

Untersuchungen über Exoelektronen an metallischen Aufdampfschichten und einigen nichtmetallischen Oberflächen

Von JÜRGEN WÜSTENHAGEN *

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg
(Z. Naturforschg. 14 a, 634—641 [1959]; eingegangen am 23. März 1959)

In einer Glasapparatur mit fettfreien Dichtungen und Ventilen wurde mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers die Exoelektronenemission von frisch aufgedampften Metallschichten untersucht. Aluminium emittiert im Vakuum von $4 \cdot 10^{-7}$ Torr nicht. Nach Zugabe von Sauerstoff erhält man eine zeitlich abklingende Emission. Stickstoff hat keinen Einfluß. Die Einwirkung des Sauerstoffs auf die frische Oberfläche ist also für das Auftreten der Emission notwendig. Aus Versuchen, bei denen der Sauerstoff zeitweilig abgepumpt wurde, geht hervor, daß eine unabhängig vom Sauerstoffdruck zeitlich abklingende Disposition der Oberfläche zur Emission besteht.

Im zweiten Teil wird die Elektronenemission von verschiedenen stark mit Silber versetzten NaCl-Proben nach dem Beschuß mit RÖNTGEN-Strahlen und Elektronen beschrieben. Eine Abhängigkeit der Emission von der Gasatmosphäre ist nicht festzustellen. Dagegen zeigt sich eine Abhängigkeit vom Gehalt an Silber, die mit der bisher bekannten Modellvorstellung nicht zu erklären ist.

Die Emission von Exoelektronen, deren erste systematische Untersuchung man KRAMER¹ verdankt, erfolgt nach der „Anregung“ einer Oberfläche (vgl. z. B. Anm.²). Bei Metallen besteht diese „Anregung“ in der Herstellung frischer Oberflächen, etwa durch Schmirgeln³ oder Abkratzen. Nichtmetalle, wie z. B. Alkalihalogenide, können durch RÖNTGEN-Bestrahlung, Elektronenbeschuß oder Zertrümmern zur Emission veranlaßt werden. Nach der „Anregung“ geht die Elektronenemission ohne äußere Energiezufuhr vor sich und klingt — bei konstanter Temperatur — mit der Zeit ab.

Wenn auch versucht wurde, die Emission der Metalle und der Nichtmetalle auf denselben Mechanismus zurückzuführen^{5,6}, so ist doch bis jetzt eine getrennte Darstellung zweckmäßig, da noch keine Beweise für einen solchen Zusammenhang vorliegen.

I. Untersuchungen an metallischen Aufdampfschichten

A. Problemstellung

Die ersten Untersuchungen wurden mit dem Zählrohr durchgeführt. Dabei war der Einfluß des Zähl-

rohrgases nur schwer zu überblicken. Um im Hochvakuum bzw. in einer definierten Gasatmosphäre von einstellbarem Druck arbeiten zu können, führten LOHFF und RAETHER⁷ sowie auch SEEGER⁶ den Sekundärelektronenvervielfacher zum Nachweis der Elektronen ein. Die Versuche an gekratzten Metalloberflächen ergaben, daß die Intensitäten der Nachemission von der chemischen Aktivität der untersuchten Metalle abhängen^{4,7} und mit zunehmendem Sauerstoffdruck zunehmen⁸. Die emittierten Elektronen haben eine mittlere Energie von 0,2 eV⁹.

Die für diese Versuche gebaute Metallapparatur erreichte ein nicht viel besseres Vakuum als 10^{-5} Torr. Da bei diesem Restgasdruck einige Metalle nach der Oberflächenbearbeitung noch Elektronen emittieren, interessierte es, ob die Emission im besseren Vakuum völlig verschwindet, oder ob sie vielleicht noch andere Ursachen hat¹⁰. Außerdem sollte festgestellt werden, ob auch die Adsorption von Gasen, die nicht mit dem Metall chemisch reagieren, an der frischen Oberfläche eine Elektronenemission verursacht. Es war somit notwendig, in einem guten Vakuum zu arbeiten, damit die Einwirkung des Restgases hinreichend klein wird. Zu die-

* Jetzt Fernmeldetechnisches Zentralamt, Darmstadt.

¹ J. KRAMER, Z. Phys. **125**, 739 [1949].

² Diskussionstagung „Exoelektronen“, Acta Phys. Aust. **10**, Heft 4 [1957].

³ Es zeigte sich, daß nicht nur das geschmirgelte Metall Elektronen emittiert, sondern auch die an den Proben haften gebliebenen Schmirgelkörper⁴.

⁴ J. LOHFF u. H. RAETHER, Z. Phys. **142**, 310 [1955].

⁵ A. BOHUN, Czechosl. J. Phys. **5**, 100 [1955]. L. GRUNBERG u. K. H. R. WRIGHT, Proc. Roy. Soc. A **232**, 403 [1955]. H. Nassenstein, Z. Naturforschg. **10 a**, 944 [1955].

⁶ K. SEEGER, Naturwissenschaften **42**, 66 [1955]; Z. Phys. **141**, 221 [1955].

⁷ J. LOHFF u. H. RAETHER, Naturwiss. **42**, 66 [1955].

⁸ J. LOHFF, Z. Phys. **146**, 436 [1956].

⁹ J. LOHFF, Z. Naturforschg. **12 a**, 267 [1957]. An Schmirgelkörnern wurde die Energie der Exoelektronen von G. BATHOW gemessen (Naturwissenschaften **45**, 381 [1958]).

