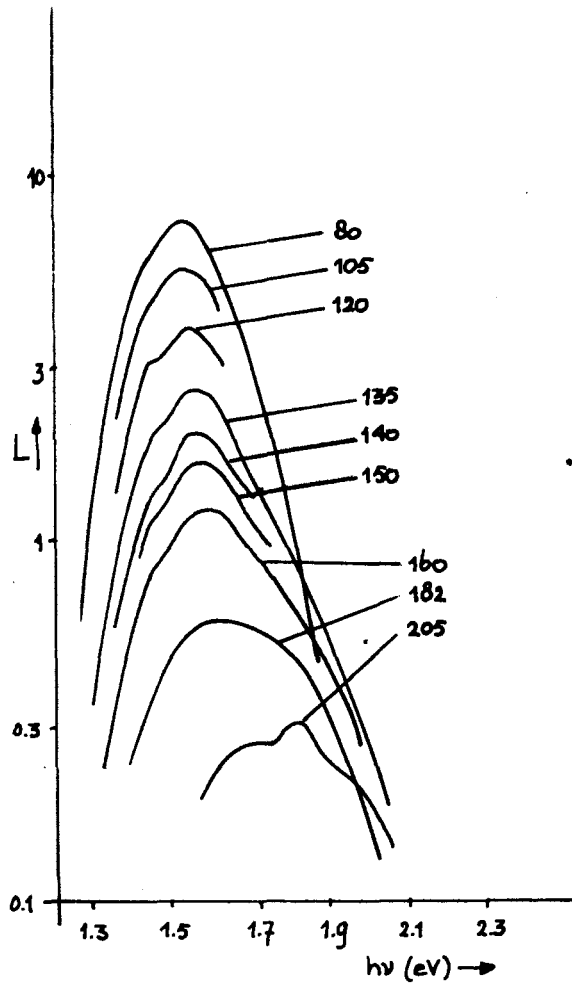


fig.5.18 F.L.spektrum van CdGa_2S_4 (Au) - Q 24 bij verschillende temperaturen.

Uit fig.5.19 blijkt dat Cu bij lagere temperatuur een scherpe piek (halfwaardebreedte 0.3 eV) bij 1.56 eV heeft terwijl er nog een rug bij 1.96 eV aanwezig is. De intensiteit van de piek bij 1.56 eV neemt bij toenemende temperatuur af. Die van 1.96 blijft ongeveer konstant.

Bij niet alle kristallen treedt de piek bij 1.96 eV duidelijk op. Zij luminesceren niet bij kamertemperatuur.

De metingen aan dit kristal zijn uitgevoerd met een monochromatorspleet van 1.5 mm.

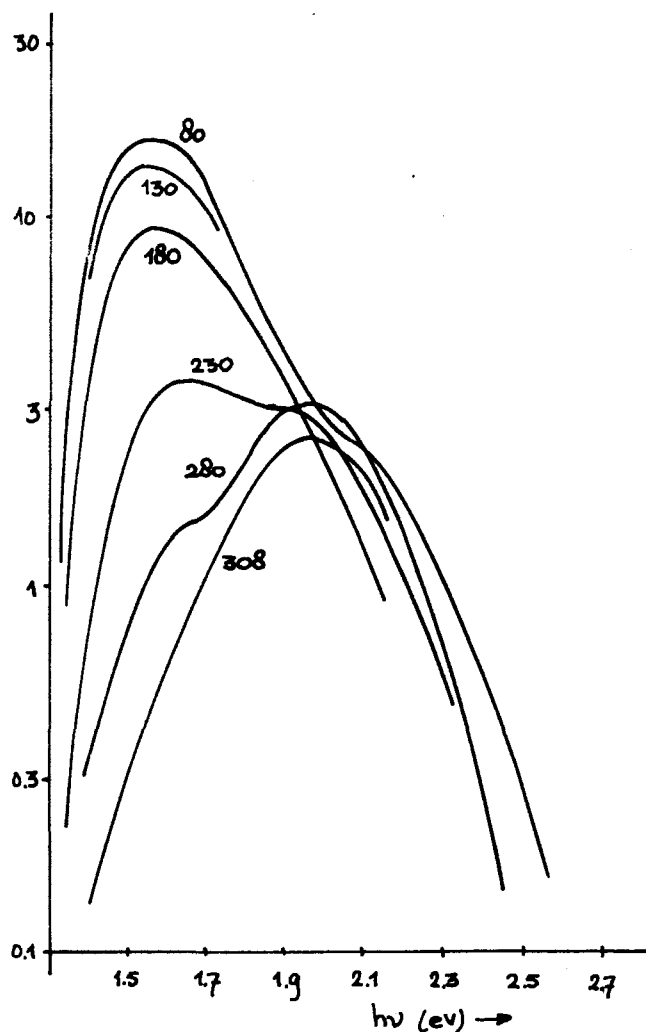


fig.5.19 F.L.spektrum van CdGa_2S_4 (Cu) - Q 9 bij verschillende temperaturen.

5.2.6. De reproduceerbaarheid van F.L.metingen.

Uit metingen aan telkens 2 kristallen uit een batch is gebleken dat de maximale afwijking in de ligging van de pieken 0.03 eV is.

De intensiteiten van overeenkomstige pieken bij een bepaalde temperatuur verschillen maximaal 30 %. De aktiveringsenergieën van de overeenkomstige pieken zijn voor de 2 kristallen gelijk binnen de meetnauwkeurigheid.

5.2.7. Thermoluminescentie (T.S.L.)metingen aan CdGa_2S_4 .

a - Door van Empel (18) zijn glowcurves gemeten van CdGa_2S_4 (-) WR-6, (Ag) Q 31-1, , en (In) Q 28-1. Deze zijn weergegeven in fig.5.20.

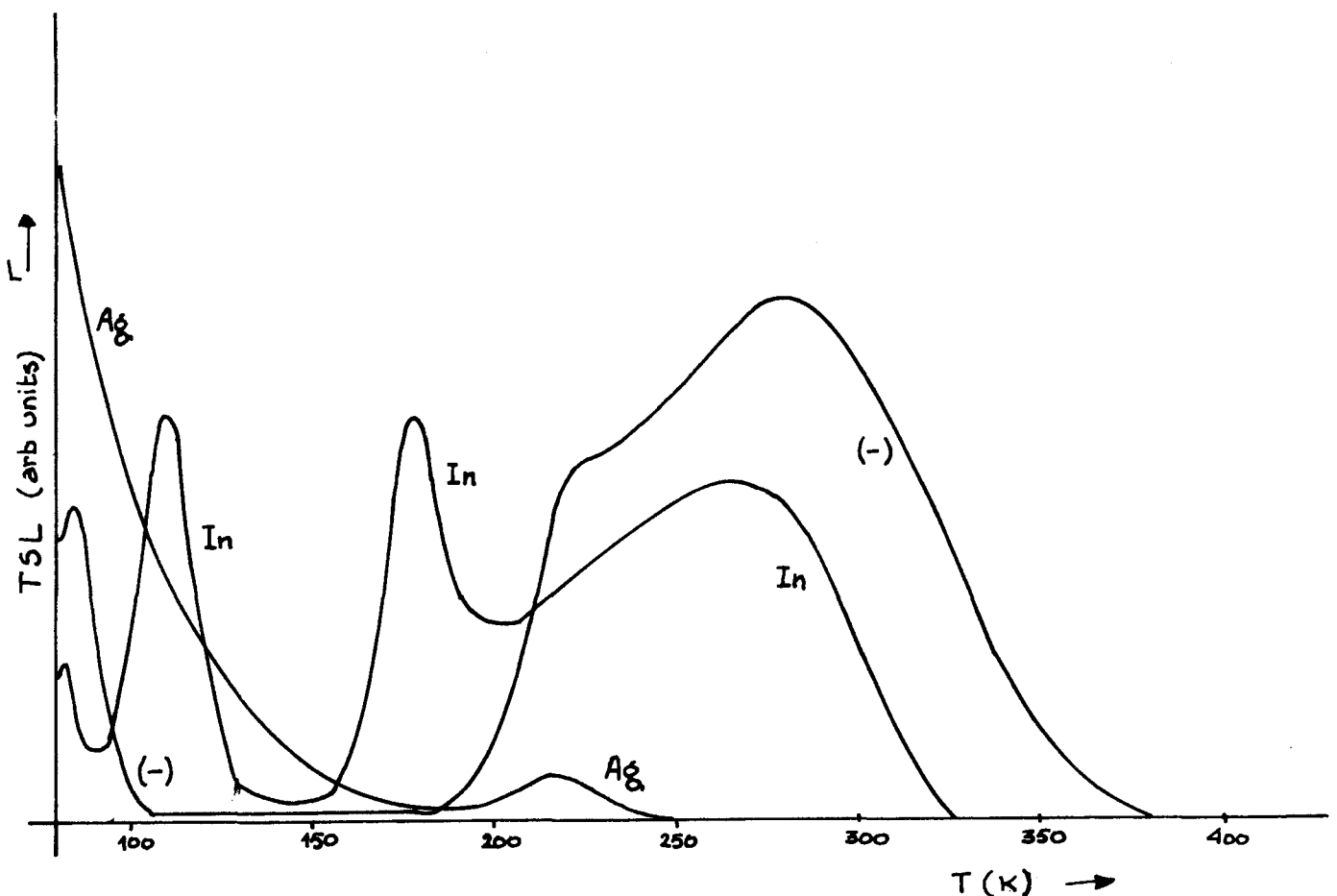


fig.5.20 Glowcurves van CdGa_2S_4 (-) WR-6, (Ag) Q 31-1 en (In) Q 28-1.

De glowcurve van niet bewust verontreinigd materiaal bestaat uit pieken bij 220 en 280 K met trapdieptes van respectievelijk 0.42 en 0.46 eV. Toevoegen van In heeft tot gevolg dat de piek^{om} bij 220 K ^{onide} verdwijnt, terwijl er 2 nieuwe pieken bij 110 en 180 K met trapdieptes van 0.20 en 0.42 eV ontstaan. Door het verontreinigen met Ag verdwijnt de piek bij 280 K terwijl de intensiteit van de piek bij 220 K sterk afneemt (zie ook 5.2.7.b).

Hendrikx (20) heeft gemeten aan met In verontreinigd $CdGa_2S_4$ gegroeid met een overmaat Ga. Het bleek, dat in de glowcurve van dit materiaal ook de piek bij 280 K niet meer aanwezig is.

b - De glowcurves van $CdGa_2S_4$ (Ag) Q 31 - 3t/m7 worden gegeven in figuur 5.21. Ter vergelijking zijn ook de fotoluminescentiespektra bij 210 en 294 K gegeven.

