

Erzeugung von freien Defektelektronen in 2,3 Dimethylnaphthalin-Einkristallen mit schwach absorbiertem Licht *

W.-W. Falter

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **30 a**, 1315—1327 [1975]; eingegangen am 11. August 1975)

Photogeneration of Holes in 2,3-Dimethylnaphthalene by Weakly Absorbed Light

Irradiation of 2,3 DN single crystals by 5 nsec light pulses from a nitrogen laser (337 nm) and by 20 nsec light pulses from a Q-switched ruby laser (347 nm, second harmonic) respectively, causes generation of free holes. Centers which are most probably associated with crystal defects are electronically excited by the incident light directly or by energy transfer from the primary excited 2,3 DN. The excited centers are quenched by charge transfer interaction with 2,3 DN. Mobile holes are separated from the localized negatively charged centers subject to the applied electric field. The centers are distributed uniformly over most of the volume, but in a region closer than $1\text{ }\mu\text{m}$ to the surface the concentration increases rapidly. In this surface layer also a high density of hole traps are found to exist, which are responsible for the temperature dependent rise of the photocurrent pulses below room temperature. At high current densities recombination between ionized centers and drifting holes becomes important. The recombination coefficient is found to be $10^{-5}\text{ cm}^3/\text{sec}$. Analysation of the fast (60 nsec) rise of the photocurrent pulses above room temperature gives information about the lifetime of the excited centers and about the lifetime of the singlet excitons in the surface layer. Values of ≈ 30 nsec for the centers and $\lesssim 10$ nsec for the excitons are found. The volume lifetime of the singlet excitons is measured to be 80 nsec.

Einleitung

Die vorliegende Veröffentlichung ist ein Teil einer Arbeit über Photoleitungseigenschaften von reinen 2,3 DN-Einkristallen bei Anregung mit schwach absorbiertem Licht der Wellenlängen 337 nm (N₂-Laser) und 347 nm (Rubin-Riesenimpulslaser, frequenzverdoppelt). Gemessen wurden Intensitätsabhängigkeit, Feldstärkeabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit des Photostroms und der Fluoreszenz sowie die Defektelektronenbeweglichkeit und ihre Richtungsabhängigkeit in der Spaltebene der Kristalle im Temperaturbereich (100 K $< T < 350$ K). Von diesen Messungen sind hier diejenigen zusammengefaßt, die einen Einblick in das Problem der Ladungsträgererzeugung und -rekombination gestatten. Das 2,3 DN hatte gewisse Vorteile für die vorliegenden Untersuchungen. Es ist bekannt, daß die Singulettexcitonen bei der Erzeugung freier Ladungsträger eine wichtige Rolle spielen¹. Die S-Excitonenlebensdauer sollte daher in den Erzeugungsprozeß bzw. in die nach der Methode von Kepler² gemessene Photostromkurve eingehen, vorausgesetzt, daß ihre Zeitkonstante die RC-Zeit der Apparatur deutlich übertrifft. Diese Voraussetzung wird

durch die relativ lange Lebensdauer der 2,3 DN-Fluoreszenz erfüllt. Ferner liegt bei 2,3 DN die langwellige Absorptionskante des $S \rightarrow S^*$ -Überganges so, daß mit den oben angegebenen Wellenlängen eine homogene Volumenanregung möglich ist. Günstig für die Photoleitungsmessungen ist auch die leichte Spaltbarkeit von 2,3 DN, nachteilig ist der hohe Dampfdruck bei Zimmertemperatur.

1. Die Präparation der Proben

Die Ausgangssubstanz, chemisch reines 2,3 DN, wurde drei aufeinander folgenden Reinigungsprozessen unterworfen: Chromatographie (mit Petroläther über Al₂O₃), Vakuumsublimation und Zonenschmelze (50 Zonendurchgänge). Dann wurden nach dem Bridgman-Stockbarger Verfahren Einkristalle aus der Schmelze gezogen. Ein Kriterium für den erhaltenen Reinheitsgrad liefern die Lebensdauern der prompten Fluoreszenz (100 nsec), der Tripletphosphoreszenz (120 msec) und der verzögerten Fluoreszenz (60 msec). Bei Abkühlung auf 4 K stieg die Lebensdauer der prompten Fluoreszenz auf 180 nsec³.

Aus dem Einkristall wurden Plättchen vom ungefähren Format ($10 \times 10 \times 0,1$) mm³ herauspräpariert und im Hochvakuum ($p < 5 \cdot 10^{-6}$ Torr) bei etwa 200 K beidseitig mit Silber oder Gold bedampft. Ein Problem stellte dabei der hohe Dampfdruck des 2,3 DN dar. Dieses wurde umgangen, in-

* 1. Teil von D 26.

Sonderdruckanforderungen an W.-W. Falter, I. Physikalisches Institut der Universität Gießen, D-6300 Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16.



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

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

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

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

dem der Rezipient der Aufdampfanlage zunächst bei Zimmertemperatur mit reinem Stickstoff (700 Torr) gefüllt wurde. Mit fortschreitender Abkühlung des Präparatehalters wurde der Druck über eine Umwegleitung auf 0,1 Torr abgesenkt bei gleichzeitiger Erniedrigung der Temperatur auf etwa 240 K. Erst dann wurde durch Öffnen des Hauptventils der Druck auf $< 5 \cdot 10^{-6}$ Torr und die Temperatur auf etwa 200 K abgesenkt. Mit diesem Vorgehen wurde gleichzeitig eine Oberflächenreinigung durch kontrolliertes Abdampfen erreicht. Nach Ende des Aufdampfprozesses wurde die Probe unter gleichzeitigem kontrollierten Zustrom von N₂ in 2 Stunden auf Zimmertemperatur erwärmt. Auf die Elektrodenflächen wurden beiderseits vergoldete Messingringe mit Leitsilber aufgeklebt. Sie dienten zur Befestigung der Probe auf dem Silberbelag der Maskenscheibe und zum Anbringen des Kontaktes an der Rückelektrode (Abbildung 1). In der Zeichnung fehlt der Dosendeckel, der eine Bohrung zur Aufnahme einer Thermoelementlötstelle enthält.

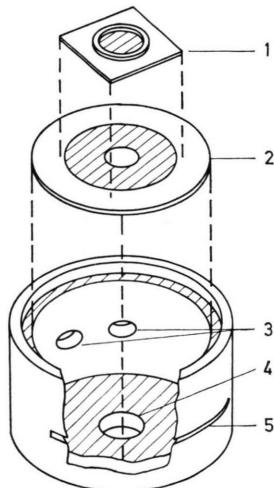


Abb. 1. Probenanordnung: 1 Probe, innerer Ringdurchmesser 6 mm; 2 Maskenscheibe aus Suprasil mit optisch dicht aufgedampftem Ag-Belag, Innendurchmesser 5,5 mm; 3 Bohrungen für elektrische Zuleitungen; 4. Einstrahlöffnung, Durchmesser 5 mm; 5 Beobachtungsschlitz für Fluoreszenzmessungen.

Die Dose wird nach dem Einbau aller Teile auf den Kühlfinger eines Kryostaten festgeschraubt. Das geringe Innenvolumen der Dose (2 cm^3) sowie die Tatsache, daß die Wände und damit auch das eingeschlossene Gasvolumen bei Temperaturänderungen in der Größenordnung 1 grd/min praktisch die gleiche Temperatur wie die Probe selbst haben, bewirken eine niedrige Abdampfrate des $2,3\text{ DN}$ und bewahren dadurch die aufgedampfte Elektrode vor Zerstörung.

2. Die Meßmethode

Mit Hinblick auf das spezielle Problem der Anklingzeitmessung soll an dieser Stelle noch einmal kurz auf die Meßmethode eingegangen werden. Abbildung 2 zeigt den Meßkreis einschließlich der Eingangskapazität C des nachfolgenden Impedanzwandlers.