¹⁰ An Zinkoberflächen konnte z. B. gezeigt werden, daß auch die plastische Deformation Anlaß zur Exoelektronenemission gibt¹¹.

¹¹ J. LOHFF, Z. Phys. **145**, 504 [1956].



sem Zweck wurde eine Glasapparatur gebaut, die im Hochvakuumteil mit fettfreien Dichtungen und Ventilen arbeitet. Die frischen Metalloberflächen wurden durch Aufdampfen hergestellt. Dieses Herstellungsverfahren hat den Vorteil, daß jegliche mechanische Verformung der Metalloberfläche vermieden wird. Die Untersuchungen erstreckten sich überwiegend auf Aluminium-Aufdampfschichten.

B. Versuchsanordnung

1. Vakuumapparatur

Der Rezipient der Apparatur besteht aus einem Glasrohr von 7 cm Durchmesser [Abb. 1 (c)]. Er enthält im

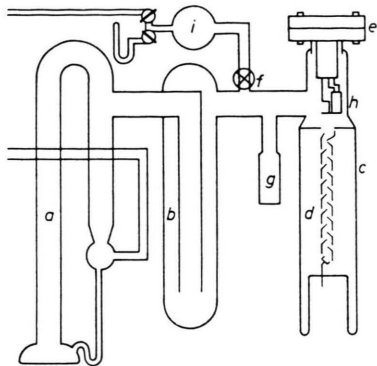


Abb. 1. Schema der Apparatur. a: Quecksilberpumpe aus Glas, b: Kühlfalle, c: Rezipient, d: Sekundärelektronenvervielfacher, e: HINTENBERGER-Dichtung, f: fettfreies Vakuumventil, g: Ionisationsmanometerrohr, h: Aufdampfvorrichtung, i: Gasvorratsgefäß.

unteren Teil einen 17-stufigen Sekundärelektronenvervielfacher (d) und im oberen Teil eine Aufdampfvorrichtung (h), die mittels einer Dichtung nach HINTENBERGER (e) eingeführt werden kann. Diese fettfreie Dichtung arbeitet nach dem Prinzip, daß zwischen zwei Metallschneiden ein Aluminiumring gepreßt wird¹². Das Vakuum wird mit einer Quecksilberdiffusionspumpe (a) aus Glas erzeugt. Die Kühlung der Kühlfalle (b) geschieht mit flüssiger Luft. Die Druckanzeige erfolgt mit einem Ionisationsmanometer (g).

Damit Gase zugelassen werden können, ist an den Rezipienten ein fettfreies Hochvakuumventil (f) angeblasen (Type C Ultra-High Vacuum Valve der Fa. Granville Phillips Company). Die Arbeitsweise des Ventils beruht darauf, daß ein Silberring gegen ein Rohrende gepreßt wird. Die Durchflußmenge ist abhängig von dem Druck mit dem eine Schraube gegen diesen Silberring gepreßt wird¹³. Das Ventil ermöglicht es, in einem weiten Bereich eine konstante Durchflußmenge einzustellen. Das Ventil ist mit einem Gasvorratsgefäß (i) verbunden. Soll unter sehr sauberen Bedin-

gungen gearbeitet werden, kann das Gasvorratsgefäß abgesprengt und eine Flasche mit spektralreinem Gas angeblasen werden.

2. Aufdampfvorrichtung

Damit beim Aufdampfen weder die Wände des Rezipienten noch Teile des Sekundärelektronenvervielfachers bedampft werden, findet der Aufdampfprozeß in einem geschlossenen Raum statt [Abb. 2 (b)]. Dieser wird

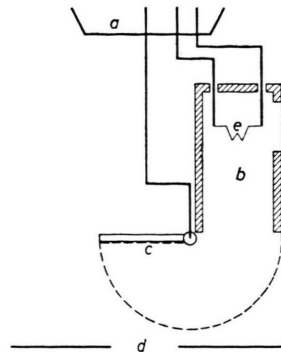


Abb. 2. Schema der Aufdampfabapparatur. a: Quetschfuß, b: Aufdampfraum, c: Klappe, d: Eintrittsblende des Vervielfachers, e: Verdampfungsdraht, f: Glimmerfenster.

während des Aufdampfens durch eine Klappe (c) verschlossen, die gleichzeitig als Aufdampfunterlage dient. Nach dem Aufdampfen wird sie mit einem Magneten um 180° herumgeklappt, so daß die aufgedampfte Schicht der Eintrittsblende (d) des Sekundärelektronenvervielfachers gegenübersteht. Die Substanz wird von dem Wolframdraht (e) verdampft. Die Fläche der aufgedampften Schicht hat eine Größe von $1,2 \text{ cm}^2$.

3. Zählleinrichtung.

Die von der Aufdampfschicht emittierten Elektronen werden durch die Eintrittsblende des Vervielfachers auf die erste Elektrode hin beschleunigt (Eintrittsblende: Erdpotential; erste Elektrode: $+200 \text{ V}$; Probe: -250 V). Die vom Sekundärelektronenvervielfacher gelieferten Impulse werden verstärkt und einem Integrationsgerät zugeführt.

C. Messungen

1. Einfluß der Aufdampfunterlage und der Aufdampfgeschwindigkeit auf die Emission

Setzt man eine frisch aufgedampfte Aluminiumfläche einem Sauerstoffdruck von etwa 10^{-5} Torr aus, so erhält man wie bei gekratzten Flächen eine zeitlich abklingende Exoelektronenemission (siehe z. B. Abb. 3). Diese Emission ist bei festem Sauerstoffdruck sowohl von der Aufdampfunterlage als auch von der Aufdampfgeschwindigkeit abhängig.

