

Interner Bericht
DESY F41
HASYLAB 81/09
Oktober 1981

Eigentum der Property of	DESY	Bibliothek library
Zugang: Accessions:	20. OKT. 1981	
Leihfrist: Loan period:	7	Tag e days

Untersuchung der Photoleitfähigkeit
von Natrium-dotierten Xenon-Matrizen

von

Gerold Gründler

DESY behält sich alle Rechte für den Fall der Schutzrechtserteilung und für die wirtschaftliche Verwertung der in diesem Bericht enthaltenen Informationen vor.

DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in case of filing application for or grant of patents.

**"Die Verantwortung für den Inhalt dieses
Internen Berichtes liegt ausschließlich beim Verfasser"**

Untersuchung der Photoleitfähigkeit
von Natrium-dotierten Xenon-Matrizen

Experimentelle physikalische Diplomarbeit
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

von

Gerold Gründler

Hamburg 1981

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
1. Ziel des Versuchs (Einleitung)	3
2. Experimenteller Aufbau	7
2.1 Probenkammer und Vakuumsystem	7
2.2 Elektroden und elektrischer Meßkreis	11
2.3 Beleuchtung der Probe	15
3. Probenpräparation	16
3.1a) Na-Verdampfungssofen und Na-Aufdampfraten-Eichung	17
b) Xe-Gaseinlaßsystem und Xe-Aufdampfraten-Eichung	20
c) Das M/R-Verhältnis der Xe:Na-Proben	22
3.2 Herstellung der Xe:Na-Proben	23
4. Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse	25
4.1 Leitfähigkeit der Xe:Na-Proben	25
a) Raumladungen	28
b) Photo-Cluster-Bildung und/oder Traps	34
c) Dunkelstrom	38
4.2 Elektronenemission aus der Kathode	40
4.3 Die relative Position der Na3s -Niveaus und der Leitungsband- kante im Xenon-Kristall	45
a) Identifikation der Leitungsband-Kante in den Meßkurven des Photostroms	45
b) Vergleich mit Absorptionsmessungen und Rechnungen anderer Autoren	52
4.4 Leitungsmechanismus bei Anregung von Elektronen in Zustände unter dem Leitungsband	56
5. Zusammenfassung	67
Literaturverzeichnis	69

1. Ziel des Versuchs (Einleitung)

Unter dem Namen "Matrixisoliations-Spektroskopie" hat in den letzten zwei Jahrzehnten ein experimentelles Verfahren weite Verbreitung gefunden, bei dem Atome, Moleküle oder Mikrocluster in Molekülkristalle mit großer Bandlücke (z.B. festes SF₆ oder feste Edelgase) eingebaut werden. Meist geschieht das in der Weise, daß Matrixsubstanz und zu isolierende Substanz gleichzeitig in geeignetem Verhältnis auf ein gekühltes Substrat aufgedampft werden. Reaktive Zwischenprodukte chemischer Prozesse lassen sich auf diese Weise stabilisieren und spektroskopisch untersuchen. Außerdem hat man die Möglichkeit, bei tiefer Temperatur mit isolierten Atomen und Molekülen zu experimentieren. Einen guten Eindruck von den vielfältigen Anwendungen, die diese Methode mittlerweile gefunden hat, bieten die Konferenzberichte der Internationalen Treffen über Matrixisolation /1/.

Die Matritzen sind als Molekülkristalle durch van der Waals-Kräfte gebunden, chemisch weitgehend inert, und beeinflussen deshalb die Eigenschaften der isolierten Substanz nur wenig. Speziell die festen Edelgase stellen wegen ihres einfachen Kristallaufbaus, der schwachen Bindung zwischen den Atomen, und ihrer großen Bandlücke (zwischen 9.3eV(Xe) und 21.6eV(Ne) /2a/) hervorragende Matrixsubstanzen dar. Sie werden deshalb häufig verwendet, obwohl sie wegen ihrer niedrigen Sublimationstemperatur im Vakuum (zwischen 50K(Xe) und 7K(Ne) bei 10⁻⁸ Torr /2b/) nicht einfach zu handhaben sind und mit einem He-Kryostataten gekühlt werden müssen.

Selbst in festen Edelgasen ist allerdings die Wechselwirkung zwischen Matrix und isolierter Substanz und die daraus resultierende Änderung von Eigenschaften des Gastes i.a. nicht vernachlässigbar klein. Die Möglichkeiten der Matrixisoliations-Technik lassen sich deshalb nur dann voll ausschöpfen, wenn man über eine ausreichendgenaue Kenntnis dieser Wechselwirkung verfügt, um bei der Interpretation der Meßergebnisse zuverlässig zwischen Eigenschaften der untersuchten Substanz "an sich" und Wirkungen der Matrixumgebung unterscheiden zu können.

Die Atome der Alkalimetalle haben in der Gasphase aufgrund ihres einzelnen Valenzelektrons ein sehr einfaches, Wasserstoffähnliches Absorptionsspektrum. Sie stellen deshalb geeignete "Eichsubstanzen" dar, mit denen die Wechselwirkung zwischen dem isolierten Atom und der Matrix systematisch untersucht werden kann. Die hier gewonnenen Erfahrungen lassen sich dann zur Interpretation der Meß-

ergebnisse solcher Systeme verwenden, bei denender direkte Vergleich mit der Gasphase nicht möglich ist.

In den Rahmen der Bemühungen, die Wechselwirkung zwischen Gastatom und Matrixkristall zu verstehen, gehört auch das hier beschriebene Experiment zur Photoleitfähigkeit von Na-dotierten Xenon-Matritzen. Der Sinn dieses Versuchs wird deutlich, wenn man die Absorptionsspektren von nichtdotierten festen Edelgasen und von Edelgasatomen, die in Kristallen leichterer Edelgase isoliert sind, mit den Absorptionsspektren von Alkaliatomen in Edelgasmatrix vergleicht:

Die Absorptionsspektren der nicht dotierten festen Edelgase sind durch konvergierende Serien scharfer Linien an der Absorptionskante charakterisiert, die mit Ausnahme der ersten Linie sehr gut in der effektive-Masse-Näherung als Absorptionslinien von Wannier-Exzitonen beschrieben werden können /2a/ (siehe Abb. 1):

$$E_n = E_G - \left(\frac{1}{m_e^+} + \frac{1}{m_h^+} \right)^{-1} \cdot \frac{e^4}{(4\pi\epsilon)^2 \cdot 2n^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (1)$$

E_n ist die Energie des n-ten Exzitonenniveaus, E_G bezeichnet die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband, m_e⁺ und m_h⁺ sind die effektive Masse des Elektrons im Leitungsband und des Lochs im Valenzband (beide am Γ-Punkt der Brillouin-Zone des fcc-Kristalls), ε ist die Dielektrizitätskonstante des Kristalls.

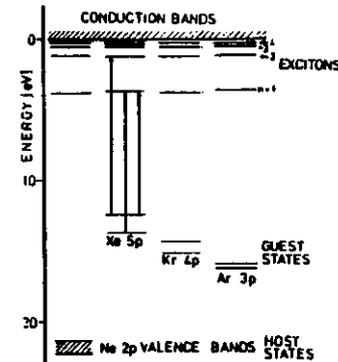


Abb. 1 : Exzitonenniveaus des Neon-Kristalls und Energieniveaus von Xe-, Kr-, und Ar-Gastatomen in Neon-Matrix. Die angeregten Zustände der Gastatome können als lokalisierte Wannier-Exzitonen des Wirtskristalls beschrieben werden. (Bild aus Ref. /63/).

Baut man nun Atome schwererer Edelgase in diesen Kristall ein und untersucht deren Absorption, findet man (wieder mit Ausnahme des Niveaus n=1) dasgleiche Spektrum wie beim undotierten Kristall, jedoch auf der Energieskala parallelverschoben /2a/ (siehe Abb.1). Das bedeutet, daß zur Beschreibung dieser Spektren ebenfalls die effektive-Masse-Näherung angemessen ist, in der die Energieniveaus eines Donators folgendermaßen angegeben werden /3/ :

$$E_n = E_0 - \frac{m_e^+ \cdot e^4}{(4\pi\epsilon)^2 \cdot 2h^2 \cdot n^2} \quad (2)$$

E_0 bedeutet hier den Abstand zwischen Donatoren-Grundzustand und Leitungsband des Wirtskristalls, m_e^+ ist die effektive Masse eines Elektrons im Leitungsband, und ϵ ist die Dielektrizitätskonstante des Wirts. Da die effektive Masse m_h^+ eines Lochs im flachen Valenzband der festen Edelgase sehr groß ist gegenüber der effektiven Elektronenmasse m_e^+ im Leitungsband, ist $(\frac{1}{m_e^+} + \frac{1}{m_h^+})^{-1} = m_e^+ / 2c$.

(2) unterscheidet sich deshalb von (1) praktisch nur durch die Differenz zwischen E_G und E_0 , d.h. die Serie der Niveaus E_n ist lediglich auf der Energieskala verschoben (vergl. Abb. 1). Die angeregten Zustände der dotierten Matrix werden deshalb auch als lokalisierte Wannierexzitonen bezeichnet /4/.

Werden Alkaliatome anstelle der Edelgas-Gastatome in eine Edelgasmatrix eingebaut, hat man es bei der Absorption von Photonen mit anderen Symmetrien der beteiligten Elektronenzustände zu tun:

Die Edelgasgastatome haben Valenzelektronen mit p-Symmetrie, das Leitungsband der Edelgasmatrix hat am Γ_6^+ -Punkt ("s-artige") Symmetrie /2c/. Elektrische Dipolanregungen von Valenzelektronen der Gastatome ins Leitungsband sind also erlaubt. Die Valenzelektronen der Alkaliatome haben dagegen wie die niedrigsten Leitungsbandzustände des Wirts s-Symmetrie. Dennoch lassen sich durch elektrische Dipolübergänge Exzitonen (sogenannte Exzitonen 2. Art) anregen /5/, die die gleichen Energieniveaus wie die Exzitonen 1. Art haben; lediglich das Niveau E_1 fehlt, und die Oszillatorstärke der höheren Anregungen ($n > 2$) ist kleiner.

Man könnte demnach erwarten, daß auch in den Absorptionsspektren isolierter Alkalimetalle exzitonische Rydberg-Serien auftreten, die zum Leitungsband des Wirts konvergieren. Das ist aber nicht der Fall:

In Abb.2 ist das Absorptionsspektrum von Natrium in Xenon-Matrix dargestellt /6/. Die untere Kurve zeigt die Absorption der bei 4K aufgedampften Probe; nach dem Tempern (=Erwärmen der Probe für einige Minuten auf etwa 40K) findet man das darüber eingezeichnete Absorptionsspektrum. Die breite Absorptionslinie bei 490 nm wird wegen ihrer ausgeprägten Abhängigkeit von der Konzentration der Na-Dotierung meist (mit Ausnahme von Ref./6/) Natrium-Dimeren zugeschrieben /7-9/. Die übrigen Absorptionslinien werden als zwei Triplets aufgefaßt, die dem durch Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespaltenen $3s \rightarrow 3p$ -Übergang des freien Na-Atoms (bei 589.0 nm und 589.6 nm /10/) entsprechen und von Na-Atomen in verschiedenen Einbauplätzen in der Xe-Matrix stammen /6-9,11,12/. Einer der Einbauplätze wird offenbar beim Umbau der Probe während des Temperns

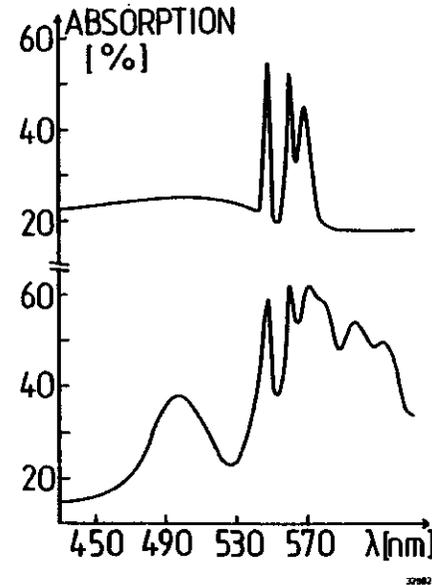


Abb.2 : Absorptionsspektrum von Na in Xenon-Matrix vor dem Tempern (untere Kurve) und nach dem Tempern (obere Kurve) des Kristalls (aus Ref. /6/).

bevorzugt. Abschnitt 4.3b enthält eine etwas genauere Diskussion dieser Spektren, die bisher nur teilweise verstanden werden.

Da das Spektrum keine Serie konvergierender Absorptionslinien aufweist, läßt sich die Position der Na-Donatorenniveaus relativ zu den Bandzuständen des Wirtskristalls nicht durch Absorptionsexperimente bestimmen. Man kann also kein Niveauschema aufstellen, wie es in Abb.1 für Edelgas-Gastatome in Edelgas-Matrix geschehen ist. Die Ermittlung der relativen Lage von Gast- und Wirts-Energieniveaus wäre aber ein wichtiger Schritt auf dem Weg zu einem vollständigen Verständnis des Systems Xe:Na. Das Ergebnis könnte z.B. nützlich sein zum Vergleich mit Clusterrechnungen für verschiedene Einbauplätze der Na-Atome in der Xenon-Matrix. (Solche Rechnungen liegen zur Zeit allerdings noch nicht vor). Außerdem wäre es wichtig zu wissen, warum das Absorptionsspektrum keine konvergierende Serie enthält.

Die Messung der Photoleitfähigkeit der Xe:Na-Proben kann die fehlende Information liefern: Ein signifikanter Anstieg der Leitfähigkeit ist zu erwarten, sobald die Energie der Photonen, mit denen die Probe bestrahlt wird, zur Anregung von Elektronen aus den lokalisierten Donatorenniveaus in die delokalisierten Leitungsbandzustände des Wirtskristalls ausreicht.

Diese Arbeit enthält den ersten Bericht über ein Photoleitungsexperiment an mit Metallatomen dotierten Edelgasmatritzen. (In der Literatur wird über einen Versuch berichtet, die Photoleitfähigkeit von Xenon-Matritzen zu messen, die mit Anilin-Verbindungen dotiert waren /13/.) Das System Na in Xenon-Matrix eignet sich besonders für diesen Versuch, weil die Leitungselektronen in Xenon eine höhere Beweglichkeit als in den andern festen Edelgasen haben /2d/. Außerdem wurden Absorption und Lumineszenz von Xe:Na-Matritzen mehrfach untersucht /6-9,11,12,14/, so daß Vergleiche zwischen den Ergebnissen der Photoleitungsversuche und diesen Resultaten möglich sind.

Der apparative Aufbau des Photoleitungsexperiments und die Präparation der Xe:Na-Proben werden in Kapitel 2 und 3 beschrieben. Im 4. Kapitel werden die Meßergebnisse vorgestellt und im Zusammenhang mit Messungen und Berechnungen anderer Autoren diskutiert. Das 5. Kapitel enthält eine kurze Zusammenfassung dieser Arbeit.

2. Experimenteller Aufbau

2.1 Probenkammer und Vakuumsystem

Probenkammer und Vakuumsystem wurden detailliert von Schröder /15/ beschrieben. Hier sollen deshalb nur die wichtigsten Teile der Apparatur dargestellt werden. Diese sind in Abb.3 zu erkennen:

Die Probenkammer besteht aus zwei koaxial übereinander angeordneten Edelstahlrohrstücken von 206 mm bzw. 154 mm Durchmesser, die über einen Zwischenring ultrahochvakuumdicht miteinander verschweißt sind. Im Hinblick auf spätere Experimente sind alle Flanschanschlüsse mit Conflat-Flanschen für den UHV-Betrieb ausgerüstet. Von der durch diese Technik gegebenen Möglichkeit, die Kammer auf mehrere hundert °C auszuheizen, habe ich allerdings keinen Gebrauch gemacht, so daß das beste erreichbare Vakuum bei etwa $5 \cdot 10^{-8}$ Torr lag. (Dies gilt bei Zimmertemperatur; bei Inbetriebnahme des He-Kryostaten, der als Kryopumpe wirkt, fällt der Druck in der Kammer noch einmal um eine Größenordnung.) Bepumpt wird die Kammer durch eine Turbomolekularpumpe (Leybold Heraeus Turbovac 120 CF) mit einer Öldrehschieberpumpe (Leybold-Heraeus trivac-D4A) als Vorpumpe. Parallel zur Turbomolekular-Pumpe arbeitet eine Ionen-Zerstäuberpumpe (Leybold-Heraeus IZ 120). Die Pumpen sind am Flansch (9) (Abb.3) angeschlossen und über den Kompensator (10) mit der Probenkammer verbunden. Die Pumpleistung reicht aus, um die Probenkammer

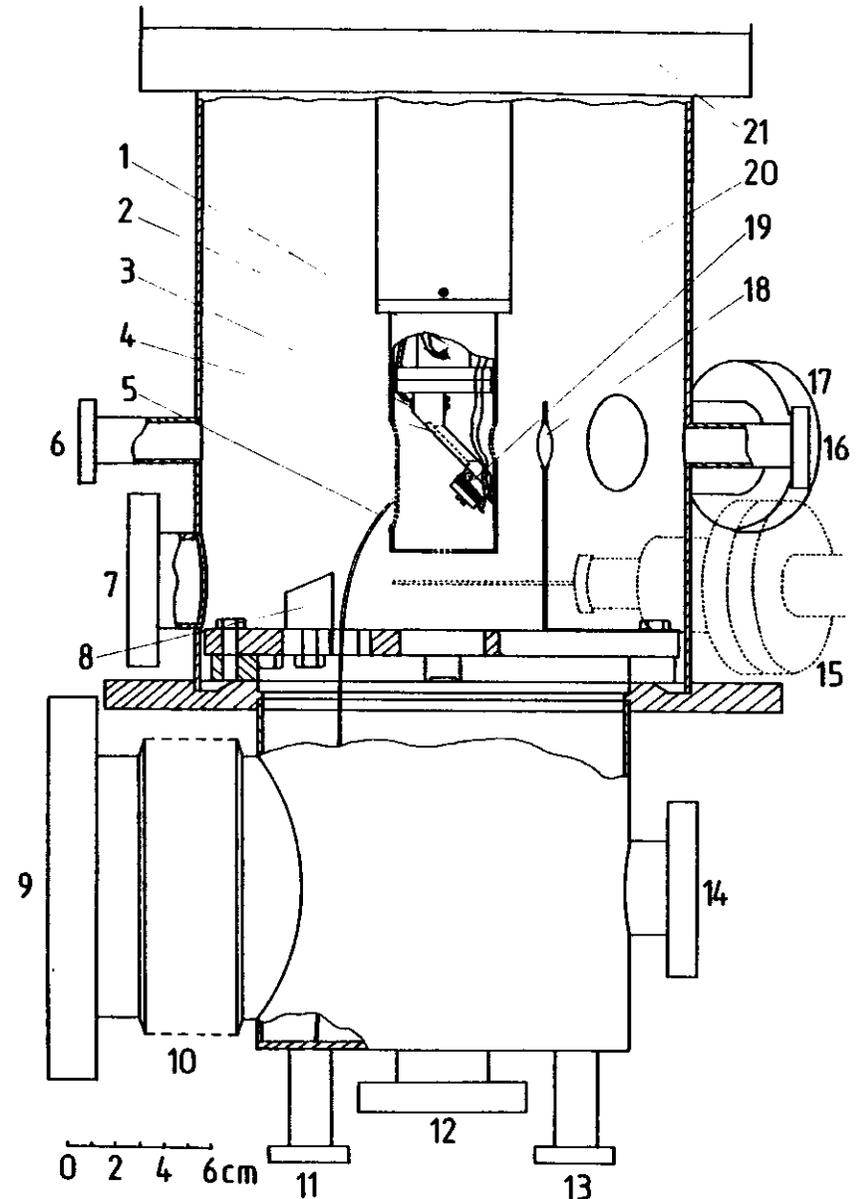


Abb.3: Einblick in die Probenkammer (Erläuterungen auf der nächsten Seite)

innerhalb von 12 Stunden von Atmosphärendruck auf $2 \cdot 10^{-7}$ Torr oder besser zu evakuieren. (Bei schlechterem Vakuum wurden keine Versuche gestartet.) Ein besseres Vakuum (bis $5 \cdot 10^{-8}$ Torr bei Zimmertemperatur) ist durch mehrtägiges Pumpen zu erreichen.

Über ein am Flansch (14) angebrachtes Ventil kann die Probenkammer mit Stickstoff "belüftet" werden, wenn sie für Arbeiten am Probenhalter (z.B. Auswechseln von verschmutzten Elektroden) kurzzeitig geöffnet werden muß. Die Verschmutzung der Kammer durch Luftfeuchtigkeit oder dergl., und damit der Zeitverlust beim anschließenden Evakuieren, läßt sich so verringern.

Gemessen wird der Druck im Bereich 10^{-1} Torr bis 10^{-3} Torr mit einem Wärmeleitungsmanometer am Flansch (13) und im Bereich $p < 10^{-3}$ Torr mit einem Ionisationsmanometer, das am Flansch (17) angebracht ist. Schließlich kann man noch anhand des Stroms, der durch die Ionen-Zerstäuberpumpe fließt, den Druck in der Kammer feststellen.

Der Deckel der Probenkammer, der auf den Flansch (21) aufgesetzt wird, trägt einen He-Durchflußkryostaten, dessen Kühlfinger senkrecht in die Kammer hineinragt. An seinem unteren Ende sitzt ein Kühlblock (1), mit dem wiederum der eigentliche Probenhalter wärmeleitend verbunden ist.

Der Probenhalter besteht aus Elektrolytkupfer und ist vergoldet, um Wärmestrahlung aus der Umgebung möglichst vollständig zu reflektieren. In seinem um 45° gegen die Vertikale geneigten Teil enthält er ein Bohrloch (14 mm vertikaler Durchmesser) und einen Rezeß (4), in den mithilfe einer Kupfermaske (nicht abgebildet) eine Saphirplatte (24 mm ϕ , 2 mm dick) gepreßt werden kann. Sie dient als Substrat für die Xe:Na-Probe.

Saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ist als Substrat besonders gut geeignet: Einerseits ist er bei tiefen Temperaturen ein sehr guter Wärmeleiter (bei Temperaturen unter 100K übertrifft er die Wärmeleitfähigkeit von Kupfer /16/). Andererseits ist er ein

hervorragender elektrischer Isolator mit einer Bandlücke von etwa 9.5eV /17/; Absorption und Photoleitung setzen mit dem ersten Exzitonenniveau bei 8.5eV /17/ ein, so daß der Saphir in den Photoleitungsversuchen an Xe:Na-Proben bei den hier verwendeten Photonenenergien zwischen 1.8eV \approx 700 nm und 4.8eV \approx 260 nm immer ein durchsichtiger Isolator bleibt.

Auf das untere Ende des Probenhalters ist ein Zylinder (19) aus Elektrolytkupfer geschraubt, in dem ein temperaturabhängiger Kohlewiderstand (Leybold-Heraeus Typ BB1115) eingebaut ist. Sein Widerstand wird während der Experimente mit einem Ohmmeter (Keithley 179 TRMS Digital Multimeter) ständig beobachtet. Man kann auf diese Weise die Temperatur des Probenhalters im Bereich um 10K auf 1K genau bestimmen und vor allem Temperaturschwankungen von mehr als 0.2K sofort erkennen und durch Nachregeln des He-Durchflusses durch den Kryostaten abstellen. Dies ist wichtig, weil die Photoleitungsversuche überaus empfindlich auf Temperaturschwankungen reagieren (siehe Abschnitt 3.2).

In seinem oberen Teil enthält der Probenhalter zehn Bohrlöcher von je 2 mm Durchmesser, durch die ein 0.5 mm starker, mit Keramikhülsen isolierter Tantal-Draht (3) geschlungen ist. Mit einem Strom von 3A betrieben dient er als Heizdraht, mit dem nach einem Versuch der Probenhalter relativ schnell (in etwa 2 Stunden) wieder auf Zimmertemperatur erwärmt werden kann.

Weil der Kohlewiderstand zur Temperaturmessung im Bereich über 100K ungeeignet ist, ist zusätzlich am Kühlblock des Kryostaten ein Eisen-Konstantan Thermoelement (2) angeschraubt, das für die Temperaturmessung von -160°C bis Zimmertemperatur geeignet ist und es ermöglicht, während des Aufheizens die Temperatur des Probenhalters zu beobachten.

Die Anschlußdrähte des Kohlewiderstands, des Thermoelements und der Heizung, sowie die Anschlußkabel der Elektroden (nicht eingezeichnet; siehe Abschnitt 2.2) sind am Kryostaten entlang bis zu drei Vakuum-Stromdurchführungen verlegt.

Der Probenhalter ist von einem vergoldeten Wärmeschutzschild (20) aus Kupfer umgeben, der Wärmestrahlung aus der Umgebung reflektieren soll. Er ist an drei Stellen durchbohrt, um die Probenpräparation und die Beleuchtung der Probe zu ermöglichen:

Xe-Gas wird aus einem Gaseinlaßsystem (siehe Abschnitt 3.1b) vom Flansch (11) aus durch ein Röhrchen (5) bis auf 3 cm an das Saphirfenster herangeführt.

Am Flansch (12) ist unter einem Ventil der Na-Verdampfungssofen (siehe Abschnitt 3.1a) angebracht. Die Öffnung im Boden des Wärmeschutzschildes ist gerade so dimensioniert, daß nur ein etwa 60 mm² großer Fleck in der Mitte der Probe dotiert wird und keine leitende Verbindung zwischen dem dotierten Probenteil und dem Probenhalter entstehen kann. Mit einer Blende, die an der Schiebedurchführung (15) befestigt ist, kann der Na-Atomstrahl unterbrochen werden.

Abb. 3 (vorige Seite): Einblick in die Probenkammer

Einbauten und Flanschanschlüsse:

- | | |
|----------------------------------|---------------------------------------|
| 1 Kühlblock des He-Kryostaten | 12 Anschluß Na-Verdampfungssofen |
| 2 Eisen-Konstantan Thermoelement | 13 Anschluß Wärmeleitungsmanometer |
| 3 Tantal-Heizdraht | 14 Anschluß Belüftungsventil |
| 4 Rezeß für Saphir-Fenster | 15 Schiebedurchführung mit Blende |
| 5 Xe- Gaseinlaßröhrchen | 16 Lichteintrittsfenster |
| 6,7 Anschluß Fensterflansche | 17 Anschluß Ionisationsmanometer |
| 8 22.5 ^o -Spiegel | 18 Suprasilline |
| 9 Anschluß Pumpen | 19 Temperaturmeßzelle |
| 10 Kompensator | 20 Wärmeschutzschild |
| 11 Anschluß Xe-Gaseinlaßsystem | 21 Anschluß Kryostat mit Probenhalter |

Die dritte Öffnung im Wärmeschutzschild ist für die Beleuchtung der Probe notwendig: Monochromatisches Licht (siehe Abschnitt 2.3) tritt durch ein Quarzglasfenster am Flansch (16) ein und wird dann mithilfe einer Suprasillinse (18) (Brennweite 25 mm) durch die Bohrung im Probenhalter und durch den Saphir, also "von hinten", auf die Probe gelenkt.

Das gegenüberliegende Quarzglasfenster am Flansch (6) dient bei Absorptionsmessungen als Lichtaustrittsfenster; für Photoleitungsexperimente hat es keine Bedeutung.

Schließlich befindet sich am Flansch (7) noch ein weiteres Fenster. Ein Lichtstrahl, der hier horizontal in die Kammer tritt, wird durch die verspiegelte, um 22.5° gegen die Horizontale geneigte Fläche des Prismas (8) senkrecht auf das Probenfenster gelenkt. Diese Einrichtung wird für die Aufdampfplatten-Eichungen von Natrium (siehe Abschnitt 3.1a) und Xe (siehe Abschnitt 3.1b) benutzt.