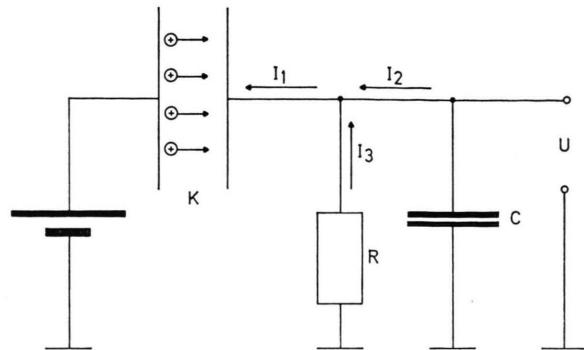


Abb. 2. Meßkreis: K Kristall(kapazität), R Arbeitswiderstand, C Eingangskapazität des Impedanzwandlers, U Eingangsspannung am Impedanzwandler, I_i Teilströme.

Durch Lichtanregung werden Defektelektronen im Kristall K und an der Oberflächenschicht erzeugt, die im elektrischen Feld auf die Kristallelektrode mit dem niedrigeren Potential zulaufen und dort rekombinieren. Die im Kristallvolumen befindlichen freien Ladungsträger influenzieren dabei an der Elektrode Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens, die als Strom I_1 zufließen:

$$I_1(t) = (e v/d) N(t),$$

- $N(t)$ Zahl der im Kristallvolumen driftenden Ladungsträger mit der Ladung e und mit der Driftgeschwindigkeit v ,
 d Abstand der Elektroden.

Mit orts- und zeitunabhängigem v gilt die Beziehung nur für einen homogenen und raumladungsfreien Kristall. Die beiden Teilströme I_2 und I_3 lassen sich darstellen durch:

$$I_2(t) = C (dU(t))/dt \quad \text{und} \quad I_3 = U(t)/R,$$

so daß nach der Knotenregel folgende Dgl. für $U(t)$ resultiert:

$$\frac{dU(t)}{dt} + \frac{U(t)}{RC} = \frac{ev}{dC} N(t) .$$

Die Kristallkapazität geht nicht in die Dgl. ein. Setzt man beispielsweise für $N(t)$ ein exponentielles Zeitgesetz voraus

$$N(t) = N(1 - \exp \{-t/\tau\}) ,$$

dann erhält man für Zeiten $t < t_0$, die Transitzeit der Löcher, als Lösung

$$U(t) = e v N \frac{R}{d} \left[\exp \left\{ -\frac{t}{R C} \right\} \left(\frac{\tau}{\tau - R C} - 1 \right) + 1 - \frac{\tau}{\tau - R C} \exp \left\{ -\frac{t}{\tau} \right\} \right].$$

Die Höhe der Spannung $U(t)$ wird durch R/d bestimmt. Die obere Grenze für R wird durch die $R C$ -Zeit des Meßkreises festgelegt. Soll der Anklingvorgang richtig wiedergegeben werden, muß $R C \ll \tau$ sein. Um C klein zu halten, d. h. Streukapazitäten durch lange Zuleitungen und Vakuumdurchführungen zu vermeiden, ist der Impedanzwandler thermisch stabilisiert und isoliert gegen Kühlfinger und Vorratsbehälter des Kryostaten unmittelbar neben dem Probenhalter installiert. Dadurch wird C auf ca. 4 pF begrenzt, und bei einem Arbeitswiderstand von 2 kΩ liegt die $R C$ -Zeit noch unter 10 nsec. Man rechnet leicht nach, daß für $R C/\tau = 1/5$ die gemessenen Werte τ von den wahren weniger als 5% abweichen.

Abbildung 3 zeigt die bei den Photoleitfähigkeitsuntersuchungen benutzte Anordnung. Die Empfindlichkeit des Meßkreises gegen äußere Störsignale, wie sie insbesondere beim Zünden der Anregungslaser auftraten, erforderten den Einbau der gesamten Meßapparatur (mit Ausnahme der Laser) in eine HF-Meßzelle (Siemens). Zur Lichteinstrahlung sind in gegenüberliegende Seitenwände der Zelle Löcher gebohrt. Ein He-Ne-Laser diente zur Ausrichtung der Anregungslaser und zur Justierung des Kristalls im

Strahlengang. Durch Entfernen oder Einbringen des Spiegels S1 können die Anregungslaser wechselweise verwendet werden. Der Spiegel S2 erlaubt wahlweise eine Registrierung des Fluoreszenzlichtes oder des Anregungslichtimpulses. Letzteres ist für die Normierung der Photostromimpulse von Bedeutung, die stets photographisch auf dem Bildschirm festgehalten wurden. Bei Addition der Oszilloscopheneingänge 1 und 2 konnte für Zeitablenkungen ≤ 50 nsec/cm die Strahlhelligkeit am Oszilloskop so eingeregelt werden, daß das Referenzsignal und das zeitlich dagegen verschobene Signal des Photostroms zusammen scharf auf der Photographie abgebildet waren. Bei Zeitablenkungen > 50 nsec/cm scheiterte dies an den zu unterschiedlichen Schreibgeschwindigkeiten für Referenzsignal und Photostromimpuls. In solchen Fällen wurde ein zweiter Oszilloskop verwendet.

3. Meßergebnisse

3.1. Vorbemerkungen

In den nachfolgenden Überlegungen spielt die Impulsform, die von der den Kristall durchziehenden Ladungsträgerwolke erzeugt wird, eine ganz entscheidende Rolle. Neben der Transitzeit wird die Anklingzeit und die Änderung der Impulshöhe während der Durchlaufzeit sowie die Veränderung dieser Größen mit der Anregungsintensität, der Anregungswellenlänge und mit der Temperatur als Informationsquelle herangezogen.

Die Abb. 4 zeigt zwei am gleichen Kristall mit verschiedener Wellenlänge (337 nm und 347 nm) er-

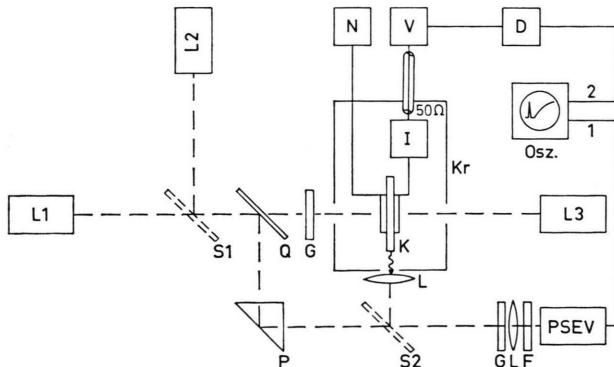


Abb. 3. Meßanordnung: L₁ Rubinlaser, L₂ N₂-Laser, L₃ Justierlaser, Q Suprasilscheibe, G Graufilter, L Abbildungslinsen, P Umlenkpriisma, K Kristall, I Impedanzwandler, Kr Kryostat, S1 und S2 Al-Spiegel, F Interferenzfilter, N Netzgerät, D Verzögerungskabel, Osz. Tektr. 7704+C51, V Keithley 105 Impulsverstärker.