¹² H. HINTENBERGER, Z. Naturforschg. **6 a**, 459 [1951].

¹³ D. G. BILLS u. F. G. ALLEN, Rev. Sci. Instrum. **26**, 654 [1955].

Um den Einfluß der *Aufdampfunterlage* auf die Emission kennenzulernen, wurde eine Reihe von Aluminiumschichten unter gleichen Bedingungen auf verschiedene Unterlagen aufgedampft (Schichtdicke: 300 Å; Aufdampfzeit: 5 bis 8 sec; Restgasdruck: $3 \cdot 10^{-6}$ Torr; Sauerstoffdruck: $2 \cdot 10^{-5}$ Torr, 30 sec nach dem Aufdampfen zugelassen). Es ergab sich, daß die Geometrie der Oberfläche von Einfluß ist: Die auf eine raue Unterlage aufgedampfte Schicht zeigt eine höhere Emission als die auf eine glatte Unterlage aufgedampfte, offenbar weil die glatte Unterlage eine kleinere Oberfläche der Aufdampfschicht ergibt als die raue (Abb. 3).

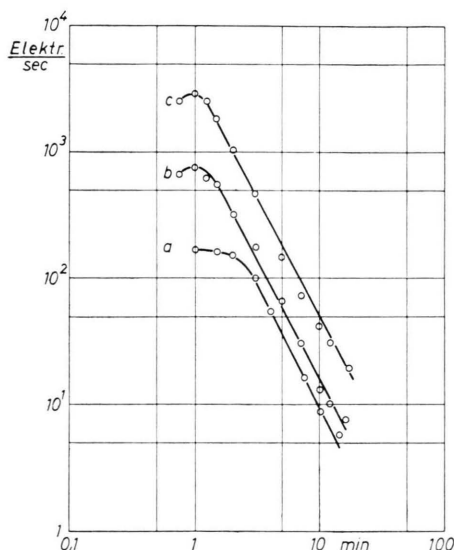


Abb. 3. Emission von Aluminiumaufdampfschichten in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Aufdampfen für verschiedene Unterlagen bei konstantem Sauerstoffdruck. Unterlage in (a): Platin (blank), in (b): Aluminium (poliert), in (c): Aluminium (geschabt).

Versuche mit verschiedenen *Aufdampfgeschwindigkeiten* zeigten, daß die Intensität der Exoelektronenemission um so höher ist, je langsamer eine Aluminiumschicht aufgedampft wird. Die Abhängigkeit der Emission von der Aufdampfgeschwindigkeit könnte wie folgt gedeutet werden: Es scheint sicher, daß, wenn Aluminium von Wolfram verdampft wird, bei großer Aufdampfgeschwindigkeit die Kristalle groß und bei kleiner Aufdampfgeschwindigkeit klein werden¹⁴, da bei schnellerer Verdampfung mehr Wolframatom in die Schicht gelangen, die die Keime für größere Kristalle bilden¹⁵. Man kann annehmen, daß die Schicht mit den kleinen Kristalliten wegen ihrer größeren Aktivität (größere Zahl von Kristallkanten und eventuell Stör-

stellen) schneller mit dem Sauerstoff reagiert als die Schicht mit den großen. Faßt man nun die Exoelektronenemission als Begleiterscheinung der Wechselwirkung zwischen Schicht und Sauerstoff auf, so ist im ersten Fall die Exoelektronenemission größer als im zweiten.

Schließlich wurde noch die Abhängigkeit von der Schichtdicke untersucht. Jedoch konnte im Bereich von 50 bis 300 Å kein Einfluß auf die Emission beobachtet werden.

2. Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck

Nachdem es nach den oben beschriebenen Versuchen möglich war, Aufdampfschichten bezüglich der Emission reproduzierbar herzustellen, konnte der Einfluß des Sauerstoffs untersucht werden (Aufdampfunterlage: mit einem Dreikantschaber abgeschabtes Aluminiumblech; Aufdampfschicht: Aluminium; Schichtdicke: 300 Å; Aufdampfzeit: etwa 7 sec).

Um zu prüfen, ob es ohne Sauerstoff überhaupt zu einer Emission kommt, wurde ein Vakuum von $4 \cdot 10^{-7}$ Torr hergestellt und eine Schicht aufgedampft. Bis zur 13. Minute nach dem Aufdampfen konnte keine Emission gemessen werden. (Der Nulleffekt lag bei 0,6 Impulsen/s.) Nach 13,5 Min. wurde dann ein Sauerstoffdruck von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr eingestellt. Die Emission stieg daraufhin auf 500 Impulse/sec und klang mit der Zeit ab.

Um zu untersuchen, wie die Schicht sich während der Zeit verhält, in der noch kein Sauerstoff auf sie einwirkt, wurden Versuche ausgeführt, bei denen der Sauerstoff erst eine gewisse Zeit nach dem Aufdampfen zugelassen wurde. Abb. 4 gibt den Verlauf der Emissionskurven wieder, wenn der Sauerstoff von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr 0,5 bzw. 3, 10 oder 20 min nach dem Aufdampfen zugelassen wurde. Die Pfeile geben den Zeitpunkt an, zu dem der Sauerstoff eingefüllt wurde. In Kurve (a) ist die Emission dargestellt, die man erhält, wenn man bei einem Sauerstoffdruck von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr aufdampft und den Druck zeitlich konstant läßt. Wie diese Versuchsreihe zeigt, liegt beim späteren Zulaß des Sauerstoffs die Emission zwar erheblich über der Kurve (a), jedoch auch wesentlich unter deren Anfangsintensität.