2.2 Elektroden und elektrischer Meßkreis

Die Form der Elektroden, mit denen der elektrische Kontakt zwischen dem äußeren Meßkreis und der Xe:Na-Probe hergestellt werden soll, ähnelt derjenigen, die von Asaf und Steinberger bei Photoleitungsmessungen an undotiertem festen Xenon verwendet wurde /18/: Die Elektroden greifen wie zwei Käme ineinander (Abb. 4); dadurch erhält man auf kleiner Fläche einen langen Spalt zwischen den Elektroden. Hergestellt werden sie auf folgende Weise:

Zunächst wird die Saphirplatte mit Königswasser von den Resten alter Elektroden befreit und anschließend in Freon gewaschen. Dann wird die ganze Fläche des Saphirs mit einer 500 \AA dicken Goldschicht bedampft, auf die mit Leitsilber ("Auromal", Dürrwächter-Doduco-KG) zwei Goldfäden (0.1 mm stark, einige cm lang) geklebt werden. Etwa einen Tag dauert es, bis das Lösungsmittel des Leitsilbers verdunstet ist. Wichtig ist, daß in diesem Stadium die Oberfläche des Saphirs noch vollständig durch die Goldschicht abgedeckt bleibt, weil Teile des Lösungsmittels sonst bis auf die freie Saphirfläche kriechen und die Isolation zwischen den Elektroden erheblich verschlechtern. Der letzte Arbeitsschritt unmittelbar vor dem Einbau der Elektroden in den Probenhalter ist dann die Herstellung des Elektrodenspalts, der mit einem scharf angespitzten, jedoch relativ weichen Holzspan in die Goldfläche geritzt wird. Das Gold blättert dabei an der geritzten Stelle schuppenartig vom Saphir ab und hinterläßt eine einwandfrei saubere Saphir-Oberfläche. Natürlich ist die Spaltbreite bei diesem Herstellungsverfahren nicht überall völlig gleich, außerdem entstehen auch spitze Kanten und Kerben an den Rändern der Elektroden, die dann zu Inhomogenitäten im elektrischen Feld führen.

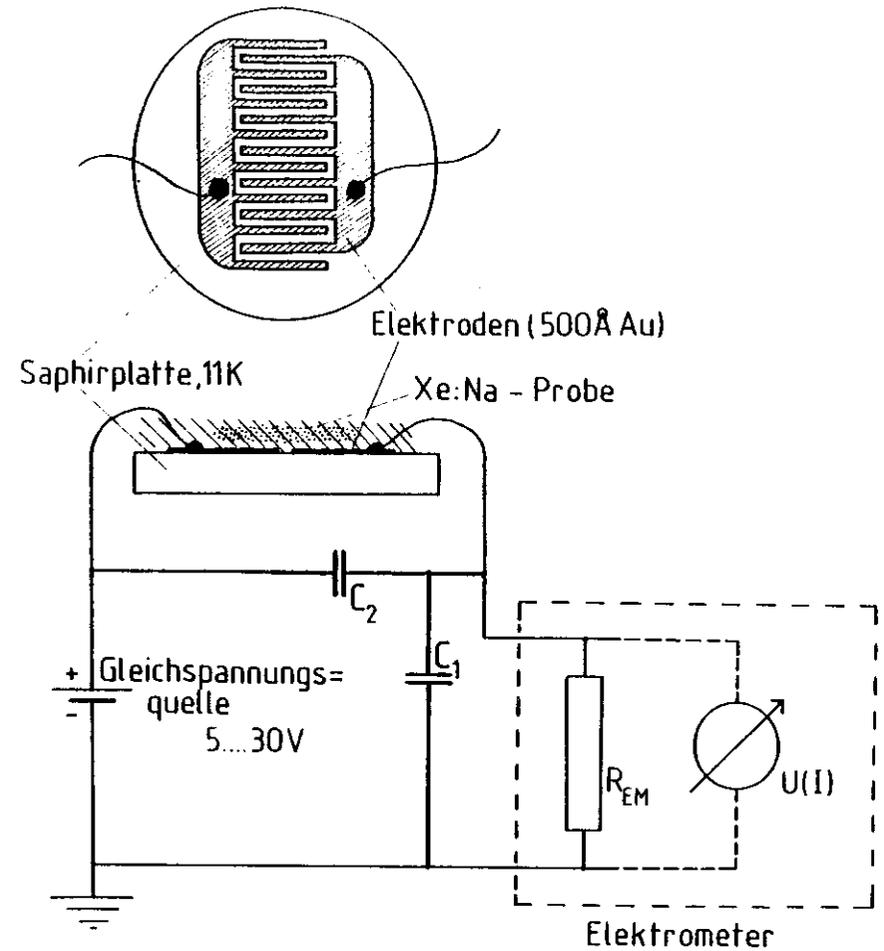


Abb.4: Schematische Darstellung der Elektrodenform und des elektrischen Meßkreises. Das Elektrometer mißt den Spannungsabfall $U(I)$ über seinen Eingangswiderstand R_{EM} . Die Kapazitäten C_1 und C_2 sind als Ersatzschaltbilder zu verstehen.

Im Durchschnitt ist der Elektroden spalt 0.13 mm breit. Nur über einem Teil der Elektrodenfläche wird die Probe mit Natrium dotiert, und wiederum nur ein Teil davon wird im Photoleitungsexperiment beleuchtet. Die Länge des Elektroden spalts unter dem sowohl dotierten als auch beleuchteten Proben teil beträgt im Durchschnitt etwa 15 cm.

Das Ritzverfahren zur Elektrodenherstellung funktioniert umso besser, je dünner die Gold-Aufdampfschicht gewählt wird. Andererseits soll sie aber mindestens so dick sein, daß die Golddecke überall geschlossen ist und einen elektrischen Wider-

stand hat, der nur sehr klein gegen den Widerstand der Probe ist. Eine Schichtdicke von 500 \AA ist ein guter Kompromiß: Ihr spezifischer Widerstand ist $6 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm} / 19$, so daß der Widerstand zwischen einem beliebigen Punkt der Elektrode und dem Abgriff durch den Leitungsdraht (vergl. Abb.4) nie größer als 10Ω ist gegenüber einem Probenwiderstand von mehr als $10^{14} \Omega$ (siehe Abschnitt 4.1). Der Widerstand des Elektrodenspalts selbst (d.h. der freien Saphirfläche in diesem Bereich) ist größer als $10^{16} \Omega$.

Die auf die Elektroden geklebten, einige cm langen Goldfäden werden dann an die Verbindungsleitungen gelötet, die vom Probenhalter zur Vakuumdurchführung laufen. Auch die weiteren Teile des Stromkreises sind in Abb.4 schematisch dargestellt:

Zur Spannungsversorgung dient ein Gleichspannungsnetzgerät (Oltronix C28-10R). Die Spannung kann stufenlos von 0V bis 30V variiert werden.

Gemessen wird der Strom mit einem Elektrometer (Keithley 610C). Das Gerät verstärkt und mißt den Spannungsabfall des Stroms über seinen Eingangswiderstand R_{EM} . (Das Gerät wird hier ausschließlich im "normal mode" betrieben.) Der Eingangswiderstand kann schrittweise jeweils um den Faktor 10 verändert werden. Im feinsten Meßbereich arbeitet das Elektrometer mit einem Eingangswiderstand von $10^{11} \Omega$.

Schließlich sind noch zwei Kapazitäten C_1 und C_2 in Abb.4 eingetragen. Sie sind als Ersatzschaltbild für die Kapazitäten zu verstehen, die die Verbindungslleitung von der Probe zum Elektrometer gegen Masse (C_1) bzw. gegen die Leitung von der Spannungsquelle zur Probe (C_2) hat. Diese Kapazitäten bestimmen das Einschwingverhalten des Stromkreises und damit der Anzeige des Elektrometers bei einer Änderung des Probenwiderstands z.B. durch veränderte Beleuchtung. Tritt diese Änderung zur Zeit $t=0$ ein, dann ist die Spannung $U_{EM}(t)$, die zur Zeit t über den Eingangswiderstand R_{EM} des Elektrometers abfällt, durch

$$U_{EM}(t) = U_{Quelle} \cdot \frac{R_{EM}}{R_{Probe} + R_{EM}} + \text{const.} \cdot \exp\left(-\frac{\frac{1}{R_{Probe}} + \frac{1}{R_{EM}}}{C_1 + C_2} \cdot t\right)$$

gegeben (die Induktivitäten des Stromkreises sind dabei vernachlässigt). Weil es erstrebenswert ist schnell zu messen, vor allem um Aufladungen der Probe zu vermeiden, muß man also versuchen, die Kapazitäten $C_1 + C_2$ nach Möglichkeit zu verkleinern. Während die Verbindungsleitung von der Spannungsquelle zur Probe in vielen Windungen durch die Probenkammer und dann noch mehrfach um den Kühlblock des He-Kryostaten geschlungen ist, um ein Aufheizen der Elektroden zu vermeiden, ist deshalb die Leitung zwischen Probe und Elektrometer auf dem kürzesten Weg (etwa 60 cm) von der Probe zur Vakuumdurchführung verlegt. Zur Verhinderung größeren Wärmetransports besteht sie dafür aus einem Nickelindraht

von nur 0.05 mm Durchmesser (elektrischer Widerstand des Drahts: etwa 100Ω). Von der Vakuumdurchführung ist das Elektrometer noch einmal 20 cm entfernt. Schätzt man die Kapazität der insgesamt 80 cm langen Leitung durch den Vergleich mit einem gleich langen Koaxialkabel (Innenradius 0.3 mm, Außenradius 3 mm) ab, findet man $C_1 \approx 2 \cdot 10^{-11} \text{ F}$.

Die Kapazität C_2 ist weniger leicht abzuschätzen. Die Zeitkonstante läßt sich aber experimentell feststellen, indem anstelle der Probe ein $10^{14} \Omega$ -Widerstand (Victoreen RX) in den Stromkreis eingebaut und der Einschwingvorgang gemessen wird. Die experimentell bestimmte Zeitkonstante ist

$$\left(\frac{\frac{1}{R_{Probe}} + \frac{1}{R_{EM}}}{C_1 + C_2}\right)^{-1} = \left(\frac{10^{-14} \Omega^{-1} + 10^{-11} \Omega^{-1}}{C_1 + C_2}\right)^{-1} = 5.9s \pm 0.6s \approx 6s$$

$$\rightarrow C_1 + C_2 \approx 6 \cdot 10^{-11} \text{ F}$$

Da man fünf Zeitkonstanten abwarten muß, bis der Strom nur noch um weniger als 1% von seinem Grenzwert (für $t \rightarrow \infty$) abweicht, dauert es also nach jeder neuen Einstellung des Monochromators oder der Spannung etwa 1/2 Minute, bis das Elektrometer sich auf den neuen Meßwert eingependelt hat.

Dies gilt allerdings nur im empfindlichsten Meßbereich des Elektrometers. Bei hohen Photonenenergien reichte in den Photoleitungs-messungen an Xe:Na-Proben manchmal ein größerer Meßbereich, d.h. ein kleinerer Widerstand R_{EM} aus (siehe Abschnitt 4.1), was zu einer entsprechend kleineren Zeitkonstante führt. Bei diesen Messungen erweist es sich auch als äußerst vorteilhaft, die Zeitkonstante und das Einschwingverhalten des Stromkreises genau zu kennen: Nur dann kann man nämlich Stromänderungen durch Veränderungen an der Probe (z.B. durch Aufladungen, siehe Abschnitt 4.1a) einigermaßen zuverlässig von den normalen Einschwingvorgängen unterscheiden.

An den Ausgang des Elektrometers ist ein Zeitschreiber angeschlossen, auf dem das Einschwingen des Stroms gut zu beobachten ist. Man kann mithilfe der Zeitschreiberaufzeichnung auch leicht den gesuchten Meßwert graphisch aus kleineren Störungen herausmitteln, die aufgrund der Vibration der Probenkammer durch die angeschlossenen Pumpen und dergl. immer vorhanden sind.

2.3 Beleuchtung der Probe

Als Lichtquelle dient eine 450 W Xe-Bogenlampe (Osram XBO 450 W/2 ; Oriol). Ihr Licht wird durch einen Kondensator im Lampengehäuse und eine Suprasilline (Brennweite 200 mm) auf den Eintrittsspalt eines Monochromators (Bausch & Lomb 33-86-07, 1200 Gitterstriche pro mm) fokussiert. Hinter dem Austrittsspalt des Monochromators kann ein Farbglasfilter, der Licht mit $\lambda \leq 380$ nm absorbiert (Spindler & Hoyer GG 385) bei Bedarf in den Strahlengang geschoben werden, um Licht zweiter Ordnung auszublenden. Ein System von drei Suprasillinen, das in einer Holzkiste untergebracht ist, leitet den Lichtstrahl dann durch das Lichteintrittsfenster (Nr. 16 in Abb.3) in die Probenkammer.

Mit einer anstelle der Xe-Bogenlampe eingebauten Quecksilber-Spektrallampe (Osram Hg 030246 ; Spindler & Hoyer), deren Spektrum mit einem Photomultiplier durch das Lichtaustrittsfenster der Probenkammer (Nr.6 in Abb.3) beobachtet wird, läßt sich die Wellenlängenskala und Auflösung des Monochromators eichen. Durch Vergleich mit dem tabellierten Quecksilberspektrum /20/ stellt sich heraus, daß die auf dem Monochromator angegebene Wellenlängenskala um 9 nm gegen die tatsächlichen Werte verschoben ist. Dies ist der Grund für die merkwürdige Platzierung der Meßpunkte bei 266, 271, 276, ... nm (siehe Abschnitt 4.1). Bei der durchwegs verwendeten Breite der Monochromatorspalte von 0,6 mm hat das transmittierte Licht im ganzen genutzten Spektralbereich (260 nm bis 700 nm) eine Halbwertsbreite von 5 nm.

Die maximale Abweichung vom Sollwert der Monochromatoreinstellung (der Monochromator wird von Hand bedient) beträgt 1 nm.

Photonenfluß und Normierungsverfahren:

Die spektrale Verteilung des Photonенflusses muß für die Auswertung der Photostrommessungen absolut, d.h. unabhängig von der spektralen Empfindlichkeit des Detektors, bekannt sein. Nur thermische Detektoren sind für diese Eichmessung geeignet, weil sie vom Infraroten bis ins UV-Gebiet ein konstantes Ansprechverhalten haben /21/. Abb. 5 zeigt das Ergebnis der Photonенfluß-Messung mit einer Temperaturmeßzelle (Thermopile Typ CI KB, Sensors inc.), die anstelle des Probenhalters im Fokus der Linse (18)(Abb.3) hing. Eine relative Einheit entspricht $2,5 \cdot 10^{15}$ Photonen sec^{-1} . Im Bereich $\lambda \geq 391$ nm ist der Farbglasfilter in den Strahlengang geschoben, daher stammt der Sprung im Spektrum. Im Gegensatz zu dieser Messung befindet sich bei den Photoleitungsversuchen zusätzlich der Saphir mit den Elektroden im Weg des Lichts zur Probe, wodurch noch einmal die Hälfte der Photonen verloren gehen dürfte. Der Photonенfluß, der die Probe erreicht, ist

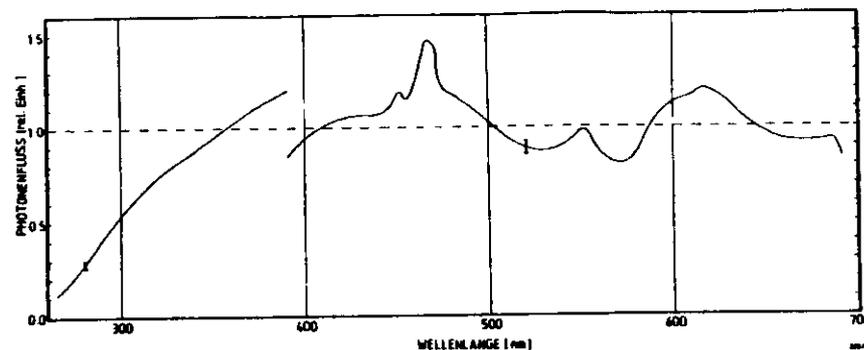


Abb.5: Photonенflußspektrum

Bei einem Photonенfluß von 1 rel.Einh. erreichen etwa 10^{15} Photonen sec^{-1} die Probe. Die Fehlerbalken beziehen sich nur auf den relativen Photonенfluß verschiedener Wellenlängen.

also durch Abb.5 mit 1 rel.Einh. = 1.0 bis 1.5 mal 10^{15} Photonen sec^{-1} gegeben. Für die Normierung des Photostroms ist allerdings nur der zuverlässiger bekannte relative Photonенfluß verschiedener Wellenlängen wichtig. Nur auf diese relative Genauigkeit beziehen sich die Fehlerbalken in Abb.5.

Durch Multiplikation mit dem Faktor $\left(\frac{\text{Photonенfluß}}{1 \text{ rel.Einh.}} \right)^{-1}$ wird der Photostrom auf den Photonенfluß normiert.

Abgesehen von einem 15 nm breiten Intervall um 465 nm unterscheiden sich die normierten Photostromwerte im Gebiet $\lambda \geq 325$ nm dann um nicht mehr als höchstens 20 % von den Meßwerten.

3. Probenpräparation

Die Xe:Na-Proben, deren Photoleitfähigkeit untersucht werden soll, werden durch gleichzeitiges Aufdampfen von Xe- und Na-Atomen auf die gekühlte Saphirplatte des Probenhalters hergestellt. Das Verhältnis der Aufdampfraten von Xe und Na bestimmt die Konzentration der Na-Dotierung in der Xe-Matrix. Weil die Na-Konzentration ein sehr wichtiger Parameter der Probenpräparation ist, werden im Abschnitt 3.1 außer dem Xe-Gaseinlaßsystem und dem Na-Verdampfungssofen auch die Methoden zur Bestimmung der Aufdampfraten ausführlich beschrieben. Der darauf folgende Abschnitt 3.2 enthält eine detaillierte Darstellung des Verfahrens zur Präparation von Xe:Na-Proben.

3.1a Na-Verdampfungsöfen und Na-Aufdampfplatten-Eichung

Der Na-Verdampfungsöfen ist unter einem Durchgangsventil (Varian 951-5052) am Flansch 12 (Abb.3) angebracht. Er besteht aus einem Edelstahl-Rohrstück von 75 mm Höhe und 38 mm Durchmesser. Der untere, mit Na befüllte Teil des Rohrs ist 45 mm über dem Boden durch einen Satz von drei Lochblenden abgeschlossen, die zur Kollimation des Na-Dampfstrahls dienen. Beheizt wird der Ofen elektrisch durch einen 1 mm dicken Konstantan-Heizdraht, der außen um den unteren Teil des Ofens gelegt und zur elektrischen Isolation in einen hochwärmefesten Kitt (Thermoguß 2000 ; Klebchemie M.G.Becker) eingebettet ist. Zusätzlich ist am Boden des Ofens ein Eisen-Konstantan-Thermoelement zur Temperatur-Messung befestigt.

Zwischen dem Blendsatz und dem Durchgangsventil zur Probenkammer ist seitlich ein weiterer Flansch angeschweißt, an dem ein UHV-taugliches Ventil angegeschlossen ist. Wenn die Probenkammer geöffnet werden muß, um beispielsweise neue Elektroden in den Probenhalter einzubauen, kann der Ofen durch Schließen des Durchgangsventils vakuummäßig von der Kammer abgekoppelt und über dies zweite Ventil separat bepumpt werden. Dies geschieht mit einer Öl-Drehschieberpumpe (Pfeiffer DUO 004). Der Druck in der Ofen-Pumpleitung wird mit einem Wärmeleitungsmanometer festgestellt: Er ist immer kleiner als 10^{-2} Torr. Dies Vakuum reicht aus, um die Oxidation des Natriums durch Luft weitgehend zu verhindern. Dank dieser Einrichtung ist das zeitaufwendige Befüllen des Ofens nur nach jeweils 10 bis 15 Versuchen notwendig.

Das verwendete Natrium (Fa. Merck) enthält nach Herstellerangabe folgende Verunreinigungen:

Calcium:	maximal	0.05 %
Kalium:	"	0.01 %
Schwermetalle:	"	0.002 %
Eisen:	"	0.001 %
Chlorid:	"	0.002 %
Sulphat:	"	0.002 %
Phosphat:	"	0.001 %
Gesamtstickstoff:	"	0.0005 %

Zum Befüllen des Ofens wird aus einer Na-Stange ein etwa 2 cm^2 großer Würfel herausgeschält, dessen zunächst metallisch glänzende Oberfläche an der Luft sofort unter Bildung von NaOH und Na_2CO_3 /22/ anläuft. 20 Minuten dauert es, bis der frisch befüllte Ofen an die Probenkammer angeflanscht und abgepumpt ist. Der Vergleich mit einem gleich lang der Luft ausgesetzten Stück Na zeigt, daß die oxidierte Schicht, die sich in dieser Zeit auf der Oberfläche des Natrium-Würfels

ausbildet, nicht dicker als maximal 0.2 mm ist, also ein Volumen von höchstens $6 \cdot 1.3 \text{ cm}^2 \cdot 0.02 \text{ cm} = 0.16 \text{ cm}^3$ hat. Die Liste der Verunreinigungen muß also durch

NaOH und Na_2CO_3 : maximal 8 %

ergänzt werden. Schließlich ist auch noch mit Verunreinigungen durch die Restgase in der Probenkammer (z.B. Ölmoleküle aus der Drehschieber-Vorpumpe) zu rechnen.

Die Aufdampfrate von Natrium auf die Probenfläche als Funktion der Ofentemperatur wird durch die Messung der Absorption einer reinen Natrium-Schicht, die auf das Saphirfenster des Probenhalters aufgedampft wird, geeicht. Der Probenhalter ist in dieser Eichmessung wie bei den späteren Versuchen mit Xe:Na-Proben auf 11K gekühlt, weil der Haftkoeffizient von Na-Atomen auf der Probenfläche stark temperaturabhängig ist. Wenn die Na-Schicht mit der Rate \dot{d}_{Na} anwächst, sinkt die Intensität des transmittierten Lichts entsprechend /23/

$$I(t+t_0) = I(t_0) \cdot \exp\left(-\frac{4\pi k}{\lambda_V} \cdot \dot{d}_{\text{Na}} \cdot t\right)$$

Bei der hier verwendeten Lichtwellenlänge im Vakuum $\lambda_V = 365 \text{ nm}$ ist der Absorptionskoeffizient $k = 1.44$ /23/. Da der Brechungsindex von Natrium bei dieser Wellenlänge klein ist ($n = 0.042$ /23/), würde der mit einem Winkel von 45° auf die Probe fallende Lichtstrahl (vergl. Abb.3) total reflektiert werden. Deshalb sind in der Eichmessung auf der Oberseite des 45° -Probenhalters zwei Spiegel angebracht, die den Lichtstrahl so umlenken, daß er senkrecht durch die Saphirplatte und die Na-Schicht tritt und dann vom 22.5° -Spiegel (Nr.8 in Abb.3) zum Fenster (7) reflektiert wird. Hinter diesem Fenster befindet sich ein Photomultiplier, dessen Strom verstärkt und mit einem Zeitschreiber aufgezeichnet wird.

Bei verschiedenen Ofentemperaturen wurde auf diese Weise das Fallen der transmittierten Lichtintensität zwischen 2 und 15 Minuten lang beobachtet und die Aufdampfrate \dot{d}_{Na} als Funktion der Ofentemperatur bestimmt. Das Ergebnis ist in Abb. 6 eingetragen. Die Meßpunkte sind nummeriert in der Reihenfolge, in der sie gewonnen wurden. Dies ist wichtig für das Verständnis der Diskrepanz zwischen den Meßpunkten und der eingezeichneten theoretischen Kurve: Theoretisch ist die Aufdampfrate gegeben durch /24/

$$\dot{d}_{\text{Na}} = C \cdot \frac{p(T)}{\sqrt{T}}$$

wobei die Konstante C nur von der Geometrie der Ofenöffnung und des Weges vom Ofen zur Probe, sowie von dem zu verdampfenden Material und seinem Haftkoeffizienten auf der Probenfläche abhängt. Die Dampfdruckkurve $p(T)$ von Natrium über flüssigem Natrium als Funktion der absoluten Temperatur T läßt sich aus tabellierten Werten /25/ konstruieren. Die Konstante C muß empirisch bestimmt werden.

Die Meßwerte steigen mit der Temperatur steiler an als die theoretische Kurve.

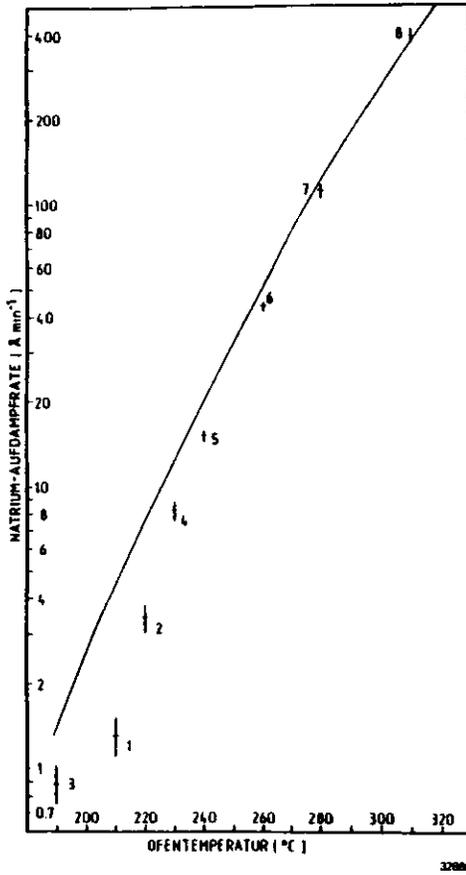


Abb. 6 :
Natrium-Aufdampfraten-Eichung.
Die Zahlen an den Meßpunkten
geben die Reihenfolge an, in
der die Werte gewonnen wurden.
Die systematische Abweichung
der ersten Meßwerte von der
Theoretischen Kurve wird im
Text erklärt.

Dies liegt daran, daß die optischen Konstanten dünner Schichten erst ab einer Schichtdicke von einigen hundert Å denen der Festkörper entsprechen. Erst beim Meßpunkt Nr.6 war hier eine Schichtdicke von 500 Å erreicht, so daß nur die letzten drei Meßpunkte sinnvoll ausgewertet werden konnten und zur Bestimmung der Konstanten C benutzt wurden. Der Einfluß der Schichtdicke zeigt sich deutlich darin, daß der Meßpunkt 3 trotz kleinerer Aufdampftrate näher an der theoretischen Kurve liegt als die Punkte 1 und 2. Es war nicht möglich, nach Aufnahme des

8. Meßpunktes noch einmal bei tieferen Temperaturen die Aufdampfraten zuverlässiger zu messen, weil hier bereits eine Schichtdicke von etwa 1500 Å erreicht und die Intensität des durch die Na-Schicht transmittierten Lichts nur noch sehr klein gegen den Streulichtuntergrund war.

Mit einer Lichtwellenlänge unter der Plasmawellenlänge von Natrium ($\lambda_p = 210\text{nm} / 26\%$) könnten bei erheblich kleinerem Absorptionskoeffizienten über einen viel größeren Schichtdickenbereich Messungen durchgeführt werden. Dafür ist allerdings weder die Xe-Bogenlampe, noch das Lichtaustrittsfenster (Jenaer Glas) am Flansch 7 (Abb.3), noch der verwendete Photomultiplier geeignet. Es würde sich nicht lohnen, die Apparatur für die Eichmessung umzubauen, um eine größere Genauigkeit zu erzielen. Denn

1. sind bei der Einstellung der Ofentemperatur Abweichungen von bis zu 1 Grad vom Sollwert unvermeidlich; das führt zu einer Unsicherheit bei der Aufdampftrate

von 5 %.

2. könnte der Haftkoeffizient von Na auf Xe von dem von Na auf Na verschieden sein (siehe Abschnitt 3.1c).

3. werden evtl. Na-Atome beim gleichzeitigen Aufdampfen von Xe und Na vom Xe-Gasstrahl gestreut.

4. wird die Xe-Aufdampftrate nur mit einer Genauigkeit von 20 % bestimmt (siehe Abschnitt 3.1b), und es wäre sinnlos, die Na-Aufdampftrate wesentlich genauer zu messen.

Die Na-Dotierung der Xe:Na-Proben wird immer (auch bei niedriger Ofentemperatur) mithilfe der in Abb.6 eingezeichneten Kurve bestimmt, die an die Meßpunkte bei hoher Ofentemperatur angepaßt ist. Man muß mit einer Ungenauigkeit des Verfahrens von 20 % rechnen.