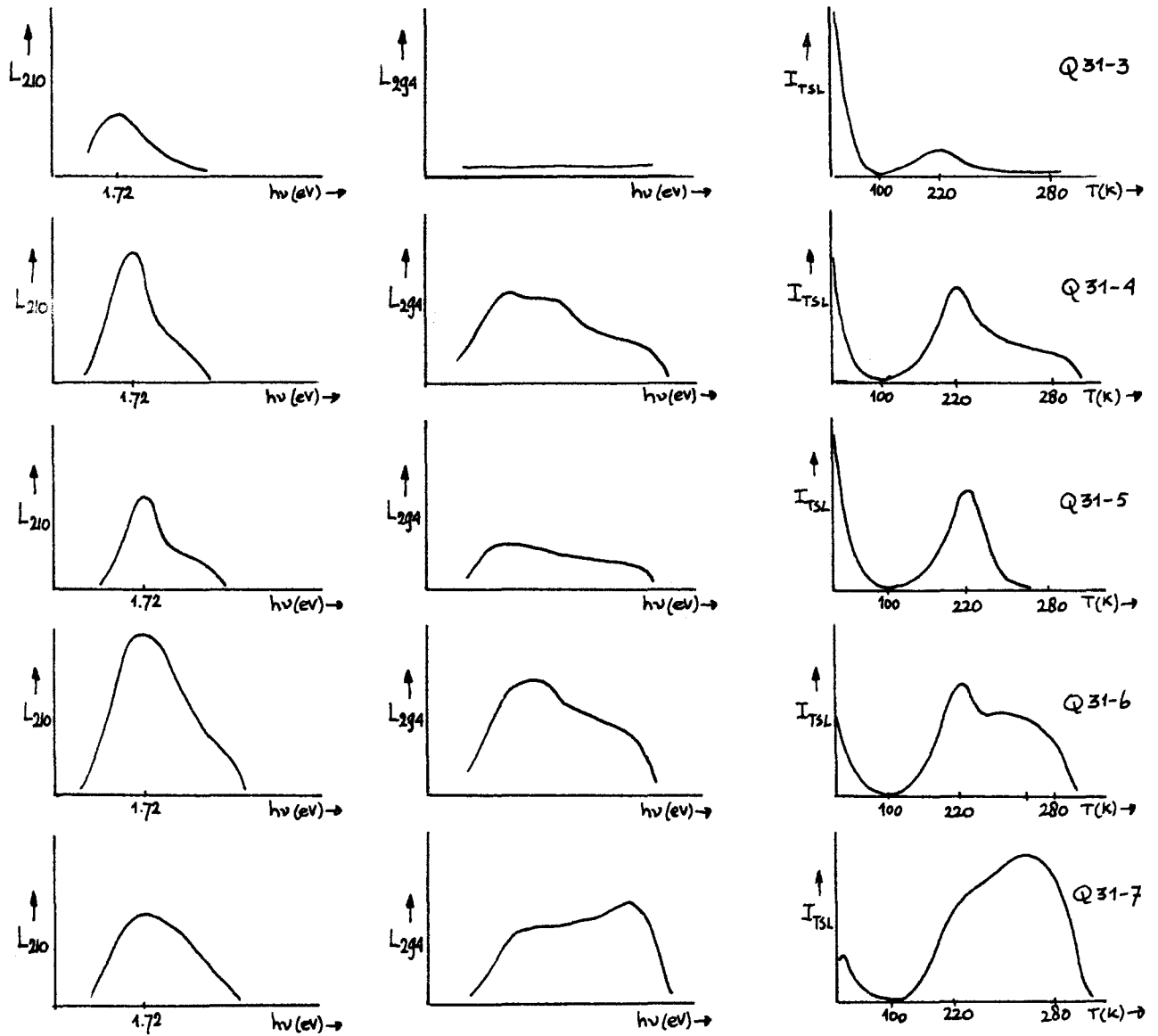


fig.5.21 Fotoluminescentiespektra bij $T=210$ K (a) en 294 K (b) en de glowcurves (c) van $CdGa_2S_4$ (Ag) Q 31-3t/m7.

Het blijkt dat bij toenemende Ag - concentratie eerst de intensiteit van de glowpiek bij 280 K afneemt. Bij hogere concentraties neemt ook de intensiteit van de piek bij 220 K af.

Parallel met het verdwijnen van de glowpieken bij toenemende Ag - concentratie neemt ook de fotoluminescentieintensiteit bij 210 en 294 K af.

c - In de glowcurves van CdGa_2S_4 (In-Ag) Q 35-1,2 zijn duidelijk de voor een In verontreiniging karakteristieke glowpieken bij 110 en 180 K te zien (fig.5.22)

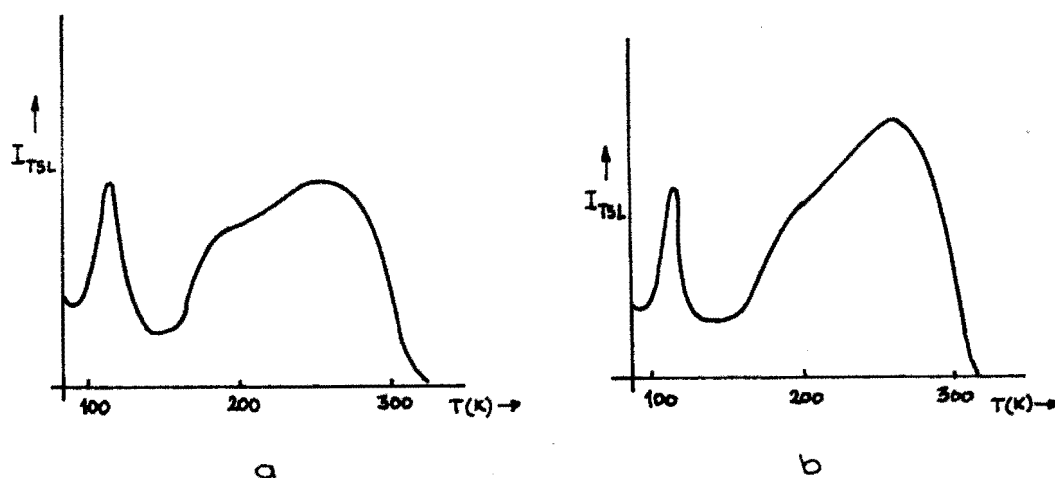


fig.5.22 Glowcurves CdGa_2S_4 (In-Ag) Q 35-1 (a) en Q 35-2 (b).

d - Het nalichten van de kristallen (fosforescentie) bij kamer-temperatuur blijkt alleen op te treden, indien in het T.S.L.signaal de piek bij 280 K aanwezig is. CdGa_2S_4 (-) vertoont bijvoorbeeld een sterke nalichting terwijl CdGa_2S_4 (Ag) Q 28-1 niet nalicht.

5.2.8. Analyses van het rekombinatielicht van het T.S.L.signaal.

α -De spektrale verdeling (rekombinatiespektrum) voor de pieken bij 220 en 280 K in CdGa_2S_4 (-) is door van Empel (18) en in een eerder stadium ook door Hendrikx (20) gemeten. De resultaten zijn weergegeven in figuur 5.23.

De luminescentieintensiteit van de piek bij 280 K is maximaal in de buurt van 2.20 eV. Dit stemt overeen met het fotoluminescentiespektrum bij $T=250$ K (fig.5.1) alleen in het F.L.spektrum treedt er ook nog duidelijk een brede piek bij 1.7 eV op.

Het rekombinatiespektrum van de piek bij 220 K vertoont een schouder bij ongeveer 2.2 eV. Het maximum ligt in het infrarood en zou in de buurt van 1.27 eV kunnen liggen (par.5.2.1). Van een lokaal maximum in de buurt van 1.8 eV zoals in het F.L.spektrum (fig.5.1.a) is niets merkbaar.

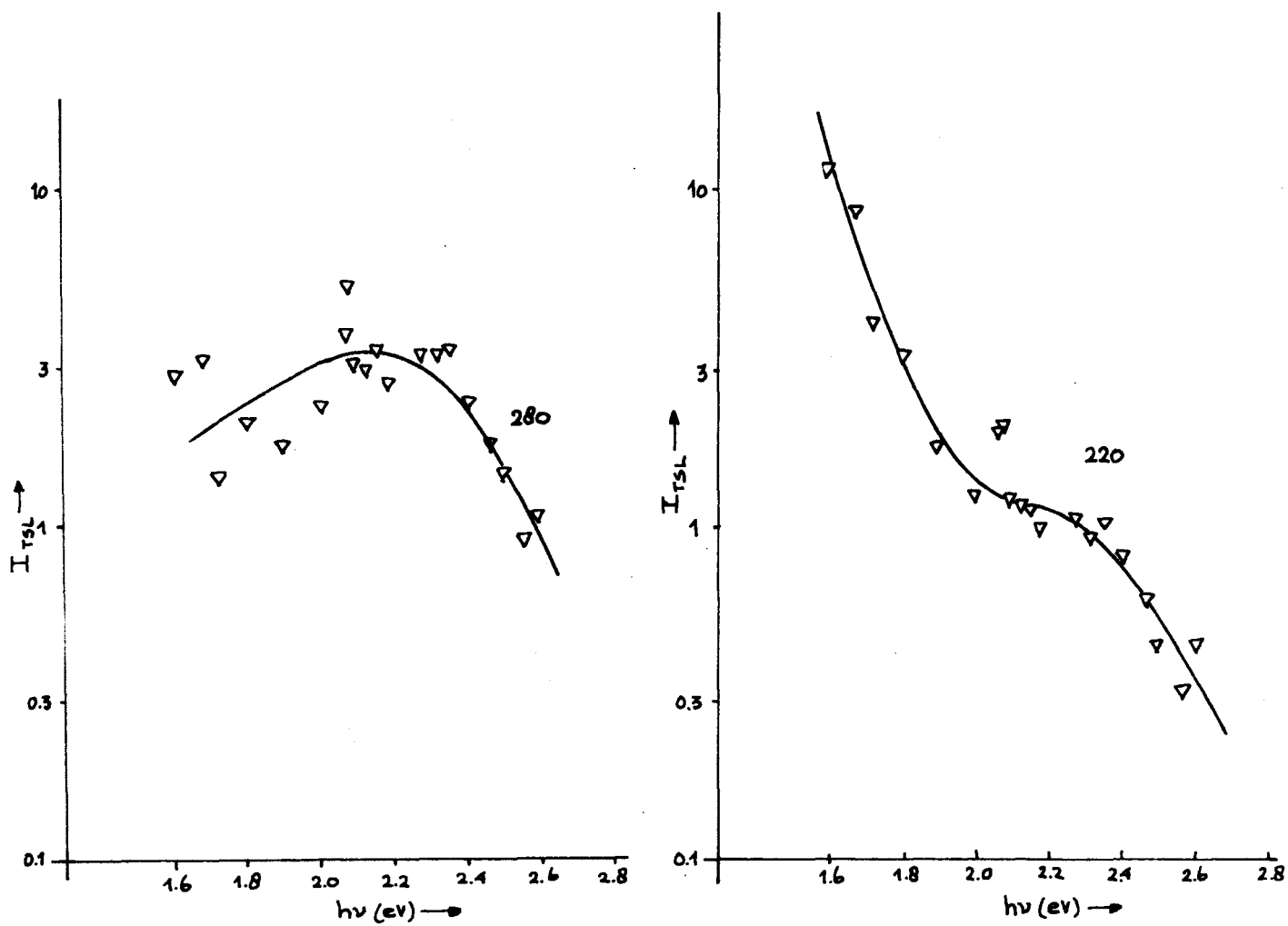


fig.5.23 Het rekombinatiespektrum van CdGa₂S₄ (-) voor de T.S.L.piek bij T=280 K (a) en de piek bij T=220 K (b).