Bei einer weiteren Versuchsreihe wurde schon vor dem Aufdampfen der Sauerstoffdruck von

¹⁴ K. MEYERHOFF, Z. Naturforschg. **12a**, 23 [1957].

¹⁵ D. SÖNKSEN, Z. Naturforschg. **11a**, 646 [1956].

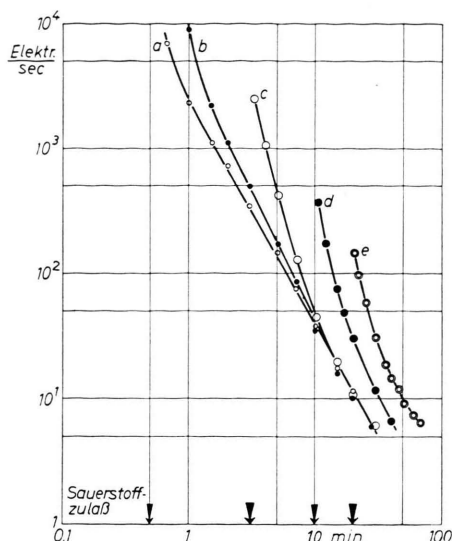


Abb. 4. Emission von Aluminiumaufdampfschichten bei Zulassen von Sauerstoff zu verschiedenen Zeiten nach dem Aufdampfen (siehe Pfeile). Sauerstoffdruck = $2 \cdot 10^{-5}$ Torr, a) bei Anwesenheit von Sauerstoff aufgedampft, b) Sauerstoff nach 30 sec zugelassen, c) Sauerstoff nach 3 min zugelassen, d) Sauerstoff nach 10 min zugelassen, e) Sauerstoff nach 20 min zugelassen.

$2 \cdot 10^{-5}$ Torr eingestellt und dann während des Abklingvorganges der Sauerstoff einige Zeit weggelassen (Abb. 5). Wenn das Gaseinlaßventil geschlossen wird, so klingt die Emission sehr schnell ab, und zwar etwa so schnell, wie der Sauerstoff abgepumpt wird. Nach dem erneuten Zulassen liegt die Intensität der Emission etwas über demjenigen Wert, den man bei ungehindertem Abklingvorgang erhalten hätte. Jedoch ist sie geringer als zu der Zeit, wo der Sauerstoff weggelassen wurde. Ähnliche Meßkurven erhält man auch bei gekratzten Oberflächen¹⁶.

Man erkennt also, daß das System Metallschicht – adsorbierter Sauerstoff bzw. Oxyd im Vakuum keine spontane Elektronenemission zeigt, sondern daß zur Aufrechterhaltung der Emission das Auftreffen von Sauerstoffmolekülen notwendig ist. Weiter zwingen die Versuchsreihen zu der Annahme, daß eine Disposition zur Emission besteht, die auch bei Abwesenheit des Sauerstoffs zeitlich abklingt.

3. Untersuchungen an Aufdampfschichten anderer Metalle.

Es ergab sich, daß Beryllium und Magnesium ganz ähnlich Exoelektronen emittieren wie das Alu-

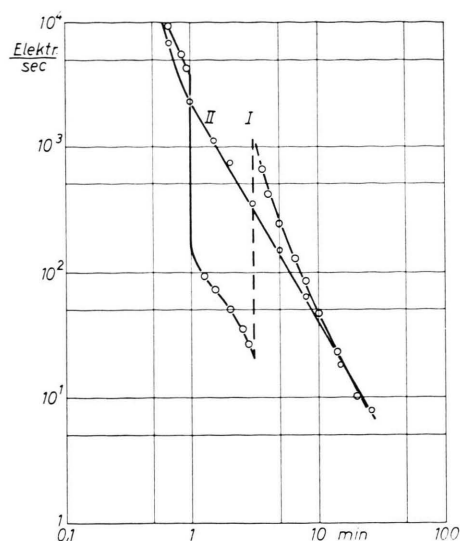


Abb. 5a

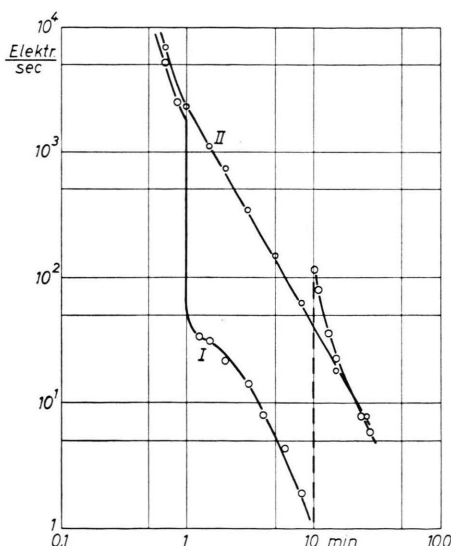


Abb. 5b

Abb. 5. Emission von Aluminiumaufdampfschichten in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Aufdampfen bei zeitweiligem Weglassen des Sauerstoffs. Sauerstoffdruck = $2 \cdot 10^{-5}$ Torr.

