

Der Einfluß der Elektronenaffinität auf die optisch stimulierte Exoelektronenemission von KCl *

W. Kriegseis, A. Scharmann und J. Seibert **

I. Physikalisches Institut der Justus Liebig-Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1922–1924 [1974];
eingegangen am 18. Oktober 1974)

Influence of the Electron Affinity on the Optically Stimulated Exoelectron Emission (OSEE) of KCl

The OSEE of KCl single crystals due to optical bleaching of F-centers created by electron bombardment has been investigated under various vacuum conditions. Its decay and intensity revealed a strong dependence on the residual gas pressure which can be explained by alterations of the electron affinity.

Die Exoelektronenemission von Alkalihalogeniden wurde von vielen Autoren untersucht¹. Vergleichende Messungen der Thermolumineszenz und der Exoelektronenemission ergaben schon früh, daß die emittierten Elektronen aus Farbzentren im Volumen und besonders an der Oberfläche stammen. Speziell für die optisch stimulierte Exoelektronenemission (OSEE) wurden verschiedene Emissionsmechanismen vorgeschlagen^{2,3}. Es zeigte sich jedoch, daß nicht nur die Farbzentren die Exoelektronenemission charakteristisch beeinflussen, sondern hier die Oberflächenbeschaffenheit der Kristalle maßgebend ist. So konnten Messungen an CaF_2 sehr verschieden ausfallen, je nachdem, ob sie an Luft oder im Vakuum vorgenommen wurden⁴. Bohun fand an verfärbtem NaCl im Vakuum eine OSEE nur bei einem Druck höher als $1 \cdot 10^{-5}$ Torr⁵. Bei niedrigerem Druck war die Elektronenaffinität durch Reinigung der Oberfläche so stark angestiegen, daß keine Emission mehr stattfinden konnte. Im folgenden soll über den Einfluß von Gasbedeckungen und anderen Oberflächenparametern auf die OSEE von KCl-Kristallen berichtet werden.

Die Messungen wurden in einer Ultrahochvakuumanlage ausgeführt, die genauer bei Scharmann und Seibert⁶ beschrieben ist. Zur Herstellung reiner Kristalloberflächen war darin eine Spalteinrichtung eingebaut. Mit Hilfe einer mechanischen Drehdurchführung konnte die Schneide eines Spaltmessers gegen einen eingespannten KCl-Kristall gedrückt werden. Spaltflächen in der 100-Ebene ließen sich damit leicht herstellen. Der Druckanstieg durch Freiwerden der Gase beim Spalten war gering.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Scharmann, I. Physikalisches Institut der Univ., D-6300 Gießen, Leihgesternerweg 104–108.

* Herrn Prof. Dr. A. Schraub zum 65. Geburtstag gewidmet.

** Teil von D 26.

Die Kristalle wurden mit 3,5 keV Elektronen ($I = 10^{-8}$ A) angeregt, der Nachweis der OSEE erfolgte mit einem SEV (ETH Zürich). Zur Stimulation der OSEE wurde ein He-Ne-Laser ($\lambda = 632,8$ nm, 8 mW Ausgangsleistung) und bei den Messungen der spektralen Empfindlichkeit eine 500 W Glühlampe verwendet, deren Licht mit einem Prismenmonochromator (Zeiss M4Q III) zerlegt wurde; die Meßergebnisse wurden mit dem spektralen Intensitätsverlauf gefaltet. Die Leistung unseres Lasers reichte nicht zu meßbaren Schädigungen aus, wie sie von Bräunlich⁷ bei Verwendung von Impulslasern bemerkt wurden.

Die mit Elektronen bestrahlten KCl-Kristalle zeigen eine deutliche violette Verfärbung. Die verfärbte Schicht ist sehr dünn. Nach⁸ erhält man für KCl bei 3,5 keV-Elektronen eine Anregungstiefe von etwa 360 nm. In der Absorptionsmessung sieht man die starke F-Bande bei 550 nm und die M-Bande bei 820 nm. Werden die Kristalle nach erfolgter Anregung mit dem Licht eines He-Ne-Lasers bestrahlt, so bleichen die Farbzentren aus (Abbildung 1). Das Ausbleichen erfolgt um Größenordnungen schneller als beim Aufbewahren der Kristalle im Dunkeln. Durch Einstrahlen von Licht der Wellenlänge 632,8 nm werden die Farbzentren zerstört, obwohl das Maximum ihrer Absorption bei anderen Wellenlängen liegt.