3.1b Xe-Gaseinlaßsystem und Xe-Aufdampfrateneichung

Das in einer Gasflasche gelieferte Xenon (Fa. l'Air Liquide) hat nach Angabe des Herstellers einen Reinheitsgrad von mehr als 99.99 %. Die Verunreinigungen durch H₂O und O₂ betragen jeweils weniger als 5·10⁻⁴ Vol.%. Durch einen Druckminderer (l'Air Liquide DIP 1/5) wird das Gas auf 800 Torr entspannt und zu einem Dosierventil (Granville-Phillips Co.) geleitet, das am Flansch 11 (Abb.3) angebracht ist. Durch das Röhrchen 5 (Abb.3) gelangt es bis zum Probenhalter, wo es aus 3 cm Abstand auf die Saphirplatte gesprüht wird.

Der Druck in der Verbindungsleitung vom Druckminderer zum Dosierventil kann mit einem Wärmeleitungsmanometer im Bereich 10⁻¹ Torr bis 10⁻³ Torr und mit einem Feinmeßmanometer im Bereich 1 Torr bis 1500 Torr kontrolliert werden. Bevor man diese Leitung mit Xe beflutet, wird sie über ein Ventil auf 10⁻³ Torr evakuiert. Das geschieht mit der gleichen Öl-Drehachsbepumpe (Pfeiffer DUO 004), die auch zum separaten Bepumpen des Natrium-Ofens benutzt wird.

Die Verunreinigung des Xe durch O₂ ist besonders unangenehm, weil O₂ im Xe-Kristall tiefe Traps bildet und die Leitfähigkeit der Probe erheblich vermindert /2d/. Für eine einfache Abschätzung kann man davon ausgehen, daß das Restgas in der Verbindungsleitung zu 20 % aus O₂ besteht, d.h. der O₂-Partialdruck beträgt 2·10⁻⁴ Torr. Wird die Leitung dann zur Matrixpräparation mit Xe auf 800 Torr geflutet, führt der O₂-Rest zu einer Verunreinigung des Xenons von 2.5·10⁻⁵ Mol-%. Diese Verunreinigung ist klein gegen den ohnehin im Xe vorhandenen Sauerstoff-Anteil.

Die Aufdampftrate von Xenon wird als Funktion der Dosierventil-Einstellung mit

einer Interferenzmethode geeicht[†]:

Während eine reine Xe-Schicht bei einer bestimmten Einstellung des Dosierventils auf dem gekühlten (10K) Saphirfenster präpariert wird, ist der Strahl eines He-Ne-Gaslasers ($\lambda=632.8$ nm) durch das Fenster 7 (Abb.3) mithilfe des Spiegels 8 (Abb.3) fast senkrecht auf die Mitte der Probe gerichtet. Die an der Oberfläche des Xe-Films und an der Saphiroberfläche reflektierten Anteile des Strahls überlagern sich und treten dicht neben dem einlaufenden Strahl wieder aus der Probenkammer aus. Ihre Intensität wird mit einer Photodiode gemessen, deren Spannung ein Zeitschreiber aufzeichnet. Die reflektierten Strahlen interferieren konstruktiv, wenn die Differenz ihrer Wege

$$2d_{Xe} = m \cdot \frac{\lambda}{n}$$

ist. d_{Xe} ist die Dicke der Xenon-Schicht, n ihr Brechungsindex, λ die Lichtwellenlänge im Vakuum und m eine beliebige natürliche Zahl.

Während die Aufdampfschicht anwächst, beobachtet man einen ständigen Wechsel von konstruktiver und destruktiver Interferenz. Wächst die Schichtdicke mit der Rate \dot{d}_{Xe} , dann ist der zeitliche Abstand τ zwischen zwei konstruktiven Interferenzmaxima

$$2\dot{d}_{Xe} \cdot \tau = \frac{\lambda}{n} \quad ; \quad \rightarrow \quad \dot{d}_{Xe} = \frac{\lambda}{2\tau n}$$

Die Zeit τ wird gemessen, und $\lambda=632.8$ nm ist bekannt. Der Brechungsindex n der Xe-Aufdampfschicht weicht von dem eines größeren, getemperten Kristalls ($n_{Xe} = 1.49 / 27$) ab. Bei der niedrigen Präparationstemperatur von 10K entsteht ein nur locker gepackter, poröser Festkörper mit dem Brechungsindex $n = 0.89 \cdot n_{Xe} = 1.33 / 27$. Damit kann die Xe-Aufdampfrate \dot{d}_{Xe} als Funktion der Dosierventileinstellung bestimmt werden.

Um zu vermeiden, daß bei der Präparation von Xe:Na-Proben Photocluster entstehen (siehe Abschnitt 4.1b), müssen diese im Dunkeln aufgedampft werden. Man kann deshalb nicht bei jeder Probenpräparation die Xe-Aufdampfrate bestimmen, sondern muß sich auf die Reproduzierbarkeit der einmal gefundenen Eichwerte für das Dosierventil verlassen. Darin besteht die größte Fehlerquelle des Verfahrens. Vergrößert man nämlich die Einstellung des Dosierventils nur um den kleinsten auf dem Apparat angegebenen Skalenteil, dann wächst die Xe-Aufdampfrate schon um den Faktor 1.4. Besser als auf 1/3 Skalenteil genau läßt sich das Ventil kaum einstellen. Betrachtet man darüber hinaus die Feinheit der Skala als ein Maß für die Präzision, die der Hersteller selbst seinem Produkt zutraut, dann muß man mit Abweichungen der Xe-Aufdampfraten vom Sollwert von etwa 20 % rechnen.

[†]Die Eichmessung der Xe-Aufdampfrate wurde von M.Lübcke durchgeführt.

Eine evtl. geringere Dicke des Xe-Films am Rande des Saphirs gegenüber der Probenmitte dürfte dagegen eine vergleichsweise unbedeutende Fehlerquelle sein, zumal die Na-Dotierung, deren Konzentration aus den Aufdampfraten von Na und Xe bestimmt wird (siehe Abschnitt 3.1c), ja nur auf einen relativ kleinen Bereich in der Mitte der Probe beschränkt ist.

3.1c Das M/R-Verhältnis der Xe:Na-Proben

In der Matrixisolationsspektroskopie ist es üblich, anstelle der Konzentration der in der Matrix isolierten Atome oder Moleküle den Kehrwert der Konzentration anzugeben. Er wird als Matrix-zu-Radikal-Verhältnis M/R bezeichnet. Das M/R-Verhältnis entspricht also hier der Zahl der Xenon-Atome, die pro isoliertem Na-Atom in der Probe vorhanden sind. Es läßt sich aus den bekannten Schichtdicken-Aufdampfraten \dot{d}_{Xe} und \dot{d}_{Na} berechnen:

Mit den Atom-Aufdampfraten \dot{N}_{Xe} und \dot{N}_{Na} der dotierten Probenfläche F , der Avogadro'schen Zahl N_A , der Dichte ρ_{Xe} einer undotierten Xenon-Aufdampfschicht, und der Dichte ρ_{Na} einer reinen Natrium-Schicht ist

$$M/R = \frac{\dot{N}_{Xe}}{\dot{N}_{Na}} = \frac{\left(\frac{\rho_{Xe}}{\text{Molmasse}_{Xe} / N_A} \right) \cdot F \cdot \dot{d}_{Xe}}{\left(\frac{\rho_{Na}}{\text{Molmasse}_{Na} / N_A} \right) \cdot F \cdot \dot{d}_{Na}} = \frac{\text{Molmasse}_{Na} \cdot \rho_{Xe}}{\text{Molmasse}_{Xe} \cdot \rho_{Na}} \cdot \frac{\dot{d}_{Xe}}{\dot{d}_{Na}}$$

Die Molmasse von Natrium bzw. Xenon ist 23.00 g bzw. 131.30 g / 28. Natrium hat die Dichte $\rho_{Na} = 0.97$ g cm⁻³ / 28. Die Dichte eines bei 10K aufgedampften Xenon-Films ist um den Faktor 0.7 geringer als die Dichte eines massiven, getemperten Kristalls, weil die Aufdampfschicht zahlreiche Fehlstellen und Hohlräume enthält / 27/. Statt der Dichte $\rho = 3.78$ g cm⁻³ / 2e/ eines fehlerfreien Kristalls ist also hier $\rho_{Xe} = 0.7 \cdot 3.78$ g cm⁻³ = 2.65 g cm⁻³. Damit ergibt sich

$$M/R = \frac{23.00 \text{ g}}{131.30 \text{ g}} \cdot \frac{2.65 \text{ g cm}^{-3}}{0.97 \text{ g cm}^{-3}} \cdot \frac{\dot{d}_{Xe}}{\dot{d}_{Na}} = 0.48 \cdot \frac{\dot{d}_{Xe}}{\dot{d}_{Na}}$$

\dot{d}_{Xe} und \dot{d}_{Na} wurden in den Rateneichungen nur mit einem Fehler von jeweils 20 % bestimmt. Dazu kommen zwei systematische Fehlerquellen:

Einerseits besteht die Möglichkeit, daß Na-Atome am Xe-Gasstrahl gestreut werden, was zu einer niedrigeren Dotierung der Probe führen würde. Andererseits ist evtl. der Haftkoeffizient für Na-Atome auf der rauhen, porösen Aufdampfschicht / 27/ größer als bei der Rateneichung auf der Natrium-Schicht. Insgesamt ist bei dem oben berechneten M/R-Verhältnis mit einem statistischen Fehler von wenigstens 30 % zu rechnen. Bei der einzelnen Probenpräparation muß man also Abweichungen vom Sollwert des M/R-Verhältnisses von bis zu 50 % einkalkulieren.

3.2 Herstellung der Xe:Na-Proben

Die Meßergebnisse sollen nicht durch unterschiedliche Qualität des mechanischen Kontakts zwischen Elektroden und Probe verfälscht werden. Dieser Kontakt muß also nicht nur möglichst gut, sondern vor allem auch reproduzierbar sein und Vergleiche zwischen verschiedenen Messungen zulassen. In Vorversuchen zeigte sich, daß der Elektrodenkontakt, je nach Aufdampfgeschwindigkeit und Aufdampftemperatur, sehr stark schwankt. In ungünstigen Fällen war er so schlecht, daß gar keine Messungen gelangen. Das ist nicht überraschend, weil in der kondensierenden Probe wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit des Xe-Kristalls (einige $W m^{-1} K^{-1} / 2f$) ein beträchtlicher Temperaturgradient besteht, und die Probe sich beim weiteren Abkühlen nach der Kondensation noch verformt. Für Leitfähigkeitsmessungen an festen Edelgasen benutzten deshalb Spear und Le Comber /2d/ elastische Elektroden, die auf den Kristall gepresst wurden. Solche Elektroden sind jedoch unverträglich mit dem hier verwendeten Aufdampfverfahren. Ein anderer, naheliegender Gedanke ist es, die Aufdampfraten extrem klein zu wählen. Dann könnte nicht nur die Kondensationswärme der entstehenden Probe bequem abgeführt werden, sondern man würde auch größere Kristallite und damit vermutlich eine bessere Leitfähigkeit der Probe erhalten, weil die Korngröße polykristalliner Aufdampfschichten mit abnehmender Edelgas-Aufdampfgeschwindigkeit zunimmt /2g/. Kleine Aufdampfgeschwindigkeiten führen aber zu einer anderen Komplikation, die allerdings nur für matrixisoliertes Silber systematisch untersucht wurde /29/:

Solange ein aufgedampftes Silber-Atom noch nicht durch Xe-Atome abgedeckt ist, kann es verhältnismäßig leicht über die Kristalloberfläche diffundieren und mit anderen Silberatomen Cluster bilden. Die Folge ist, daß bei gleichem M/R-Verhältnis der Anteil isolierter Silberatome in der Matrix umso kleiner ist, je kleiner die Aufdampfgeschwindigkeit gewählt wird. Will man bei einer Temperatur von 8 K und einem M/R-Verhältnis von 10^3 eine Matrix präparieren, die praktisch nur isolierte Silberatome enthält, muß man mindestens 10^{16} Xenonatome pro cm^2 und sec aufdampfen /29/. Das entspricht einer Aufdampfrate von etwa $90 \text{ \AA} \text{ sec}^{-1}$. Weil die Systeme Silberatome in Xenon-Matrix und Natrium-Atome in Xenon-Matrix sich sehr ähnlich sind /z.B. 8,9/, muß man auch bei der Präparation von Xe:Na-Proben mit einem entsprechenden Effekt rechnen. Da die quantitativen Verhältnisse aber nicht genau bekannt sind, habe ich eine etwa dreimal so große Aufdampfgeschwindigkeit, nämlich $300 \text{ \AA} \text{ s}^{-1}$ gewählt. Die Xenon-Aufdampfrate wurde nicht variiert, weil die Reproduzierbarkeit des mechanischen Elektrodenkontakts für den Vergleich zwischen verschiedenen Messungen von fundamentaler Bedeutung ist. Aus demgleichen Grund wurden auch weder die Temperaturabhängigkeit der Photoleitfähigkeit untersucht, noch Temperversuche durchgeführt, bei denen man im Wesentlichen doch nur die An-

derung des Elektrodenkontakts messen würde.

Eine Schichtdicke der Xe:Na-Proben von 10 μm erwies sich als ausreichend, um Photoströme meßbarer Größe zu erzeugen (siehe Abschnitt 4.1). Dickere Schichten wurden nicht präpariert, weil auch dabei wieder das Problem der Wärmeabfuhr vergrößert würde.

So blieb nur die Na-Dotierung als variabler Präparationsparameter übrig.

Die Proben habe ich nach folgender Methode aufgedampft, die zu relativ geringen Temperaturgradienten und -schwankungen in der Probe, und vor allem zu gutem mechanischen Kontakt zwischen Elektroden und Probe führte:

Zuerst wurde der Probenhalter auf 9.5 K gekühlt, dann das Xe-Gaseinlaß-Ventil so weit geöffnet, daß Xe mit einer Rate von $300 \text{ \AA} \text{ s}^{-1}$ auf der Saphirplatte kondensierte. Die Temperatur des Probenhalters stieg (bei unveränderter Einstellung des He-Kryostaten) zunächst schlagartig auf 11.5 K an und fiel dann während des Aufdampfens auf etwa 10 K. Nach dem Aufdampfen wurde der He-Durchfluß des Kryostaten soweit gedrosselt, daß die Temperatur des Probenhalters 11.3 K betrug.

Selbst bei dieser behutsamen Präparationsmethode verhinderten anschließend Störungen (hauptsächlich wohl durch Kapazitätsänderung beim Verformen der Probe, Auftreten von Sprüngen usw.) noch für mindestens 1/4 Std. jede Messung, bis sich dann die Probe "gesetzt" hatte, und diese Störungen verschwanden.

Ein weiteres Problem könnte dadurch entstehen, daß Na-Atome unmittelbar auf den Goldelektroden adsorbiert werden. Adsorbate von Alkaliatomen haben die Eigenschaft, die Austrittsarbeit von Elektronen aus Oberflächen der Übergangsmetalle erheblich (≈ 1 eV) zu vermindern /30/. Der Einsatz der Elektronenemission schon bei niedriger Photonenenergie könnte dann eine veränderte Photoleitfähigkeit der Xe:Na-Probe vortäuschen. Um eindeutig interpretierbare Meßergebnisse zu erhalten, öffnete ich deshalb den Shutter (Nr. 15 in Abb.3) über dem Natrium-Verdampfungs-ofen erst, wenn mindestens 300 nm undotiertes Xenon die Elektroden abdeckte, auf die ich dann eine 10 μm dicke dotierte Schicht aufdampfte. Wegen der immer gleichen Xe-Aufdampfgeschwindigkeit von $300 \text{ \AA} \text{ s}^{-1}$ bestimmte dabei nur die Na-Aufdampfrate das M/R-Verhältnis der Probe. Über die dotierte Schicht legte ich schließlich noch eine ca. 1 μm dicke undotierte Xenon-Schicht, um irgendwelche speziellen Effekte von Na-Atomen an der Kristalloberfläche auszuschließen.

Die Präparation einer Probe dauerte insgesamt etwa 6 Minuten. Sie erfolgte im Dunkeln, um Photo-Cluster-Bildung (siehe Abschnitt 4.1b) zu vermeiden. Nach den Messungen war bei weißer Beleuchtung der Xe-Film als farbloser Niederschlag zu erkennen, der die ganze Fläche des Saphirfensters bedeckte. Die Na-Dotierung bildete bei hoher Konzentration (z.B. M/R = 50) einen tiefblauen Fleck in der

Mitte des Xe-Films, bei sehr niedriger Konzentration (z.B. $M/R = 6000$) war sie nur als blaßblauer Schimmer zu sehen.

Der He-Durchfluß des Kryostaten war nicht völlig konstant, sondern mußte während der Messungen öfters nachreguliert werden. Die Temperatur des Probenhalters blieb dabei jedoch immer im Bereich 11.0 K bis 11.5 K.

4. Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse

Ein Anstieg des Photostroms kann zwei völlig verschiedene Ursachen haben:

1. Ladungsträger in der Xe:Na-Probe werden durch Photonen in Zustände mit größerer Beweglichkeit angeregt; dadurch steigt die Leitfähigkeit.
2. Elektronen in den Metallelektroden werden in Zustände angeregt, aus denen sie leichter in die Xe:Na-Probe injiziert werden können; der Photostrom wird dann wie in einer Diodenröhre durch die Elektronenemission der Kathode und die Raumladung zwischen den Elektroden bestimmt.

Wenn beide Effekte zusammenwirken, sind die Meßergebnisse vieldeutig; eine klare Interpretation ist dann evtl. gar nicht mehr möglich. Zum Glück läßt sich nachweisen, daß hier nur der erste Mechanismus (Änderung der Leitfähigkeit in der Probe) von Bedeutung ist und Elektrodeneffekte keine wesentliche Rolle spielen. Dies ist Inhalt von Abschnitt 4.2. Dort wird außerdem gezeigt, daß die Messungen auch nicht durch (Photo-)Leitung durch den Saphir oder über seine Oberfläche beeinflusst werden. Die Meßergebnisse, die über die Leitfähigkeit der Xe:Na-Proben selbst Aufschluß geben sollen, werden vorher im Abschnitt 4.1 dargestellt.

4.1 Leitfähigkeit der Xe:Na-Proben

In Abb.7 ist der Photostrom von fünf unterschiedlich dotierten Proben in einem logarithmischen Maßstab als Funktion der Lichtwellenlänge aufgetragen. Die Meßwerte wurden, in 5 nm-Schritten von 700 nm nach 260 nm laufend, punktwise gewonnen. Sie sind auf den Photonenfluß normiert (siehe Abschnitt 2.3). Die Meßpunkte unterhalb $5 \cdot 10^{-15}$ A sind dabei mehr als qualitativer Hinweis zu verstehen, daß dort bereits ein Photostrom bemerkbar war. Quantitative Messungen waren mit dem verwendeten Elektrometer nur oberhalb dieser Grenze möglich. Der statistische Fehler der Meßpunkte beträgt 3 %, jedoch mindestens $2 \cdot 10^{-15}$ A.

An einigen Stellen sind einer Wellenlänge zwei Meßwerte zugeordnet. Das hängt mit der Aufladung der Probe während des Versuchs zusammen, die die Meßkurven zu kleineren Werten verschiebt. Die Aufladungseffekte werden in Abschnitt 4.1a noch

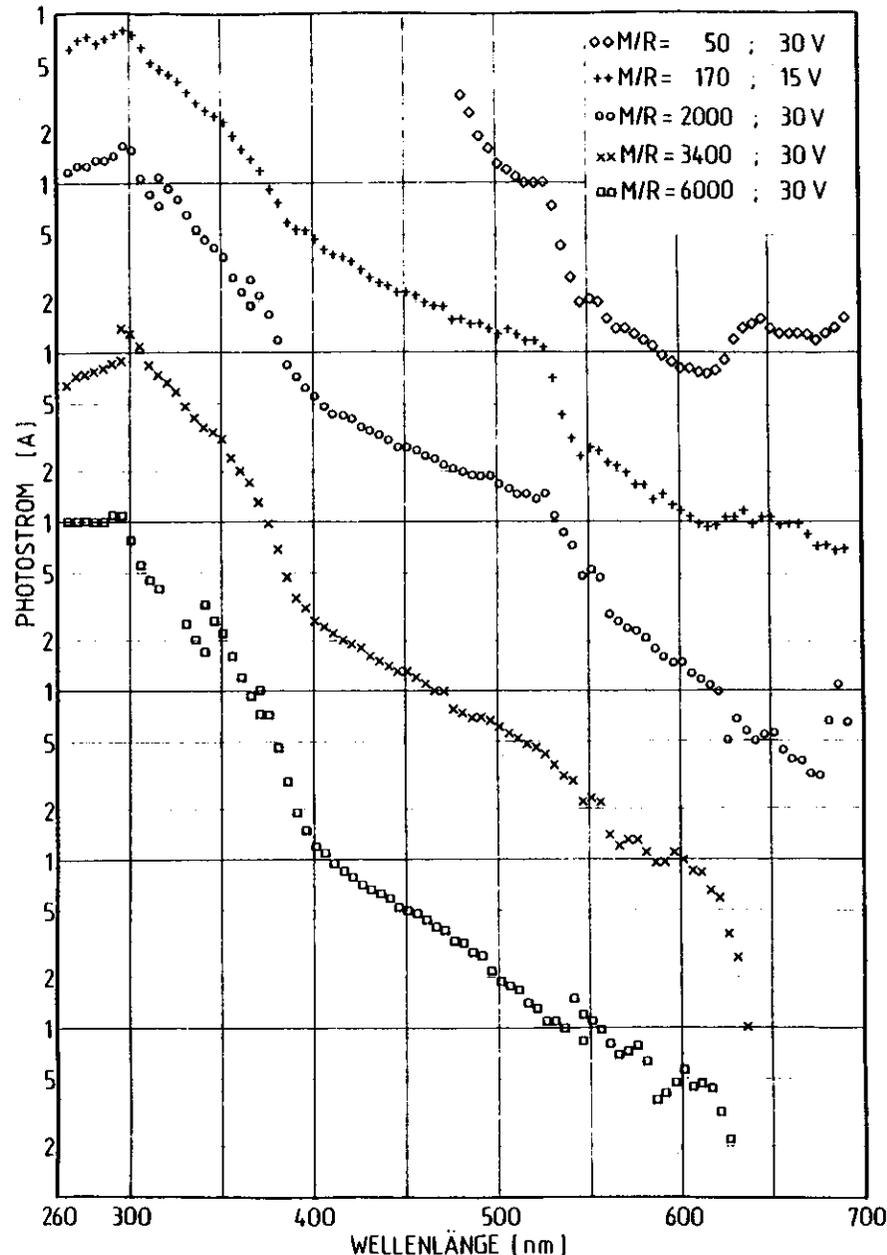


Abb.7: Photostrom bei unterschiedlicher Na-Dotierung der Xe:Na-Proben (Erläuterung nächste Seite)

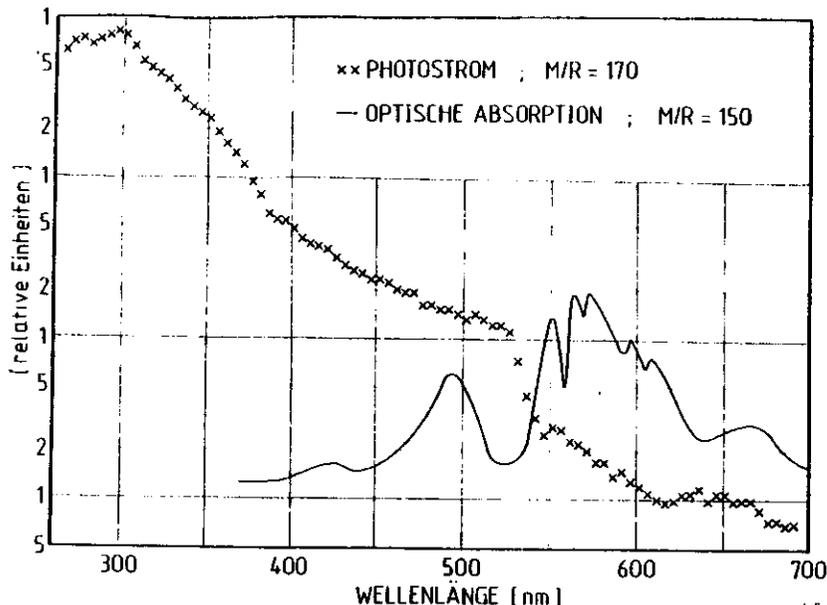


Abb.8: Vergleich zwischen Photostrom und optischer Absorption (nach Ref./8/) ähnlich dotierter Xe:Na-Proben. Meist werden die Absorptionslinie bei 425 nm als Absorption durch Na_3 , die Linien bei 490 nm und 660 nm als Absorption durch Na_2 , und die dazwischen liegenden Linien als Absorption durch isolierte Na-Atome interpretiert /8,9/.

ausführlich diskutiert.

Die auffälligste Änderung des Photostroms mit zunehmender Dotierung findet man im langwelligen Bereich: Bei sehr niedriger Dotierung ist für $\lambda > 640$ nm kein Photostrom meßbar. Ein Photostrom von der Grenze des Meßbereichs ($\lambda = 691$ nm) an ist erstmals bei der M/R=2000 -Probe zu sehen. Es läßt sich allerdings nicht genau sagen, welche Dotierung für diesen Effekt mindestens notwendig ist, weil ja die Aufdampfraten nur sehr ungenau bekannt sind (siehe Abschnitt 3.1). Während die M/R = 2000 -Messung wegen der großen Störungen im langwelligen Bereich eine quantitative Auswertung nicht zuläßt, erkennt man hier in den Meßkurven der hochdotierten Proben (M/R = 170 und M/R = 50) deutlich ein breites Maximum um

Abb.7 (vorige Seite):

Photostrom bei unterschiedlicher Na-Dotierung der Xe:Na-Proben. Die Kurven sind im Interesse einer übersichtlichen Darstellung auf der Stromskala gegeneinander verschoben:

- Skala für die Probe M/R = 6000 : unterste Dekade = 10^{-15} A
- Skala für die Probe M/R = 3400 : zweitunterste Dekade = 10^{-15} A
- Skala für die Probe M/R = 2000 : drittunterste Dekade = 10^{-15} A
- Skala für die Probe M/R = 170 : viertunterste Dekade = 10^{-15} A
- Skala für die Probe M/R = 50 : viertunterste Dekade = 10^{-15} A

650 nm, in der letzten Kurve außerdem noch einen Anstieg an der Meßbereichsgrenze. Zum Vergleich ist in Abb.8 neben dem Photostrom der Probe M/R = 170 die Photoabsorption einer entsprechenden Probe nach einer Messung von Welker und Martin /8/ dargestellt.

Während die Absorption zwischen 530 nm und 630 nm meist atomarem Na zugeordnet wird /6-9,11,12/, können die breiten Strukturen um 490 nm und 660 nm aufgrund ihrer Abhängigkeit von der Natrium-Konzentration als Absorption von Na_2 identifiziert werden /7-9/. Aus den optischen Messungen ist außerdem noch eine Absorptionslinie von Na_3 -Clustern bei 740 nm bekannt /8,9/. Es ist naheliegend, das Auftreten von Photoströmen bei $\lambda > 640$ nm mit der Bildung von Na_2^- und Na_3^- -Clustern in höher dotierten Proben zu erklären.

Natrium-Cluster können in der Probe nicht nur durch hohe Dotierung, sondern auch durch intensive Lichtbestrahlung niedrig dotierter Xe:Na-Proben hergestellt werden. Dies Phänomen der Photo-Cluster-Bildung und sein Einfluß auf die Messungen wird in Abschnitt 4.1b beschrieben. Die in Abb.7 vorgestellten Messungen stammen alle von frisch präparierten Proben, die zum ersten mal bestrahlt wurden und deshalb nur bei hoher Dotierung Cluster enthalten.