b - Het rekombinatiespectrum van de T.S.L.pieken bij 110 en 180 K in CdGa_2S_4 (In) Q 28-1 is gegeven in fig.5.24. Zowel het maximum van het rekombinatiespectrum van de piek bij 110 K als dat van de piek bij 180 K ligt in het infrarood.

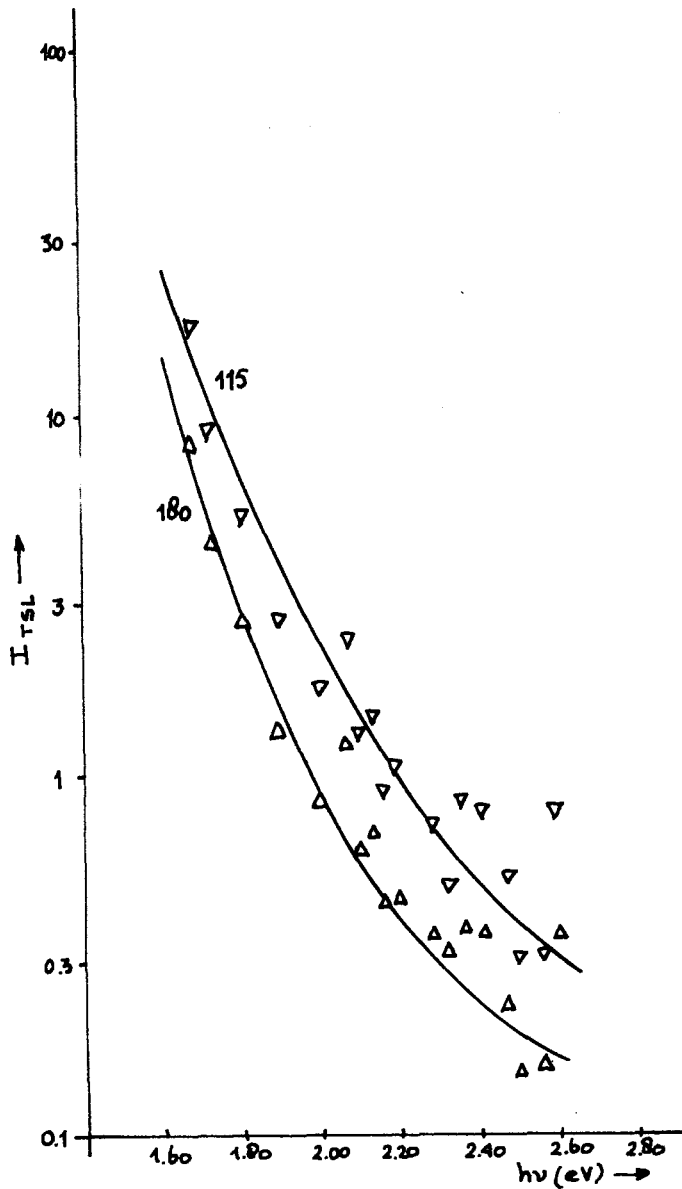


fig.5.24 Het rekombinatiespectrum van de glowpieken bij 110 K (a) en $T=180$ K (b) van CdGa_2S_4 (In) Q 28-1.

c - Het rekombinatiespektrum van de piek bij 20 K van CdGa_2S_4 (Ag) Q 31-3 is gegeven in figuur 5.25.

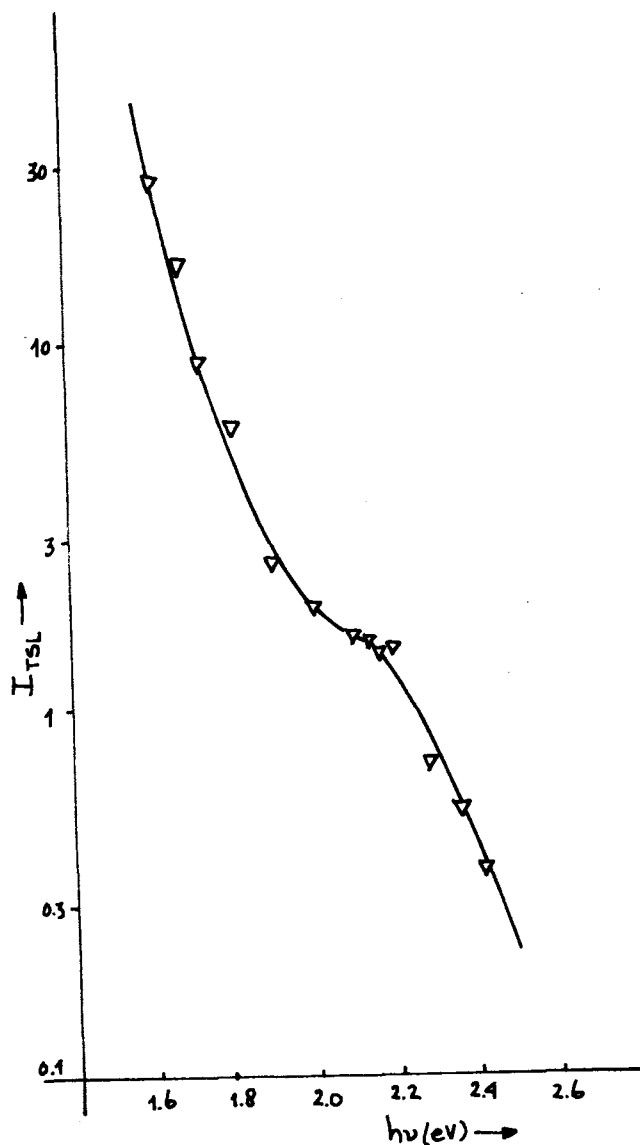


fig.5.25 Het rekombinatiespektrum van de glowpiek bij $T=220$ K van CdGa_2S_4 (Ag) Q 31-3.

Het rekombinatiespektrum vertoont evenals bij de metingen aan CdGa_2S_4 (-) een schouder in de buurt van 2.2 eV terwijl ook hier het maximum in het infrarood ligt. De schouder is echter minder breed.

5.3. Overzicht van de meetresultaten.

De F.L. pieken gemeten met de S_{20} bij stikstof- en kamertemperatuur van enkele gemeten kristallen zijn gegeven in tabel 5.1.a. De plaatsen en het voorkomen van pieken in de glowcurve met hun bijbehorende trapdiepte (E_{tr}) van deze kristallen zijn gegeven in tabel 5.1.b.

kristal $CdGa_2S_4$	batch	F.L. piek (eV) T=80 K	F.L. piek T=294 K
-	WR-6	1.94	2.25
In	Q 28-1	1.84	2.0
In	Q 28-7	1.84	2.0/2.2
Ag	Q 31-1	1.74	/
Ag	Q 31-8	1.74	1.9/2.3
In-Ag	Q 35-1	1.74	1.74
In-Ag	Q 35-2	1.74	1.74/2.3
Mg	Q 20-1	1.85	1.96
Sn	Q 22-1	1.85	/
Au	Q 24-1	1.54	/
Ge	Q 19-1	1.62	/
Cu	Q 9b	1.56	1.96

a

T(K) : E(eV) : t_{tr}	110 0.20	180 0.42	220 0.42	280 0.46
			X	X
	X	X	(X)	(X)
	(X)	(X)	X	X
			X	
			X	X
	X	X	X	X
	X	X	X	X
			X	X
		(X)	X	
			(X)	
			X	X

b

(): minder intensief aanwezig.

tabel 5.1 Plaats en voorkomen van verschillende F.L. pieken (a) en T.S.L. pieken (b) van $CdGa_2S_4$ (-, In, Ag, In-Ag, Mg, Sn, Au, Ge en Cu).

HOOFDSTUK 6

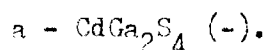
Diskussie van de meetresultaten.

Uit röntgenanalyses (par.3.4.3) blijkt dat er in het niet bewust verontreinigde materiaal zowel Ga,Cd als S vakatures aanwezig zijn ($\sim 4\%$). Dit wordt bevestigd door de soortelijke massametingen (par.3.4.5). Uit natte analyses (par.3.4.4) volgt dat het Ga,Cd en S toch in de goede verhoudingen in het kristal zijn ingebouwd.

Vakatures kunnen aanleiding geven tot niveaus in de verboden zone (par.3.2.2). V_{Cd} en V_{Ga} zullen vanwege hun acceptorkarakter graag elektronen invangen. De elektronen kunnen worden geleverd door de aanwezige V_S die een donorkarakter bezitten. Door deze „kompensatie” worden de vakatureplaatsen effectief geladen bijvoorbeeld V_{Ga}^{3-} , V_{Cd}^{2-} , V_S^+ en V_S^{2+} . De geladen vakatures kunnen nu optreden als rekombinatiecentrum, elektronen- of gatentrap. Dit hangt bijvoorbeeld af van hun invangsdiameter.

Verwacht wordt dat $CdGa_2S_4$ n-type (28) is, hetgeen zou betekenen dat er kennelijk nog „ongekompenseerde” S vakatures zijn die dan optreden als donor.

Deze „gekompenseerde” toestand (effectief geladen vakatures) kan als uitgangsmodel dienen voor de verklaring van onder andere de F.L. en T.S.L.metingen.