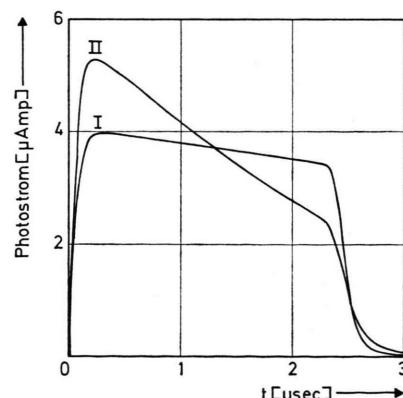


Abb. 4. Wellenlängenabhängigkeit der Impulsform. Probe: $d = 105 \mu\text{m}$, $T = 343 \text{ K}$, $E = 7,6 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$; I 347 nm, II 337 nm; die Stromeinheiten sind für I mit dem Faktor 5 zu multiplizieren.

zeugte Impulse. Der mit diesem Beispiel dokumentierte Unterschied der Impulsform ist weitgehend unabhängig von der relativen Intensität der beiden Wellenlängen. Die Form der beiden Impulse ist als Überlagerung eines Rechteckimpulses und eines Dreieckimpulses aufzufassen und entspricht dem Fall raumladungsfreien Transports. Ein Dreiecksimpuls wird einer homogenen Volumenerzeugung zugeschrieben. Offenbar erfolgt mit der Wellenlänge 337 nm die Ladungsträgererzeugung zu etwa gleichen Teilen in Volumen und Oberfläche, mit der Wellenlänge 347 nm überwiegt der Oberflächenanteil.

Die Dichten der im Volumen erzeugten freien Ladungsträger können aus der Differenz der Impulshöhe am Maximum und am Ende der Transitzeit abgeschätzt werden, wenn Kristalldicke, Transitzeit und die effektiv belichtete Elektrodenfläche bekannt sind.

Das Vorzeichen der bewegten Ladungsträger kann nicht eindeutig und sicher aus der Impulsmessung in der Sandwichanordnung ermittelt werden. Daher wurde zur Vorzeichenbestimmung eine Oberflächen-elektrodenanordnung benutzt. Auf der gleichen Kristalloberfläche wurden zwei Elektroden mit einem Trennschlitz von $200 \mu\text{m}$ aufgedampft. Mit einer Maske wurde die eine Elektrodenfläche abgedeckt, so daß Licht nur auf die zweite Elektrodenfläche und den angrenzenden Kristallraum im Trennschlitz fallen konnte. Positive Polung der belichteten Elektrode ergab Photostromimpulse mit deutlichem Transitknick, negative Polung dreieckförmige Impulse. Daraus wurde auf ein positives Vorzeichen der freigesetzten Ladungsträger geschlossen. Auch bei Anregung mit stark absorbiert Strahlung wurde Defektelektronenleitung nachgewiesen.

3.2. Auswertung der Impulsanstiege

Der dreieckförmige Impuls Abb. 4, und noch unmittelbarer erkennbar der mit Anregung von 337 nm erhaltene Impuls der Abb. 5, lassen einen gekrümmten Abfall erkennen. Wir führen diese Krümmung auf eine Ladungsträgerrekombination während des Transportes zurück.

Die Zeitabhängigkeit der Photostromimpulse läßt sich in erster Näherung durch ein Faltungsintegral darstellen. Zu falten ist die Impulsform $g(t)$ für beliebig schnelle Ladungsträgererzeugung mit der wirklichen Ladungsträgererzeugungsrate $dN(t)/dt$.

Um den schnellen Impulsanstieg und den relativ langsamem Abfall besser zu erfassen, wurde jeweils

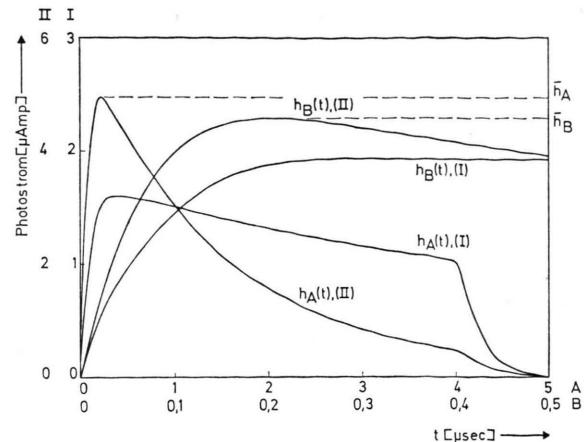


Abb. 5. Zeitabhängigkeit des Photostroms. Probe: $d = 110 \mu\text{m}$, $T = 328 \text{ K}$, $E = 4.5 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$; I 347 nm, II 337 nm.

mit zwei Ablenkgeschwindigkeiten oszillographiert. Die halblogarithmische Darstellung von $h_A(t)$ (II) aus Abb. 5 ergibt oberhalb 500 nsec einen exponentiellen Abfall $H_A \exp\{-t/\tau_0\}$ mit $\tau_0 = 1.5 \mu\text{sec}$ (Abbildung 6). Unter Voraussetzung gleichen Abklingverhaltens des mit der Zeitbasis B registrierten Impulses erhält man den Extrapolationswert

$$H_B = H_A(\overline{h_B}/\overline{h_A}).$$

Zieht man von $H_B \exp\{-t/\tau_0\}$ die Meßkurve $h_B(t)$ ab, dann verbleibt eine exponentiell kleiner werdende Zuwachsrate mit einer charakteristischen Zeitkonstanten $\tau_{An} = 67 \text{ nsec}$. In Abb. 6 ist diese bezüglich Ladungsträgerrekombination und während der Transitzeit aus dem Kristallvolumen herauslaufer Defektelektronen korrigierte Zuwachsrate normiert dargestellt durch

$$H(t) = (H_B \exp\{-t/\tau_0\} - h_B(t)) / H_B.$$

Der Befund entspricht dem Anstieg der Ladungsträgerzahl gemäß

$$N(t) = N(1 - \exp\{-t/\tau_{An}\})$$

und dem Abfall mit einer Exponentialfunktion

$$g(t) = \exp\{-t/\tau_0\}.$$

Der Fehler von τ_{An} liegt unter $\pm 5\%$ (die Halbwertsbreite der Lichtimpulse betrug beim N_2 -Laser 5 nsec).

3.3. Fluoreszenzmessungen

Zur Ermittlung fluoreszierender Verunreinigungen und als weitere Informationsquelle wurden die

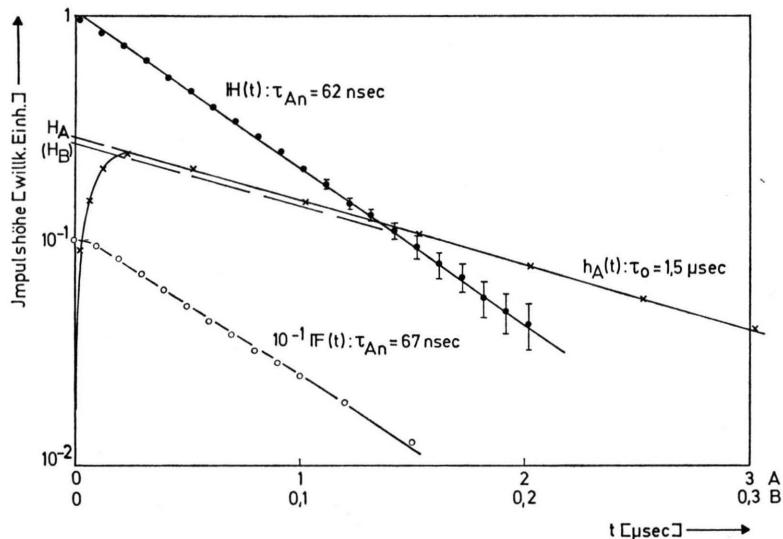


Abb. 6. Zeitabhängigkeit des Photostroms. $h_A(t) = h_A(t)$ (II) aus Abbildung 5. $H(t)$ Zuwachsrate frei beweglicher Defektelektronen (normiert); $F(t)$ theoretischer Verlauf der normierten Zuwachsrate (vgl. 4.3).