Abb. 5a) Kurve I: Kein Sauerstoff von $t=1$ min bis $t=3$ min; 5 b) Kurve I: Kein Sauerstoff von $t=1$ min bis $t=10$ min. Kurve II: Verlauf bei ständiger Anwesenheit von Sauerstoff.

minium. Wesentlich intensiver emittiert Lithium. Bei allen drei Metallen ist die Emission ebenfalls vom Sauerstoffdruck abhängig.

An chemisch edleren Metallen, wie Eisen und Kupfer, konnte in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen⁸ keine Emission festgestellt werden.

¹⁶ J. LOHFF, Naturwissenschaften **44**, 228 [1957].

4. Einfluß des Stickstoffs auf die Emission

Um zu erfahren, ob auch chemisch nicht mit dem Metall reagierende Gase, etwa durch den Vorgang der Adsorption, emissionsanregend sind, wurde der Rezipient auf $5 \cdot 10^{-7}$ Torr evakuiert und eine Aluminiumschicht aufgedampft. Dann wurde spektralreiner Stickstoff bis zu einem Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ Torr zugelassen. Eine Änderung im Emissionsverlauf konnte nicht festgestellt werden. Sollte der Stickstoff einen Einfluß auf die Emission haben, so ist dieser mindestens 10^4 -mal so klein wie beim Sauerstoff¹⁷.

D. Diskussion

Da die Exoelektronenemission nach den beschriebenen Versuchen sicher durch die Wechselwirkung zwischen Schicht und Sauerstoff hervorgerufen wird, soll das Verhältnis von der Zahl der auftretenden Sauerstoffmoleküle zur Zahl der emittierten Elektronen angegeben werden: Wird die Aluminiumschicht ($1,2 \text{ cm}^2$) gleich nach dem Aufdampfen einem Sauerstoffdruck von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr ausgesetzt, so beträgt die Elektronenemission anfänglich etwa 10^4 Elektronen/sec. Bei diesem Druck treffen rund $5 \cdot 10^{15}$ Sauerstoffmoleküle pro Sekunde auf die Schicht; d. h., daß die frische Schicht auf je $5 \cdot 10^{11}$ auftretende Sauerstoffmoleküle 1 Exoelektron emittiert. Man sieht, daß die Wahrscheinlichkeit der Emission eines Exoelektrons sehr gering ist.

Nimmt man als grobe Näherung an, daß jedes Molekül an der Oberfläche haftet und zum Aufbau der Oxydschicht beiträgt, so ist eine monoatomare Deckschicht von $5 \cdot 10^{15}$ pro sec auftretenden Molekülen in ca. 0,1 sec gebildet. Da die Deckschicht allmählich zu wachsen aufhört, sinkt auch die Emission der Exoelektronen, die eine Begleiterscheinung dieses Wachstums ist. Die Dauer der Emission stimmt größenordnungsmäßig mit der Dauer des Wachstums einer solchen Deckschicht von einigen 10 Å überein.

Zusätzlich ist anzunehmen, daß unabhängig vom Sauerstoffdruck die Disposition zur Emission zeitlich abklingt. Dies könnte man etwa in der Weise interpretieren, daß eine sich aufbauende Deckschicht an ihrer Oberfläche Stellen besitzt, die infolge günstiger energetischer Verhältnisse zur Elektronenemission Anlaß geben. Diese Stellen heilen auch bei

Abwesenheit von Sauerstoff allmählich aus. Möglicherweise wird jedoch auch die Oxydationsgeschwindigkeit durch Ausheilungsprozesse und Adsorption von Restgasmolekülen an der Oberfläche während der Abwesenheit von Sauerstoff beeinflusst. Genauer über diesen Vorgang ließe sich vielleicht sagen, wenn man zugleich mit dem zeitlichen Verlauf der Emission den zeitlichen Aufbau der Deckschicht verfolgen würde.

II. Untersuchungen an nichtmetallischen Oberflächen

A. Problemstellung

Über die Exoelektronenemission von Nichtleitern sind zahlreiche Arbeiten ausgeführt worden. Dabei wurde in der Regel mit Zählrohren oder Spitzenzählern gearbeitet. Es konnten Modellvorstellungen entwickelt werden, die von der Anordnung der Elektronen in Energiebändern und Haftstellen ausgehen (vgl. z. B.¹⁹). Man nimmt dabei an, daß von denjenigen Elektronen, die durch Energieaufnahme ins Leitungsband gekommen sind, ein Teil als Exoelektronen austritt. Der eigentliche Mechanismus dieses Austritts ist jedoch noch nicht geklärt. Da hierfür die Oberflächenbeschaffenheit sicherlich von Einfluß ist, schien es zweckmäßig, Untersuchungen im Hochvakuum auszuführen.

Die folgenden Versuche wurden bei Zimmertemperatur an NaCl-Einkristallen von 1 cm^3 Größe durchgeführt, die unterschiedlich mit Silber versetzt waren. Die Anregung der Elektronenachemission erfolgte durch RÖNTGEN-Strahlen oder Elektronenbeschuß.

B. Versuchsanordnung

Die im ersten Teil beschriebene Apparatur wurde weiterhin verwendet. Die Aufdampfvorrichtung wurde durch eine Haltevorrichtung für die Kristalle ersetzt. Zur Erzeugung der RÖNTGEN-Strahlen diente eine Anlage, die im Halbwellenbetrieb arbeitet, mit einer Feinstrahlröhre mit Kupferanode (Betriebsspannungen: 25, 32, 39 oder 46 kV).

