

Photoleitung in 2,3-Dimethylnaphthalin bei gepulster Lichteinstrahlung

W.-W. Falter

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 31 a, 251–258 [1976]; eingegangen am 3. Februar 1976)

Herrn Prof. Dr. Dr. ing. h. c. W. Hanle zum 75. Geburtstag gewidmet

Transient Photocurrents in 2,3-Dimethylnaphthalene Single Crystals

Hole currents are observed by illuminating 2,3 DN single crystals with 347 nm and 337 nm. The probability of generating free holes is a function of temperature and electric field-strength. In the cleavage plane of the crystals the mobility does not depend on the direction of the applied field and amounts to $2.6 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ at room temperature, which exceeds the related value measured perpendicularly to the plane by a factor of four. The temperature-dependence of the mobility indicates shallow hole-trapping especially close to the surface. The trap depth is estimated to be 10^{-2} eV . Temperature also influences the pulse shape, by which one can conclude that hole traps of 0.2 eV and $\lesssim 0.1 \text{ eV}$ exist in a thin surface layer. Photocurrents excited with 347 nm increase stronger than quadratically with the electric field. Deep hole traps, being also restricted to the surface region of the crystals, are made responsible for this fact.

Vorbemerkungen

Auf die Meßanordnung, die Züchtung der Kristalle sowie die Präparation der Kristallproben wurde bereits im Rahmen einer Untersuchung über Erzeugung und Vorzeichen der nachgewiesenen freien Ladungsträger eingegangen¹. Hier sollen weitere Meßergebnisse angeführt werden, die Aussagen zum Ladungsträgertransport machen. Wenn nicht anders vermerkt, diente ein Rubinlaser, dessen Ausgangsleistung I_0 nach Frequenzverdopplung ($\lambda = 347 \text{ nm}$) bei 3 MW/cm^2 lag, als Anregungslichtquelle, die Halbwertsbreite der Lichtimpulse betrug $\lesssim 20 \text{ nsec}$. Die RC-Zeit des Meßkreises lag bei einem Arbeitswiderstand von $20 \text{ K}\Omega$ unter 100 nsec .

Die Photostrommessungen senkrecht zur Spaltebene erfolgten an fünf, beidseitig mit halbdurchlässigen Silberbelägen bedampften Proben K1...K5. Ihre Dicke wurde wie folgt ermittelt: Vom Kristallkörper mit einer Rasierklinge abgehobene dünne Plättchen wurden auf geeignete Flächenmaße zugeschnitten und die abfallenden Randstücke mit einer Meßuhr kontrolliert. Der Mittelwert aus diesen Messungen wurde der Probendicke gleichgesetzt. Es ergaben sich im einzelnen Elektrodenabstände von $145 \mu\text{m}$ (K1), $95 \mu\text{m}$ (K2), $105 \mu\text{m}$ (K3), $125 \mu\text{m}$ (K4), $140 \mu\text{m}$ (K5); der Meßfehler wurde zu $\pm 5 \mu\text{m}$ abgeschätzt. Eine direkte Nachmessung

der Elektrodenabstände nach Beendigung der Photoleitungsmessungen ergab in allen Fällen geringfügig kleinere Werte. Dies ist im wesentlichen auf Sublimationsverluste während des Aufdampfvorganges zurückzuführen. Auf der anderen Seite kann ein Abdampfen von Substanz während der Temperaturabhängigkeitsuntersuchungen im Rezipienten der Meßapparatur nicht völlig ausgeschlossen werden.

Defektelektronenbeweglichkeit senkrecht zur Spaltebene

Im Feldstärkebereich oberhalb 10^4 V/cm ergab sich bei sämtlichen Proben eine lineare Abhängigkeit der Transitzeit von der reziproken Spannung. Das gilt für alle stichprobenartig im gesamten nutzbaren Temperaturbereich vorgenommenen Messungen. Durch lokalisierte Ladungsträger hervorgerufene innere elektrische Felder wirken sich bei großen äußeren Feldern also nicht nachweisbar auf die Meßwerte der Beweglichkeit aus. Bei Aufnahme der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit wurde deshalb der Photostromimpuls nur für einen hinreichend hohen Spannungswert photographiert und die Beweglichkeit aus dem Transitzknick bestimmt. Abbildung 1 zeigt die Ergebnisse.

Das vollständige Durchlaufen eines Temperaturzyklus ohne Beschädigung der Probe gelang, außer an K1, an keiner weiteren Probe. Häufigste Ursache für den Abbruch einer Meßreihe war das Ablösen

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Schmillen, I. Physikalisches Institut der Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16, D-6300 Gießen.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