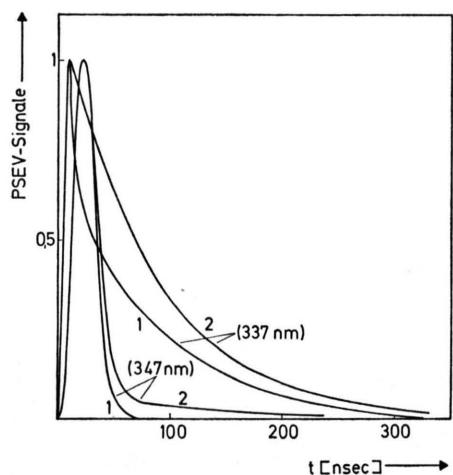


Abb. 7. Fluoreszenzlichtimpulse; 1: $T=300$ K, 2. $T=350$ K; Normierung auf Impulsmaximum.

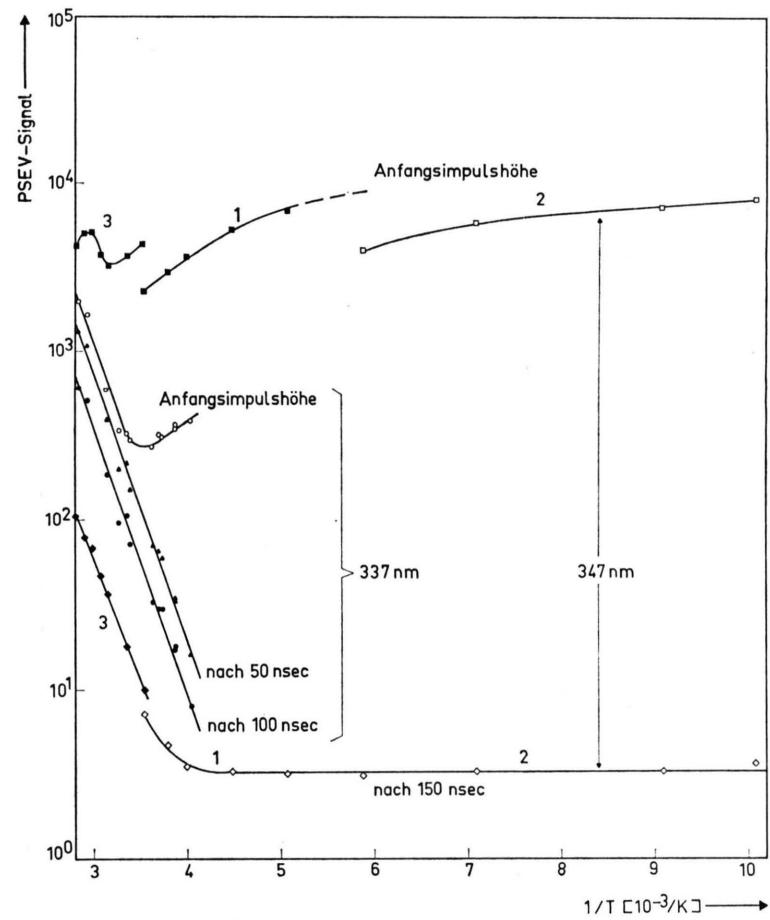


Abb. 8. Abhängigkeit der Fluoreszentintensität von der Temperatur. 337 nm-Anregung: Kristall unter 760 Torr N_2 -Atmosphäre; 347 nm-Anregung: Kristall unter verschiedenen Drücken p . 1, 3: 760 Torr N_2 -Atmosphäre, 2: $p < 10^{-5}$ Torr. Zeitliche Abfolge der Messungen: 1-2-3.

Emissionsspektren der prompten und der verzögerten Fluoreszenz aufgenommen und das Abklingen der Lumineszenzintensität untersucht. Im Falle undotierter Kristalle fehlte im Spektrum der verzögerten Fluoreszenz jegliche Fremdemission. Wir schließen daraus auf einen Reinheitsgrad $< 10^{-8}$.

Messungen der Transmission ergaben für $100 \mu\text{m}$ dicke Kristallplättchen – das ist die mittlere Dicke der bei den Photoleitfähigkeitsmessungen vermessenen Proben – bei Zimmertemperatur Transmissionswerte $T(337 \text{ nm}) > 0,95$ bzw. $T(347 \text{ nm}) > 0,99$ {an einem dickeren Kristallstück wurde für das Verhältnis $[1 - T(347 \text{ nm})]/[1 - T(337 \text{ nm})]$ der Wert 0,1 bestimmt}. Das bedeutet eine homogene Anregung des gesamten Kristallvolumens mit beiden Anregungslasern. Bei einer Diffusionsreichweite von ca. 300 Molekülabständen⁴ und einer Kristalldicke von $100 \mu\text{m}$ können Oberflächenfehlstellen das registrierte Fluoreszenzlicht nur wenig beeinflussen und die Abklingzeit der Fluoreszenz sollte mit der Lebensdauer der Singulettexzitonen im Volumen übereinstimmen.

Die bei den Fluoreszenzmessungen benutzte Meßanordnung kann der Abb. 3 entnommen werden. Die Interferenzfilterkombination vor dem PSEV zeigte maximale Transmission im Spektralbereich der Anthracenfluoreszenz bei 402 nm (Halbwertsbreite der Durchlaßkurve = 7 nm). Die Form der Fluoreszenzimpulse war nicht exponentiell und abhängig von der Anregungswellenlänge und der Temperatur (Abbildung 7). Wir glauben aufgrund von einer Reihe

systematischer Untersuchungen an reinen und dotierten Kristallen darin eine Überlagerung zweier Störanteile über die eigentliche Kristallfluoreszenz zu erkennen. In Abb. 8 ist am Beispiel eines reinen Kristalles die Höhe der Fluoreszenzimpulse für beide Anregungswellenlängen an verschiedenen Stellen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

347 nm: Während die Höhe des Impulsmaximums im Mittel temperaturunabhängig ist, wohl aber systematische Abweichungen vom Mittelwert bei Variation des „Klimas“ in der Meßkammer aufweist, ändert sich die Impulshöhe 150 nsec nach dem Start ganz systematisch mit der Temperatur und fällt exponentiell mit der Temperatur ab. Diesem Abfall ist eine Aktivierungsenergie von 0,35 eV zuzuordnen. Das Abbiegen in einen horizontalen Verlauf unterhalb 250 K beruht nachweislich auf einer überlagerten Fluoreszenzemission der Quarzabdeckscheiben. Das Impulsmaximum wird im wesentlichen von gestreutem bzw. reflektiertem Anregungslicht erzeugt, und die sprungartigen Änderungen in seiner mittleren Höhe sind auf Oberflächenänderungen durch Verdampfung zurückzuführen. Es ist für die weitere Erklärung der Phänomene ohne Bedeutung.

Allein die nach Abzug des Streulichtes und des konstanten Fluoreszenzuntergrunds verbleibende, exponentiell mit der Temperatur abfallende und mit 80 nsec abklingende Fluoreszenzintensität ist dem Grundgitter zuzuschreiben. Sie kann mit beiden benutzten Wellenlängen (337 nm und 347 nm) nur unter zusätzlicher thermischer Energie angeregt werden.

337 nm: Hier macht sich nur bei der Anfangsimpulshöhe unterhalb Zimmertemperatur ein der Grundgitterfluoreszenz überlagerter Störanteil bemerkbar. Die Aktivierungsenergie ergibt sich aus dem Verlauf der 50 nsec bzw. 100 nsec nach der Anregung gemessenen Signalhöhe zu 0,32 eV.