Zwischen 630 nm und 550 nm (also im Bereich der Absorptionslinien isolierter Na-Atome) variieren die Photoströme bei unterschiedlicher Dotierung der Proben weniger: Der Strom steigt an bis zu einem kleinen Minimum bei 546 nm, das zwar nur durch einen einzigen Meßpunkt belegt wird, aber in fast allen Messungen wiederzufinden ist. Der Anstieg ist bei niedriger Dotierung stärker strukturiert als bei hochdotierten Proben. Die Strukturen sind aber nicht reproduzierbar. Wegen der geringen Auflösung (5 nm) ist auch ein detaillierter Vergleich mit der Absorption (Abb.8) nicht möglich.

Im Bereich $\lambda < 546$ nm steigt der Photostrom kontinuierlich an und unterscheidet sich damit deutlich von der Absorption. Der Anstieg erfolgt bei niedriger Dotierung zwischen 546 nm und 400 nm gleichmäßig, mit zunehmender Na-Konzentration tritt eine Kante bei 526 nm immer deutlicher hervor. Zwischen 400 nm und 300 nm nimmt der Photostrom noch schneller zu (logarithmischer Maßstab!). Er hat ein Maximum bei 296 nm.

4.1a Raumladungen

Die Ursache dafür, daß während der Messungen Raumladungen in der Probe entstehen, kann man aus der schematischen Darstellung der Energieniveaus an den Metall-Isolator-Kontakten in Abb.9 ablesen: Die Goldelektroden haben eine Austrittsarbeit von etwa 4.8 eV /28/; Xenon hat eine Bandlücke von 9.3 eV /2h/, sein Vakuumniveau

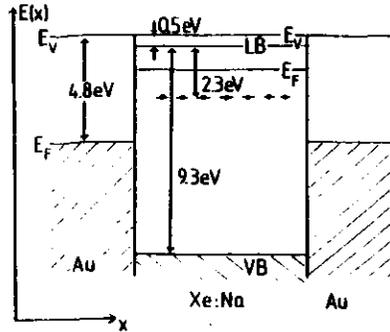


Abb. 9a: Potentialverhältnisse an den Kontaktstellen von Au-Elektroden und Xe:Na-Probe.
 E_f = Fermienergie ; E_v = Vakuumniveau
 LB = Leitungsband ; VB = Valenzband
 (kein thermodynamisches Gleichgewicht!)

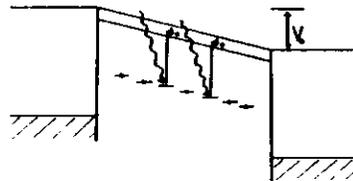


Abb. 9b:
 V = Spannung zwischen den Elektroden.
 Zur Ionisation von Donatoren genügt eine geringere Photonenenergie als zur Injektion von Elektronen aus der Kathode in die Probe. Deshalb entsteht in der Probe eine positive Raumladung.

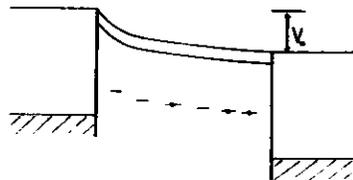


Abb. 9c:
 Die positive Raumladung durch ionisierte Na-Atome führt zu einem elektrostatischen Feld in der Probe, das an der Kathode besonders stark ist.

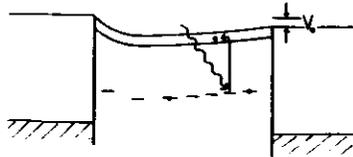


Abb. 9d:
 Wenn die äußere Spannung V verringert wird, überwiegt evtl. das Raumladungsfeld und der Strom fließt in umgekehrter Richtung.

liegt 0.5 eV über der Leitungsband-Unterkante /2h/. Die Donatorenniveaus sind (im Vorgriff auf die Diskussion der Meßergebnisse im Abschnitt 4.3) 2.3 eV unter der Leitungsbandkante eingetragen. Aneinander angeglichen sind die Vakuumniveaus von Gold und Xenon. Die Fermienergie springt an den Kontakten, d.h. es besteht kein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Elektroden und Probe. Die thermische Energie kT beträgt bei 10 K nur $8.6 \cdot 10^{-4}$ eV, weniger als ein tausendstel der Ionisationsenergie eines Donators. Deshalb werden praktisch überhaupt keine Elektronen thermisch ins Leitungsband angeregt. Mangels beweglicher Elektronen findet

kein thermodynamischer Ausgleich statt, es gibt zunächst keine Bandverbiegung ("neutraler Kontakt" /31/). Das ändert sich jedoch, sobald eine Spannung V_0 an die Elektroden gelegt und Donatoren durch Strahlung ionisiert werden (Abb.9b). Die zur Injektion von Elektronen aus der Kathode in die Probe notwendige Energie ist deutlich größer als die Ionisationsenergie der Donatoren. Elektronen, die sich zur Anode bewegen, werden deshalb von der Kathode her nicht oder nur teilweise ersetzt. Es bildet sich eine positive Raumladung aus, die in der Nähe der Kathode besonders stark ist und zu einem elektrostatischen Feld in der Probe führt, das der von außen angelegten Spannung entgegen wirkt (Abb.9c). Es ist nicht leicht zu entscheiden, ob das jetzt erheblich stärkere Feld an der Kathode zu Feld- oder Tunnelemission von Elektronen führen wird. Dies Problem wird in Abschnitt 4.2 untersucht. Hier sollen zunächst nur die Folgen der Raumladung auf den Elektronentransport in der Probe selbst dargestellt werden.

Drastisch bemerkbar macht sich die Raumladung, wenn die Spannung V_0 variiert wird. Wenn z.B. mit einer starken Spannung zunächst eine große Raumladung erzeugt und anschließend die Spannung reduziert wird, dann ist unter Umständen das Raumladungsfeld plötzlich stärker als das Feld der äußeren Spannung (Abb.9c,d), und die Richtung des Stroms wird umgekehrt. In Abb.10 ist das Ergebnis zweier Messungen dargestellt, in denen dieser Vorgang klar erkennbar ist. Die mit Kreuzen eingetragenen Werte stammen aus der Messung an einer Probe mit $M/R = 1100$, die Kreise gehören zu einer Probe mit $M/R = 170$; die Lichtwellenlänge war jedesmal 341 nm. Im ersten Fall stieg der Strom mit der Spannung fast linear an (die Reihenfolge der Messungen wird durch die Nummern angegeben). Er floß aber anschließend in umgekehrter Richtung, als die Spannung von 30 V auf 5 V reduziert

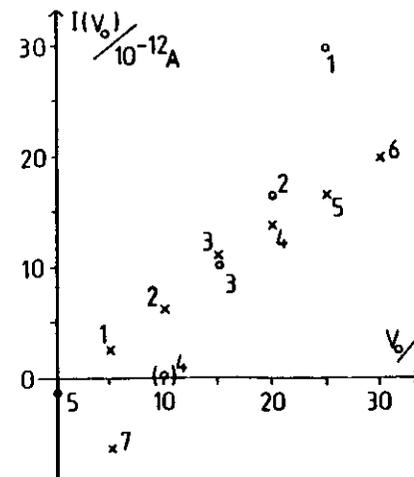


Abb.10: Einfluß von Raumladungen auf den Photostrom. Die Nummern geben die Reihenfolge der Messungen (bei unveränderter Lichtwellenlänge $\lambda = 341$ nm) an. Vergl. Abb. 9c,d !

wurde. In der zweiten Messung (Kreise) fiel der Strom schneller als die Spannung und hatte bei 0 V einen negativen Wert.

Am Problem der Raumladungen scheitert nicht nur der Versuch, Strom-Spannungs Kennlinien der Xe:Na-Proben zu messen. Auch die Möglichkeit, so wichtige Parameter der Leitfähigkeit wie die Beweglichkeit oder die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen zu bestimmen, geht damit verloren. So fällt z.B. auf, daß sich der Photostrom bei verschiedener Dotierung (Abb.7) im kurzwelligen Bereich auch quantitativ nur wenig ändert. Das könnte seinen Grund entweder in größeren Raumladungen, oder in kürzeren freien Weglängen der Leitungselektronen bei größerer Donatordichte haben. Schuld daran, daß so wichtige Fragen hier unbeantwortet bleiben, ist die große Zeitkonstante des elektrischen Meßkreises von bis zu 6 s (siehe Abschnitt 2.2), die zu langen Meßzeiten und entsprechend großen Aufladungen führt. Bei Photoleitungsexperimenten an Alkalihalogeniden mit energetisch ähnlichen Störstellen-Niveaus (z.B. F-Zentren) hat man mit dem gleichen Problem zu kämpfen. Hier wurde durch geeigneten Aufbau der Meßapparatur in einem Fall die Zeitkonstante bis auf 10^{-6} s gedrückt, als normal gelten Zeitkonstanten von 0.1 s /32/. In Experimenten an Edelgasmatrixen muß man sich wohl mit bescheideneren Erfolgen zufrieden geben, weil die Proben im Vakuum nicht so leicht zugänglich sind, und größere Entfernung zwischen Probe und Meßgerät zu einer größeren Zeitkonstante führt. Dennoch wäre sicher ein Umbau der Apparatur mit dem Ziel, die Zeitkonstante zu verringern, die naheliegendste Möglichkeit einer entscheidenden Verbesserung des Experiments.

In welchem Maße kann man angesichts der Raumladungen überhaupt noch auf die Meßergebnisse vertrauen? Es ist klar, daß die Kurven in Abb.7 ohne Raumladung steiler verlaufen würden, weil ja das Spektrum von den langen zu den kurzen Wellenlängen durchlaufen wurde, und die Raumladung mit der Zeit zunahm. Bei umgekehrter Laufrichtung muß aus dem gleichen Grund die Meßkurve schneller fallen als die eigentlich gesuchte "wahre" Kurve ohne Raumladung. Man kann also, indem man das Spektrum nacheinander in entgegengesetzter Richtung durchläuft, zwei Grenzwerte finden, zwischen denen die "wahre" Kurvenform zu suchen ist. Abb.11 enthält das Resultat einer derartigen Messung. Die erste Kurve (Kreuze) startet bei 266 nm. Zunächst fiel der Strom so schnell, daß es wegen der schlechten Zeitauflösung kaum möglich war, überhaupt einen Meßwert zu bestimmen. Nach einigen Minuten driftete er dann aber nur noch langsam (quantitative Beschreibung weiter unten), und das Spektrum konnte ohne Schwierigkeiten durchgemessen werden. Die zweite Kurve (Kreise) startet anschließend bei 691 nm und läuft zurück bis 266 nm. Der Unterschied beider Kurven ist bemerkenswert gering. (Die unterschiedliche Spannung ändert nichts daran, daß die Raumladung mit der Zeit zunimmt und die

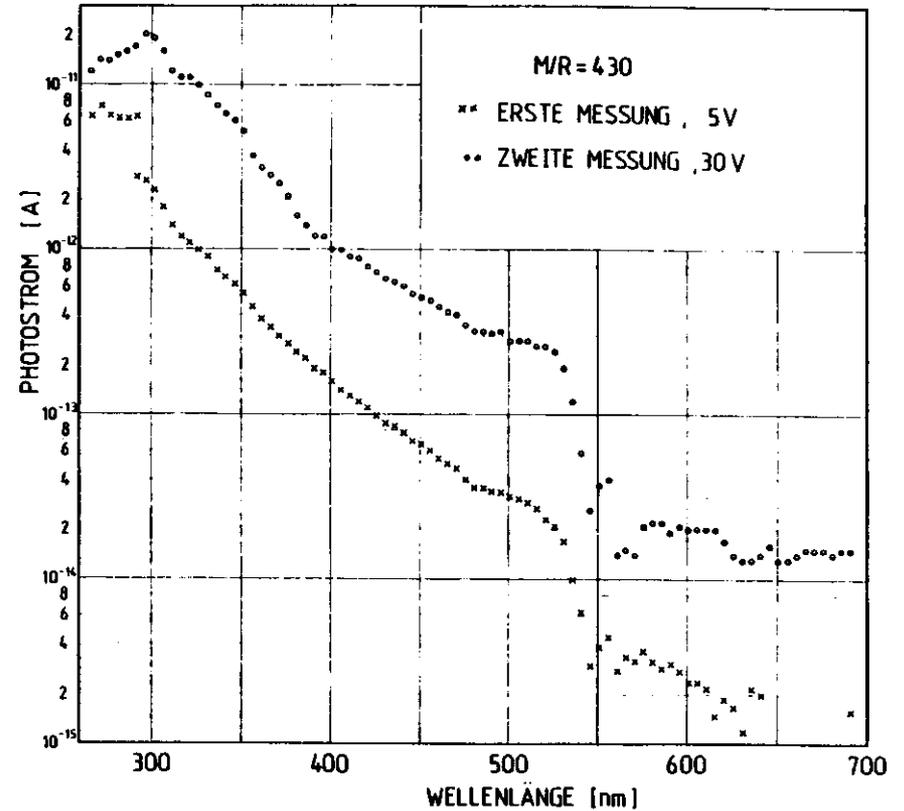


Abb.11: Abhängigkeit der Photostrom-Kurven von der Laufrichtung im Spektrum.
 Kreuze: von 266 nm nach 691 nm
 Kreise: von 691 nm nach 266 nm

Steilheit der Kurve beeinflusst. Auf die Parallelverschiebung der Kurven durch unterschiedliche äußere Spannung kommt es hier nicht an.) Zwischen 400 nm und 500 nm verläuft die zweite Kurve flacher als die erste; qualitative Änderungen sind kaum festzustellen. Weil nun in diesem Experiment primär auch nur nach einem qualitativen Detail im Spektrum gesucht wird, nämlich einer plötzlichen Zunahme der Leitfähigkeit bei Anregung von Elektronen ins Leitungsband, läßt sich mit diesem Ergebnis leben, obwohl natürlich quantitativ reproduzierbare Messungen eine zuverlässigere Analyse ermöglichen würden.

Die Geschwindigkeit, mit der der Photostrom durch Aufladung der Probe driftete, war sehr unterschiedlich: Bei kleinen Strömen ($\leq 10^{-13}$ A) war davon zunächst meist

garnichts zu bemerken, weil die Monochromatoreinstellung ja immer möglichst zügig verändert wurde und das Einschwingen des Meßgeräts auf den neuen Meßwert das schwache Abdriften des Stroms überdeckte. Bei größeren Strömen kehrte sich das Verhältnis manchmal um; die Stromänderung durch eine neue Einstellung des Monochromators führte dann nur noch zu einer Modulation des wegen Aufladung schnell fallenden Stroms. In günstigen Fällen verlangsamte sich nach einigen Minuten das Abdriften des Stroms, und die Messung konnte auf einem niedrigeren Niveau fortgesetzt werden. Daher stammen die Sprünge bei den größeren Strömen in den Kurven von Abb.7 .

Einen quantitativen Eindruck von der Größe des Stromabfalls durch Aufladung der Probe im Vergleich zur Variation des Photostroms bei verschiedenen Wellen-

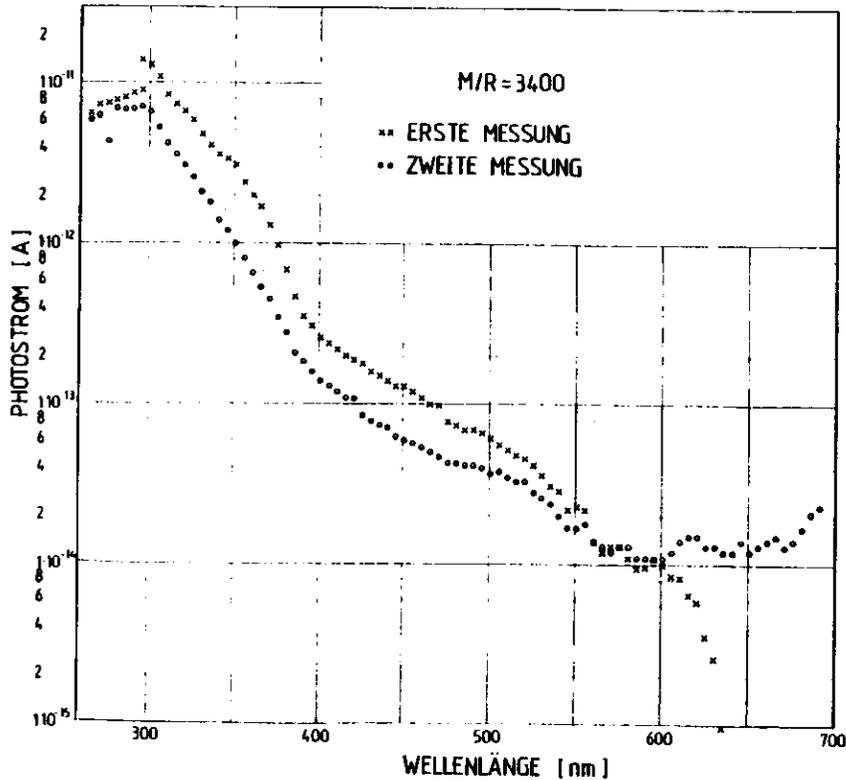


Abb.12: Veränderungen im Photostrom-Spektrum einer Xe:Na-Probe durch Aufbau von Raumladungen sowie durch Photo-Cluster-Bildung und/oder Füllen von Traps.

längen vermittelt Abb.12 . Die beiden Meßkurven stammen von der gleichen Probe und wurden unmittelbar nacheinander unter gleichen Bedingungen (30 V) gemessen. Die Differenz im langwelligen Bereich wird im folgenden Abschnitt 4.1b diskutiert. Im kurzwelligen Teil der Kurven erkennt man, daß der Strom durch Aufladung um etwa 50 % gefallen ist. Dies ist wenig im Vergleich zur Variation des Photostroms über 4 Dekaden.

Um herauszufinden, ob der Strom schließlich bis unter die Meßgrenze fällt, wären Langzeitmessungen von mehreren Stunden notwendig gewesen. Solche Messungen wurden nicht durchgeführt. Möglicherweise werden, besonders wegen des starken Raumladungsfelds in der Probe, schließlich doch Elektronen aus der Kathode emittiert. Entscheidend für die Bewertung der Meßergebnisse ist lediglich, ob solche Elektrodeneffekte die Form der Photostrom-Kurven wesentlich verändern. Daß dies nicht der Fall ist, wird in Abschnitt 4.2 gezeigt.

4.1b Photocluster-Bildung und/oder Traps

Abb.12 zeigt das Ergebnis zweier Messungen, die unmittelbar nacheinander unter gleichen äußeren Bedingungen (Spannung 30 V; Durchgang von langen zu kurzen Wellenlängen) an derselben Probe durchgeführt wurden. Die Änderung im linken Teil des Spektrums wurde im vorigen Abschnitt als Aufladungseffekt gedeutet. Im langwelligen Spektralbereich, besonders zwischen 700 nm und 600 nm liegt aber offenbar ein ganz anderes Phänomen vor:

In der ersten Messung setzt der Photostrom an dergleichen Stelle ein wie die Photoabsorption von einzelnen, isolierten Na-Atomen (vergl. Abb.8). In der zweiten Messung ist dann ein Photostrom schon von der Grenze des Meßbereichs bei 691 nm an zu sehen; die Kurve ähnelt jetzt denen von hochdotierten Proben (vergl. Abb.7), in denen Na₂- und Na₃-Cluster vorhanden sind. Tatsächlich ist aus Absorptionsmessungen bekannt, daß in Edelgasmatritzen, die zunächst fast nur einzelne Edelmetall- oder Alkalimetall-Atome enthalten, Metallatom-Cluster gebildet werden können, wenn die Proben mit hoher Lichtintensität im Bereich der Absorptionslinien der Metallatome bestrahlt werden. Dies wurde von Ozin und Huber am System Silber in Xenon beobachtet /33/, später dann auch an Xenon- oder Krypton-isolierendem Natrium /9/. Aus einer systematischen Untersuchung und Darstellung des Phänomens von Welker und Martin /8/ stammen die Kurven in Abb.13: Zunächst wurde mit geringer Lichtintensität ein Spektrum gemessen (obere Kurve), bei dem die Absorptionslinien von Natrium-Clustern sehr schwach sind im Vergleich zu den Absorptionslinien der isolierten Atome. Dann wurde die Probe 5 Minuten lang mit hoher Intensität (10¹⁵ bis 10¹⁶ Photonen sec⁻¹ cm⁻²) monochromatisch (Bandbreite 20 nm) bei 580 nm angestrahlt. Im anschließend wieder mit schwacher Lichtinten-

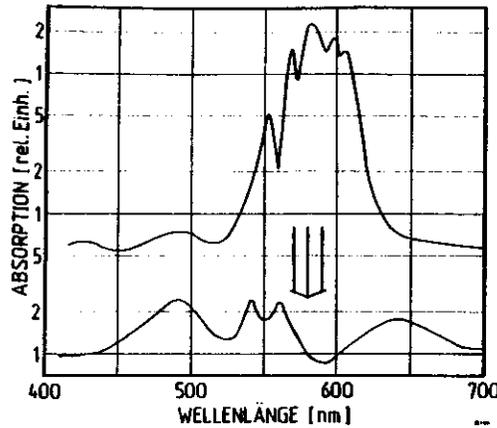


Abb.13: Photo-Cluster-Bildung: Durch intensive Photonenbestrahlung im eingezeichneten Wellenlängenbereich entsteht aus einer Xe:Na-Probe, die hauptsächlich einzelne Na-Atome enthält (oberes Spektrum) eine Probe mit hohem Na₂-Anteil (unteres Spektrum; Na₂-Absorptionslinien bei 490 nm und 650 nm). Nach Ref./8/.

liegen. (Der zweite Vorgang ist in andern Abb. von Ref./8/ wesentlich besser zu erkennen.)

Der Vergleich mit den Lumineszenz-Spektren von Xenonisierten Na-Atomen /12/ ist nützlich zum Verständnis dieser Versuche: Die Lumineszenz ist gegenüber der Absorption um 1/2 eV rotverschoben. Diese Energie muß also bei der Relaxation eines angeregten Na-Atoms strahlungslos, d.h. durch Phononen, im Xenon-Kristall verteilt werden. Weil der Xenon-Kristall aber nur akustische Phononen mit einer Energie von maximal 5 meV hat /21/, wird eine große Zahl von Phononen erzeugt, und es ist plausibel, daß ein Na-Atom leicht durch die lokal stark aufgeheizte Matrix diffundieren kann.

Läßt sich durch diese Art der Cluster-Bildung die Änderung im langwelligen Teil des Photostrom-Spektrums von Abb.12 auch quantitativ erklären? Welker und Martin arbeiteten in Ihrem Experiment mit einem Photonenfluß von 10^{15} bis 10^{16} Photonen $\text{sec}^{-1} \text{cm}^{-2}$ bei einer Bandbreite von 20 nm (siehe oben). Dagegen ist im Experiment zur Photoleitfähigkeit ein Photonenfluß von etwa 10^{15} Photonen sec^{-1} auf eine Fläche von 60 nm^2 gebündelt (vergl. Abschnitt 2.3), d.h. die Photonenflußdichte ist praktisch gleich. Nicht völlig gleich sind die Belichtungszeiten: 5 Minuten bei Welker und Martin, hier etwa halb so lange Belichtung eines 20 nm -Bereichs, unterteilt in vier Abschnitte von je 5 nm. Der Unterschied ist aber

sität aufgenommenen Spektrum (untere Kurve) ist die bestrahlte Absorptionsstruktur fast verschwunden; stattdessen treten die Absorptionslinien von Natrium-Dimeren bei 490 nm und 650 nm jetzt relativ deutlich hervor. Offenbar werden Na-Atome mobilisiert, wenn sie Photonen absorbieren, und diffundieren durch die Xenon-Matrix. Sie kommen entweder zur Ruhe, wenn sie auf andere Na-Atome treffen und Cluster bilden, die keine Photonen im Spektralbereich der monochromatischen Beleuchtung absorbieren, oder wenn sie in Einbauplätzen landen, deren Absorptionslinien ebenfalls in einem andern Teil des Spektrums

so gering, daß auch hier mit der Bildung von Clustern in erheblichem Umfang durch Beleuchtung der Probe zu rechnen ist, und die sinngemäße Identifikation von Abb.12 und Abb.13 durchaus gerechtfertigt erscheint. Auch die mangelnde Reproduzierbarkeit der Strukturen in der Photostromkurve zwischen 620 nm und 550 nm findet so ihre plausible Erklärung. Mit der fortschreitenden Messung werden ständig die jeweils beleuchteten Absorptionsstrukturen teilweise ausgebleicht und andere erzeugt. Um sicherzustellen, daß man es in einer Messung an verschiedenen Punkten des Spektrums überhaupt noch mit der gleichen Probe zu tun hat, müßte man entweder die Lichtintensität erheblich verringern (dann würden aber die Ströme im Bereich $\lambda > 500 \text{ nm}$ schnell unter die Meßgrenze rutschen) oder die Meßzeiten drastisch verkürzen, was an der großen Zeitkonstanten (siehe Abschnitt 2.2) scheitert. Wie schon im Zusammenhang mit der Aufladung der Probe erweist sich auch hier die schlechte Zeitauflösung als folgenschwere Schwäche der Apparatur.

Neben der Photo-Cluster-Bildung wurde in Absorptionsmessungen auch der umgekehrte Effekt beobachtet: Wenn Xe:Na-Proben mit den Absorptionswellenlängen von Na₂-Clustern bestrahlt werden, bilden sich aus Na₂ teils Cluster höherer Ordnung, teils aber auch wieder isolierte Na-Atome /8,9/. Diesem Vorgang begegnet man ebenfalls bei der Photostrom-Messung wieder: Photoströme im Gebiet $700 \text{ nm} \geq \lambda \geq \geq 600 \text{ nm}$, die erst bei der zweiten Messung (vergl. Abb. 12) aufgetaucht oder gegenüber der ersten Messung erheblich verstärkt sind, werden durch Beleuchtung schnell (innerhalb von Minuten) deutlich gedämpft (jedoch nicht völlig ausgebleicht). Mithilfe eines Versuchs, der in Abb.14 dargestellt wird, läßt sich zeigen, daß die Dämpfung in diesem Fall nicht von der Aufladung der Probe hervorgerufen wird: In der Abbildung sind die Photoströme als Funktion der Zeit bei Beleuchtung mit $\lambda=306 \text{ nm}$ (obere Hälfte, Spannung =15 V, M/R=430) und $\lambda=691 \text{ nm}$ (untere Hälfte, Spannung =5 V, M/R=1100) eingetragen. In beiden Fällen habe ich während des Versuchs für etwa eine Minute das Elektrometer kurz geschlossen (d.h. die Messung unterbrochen) und beide Elektroden geerdet. Die Beleuchtung blieb jedoch unverändert. Anschließend setzte ich die Messung mit der alten Spannung wieder fort. Man erkennt klar einen qualitativen Unterschied zwischen den Kurven. Bei der oberen hat man es mit dem Effekt zu tun, der aus Abb.9d bekannt ist: Weil die Beleuchtung nicht unterbrochen wird, sind in der Probe bewegliche Elektronen vorhanden, die die Raumladungen teilweise abbauen, solange die äußere Spannung abgeklemmt ist. Anschließend sind dann die inneren Felder kleiner und der Photostrom entsprechend größer, bis die Raumladungen wieder aufgebaut sind. Auf das Fallen der unteren Kurve dagegen haben Manipulationen an der Spannung gar keinen Einfluß.

(Nebenbei bietet die untere Kurve auch ein gutes Beispiel für die Trägheit des elektrischen Meßkreises. Die Anstiegszeit beträgt etwa 1/2 Minute.)

Neben der Photo-Cluster-Bildung gibt es allerdings noch eine andere Möglichkeit, die Veränderungen im langwelligen Teil des Spektrums zu erklären: Sie könnten auch auf Traps zurückzuführen sein, die dichter unter dem Leitungsband liegen als die Na-Donatoren, jedoch zu tief sind, um thermisch ionisiert zu werden. Solche Traps, die bei Verunreinigungen oder Baufehlern des Xenon-Kristalls entstehen, müssen am Anfang einer Messung zunächst gefüllt werden, und können dann in der zweiten Messung mit niedriger Photonenenergie ionisiert werden /34/. Leider liegen außer der Beobachtung von Spear und Le Comber /2d/, daß Verunreinigung durch Sauerstoff die Lebensdauer von Leitungselektronen in festen Edelgasen vermindert, bisher keine Untersuchungen über Art, Zahl und Tiefe von Traps in diesen Kristallen vor, mit denen dies Modell verglichen werden könnte.