Für Versuche, die Emission durch Elektronenbeschuß anzuregen, wurde eine Elektronenkanone in die Apparatur eingebaut. Ein Schema dieser Vorrichtung zeigt Abb. 6. Die Elektronen wurden mittels des Glühdrahtes (c) erzeugt und gegen die Probe (a) hin beschleunigt. Nach dem Beschuß wurde die Halterung (d) des Glühdrahtes von außen mit einem Magneten in die gestrichelt gezeichnete Lage herumgeklappt. Während des Elek-

¹⁷ J. WÜSTENHAGEN, *Naturwissenschaften* **44**, 228 [1957].

tronenbeschusses hatte der Glühdraht das Potential 0 V, und die Halterung (b) lag auf Beschußspannung.

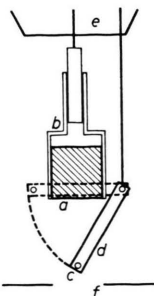


Abb. 6. Schema der Beschußvorrichtung. a: Probe, b: Halterung für die Probe, c: Glühdraht, d: Halterung für den Glühdraht, e: Quetschfuß, f: Eintrittsblende des Sekundärelektronenvervielfachers.

C. Messungen

1. Anregung durch RÖNTGEN-Strahlen

Wird ein NaCl-Einkristall (versetzt mit 1% AgCl in Molen) mit RÖNTGEN-Strahlen bestrahlt, so zeigt er danach eine zeitlich abklingende Exoelektronenemission. In Abb. 7 sind die Emissionskurven für

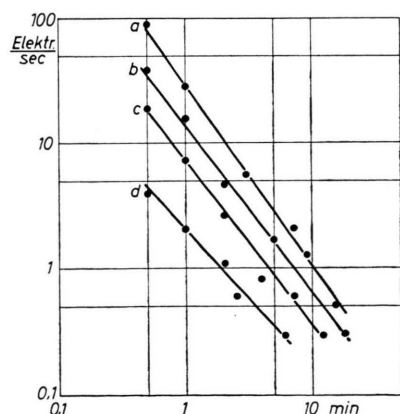


Abb. 7. Emission von NaCl+1% AgCl in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Bestrahlen mit RÖNTGEN-Strahlen für verschiedene Röhrenspannungen. a: 46 kV, b: 39 kV, c: 32 kV, d: 25 kV.

vier Versuche aufgetragen, bei denen die Anregung mit RÖNTGEN-Strahlen verschiedener Wellenlänge geschah (Röhrenstrom: 20 mA; Bestrahlungsdauer: 1 min; Zeitnullpunkt: Ende der Bestrahlung; die Bestrahlung geschah durch die Glaswand der Apparatur hindurch).

Reines NaCl wird ebenfalls zur Nachemission angeregt. Es zeigte sich dabei, daß die Intensität der Exoelektronenemission sehr viel geringer ist als bei

den mit Silber versetzten Proben, so daß Abklingkurven nicht mehr aufgenommen werden konnten. Der Einfluß der Gasatmosphäre wurde ganz ähnlich wie bei den Metallen untersucht, indem der Kristall durch RÖNTGEN-Strahlen angeregt wurde und zeitweise während der Messung der Nachemission Gas zugelassen wurde. Bis zu einem Druck von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr üben jedoch weder Sauerstoff noch Wasserdampf einen Einfluß aus.

Versuchsweise wurden auch bereits oxydierte Aluminiumschichten mit RÖNTGEN-Strahlen bestrahlt; eine Nachemission war nicht festzustellen.

2. Anregung durch Elektronenbeschuß

Durch den Beschuß mit Elektronen ist es möglich, dem Kristall wesentlich kleinere Energieteilchen als bei der Anregung durch RÖNTGEN-Strahlen zuzuführen. Außerdem hat der Beschuß mit Elektronen den Vorteil, daß wegen der geringen Eindringtiefe diese praktisch nur auf die Oberfläche einwirken.

Zunächst wurden die Eigenschaften der Emission an einem NaCl-Einkristall untersucht, der mit 3% AgCl versetzt war. Nach einem Elektronenbeschuß (Beschußspannung: 300 V; Beschußstrom: 10 μ A; Beschußzeit: 10 sec) ergab sich eine Elektronenachemission, wie sie Abb. 8 zeigt. Dabei wurde derjenige Strom als Beschußstrom bezeichnet, der über die Halterung (b) in Abb. 6 abfloß. Die Inten-

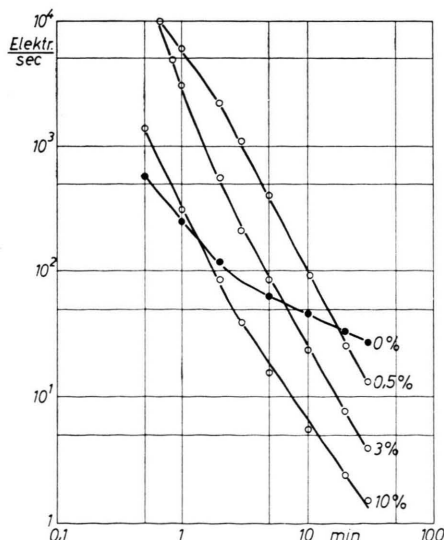


Abb. 8. Exoelektronenemission in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Elektronenbeschuß von NaCl-Einkristallen, die verschieden stark mit AgCl versetzt sind (Prozentangaben in Molen). Beschußspannung: 300 V; Beschußstrom: 10 μ A; Beschußdauer: 10 sec.

sitäten der Nachemission sind etwa um einen Faktor 100 größer als bei den Versuchen mit RÖNTGEN-Strahlen, und die Emission klingt etwas schneller ab.