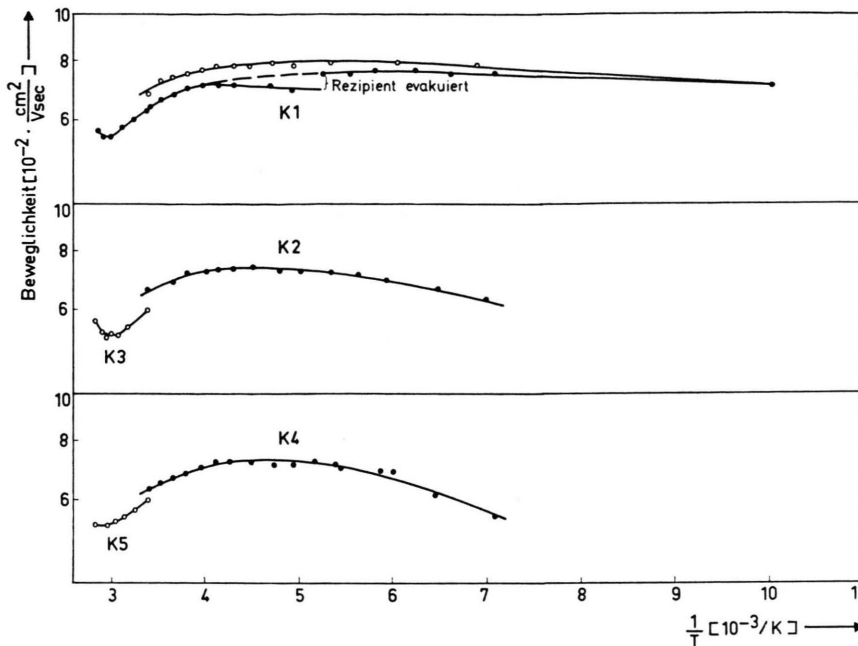


Abb. 1.
Temperaturabhängigkeit
der Beweglichkeit.

der Elektrodenringe bei tiefen Temperaturen infolge der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Substanz und Metall. So wurden die beiden anderen Meßkurven nicht an jeweils ein und derselben Probe erhalten und die Unstetigkeit der Meßkurven ist auf die Ungenauigkeit des Meßwertes für die Probendicke zurückzuführen. Trotzdem ist klar zu erkennen, daß in allen Fällen sehr ähnliche Temperaturabhängigkeiten resultieren. Der Sprung in der Meßkurve für K1 beim Evakuieren des Rezipienten sowie die Versetzung der danach nochmals bei 1 KV mit einem Stickstofflaser an derselben Probe erhaltenen Kurve (○) ließen sich nicht eindeutig klären.

Das Ansteigen der Beweglichkeit im Bereich zwischen 330 K und 250 K entspricht den Aussagen des Bändermodells. Zu tieferen Temperaturen hin nimmt dann aber die Beweglichkeit wieder ab und deutet auf die Existenz flacher Volumenhaftstellen hin². Der Absolutwert der Beweglichkeit liegt allerdings sehr niedrig, wenn man die Bändertheorie zur Erklärung des Befundes heranziehen will³. Nicht zu deuten ist der Temperaturverlauf der Beweglichkeit bei relativ hohen Temperaturen. Nähert man sich auf weniger als 40° dem Schmelzpunkt der Substanz, so wird in allen Fällen ein leichtes Ansteigen der Beweglichkeit mit der Temperatur festgestellt.

Feldstärkeabhängigkeit der Photoströme

In Abb. 2 sind vier Photostromimpulse dargestellt. Zum besseren Vergleich der Impulsformen

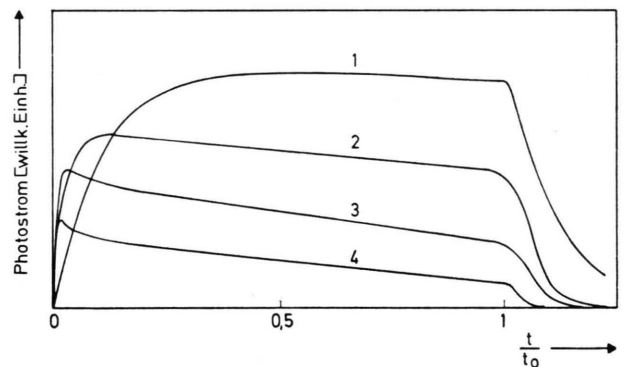


Abb. 2. Feldstärkeabhängigkeit der Impulsform. K1, $T = 293$ K. (1) $E = 6,9 \cdot 10^4$ V/cm, $t_0 = 3,2$ μ sec, (2) $E = 2,1 \cdot 10^4$ V/cm, $t_0 = 11$ μ sec, (3) $E = 6,9 \cdot 10^3$ V/cm, $t_0 = 32$ μ sec, (4) $E = 3,4 \cdot 10^3$ V/cm, $t_0 = 68$ μ sec.

sind die Impulshöhen in unterschiedlichen Einheiten über einer auf die jeweilige Transitzeit t_0 (der an der Oberfläche erzeugten Löcher) normierten Zeitachse aufgetragen. Das anfängliche Durchhängen der Impulse bei niedrigen Feldstärken deutet auf einen Einfang der im Oberflächenbereich erzeugten Löcher in tiefe Haftstellen oder Rekombinationszentren hin, kann aber auch durch das Heraus-

laufen der unter der Rückelektrode erzeugten Löcher mitverursacht sein¹. Eine merkliche Verringerung der Zahl freier Defektelektronen während des Transports durch das Kristallvolumen läßt sich der Impulsform nicht entnehmen, denn abgesehen von dem anfänglichen Abfall zeigt die Plateauschräge einen geradlinigen Verlauf bis zur Transitzeit. Die lineare Abnahme der Zahl frei beweglicher Defektelektronen wird auf die im Kristallvolumen homogen verteilt erzeugten Ladungsträger zurückgeführt, die während der Transitzeit t_0 an der Rückelektrode rekombinieren.