Da die Bildung oder Zerstörung von Photoclustern bzw. das Füllen oder Leeren von Traps zu qualitativ gleichen Ergebnissen bei der Messung führt, wären zuverlässige quantitative Untersuchungen nötig, um zwischen beiden Möglichkeiten zu entscheiden. So müßte z.B. in verschiedenen dotierten Proben die Füllung von Traps proportional zum Strom zunehmen, der wiederum proportional zur Donatorenzahl sein

Abb.14: Fällen des Photostroms durch Aufladung der Probe (oben; vergl. Abb.9c,d 1) bzw. durch Ausbleichen von Absorptionslinien und/oder Leeren von Traps (unten; vergl. Abb.13 1). In beiden Fällen wurde für etwa eine Minute die Messung unterbrochen und die Spannung abgeklippt. Die Beleuchtung der Probe blieb währenddessen unverändert.

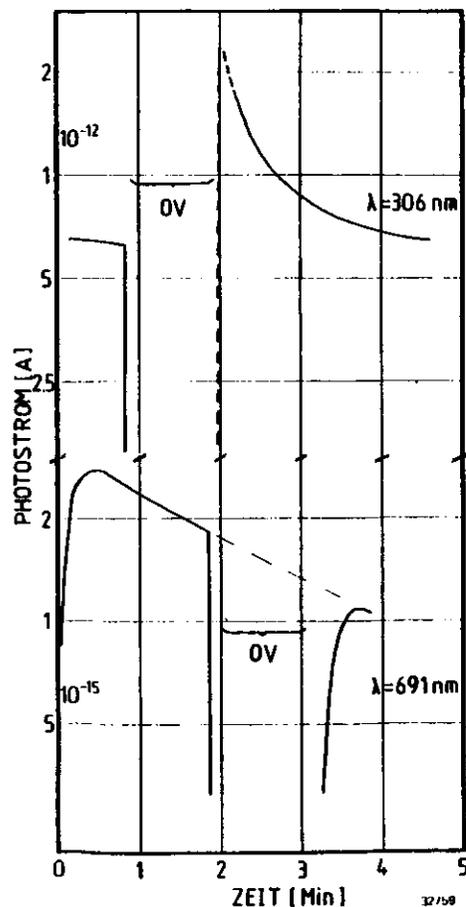


Abb.14: Fällen des Photostroms durch Aufladung der Probe (oben; vergl. Abb.9c,d 1) bzw. durch Ausbleichen von Absorptionslinien und/oder Leeren von Traps (unten; vergl. Abb.13 1). In beiden Fällen wurde für etwa eine Minute die Messung unterbrochen und die Spannung abgeklippt. Die Beleuchtung der Probe blieb währenddessen unverändert.

sollte. Die Bildung von Clustern dagegen müßte bei höherer Dotierung überproportional ansteigen. Solche quantitativen Messungen scheitern hier aber an der Ungenauigkeit, mit der die Dotierung der Probe bekannt ist (siehe Abschnitt 3.1c), und an den unvermeidlichen Raumladungen in der Probe. Immerhin ist es auffallend, daß die an die Probe angelegte Spannung das Fallen der unteren Kurve in Abb.14 überhaupt nicht beeinflusst. Das deutet eher auf die Zerstörung von Clustern als die Leerung von Traps hin. Die Ähnlichkeit der Kurvenformen im langwelligen Bereich von Abb.12 und Abb.7 weist in die gleiche Richtung. Diese Beobachtungen reichen aber nicht aus, um einen Einfluß von Traps zuverlässig auszuschließen, zumal beide Vorgänge natürlich auch gleichzeitig in der Probe stattfinden könnten.

4.1c Dunkelstrom

Bei keiner der untersuchten Proben ($M/R = 6000$ bis 50) war ein Dunkelstrom ($>10^{-15}$ A) meßbar. Dies gilt auch für das Abklingen des Photostroms: Sobald die Beleuchtung abgedunkelt wurde, fiel der Strom unabhängig von der Vorgeschichte (Raumladungen, Photocluster, evtl. gefüllte Traps usw.) in der durch die Zeitkonstante von 6 sec (siehe Abschnitt 2.2) vorgegebenen Geschwindigkeit auf einen unmeßbar kleinen Wert. Der spezifische Widerstand aller (unbeleuchteten) Proben war also größer als $\frac{30 \text{ V}}{10^{-15} \text{ A}} \cdot \frac{10 \mu\text{m} \cdot 15 \text{ cm}}{0.13 \text{ mm}} = 3 \cdot 10^{16} \Omega \text{ cm}$.

Der spezifische Widerstand von unbeleuchteten Xe:Na-Proben wurde bisher anscheinend noch nicht gemessen, jedoch gibt es Veröffentlichungen über den spezifischen Widerstand von Ar:Na-Proben /35/ und Xe:Cs-Proben /36/. In beiden Fällen wäre der Widerstand bei einer Dotierung $M/R > 10$ mit dem hier verwendeten Aufbau ebenfalls unmeßbar groß.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Eine gute Reproduktion von Meßergebnissen ist nur zu erwarten, wenn nicht allein die Präparationsparameter der untersuchten Proben übereinstimmen, sondern auch ihre Vorgeschichte, hinsichtlich des Aufbaus von Raumladungen, der Photo-Cluster-Bildung und der Füllung von Traps, gleich ist. Was an Reproduzierbarkeit erreichbar ist, wenn man das beachtet, zeigt Abb.15. Die beiden Kurven gehören zu verschiedenen Proben und wurden in der jeweils zweiten Messung aufgenommen, nachdem zuvor das Spektrum in beiden Fällen schon einmal mit einer Spannung von 15 V durchlaufen worden war. (Eine dieser vorhergehenden Messungen ist in Abb.7 eingetragen. Man findet wieder die auffallendste Änderung im Gebiet $\lambda > 600$ nm.) Die Kurven sind zwar durchaus nicht in allen Details völlig gleich; dies gilt insbesondere im empfindlichen Gebiet

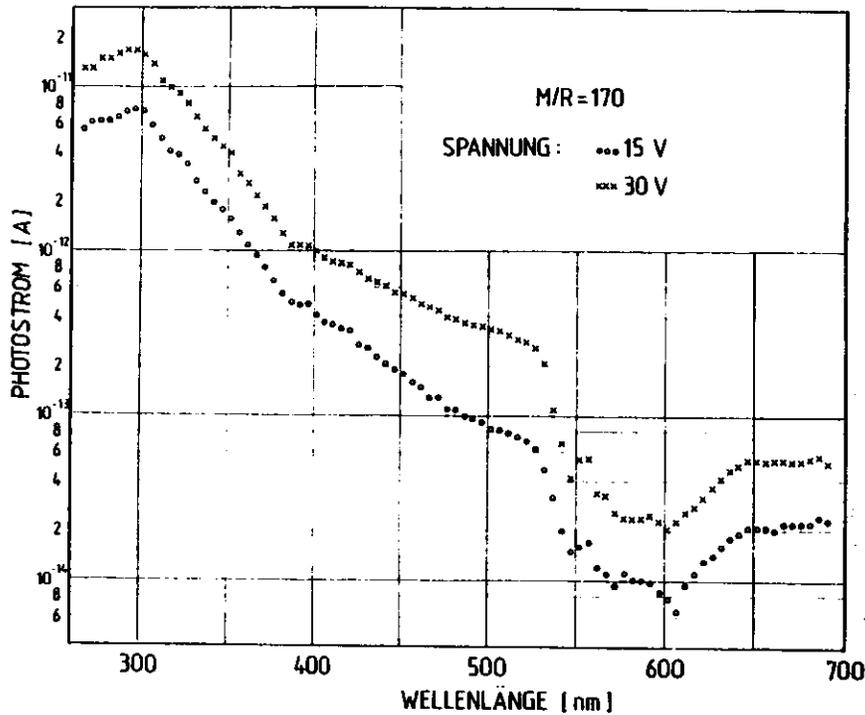


Abb.15: Gute Reproduktion von Meßkurven bei gleicher Vorgeschichte der Proben.

zwischen 620 nm und 550 nm. Gemessen an den oben geschilderten Schwierigkeiten ist das Resultat dennoch zufriedenstellend.

Wichtig für die weitere Auswertung der Messungen ist, daß (durch Vergleich der Abbildungen 7,11,12 und 15) unabhängig von Aufladungen der Probe, Photo-Cluster-Bildung oder Füllung von Traps folgende Charakteristika der Meßkurven als gesichert gelten können:

- + Einsatz des Photostroms bei 640 nm in Proben ohne Cluster, bzw. bei $\lambda > 691$ nm in Proben mit Clustern
- + kontinuierlicher Anstieg des Stroms von einem Minimum bei 546 nm an, speziell in hochdotierten Proben mit einer Kante bei 525 nm
- + noch steilerer Anstieg ab etwa 400 nm
- + Maximum des Photostroms bei 296 nm

4.2 Elektronenemission aus der Kathode

Am Anfang des Kapitels (Seite 25) steht die Behauptung, daß die Emission von Elektronen aus der Kathode die Meßergebnisse nicht entscheidend beeinflusst. Ein Blick auf Abb.9a zeigt, daß diese Aussage keineswegs trivial ist: Neben der Schwelle der Leitfähigkeit bei Anregung von Elektronen aus den lokalisierten Donatorenniveaus ins Leitungsband muß man einen Anstieg des Photostroms auch erwarten, wenn die Photonenenergie ausreicht, um Elektronen aus der Kathode ins Xenon-Leitungsband anzuregen. Die Schwelle für Anregung von Löchern aus der Anode ins Xenon-Valenzband wird erst bei 5.0 eV \approx 248 nm erreicht und sollte schon darum die Messung kaum stören. Außerdem liegt die Beweglichkeit von Löchern im Xenon-Valenzband in der Größenordnung $10^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^2$ und ist damit um den Faktor 10^5 kleiner als die Beweglichkeit von Elektronen im Xenon-Leitungsband $/2d/$. Daher wäre die Löcherleitung selbst dann vernachlässigbar, wenn mithilfe von Verunreinigungen, Störstellen und andern unbekanntem Mechanismen neben Elektronen im Leitungsband auch Löcher im Valenzband entstehen sollten. Die weiteren Überlegungen konzentrieren sich daher ausschließlich auf die Elektronenleitung im Xe:Na-Kristall und die Injektion von Elektronen aus der Gold-Elektrode in die Probe.

Um diesen Vorgang etwas detaillierter zu beschreiben, müssen vor allen Dingen die Potentialkurven aus Abb.9 um das Bildkraftpotential ergänzt werden $/37/$: Wenn ein Elektron aus der Kathode ins Vakuum austritt, wird die Metalloberfläche polarisiert und übt eine anziehende Kraft auf das Elektron aus, deren Potential

$$\phi_{BK}(x) = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x}$$

in Abb.16a gepunktet eingetragen ist. Falls die Elektroden mit Xenon bedeckt sind, muß man statt ϵ_0 die optische Dielektrizitätskonstante von Xenon eintragen und erhält dann eine geringfügig andere Kurvenform (Abb.16b). Aus der Addition mit dem Spannungsabfall an der Kathode (gestrichelt) und der Austrittsarbeit ϕ_0 ohne Bildkraft ergibt sich dann das Potential

$$\phi(x) = \phi_0 - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} - \frac{x}{\epsilon_0 E(x)} dx$$

(durchgezogene Linie).

Das Maximum des Potentialwalls liegt jetzt im Xenon; sowohl seine Position als auch seine Höhe hängen vom elektrischen Feld ab. Sobald die Funktion $\phi(x)$ bekannt ist, läßt sich der photoinduzierte Emissionsstrom über bzw. der Tunnelstrom durch die Barriere berechnen $/38/$. Dies Programm ist aber hier aus mehreren

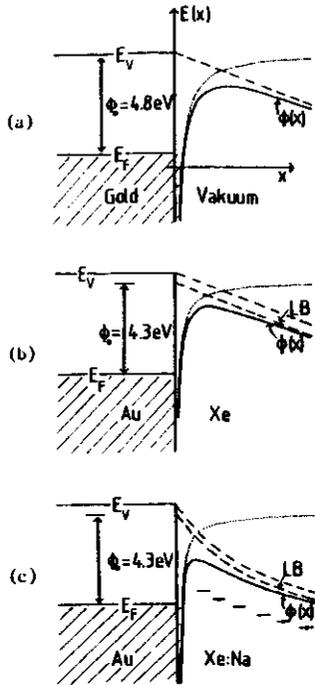


Abb.16: Potentialbarriere $\Phi(x)$ zwischen der Kathode und dem Vakuum (a), einer Xenon-Probe ohne Raumladung (b), und einer Xe:Na-Probe mit Raumladung (c).
 E_F = Fermienergie
 E_v = Vakuumniveau
 LB = Leitungsband-Unterkante
 Φ_0 = Austrittsarbeit ohne äußeres Feld
 gepunktete Linie = Bildkraftpotential

Gründen nicht durchführbar: Zum einen muß man bedenken, daß die elektrische Feldstärke wegen der geometrischen Form der Elektroden extrem inhomogen und im Gegensatz zu den Darstellungen in Abb. 9 und 16 in der Nähe der Elektroden um ein vielfaches stärker ist als die mittlere Feldstärke (skizziert in Abb.17). Vor allem ist sie wegen des Herstellungsverfahrens der Elektroden (siehe Abschnitt 2.2), das zu unregelmäßigen Kanten und Zacken an den Rändern des Elektroden spalts führt, auch lokal ganz verschieden und garnicht quantitativ zu berechnen.

Ein zweites (und schwerwiegenderes) Problem besteht darin, daß die Austrittsarbeiten Φ_0 nicht genau bekannt sind, weil wegen des schlechten Vakuums von $1 \cdot 10^{-7}$ Torr bei Zimmertemperatur immer Schmutz auf den Elektroden sitzt, der die Austrittsarbeit deutlich verändert:

In Abb.18 sind die Werte des Photostroms aus drei Messungen aufgetragen. Im Gegensatz zu allen andern Kurven des Photostroms, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, sind hier die Meßwerte nicht auf den Photonenfluß normiert. Die Kreuze links unten in der Abbildung zeigen den Photostrom, der bei Zimmertemperatur ohne aufgedampfte Probe bei einer Spannung von 30 V zu messen war und durch Elektronenemission aus den Elektroden entsteht. Diese Kurve

Abb.17: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs längs einer Feldlinie (unten) bei Berücksichtigung der inhomogenen Feldverteilung zwischen den Elektroden (oben).

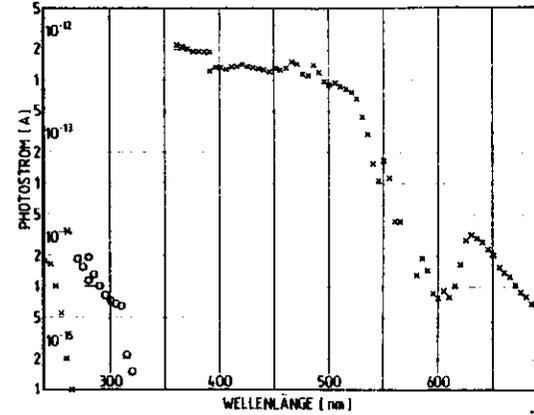
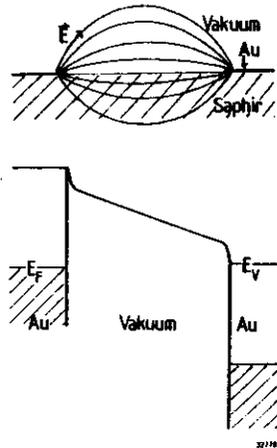


Abb.18: Photostrom (ohne Probe (Kreuze links unten) mit undotierter Xenon-Probe (Kreise) mit Xe:Na-Probe, M/R = 140 (Kreuze rechts oben)

soll auch als experimenteller Nachweis dafür verstanden werden, daß Photoleitung durch die Saphirplatte oder über ihre Oberfläche nicht die Ursache der Photostromkurven in Abschnitt 4.1 sein kann.

Die Meßpunkte unterhalb $5 \cdot 10^{-15}$ A sind wieder lediglich als qualitativer Hinweis aufzufassen, daß dort bereits ein Photostrom bemerkbar war. Quantitative Messungen waren mit dem verwendeten Elektrometer nur oberhalb dieser Grenze möglich.

Auf dieselben Elektroden habe ich dann eine 3 μ m dicke, undotierte Xenon-Matrix aufgedampft. Der an dieser Probe bei einer Spannung von 5 V gemessene Photostrom ist mit Kreisen in die Abbildung eingetragen. Er ist ebenfalls auf Elektronenemission zurückzuführen, da die Schwelle für innere Photoleitung von festem Xenon bei $9.28 \text{ eV} \approx 134 \text{ nm}$ liegt /18/. Die Variation des Photostrom-Einsatzpunktes gegenüber den unbedampften Elektroden (d.h. im Wesentlichen die Änderung von Φ_0 , vergl. Abb.16a,b) war nicht reproduzierbar. In einigen Fällen lag die Schwelle für Elektronenemission mit Xenon-Bedeckung sogar bei höherer Photonenenergie als im unbedampften Zustand. Eine Änderung des Photostromes mit der Spannung (variiert zwischen 5 V und 30 V) war ebenfalls nicht reproduzierbar zu messen. Er schwankte in verschiedenen Versuchen zwischen 260 nm und 320 nm.

(Vor allen Versuchen habe ich routinemäßig die Photoemissionsschwelle der unbedampften Elektroden überprüft. Wenn sie bei größeren Wellenlängen als 320 nm lag, wechselte ich die Elektroden aus.)

Aus diesen Erfahrungen folgt der Schluß, daß unter den gegebenen Bedingungen quantitative Berechnungen der Kathodenemission keinen Sinn haben. Durch geeignete Versuche kann man sich aber experimentell vergewissern, daß die Elektroneninjektion, soweit sie überhaupt vorkommt, nicht Ursache der Kurvenform des Photostroms ist, die in Abschnitt 4.1 vorgestellt wurde. Dazu dient zunächst der Vergleich mit der dritten Meßkurve in Abb.18 (Kreuze in der rechten und oberen Hälfte):

Dabei habe ich auf die 3 μm dicke undotierte Xenon-Schicht der vorigen Messung eine 10 μm dicke, dotierte Xe:Na-Schicht ($M/R = 140$) gedampft und bei einer Spannung von 30 V erneut den Photostrom gemessen. Er ist jetzt bereits bei 691nm klar zu erkennen und steigt auf Werte, die um zwei Größenordnungen über den größten vorher gemessenen Strömen liegen. Bei 391 nm springt der Meßwert, weil der Farb= glasfilter, der Licht höherer Ordnung ausblenden soll, aus dem Strahlengang ent= fernt wurde. Bei 361 nm konnte die Messung wegen großer Raumladungen in der Probe nicht fortgesetzt werden; man sieht aber in Abb.7 , daß sich die Größenordnung des Photostroms dotierter Proben bis an die Grenze des untersuchten Wellenlängen= Bereichs ($\lambda=266$ nm) nicht mehr ändert.

Als Ergebnis dieser Meßreihe läßt sich also feststellen: Die Meßkurven do= tiertes Proben unterscheiden sich unverwechselbar von denen undotierter Proben oder unbedampfter Elektroden, sowohl im Hinblick auf die Schwelle als auch auf die Größe des Photostroms. Der Elektrodenemissionsstrom ist etwa um den Faktor 10^2 kleiner als der Photostrom dotierter Proben bei dergleichen Wellenlängen und damit zu gering, um die Leitfähigkeitsmessungen an einer Xe:Na-Probe in nennenswertem Ausmaß zu beeinflussen.

Dies gilt jedoch zunächst nur für Emissionsströme in Proben ohne Raumladung. Aus Abschnitt 4.1a ist aber bekannt, daß in den Xe:Na-Proben beträchtliche Raum= ladungen aufgebaut werden. Das führt zur Verstärkung des elektrischen Feldes an der Kathode und evtl. zur Feldemission von Elektronen. Außerdem könnten mögli= cherweise auch Metallelektronen zu jonisierten Donatoren durch die Barriere tunneln (Abb.16c). In Arbeiten über Photoleitungsexperimente an Alkalihalogeniden wird über solche Effekte berichtet /39/, und es ist durchaus möglich, daß sie auch hier stattfinden. Sie führen aber nicht zu speziellen Strukturen im Photo= strom-Spektrum. Um sich davon zu überzeugen,kann man z.B. die Photostromkurven von Abschnitt 4.1 (Abb.7,11,12) noch einmal unter diesem Gesichtspunkt ansehen: Es fällt auf, daß die charakteristischen Strukturen der Spektren zwar in den Messungen nicht immer gleich deutlich hervortreten, aber nie zu kürzeren oder längeren Wellenlängen verschoben sind, während doch die Raumladungen, abhängig von der Vorgeschichte, unterschiedlich groß und vermutlich auch bei verschiedener Dotierung jeweils anders in der Probe verteilt sind.

Vor allem war aber auch ein wichtiges Ergebnis der oben beschriebenen Versuche zur Kathodenemission, daß durch Oberflächenverschmutzung die Austrittsarbeit zwischen 260 nm $\hat{=}$ 4.8 eV und 320 nm $\hat{=}$ 3.9 eV, also in einem Bereich von etwa 0.9 eV, schwankt. In vergleichbarem Ausmaß sollten alle Strukturen der Photo= stromkurven im Spektrum wandern, die durch Kathodenemission entstehen. So müßte z.B. der Beginn des steilen Stromanstiegs bei 546 nm dann je nach Elektroden= zustand irgendwo zwischen 460 nm und 680 nm zu finden sein; tatsächlich vari= ert er aber nicht einmal um 5 nm (Abb.7). Dasgleiche gilt für die andern mar=

Nachdem die Versuche, deren Ergebnisse Abb.18 enthält, gezeigt haben, daß Na-Atome in der Probe vorhanden sein müssen, damit die typischen Photostrom-Kurven entstehen, könnte man nun noch argwöhnen, daß die durch Abb.16c nahegelegte Tunnelinjektion, die durch eine große Raumladung in der Probe ermöglicht wird, für dies Ergebnis verantwortlich ist. Aber gerade die Tatsache, daß die dritte Kurve in Abb.18 im Wesentlichen mit den Kurven aus Abb.7 übereinstimmt, spricht gegen diese Vermutung: Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron die Poten= tialbarriere durchtunnelt, fällt näherungsweise exponentiell mit dem Produkt von Ausdehnung und Höhe der Barriere ab /40/. Die Breite der Barriere hängt von der Stärke des Spannungsabfalls an der Kathode ab (Abb.16c) und wird daher um so kleiner, je dichter eine Raumladung gegebener Größe an der Kathode konzentriert ist. Der minimale Abstand zwischen Kathode und positiver Raumladung (d.h. joni= sierten Na-Atomen) ist durch die Dicke der undotierten Xenon-Schicht zwischen den Elektroden und der dotierten Xe:Na-Schicht festgelegt. Er variiert zwischen 3 μm bei der Kurve in Abb.18, 600 nm bei der entsprechenden Kurve ($M/R = 170$) in Abb.7 und 300 nm bei den andern Kurven in Abb.7 . Eine so große Variation dieses Abstands sollte bei gleicher Größe der Raumladung eine deutliche Variation der Breite der Potentialbarriere zur Folge haben und wegen der exponentiellen Abhän= gigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit von dieser Breite auch in den Photostrom= Spektren zu signifikanten Änderungen aller Strukturen führen, die durch den Tunnel= effekt entstehen. In Abb.19 sind die Photoströme der $M/R = 170$ -Probe aus Abb.7 und der $M/R = 140$ -Probe aus Abb.18 , die jetzt auch auf den

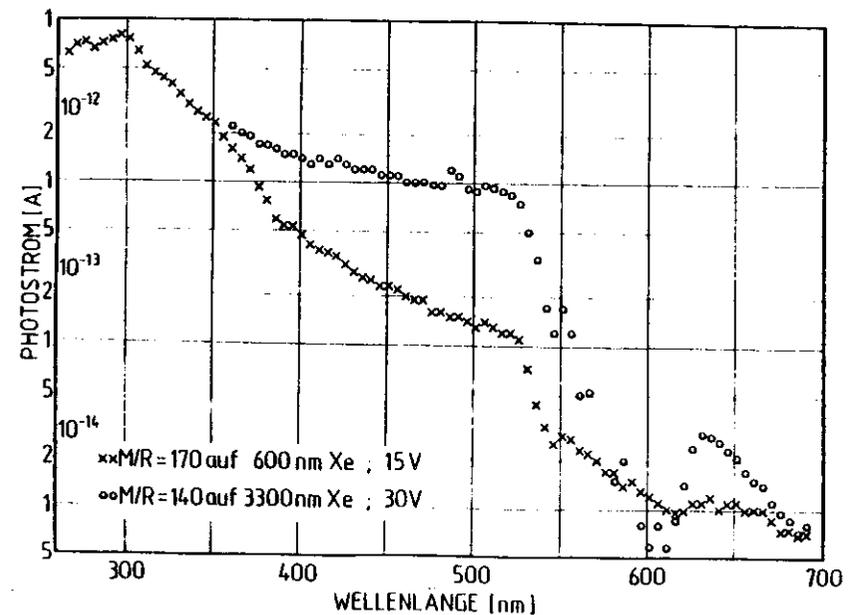


Abb.19: Photostrom bei unterschiedlich dicker undotierter Xenon-Schicht zwischen den Gold-Elektroden und der 10 μm dicken Xe:Na-Schicht.

Photonenfluß normiert ist, noch einmal direkt nebeneinandergestellt. Die Differenz zwischen beiden Kurven liegt im Rahmen der üblichen Schwankungen. Von dem dramatischen quantitativen Unterschied, der beim Tunneleffekt zu erwarten wäre, kann keine Rede sein.

Nebenbei sieht man im Vergleich der $M/K = 140$ -Kurve in Abb.18 (nicht normiert) und Abb.19 (normiert), daß die Normierung auf den Photonenfluß nur zu geringen Änderungen der Kurven und nicht zu neuen Strukturen führt.

4.3 Die relative Position der Na 3s -Niveaus und der Leitungsbandkante im Xenon-Kristall

4.3a Identifikation der Leitungsbandkante in den Meßkurven des Photostroms

Es ist das Ziel dieses Experiments, die Lage des Leitungsbandes relativ zur Energie des Grundzustandes isolierter Na-Atome zu finden. Deshalb wird sich die weitere Auswertung hauptsächlich auf die Meßergebnisse von niedrig dotierten Proben stützen (z.B. die beiden unteren Kurven in Abb.7), in denen nur sehr wenig Cluster vorhanden sind. In diesen Spektren setzt der Photostrom bei 640 nm ein (Abb.7). Das braucht jedoch nicht unbedingt zu bedeuten, daß an dieser Stelle die Leitungsbandkante liegt. Der nächste Abschnitt (4.4) enthält eine Diskussion verschiedener Mechanismen, die dazu führen können, daß auch solche Elektronen zur Leitung beitragen, die zunächst nur in lokalisierte Niveaus unter dem Leitungsband angeregt werden. Tatsächlich zeigt nämlich die jetzt folgende genauere Analyse der Meßdaten, daß das Leitungsband erst mit einer Photonenwellenlänge von etwa 540 nm erreicht wird:

Die einfachste theoretische Beschreibung des Photostroms findet man, indem man ihn als das Produkt von zwei unabhängigen Vorgängen betrachtet, nämlich erstens der Anregung von Elektronen ins Leitungsband, und zweitens der Bewegung dieser Elektronen im Leitungsband /z.B. 41/. Die Driftgeschwindigkeit $\vec{v}_D(\epsilon, \vec{E})$ eines Elektrons in einem Leitungsband-Zustand der Energie ϵ im elektrischen Feld \vec{E} ist

$$\vec{v}_D(\epsilon, \vec{E}) = -\mu(\epsilon) \cdot \vec{E} \quad (3)$$

Die so definierte Beweglichkeit $\mu(\epsilon)$ ist bei isotroper Leitfähigkeit ein Skalar. Im Xenon-Leitungsband ist sie für elektrische Felder bis 10^2 V cm^{-1} etwa konstant und nimmt dann ab /2d/. Da die Feldabhängigkeit von μ aber vermutlich nur die geringere Beweglichkeit von Elektronen in Leitungsband-Zuständen höherer Energie widerspiegelt, in die die Elektronen durch starke Felder angeregt werden /2d/, kann man $\mu(\epsilon)$ als Funktion nur der Energie ϵ betrachten.