Die Fluoreszenzintensität, angeregt mit 347 nm, wächst bei Zimmertemperatur linear mit der Anregungsintensität (Abbildung 9). Im Bereich $0,1 < I/I_0 \leq 1$ der Anregungsintensität wurden gelegentlich Messungen beobachtet, die auf Zwei-Quanten-Absorption hindeuten. Bei den Photoleitfähigkeitsmessungen wurde stets mit Anregungsintensitäten $< 10^{-2} I_0$ gearbeitet, so daß nichtlineare Exzitonenerzeugung ausgeschlossen werden kann (I_0 maximale Laserintensität $\approx 3 \text{ MW/cm}^2$). Das elektrische Feld im Kristall war im Bereich $0 < E < 10^5 \text{ V/cm}$ ohne nachweisbaren Einfluß auf Intensität und Abkling-

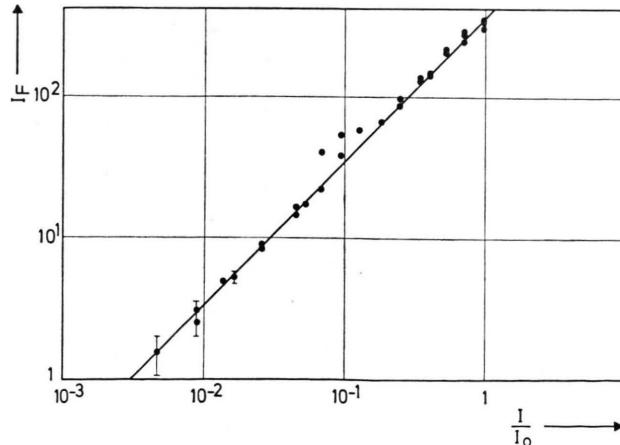


Abb. 9. Intensitätsabhängigkeit der Fluoreszenz, Anregung mit 347 nm, $T = 300 \text{ K}$. I = eingestrahlte Lichtintensität, I_0 = volle Laserlichtintensität ($\approx 3 \text{ MW/cm}^2$), I_F = Intensität des Fluoreszenzlichtes 150 nsec nach der Anregung in willkürlichen Einheiten.

zeit der Kristallfluoreszenz. Die Ladungsträgererzeugung machte sich als Löschprozeß der Fluoreszenz nicht bemerkbar.

3.4. Temperaturabhängigkeit der Photostromimpulse

Höhe und Form der Photostromimpulse zeigen eine charakteristische Abhängigkeit von der Temperatur. Während das Fluoreszenzabklingen im untersuchten Temperaturbereich nicht von der Temperatur abhängt, wächst die Anklingdauer τ_{An} der Stromimpulse bei Anregung mit 347 nm mit sinkender Temperatur stark an und übersteigt die Exzitonenlebensdauer beträchtlich (Abbildung 10). D. h.

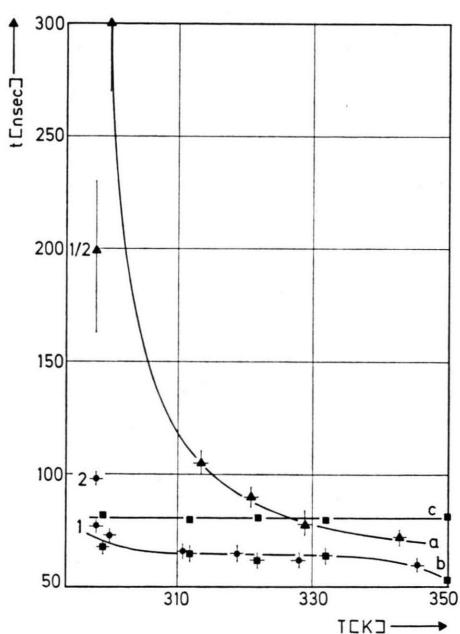


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit von Fluoreszenzab- und Photostromanklingen. a(b): Photostrom, Anregungswellenlänge 347 nm (337 nm); c: Fluoreszenz, Anregungswellenlänge 337 nm.

die Exzitonen und Ladungsträgerkonzentration stehen mindestens zum Teil nicht in unmittelbarem Zusammenhang.

Die Impulshöhe am Maximum wächst für beide Anregungswellenlängen mit der Temperatur stark an (Abb. 11), ähnlich wie die Fluoreszenzintensität. Bemerkenswert sind aber die Abweichungen von dem bei den Fluoreszenzmessungen (Abb. 8) gefundenen geradlinigen Verlauf, aus dem die Aktivierungsenergien 0,35 eV bzw. 0,32 eV ermittelt wurden. Sie können in Verbindung gebracht werden mit

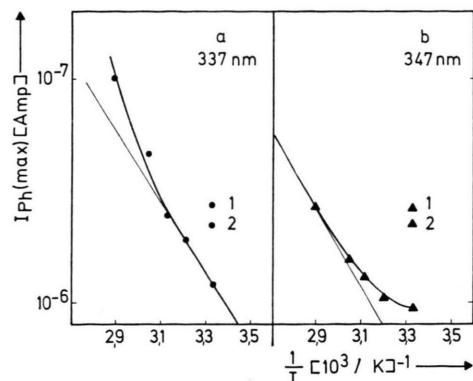


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit des Photostroms. $I_{ph}(\max)$ Höhe des Impulsmaximums.

den Änderungen der Impulsform (Abb. 12), und beide Phänomene liefern den Schlüssel zur Erklärung.

In Abb. 12 ist die Impulsform und ihre Änderung mit der Temperatur durch die Angabe eines Parameters $Q(T) = [I_{ph}(t_0)]/[I_{ph}(\max)]$ wiedergegeben (der Quotient aus der Impulshöhe am Ende der Transitzeit t_0 zur Impulshöhe im Maximum). Wir interpretieren diese parabelartigen Kurven in folgender Weise: Mit steigender Temperatur verringert sich zunächst der Quotient, d. h. der Anteil der im Volumen erzeugten Ladungsträger relativ zur Oberflächenerzeugung nimmt zu. Das gilt für beide Anregungswellenlängen. Bei weiterem Temperatur-

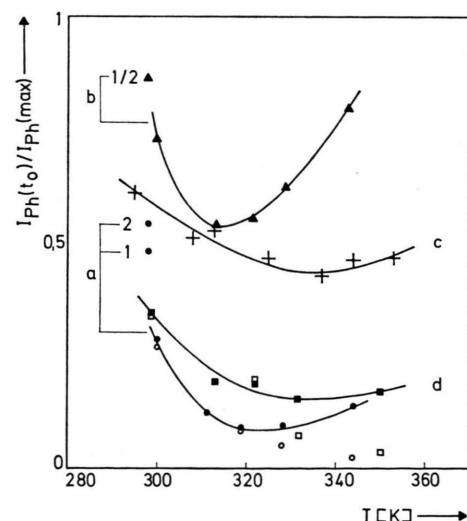


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit der Impulsform. $I_{ph}(\max)$ Höhe des Impulsmaximums, $I_{ph}(t_0)$ Impulshöhe zur Transitzeit t_0 .

anstieg tritt eine Umkehr in einen Wiederanstieg auf, vornehmlich bei Anregung mit 347 nm, d. h. die Oberflächenerzeugung nimmt zu. Diese Zunahme der Ladungsträgererzeugung ist ein irreversibler Prozeß. Kühlt man die Probe auf die niedrigere Ausgangstemperatur wieder ab, so verbleiben die mit 1,2 in Abb. 11 und 12 gekennzeichneten höheren (Oberflächen) Ladungsträgerkonzentrationen. Die Punkte 1 sind unmittelbar nach dem Abkühlen (in N_2 -Atmosphäre), 2 zehn Stunden später aufgenommen. Die verbleibende höhere Erzeugungsrate ist auf die bei hohen Temperaturen merklich einsetzende Bildung von Zentren Z (vornehmlich an der Oberfläche) zurückzuführen, die nach direkter oder indirekter Anregung über S-Exzitonen die Erzeugung frei beweglicher Defektelektronen bewirken. Die Quantenausbeute für S-Exzitonen ist für 347 nm-Einstrahlung kleiner als für 337 nm-Einstrahlung. Das wirkt sich bei Zimmertemperatur dahingehend aus, daß für 347 nm-Licht die Anregung der Z-Zentren noch maßgeblich direkt, aber für 337 nm-Licht bereits überwiegend indirekt über primär erzeugte Exzitonen erfolgt. Die Anstiege der Erzeugungsraten für freie Ladungsträger mit wachsender Temperatur ist unter Berücksichtigung dieses Sachverhalts dann durch die Bildung weiterer Zentren und die exponentiell stärker ins Gewicht fallende thermisch aktivierte Exzitonenanregung gegeben. Der zusätzliche Anteil von beim Aufheizen geschaffenen Zentren bleibt auch nach Abkühlung der Probe erhalten (Punkt 1, 2 in Abbildung 11).