Neem aan dat het rekombinatiemechanisme, evenals in ZnS (30), over de kationvakaturecentra verloopt dan kunnen de luminescentiemetingen als volgt verklaard worden:

De traps van 0.42 en 0.46 eV die aanleiding geven tot de twee pieken in het T.S.L.signaal worden veroorzaakt door V_S en V_S^+ . Deze toestanden ontstaan door het invangen van een elektron door de V_S^+ - en V_S^{2+} - centra tijdens het belichten van het kristal.

De F.L.pieken bij 1.94 en 1.27 eV en de brede piek rond 2.25 eV kunnen veroorzaakt worden door V_{Cd}^- , V_{Ga}^{3-} , V_{Ga}^{2-} en dergelijke geladen kationvakatures. Voor het gemak zullen we aannemen dat er slechts sprake is van een V_{Cd}^{2-} - en van een V_{Ga}^{3-} -niveau.

Toevoegen van Ga heeft, als we aannemen dat dit op $Ga[2,3]$ -plaatsen wordt ingebouwd, tot gevolg dat het aantal V_{Ga} vermindert. Het aantal elektronen nodig voor het effectief laden van deze V_{Ga} neemt daardoor af. Hierdoor wordt ook het

aantal „gekompenseerde“ V_S^+ en vooral V_S^{2+} (dus elektronentraps) minder. Dit laatste heeft tot gevolg dat de intensiteit vooral van de T.S.L. piek bij 280 K vermindert hetgeen in overeenstemming is met de metingen (20).

Ook het toevoegen van Cd zal het aantal „gekompenseerde“ V_S^{2+} doen verminderen. Aangezien Cd tweewaardig is zal dit minder effectief gebeuren dan na toevoegen van Ga. Dit verklaart waarom in het „Cd overmaat“ geval de T.S.L. piek bij 280 K (V_S^{2+}) minder snel in intensiteit afneemt dan in het „Ga overmaat“ geval (31).

Uit kristalgroeiexperimenten (31) blijkt dat na homogeniseren bij 1100 °C er slechts één piek bij 220 K in het T.S.L. signaal aanwezig is als de kristallen gegroeid worden uit basismateriaal waarin een overmaat GaS (4 %) en een ondermaat CdS (4 %) aanwezig is. De dubbele hoeveelheid GaS is nodig om de glowcurve slechts uit één piek bij 220 K te laten bestaan na homogeniseren bij T=985 °C. Een verklaring hiervoor zou kunnen zijn dat er bij 1100 °C meer S uit de smelt verdamppt dan bij 985 °C en dat er dus meer V_S in het kristal aanwezig zijn. Het aantal V_S^+ dat kan ontstaan is in het geval van homogeniseren bij 1100 °C dus ook groter. Voor de „kompensatie“ van de V_{Ga} en V_{Cd} zullen er minder V_S^{2+} behoeven te ontstaan aangezien het grote aantal V_S^+ al voor de „kompensatie“ gezorgd heeft. De intensiteit van de piek bij 280 K zal dus verminderen.

Kristallen gegroeid met een overmaat Ga (10 m %) vertonen bij kamertemperatuur onder de U.V. lamp geen met het oog waarneembare fotoluminescentie meer (32). Bovendien is er geen piek bij 280 K in het T.S.L. signaal meer aanwezig (20). Dit kan een indicatie zijn dat de F.L. bij hoge (d.w.z. kamer-) temperatuur veroorzaakt wordt door V_{Ga} . Immers het aantal V_{Ga} is verminderd waardoor het F.L. mechanisme dat plaatsvindt over de V_{Ga} -centra afneemt.

Uit de F.L. metingen is gebleken (par.5.2.1) dat de pieken bij 1.27 en 1.94 eV bij hoge temperatuur dezelfde aktiveringsenergie hebben. Veronderstellen we dat deze pieken veroorzaakt worden door één proces waarbij één aktivatorniveau (0.06 eV) een rol speelt, dan kan het bandenmodel van figuur 6.1 een verklaring geven voor de luminescentieverschijnselen.

Uit metingen van het rekombinatiespektrum van het T.S.L. signaal (par.5.2.8) volgt dat de elektronen uit de trap V_S^+ zowel rekombineren met gaten in het V_{Ga}^{3-} niveau als met gaten in het V_{Cd}^{2-} niveau. De elektronen uit de trap V_S^{2+} rekombineren hoofdzakelijk over V_{Ga}^{3-} .

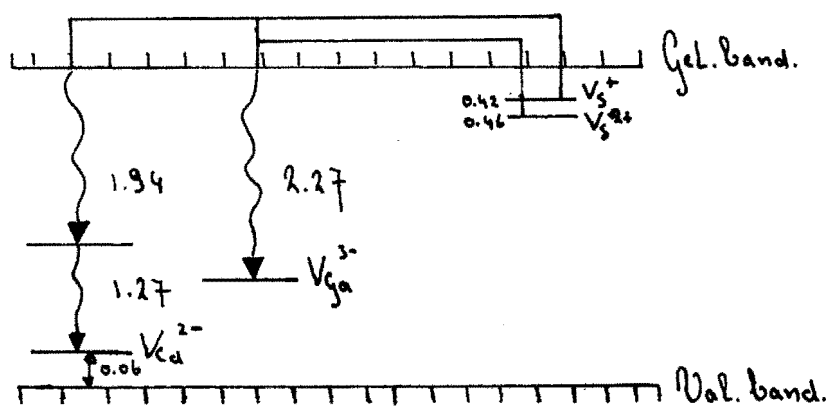


Fig. 6.1 Bandenmodel voor CdGa_2S_4 (-).

De keuze van de volgorde van de 1.94 en 1.27 eV overgangen is gebaseerd op het feit dat de piek bij 1.94 eV in intensiteit groter is dan die bij 1.27 eV (par. 5.2.1). Bovendien heeft de piek bij 1.27 eV doorgaans een kleinere halfwaardebreedte en is beter gedefinieerd dan de piek bij 1.94 eV. Dit laatste is eerder te verwachten van een overgang tussen 2 niveaus dan van een overgang tussen band en niveau (33).

Het is nog onduidelijk waardoor het niveau van 1.94 eV onder de geleidingsband veroorzaakt wordt. Het niveau is geen rekombinatiecentrum en ook geen trap. De afstand van 1.27 eV is te groot om te denken aan een „aangeslagen” toestand binnen een atoom. Mogelijk hebben we hier te doen met een met een energieniveau van een interstitiële holte bij een V_{Cd} , waar het elektron even „opgehouden” wordt.

De bandafstand zoals o.a. door van Empel (23) bepaald, is (3.4 ± 0.1) eV. De som van de energieën die een rol spelen bij de luminescerende- en thermische overgangen geeft een waarde van (3.27 ± 0.08) eV voor de bandafstand. Er zijn verschillende redenen aan te geven waarom deze waarden niet precies gelijk hoeven te zijn:

- De vuistregel gebruikt door van Empel om de bandafstand te berekenen kan een grote systematische fout vertonen (23).

- Het is de vraag of de energie behorend bij het F.L. maximum de afstand tussen de onderkant van de band en het niveau is. De meeste elektronen komen van niveaus iets boven de onderkant van de geleidingsband waar de toestandsdichtheid groter is.

- De korrektiefactoren voor de S_1 zijn niet experimenteel bepaald maar uit literatuur-gegevens gehaald (appendix C). De korrektiefactoren van de S_{20} vertonen in de buurt van 900 nm een onnauwkeurigheid van 30 % (16).

- In figuur 6.1 is de E_{act} (0.06 eV) gebruikt die volgt uit de thermische quenching van het niveau. Voor de optische overgang van de valentieband naar dit niveau geldt een andere waarde. De verhouding van de energie behorend bij een thermische overgang tot de energie behorend bij de optische overgang bedraagt in ZnS 1.0/1.6 en hangt af van de polariseerbaarheid van het rooster (34). Uit de bestaande literatuur blijkt niet of de optische- dan wel de thermische energie gebruikt moet worden om de bandafstand „kloppend" te maken.

- Ook in de literatuur is er geen overeenstemming over de waarde van de bandafstand van $CdGa_2S_4$ (-) (par.3.4.7).

Opmerking: De traps worden veroorzaakt door V_S^+ en V_S^{2+} . Tijdens belichten (T.S.L.) vangen deze niveaus elektronen in en gaan daardoor over in V_S^- - respectievelijk V_S^+ niveaus. Bij verhogen van de temperatuur ontsnappen de elektronen uit de laatst genoemde niveaus en wordt dus in feite de trapdiepte van de V_S^- - en V_S^+ niveaus bepaald. Toch zullen de trapcentra om verwarring te voorkomen aangegeven worden met V_S^+ en V_S^{2+} . Deze laatste zijn immers bij temperatuurevenwicht aanwezig. Voor de V_{Ga}^{3-} - en V_{Cd}^{2-} -niveaus kan hetzelfde worden opgemerkt.

b - $CdGa_2S_4$ (In)

Uit röntgenanalyses van $CdGa_2S_4$ (In) Q 6 (par.3.4.3) blijkt dat In voornamelijk als In [2,3] en hoogst waarschijnlijk ook als In[1] wordt ingebouwd. In het kristal zijn tevens nog Ga, Cd en S vakatures aanwezig (3 %).

Op grond van deze gegevens en op basis van het gekozen model zouden de waargenomen verschijnselen als volgt verklaard kunnen worden.

Door toevoegen van In zal ten opzichte van $CdGa_2S_4$ (-) het aantal V_{Cd} en V_{Ga} afnemen. Hierdoor neemt ook het aantal „gekompenseerde" V_S af. In [2,3] is van nature een elektronentrap vanwege zijn elektronegativiteit (par.3.2.2.e). In[1] is een donor en kan mits „gekompenseerd" een elektronentrap geven.

De intensiteit van de F.L. piek bij hoge temperatuur rond de 2.0 eV wordt vermoedelijk veroorzaakt door V_{Ga} (zie onder a) hoewel hij verschoven is ten opzichte van de V_{Ga} piek in $CdGa_2S_4$ (-). Dit komt waarschijnlijk door de aanwezigheid van In in het rooster. De intensiteit neemt af als functie van een toenemende hoeveelheid In (fig.5.9). Dit zou dus het gevolg zijn van een toenemende hoeveelheid In [2,3]. De piek verdwijnt niet volledig. Per slot zijn er nog 3% V_{Ga} over (par.3.4.3).