Bei der Interpretation des Verlaufs der maximalen Impulshöhe $I_{ph}(\max)$ (○) in den Abb. 3 und 4

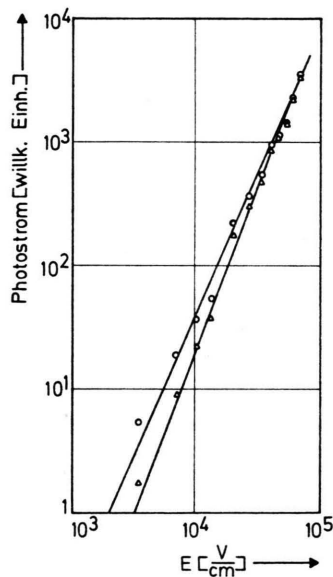


Abb. 3. Feldstärkeabhängigkeit des Photostroms; K1, $T = 293$ K. ○ $I_{ph}(\max)$ Steigung 2,2; △ $I_{ph}(t_0)$ Steigung 2,6.

ist zu beachten, daß im Bereich hoher Feldstärken $I_{ph}(\max)$ nicht die Gesamtzahl der erzeugten freien Defektelektronen wiedergibt. Da das Maximum zu Zeiten angenommen wird, die nicht mehr klein gegen t_0 sind, hat bereits ein großer Teil der im Volumen erzeugten Defektelektronen den Kristall verlassen und trägt nicht mehr zum Strom bei. Als Ursache für das langsame Ansteigen der Photoströme ist in erster Linie die zeitverzögerte Wiederbefreiung von in der oberflächenschicht festgehaltenen Defektelektronen anzusehen, daneben nimmt noch die RC-Zeit des Meßkreises Einfluß auf die Impulsform. Im Bereich niedriger Feldstärke dagegen wird das Impulsmaximum zu Zeiten angenommen, die klein

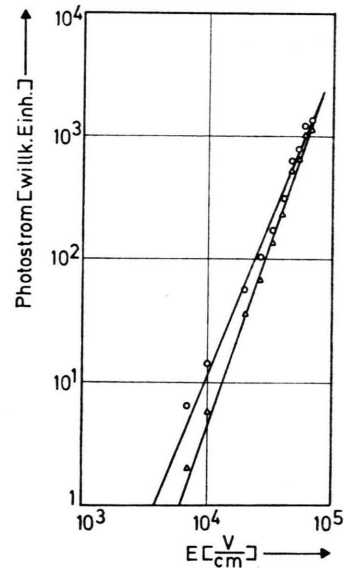


Abb. 4. Feldstärkeabhängigkeit des Photostroms; K1, $T = 93$ K. ○ $I_{ph}(\max)$ Steigung 2,5; △ $I_{ph}(t_0)$ Steigung 2,9.

gegen die Transitzeit sind, und $I_{ph}(\max)$ repräsentiert auch die im Volumen erzeugten freien Ladungsträger — die Gesamtzahl frei beweglicher Löcher nimmt also etwas stärker mit der Feldstärke zu, als die Meßwerte für $I_{ph}(\max)$ angeben. Legt man durch die Meßpunkte Geraden, so ergeben sich für die Feldstärkeabhängigkeit von $I_{ph}(\max)$ bzw. $I_{ph}(t_0)$ (△) bei Zimmertemperatur die Exponenten 2,2 bzw. 2,6 und bei 93 K die Exponenten 2,5 bzw. 2,9. Diesem Ergebnis steht das bei 321 K und Anregung mit der Wellenlänge 337 nm erhaltene Resultat gegenüber¹, wo in doppellogarithmischer Darstellung eine Gerade mit einem Exponenten 1,7 resultiert. Die Diskrepanz zwischen den Exponenten läßt sich durch die Existenz tiefer Defektelektronenfällen, deren Dichteverteilung sich mit der Dichteverteilung der Dissoziationszentren im oberflächennahen Bereich der Kristalle überlappt, und der schwerpunktmäßigen Verschiebung des Erzeugungsbereichs der Defektelektronen mit der Temperatur und der Anregungswellenlänge erklären.

Die Feldstärkeabhängigkeit des Photostroms läßt sich bereits in einem stark idealisierten Modell erklären. Danach ist die effektive Schichtdicke S_H der Haftstellenverteilung kleiner als die der Dissoziationszentren und nur ein Teil der Defektelektronen aus dem oberflächennahen Bereich muß S_H durchdringen, bevor er ins praktisch haftstellenfreie Kristallvolumen gelangt. Es sei W_H die Wahrscheinlichkeit, mit

der ein freies Loch von den betrachteten Haftstellen eingefangen wird, n_H bzw. n seien Haftstellen- bzw. Defektelektronenkonzentrationen. Für die zeitliche Änderung von n gilt dann: $n = n_0 \exp\{-W_H n_H t\}$. Um im anliegenden elektrischen Feld die Haftstellen-schicht S_H zu durchdringen, müssen die Defektelektronen eine Zeitspanne $S_H/(\mu_0 E)$ im Valenzband beweglich sein (μ_0 = mikroskopische Beweglichkeit). Beim Durchlaufen der Schicht S_H verringert sich die Anzahl freier Defektelektronen von anfänglich N_0^1 auf $N^1 = N_0^1 \exp\{-W_H n_H S_H/(\mu_0 E)\}$. Da N_0^1 selbst feldstärkeabhängig ist, $N_0^1 \sim (1 + aE)$, $a = 8,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm/V}$ bei 321 K, und die Höhe des Photostroms noch zu E proportional ist, gilt für den betrachteten Teilstrom (1):

$$I_{ph}(t_0)_1 \sim E(1 + aE) \exp\{-b/E\}, \\ b = W_H n_H S_H/\mu_0.$$

Zu diesem Teilstrom addiert sich noch der Teilstrom

$$I_{ph}(t_0)_2 \sim E(1 + aE),$$

den die außerhalb S_H erzeugten, zur Zeit t_0 noch im Valenzband befindlichen Defektelektronen hervorrufen. Für den resultierenden Photostrom $I_{ph}(t_0)$ gilt

$$I_{ph}(t_0) = I_{ph}(t_0)_1 + I_{ph}(t_0)_2.$$

Abbildung 5 zeigt, daß das beobachtete Feldstärkeverhalten durchaus in dem entworfenen Modell beschrieben werden kann. Für die Werte $b = 3 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ und $I_{ph}(t_0)_1 = I_{ph}(t_0)_2$ bei $E = 10^4 \text{ V/cm}$