Bei Anregung mit 347 nm und Zimmertemperatur zeigen die Stromkurven in dem auf den Transitknick folgenden Impulsabfall eine zweite, langsamere Komponente. Eine ebensolche Komponente ist im Anstieg feststellbar und in Abb. 10 als Kurve a aufgetragen. Mit wachsender Temperatur verkürzt sich die An- bzw. Abklingzeit dieser Komponenten.

Der Effekt, der an der Impulsform bei Anregung mit 337 nm oberhalb Zimmertemperatur nicht beobachtet wird, beruht unserer Meinung nach auf zwei Gegebenheiten. Einmal steigt im Oberflächenbereich die Konzentration von Defektelektronenfallen stark an, und zum anderen nimmt auch die Dichte von Exzitonenfallen bei Annäherung an die Oberfläche stark zu. Letzteres führt zu einer wesentlich verkürzten Exzitonenlebensdauer im Bereich der Oberfläche⁵ und damit zu einem relativen Gewichtsverlust der Anregung der Z-Zentren über den indirekten Prozeß: Das Verhältnis aus direkt zu indirekt ange-

regten Zentren nimmt bei Annäherung an die Oberfläche stark zu.

Im Fall überwiegend direkter Zentrenanregung mit 347 nm entspricht die räumliche Verteilung angeregter Zentren der Konzentrationsverteilung der Zentren selbst. Im Fall überwiegend indirekter Anregung mit 337 nm dagegen ist die ortsabhängige Exzitonenlebensdauer als Gewichtsfaktor mit zu berücksichtigen. D. h. aber, daß hier der Schwerpunkt angeregter Zentren innerhalb des Oberflächenbereichs nach dem Volumen hin verlagert ist, und die erzeugten Löcher im Mittel weniger weit durch die Zone hoher Haftstellenkonzentration laufen. Der Einfang und die temperaturabhängige Wiederfreisetzung von Löchern wirken sich weniger stark auf die Impulsform aus als im Fall der Einstrahlung mit 347 nm, wo die längere Komponente in Anstieg und Abfall durch die Wiederbefreiungszeit der Löcher aus den Oberflächenhaftstellen bestimmt ist.

Mit der schwerpunktmaßigen Verschiebung angeregter Zentren bei 337 nm ist auch eine relative Veränderung des Oberflächenanteils im Photostrom verbunden, was die in Abb. 4 dargestellten, wellenlängenabhängigen Impulsformen zu erklären vermag.

Aus allen Impulsen folgt, daß die Gesamtzahl der über das Volumen verteilten Zentren kleiner ist als die Zahl der innerhalb einer sehr dünnen Oberflächenschicht konzentrierten, und daß die Zentren im Kristallinnern homogen verteilt sind. Dies läßt ebenso wie irreversible thermische Erhöhung auf die Mitwirkung von Gitterdefekten beim Zustandekommen eines Zentrums schließen.

In Abb. 12 ist neben den Meßkurven a, b und d eine weitere Meßkurve c eingetragen. Sie wurde an der Probe gemessen, die den in Abb. 4 dargestellten Impulsen zugrunde liegt (Meßpunkt der Kurve c bei 344 K). Der wesentliche Unterschied zu den Voraussetzungen, unter denen die Meßkurven a und d aufgenommen wurden, besteht in der geringeren Dichte der freigesetzten Defektelektronen. Da die Impulsformen nur bei den höchsten Temperaturen und damit bei den höchsten erzeugten Ladungsträgerdichten ein leichtes Durchhängen zeigen, kann das für die Kurve c gemessene Verhältnis $[I_{ph}(t_0)]/[I_{ph}(\max)]$ näherungsweise dem Verhältnis gleichgesetzt werden, in dem die Zahl der an der Oberfläche erzeugten Defektelektronen zur Zahl der insgesamt pro Impuls erzeugten steht. Dabei wird dieses Verhältnis aus der Kurve c bei höheren Temperaturen bereits

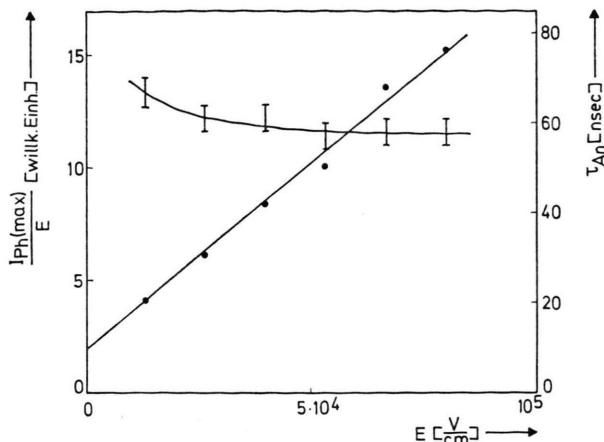


Abb. 13. Feldstärkeabhängigkeit von Anklingzeit und maximalem Photostrom bei 337 nm-Anregung. Probe: $d=75 \mu\text{m}$, $T=321 \text{ K}$.

zu klein abgelesen. Zu beachten ist, daß das Verhältnis bei sehr hohen Temperaturen wegen der irreversiblen Zentrenerzeugung zeitabhängig wird.

3.5. Intensitäts- und Spannungsabhängigkeit der Photostromimpulse

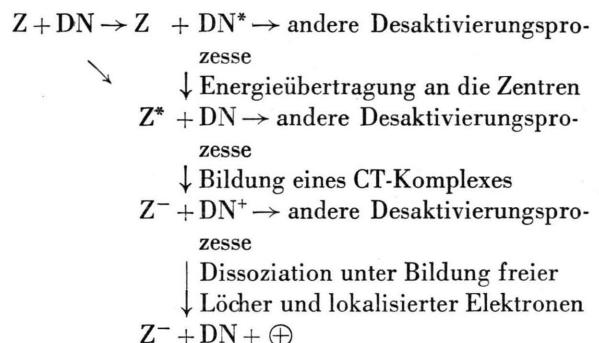
Das Photostrommaximum wächst bei Anregung mit 347 nm ebenso wie die Fluoreszenzintensität im Bereich $< 10^{-1} I_0$ linear mit der eingestrahlten Lichtintensität I (bei 337 nm wurde keine Intensitätsabhängigkeit aufgenommen). Das spricht für einen monomolekularen Ladungsträger-Erzeugungsprozeß durch Zentrenanregung. Die Anregungsenergie der Zentren muß dann kleiner als 3,57 eV sein.

In Abhängigkeit von der Feldstärke erhält man für $I_{\text{ph}}(\text{max})/E$ eine Gerade (Abb. 13). Das Anklingen der Photostromimpulse in der gleichen Abbildung steigt mit sinkender Feldstärke leicht an. Diese Verzögerung beruht wohl auf dem unterhalb von 10^4 V/cm merklich einsetzenden Einfang der an der Oberfläche erzeugten Defektelektronen in die bereits erwähnten Oberflächenfallen⁶. Aus Intensitätsgründen konnten die Messungen nicht in das Gebiet $E < 10^4 \text{ V/cm}$ fortgesetzt werden.