Doordat In chemisch nauwverwant is aan Ga is het plausibel aan te nemen dat de trapdiepte van In[2,3] klein zal zijn (gering verschil in elektronegativiteit). De intensiteit van de glowpiek, veroorzaakt door In[2,3], bij 110 K (fig.5.20) neemt toe als functie van de concentratie In als gevolg van een toenemen van In[2,3].

Daar ook In[1] in tegenstelling tot In[2,3] elektronen voor de „kompensatie“ kan leveren is de aanwezigheid van V_S^+ en V_S^{2+} op den duur niet noodzakelijk meer en er kunnen traps verdwijnen. Een nieuwe trap (bij 180 K) komt ervoor in de plaats, hetgeen dan In[1] is. Het aantal V_{Cd}^{2-} zou dus met toenemende In moeten afnemen. De intensiteit van de F.L. piek bij 1.84 eV, waarschijnlijk evenals in $CdGa_2S_4$ ook veroorzaakt door V_{Cd}^{2-} , zou dus ook moeten afnemen. In par.5.2.2 bleek dat een dergelijke afname niet optreedt. Uit analyses volgt (par.3.4.3) dat wel het aantal V_{Cd} verminderd is ten opzichte van het onverontreinigde materiaal maar dat dit aantal nog altijd 3% is.

Het verschuiven van de piek bij 1.94 eV in $CdGa_2S_4$ naar kleinere energieën na toevoeging van In (In is 3 waardig en zwaarder dan Ga) heeft een analogie in ZnS. Hier blijkt eenzelfde verschuiving van de F.L. piek op te treden als Zn vervangen wordt door Cd (Cd is 2 waardig en zwaarder dan Zn) (21). De oorzaak wordt gevonden in een lineaire verkleining van de bandafstand naar mate de hoeveelheid Cd toeneemt. Daar $CdIn_2S_4$ een bandafstand van 2.3 eV heeft ^{valt} een verschuiving van 1.0 eV door een verontreiniging hierdoor alleen niet helemaal te verklaren. Mogelijk speelt een structuurverandering (thiogallaat-spinelstructuur) ook nog een rol.

Aangezien de F.L. pieken bij 1.84 en 1.25 eV ook gelijke aktiveringsenergieën hebben kan analoog aan $CdGa_2S_4$ (-) een model opgesteld worden zoals in figuur 6.2 gegeven wordt.

Indien het rekombinatiespektrum van het T.S.L. (fig.5.24) inderdaad een maximum heeft in het infrarood is het waarschijnlijk dat beide traps $In [1]$ en $In [2, 3]$ over V_{Cd}^{2-} leeglopen, zoals de V_S^+ in $CdGa_2S_4(-)$ (fig.5.23). Het verschil is hier echter dat geen lokaal maximum in de buurt van 1.84 eV wordt gevonden. Dit kan veroorzaakt worden door een verschil in overgangswaarschijnlijkheid.

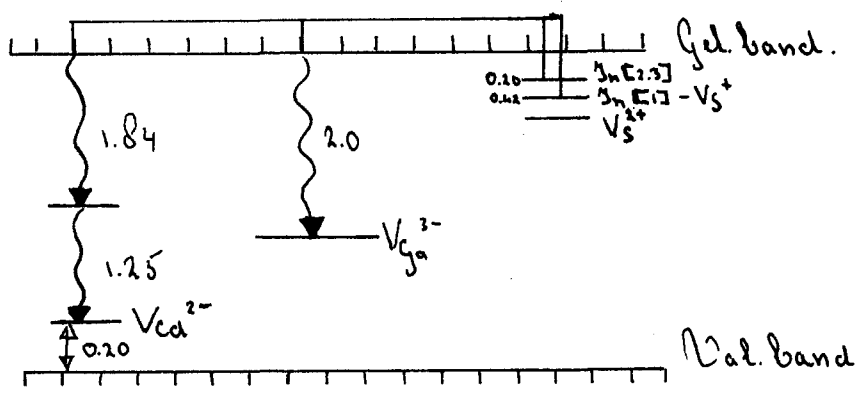


Fig.6.2 Bandenmodel voor $CdGa_2S_4$ (In).

Uit figuur 6.2 berekende bandafstand is gelijk aan 3.29 eV. Omtrent deze waarde kunnen dezelfde opmerkingen gemaakt worden als in a.

c - $CdGa_2S_4$ (Ag)

Mit de röntgenanalyses aan $CdGa_2S_4^{(Ag)} Q 30$ (par.3.4.3) blijkt dat zowel op Cd als op Ga plaatsen ongeveer 2 % Ag ingebouwd wordt. Er zijn echter nog 3 % V_{Ga} en V_{Cd} tegenover 4 à 5 % in het onverontreinigde materiaal en een gering aantal V_S (1 %) aanwezig.

Door de inbouw van Ag op kationvakatureplaatsen ontstaan er acceptor-niveaus (par.3.2.2). Deze kunnen door invangen van elektronen van karakter veranderen. Voor het bereiken van de „gekompenseerde” toestand zijn minder elektronen nodig dan in het geval V_{Ga} en V_{Cd} „gekompenseerd” moeten worden. De totale hoeveelheid V_S^+ en V_S^{2+} zal daarom kleiner zijn dan in het niet bewust verontreinigde materiaal. Bovendien blijkt dat de totale hoeveelheid V_S kleiner is dan in $CdGa_2S_4(-)$. Het aantal V_S^+ en V_S^{2+} dat kan ontstaan is dan kleiner.

Op het F.L. spectrum is er bij lage temperatuur een duidelijke invloed van kleine hoeveelheden Ag (fig. 15). Dit wordt veroorzaakt door het feit dat Ag evenals in ZnS (21) kennelijk een effectief rekombinatiecentrum geeft. De luminescentie intensiteit neemt toe als functie van het aantal op roosterplaatsen ingekleurde Ag atomen totdat er een bepaalde concentratie bereikt is (fig. 5.12). Hierdoor neemt de luminescentie ten gevolge van de V_{Ga} en V_{Cd} af. Van Ag is bekend dat het in een tetraëdrische omringing een grote diameter heeft (1.50 Å). Dit kan inhouden dat Ag een grote invangdoorsnede heeft (37). Aldus kan verklaard worden waarom kleine concentraties Ag reeds een grote invloed op het F.L. spectrum hebben.

Bij een toenemende hoeveelheid Ag neemt het T.S.L. signaal af. Allereerst verdwijnt de piek bij $T=280$ K (V_S^{2+}) en daarna gedeeltelijk de piek bij 220 K (V_S^+). Dit komt overeen met de voorspelde vermindering van het aantal V_S^{2+} en V_S^+ aan het begin van deze paragraaf. Bovendien ontstaat in het T.S.L. signaal bij toenemende Ag concentratie een steeds intensievere "piek" bij $T < 100$ K. Dit kan evenals in ZnS (21) veroorzaakt worden door „Tunnelnachleuchten”. Dit Tunnelnachleuchten ^{kan optreden als} $\bar{n}a$ belichten het Ag^0 [1] (geïoniseerde Ag^- [1]) vanwege de aanwezigheid van V_S in de buurt direct, vrijwel onafhankelijk van de temperatuur, in zijn oorspronkelijke toestand (Ag^- [1]) terugkeert. Bij verder opwarmen zijn voor de rekombinatie alleen nog kationvakatures V_{Cd}^- en V_{Ga}^{2-} over, die niet door Ag bezet zijn. Dit kan verklaren waarom het T.S.L. rekombinatiespectrum van $CdGa_2S_4(Ag)$ ongeveer gelijk is aan dat van $CdGa_2S_4(-)$ (fig. 5.25 en 5.24). Het ontbreken van straling met een hoge energie ten opzichte van $CdGa_2S_4(-)$ kan een gevolg zijn van het kleinere aantal V_{Ga} in $CdGa_2S_4(Ag)$.

Voor $CdGa_2S_4(Ag)$ kan nu een bandenmodel worden opgesteld zoals gegeven is in figuur 6.3.a.

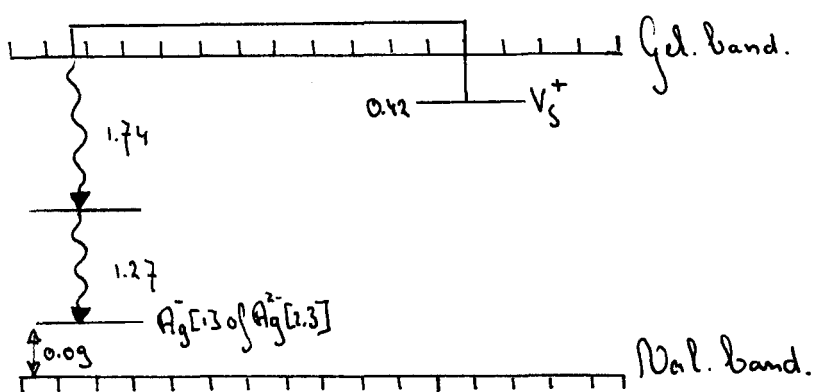


Fig. 6.3.a Bandenmodel voor $CdGa_2S_4(Ag)$.

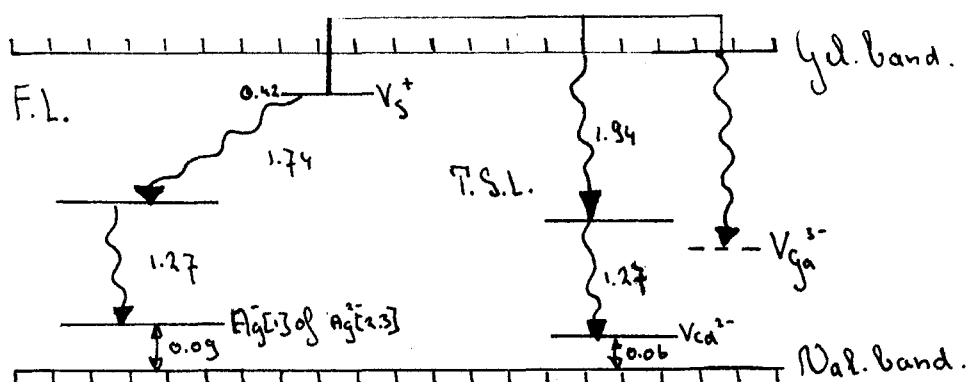


Fig. 6.3.b Bandenmodel voor CdGa₂S₄(Ag).

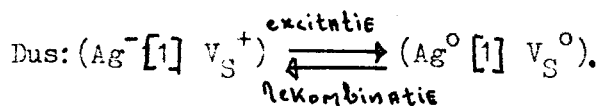
De bandafstand berekend uit figuur 6.3.a is gelijk aan (3.10 ± 0.08) eV. Deze waarde is echter significant te klein. Het is de vraag of de mogelijke fouten waarover in 6a gesproken is dit verschil kunnen verklaren. Bovendien wordt het „nachleuchten” niet verklaard met dit model.