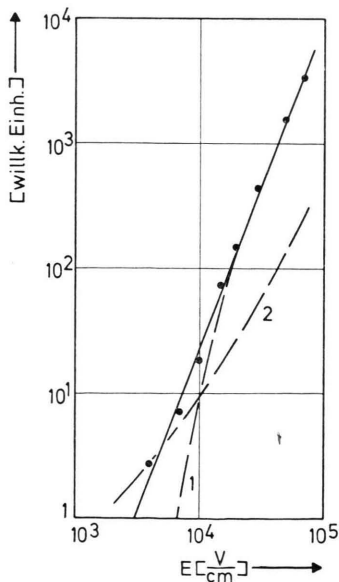


Abb. 5. Feldstärkeabhängigkeit der Impulshöhe zur Transitzeit (theoretisch). (1) $I_{ph}(t_0)_1$; (2) $I_{ph}(t_0)_2$ (s. Text).

erhält man beispielsweise Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis der Abbildung 3. Das bedeutet, im Feldstärkebereich um 10^4 V/cm sollte etwa die Hälfte der zum Strom beitragenden Defektelektronen aus dem mit tiefen Haftstellen durchsetzten Gebiet stammen, und größenordnungsmäßig 10% der dort erzeugten Löcher sollten ins Kristallvolumen gelangen ohne eingefangen zu werden. Das Modell vermag auch die bei 93 K gemessenen größeren Werte für den Exponenten zu erklären. Ein Teil der bei Zimmertemperatur noch flachen Haftstellen (Haftstellen, in denen die mittlere Verweilzeit eines eingefangenen Lochs klein gegen t_0 ist) wird bei dieser Temperatur zu tiefen Haftstellen – vgl. die Temperaturabhängigkeit der Photoströme unterhalb Zimmertemperatur. Das hat eine Vergrößerung des Wertes für n_H zur Folge, wahrscheinlich auch für S_H , womit b und damit die Steigung der Meßkurve für $I_{ph}(t_0)$ größer werden.

Streng genommen sollten die tiefen Haftstellen auch auf den bei 321 K mit dem N_2 -Laser angeregten Photostrom nicht ohne Einfluß sein, obwohl hier der Schwerpunkt der Ladungsträgererzeugung im Oberflächenbereich weiter zum Kristallinnern verschoben ist, so daß der dort aus dem Verlauf von $I_{ph}(\text{max})/E$ mit der Feldstärke ermittelte Wert für $S/A = 8,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm/V}$ als obere Grenze anzusehen ist¹.

Temperaturabhängigkeit der Photoströme unterhalb Zimmertemperatur

Die Messungen innerhalb jeder Reihe wurden bei konstant gehaltener Feldstärke und Anregungslichtintensität durchgeführt. Abbildung 6 zeigt einige der Impulsformen, die bei einer Feldstärke von $3,4 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ und einer Lichtintensität von $2,5 \cdot 10^{-2} I_0$ an K1 erhalten wurden. Die Photoströme sind in unterschiedlichen Einheiten über der Zeit aufgetragen, um die Impulsformen bei verschiedenen Temperaturen übersichtlich darstellen zu können. Abbildung 7 gibt Aufschluß über die relativen Impulshöhen zur Transitzeit.

Die insbesondere auch im Impulsabfall feststellbaren Unterschiede lassen sich durch thermische Wiederbefreiung von Defektelektronen aus vergleichsweise flachen Haftstellen erklären. Ebenso wie die Verteilung der Dissoziationszentren und der tiefen Haftstellen muß auch die Konzentration dieser Haftstellen im Oberflächenbereich stark ansteigen. Bei den höchsten Temperaturen ist die Wieder-