4. Diskussion

Schon aus der vorangehenden Zusammenstellung der Meßergebnisse wird klar, daß für die Bildung lichtelektrisch ausgelöster freier Defektelektronen unbekannte Zentren eine entscheidende Rolle spielen. Im folgenden wird versucht, auf Grund dieser An-

nahme eine konsistente Deutung zu geben. Wir gehen aus von der Grundannahme, daß Zentren, die mit Gitterdefekten verwandt oder identisch sind, die Quelle für freie Defektelektronen bilden. Letztere entstehen in einem Charge-transfer-Prozeß zwischen angeregten Zentren und dem Grundgitter. Ein ähnlicher Vorgang ist von anderen Autoren für oberflächenadsorbierte Farbstoffmoleküle und das Grundgitter des Anthracen angenommen worden^{7,8}. Dem Vorgang liegen die folgenden, durch Anregungswellenlänge, Temperatur und Feldstärke mitbestimmten Reaktionen zugrunde.



Die Ionisierungsenergie eines Zentrums muß geringer sein als die Energie der Lichtquanten ($\approx 3,57 \text{ eV}$ bei 347 nm).

4.1. Feldstärkeabhängigkeit

Für die Ionisationswahrscheinlichkeit $W(E, T)$ eines thermalisierten Ladungsträgerpaars gilt nach der Onsagerschen Theorie⁹

$$W(E, T) = \left(1 + \frac{e^3}{2 \varepsilon_r (k T)^2} E \right) \exp \left\{ - \frac{e^2}{\varepsilon_r k T r_0} \right\},$$

ε_r = relative DK, r_0 = anfänglicher Paarabstand.

Die Zahl der freien Defektelektronen ist dann $N = W(E, T) M$, wenn M die Zahl der durch Einstrahlung gebildeten CT-Komplexe angibt.

Da $I_{\text{ph}}(\text{max}) \sim N E$ gilt, sollte

$$\frac{I_{\text{ph}}(\text{max})}{E} \sim \left(1 + \frac{e^3}{2 \varepsilon_r (k T)^2} E \right)$$

eine Gerade ergeben mit dem Verhältnis Steigung/Achsenabschnitt = $(e^3) / (2 \varepsilon_r (k T)^2)$.

Aus der Abb. 13 ergibt sich dieser Wert zu $8,4 \cdot 10^{-5} (\text{V/cm})^{-1}$, der einigermaßen gut mit dem theoretischen Wert übereinstimmt ($\varepsilon_r \gtrsim 1$). Wegen der angelegten hohen Feldstärke wird der Term $[(e^3) / (2 \varepsilon_r (k T)^2)] E$ vergleichbar mit 1. Das erklärt

die weder streng lineare noch streng quadratische Abhängigkeit des Photostroms von der angelegten Spannung.

4.2. Rekombination im Kristallvolumen

Die Rekombination während des Transports spielt bei geringen Defektelektronendichten $\lesssim 10^{10}/\text{cm}^3$ nur eine untergeordnete Rolle. Das folgt aus der Form der Photostromimpulse. Mit jedem Defektelektron, das den Kristall verläßt, bleibt ein ionisiertes Zentrum im Volumen zurück, das als Rekombinationszentrum wirkt. Infolgedessen sollte man auch bei kleiner Ladungsträgerkonzentration bei wiederholter Belichtung eine Impulsformänderung infolge wachsender Rekombinationswahrscheinlichkeit erwarten. Für Blitzfolgefrequenzen bis zu 1 Hz herauf wird das aber nicht beobachtet. Das ist zurückzuführen auf eine Raumladungskompensation durch den Dunkelstrom. Dazu muß die vom Dunkelstrom I_D transportierte Ladungsmenge größer sein als die Ladungsmenge pro Blitz $I_D T > I_{ph} t_0$ (T Zeitabstand der Anregungsblitze). Aus den Messungen folgt, daß der neutralisierende Dunkelstrom $I_D > 10^{-11}$ Amp sein müßte. Ströme dieser Größenordnung wurden unter ähnlichen Bedingungen von Thoma und Vaupel¹⁰ und Anthrazen gemessen. Die bei der vorliegenden Arbeit benutzte experimentelle Anordnung gestattete leider nicht die Nachprüfung der Dunkelströme.

Der Rekombinationsprozeß spielt sich in dem zeitveränderlichen Volumen der driftenden Ladungsträgerwolke ab. Das Volumen ändert sich dabei nach der Beziehung

$$V = V_0 (1 - t/t_0),$$

V_0 = vom Laser durchstrahltes Kristallvolumen.

Aus diesem Volumen wandern Defektelektronen durch Übertritt über die rechte Grenzfläche (Abb. 14) heraus, ionisierte Zentren Z^- bleiben hinter der im Bild nach rechts wandernden Endfläche im Kristall zurück. Im Volumen V selbst spielt sich die Rekombination der homogen verteilten Löcher $n_v(t)$ mit den $n_{Z^-}(t)$ nach der Beziehung

$$\frac{dn_v(t)}{dt} = -\gamma n_v^2(t) \quad \text{ab, da } n_v(t) = n_{Z^-}(t) \text{ gilt.}$$

Hierin ist γ der Rekombinationskoeffizient. Die Lösung ist

$$n_v(t) = \frac{n_v^0}{1 + \gamma n_v^0 t}.$$

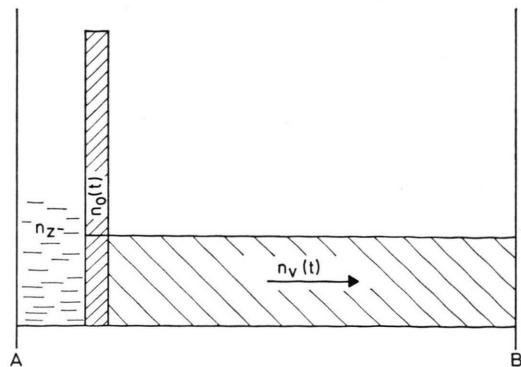


Abb. 14. Dichteverteilung freier Löcher im Kristallvolumen. A, B Elektroden, A positiv gepolt, B über Arbeitswiderstand an Masse (Abb. 2); n_z - Dichte der ionisierten Zentren; $n_0(t)$, $[n_v(t)]$ Dichte der oberflächenzeugten [volumenerzeugten] Löcher.

Vernachlässigt man die Konzentrationsänderung der Z^- innerhalb des Volumens der schmalen Zone hoher Defektelektronenkonzentration $n_0(t)$, so gilt für die Konzentration der (an der Oberfläche ausgelösten) Defektelektronen $n_0(t)$ entsprechend

$$\frac{dn_0(t)}{dt} = -\gamma n_0(t) n_v(t) = -\gamma n_0(t) \frac{n_v^0}{1 + \gamma n_v^0 t}$$

mit der Lösung

$$n_0(t) = n_0^0 (1 + \gamma n_v^0 t)^{-1}.$$

Läßt man Diffusions- und Coulombbeinwirkung auf die Ladungsträgerwolke (Abb. 14) unberücksichtigt, dann besteht zwischen den direkt meßbaren Größen $I_{ph}(t_0)$, $I_{ph}(\text{max})$ und den Größen $n_0(t_0)$, n_0^0 und n_v^0 der Zusammenhang

$$\frac{I_{ph}(t_0)}{I_{ph}(\text{max})} = \frac{n_0(t_0) \frac{\tau_{An}}{t_0}}{n_0^0 \frac{\tau_{An}}{t_0} + n_v^0} = m(T) (1 + \gamma n_v^0 t_0)^{-1},$$

$m(T) = N_0/(N_0 + N_v)$ mit N_0 , (N_v) = Zahl der im Oberflächenbereich, (im Volumen) erzeugten freien Defektelektronen; $m(T)$ ist durch die Meßkurve c der Abb. 12 gegeben.