En model dat rekening houdt met de aanwezigheid van het „Tunnelnachleuchten” wordt gegeven in fig. 6.3.b. Dit model houdt in dat bij de F.L. vooral het „tunnelen” van elektronen een rol speelt.

De bandafstand, die berekend wordt uit figuur 6.3.b (F.L.), is gelijk aan 3.52 eV. Deze afstand is echter nu te groot ten opzichte van de ^{bekende} bandafstand van 3.40 eV. De bandafstand (fig. 6.3.b), berekend uit de overgangen, die gelden voor het T.S.L. rekombinatiemechanisme is gelijk aan 3.27 eV. De waarden voor de afstanden tussen deze niveaus zijn echter gelijk genomen aan die van CdGa₂S₄ (-). Het is de vraag of na inbouwen van Ag deze waarden nog zo precies gehandhaafd kunnen worden.

Het model gegeven in figuur 6.3.b verdient de voorkeur wegens de aanwezigheid van V_{Cd} en V_{Ga}. Verder onderzoek zal moeten uitwijzen of een van deze modellen alle meetresultaten bevredigend kunnen verklaren.

In het algemeen kan nog worden opgemerkt worden, dat Ag evenals Cu een bekende aktivator is in ZnS (21). Het ontstaan van de „zilverpiek” wordt niet aan het zilver alleen toegeschreven. Veel meer wordt de oorzaak gezocht in de vorming van associaten, dat wil zeggen een aktivator gekoppeld aan een zogenaamde koaktivator. In het geval van CdGa₂S₄ (Ag) zou dit kunnen betekenen dat de luminescentie-verschijnselen zich voornamelijk afspelen binnen bijvoorbeeld het associaat (Ag [1] V_S)⁰.



d - CdGa_2S_4 (Ag - In)

Van de batches verontreinigd met zowel Ag als In zijn geen röntgenanalyses gemaakt. Bovendien is het rekombinatiespektrum van de T.S.L. pieken niet gemeten. Dit bemoeilijkt het opstellen van een defekt-chemisch model, dat ten grondslag ligt aan het luminescentiemechanisme.

Uit de F.L. (fig.5.13) blijkt dat het Ag als aktivator dienst doet. Evenals in het CdGa_2S_4 (Ag) geeft ook hier een kleine hoeveelheid Ag reeds een verandering van het F.L. mechanisme. Er ontstaat een piek bij 1.74 eV. Een eventueel door In veroorzaakte piek bij 1.84 eV is niet aanwezig, hetgeen wel het geval is in bijvoorbeeld CdGa_2S_4 (In) Q 28-2. Dit is een reden om aan te nemen, dat het In niet direct rekombinatiecentrum geeft maar slechts een secundaire invloed op het F.L. mechanisme (zie ook b) heeft.

Het ingebouwde In heeft wel invloed op de F.L. intensiteit bij 1.74 eV als functie van de temperatuur (fig.5.14 en 5.10). Dit verschijnsel lijkt veel op hetgeen gesignaleerd wordt in CdGa_2S_4 (In) Q 28-1 (fig.5.5). Een verklaring hiervoor is echter nog niet bekend.

Het T.S.L. signaal vertoont de karakteristieke pieken van In namelijk In[1] en In[2,3] bij respectievelijk 180 en 110 K. De T.S.L. pieken van het onverontreinigde materiaal bij 220 en 280 K zijn ook nog in het spektrum aanwezig. Kennelijk zijn voor het bereiken van de "gecompenseerde" toestand behalve In[1] ook nog V_G^+ en V_G^{2+} nodig.

Gekonkludeerd mag worden, dat de luminescentieeigenschappen van CdGa_2S_4 (In-Ag) vrij goed volgen uit de eigenschappen van CdGa_2S_4 (In) enerzijds (traps) en CdGa_2S_4 (Ag) anderzijds (rekombinatiecentrum).

e - CdGa_2S_4 verontreinigd met respectievelijk Au, Cu, Mg, Sn en Ge.

Aannemende dat Cu en Au vanwege hun eenwaardige positieve valentie evenals Ag voornamelijk op kationroosterplaatsen ingebouwd worden zal hun invloed op de F.L. ongeveer gelijk zijn aan die van Ag. Vooral als er sprake is van associat vorming (zie c).

Beide introduceren bij lage temperatuur inderdaad een nieuwe piek bij ongeveer 1.56 eV in het F.L. spektrum (fig.5.18 en 5.19). De intensiteiten hiervan zijn echter ^{lager} dan in het met Ag verontreinigde geval hetgeen mogelijk verklaard kan worden uit het feit dat er minder Cu en Au ingebouwd is dan Ag (par. 3.4.2). Ook spelen hierbij de invangsdorsneden van deze atomen een rol.

Bij hogere temperatuur heeft Au evenals Ag geen piek meer in het F.L. spectrum. Sommige kristallen verontreinigd met Cu vertonen wel een piek bij hoge T andere niet. In de Cu kristallen die in het F.L. spectrum nog een piek bij hoge temperatuur vertonen is kennelijk nog een hoeveelheid V_{Ga} aanwezig. Dit kan er op wijzen dat Cu slechter inbouwt dan Au, ondanks dat in beide gevallen 10 m% bij de kristalgroei is aangeboden (par. 3.4.2). Inderdaad blijkt ook uit de analyses dat er een grotere hoeveelheid Au in de kristallen aanwezig is dan Cu. De nog aanwezige V_{Ga} in het koper kunnen „gekompenseerd” worden door V_S die dan overgaan in V_S^+ en V_S^{2+} (traps). Het T.S.L. signaal van Cu vertoont inderdaad nog de pieken bij 220 en 280 K (tabel 5.1.b) terwijl Au slechts een piek van geringe intensiteit bij 220 K vertoont.

Mg zal vanwege zijn 2 waardigheid voornamelijk inbouwen als $Mg[1]$. Indien het als $Mg[2,3]$ ingebouwd wordt zal dit het rekombinatiemechanisme beïnvloeden. Het F.L. spectrum (fig. 5.15) wordt kennelijk door kleine hoeveelheden Mg niet beïnvloed, hetgeen er op duidt dat er nog voldoende V_{Cd}^{2-} en V_{Ga}^{3-} aanwezig is. De inbouw van $Mg[1]$ verklaart de lagere intensiteit van de F.L. piek bij lage temperatuur ten opzichte van die van $CdGa_2S_4$ (-).

Bij hoge temperatuur treedt er nog een piek op bij 1.96 eV waarschijnlijk ten gevolge van het nog aanwezige V_{Ga} .

Het T.S.L. signaal (tabel 5.1.b) vertoont in de glowcurve nog de 2 pieken van het onverontreinigde materiaal.

Voor het 2 waardige Sn geldt hetzelfde als voor Mg. Dit kan niet verklaren dat het F.L. signaal bij hoge temperatuur geen piek meer vertoont (geen V_{Ga}). Het 4 waardige Sn ingebouwd op Ga plaatsen kan dit wel verklaren.

In de glowcurve kan de elektronentrap, die het 4 waardige $Sn[2,3]$ geeft, een piek veroorzaken. Er zijn indicaties voor dat dit gebeurt. De piek bij 280 K en ook bij 220 K zijn niet meer in de glowcurve aanwezig.

$CdGa_2S_4$ (Ge) vertoont bij lage temperatuur een nieuwe piek bij 1.50 eV in het F.L. spectrum. Dit kan er op wijzen dat Ge 2 waardig inbouwt op Cd maar ook op Ga plaatsen. Door de inbouw van Ge op kationroosterplaatsen zullen er weinig V_S^+ nodig zijn voor „kompensatie” hetgeen kan verklaren waarom er nauwelijks een T.S.L. signaal aanwezig is.

HOOFDSTUK 7

SLETOEWIJZINGEN.

- Het koelend vermogen van de gebruikte kryostaat gevuld met $L N_2$ is vooral bij lage temperaturen gering. In de toekomst verdient het dan ook aanbeveling om de kristalhouder niet via een warmtewisselaar maar direkt met een staafkoper met de stikstofpot te verbinden. Het aantal metingen, dat per dag verricht kan worden, kan hierdoor verdubbelen. De modifikatie moet dan wel zodanig uitgevoerd worden, dat de mogelijkheid om met vloeibaar Helium te kunnen meten blijft bestaan.

- Om de tijd te besparen, die nu verloren gaat met het tekenen van de figuren, kunnen de gegevens, door de P9200 nu in tabelvorm uitgeprint, meteen geplott worden door de B6700.

- Om de nauwkeurigheid van de metingen te verhogen is het nuttig dat de transmissie van de monochromator in de buurt van de 1000 nm en de quanten efficiency van de S_1 experimenteel bepaald worden.

- De temperatuur regelaar moet vervangen worden door een universele „snelle” regelaar.

- De instelling van de lamp moet zodanig verbeterd worden dat bij elke meting aan een ander kristal precies hetzelfde aantal fotonen op het kristal valt.

- Het verdient aanbeveling om enkele experimenten op te zetten met een lamp waarvan het eksitatielicht een grotere energie heeft dan de 365 nm lijn van de kwiklamp. Dit om te kontroleren of de I-f(T) karakteristieken van $CdGa_2S_4$ (-, In, Ag-In) veranderen (fig. 5.2, 5.5 en 5.14).

- De signaal-ruisverhouding kan door verkleining van de dikte van het kristal nog verbeterd worden.

- Het etsen en polijsten van de kristallen moet met aanschaf van middelen in eigen groep verbeterd kunnen worden waardoor met name de spreiding in intensiteit tussen de kristallen uit eenzelfde batch verkleind kan worden.

- Mikroanalyses zouden in eigen beheer uitgevoerd moeten worden. Aan alle batches zou dan gemeten kunnen worden. Bovendien is dan de nauwkeurigheid bekend.

- De werkbesprekingen, gehouden in een groep van zeer geïnteresseerden, zijn een onmisbare schakel geweest in de voortgang van het onderzoek. Zij moeten daarom in deze vorm voortgezet worden.

HOOFDSTUK 8

BINDKONKLUSIE.