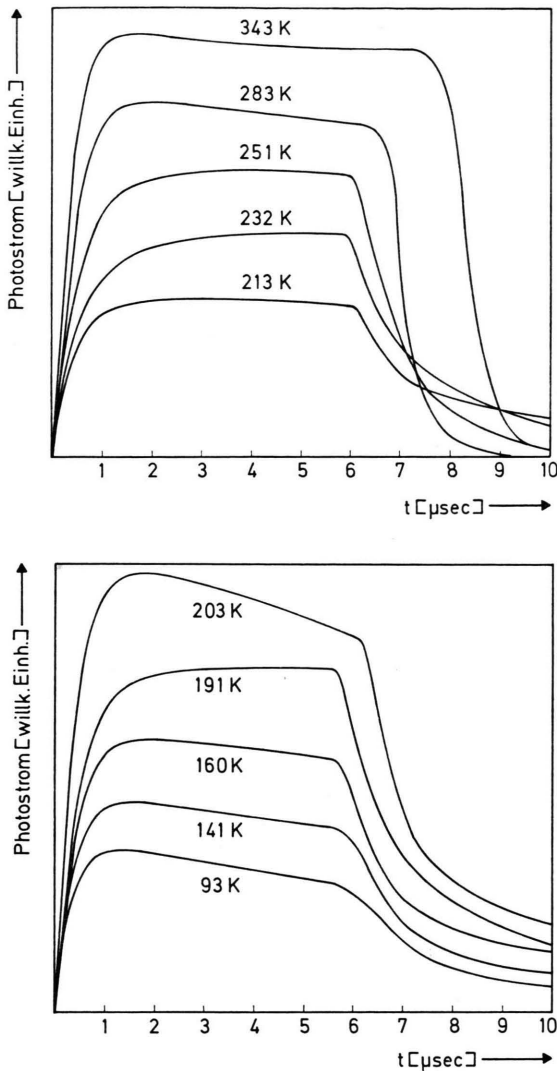


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Impulsform.

befreiungszeit der festgehaltenen Defektelektronen klein gegen die Transitzeit t_0 , die Haftstellen wirken sich nicht meßbar auf die Impulsform aus. Mit sinkender Temperatur verlängert sich die Verweildauer der Defektelektronen in den Fallen exponentiell, und die Impulsform wird bestimmt durch die konkurrierenden Prozesse des Herauslaufens von im Volumen erzeugten und der Wiederbefreiung eingefangener Defektelektronen. Im Fall des bei 232 K erhaltenen Impulses ist die Wiederbefreiungsrate während der gesamten Zeit t_0 größer als die Rate der an der Rückelektrode ankommenden Defektelektronen, das Impulsmaximum wird erst zur Zeit t_0 erreicht. Zu noch tieferen Temperaturen hin verlängert sich die Verweilzeit in den Fallen so weit, daß die Wiederbefreiungsrate schließlich wieder an Einfluß verliert, wie die bei 213 K und 203 K registrierten Impulse zeigen.

Mit fortschreitender Abkühlung wird der Zyklus ein zweitesmal durchlaufen. Hieraus läßt sich auf die Existenz weiterer Haftstellen mit geringerem energetischen Abstand vom Valenzband schließen. Dieselbe Probe wurde in einem zweiten Durchgang (vgl. auch Abb. 1) bei 1 kV und Anregung mit 337 nm nochmals vermessen. Im Prinzip zeigten die Impulsformen dabei wieder das gleiche temperaturabhängige Verhalten; es wurden nur graduelle Unterschiede zu den in Abb. 6 dargestellten Impulsformen gefunden.

Um Näheres über die relativ flachen Haftstellen aussagen zu können, wurden die Impulse bei verschiedenen Temperaturen jeweils mit unterschiedlichen Zeitablenkungen photographiert und die Höhen der Photoströme für Zeiten größer als t_0 halblogarithmisch über der Zeit aufgetragen. Abbildung 8 zeigt das Ergebnis für den Photostrom

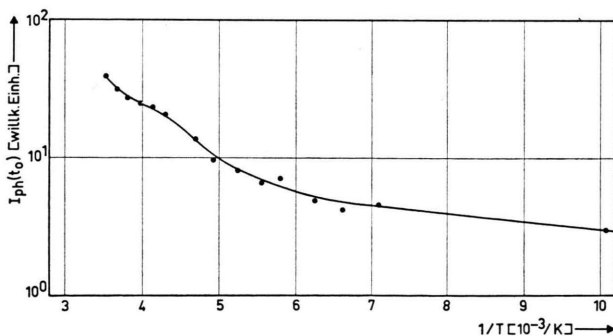
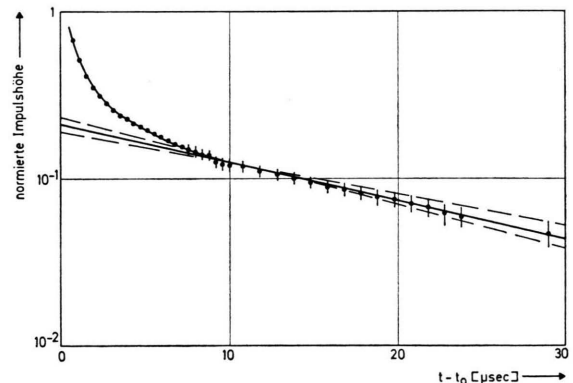


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Impulshöhe zur Transitzeit.

Abb. 8. Impulsabklingen nach der Transitzeit, normiert auf $I_{ph}(t_0)$.

impuls bei 142 K, mögliche Ablesefehler sind durch Fehlerbalken kenntlich gemacht.

Es stellt sich heraus, daß die Zeitabhängigkeit des Photostroms nach einem Übergangsbereich in dieser Darstellung hinreichend gut durch eine Gerade approximiert und damit der Wiederbefreiungsprozeß eingefangener Löcher durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden kann. Die unterbrochen eingezeichneten Grenzgeraden charakterisieren die im Grenzfall noch ablesbaren Abklingzeiten der Impulse und dienen der Fehlerabschätzung.