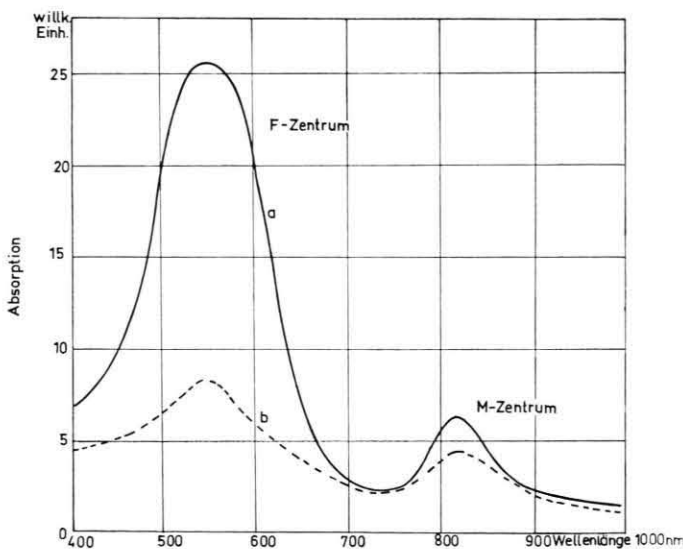


Abb. 1. Absorptionsspektrum eines KCl-Kristalls, a) bei 20 °C verfärbt durch Elektronenbeschuß (3,5 keV, 10^{-8} A/cm², 1 min), b) nach Ausbleichen mit $\lambda = 632,8$ nm (He-Ne-Laser).

Nach⁹ wird eine reine Oberfläche bei einem Vakuum von 10^{-5} Torr in Bruchteilen von Sekunden wieder mit Gas bedeckt. Präpariert man also die Kristalle an Luft oder im Vakuum, so ist kaum ein

Unterschied in der Oberflächenbedeckung festzustellen, obwohl die OSEE unterschiedlich stark sein kann. Es wurden deshalb KCl-Kristalle im Hochvakuum gespalten, mit Elektronen angeregt und sofort die OSEE gemessen. Abbildung 2 zeigt den viel steileren Verlauf der Abklingkurven im Vergleich zu Kurven, bei denen zwischen Spaltung und Messung eine Wartezeit (15 und 115 min) eingelegt wurde. Um dies zu verdeutlichen, sind die Abklingkurven auf denselben Anfangswert normiert, sie unterscheiden sich jedoch kaum in der Anfangsintensität. Nach 115 min Wartezeit im Hochvakuum erreicht man ein Abklingverhalten, das ungefähr dem von an Luft gespaltenen Kristallen entspricht.

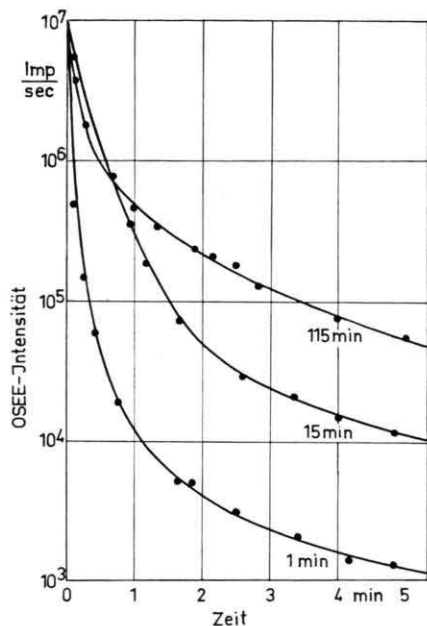


Abb. 2. Abklingkurven der OSEE eines KCl-Kristalls bei 10^{-5} Torr. Anregung wie in Abb. 1, Stimulation mit $\lambda = 632,8$ nm (He-Ne-Laser). Wartezeit zwischen Spalten des Kristalls und Messung als Parameter.