De door Springford (zie hoofdstuk 1) in het onverontreinigde materiaal bij lage temperatuur gevonden piek bij 1.63 eV wordt waarschijnlijk veroorzaakt door een hoeveelheid Cu in de kristallen die voor de metingen gebruikt zijn. Kennelijk loopt deze piek nog door tot in het infrarood wat in onze kristallen nog met de S_1 bepaald moet worden. Van een intensiteitsverlaging aan de infrarode kant van de piek bij 1.63 eV is bij Springford nauwelijks iets te merken. De oorzaak ligt waarschijnlijk gedeeltelijk in de onnauwkeurigheid in de door ons gebruikte korrektiefactoren in de buurt van 900 nm. Overigens is over de meetonnauwkeurigheid van de door Springford gepresenteerde gegevens niets bekend. De piek bij hoge temperatuur komt overeen met de door ons gevonden piek in het onverontreinigde materiaal (fig.5.1).

Aan de in hoofdstuk 1 gestelde 3 ledige doelstelling is grotendeels voldaan. Zeker geldt dit voor de $CdGa_2S_4$ kristallen die niet bewust- en bewust verontreinigd zijn met Ag en In. Voor deze laatste kristallen is aan de hand van een defekt-chemisch model een interpretatie van de meetresultaten gegeven waarbij ook thermoluminescentiemetingen, röntgen- en spektrografische analyses betrokken zijn. Voor het niet bewust en met In verontreinigde $CdGa_2S_4$ kan een bandenmodel opgesteld worden hetgeen een bevredigend inzicht geeft in de processen, die plaats vinden voor het met Ag verontreinigde materiaal.

Van de andere verontreinigingen kan uitgaande van enkele veronderstellingen reeds een interpretatie gegeven worden die aansluit bij die van de reeds eerder genoemde kristallen. Röntgenanalyses en F.L. metingen aan verschillende hoeveelheden van deze verontreinigingen zullen echter de gedane beweringen nog moeten staven.

Uit metingen blijkt dat de luminescentieverschijnselen aan meerdere kristallen uit een batch onderzocht moeten worden. Dit om eventuele „uitschieters" in de batch niet voor serieus te nemen.

Uit de interpretatie volgt dat hoewel de traps en rekombinatiecentra door verschillende roosterfouten veroorzaakt worden, er toch een soort ladings wisselwerking tussen de niveaus bestaat, die verantwoordelijk is voor de rol, die beide niveaus bij het luminescentieproces spelen.

APPENDIX A

HET KOMPUTERPROGRAMMA.

Voor de automatische verwerking van de meetgegevens met de P9200 is gebruik gemaakt van onderstaand computerprogramma.

LISTING P9200 PROGRAMMA FLUÏR

```

WAIT
0010'BEGIN' 'ARRAY'LATSEC[1:87],INT[0:1000],
0020RINT[0:1000],
0030F,E,K[1:88];
0040'INTEGER'N,L,M,MAX,M,R;
0050'REAL'B,X,STAP,X1,X2,XIP,Y1,Y2,DS,VM;
0060'PROCEDURE'FOUT;
0070'BEGIN'NLCR;PRINTTEXT('('FOUT GETAL NR')');ABSFIXT(3,0,M+3);
0080'GOTO'EINDE;'END';
0090'REAL' 'PROCEDURE'IP(X1,X2,XIP,Y1,Y2);'REAL'X1,X2,XIP,Y1,Y2;
0100'BEGIN' 'REAL'A;
0110A:=(Y2-Y1)*(XIP-( 'IF'Y2>Y1'THEN'X1'ELSE'X2))/(X2-X1);
0120IP:=A+( 'IF'Y2>Y1'THEN'Y1'ELSE'Y2);
0130'END';
0140'REAL' 'PROCEDURE'D;
0150'BEGIN' 'INTEGER'NUM,A,C;
0160NUM:=READ#4;
0170'IF'NUM=999999'THEN' 'GOTO'EINDE;
0180'IF'ABS(NUM)>10*7'THEN'NUM:=NUM/10;
0190'IF'ABS(NUM)>10*7'THEN'FOUT;
0200A:=ENTIER(ENTIER(ABS(NUM)/1000+10)/1000);
0210'IF'A=0'THEN'FOUT;
0220A:=ABS(NUM)-A*100000+.1;
0230C:=A/'100000;
0240A:=A-C*100000;
0250'IF'ABS(A-10192)<3'THEN'
0260'BEGIN' 'IF'R=M-1'THEN' 'GOTO'DD'ELSE'R:=M;'END';
0270C:=C-6;
0280D:=A*(10+C);
0290'END';
0300'FØR'N:=1'STEP'1'UNTIL'87'DØ'KINJ:=READ#4;
0310'FØR'N:=1'STEP'1'UNTIL'87'DØ'LATSEC[NJ:=READ#4;
0320PRINTTEXT('('IS FLUDATA MET MEETGEGEVENS GEVULD????')');NLCR;NLCR;
0330PRINTTEXT('('ER IS GEMETEN ØM DE (IN SEC): ')');
0340STAP:=1.8;ABSFIXT(1,1,STAP);NLCR;
0350PRINTTEXT('('DE MØNØCHRØMATØRSNELHEID IS ')');
0360VM:=1;ABSFIXT(1,0,VM);NLCR;NLCR;
0370PRINTTEXT('('KRISTAL:')');NLCR;
0380PRINTTEXT('('DATUM:')');NLCR;

```

```

0390PP:
0400'FØR'N:=1'STEP'1'UNTIL'87'DØ'E[N]:=0;
0410'FØR'N:=0'STEP'1'UNTIL'1000'DØ'RINT[N]:=0;
0420'FØR'N:=1'STEP'1'UNTIL'87'DØ'LATSEC[N]:=LATSEC[N]*.2/VM;
0430R:=1000;
0440M:=0;X:=0;
0450DS:=(D+D+D)/3;
0460NLCR;PRINTTEXT('('TEMPERATUUR:')');NLCR;
0470PRINTTEXT('('METING NR')');NLCR;
0480'FØR'M:=1'STEP'1'UNTIL'1000'DØ'
0490'BEGIN'INT[M]:=1000*(D-DS);X:=X+STAP;
0500'IF'X>530/VM'THEN'X:=X-STAP;
0510'END';
0520DD:MMA:=M-2;
0530'FØR'M:=3'STEP'1'UNTIL'MMA-2'DØ'
0540'FØR'N:=M-2'STEP'1'UNTIL'M+2'DØ'RINT[M]:=RINT[M]+INT[N];
0550'FØR'M:=3'STEP'1'UNTIL'MMA-2'DØ'INT[M]:=RINT[M]/5;
0560X:=STAP;M:=1;
0570'FØR'N:=1,N+1'WHILE'M<MMA'AND'N<87'DØ'
0580'IF'LATSEC[N]>=X'THEN'
0590'BEGIN'FØR'X:=X'STEP'STAP'UNTIL'LATSEC[N]'DØ'M:=M+1;
0600'IF'M<=MMA'THEN'E[N]:=IP(X-STAP,X,LATSEC[N],INT[M-1],INT[M]);
0610'END';
0620'FØR'N:=1'STEP'1'UNTIL'87'DØ'F[N]:=K[N]*E[N];
0630F[88]:=0;
0640NLCR;
0650PRINTTEXT('('E(EV) INT E(EV) INT E(EV) INT')');
0660'IF'NOT'F[72]=0'THEN'PRINTTEXT('('E(EV) INT')');NLCR;
0670'FØR'N:=1'STEP'1'UNTIL'22'DØ'
0680'BEGIN'
0690'FØR'L:=0'STEP'22'UNTIL'('IF'F[72]=0'THEN'44'ELSE'66)'DØ'BEGIN'
0700ABSFIXT(1,2,1.36+.02*(N+L));
0710'IF'F[N+L]<0'THEN'F[N+L]:=0;
0720ABSFIXT(4,2,F[N+L]);
0730'END';
0740NLCR;
0750'END';
0760NLCR;NLCR;
0770'FØR'N:=1'STEP'1'UNTIL'87'DØ'LATSEC[N]:=LATSEC[N]*VM/.2;
0780'GØTØ'PP;
0790EINDE:
0800'END';

```

GO AHEAD

APPENDIX 5

DE PULSGENERATOR.

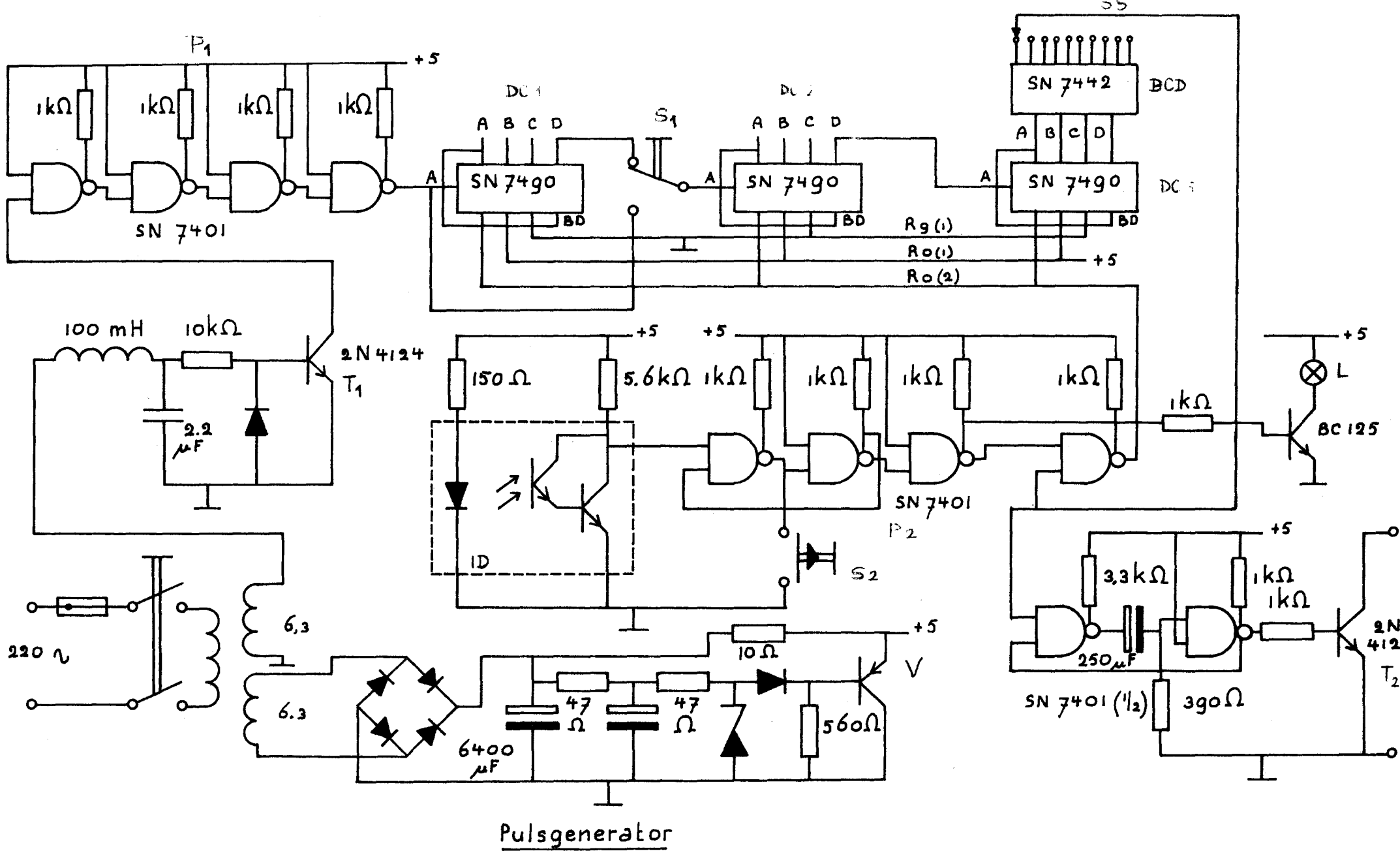
De pulsen worden afgeleid van het lichtnet. De transistor T_1 geleidt bij de positieve nuldoorgangen van het lichtnet. Door de poortschakeling P_1 worden hiervan pulsen met voldoende steile flanken gemaakt. DC 1 telt 10 pulsen, hierna (na 0.2 s) wordt op punt D een puls afgegeven, die door DC 2 geteld wordt. Na 10 van dit soort pulsen (dus na 2 s) wordt op punt D van DC 2 een puls afgegeven, die door DC 3 geteld wordt. Met behulp van standenschakelaar SS wordt op de BCD omzetter de keuze bepaald, na hoeveel "pakketjes" van 2 s het eerste kommando aan T_2 wordt doorgegeven. In de getekende stand is dit na 2 s (z.o.z.) Door S_1 om te schakelen komt DC 1 buitenspel te staan, zodat de hele cyclus een **faktor** 10 keer zo snel gaat.