In Abb. 9 sind die reziproken Abklingzeiten halb-logarithmisch über der reziproken Temperatur auf-

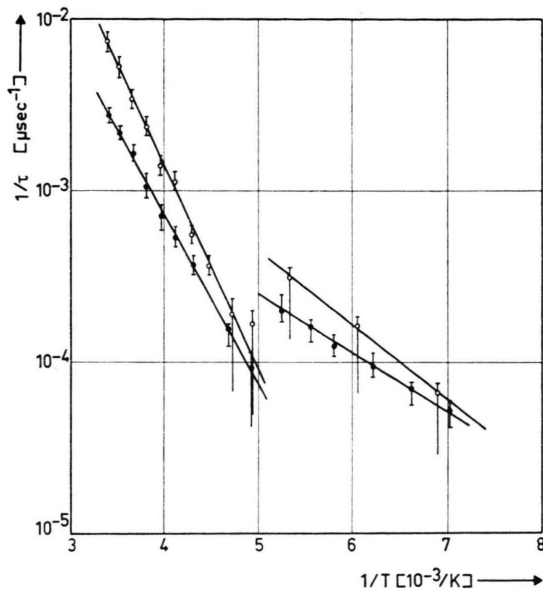


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit des Impulsabklings (zwei verschiedene Komponenten). K1: (●) $E = 3,4 \cdot 10^4$ V/cm; (○) $E = 6,9 \cdot 10^4$ V/cm, $\lambda = 337$ nm.

getragen. Oberhalb 200 K lassen sich durch die Meßpunkte in guter Näherung Geraden legen, deren Steigung die Aktivierungsenergie E zur Wiederbefreiung der Defektelektronen beinhaltet: Da im raumladungsfreien Fall, für $t > t_0$ nur noch Defektelektronen zum Photostrom beitragen, die zwischenzeitlich in Haftstellen eingefangen waren, gilt

$$I_{ph}(t) \sim \int_{t-t_0}^t \exp\{-\vartheta/\tau\} d\vartheta \sim \exp\{-t/\tau\};$$

aus der Zeitabhängigkeit des Photostroms ergibt sich also $1/\tau$, die reziproke mittlere Verweilzeit eines Lochs im Haftstellenbereich. $1/\tau$ ist seinerseits proportional zur Wahrscheinlichkeit W für das Ent-

kommen eines einmal eingefangenen Ladungsträgers aus einer Haftstelle, die mit der absoluten Temperatur T gemäß

$$W = N_{eff} v S \exp\{-E/kT\}$$

zusammenhängt⁴. Hierbei ist N_{eff} effektive Zustandsdichte im Valenzband, v thermische Geschwindigkeit der Löcher, S Einfangquerschnitt, k Boltzmann-Konstante.

Dem Temperaturverlauf von $1/\tau$ in Abb. 9 läßt sich also E entnehmen, wenn man die Temperaturabhängigkeit von v vernachlässigt; es ergeben sich die Werte 0,2 bzw. 0,24 eV. Außer an K1 wurden auch an K2 und K4 die Temperaturabhängigkeiten des Impulsabklings aufgenommen mit den Ergebnissen $E = 0,18$ eV bzw. $E = 0,23$ eV.

Die Tatsache, daß die bei Anregung mit 337 nm und 1 KV erhaltenen Impulse (○) für entsprechende Temperaturwerte sämtlich schneller abklingen (Abb. 9), ist durch zwei Effekte erklärbar, die beide darauf hinauslaufen, daß die im Oberflächenbereich erzeugten Defektelektronen im Mittel weniger häufig von Haftstellen eingefangen werden. Einmal ist die Erzeugungszone im Oberflächenbereich schwerpunktmäßig stärker ins Kristallinnere verschoben, die Defektelektronen haben im Mittel einen kürzeren Weg durch die haftstellenreiche Oberflächenschicht zurückzulegen als die mit dem frequenzverdoppelten Rubinlaser erzeugten – dies wirkt sich vornehmlich bei höheren Temperaturen aus. Zum anderen ist die Feldstärke und damit die Driftgeschwindigkeit der Defektelektronen doppelt so groß.

Die Meßwerte unterhalb 200 K in Abb. 9 wurden aus dem Impulsausläufer gewonnen, ohne daß der Beitrag der langsamen Abklingkomponente als Untergrund berücksichtigt wurde, hierzu reichte die Meßgenauigkeit nicht aus. Trotzdem läßt der Temperaturverlauf erkennen, daß außer den Haftstellen mit $E \approx 0,2$ eV noch weitere, flachere Haftstellen im Oberflächenbereich existieren, die nach dem erhaltenen Ergebnis weniger als 0,1 eV oberhalb des Valenzbandes liegen sollten.

Abschließend zu den Leitfähigkeitsmessungen senkrecht zur Spaltebene soll die Temperaturabhängigkeit der Impulshöhe zur Transitzeit (Abb. 7) diskutiert werden, deren Verlauf durch die betrachteten relativ flachen Haftstellen und die Dissoziationswahrscheinlichkeit der direkt angeregten Zentren geprägt ist. Der indirekte Anregungsprozeß der Dissoziationszentren über Singulettexzitonen spielt

bei 347 nm-Anregung unterhalb Zimmertemperatur keine dominierende Rolle mehr.