Die Lebensdauer $\tau(\epsilon)$ von Elektronen im Leitungsband ist

$$\tau(\epsilon) = \frac{1}{\sum_T N_T \sigma_T \cdot v(\epsilon)} \quad (4)$$

Summiert wird hier über alle Arten von Traps, die mit einer Dichte N_T in der Probe vorhanden sind und den Wirkungsquerschnitt σ_T für Leitungselektronen haben. $v(\epsilon)$ ist die Geschwindigkeit eines Elektrons mit der Energie ϵ . In der Zeit $\tau(\epsilon)$ legt das Elektron dann den Weg

$$\vec{w}(\epsilon, \vec{E}) = \vec{v}_D(\epsilon, \vec{E}) \cdot \tau(\epsilon) = -\mu(\epsilon) \cdot \vec{E} \cdot \tau(\epsilon) \quad (5)$$

durch die Probe zurück. Falls es mit nicht zu vernachlässigender Wahrscheinlichkeit schon vorher die Anode erreicht, muß diese Formel modifiziert werden /41/. Jedoch ist aus Photoemissionsmessungen an undotiertem Xenon bekannt, daß die Austrittstiefe von Elektronen mit einer kinetischen Energie von 1 eV knapp 100 nm beträgt /42/. Hier ist zwar noch eine Spannung an die Probe gelegt, die zu einer etwas größeren Driftlänge $|\vec{w}(\epsilon, \vec{E})|$ führen könnte; andererseits ist aufgrund der Dotierung mit kleineren Weglängen als in undotiertem Xenon zu rechnen, so daß insgesamt 100 nm eine größenordnungsmäßig brauchbare Abschätzung für $|\vec{w}(\epsilon, \vec{E})|$ sein dürfte. Der Elektrodenabstand ist dagegen größer als 0.1 mm, also 10^3 -mal so groß. Die Genauigkeit von (5) reicht daher in dieser Hinsicht völlig aus. Außerdem ist in (5) noch implizit unterstellt, daß sich die Feldstärke \vec{E} längs des Weges \vec{w} nur wenig ändert. Auch diese Annahme scheint aber aufgrund der eben gemachten Abschätzungen von $|\vec{w}|$ vertretbar.

Die mittlere Driftlänge aller Elektronen, die längs einer der in Abb.17 skizzierten Feldlinien mit der Länge L wandern, ist

$$\bar{w}^{-1}(\epsilon, \vec{E}) = -\mu(\epsilon) \cdot \frac{V_0}{L} \cdot \tau(\epsilon) \quad (6)$$

V_0 ist die Spannung zwischen den Elektroden. (6) ist nicht mehr explizit von der speziellen Form des Feldes (Abb.17) abhängig. Deshalb ist es naheliegend, jetzt zu einer einfacheren Darstellung überzugehen: Die Elektroden werden im Folgenden als sich im Abstand L parallel gegenüberstehende Platten aufgefaßt (einfacher Plattenkondensator), zwischen denen das Licht mit dem Strahlquerschnitt F parallel zur Plattenebene hindurchtritt.

Ein Elektron, das sich um die Strecke \bar{w}^{-1} zwischen den Elektroden bewegt, influenziert dann an der Oberfläche der Elektroden die Ladung

$$q_{\text{infl.}} = \pm e \cdot \frac{\bar{w}^{-1}(\epsilon, \vec{E})}{L} \quad (7)$$

Anode
↑
Kathode

Werden pro Volumen- und Zeiteinheit $g(\epsilon)$ Elektronen in Leitungsbandzustände der

Energie ϵ angeregt, mißt demnach das Elektrometer den Strom

$$I(\epsilon, V_0) = -fdV \cdot g(\epsilon) \cdot e \cdot \frac{\bar{w}^L(\epsilon, E)}{L} \quad (8)$$

In der Probe sind pro Volumen N_D neutrale Donatoren vorhanden, deren Valenzelektron die Energie ϵ_0 hat. Ihr Absorptionsquerschnitt für Photonen der Energie $\hbar\omega = \epsilon - \epsilon_0$ ist $\sigma(\omega)$. Mit N_{Ph}/F , dem Photonenfluß pro Querschnittsfläche F des Lichtstrahls, ist dann

$$g(\epsilon = \epsilon_0 + \hbar\omega) = \frac{N_{Ph}}{F} \cdot N_D \cdot \sigma(\omega) \quad (9)$$

, und (8) läßt sich schreiben als

$$I(\omega, V_0) = fdV \frac{N_{Ph}}{F} \cdot N_D \cdot \sigma(\omega) \cdot e \cdot \mu(\epsilon_0 + \hbar\omega) \cdot \frac{V_0}{L^2 \cdot \sum N_T \sigma_T \cdot v(\epsilon_0 + \hbar\omega)} \quad (10)$$

Vernachlässigt man schließlich noch die Energieabhängigkeit der Elektronen-Beweglichkeit und -Geschwindigkeit v (das ist naheliegend, weil die Elektronen während ihrer Drift ohnehin ständig in andere Energieniveaus gestreut werden), so ergibt sich der auf den Photonenfluß normierte Photostrom als

$$\frac{I(\omega, V_0)}{N_{Ph}} = \mu \cdot V_0 \cdot \frac{N_D \cdot \sigma(\omega)}{\sum N_T \sigma_T \cdot v} \cdot \frac{e}{F \cdot L^2} \cdot fdV \quad (11)$$

Für die Suche nach der Leitungsbandkante ergibt sich aus Gleichung (11) folgendes Rezept:

$fdV \cdot N_D \cdot \frac{\sigma(\omega)}{F}$ ist die auf den Photonenfluß normierte optische Absorption der Probe für Photonen mit der Energie $\hbar\omega$. Wenn man (11) durch diese Größe teilt (natürlich vorausgesetzt, daß Absorption $\neq 0$), ergibt sich

$$\frac{\text{normierter Photostrom}}{\text{normierte Absorption}} = \frac{I(\omega, V_0) / N_{Ph}}{fdV \cdot N_D \cdot \frac{\sigma(\omega)}{F}} = \frac{V_0 \cdot e}{L^2 \cdot \sum N_T \sigma_T \cdot v} \quad (12)$$

Auf der rechten Seite von (12) sollte μ Null sein, wenn die Photonenenergie nicht zur Anregung von Elektronen ins Leitungsband ausreicht, und bei höherer Energie einen in etwa konstanten Wert haben. Da auch die anderen Größen nicht von ω abhängen, ergibt (12) eine einfache Stufenfunktion, deren Kante gerade der Leitungsbandkante entspricht. Zusätzlich muß man allerdings noch mit einem Untergrund rechnen, weil die direkte Anregung aus dem Grundzustand ins Leitungsband nicht die einzige (wenn auch die quantitativ bei weitem wichtigste) Möglichkeit bildet, Leitungselektronen zu erzeugen (siehe Abschnitt 4.4).

Die experimentelle Form der Funktion (12) ist in Abb.20 gepunktet eingetragen. Das Spektrum der optischen Absorption (gestrichelt) stammt aus der Arbeit von Nagel /7(b)/, die Meßkurve des Photostroms (Kreuze) ist schon aus Abb.7 bekannt.

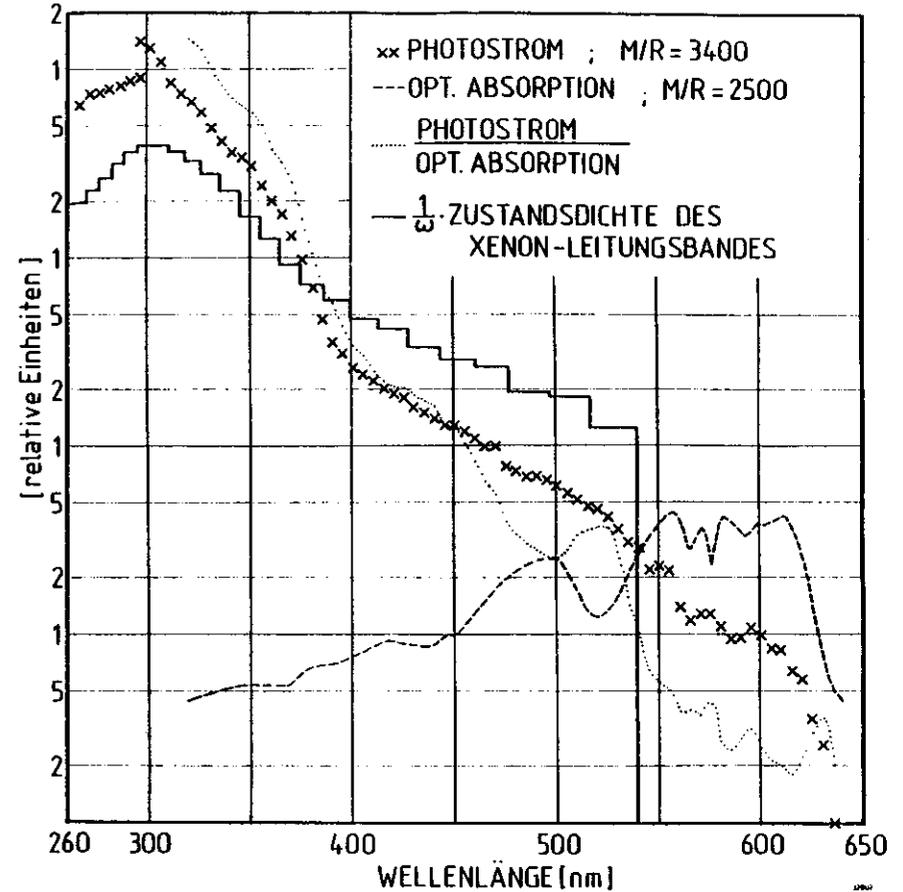


Abb.20: Vergleich zwischen Photostrom, Absorption (aus Ref./7(b)/) und Zustandsdichte des Xenon-Leitungsbandes (aus Ref./45/).

Der Quotient von Photostrom und Absorption liegt für $\lambda > 550$ nm stets in der gleichen Größenordnung. Die genaueren Details in diesem Bereich sollte man nicht ernst nehmen, weil dazu weder die Photostrom-Kurven noch die Absorptionsspektren mit ausreichender Exaktheit reproduzierbar sind. Zwischen 550 nm und 530 nm steigt dann die Kurve steil auf etwa den achtfachen Wert an. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß in diesem Intervall die Leitungsbandkante erreicht wird. Der weitere Kurvenverlauf ($\lambda < 520$ nm) entspricht dann allerdings nicht mehr Gleichung (12).

Der Grund für die Abweichung ist, daß mit $\int dV \cdot N_D \cdot \frac{\sigma(\omega)}{F}$ in (12) nur die Absorption durch isolierte Na-Atome gemeint ist. Dagegen gehören die Absorptionsstrukturen im Bereich $\lambda < 520$ nm im experimentellen Spektrum (Abb.20) zu Na_2^- , Na_3^- und Na_4^- -Clustern /8,9/. Die Cluster-Absorption überdeckt die Einzelatom-Absorption, so daß die gepunktete Kurve in Abb.20 nur für $\lambda > 520$ nm Gleichung (12) entspricht.

Da verlässliche Messungen der Einzelatom-Absorption im Bereich $\lambda < 520$ nm bisher nicht vorliegen, kann Gleichung (12) nur mithilfe einer theoretischen Berechnung der Absorption $\int dV \cdot N_D \cdot \frac{\sigma(\omega)}{F}$ weiter ausgewertet werden:

Die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit dafür, daß das Valenzelektron eines Na-Atoms aus dem Grundzustand $\psi_0(\vec{r}) \cdot \exp(-i \frac{e_0}{\hbar} \cdot t)$ mit der Energie e_0 in einen der Leitungsband-Zustände $\psi_k(\vec{r}) \cdot \exp(-i \frac{e_k}{\hbar} \cdot t)$ mit der Energie e_k angeregt wird, ist in erster Näherung /43/:

$$w(\omega) = \frac{e^2 \cdot |\vec{A}_0|^2}{m^2} \cdot \sum_{\vec{k}} |M|^2 \cdot \frac{\sin^2 \left\{ \frac{t}{2\hbar} (e_k - e_0 - \hbar\omega) \right\}}{\frac{t}{4\hbar^2} (e_k - e_0 - \hbar\omega)^2} \quad (13)$$

$$t \rightarrow \omega \quad 2\pi\hbar \cdot \delta(e_k - e_0 - \hbar\omega)$$

$$|M|^2 = \left| \int dV \psi_k(\vec{r}) \cdot \frac{\vec{A}_0}{|\vec{A}_0|} \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \psi_0(\vec{r}) \right|^2$$

Hier beschreibt das Vektorpotential $\vec{A}_0 \cdot \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t))$ eine transversale, ebene Lichtwelle mit Frequenz ω . e und m bedeuten Ladung und Masse des Elektrons. Summiert wird über alle erlaubten \vec{k} -Vektoren der Brillouin-Zone.

Zur weiteren Auswertung ist es üblich, die \vec{k} -Abhängigkeit von $|M|^2$ zu vernachlässigen und zur Integration über die Energie überzugehen:

$$w(\omega) = \frac{e^2 \cdot |\vec{A}_0|^2}{m^2} \cdot 2\pi\hbar \cdot |M|^2 \cdot \int_{e_0}^{\infty} d\epsilon \cdot n(\epsilon) \cdot \delta(\epsilon - e_0 - \hbar\omega)$$

$$= \frac{e^2 \cdot |\vec{A}_0|^2}{m^2} \cdot 2\pi\hbar \cdot |M|^2 \cdot n(\epsilon = e_0 + \hbar\omega) \quad (14)$$

$n(\epsilon)$ bedeutet die Zustandsdichte im Leitungsband.

Der Energiefluß pro Fläche (d.h. der mittlere Betrag des Poynting-Vektors) der ebenen Welle ist im Kristall /44/

$\frac{1}{2} \cdot n \cdot c \cdot \omega^2 \cdot \epsilon \cdot |\vec{A}_0|^2$ und demnach $\frac{1}{\hbar\omega} \cdot \frac{1}{2} \cdot n \cdot c \cdot \omega^2 \cdot \epsilon \cdot |\vec{A}_0|^2$ der Photonenfluß pro Fläche. n und ϵ sind Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante des Xenon-Kristalls. Damit findet man die auf den Photonenfluß normierte Absorptionswahrscheinlichkeit

für 1 Atom, d.h. den Absorptionsquerschnitt

$$\sigma(\omega) = w(\omega) \cdot \frac{2\hbar}{c \cdot n \cdot \epsilon \cdot \omega \cdot |\vec{A}_0|^2} = \frac{4\hbar^2 \cdot e^2 \cdot \pi}{m^2 \cdot c \cdot n \cdot \epsilon \cdot \omega} \cdot |M|^2 \cdot n(\epsilon = e_0 + \hbar\omega) \quad (15)$$

Hiermit ergibt Gleichung (11) als theoretischen, auf den Photonenfluß normierten Photostrom:

$$\frac{I(\omega, V_0)}{N_{Ph}} = \frac{1}{\omega} \cdot n(\epsilon = e_0 + \hbar\omega) \cdot |M|^2 \cdot c \quad (16)$$

$$c = \mu \cdot \frac{V_0 \cdot N_D \cdot 4\hbar^2 \cdot e^3 \cdot \pi}{c \cdot n \cdot \epsilon \cdot m^2 \cdot F \cdot L^2 \cdot \sum_{T,O,T} \nu} \cdot \int_{\text{Pröbe}} dV$$

Die Zustandsdichte $n(\epsilon)$ des Xenon-Leitungsbandes wurde von Rössler berechnet /45/ (siehe Abb.21). Unter der oben (Seite 48) begründeten Annahme, daß die Leitungsbandkante bei 540 nm liegt, läßt sich die Funktion $\frac{1}{\omega} \cdot n(\epsilon = e_0 + \hbar\omega)$ sofort angeben; sie ist als durchgezogene Linie in Abb.20 eingetragen. Die Übereinstimmung dieser Kurve mit dem gemessenen Photostrom (Kreuze) ist bemerkenswert. (In einem linearen Maßstab würde das deutlicher zum Ausdruck kommen.) Insbesondere wird auch das Maximum des Photostroms bei 296 nm von der theoretischen Funktion richtig wiedergegeben.

Für die Abweichungen der theoretischen von der experimentellen Kurve dürfte hauptsächlich der Beitrag $|M|^2$ des Übergangsmatrixelements in (16) verantwort-

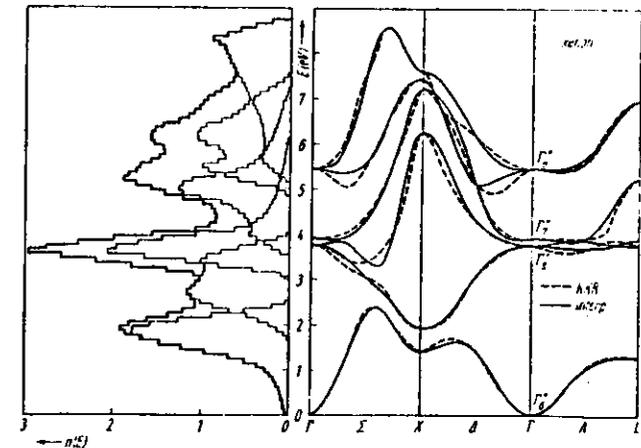


Abb.21: Bandstruktur und Zustandsdichte der Xenon-Leitungsbander (aus Ref./45/).

lich sein:

In der Ein-Teilchen-Näherung hat das Na-Valenzelektron des freien Atoms im Grundzustand s-Symmetrie. Mit der plausiblen Annahme (z.B. /46/), daß die Wellenfunktion des Grundzustands beim Einbau des Na-Atoms in den Xenon-Kristall nur wenig gestört wird, sind also elektrische Dipol-Übergänge nur in Leitungsband-Zustände mit p-artiger Symmetrie möglich. Das unterste Xenon-Leitungsband hat sein Minimum am Γ -Punkt der Brillouin-Zone des fcc-Kristalls (siehe Abb.21) und dort $\Gamma_6^+ \approx \Gamma_1$ ("s-artige") Symmetrie. Zustände mit \vec{k} -Vektor auf der Δ_1 , Λ_1 , oder Σ_1 -Achse (mit Δ_1 , Λ_1 und Σ_1 -Symmetrie) haben dagegen auch Komponenten mit p-artiger Symmetrie /47/. Die Wahrscheinlichkeit für elektrische Dipol-Übergänge nimmt also oberhalb der Bandkante allmählich zu und ist nicht, wie bei der durchgezogenen Kurve in Abb.20 angenommen, konstant. Der Photostrom steigt deshalb mit der Photonenenergie schneller an als die Zustandsdichte des Leitungsbandes.

Zur Genauigkeit, mit der der Abstand zwischen Na3s-Niveaus und der Leitungsbandkante bestimmt werden kann, ist schließlich noch folgendes zu sagen:

Die spektrale Auflösung in den Photostrommessungen ist 5 nm; dies ist also die Grenze der bestenfalls erreichbaren Genauigkeit. Der Quotient der experimentellen Photostrom- und Absorptionskurven (gepunktet in Abb.20) hat seinen steilen Anstieg zwischen 550 nm und 530 nm. Man könnte nun einerseits die Bandkante an seinem Beginn bei 550 nm vermuten, weil hier die Übergangswahrscheinlichkeit aus den genannten Symmetriegründen zunächst sehr gering ist und erst oberhalb der Kante elektrische Dipolübergänge möglich werden. Andererseits ist zu erwarten, daß die indirekten Übergänge ins Leitungsband, die für den Photostrom bei $\lambda > 550$ nm verantwortlich sind und im nächsten Abschnitt (4.4) diskutiert werden, bei Anregung von Elektronen dicht unter das Leitungsband besonders effektiv funktionieren. Die Leitungsbandkante sollte dann im Photostrom-Spektrum nicht scharf, sondern zu längeren Wellenlängen hin aufgeweicht erscheinen. Aufgrund dieser Überlegung müßte man die Kante eher bei 530 nm ansiedeln. Auch der Rückgriff auf die Zustandsdichtefunktion (durchgezogene Linie in Abb.20) verhilft hier nicht zu größerer Sicherheit:

Zum einen gilt sie ja streng genommen nur für den reinen Xenon-Kristall; gerade bei den niedrigsten Leitungsband-Niveaus muß man mit Modifikationen durch die Na-Dotierung rechnen. Zum andern ist die theoretische Zustandsdichte nur als Stufenfunktion in Schritten von 0.1 eV angegeben (siehe Abb.21). Wenn man also das Maximum der theoretischen Kurve (1.9 eV über der Bandkante) an das experimentelle Maximum bei 296 nm anpaßt, findet man lediglich

$$E_{\text{Leitungsbandkante}} + (1.9 \pm 0.05) \text{ eV} \leftrightarrow (296 \pm 3) \text{ nm} \approx (4.19 \pm 0.04) \text{ eV}$$

$$\rightarrow E_{\text{Leitungsbandkante}} = (2.29 \pm 0.06) \text{ eV} \approx (542 \pm 14) \text{ nm}$$

Das ist noch ungenauer als die vorige Abschätzung. Man muß sich also mit dem Ergebnis zufrieden geben, daß der Abstand zwischen den Na3s-Niveaus und der Leitungsbandkante irgendwo im Intervall

$$\left\| \begin{array}{l} 2.26 \text{ eV} \leq E \leq 2.34 \text{ eV} \\ 550 \text{ nm} \geq \lambda \geq 530 \text{ nm} \end{array} \right\|$$

liegt.

4.3b Vergleich mit Absorptionsmessungen und Rechnungen anderer Autoren

Die Absorptionsspektren von Na-Atomen in Xenon-Matrix (siehe Abb.2, untere Kurve) sind in der Regel durch zwei Triplets gekennzeichnet:

Das "blaue Triplett" (Schwerpunkt bei 561 nm /7/) ist gegenüber dem Spin-Bahnaufgespaltenen $3s \rightarrow 3p$ -Übergang des freien Na-Atoms (589.0 nm und 589.6 nm /10/) blauverschoben, das "rote Triplett" (Schwerpunkt bei 598 nm /7/) ist rotverschoben /6-9, 11, 12/.

Die verschiedenen Triplets werden dem $3s \rightarrow 3p$ -Übergang von Na-Atomen in verschiedenen Matrix-Einbauplätzen zugeschrieben. Diese Interpretation stützt sich auf die drei folgenden Beobachtungen:

1. Das "rote Triplett" verschwindet beim Tempern der Probe (= Erwärmen für einige Minuten auf etwa 40 K) /6, 7, 9, 11/ (siehe Abb.2). Es gehört demnach zu Na-Atomen in instabilen Einbauplätzen, die beim Tempern des Kristalls in die stabileren Einbauplätze wandern. Die Absorptionslinien der Na-Atome im thermisch stabilen Einbauplatz bilden das "blaue Triplett".

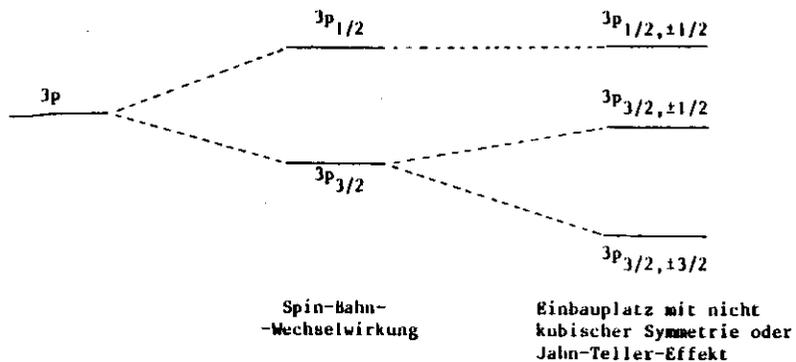
2. Das Lumineszenzspektrum ist unabhängig davon, in welcher Linie eines Triplets das entsprechende Na-Atom angeregt wird. Bei Anregung in den Linien verschiedener Triplets ist dagegen auch das Lumineszenzspektrum verschieden /12/.

3. Bei intensiver Bestrahlung mit Licht im Bereich einer Absorptionslinie wird das ganze zugehörige Triplett ausgebleicht. Das nicht bestrahlte Triplett und auch die Absorptionslinien von Natrium-Clustern werden verstärkt /8, 9/. Auf diese Weise läßt sich auch noch mindestens ein weiteres Absorptionstriplett erzeugen /8/. Das deutet darauf hin, daß die absorbierenden Na-Atome mobilisiert werden und durch die Matrix in andere Einbauplätze diffundieren (siehe Abschnitt 4.1b).

Es gibt also sehr überzeugende Gründe, wenigstens zwei verschiedene Einbauplätze der Na-Atome in einer nicht getemperten Xenon-Matrix anzunehmen.

Die Triplett-Aufspaltung des $3s \rightarrow 3p$ -Übergangs ist schwerer zu verstehen: Im

regulären Gitterplatz und den beiden Zwischengitterplätzen des statischen, unverzerrten Xenon-Kristalls wäre nur die Spin-Bahn Dublettaufspaltung des Na3p -Niveaus zu erwarten:



Man muß also Einbauplätze der Na-Atome mit nicht kubischer Symmetrie oder eine Kopplung an Gitterschwingungen, die ebenfalls die kubische Symmetrie aufheben (dynamischer Jahn-Teller-Effekt) postulieren. Eine Diskussion dieser Modelle findet man z.B. bei Nagel /7(b)/. Aus den Photoleitungs-Experimenten ergeben sich keine Aufschlüsse über die Natur der Na3p -Zustände, weil die Photoleitung (mit Ausnahme der in Abschnitt 4.4 untersuchten indirekten Anregungen) durch direkte Anregung aus dem Na3s -Zustand ins Leitungsband bestimmt wird. Dagegen ist das Auftreten mehrerer Absorptionstriplets, d.h. mehrerer Einbauplätze der Na-Atome in der Matrix, auch für die Interpretation der Photostromkurven wichtig: Die Präparationsparameter der für die Photoleitungsversuche verwendeten Xe:Na-Proben unterscheiden sich nur wenig von den in den zitierten Arbeiten (speziell /7/) genannten. Deshalb sollten in diesen Proben zumindest die beiden Einbauplätze, die zum blauen und roten Triplet gehören, besetzt sein. Tatsächlich ist ja auch im Bereich beider Absorptionstriplets ein schwacher Photostrom meßbar (siehe Abb. 7+8).

Die Schwerpunkte der beiden Absorptionstriplets haben einen Abstand von 0.14 eV /7/. Für die Variation des Abstands zwischen Bandkante und Na3s -Niveau ergab sich dagegen im vorigen Abschnitt ein Intervall von maximal 0.08 eV. Das bedeutet, daß der Abstand zwischen den 3p -Niveaus der Na-Atome in den beiden Einbauplätzen mindestens etwa gleich groß wie der Abstand zwischen den beiden 3s-Niveaus sein muß (siehe Abb.22). Das 3p-Niveau des roten Triplets ist mindestens 0.06 eV weiter von der Leitungsbandkante entfernt als das 3p -Niveau des blauen Triplets.

Forstmann und Ossicini /48/ haben für verschiedene Einbauplätze von Cu,Ag,Au,

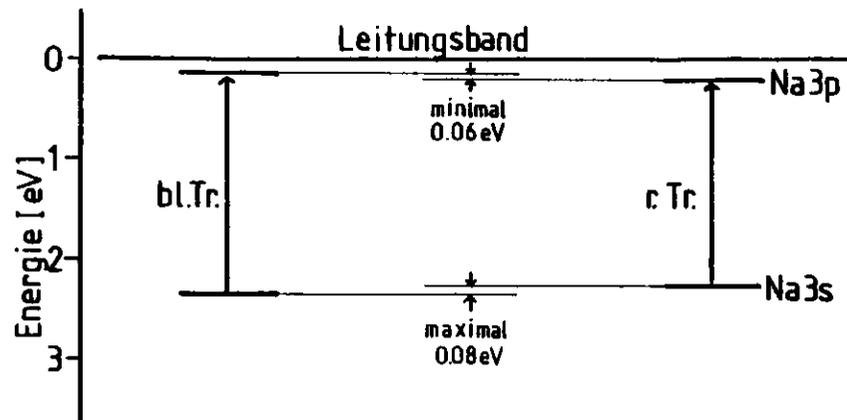


Abb.22: Relative Lage der 3s- und 3p-Niveaus des blauen und des roten Triplets. Die Triplettaufspaltung der 3p-Niveaus ist nicht eingezeichnet.