Da NaCl ein Nichtleiter ist, wird sich der Kristall durch den Elektronenbeschuß aufladen, und zwar negativ, wenn die Sekundärelektronenausbeute kleiner als 1 ist und positiv, wenn sie größer als 1 ist. Um zu prüfen, wie der Kristall sich auflädt und wie lange die Ladung sich hält, wurde vor dem Kristall ein Elektrometerblättchen angebracht, dessen Stellung von außen mit einem Meßmikroskop zu beobachten war. Es konnte eine positive Aufladung festgestellt werden. Ein Teil der Primärelektronen, die vom Glühdraht emittiert werden, wird also den Kristall treffen und Sekundärelektronen heraus schlagen. Der Kristall lädt sich soweit positiv auf, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat zwischen den Primärelektronen, den auf den Kristall zurückkehrenden Sekundärelektronen und den auf die positiv vorgespannte Kristallhalterung fliegenden Sekundärelektronen. Es kann angenommen werden, daß das Verhältnis der auf die Halterung treffenden Elektronen zu den auf den Kristall treffenden Primärelektronen unabhängig vom Beschußstrom ist, so daß mit dem über die Halterung abfließenden Strom auch der auf den Kristall treffende Strom bis auf einen Proportionalitätsfaktor gemessen wird.

Die Exoelektronenemission hängt nicht mit der Aufladung des Kristalls unmittelbar zusammen. Während der Zeit, in der der Abklingvorgang im wesentlichen stattfindet, konnte eine Entladung des Kristalls nicht festgestellt werden. Die Ströme bei der Nachemission sind so gering, daß sie die Aufladung des Kristalls nicht beeinflussen.

Versuche, leitende Substanzen, wie Al, Graphit, AgCl und PbS, bei denen keine Aufladung zu erwarten ist, durch Elektronenbeschuß zur Emission anzuregen, schlugen fehl.

a) *Abhängigkeit vom Beschußstrom.* Nimmt man die Abklingkurven nach Anregung mit verschiedenen hohen Beschußströmen auf, so findet man, daß bis zu etwa $1\ \mu\text{A}$ die Gesamtzahl der emittierten Exoelektronen proportional dem Beschußstrom ist. Da die Beschußspannung bei allen Versuchen gleich war, ist somit die Ausbeute proportional der dem Kristall zugeführten Energie. Bei höheren Strömen tritt Sättigung auf; d. h. die Zahl der emittierten Elektronen steigt mit wachsendem Strom nicht weiter an.

b) *Abhängigkeit vom Gehalt an Silber im NaCl.* Da die Intensitäten nach Elektronenbeschuß wesentlich höher lagen als nach RÖNTGEN-Bestrahlung, war zu hoffen, daß eine Abhängigkeit der Emission vom Gehalt an Silber im NaCl zu messen ist und sich auch Abklingkurven vom reinen NaCl aufnehmen lassen. Zur Verfügung standen NaCl-Einkristalle mit

den Konzentrationen 0%, 0,5%, 3% und 10% AgCl. Für jedes Konzentrationsverhältnis wurde eine Abklingkurve der Elektronennachemission aufgenommen. (Beschußspannung: 300 V; Beschußstrom: $10\ \mu\text{A}$; Beschußzeit: 10 sec.) Die gut reproduzierbaren Abklingkurven sind in Abb. 8 aufgetragen (Zeitnullpunkt ist das Ende des Beschusses). Die verschieden hohen Beigaben an Silber bewirken in den untersuchten Konzentrationsverhältnissen praktisch nur einen Intensitätsunterschied in der Elektronenemission, während sich der Charakter der Abklingkurven nicht ändert. Dagegen zeigen die reinen NaCl-Kristalle ein sehr viel langsames Abklingen der Emission bei einer geringeren Anfangsintensität.

D. Diskussion

Die hier gefundenen Ergebnisse lassen sich ohne zusätzliche Annahmen nicht durch die Modellvorstellung beschreiben, die LEPPER¹⁸ angeführt hat, und wie sie HANLE und GOURGÉ ausführlich beschreiben^{19,20}. Es möge kurz diese Modellvorstellung erläutert werden:

Wird ein NaCl-Kristall mit Silber versetzt, so entstehen dicht über dem Valenzband sogenannte Aktivatorterme, die normalerweise mit Elektronen gefüllt sind. Durch die Bestrahlung des Kristalles sollen diese Aktivatorterme entleert werden; außerdem sollen sog. Haftstellen unterhalb des Leitungsbandes gebildet und mit Elektronen besetzt werden. Diese Haftstellen, die aus Farbzentren oder anderen Fehlstellen bestehen können, entleeren sich nach der Bestrahlung allmählich thermisch in das Leitungsband, von wo die Elektronen unter Lumineszenz in die leeren Aktivatorterme fallen. Ein optischer Übergang ins Valenzband ist nicht möglich. Ein Teil der ins Leitungsband gelangten Elektronen soll als Exoelektronen den Kristall verlassen. Während die Lumineszenz im starken Maße davon abhängt, wieviel Aktivatorterme vorhanden sind, sollte nach der Modellvorstellung die Exoelektronenemission unabhängig davon sein. Bei den oben angeführten Versuchen wurde dagegen eine Abhängigkeit der Emission vom Gehalt an Silber beobachtet.