Will man aus der Meßkurve die Temperaturabhängigkeit der Dissoziationswahrscheinlichkeit $W(E, T)$ ermitteln, dann muß man die Werte $I_{ph}(t_0)$ zunächst bezüglich des Impulsausläufers korrigieren. Zu $I_{ph}(t_0)$ tragen einmal alle Löcher bei, die zur Zeit $t = 0$ im Oberflächenbereich erzeugt wurden und ohne in Haftstellen eingefangen zu werden ins Kristallinnere gelangen; außerdem die Löcher, die bis zur Zeit t_0 thermisch aus den Haftstellen befreit wurden. Ist der Impuls zur Zeit $t = 2t_0$ noch nicht auf den Wert Null abgefallen, dann bleibt noch der Beitrag N_{t_0} , der zur Zeit $t = t_0$ in den Haftstellen befindlichen Löcher zu berücksichtigen. Da sich die Impulse für Zeiten $t \geq 2t_0$ durch eine Exponentialfunktion approximieren lassen, sitzen zur Zeit $t = 2t_0$ noch $N_{t_0} \exp\{-t_0/\tau\}$ Löcher in Oberflächenfallen fest. $I_{ph}(2t_0)$ ist dann gleich $e \mu E N_{t_0} (1 - \exp\{-t_0/\tau\})$ und die bezüglich N_{t_0} korrigierte Impulshöhe $I_{ph}(t_0)'$ ergibt sich zu

$$I_{ph}(t_0)' = I_{ph}(t_0) + I_{ph}(2t_0) / [1 - \exp\{-t_0/\tau\}].$$

$I_{ph}(t_0)'$ erfaßt näherungsweise die mit den relativ flachen Haftstellen wechselwirkenden Löcher; die in den tiefen Fallen des Oberflächenbereichs verschwundenen bleiben bei dem angewandten Meßverfahren unentdeckt, müssen aber ebenfalls berücksichtigt werden. Bezeichnet man mit N_0 die Gesamtzahl der im Oberflächenbereich erzeugten Defektelektronen, mit N_H die davon in tiefe Haftstellen eingefangenen und mit N_F die im Photostromimpuls nachweisbaren, dann ist $N_0 = N_H + N_F$. Greift man auf die bei der Diskussion der Feldstärkeabhängigkeit der Photoströme benutzte Modellvorstellung zurück, so lassen sich N_H und N_F darstellen durch $N_H = N_0^1 (1 - \exp\{-b/E\})$ und $N_F = N_0^1 \exp\{-b/E\} + N_0^2$, wobei N_0^2 die Zahl der außerhalb des Wirkungsbereichs der tiefen Fallen erzeugten Löcher bedeutet. $I_{ph}(t_0)'$ kann man auch schreiben als $I_{ph}(t_0)' = e \mu E N_0^2 + N_0^1 \exp\{-b/E\}$. Setzt man $W(E, T)$ als ortsunabhängig voraus, dann gilt $N_0^1 = K_1 W(E, T)$ und $N_0^2 = K_2 W(E, T)$. K_1 , K_2 sind die Zahlen der in den jeweiligen Gebieten durch Lichteinstrahlung geschaffenen CT-Komplexe. Für $W(E, T)$ ergibt sich damit

$$W(E, T) = I_{ph}(t_0)' [e E (K_2 + K_1 \exp\{-b/E\})]^{-1} \mu^{-1}.$$

Über die Temperaturabhängigkeit von b läßt sich keine analytische Angabe machen. Nimmt man b näherungsweise als temperaturunabhängig an, dann läßt sich die Temperaturabhängigkeit von W dem Verlauf von $I_{ph}(t_0)'/\mu(T)$ in Abb. 10 entnehmen.

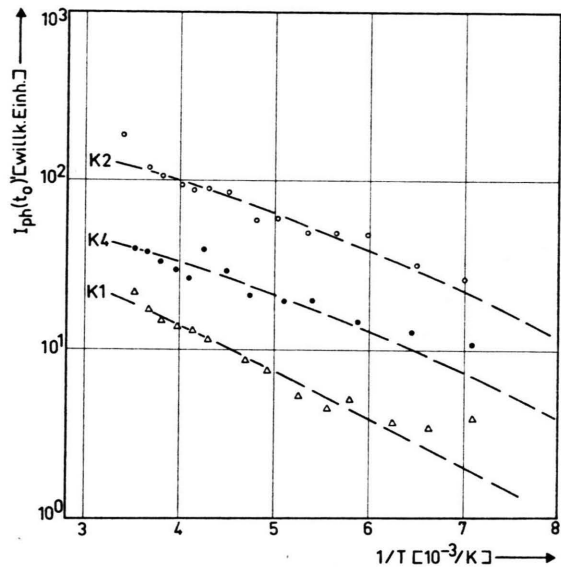


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung freier Defektelektronen. K1: $E = 3,4 \cdot 10^4$ V/cm, $\epsilon_r r_0 = 180$ Å; K2: $E = 7,4 \cdot 10^4$ V/cm, $\epsilon_r r_0 = 195$ Å; K4: $E = 6,4 \cdot 10^4$ V/cm, $\epsilon_r r_0 = 195$ Å.

Nach der Onsagerschen Theorie gilt für die Dissoziationswahrscheinlichkeit $W(E, T) = \exp\{-e^2/\epsilon_r k T r_0\} (1 - E e^3/2 k^2 T^2)$, ϵ_r = relative Dielektrizitätskonstante. Bei fehlendem äußeren Feld E hängt W allein von dem Verhältnis aus anfänglichem Paarabstand r_0 zwischen thermalisiertem Defektelektron und zugehörigem Dissoziationszentrum und einem kritischen Radius $e^2/(\epsilon_r k T)$ ab, der die Entfernung zwischen Defektelektron und ionisiertem Dissoziationszentrum darstellt, bei der die mittlere kinetische Energie gleich der Coulomb-Energie ist. Es wurde versucht, durch geeignete Wahl von $\epsilon_r r_0$ den Temperaturverlauf der Meßwerte in Abb. 10 mit dieser Beziehung zu beschreiben, indem der Term $e^3/2 \epsilon_r k^2 T^2$ auf den bei 321 K und Einstrahlung mit 337 nm gemessenen Wert $8,4 \cdot 10^{-5}$ cm/V bezogen wurde. Der Verlauf von $W(T)$ ist jeweils in willkürlichen Einheiten als unterbrochene Kurve ins Diagramm eingetragen. Oberhalb 160 K lassen sich die Meßwerte noch zufriedenstellend durch die Kurve beschreiben, zu tieferen Temperaturen hin ist die Dissoziationswahrscheinlichkeit allerdings