Noch deutlicher zeigt sich dieser Sachverhalt, wenn man im Ultrahochvakuum von $6 \cdot 10^{-9}$ Torr dasselbe Experiment wiederholt. Man erhält ein schnelles Abklingen der OSEE bei relativ reinen Kristalloberflächen. In Abb. 3 sind Abklingkurven von in UHV-gespaltenen Kristalloberflächen (Kurve b, c, d) im Vergleich zu an Luft hergestellten Oberflächen (Kurve a) dargestellt. Auch hier sind die Abklingkurven auf einen Anfangswert normiert, doch gilt genau wie bei Messungen im Hochvakuum, daß sich die Anfangswerte kaum unterscheiden. Deutlich ist zu sehen, daß viel weniger Exoelektronen emittiert werden. Wie in ¹⁰ bemerkt, führt das Reinigen der Oberfläche zu einer so starken Erhöhung der

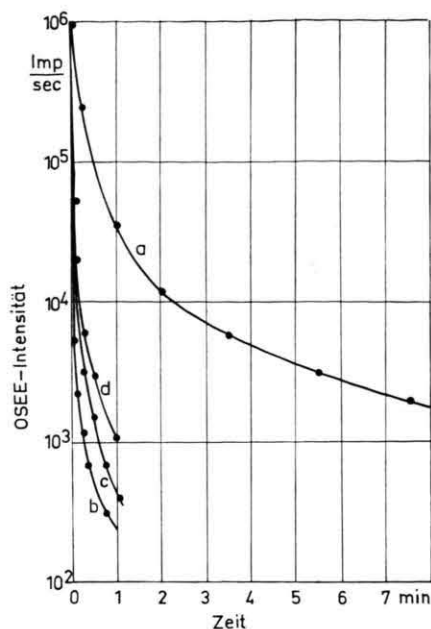


Abb. 3. Abklingkurven der OSEE von KCl bei $6 \cdot 10^{-9}$ Torr. Anregung wie in Abb. 1, Stimulation mit $\lambda = 632,8$ nm (He-Ne-Laser). a) Kristall an Luft gespalten, b) Kristall bei $6 \cdot 10^{-9}$ Torr gespalten, 1 min nach dem Spalten gemessen, c) wie b), 15 min nach Spalten gemessen, d) wie b), 45 min nach Spalten gemessen.

Elektronenaffinität, daß die OSEE bei relativ sauberen Oberflächen fast unterdrückt wird. Aber nicht nur die Intensität, sondern auch der Verlauf der Abklingkurven ist von der Gasbedeckung bzw. der dadurch bedingten Änderung der Elektronenaffinität abhängig. Wie weit die Gasbedeckungsänderung während einer Messung eine Rolle für den Verlauf der Abklingkurve spielt, ist noch nicht klar. Es könnte jedoch eine Elektronenaffinitätsverkleinerung einen flacheren Verlauf der Kurve am Ende der Messung bewirken.

Petrescu ¹¹ hat die Parallelität zwischen der Absorption von Farbzentren und der spektralen Abhängigkeit der OSEE gezeigt. Bei Wellenlängen, bei denen ein Maximum der Absorption auftrat, erhielt er ein Maximum der OSEE, z. B. bei KCl für das F-Zentrum bei 550 nm. Im Gegensatz dazu wurde in ¹² auf die Verschiebung der Maxima der OSEE zu kürzeren Wellenlängen hingewiesen. In Abb. 4 (Kurve a) ist die OSEE von KCl in Abhängigkeit von der Wellenlänge des stimulierenden Lichtes aufgetragen. Man beobachtet ein Maximum bei 425 nm; dies entspricht einer Energie von 2,92 eV. Berücksichtigt man, wie in ¹² bemerkt wurde, die Tatsache, daß die Farbzentren zuerst ionisiert werden und die Elektronen auch noch die Elektronenaffinität überwinden müssen, so ist die Verschiebung der Maxima

leicht zu erklären. Für die Ionisation eines F-Zentrums in KCl wird eine Energie von 2,25 eV benötigt. Der Wert der Elektronenaffinität läßt sich aus dem Beginn der Rekombinationslumineszenz und des äußeren Photoeffekts bestimmen. Es ergeben sich Werte von 0,4 oder 0,6 eV^{13, 14}. Daher wird also Licht größerer Energie (2,65 oder 2,85 eV) benötigt, um ein Maximum der OSEE zu erhalten. In anbetracht der Streuung der Werte für die Elektronenaffinität ergibt sich eine Übereinstimmung mit den Messungen in Abbildung 4. Dies ist um so er-