Met de infrarooddetektor 1 D wordt de 900 nm stand van de monochromator gedetecteerd.

Via de poortschakeling P_2 worden DC 1, 2 en 3 "count enable" gemaakt. tegelijkertijd gaat lampje L branden.

Met schakelaar S_2 kan de pulsgenerator gereset worden. In de ingedrukte stand worden geen startpulsen afgegeven.

De gelijkspanning van 5 V, nodig voor de voeding wordt eveneens van het lichtnet afgeleid (V).



APPENDIX C

DE KORREKTIEFAKTOREN.

In figuur 4.5 zijn de korrektiefactoren, die gebruikt zijn bij de uitwerking van de gegevens, gegeven.

De korrektiefactoren van de S_{20} zijn bepaald door van der Leeden en van Zoulingen (16). De korrektiefactoren van de S_1 zijn als volgt tot stand gekomen:

- De transmissie van de monochromator is ongeveer konstant genomen in het gebied van 900 tot 1200 nm.
- De quanten-efficiency van de S_1 is uit de litteratuur gehaald (35).
- Ook de dispersie van de monochromator komt uit litteratuur-gegevens (36).

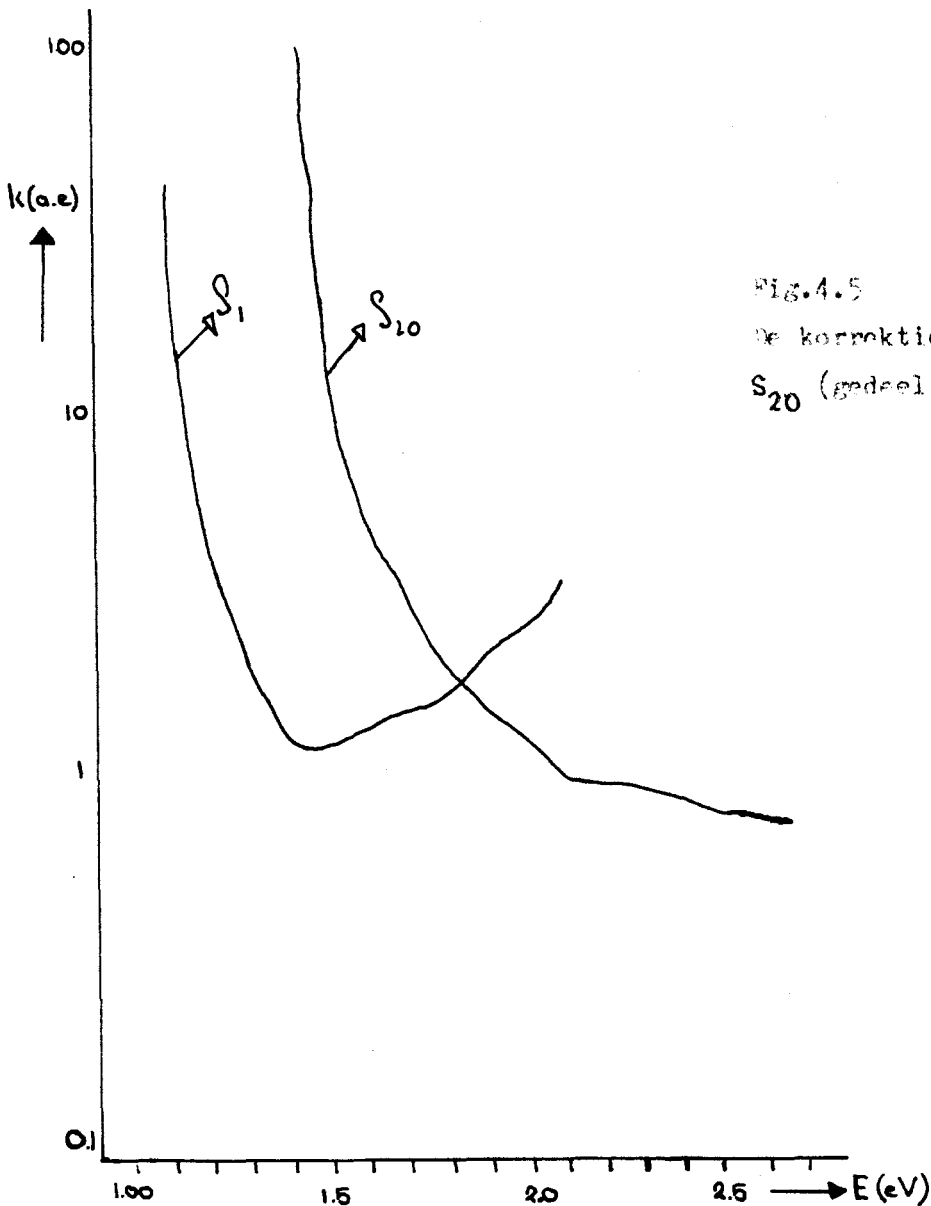


Fig.4.5

De korrektiefactoren van de S_1 - en S_{20} (gedeeltelijk) fotomultiplier.

LITTERATUURVERMELDINGEN.

1. Curie, E., Luminescence in crystals, Methuen and Co., London, (1973).
2. Shinonoya, M., Luminescence of Inorganic Solids, Academic Press, New York, (1966), blz. 245.
3. Kwaaitaal, Th., Elektrotechnische Materialen II, Kollegediktaat T.H.E.,⁴⁻⁶ (1973).
4. v.Overbruggen, G., Afstudeerverslag, Vakgroep Vaste Stof, (1972).
5. Leeden van der, G.A., Introductie cursus Halfgeleiding,^{blz 6} (1972).
6. Zie 4, hoofdstuk II.
7. Kruithof, A., Mechanisme van de elektrische geleiding, Kollegediktaat T.H.E., (1972).
8. Roth, W., Physics and chemistry of II - VI compounds, North-Holland Publishing Company-Amsterdam, (1967).
9. Heyden van der, C., Afstudeerverslag Voorlopige Vakgroep Vaste Stof, (1973).
10. Hooge, N., Elektrotechnische Materialen I, Kollegediktaat T.H.E., (1971).
11. Zie 8, blz. 138 en 139.
12. Kröger, F., The Chemistry of imperfect Crystals, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, (1964).
13. Zie 5. blz 6
14. Zie 3. 4-7
15. Wijnakker, M., Stageverslag Voorlopige Vakgroep Vaste Stof, (1973).
16. Zolingen van, R., Stageverslag Vakgroep Vaste Stof, (1974).
17. Springford, M., Proc. Phys. Soc. 82, 1032 (1963).
18. Empel van, F., Afstudeerverslag Vakgroep Vaste Stof, Komt uit juni 1974.
19. Kipperman, A., Introductie cursus Halfgeleiding, (1972).
20. Hendriox, J., Afstudeerverslag Vakgroep Vaste Stof, (1973).
21. Riehl, N., Einführung in die Luminescence, Verlag Karl Thieme KG, München, (1971).
22. Schoembs, H., Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, (1971).
23. Empel van, F., Stageverslag Vakgroep Vaste Stof, (1973).
24. Oosterom van, T., Stageverslag Vakgroep Vaste Stof, Komt uit april 1974.
25. Steur, J., Stageverslag Vakgroep Vaste Stof, Komt uit april 1974.

26. Leeden van der, G., Thesis, T.H.E. (1973).
27. Abdulaev, Phys. Stat. Sol. (b), 54 K115, (1972).
28. Baum, J., Nitsche, R., Lichtensteiger, M., Physica 27, 448 (1961).
29. Zie 17.
30. Zie 21, blz. 36.
31. Zie 15, blz. 26.
32. Reulen, J., Persoonlijke mededeling.
33. Zie 2, blz. 245.
34. Zie 2, blz. 266.
35. EMI Photomultiplier tubes, EMI Electronics L.T.D.,
36. Spiegelmonochromator SPM 2, Gebrauchsanleitung, JENA, (1972).
37. Pauling, L., The nature of the chemical bond, New York,
38. Geerds, J., Afstuderenverslag, Dalggaard Waste Stof, Komt uit Sept '74.

MEET DANK AAN :

- Ayres : Voor het typewerk.
- Frans : voor de rekombinatiemetingen.
- Ad : voor de technische bijstand.
- Ninus : voor de analyses en kristallen.
- Ronald : voor de diskussies.
- Jan : voor de sfeer.
- Joep : "
- Johan : "
- Ton : voor de röntgenanalyses.
- Jim** : "
- Bosie : voor mijn aangekomen kilo's.
- later : voor alles.