deutlich schwächer temperaturabhängig als $W(T)$ angibt, dies geht insbesondere aus dem an K1 bei 93 K erhaltenen Meßwert hervor (Abbildung 7). Nimmt man für ε_r den am Anthracen bestimmten Wert 3 an, so erhält man aus dem Verlauf von $W(T)$ die Werte $r_0 = 60 \text{ \AA}$ (K1) bzw. $r_0 = 65 \text{ \AA}$ (K2, K4). Dieses Resultat ist vergleichbar mit dem von Batt u. a.⁵ Sie verfolgten im Temperaturbereich von 152 K bis 298 K die Quantenausbeute für den Photostrom am Anthracen und erhielten bei Einstrahlung von Licht im Energiebereich zwischen 4,2 eV und 5,1 eV für den oberflächennahen Kristallbereich einen temperaturunabhängigen Wert von $r_0 \approx 80 \text{ \AA}$. Die ermittelten Werte für r_0 ergeben Dissoziationswahrscheinlichkeiten von 0,2 bei $E = 3,4 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ (K1), 0,32 bei $E = 6,4 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ (K4) und 0,36 bei $E = 7,4 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ (K2).

Defektelektronenbeweglichkeit in der Spaltebene

Gemessen wurden Richtungsabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit in der Kristalloberfläche. Bei der Ermittlung der Richtungsabhängigkeit verlief das elektrische Feld radial zwischen einer halbkreisförmigen inneren (Durchmesser 15 mm) und einer im Abstand von $200 \mu\text{m}$ konzentrisch dazu aufgedampften halbringförmigen äußeren Elektrode. Mittels vorgeschalteter Masken wurde durch den Kristallkörper hindurch die der Innenelektrode gegenüberliegende Kante der positiv gepolten äußeren Elektrode abschnittsweise belichtet. Die zeitliche Verschiebung des Transitknicks der erhaltenen Photostromimpulse lieferte die Werte für die Beweglichkeiten in den verschiedenen Richtungen; es ergab sich Isotropie der Beweglichkeit in der Spaltebene.

Entsprechend der geringen Längen der belichteten Elektrodenabschnitte und auf Grund des Feldverlaufs an den Elektroden waren die registrierten Photostromimpulse bereits bei Zimmertemperatur

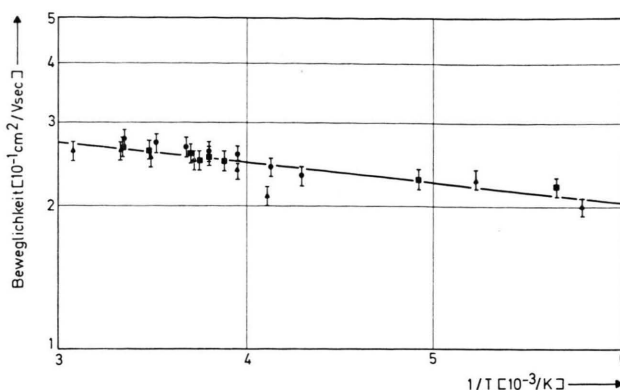


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit in der Spaltebene (unterschiedliche Zeichen kennzeichnen Meßwerte an verschiedenen Proben).

sehr klein. Der Temperaturverlauf der Beweglichkeit (Abb. 11) wurde deshalb an einer leicht geänderten Anordnung aufgenommen, die es erlaubte, die Kante der positiven Elektrode auf einer größeren Länge zu belichten. Im Gegensatz zu den Messungen in Sandwichanordnung senkrecht zur Spaltebene nimmt die Beweglichkeit im entsprechenden Temperaturbereich mit sinkender Temperatur hier nicht zu, sondern ab. Daraus läßt sich auf eine erhöhte Konzentration der sehr flachen, die Beweglichkeit meßbar beeinflussenden Haftstellen im Oberflächenbereich schließen. Aus der Steigung der eingezeichneten Geraden ergibt sich eine Haftstellentiefe von etwa 10^{-2} eV . Trotz Verminderung durch flache Haftstellen ist die Beweglichkeit der Defektelektronen in der Spaltebene bei Zimmertemperatur rund viermal so groß wie senkrecht dazu (vgl. Abbildung 1).

Herrn Prof. A. Schmillen danke ich für sein förderndes Interesse und wertvolle Diskussionsbeiträge. Finanziell wurde die Arbeit von der Deutschen Forschungsgemeinschaft wesentlich unterstützt, der ich ebenfalls an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

¹ W.-W. Falter, Z. Naturforsch. **30 a**, 1315 [1975].

² D. C. Hoestery u. G. M. Letson, J. Phys. Chem. Sol. **24**, 1609 [1963].

³ H. Fröhlich u. G. L. Sewell, Proc. Phys. Soc. **74**, 643 [1959].

⁴ R. H. Bube, Photoconductivity of Solids, J. Wiley, New York 1960.

⁵ R. H. Batt, Ch. Braun u. J. F. Hornig, J. Chem. Phys. **49**, 1967 [1968].