Die Tatsache, daß die Emission der angeregten NaCl-Oberflächen im Gegensatz zu der des Aluminiums nicht vom Sauerstoffdruck abhängt, läßt be-

¹⁸ J. LEPPER, Z. Naturforschg. **10 a**, 47 [1955].

¹⁹ W. HANLE, Acta Phys. Aust. **10**, 339 [1957].

²⁰ G. GOURGÉ u. W. HANLE, Acta Phys. Aust. **10**, 427 [1957].

zweifeln, ob die Elementarprozesse in beiden Fällen die gleichen sind. Hierzu bedarf es noch weiterer experimenteller Untersuchungen.

Herrn Professor Dr. H. RAETHER danke ich für die Anregung und ständige Förderung dieser Arbeit und

Herrn Dr. J. LOHEFF für zahlreiche wertvolle Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Gewährung einer finanziellen Beihilfe und Überlassung von Geräten zu Dank verpflichtet. Die RÖNTGEN-Anlage wurde freundlicherweise von der Firma Rich. Seifert & Co., Hamburg, leihweise zur Verfügung gestellt.

Zur Theorie des Haftstellenmechanismus in Halbleitern

Von W. HEYWANG und M. ZERBST

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG, München

Herrn Prof. Dr. HEINRICH OTT zum 65. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforschg. 14 a, 641—645 [1959]; eingegangen am 28. März 1959)

Der Einfluß von Haftstellen auf die Photoleitfähigkeit von Halbleitern wird sowohl für den Fall einer konstanten Anregung als auch für die An- und Abklingvorgänge berechnet. Die experimentell zugänglichen Meßwerte (unter Einschluß des Temperaturganges) genügen zur Bestimmung aller charakteristischen Konstanten, d. h. Haftstellendichte, Term Lage und Wirkungsquerschnitt für Elektronen und Löcher. Zu früheren Arbeiten wird Stellung genommen.

In einem Halbleiter sind für das Abklingen der durch eine Belichtung erzeugten Photoleitfähigkeit häufig zwei mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ablaufende Prozesse maßgebend. Für die quantitative Behandlung wird nach SHOCKLEY und READ¹ ein Modell mit einem Rekombinations- und einem Haftstellenmechanismus verwendet. Dabei wird die rasch ablaufende Band-Band-Rekombination nur durch einen Rekombinationskoeffizienten R und die Erzeugungsrate g charakterisiert, ohne daß auf die Einzelvorgänge zwischen den Rekombinationszentren und den Bändern eingegangen wird. Bei dem für das langsame Abklingen verantwortlichen Haftstellenmechanismus werden hingegen die Ladungsträgerübergänge im einzelnen betrachtet, da die jeweiligen Übergangsraten stark voneinander abweichen, so daß die Umbesetzung der Haftstellen wesentlich in die Ladungsträgerbilanz eingeht.

Für diesen Mechanismus sind im Bändermodell des Halbleiters folgende Größen kennzeichnend:

Die Dichte N der Haftstellen, ihre Elektronenbesetzung n_t und energetische Lage E_t , die Rekombinationskoeffizienten r_c , r_v für Übergänge der Ladungsträger von Leitungs- und Valenzband zu den Haftstellen und die Emissionskoeffizienten e_c , e_v für Übergänge von den Haftstellen zu den Bändern*.

Die Belichtung erzeugt in der Zeiteinheit L Elektron-Loch-Paare, während die optische Anregung der Störterme in Übereinstimmung mit dem Experiment vernachlässigbar ist.

Ein solches Modell verwendete bereits FAN² für seine Rechnungen, jedoch mit verschiedenen — auch prinzipiell bedeutsamen — Vereinfachungen im Ansatz und in der Durchführung.

Die für das Haftstellenmodell wesentlichen Elektronenübergänge im Bandschema sind in Abb. 1 dargestellt.

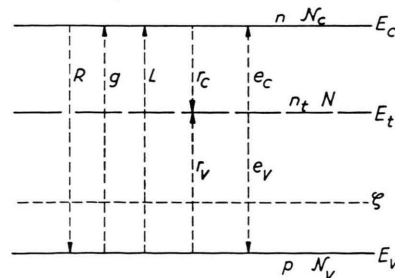


Abb. 1. Elektronenübergänge im Haftstellenmodell.

Unter Verwendung der aus dem thermodynamischen Gleichgewicht folgenden Zusammenhänge

$$\begin{aligned} e_c &= r_c n_1, & e_v &= r_v p_1, \\ n_1 &= N_c \exp \left\{ - (E_c - E_t) / k T \right\}, \\ p_1 &= N_v \exp \left\{ - (E_t - E_v) / k T \right\}, \end{aligned}$$

¹ W. SHOCKLEY u. W. T. READ JR., Phys. Rev. **87**, 835 [1952].

* Die Wechselwirkung zwischen Haftstellen und Majoritätsband wird von J. A. HORNBECK und J. R. HAYNES (Phys. Rev. **97**, 311 [1956]) vernachlässigt. In Anbetracht der großen

Majoritätsträgerdichte führt dies trotz kleiner Rekombinationskoeffizienten nur zu einer unvollständigen Beschreibung des Haftstellenmechanismus.

² H. Y. FAN, Phys. Rev. **92**, 1424 [1953].