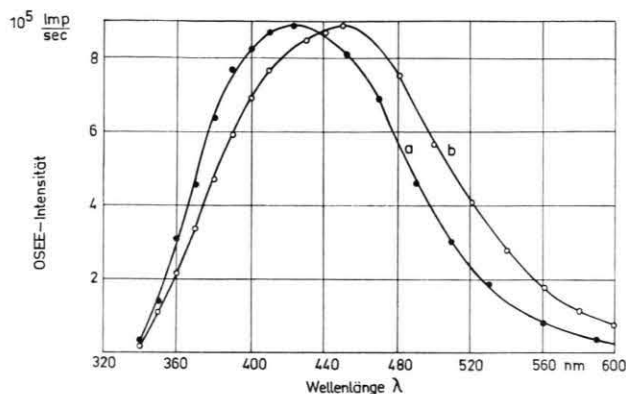


Abb. 4. Spektrale Empfindlichkeit der OSEE von KCl. Anregung wie in Abb. 1. Stimuliert durch spektral zerlegtes Licht einer 500 W-Glühlampe: a) ohne Saugfeld, b) mit Saugfeld (500 V/cm).

staunlicher, als die gängigen Vorstellungen^{2, 3} eine solch einfache Addition der Energien nicht zulassen.

Daß die Oberflächenparameter die OSEE beeinflussen, läßt sich zeigen, wenn man die obige Mes-

sung unter Anlegen eines elektrischen Feldes wiederholt. Wirkt ein elektrisches Saugfeld, das einerseits die Elektronenaffinität verringern und andererseits Bandverbiegungen hervorrufen kann¹⁵, so verschiebt sich das Maximum der OSEE zu kürzeren Wellenlängen (Abb. 4, Kurve b). Es kann also schon mit energieärmerem Licht ein Maximum der Intensität erreicht werden.

Mit Hilfe der Auger-Spektroskopie sind von Palmberg und Rhodin¹⁶ die Veränderungen der Oberflächen von KCl-Kristallen durch Elektronenbeschuß untersucht worden. Es zeigte sich, daß bei Temperaturen unter 65 °C, die unseren Versuchsbedingungen entsprachen, an der Oberfläche zusätzliche Anionenleerstellen gebildet und Cl⁻-Ionen emittiert werden. Mit diesem Ergebnis läßt sich folgendes grobes Bild über die optisch stimulierte Exoelektronenemission von KCl machen: Elektronen, die zur Anregung des Kristalls benutzt wurden, erzeugen auf der Oberfläche Anionenleerstellen, die sie dann besetzen, bilden also Farb-Zentren. Durch Einstrahlung von Licht werden die Farb-Zentren ionisiert und die Elektronen, die im Leitungsband eine Energie größer als die Elektronenaffinität haben, können den Kristall verlassen.

Auch für die selektive OSEE sind Farb-Zentren verantwortlich, da das Maximum bei 2,9 eV durch die Emission aus F-Zentren erklärt werden kann. Eine spezielle Art von Oberflächenzuständen wurde nicht festgestellt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr. Ing. e.h. W. Hanle für sein stimulierendes Interesse.

¹ A. Bohun, PTB-Mitteilungen **80**, 323 [1970].

² A. I. Belkind u. L. E. Nagli, IZY. Nauk. Latv. SSR **45** [1964].

³ A. I. Belkind u. Kh. F. Kyaembre, Bull. Ac. Sci. USSR **29**, 475 [1965].

⁴ G. Kralik, Acta Phys. Austr. **16**, 137 [1963].

⁵ A. Bohun, J. Phys. Radium **26**, 149 [1965].

⁶ A. Scharmann u. G. Seibert, Z. Phys. **183**, 249 [1965].

⁷ P. Bräunlich, Appl. Phys. Lett. **20**, 4 [1972].

⁸ A. R. Shul'man u. E. P. Gel', Sov. Phys. Solid State **2**, 489 [1960].

⁹ G. Heiland, Fortschr. Physik **9**, 393 [1961].

¹⁰ F. Rueda Sanchez, Phys. Stat. Sol. (a) **6**, 69 [1971].

¹¹ P. Petrescu, Phys. Stat. Sol. **3**, 950 [1963].

¹² A. N. Arsen'eva-Geil, G. Enikhe u. E. N. Lebedeva, Bull. Ac. Sci. USSR **29**, 463 [1965].

¹³ A. I. Belkind, V. V. Bichevin, R. I. Kalendarev u. Kh. F. Kyaembre, Bull. Ac. Sci. USSR **30**, 1512 [1966].

¹⁴ T. Timusk u. W. Martienssen, Phys. Rev. **128**, 4, 1654 [1962].

¹⁵ M. Schmidt, J. Drenckhan u. H. Glaefcke, Phys. Stat. Sol. (a) **5**, K 175 [1971].

¹⁶ P. W. Palmberg u. T. N. Rhodin, J. Phys. Chem. Solids **29**, 1917 [1968].