K und Na -Atomen in Argon-, Krypton- und Xenon-Matrizen die Verschiebungen ΔE_s und ΔE_p der ns- und np-Niveaus gegenüber den freien Atomen berechnet, indem sie einerseits die Wellenfunktionen der freien Metallatome relativ zu den besetzten Zustandsfunktionen der umgebenden Edelgas-Atome orthogonalisierten (abstoßende Wirkung), andererseits die Anziehung durch das abgeschirmte Coulombpotential der Edelgasatome in die Rechnung einbezogen. Das Ergebnis dieser Rechnung für Na-Atome in verschiedenen Einbauplätzen der Xenon-Matrix sieht folgendermaßen aus:

Einbauplatz	ΔE_s /eV	ΔE_p /eV	$(\Delta E_p - \Delta E_s)$ /eV	experimentell /7/ $\Delta(E_p - E_s)$ /eV
regulärer Gitterplatz	-0.05	+0.02	+0.07	+0.14 (blaues Triplet)
oktaedrischer Zwischengitterplatz	+0.12	+0.12	0.00	
tetraedrischer Zwischengitterplatz	+0.18	+0.12	-0.06	
3 benachbarte Leerstellen, im Dreieck angeordnet	-0.01	+0.005	+0.015	-0.03 (rotes Triplet)
4 benachbarte Leerstellen, tetraedrisch angeordnet	-0.06	-0.03	+0.03	

Aufgrund der Trends in den für verschiedene Alkaliatome und verschiedene Matrizen berechneten Werte ordneten Ossicini und Forstmann /48/ das blaue Absorptionstriplet Na-Atomen in einem regulären Gitterplatz, das rote Absorptionstriplet Na-Atomen in einem Dreier-Leerstellencluster zu. In der rechten Spalte der Tabelle sind zum Vergleich die experimentellen Werte der Linienverschiebung (aus Ref./7/)

eingetragen.

Die berechnete Differenz der 3s -Niveaus von Na-Atomen in den vorgeschlagenen Einbauplätzen liegt mit 0.04 eV deutlich innerhalb der Intervallbreite von 0.08 eV, in der der Abstand zwischen Na3s -Niveaus und der Leitungsbandkante für verschiedene Einbauplätze nach den Ergebnissen der Photoleitungsversuche maximal variiert. Dagegen kann die Kombination von Zwischengitterplätzen und Einbauplätzen, die aus einer oder mehreren Leerstellen bestehen, ausgeschlossen werden, wenn man den für ΔE_s berechneten Werten vertraut.

Zuverlässiger als Rechnungen, die die atomaren Wellenfunktionen verwenden, wären Clusterrechnungen, mit denen dann auch die Lage der lokalisierten Niveaus relativ zum Vakuumniveau bzw. zu den Niveaus des ungestörten Xenon-Kristalls gefunden werden könnte. Solche Berechnungen gibt es bisher noch nicht.

Jedoch haben Forstmann et al./49/ zur Deutung eines Details im Absorptionsspektrum von Silberatomen im Xenon-Kristall eine sehr einfache Abschätzung der relativen Lage von Gast- und Wirts-Energieniveaus verwendet, die sich leicht auf das System Na in Xenon übertragen läßt:

Dem Verfahren liegt die Annahme zugrunde, daß das 1. Ionisationspotential von atomarem Xenon (= 12.1 eV/28/) und das 1. Ionisationspotential von atomarem Na (= 5.1 eV/10/) beim Einbau in den Xe:Na-Kristall um den gleichen Betrag verschoben werden. Im Xenon-Kristall liegt die Schwelle für Emission von Photoelektronen bei 9.8 eV /42/, 2.3 eV niedriger als beim freien Xe-Atom. Entsprechend sollte also die Energie des Na-Valenzelektrons im Xe:Na-Kristall 5.1eV-2.3eV=2.8eV unter der Photoemissionsschwelle liegen. Die Unterkante des Xenon-Leitungsbandes liegt 0.5 eV unter der Schwelle für Photoemission /42/ und demnach 2.8eV-0.5eV=2.3eV über dem Na3s -Niveau. Die Genauigkeit der Übereinstimmung zwischen diesem Ergebnis und dem experimentellen Resultat (siehe Seite 52) ist verblüffend. Das theoretische Verfahren funktioniert allerdings nicht immer so gut: Wenn man es an den Systemen Edelgasatome in Edelgasmatritzen testet, bei denen ein Vergleich mit experimentellen Ergebnissen aus der Photoelektronen-Spektroskopie möglich ist /2a/, findet man Differenzen von durchschnittlich 0.4 eV.

Es ist interessant, zum Schluß dieses Kapitels noch einmal den in der Einleitung (Seite 4 und 5) angestellten Vergleich zwischen Edelgas-Gastatomen und Alkaliatomen in Edelgasmatritzen aufzugreifen:

Die Absorptionslinien der Edelgas-dotierten Matritzen lassen sich als Anregungen von lokalisierten Wannier-Exzitonen in der effektive-Masse-Näherung mit Gleichung (2) von Seite 5 beschreiben. Man kann mit dieser Gleichung nun auch ein Spektrum der lokalisierten Wannier-Exzitonen im System Xe:Na konstruieren. Mit $E_0=2.30$ eV als mittlerem Abstand zwischen Na3s -Niveau und Leitungsband (siehe Seite 52),

$m_e^+ = 0.35 m_e$ als effektiver Masse eines Elektrons am Γ -Punkt des Xenon-Leitungsbandes /2c/ (m_e ist die Elektronen-Ruhemasse), und der Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 2\epsilon_0$ /2h/ ergibt sich aus (2)

$$E_2 = 2.00 \text{ eV} \approx 620 \text{ nm}$$

$$E_3 = 2.17 \text{ eV} \approx 572 \text{ nm}$$

$$E_4 = 2.23 \text{ eV} \approx 556 \text{ nm}$$

Da E_0 und m_e^+ nur ungenau bekannt sind, muß man mit Fehlern von etwa 0.05 eV rechnen. Die Werte sollen aber ohnehin nur zeigen, daß die Exzitonen-Niveaus im Bereich des Na3s+3p Übergangs liegen.

Die Exzitonen werden nicht beobachtet. Das liegt entweder daran, daß sie wegen ihrer geringen Oszillatorstärke als Exzitonen 2. Art (siehe Seite 5) von der Na3s+3p -Anregung überdeckt werden, oder aber daran, daß die effektive-Masse-Näherung für das System Xe:Na überhaupt unangemessen ist.

4.4 Leitungsmechanismus bei Anregung von Elektronen in Zustände unter dem Leitungsband

Die im vorigen Abschnitt (4.3) beschriebene Auswertung der Photoleitungs-Messungen führte zu dem Ergebnis, daß die Energie des Grundzustands der Na-Valenzelektronen im Intervall $(2.30 \pm 0.04) \text{ eV} \approx (540 \pm 10) \text{ nm}$ unter dem Leitungsband liegt. Photoströme sind aber schon bei kleinerer Photonenenergie meßbar: In niedrig dotierten Proben setzt der Photostrom mit dem Beginn der Absorption durch isolierte Na-Atome bei $\lambda=640 \text{ nm}$ ein (siehe Abb.7 und 8), bei höherer Dotierung sogar schon an der Grenze des untersuchten Wellenlängen-Bereichs bei 691nm. Nur der erste Fall wird im Folgenden untersucht, weil die Eigenschaften von Natrium-Clustern nicht Thema dieser Arbeit sind.

Wenn die Lage der Donatorenniveaus relativ zum Leitungsband richtig bestimmt wurde, muß es also neben der direkten Anregung von Na-Valenzelektronen ins Leitungsband noch (mindestens) einen weiteren Mechanismus geben, der den Photostrom bei niedriger Photonenenergie erklärt.

Aus Gleichung (8) von Seite 47 läßt sich ablesen, was dieser Anregungsmechanismus leisten soll: Setzt man $I=10^{-14} \text{ A}$ als typischen Photostrom im Gebiet $640 \text{ nm} \geq \lambda \geq 550 \text{ nm}$ (Abb.7), $\bar{w} = 100 \text{ nm}$ als mittlere Driftlänge eines Leitungselektrons /42/ und die Spaltbreite $L = 0.13 \text{ mm}$ (Abschnitt 2.2) ein, folgt

$$\int dV \cdot g(e) \approx 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ . Etwa } 10^8 \text{ Elektronen müssen also pro Sekunde ins Leitungsband angeregt werden.}$$

Den Wirkungsquerschnitt σ für den $\text{Na}3s \rightarrow 3p$ -Übergang kann man mithilfe der labellierten Oszillatorstärke ($f=0.982/10$) für den Übergang des freien Atoms abschätzen /50/:

$$f\sigma \cdot dE = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{h \cdot \pi}{m \cdot c} f = 3.4 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{J}$$

Integriert wird hier über die ganze Linienbreite, die in der Matrix etwa 8-mal so groß ist ($\approx 40 \text{ nm}$ /7/) wie die Bandbreite der Beleuchtung (5 nm, siehe Abschnitt 2.3). Bei einer Donatordichte N_D und dem Photonenfluß pro Fläche N_{Ph}/F werden demnach pro Zeiteinheit etwa

$$\frac{N_{\text{Ph}}}{F} \cdot N_D \cdot \frac{1}{8} \cdot f\sigma \cdot dE = \frac{N_{\text{Ph}}}{F} \cdot N_D \cdot 4 \text{ Mb}$$

Na-Valenzelektronen pro Volumen in den $3p$ -Zustand angeregt. Als Donatordichte erhält man mit den in Abschnitt 3.1 angegebenen Zahlenwerten $N_D = 1.22 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3} \cdot (M/R)^{-1}$. (M/R ist das Matrix-zu-Radikal Verhältnis der Probe.) Der Photonenfluß beträgt $N_{\text{Ph}} = 10^{15} \text{ s}^{-1}$ (siehe Abschnitt 2.3). Demnach werden in der 10µm dicken Probe

$$10^{15} \text{ s}^{-1} \cdot (M/R)^{-1} \cdot 1.22 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3} \cdot 10 \mu\text{m} \cdot 4 \text{ Mb} = 5 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1} \cdot (M/R)^{-1}$$

Na-Atome angeregt. Bei einer Dotierung $M/R = 3000$ sind es dann etwa $2 \cdot 10^{13}$ Na-Atome (von insgesamt etwa 10^{14} Na-Atomen) in der Probe, die pro Sekunde angeregt werden.

Man kann also zwei Bedingungen für den Photoleitungsmechanismus im Gebiet $640 \text{ nm} \leq \lambda \leq 550 \text{ nm}$ formulieren:

Entweder müssen pro Sekunde 10^8 Elektronen direkt ins Leitungsband angeregt werden (z.B. durch Ionisation von andern Verunreinigungen als Na), oder es muß knapp jedes 10^5 -te Na-Atom, dessen Valenzelektron zunächst in den gebundenen $\text{Na}3p$ -Zustand angeregt wurde, auf irgendeine indirekte Weise zur Leitung beitragen.

Sieben denkbare Modelle für diesen Mechanismus werden im Folgenden diskutiert:

- (a) Energietransfer zwischen zwei angeregten Na-Atomen
- (b) Einfluß von Natrium-Clustern
- (c) Hopping-Übergänge zwischen den Na-Atomen
- (d) Ionisation von andern Donatoren als Na
- (e) Energietransfer von Na-Atomen zu anderen Störstellen im Xenon-Kristall
- (f) Thermische Ionisation angeregter Na-Atome
- (g) Einfluß der Gitterrelaxation um die angeregten Na-Atome

Für eine zuverlässige Bewertung dieser Vorschläge reichen die gegenwärtigen Kenntnisse über das System Xe:Na bei weitem nicht aus. Die Überlegungen werden deshalb unvermeidlich einen teilweise spekulativen Charakter haben. Es ist aber sinnvoll, zumindest einige Möglichkeiten für Photoleitung im Bereich $\lambda > 550 \text{ nm}$ aufzuzeigen,

um dem naheliegenden Einwand zu begegnen, die Leitungsbandkante könne nicht bei höherer Energie als der Schwellenenergie für Photoleitung liegen.

(a) Energietransfer zwischen zwei angeregten Na-Atomen

Ein sehr effektiver Energietransfer-Mechanismus zwischen lokalisierten Zentren ist aus der Lumineszenz-Spektroskopie an Edelgasmatritzen, in denen Atome schwererer Edelgase oder Benzolmoleküle isoliert sind, bekannt /2a/: Die Intensität der Lumineszenz von Exzitonen des Wirtskristalls, die mit Licht oder α -Strahlen angeregt werden, sinkt bei Dotierung des Kristalls. Umgekehrt steigt die Lumineszenzintensität der Donatoren an, sobald Exzitonen des Wirtskristalls angeregt werden. Diese Beobachtung wird mit einem Energietransfer von den Exzitonen auf die Gastatome erklärt, der entweder durch Diffusion eines freien Exzitons zum Gastatom, oder durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen einem lokalisierten Exziton und dem Gastatom zustande kommt. Im zweiten Fall ist die Wahrscheinlichkeit für den Energietransfer proportional zur spektralen Überlappung der Emission des lokalisierten Energie-Donators und der Absorption des lokalisierten Energie-Akzeptors. Sie nimmt mit dem Abstand R zwischen beiden wie R^{-6} ab. Der kritische Abstand, über den z.B. der Energietransfer vom lokalisierten Exziton einer Xe-Matrix auf ein Benzol-Gastmolekül gerade noch mit der Wahrscheinlichkeit 1/2 stattfindet, beträgt 29 \AA /51,2a/. Wenn Xe-Atom und Benzolmolekül beide in einer Argon-Matrix isoliert sind, beträgt der kritische Abstand für den Energietransfer von Xe auf Benzol 24 \AA /51,2a/.

Dies letzte Beispiel ist als Ausgangspunkt für die Untersuchung eines (hypothetischen) analogen Energietransfers zwischen Na-Atomen in der Xenon-Matrix besonders überzeugend, weil man es in beiden Systemen eindeutig mit lokalisierten Zentren zu tun hat und Exzitonen, die evtl. durch die Matrix diffundieren könnten, keine Rolle spielen.

Zur Anregung von Xenon-Exzitonen ist eine Photonenenergie von mindestens $8.3\text{eV} \approx 149\text{nm}$ notwendig /2h/. Es soll aber die Photoleitung bei $\lambda \leq 640 \text{ nm}$ erklärt werden, d.h. der Energietransfer soll von einem Zentrum ausgehen, dessen Absorption bei $\lambda = 640 \text{ nm}$ beginnt. Das sind aber gerade die Na-Atome selbst (siehe Abb.8). (Der Einfluß anderer Störstellen wird unter (d) und (e) diskutiert.) Daraus ergibt sich ein wichtiger Unterschied zu den oben erwähnten Systemen:

Wenn die Energie eines angeregten Na-Atoms zu einem nicht angeregten Na-Atom transferiert wird, wird lediglich Energie, aber keine Ladung durch die Probe transportiert (Abb.23a). Also muß die Energie eines angeregten Na-Atoms auf ein anderes, bereits angeregtes Na-Atom übertragen werden, damit dies ionisiert wird und zum Photostrom beiträgt (Abb.23b).

Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit für diesen Vorgang? Für eine grobe Ab-

schätzung nehme ich an, daß der Energietransfer zwischen zwei Na-Atomen jedesmal stattfindet, wenn die Atome bis zu 30 \AA voneinander entfernt sind, und nie, wenn der Abstand größer ist. (Der Wert von 30 \AA ist hier völlig willkürlich gewählt; er liegt aber in der Größenordnung der kritischen Radien von beobachteten Energietransferprozessen (s.o.)) In der Kugel mit dem Radius 30 \AA um ein Na-Atom befinden sich etwa 1400 Xe-Atome (berechnet mit den Zahlen aus Abschnitt 3.1) und demnach bei einer Dotierung von $M/R = 3000$ etwa $\frac{1400}{3000} = 0,5$ Na-Atome. Man muß also nach der Wahrscheinlichkeit dafür fragen, daß in der 30 \AA -Nachbarschaft eines angeregten Na-Atoms ein weiteres von 0.5 Na-Atomen gleichzeitig angeregt ist.

Von den insgesamt 10^{14} Na-Atomen in der Probe werden pro Sekunde $2 \cdot 10^{13}$ angeregt (siehe Seite 57). Die Lebensdauer des angeregten $3p$ -Zustands beträgt beim freien Na-Atom $15,9 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ /10/ und scheint sich durch den Einbau in die Xenon-Matrix nicht wesentlich zu ändern /12/. Es kommt also

$$\frac{2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}}{10^{14}} \cdot 0,5 \cdot \frac{2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}}{10^{14}} \cdot 16 \cdot 10^{-9} \text{ s} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$$

mal vor, daß der Energietransfer von einem bestimmten Na-Atom aus stattfinden kann, und demnach etwa 10^4 s^{-1} mal in der ganzen Probe.

Da aber 10^8 Leitungselektronen pro Sekunde erzeugt werden müssen (s. Seite 56), kommt diese Art des Energietransfers als Ursache des beobachteten Photostroms wohl nicht in Frage.

Ein weiteres Argument gegen den Energietransfer-Mechanismus folgt aus den Meßergebnissen von verschieden dotierten Proben (siehe Abb.7): Wenn der Photostrom durch Wechselwirkung zwischen den Donatoren entsteht, sollte er mit zunehmender Dotierung überproportional ansteigen. Da die dotierte Schichtdicke der Proben, von denen die Messungen in Abb.7 stammen, jeweils 10 \mu m betrug, braucht man sie nur auf die Donatordichte zu normieren, um diese Vermutung zu widerlegen. Dies ist in Abb.24 geschehen: Dort sind die Meßwerte der $M/R=6000$ -Kurve (mit 120 multipliziert), die Meßwerte der $M/R=2000$ -Kurve (mit 40 multipliziert) und die

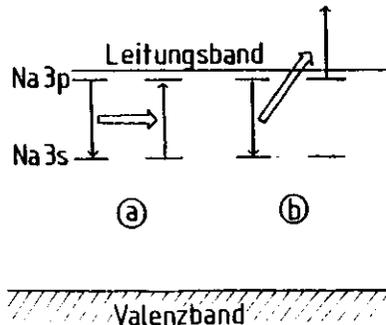


Abb.23: Energietransfer von einem angeregten Na-Atom im Xenon-Kristall auf ein nicht angeregtes Na-Atom (a) und auf ein bereits angeregtes Na-Atom (b). Nur der zweite Fall führt zur Ionisation eines Donators und zur Photoleitung.

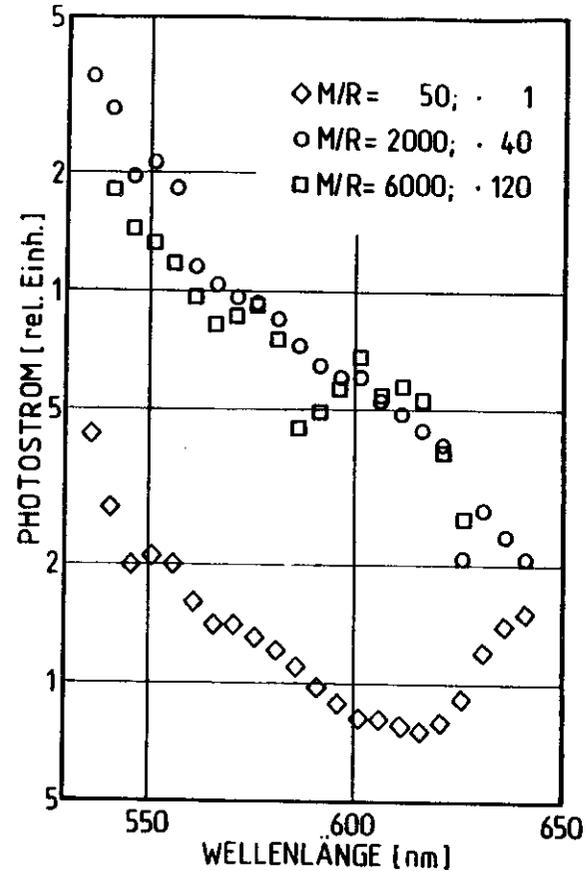


Abb.24: Photostrom unterschiedlich dotierter Xe:Na-Proben, normiert auf die Donatorenzahl. Es handelt sich um die gleichen Kurven wie in Abb.7. Die Normierungsfaktoren sind in der Zeichnung angegeben.

$M/R=50$ -Kurve von Abb.7 im Wellenlängenbereich $550 \text{ nm} \leq \lambda \leq 650 \text{ nm}$ eingetragen. Der Strom pro Na-Atom nimmt keineswegs mit der Dotierung zu. Daß der Strom der hochdotierten Probe sogar unter dem der niedrig dotierten Proben liegt, könnte entweder an der Ungenauigkeit der Bestimmung des M/R -Verhältnisses, an relativ großen Raumladungen in der hochdotierten Probe, oder (was am wahrscheinlichsten ist) daran liegen, daß ein großer Teil von Na-Atomen in dieser Probe zu Clustern gehört, die im Bereich $550 \text{ nm} \leq \lambda \leq 640 \text{ nm}$ kein Licht ab-

sorbieren, und die deshalb eigentlich bei der Normierung des Stroms auf die Donatordichte nicht mitgezählt werden dürften.

Da dies Experimentelle Ergebnis nicht nur den oben beschriebenen Energietransfer zwischen angeregten Na-Atomen, sondern jede Wechselwirkung zwischen den Donatoren als Ursache des Photostroms unwahrscheinlich erscheinen läßt, ist es auch für die beiden folgenden Punkte wichtig.

(b) Einfluß von Natrium-Clustern

In sehr niedrig dotierten Proben ist im Bereich der Absorptionslinien von Natrium-Clustern ($\lambda > 640 \text{ nm}$) kein Photostrom meßbar (siehe Abb.7 und 8). Trotzdem könnten noch Cluster in geringer Konzentration in der Probe vorhanden sein, die zwar nicht

mehr direkt durch einen Photostrom im Gebiet $\lambda > 640$ nm erkennbar sind, aber evtl. durch eine Wechselwirkung mit einzelnen Na-Atomen indirekt die Erzeugung von Leitungselektronen im Bereich $550 \text{ nm} \leq \lambda \leq 640$ nm ermöglichen.

Unter diesen Umständen müßte bei verringerter Dotierung der Probe der Photostrom überproportional abnehmen. Dies ist aber nicht der Fall (siehe Abb.24).

(c) Hopping-Übergänge zwischen den Na-Atomen

Die Wahrscheinlichkeit für einen Hopping-Übergang (Hopping = thermisch aktiviertes Tunneln) zwischen zwei lokalisierten Zuständen wird durch die Überlappung der Wellenfunktionen beider Zustände bestimmt /52/. Wenn man als einfachste Näherung für den Radialteil der Wellenfunktionen einen exponentiellen Abfall vom Zentrum annimmt, sinkt die Hopping-Wahrscheinlichkeit also exponentiell mit dem durchschnittlichen Abstand der Donatoren. Dies widerspricht dem experimentellen Ergebnis (Abb.24), daß der Strom pro Donator unabhängig von der Donatordichte ist.

(d) Ionisation von andern Donatoren als Na

Die Verunreinigungen im Xe-Gas und die Restgase in der Probenkammer haben eine höhere Ionisationsenergie als Na und kommen deshalb hier nicht in Betracht.

(Tatsächlich war ja auch in undotierten Xenon-Matrizen (siehe Abschnitt 4.2) kein Photostrom im Gebiet $\lambda > 320$ nm meßbar.) Dagegen sind im Natrium Atome schwererer Alkalimetalle als Verunreinigungen enthalten, die leichter als Na zu ionisieren sind. Speziell K kann in einer Konzentration bis zu 10^{-4} im Natrium vorhanden sein (siehe Abschnitt 3.1a). Entsprechend ist in Xe:Na-Proben bei einer Dotierung von $M/R=3000$, die etwa 10^{14} Na-Atome enthalten, mit einer Verunreinigung von bis zu 10^{10} K-Atomen zu rechnen. Unter der Annahme, daß der Photostrom durch Ionisation dieser K-Atome hervorgerufen wird, läßt sich mit Gl.(9) von Seite 47 ihr Wirkungsquerschnitt für Photoionisation berechnen, da

$\int dV \cdot g(\epsilon) = 10^8 \text{ s}^{-1}$ bekannt ist (Seite 56):

$$10^8 \text{ s}^{-1} = \int_{\text{Probe}} dV \cdot g(\epsilon) = \frac{N_{\text{Ph}}}{F} \cdot 10^{10} \cdot \sigma(\omega) \quad \leadsto \quad \sigma(\omega) = 2 \text{ Mb}$$

Einen Wirkungsquerschnitt dieser Größe würde man für den $K4s \rightarrow 4p$ -Übergang erwarten; für Anregung in Leitungsband-Zustände erscheint er zumindest erstaunlich groß (wenn auch nicht völlig absurd).

Außerdem muß man in diesem Bild den gleichzeitigen Einsatz des Photostroms (durch Ionisation von K-Atomen) bzw. der Absorption (durch Na-Atome) (vergl. Abb.7 und 8) bei $\lambda = 640$ nm ebenso wie die Ähnlichkeit der Kurvenform von Photostrom und Absorption im Bereich $550 \text{ nm} \leq \lambda \leq 640$ nm als bloßen Zufall abtun. In dieser Hinsicht ist die folgende Erklärung einleuchtender:

(e) Energietransfer von Na-Atomen zu andern Störstellen im Xenon-Kristall
Diese Vorstellung ähnelt einem Energietransfer-Modell aus der Photoelektronenspektroskopie an matrixisolierten Edelgasatomen: So setzt z.B. die Photoelektronen-Emission von Xe-Atomen, die in einer Krypton- oder Argon-Matrix isoliert sind, schon bei geringerer Photonenenergie als die Exzitonenanregung des Wirtskristalls ein. Sie steigt um zwei Größenordnungen, sobald Exziton des Matrix-Kristalls angeregt werden, die ihre Energie auf das Xe-Gastatom übertragen (siehe Abb.25) /53,54/. In diesem Fall sind allerdings die Exziton nicht lokalisiert, sondern können durch den Kristall zu den Energieakzeptoren diffundieren. In modifizierter Form läßt sich aber dies Modell durchaus auf das System

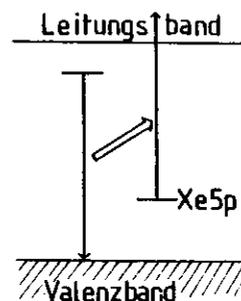


Abb.25: Der Energietransfer von einem freien Exziton eines Krypton- oder Argon-Kristalls führt zur Ionisation von Xe-Gastatomen.

Xe:Na übertragen, in dem die Energiedonatoren lokalisiert sind und der Energietransfer deshalb durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung stattfinden muß:

Eventuell wird in der Xe:Na-Probe durch Ionisation von K-Atomen (oder anderen Verunreinigungen) ein Photostrom schon im Gebiet $\lambda > 640$ nm angeregt, der aber unter der Meßgrenze (10^{-15} A) liegt. Sobald Na-Atome angeregt werden ($\lambda \leq 640$ nm) steigt der Photostrom dann durch Energietransfer von Na-Atomen auf K-Atome (Abb.26) deutlich auf eine meßbare Größe an. Obwohl der Strom durch Ionisation von K-Atomen (oder anderen Verunreinigungen) entsteht, entspricht seine spektrale Verteilung also dem Absorptionsspektrum von Na-Atomen.

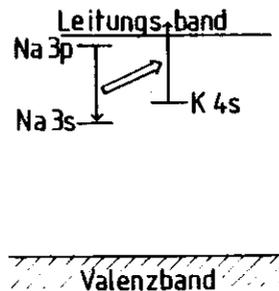


Abb.26: Energietransfer von einem angeregten Na-Atom im Xenon-Kristall auf ein nicht angeregtes K-Atom.

Die Lage des $K 4s$ -Zustands relativ zum Xenon-Leitungsband ist nicht bekannt. Die $K4s+4p$ -Übergänge liegen in Xenon-Matrix zwischen 744 nm und 809 nm gegenüber den $Na3s+3p$ -Übergängen zwischen 548 nm und 611 nm /55/. Da die Leitungsbandkante im System Xe:Na an der kurzwelligen Grenze dieser Absorptionslinien liegt, kann man sie analog im System Xe:K im Bereich $700 \text{ nm} \leq \lambda \leq 740 \text{ nm}$ vermuten. Dann reicht aber der Energietransfer von einem benachbarten Na-Atom aus, um auch ein nicht angeregtes K-Atom zu ionisieren. Darin besteht der entscheidende Unterschied zum Energietransfer-Modell von (a):

Auf Seite 57 wurde die Abschätzung begründet, daß ein Na-Atom pro Sekunde durchschnittlich 0.2-mal angeregt wird und der angeregte Zustand eine Lebensdauer von ungefähr $16 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ hat. Der unter (a) beschriebene Energietransfer konnte deshalb pro Sekunde $0.2 \cdot 16 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ lang durch Ionisation eines bestimmten Na-Atoms ein Leitungselektron erzeugen. Der Energietransfer auf ein K-Atom führt pro Sekunde 1s lang zur Ionisation, also $3 \cdot 10^8$ -mal so oft wie der Energietransfer auf ein Na-Atom. Andererseits gibt es um mindestens den Faktor 10^{-4} weniger K-Atome als Na-Atome in der Matrix (siehe Punkt (d)). Insgesamt ist dann die Möglichkeit zur Ionisation von K-Atomen durch Energietransfer von Na-Atomen etwa 10^4 -mal so häufig gegeben wie die Möglichkeit zur Ionisation eines Na-Atoms. Während durch Energietransfer auf Na-Atome 10^4 Leitungselektronen pro Sekunde erzeugt werden konnten (siehe (a)), sind es hier 10^8 Elektronen pro Sekunde, die ins Leitungsband angeregt werden. Das reicht als Ursache für den Photostrom im Bereich $550 \text{ nm} \leq \lambda \leq 640 \text{ nm}$ aus.

Damit ist allerdings nur gezeigt, daß dies Energietransfer-Modell konsistent ist. Es bleibt aber zweifelhaft, ob der Energietransfer (mit einem kritischen Radius von etwa 30 \AA) überhaupt stattfindet. Eine weitere Schwäche dieser Erklärung besteht darin, daß sie in Widerspruch zur Aussage von Abb.24 steht, nach der die Donatordichte (und damit die Wechselwirkung zwischen den Donatoren) keinen Einfluß auf den Photostrom pro Donator hat.

(f) Thermische Ionisation angeregter Na-Atome

Jedes 10^5 -te in den gebundenen $3p$ -Zustand angeregte Na-Valenzelektron soll die zur Ionisation des Atoms noch fehlende Energie ΔE durch thermische Anregung aufnehmen. Bei der Probentemperatur $T=11 \text{ K}$ soll also gelten:

$$\exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right) = 10^{-5} \quad \rightarrow \quad \Delta E = 2.2 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$$

Da die Unterkante des Leitungsbands (nach den Ergebnissen aus Abschnitt 4.3a) keinesfalls um weniger als $2.26 \text{ eV} \approx 550 \text{ nm}$ über dem $3s$ -Grundzustand der Na-Donatoren liegt, gibt es eine ausreichende Wahrscheinlichkeit für thermische Ionisation nur bei angeregten Zuständen, deren Energie mindestens $2.24 \text{ eV} \approx 554 \text{ nm}$ über der des Na-Grundzustandes liegt.

Thermische Anregung scheidet also als Ursache für den Photostrom im Gebiet $555 \text{ nm} \leq \lambda \leq 640 \text{ nm}$ aus. Allerdings könnte evtl. einer der andern in diesem Abschnitt genannten Anregungsmechanismen thermisch unterstützt werden. Das gilt besonders für den folgenden Punkt

(g) Einfluß der Gitterrelaxation um die angeregten Na-Atome

Die Lumineszenz von Xenon-isolierten Na-Atomen ist gegenüber der Absorption um $1/2 \text{ eV}$ rotverschoben /12/. Die große Stokesverschiebung kann mit der Relaxation des Kristallgitters um das angeregte Na-Atom erklärt werden. Die Gitterrelaxation ist ein sehr schneller Vorgang ($\tau = 10^{-13} \text{ s}$ /56/) gegenüber dem strahlenden Zerfall des angeregten Elektronenzustands ($\tau = 10^{-8} \text{ s}$ /12/). In Abb.27 ist der Vorgang in einem Konfigurationskoordinaten-Diagramm schematisch dargestellt. Die dort aufge-

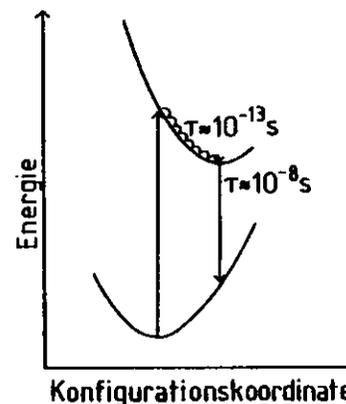


Abb.27: Deutung der Stokesverschiebung durch Änderung der Gitterkonfiguration um ein angeregtes Na-Gastatom (schematisch). Die Gitterrelaxation ist ein sehr schneller Vorgang im Vergleich zum strahlenden Zerfall des angeregten Zustands.

tragene Energie ist als Energie der gesamten Störstelle, d.h. des Na-Atoms plus der benachbarten Xe-Atome zu verstehen. Diese Gesamtenergie wird bei der Gitterrelaxation durch Phononemission abgesenkt. Das braucht jedoch nicht unbedingt zu bedeuten, daß auch

die Energie des angeregten Ein-Elektronen-Zustands (relativ zum Vakuumniveau) gesenkt wird. Eventuell kann sogar eine Erhöhung der Einelektronenzustands-Energie in Kombination mit einer energetisch günstigen Gitterrelaxation zu einer erniedrigten Energie des Gesamtsystems führen. Ein Beispiel dafür bietet die Gitterrelaxation um angeregte F-Zentren in Alkalihalogeniden:

Abb.28 zeigt das Ergebnis einer Rechnung von Wood und Joy /57/, nach der das Energieniveau des angeregten Elektrons bei der Gitterrelaxation um das F-Zentrum in KCl um 1.2 eV zum Vakuumniveau hin verschoben wird. Die Ursache dieser Verschiebung kann man sich anschaulich folgendermaßen vorstellen /58/: Im Grundzustand ist die Elektronenladung des F-Zentrums zu 90 % innerhalb der durch die nächsten Nachbarjonen gebildeten Schale lokalisiert. Im angeregten Zustand befindet sich die Ladung vor der Gitterrelaxation nur noch zu 70 % in dieser Schale. Deshalb rücken jetzt die benachbarten Kationen vom F-Zentrum weg und die Anionen

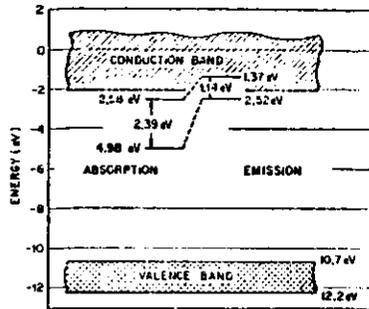


Abb.28: Theoretische Verschiebung der Ein-Elektronen-Energieniveaus des F-Zentrums in KCl relativ zum Vakuumniveau bei der Relaxation des Kristallgitters um die angeregte Störstelle (aus Ref./57/).

der folgenden Schale zum F-Zentrum hin. Zusätzlich zur Polarisation durch Ionenverschiebung ist noch die Elektronenpolarisation bei den Nachbaratomen der Fehlstelle zu beachten. Fowler betont, daß die Elektronenpolarisation einen be-

trächtlichen Anteil an der Gesamtpolarisation des Kristalls in der Nachbarschaft des angeregten F-Zentrums hat /59/. Das ist wichtig, wenn man dies Modell auf das System Xe:Na übertragen will. Durch Polarisation der Kristallumgebung wird die Bindung des angeregten Elektrons an die Anion-Fehlstelle im Vergleich zum Zustand vor der Gitterrelaxation gelockert (Abb.28). Die Niveauverschiebung des Grundzustands (im polarisierten Gitter vor der erneuten Relaxation in den Anfangszustand) ist noch größer, weil in ihm die Elektronenladung stärker in der Fehlstelle lokalisiert ist.

Die Autoren von Ref./57/ äußern sich sehr vorsichtig über die Möglichkeit, daß der angeregte Zustand des F-Zentrums von KCl bei relaxiertem Gitter tatsächlich, wie in Abb.28 angedeutet, im Leitungsband des Kristalls liegt. Möglicherweise werden bei der Gitterrelaxation auch die Leitungsbandzustände so modifiziert, daß sie in der Umgebung der Störstelle immer noch über dem angeregten Niveau des F-Zentrums, in einiger Entfernung aber darunter liegen. Das angeregte Elektron könnte dann aus dem angeregten lokalisierten Zustand in einen delokalisierten Bandzustand tunneln. In dieser Form wäre das Modell für das System Xe:Na sogar besonders geeignet, da ja nur jedes 10^5 -te angeregte Na-Atom jonisiert werden soll (siehe Seite 57).

Der Analogieschluß vom F-Zentrum in KCl auf das Na-Atom in Xenon-Matrix ist plausibel, weil außer der Ionenverschiebung alle im Hinblick auf das F-Zentrum genannten Argumente sinngemäß auf das System Na in Xenon übertragen werden können.

Im ungünstigsten Fall (Anregung mit $\lambda = 640 \text{ nm} \approx 1.94 \text{ eV}$) muß das $\text{Na}3p$ -Niveau durch Relaxation der Matrixumgebung um 0.36 eV verschoben werden, um das Leitungsbandniveau ($540 \text{ nm} \approx 2.30 \text{ eV}$ über dem $\text{Na}3s$ -Grundzustand) zu erreichen. Das ist weniger als ein Drittel der Niveauverschiebung des angeregten F-Zentrum-Zustands in KCl (siehe Abb.28).

Ein etwas anderer Jonisationsmechanismus bei Gitterrelaxation um eine angeregte Störstelle wurde von Dexter et al./60/ (ohne Bezug auf ein spezielles System) vorgeschlagen:

Wenn das Elektron eines Donators in einen lokalisierten Zustand unter dem Leitungsband angeregt wird (Punkt B in Abb.29), hat evtl. die Störstelle vor der Gitterrelaxation die gleiche Energie wie eine jonisierte Störstelle mit (teilweise) relaxiertem Kristallgitter (Punkte auf der waagerechten Verbindungslinie zwischen D und C in Abb.29). Unter diesen Umständen läßt sich in der Molekülphysik eine

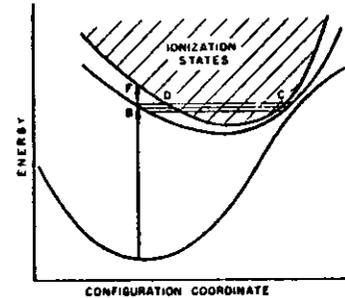


Abb.29: Da der gebundene Zustand B sich von den jonisierten Zuständen zwischen D und C bei gleicher Gesamtenergie des Systems nur durch die Konfigurationskoordinate unterscheidet, gibt es eine endliche Wahrscheinlichkeit für Jonisation des Zentrums auch ohne direkte Anregung ins Leitungsband /61/. (Bild aus Ref./60/).

endliche Übergangswahrscheinlichkeit aus dem gebundenen in den jonisierten Zustand (mit anderer Konfigurationskoordinate) berechnen /61/. Dieser Übergang wird als Autojonisation bezeichnet /61/ in Analogie zum aus der Atomphysik bekannten Phänomen der Autojonisation bei Entartung von gebundenen und jonisierten Zuständen, die sich nur in ihrer Elektronenkonfiguration bei gleicher Gesamtenergie unterscheiden /62/.

Während im vorher beschriebenen Modell (Abb.28) die Wahrscheinlichkeit für Jonisation der angeregten Störstelle gerade bei relaxiertem Kristallgitter groß ist, muß hier (Abb.29) die Jonisation stattfinden, bevor die Gitterrelaxation abgeschlossen ist.

Für die Wahrscheinlichkeit dieses Vorgangs im System Xe:Na ist mangels zuverlässiger Informationen über die genaue Form der Potentialkurven und Symmetrien der beteiligten Zustände nicht einmal eine größenordnungsmäßige Abschätzung möglich.

Man kann die Überlegungen dieses Abschnitts so zusammenfassen: Thermische Jonisation angeregter Na-Atome (Punkt f) scheidet als Ursache des Photostrahls im Bereich $640 \text{ nm} \geq \lambda \geq 555 \text{ nm}$ eindeutig aus. Der Energietransfer zwischen angeregten Na-Atomen (Punkt a) ist ebenfalls überaus unwahrscheinlich. Die Joni-

sation von andern Donatoren als Na (Punkt d) ist zwar auch kein besonders überzeugendes Modell, der Fall ist aber schon nicht mehr so klar. Die Punkte b (Einfluß von Natrium-Clustern), c (Hopping-Übergänge zwischen den Na-Atomen) und e (Energietransfer von Na-Atomen zu andern Störstellen, speziell K-Atomen) kollidieren mit dem in Abb.24 dargestellten Ergebnis, das gegen alle Modelle spricht, die auf Wechselwirkung zwischen den Donatoren beruhen. Dies ist allerdings kein sehr starkes Gegenargument. In Abschnitt 4.1 wurde ausführlich beschrieben, daß und warum in den Photostrommessungen zwar die Position der Strukturen als Funktion der Wellenlänge, nicht aber ihre Größe zuverlässig und reproduzierbar bestimmt werden konnte. Solange noch keine quantitativ reproduzierbaren Messungen der Photoleitfähigkeit durchgeführt sind, müssen quantitative Analysen wie in Abb.24 deshalb skeptisch beurteilt werden. Speziell der Energietransfer an K-Atome (Punkt e) erscheint mir als das plausibelste Modell nach dem Punkt g (Einfluß der Gitterrelaxation). Dieser letzte Punkt ist qualitativ sehr einleuchtend, aber leider gibt es hier auch am wenigsten Anhaltspunkte für eine quantitative Bewertung.

5. Zusammenfassung

Diese Arbeit enthält den Bericht über ein Photoleitungs-Experiment an Na-dotierten Xenon-Kristallen.

Die Xe:Na-Proben wurden im Vakuum ($\approx 5 \cdot 10^{-8}$ Torr) durch Koevaporation von Xe- und Na-Atomen auf eine Saphirplatte hergestellt, die mit einem He-Verdampfer-Kryostaten auf 11 K gekühlt wurde. Schichtdicke und Dotierung der Proben wurden mit optischen Verfahren bestimmt. Die Dotierung variierte zwischen M/R = 50 und M/R = 6000 .

Der Saphir trug Gold-Elektroden mit einem Elektrodenspalt von 0.13 mm Breite und 15 cm Länge. Gleichspannungen bis zu 30 V wurden an die Elektroden gelegt und der Photostrom, der eine Stärke von 10^{-15} A bis 10^{-12} A hatte, mit einem Elektrometer-Verstärker gemessen.

Als Lichtquelle diente eine 450 W Xe-Bogenlampe in Verbindung mit einem Gittermonochromator. Mit einem Photonenfluß von etwa 10^{15} s^{-1} erreichte das monochromatische Licht (Bandbreite 5 nm) die Probe.

Die Messung des Photostroms erstreckte sich über den Wellenlängenbereich 700 nm bis 270 nm. Da der reine Xenon-Kristall in diesem Gebiet kein Licht absorbiert und Photocommission von Elektronen aus den Elektroden als Ursache des Photostroms experimentell ebenfalls ausgeschlossen werden konnte, wird der Photostrom eindeutig durch Ionisation der Na-Donatoren bestimmt.

Die Energiedifferenz zwischen den lokalisierten Na3s -Donatorenniveaus und der Unterkante des Leitungsbandes wurde als $(2.30 \pm 0.04) \text{ eV} \approx (540 \pm 10) \text{ nm}$ bestimmt. Unterschiedliche Abstände zwischen Leitungsband und 3s -Niveaus von Na-Atomen in unterschiedlichen Einbauplätzen der Matrix konnten nicht aufgelöst werden.

Über der Schwelle von $(2.30 \pm 0.04) \text{ eV}$ spiegelt die spektrale Verteilung des Photostroms die Zustandsdichte des Xenon-Leitungsbandes wieder. Das wurde als direkte Anregung von Elektronen aus den Na3s -Niveaus in Leitungsbandzustände interpretiert.

Unter der Schwelle ist der Photostrom um mindestens eine Größenordnung kleiner. Seine Abhängigkeit von der Photonenenergie entspricht hier ungefähr der optischen Absorption der Xe:Na-Proben. Modelle, die sich auf die Gitterrelaxation um angeregte Na-Atome oder einen Energietransfer zwischen Störstellen im Kristall stützen, wurden zur Deutung des Photostroms in diesem Bereich vorgeschlagen.

Es gelang nicht, Aufladungen der Probe zu vermeiden. Deshalb waren eine absolute, quantitative Bestimmung der Leitfähigkeit und reproduzierbare Messungen der Spannungsabhängigkeit des Photostroms nicht möglich.

Dies ist der erste Bericht über Messungen der Photoleitfähigkeit an Metall-dotierten Edelgasmatrixen. Es wurde gezeigt, daß diese Methode geeignet ist, die relative Position der (Ein-Elektronen-) Energieniveaus des Metallatoms und der Edelgasmatrix zu bestimmen. Die Messung der Photoleitfähigkeit kann auf diese Weise einen nützlichen Beitrag zum Verständnis der Wechselwirkung von Gastatom und Wirtskristall in der Matrixisolationsspektroskopie leisten.

Literaturverzeichnis

- /1/ First International Meeting on Matrix Isolation, Berlin 1977
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, Nr. 1 (1978)
und
Third International Meeting on Matrix Isolation, Nottingham 1981
Book of Abstracts
(University of Nottingham, Department of Chemistry, 1981)
- /2/ M.L. Klein, J.A. Venables (Ed.): Rare Gas Solids
(Academic Press, London; Vol.1: 1976; Vol.2: 1977; Vol.3: in press)
darin:
/2a/ N. Schwentner, E.E. Koch, J. Jortner (in Vol.3)
/2b/ R.K. Crawford (in Vol.2)
/2c/ U. Rössler (in Vol.1)
/2d/ W.E. Spear, P.G. LeComber (in Vol.2)
/2e/ P. Korpiun, E. Lüscher (in Vol.2)
/2f/ D.N. Batchelder (in Vol.2)
/2g/ J.A. Venables, B.L. Smith (in Vol.2)
/2h/ B. Sonntag (in Vol.2)
/2i/ B.M. Powell, G. Dolling (in Vol.2)
- /3/ S.T. Pantelides: Rev. Mod. Phys. 50, 797 (1978)
- /4/ G. Baldini: Phys. Rev. 137, A508 (1965)
- /5/ R.J. Elliot: Phys. Rev. 108, 1384 (1957)
- /6/ B. Karraach: Diplomarbeit Universität Bonn
BONN-IR-79-29 (Bonn 1979)
- /7/ (a) D. Nagel, B. Sonntag: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 38 (1978)
(b) D. Nagel: Diplomarbeit Universität Hamburg
Interner Bericht DESY F41-77/03 (DESY, Hamburg 1977)
- /8/ T. Welker, P. Martin: J. Chem. Phys. 70, 5683 (1979)
Um Vergleiche zu erleichtern, habe ich Transmissionsspektren aus dieser Arbeit in Darstellungen der Absorption übertragen.
- /9/ G.A. Ozin, H. Huber: Inorg. Chem. 18, 1402 (1979)
- /10/ W.L. Wiese, M.W. Smith, B.M. Miles: Atomic Transition Probabilities, Vol. II
(National Bureau of Standards, Washington 1969)
- /11/ B. Mayer: J. Chem. Phys. 43, 2986 (1965)
- /12/ L.C. Balling, M.D. Havey, J.F. Dawson: J. Chem. Phys. 69, 1670 (1978)
- /13/ P. Day, J. Langton: Disc. Faraday Soc. 21, 85 (1971)
- /14/ R.B. Merrithew, G.V. Marusak, C.E. Blount: J. Mol. Spectr. 29, 54 (1969)

- /15/ H. Schröder: Diplomarbeit Universität Hamburg
Interner Bericht DESY F41-78/08 (DESY, Hamburg 1978)
- /16/ R. Berman in: Heat Flow below 100 K and its Technical Applications
Proc. of the Int. Institute of Refrigeration, Grenoble 1965
(Pergamon Press, Oxford 1966)
und
G.K. White: Experimental Techniques in Low Temperature Physics, ch. XI §4
(Clarendon Press, Oxford 1959)
- /17/ V.N. Abramov, M.G. Karin, A.I. Kuznetsov, K.K. Sidorin:
Sov. Phys. Solid State 21, 47 (1979)
- /18/ U. Asaf, I.T. Steinberger: Phys. Lett. 41A, 19 (1972)
- /19/ L. Maissel in: Handbook of Thin Film Technology
ed. by L. Maissel and R. Giang
(McGraw-Hill, New York 1970)
- /20/ W.F. Meggers, C.H. Corliss, B.F. Scribner:
Tables of Spektral-Line Intensity, Part I
(National Bureau of Standards, Washington 1975)
- /21/ J.A. Samson: Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy; ch. 8.3
(J. Wiley, New York 1967)
- /22/ W. Schröter, K.H. Lautenschläger, H. Bibrack, W. Städtler: Chemie ; Kap. 11.3.2
(Buch und Zeit Verlagsges., Köln 1971)
- /23/ Landold/Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen ; II. Band, 8. Teil, Abschnitt 281
(Springer, Heidelberg 1962)
- /24/ H. Mayer: Physik dünner Schichten ; Band I , (13,1) , (14,1)
(Wissenschaftliche Verlagsges., Stuttgart 1950)
- /25/ Landold/Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen; II. Band, 2. Teil, Abschnitt 22111
(Springer, Heidelberg 1960)
- /26/ N.W. Ashcroft, N.D. Mermin: Solid State Physics ; Table 1.5
(Holt, Rinehart and Winston, New York 1976)
- /27/ W. Schulze, D.M. Kolb: J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 70, 1098 (1974)
- /28/ R.C. Weast (Ed.): Handbook of Chemistry and Physics, 52nd edition
(Chemical Rubber Co., Cleveland 1971)
- /29/ W. Schulze, H.U. Becker, H. Abe: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 138 (1978)
- /30/ J. Hölzl: Springer Tracts in Modern Physics 85 (1979)
- /31/ A. Rose: Concepts in Photoconductivity and Allied Problems
(J. Wiley, New York 1963)
- /32/ J.J. Markham: F-Centers in Alkali-Halides
(Academic Press, New York 1966)
- /33/ G.A. Ozin, H. Huber: Inorg. Chem. 17, 155 (1978)

- /34/ S.M.Ryvkin: Photoelectric Effects in Semiconductors ; §44
(Consultants Bureau, New York 1964)
- /35/ R.C.Cate, J.G.Wright, N.E.Cusack: Phys.Lett.A32, 467 (1970)
- /36/ D.J.Phelbs, C.P.Flynn: Phys.Rev.B14, 5279 (1976)
- /37/ J.G.Simmons in: Handbook of Thin Film Technology
ed.by L.I.Maissel and R.Glang
(McGraw-Hill, New York 1970)
- /38/ C.N.Berglund, R.J.Powell: J.Appl.Phys.42, 573 (1971)
und
C.W.Kao, C.L.Anderson, C.R.Crowell: Surface Science 95, 321 (1980)
- /39/ A.v.Hippel, E.P.Gross, J.G.Jelatis, M.Celler: Phys.Rev.91, 568 (1953)
- /40/ A.Messiah: Quantenmechanik ; Kap.6.2.5
(deCruyter, Berlin 1976)
- /41/ R.S.v.Heyningen, F.C.Brown: Phys.Rev.111, 462 (1958)
- /42/ N.Schwentner: Phys.Rev.B14, 5490 (1976)
und
N.Schwentner: Dissertation Universität München 1974
Interner Bericht DESY F41-75/04 (DESY, Hamburg 1975)
- /43/ L.I.Schiff: Quantum Mechanics ; ch.11+8
(McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo 1955)
- /44/ F.Stern: Solid State Physics 15, 299 (1963)
- /45/ U.Rössler: phys.stat.solidi (b)45, 483 (1971)
- /46/ D.Y.Smith: Phys.Rev.133, A1087 (1964)
- /47/ J.F.Cornwell: Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids ; ch.5
(North Holland Publ., Amsterdam 1969)
- /48/ F.Forstmann, S.Ossicini: J.Chem.Phys.73, 5997 (1980)
und
S.Ossicini, F.Forstmann: J.Chem.Phys.75, 2076 (1981)
- /49/ F.Forstmann, D.M.Kolb, W.Schulze: J.Chem.Phys.64, 2552 (1976)
- /50/ A.Unsöld: Physik der Sternatmosphären ; Abschnitte 2, 83, 91
(Springer, Heidelberg 1955)
- /51/ C.Ackermann: Dissertation Universität Hamburg 1976
Interner Bericht DESY F41-76/04 (DESY, Hamburg 1976)
- /52/ O.Madelung: Festkörpertheorie III ; Abschnitt 126
(Springer, Heidelberg 1973)
- /53/ Z.Ophir, B.Raz, J.Jortner in: Vacuum Ultraviolet Radiation Physics
ed.by E.E.Koch, R.Haensel, C.Kunz
(Pergamon/Vieweg, Braunschweig 1974)

- /54/ N.Schwentner, E.E.Koch: Phys.Rev.B14, 4687 (1976)
und
N.Schwentner: Dissertation Universität München 1974
Interner Bericht DESY F41-75/04 (DESY, Hamburg 1975)
- /55/ M.Lübcke: Diplomarbeit Universität Hamburg 1980 ; Tab.4.2
Interner Bericht DESY F41 HASYLAB 80/10 (DESY, Hamburg 1980)
- /56/ J.Jortner in: Vacuum Ultraviolet Radiation Physics
ed.by E.E.Koch, R.Haensel, C.Kunz
(Pergamon/Vieweg, Braunschweig 1974)
- /57/ R.F.Wood, H.W.Joy: Phys.Rev.136, A451 (1964)
- /58/ R.F.Wood: Solid State Comm.4, 39 (1965)
- /59/ W.B.Fowler: Phys.Rev.135, A1725 (1964)
- /60/ D.L.Dexter, C.C.Klick, G.A.Russel: Phys.Rev.100, 603 (1955)
- /61/ R.S.Berry: J.Chem.Phys.45, 1228 (1966)
- /62/ U.Fano: Phys.Rev.124, 1866 (1961)
- /63/ N.Schwentner: Appl.Optics 19, 4104 (1980)

Diese Arbeit entstand in der Synchrotronstrahlungs-Gruppe des 2. Instituts für Experimentalphysik der Universität Hamburg und der Gruppe F41 (HASYLAB) am Deutschen Elektronen-Synchrotron, wo ich von freundlichen und hilfsbereiten Menschen umgeben war.

Besonders danken möchte ich Prof. B. Sonntag, der mich in allen Phasen der Arbeit aufmerksam betreute und sich immer die nötige Zeit nahm, die auftretenden Probleme mit mir zu diskutieren und mir mit nützlichen Ratschlägen weiterzuhelfen.

Michael Lübecke unterstützte mich tatkräftig beim Umgang mit der Apparatur und stand mir auch aufmunternd bei, wenn angesichts reihenweise versagender Geräte oder unauffindbarer Vakuumlecks die Verzweiflung mich zu überwältigen drohte.

Auch allen Andern, die mir während der Arbeit in irgendeiner Weise geholfen haben, möchte ich an dieser Stelle dafür danken.

Ich habe diese Arbeit selbständig verfaßt und keine andern als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet.