Die stärkste Änderung des Impulshöhenverhältnisses mit der Defektelektronenkonzentration n_v^0 erfolgt im Bereich

$$\gamma n_v^0 t_0 \approx 1.$$

Aus den Parameterwerten (Tab. 1) der Meßpunkte der Kurven a und d in Abb. 12 ergibt sich durch Anpassen der Funktionswerte für γ ein bester Wert von $10^{-5} \text{ cm}^3/\text{sec}$.

Tabelle 1.

Kurve Probe	T [K]	t_0 [μsec]	I_{ph} (max) [μAmp]	I_{ph} (t_0) [μAmp]	n_{v^0} [$10^{10}/$ cm 3]
a, Abb. 12	300	3,7	1,2	0,34	3,4
Dicke:	311	4,0	2,3	0,28	8,4
$d=0,11$ mm	319	4,0	3,0	0,27	11,8
$V_0 \approx 0,33$ mm 3	326	4,0	4,84	0,46	20,1
(Laserfleck ≈ 3 mm 2)	344	4,1	11	1,5	46,9
d , Abb. 12	299	3	0,7	0,24	2
Dicke:	313	3,2	1,38	0,26	5,1
$d=0,09$ mm	322	3,2	1,05	0,2	4,2
$V_0 \approx 0,29$ mm 3	332	3,3	3,5	0,54	15,2
(Laserfleck ≈ 3 mm 2)	350	3,3	9	1,5	37,1

$$n_{v^0} = \frac{I_{ph}(\max) t_0 (1 - m(T))}{e V_0} ; n_0^0 = \frac{t_0}{\tau_{An}} \frac{m(T)}{1 - m(T)} n_{v^0}$$

Die starke Abweichung der theoretischen von den experimentellen Werten bei hohen Temperaturen erklärt sich aus der zunehmenden Verletzung der bei der Herleitung von $n_0(t)$ gemachten Voraussetzung. Eine Korrektur der für das Impulshöhenverhältnis aufgestellten Funktion bzgl. Coulomb- und Diffusionsverbreiterung der Defektelektronenwolke erübrigt sich, beide Effekte spielen in dem eingeschränkten Gültigkeitsbereich der gewonnenen Lösung $n_0(t)$ keine dominierende Rolle (vgl. 4.4.).

4.3. Das Impulsanklingen

Erwartungsgemäß ist die Fluoreszenzabklingzeit von der angelegten Feldstärke unabhängig. Das entspricht der Vorstellung, daß Exzitonlebensdauer und Exzitoneneinfang (durch die Z-Zentren) von der Feldstärke nicht beeinflußt werden. Für das Abklingen der angeregten Zustände n_1 , n_2 gilt dann das Differentialgleichungssystem

$$\dot{n}_1 = -\alpha n_1 - \beta n_1 ,$$

$$\dot{n}_2 = \beta n_1 - \gamma n_2$$

entsprechend dem Term- und Übergangsschema der Abbildung 15. Die Lösung ist

$$n_2(t) = n_2(0) \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_2} \right\} + \beta n_1(0) \frac{\tau_1 \cdot \tau_2}{\tau_1 - \tau_2} \left(\exp \left\{ -\frac{t}{\tau_1} \right\} - \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_2} \right\} \right) .$$

Der erste Term beschreibt das Abklingen der direkt angeregten Zentren, der zweite das der indirekt angeregten. Setzt man voraus, daß die beiden folgenden

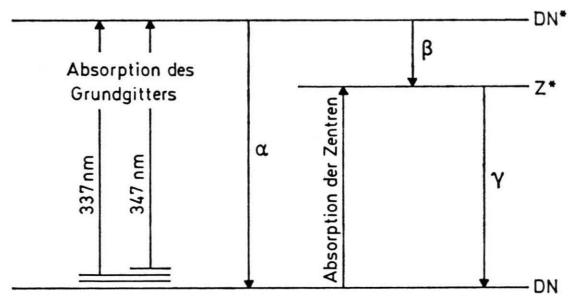


Abb.15. Term- und Übergangsschema. α , β , γ Übergangswahrscheinlichkeiten; $(\alpha + \beta)^{-1} = \tau_1$ = Fluoreszenzlebensdauer des 2,3 DN; $\gamma^{-1} = \tau_2$ = Lebensdauer der Zentren im Zustand Z^* . In den Gleichungen ist $[Z^*]$ mit n_2 , $[DN^*]$ mit n_1 bezeichnet.

Zerfallsschritte bis zur Bildung der freien Defektelektronen durch eine konstante Geschwindigkeitsrate $\delta \ll \gamma$ gekennzeichnet sind, so ist die Erzeugungsrate der freien Defektelektronen im Volumen gegeben durch

$$\dot{N}_v(t) = \delta n_2(t) .$$

Für die Zahl der freien Defektelektronen erhält man

$$N_v(t) = \delta \int_0^t n_2(\vartheta) \exp \left\{ -\frac{t-\vartheta}{\tau_0} \right\} d\vartheta ,$$

wobei das Faltungsintegral den gesamten Ladungsträgerverlust während des Transportes berücksichtigt.

Ein zweiter gleichartiger Term $n_2'(\vartheta)$ tritt hinzu für die in der Oberflächenschicht erzeugten Ladungsträger. Der Term $n_2'(\vartheta)$ hat lediglich andere Zeitkonstanten und verändertes β' . So erhält man für den zeitlichen Verlauf der Zahl der insgesamt im Kristall frei beweglichen Defektelektronen

$$N(t) = \delta \int_0^t [n_2'(\vartheta) + n_2(\vartheta)] \exp \left\{ -\frac{t-\vartheta}{\tau_0} \right\} d\vartheta , \quad 0 \leqq t < t_0 .$$

$N(t)$ wird für große Zeiten durch die Funktion $F \exp \{-t/\tau_0\}$ approximiert, die den Impulsabfall beschreibt. Bildet man die Differenz

$$\mathbf{F}(t) = [F \exp \{-t/\tau_0\} - N(t)]/F ,$$

so beschreibt sie in normierter Form die Zuwachsrate freier Defektelektronen. Sie gestattet einen unmittelbaren Vergleich mit dem experimentellen Verlauf der in Abb. 6 aufgetragenen Kurve

$$[H \exp \{-t/\tau_0\} - h(t)]/H .$$

Die Funktion $\mathbf{F}(t)$ kann berechnet werden. Macht man Gebrauch von der experimentell gerechtfertigten

Näherung $\tau_0 \gg \tau_1$ und führt des weiteren folgende Substitutionen ein

$$w = \frac{N_0}{N_v} = \frac{\int_0^\infty n_2'(\vartheta) d\vartheta}{\int_0^\infty n_2(\vartheta) d\vartheta} = \frac{\tau_2' [n_2'(0) - \beta' n_1'(0) \tau_1']}{\tau_2 [n_2(0) + \beta n_1(0) \tau_1]} \\ = \frac{\tau_2' n_2'(0) (1 + 1/q')}{\tau_2 n_2(0) (1 + 1/q)} , \quad q = (n_2(0)/\beta n_1(0) \tau_1)$$

(Verhältnis der direkt zu den indirekt angeregten Zentren im Volumen) entsprechend

$$q' = (n_2'(0)/\beta' n_1'(0) \tau_1')$$

(das gleiche Verhältnis in der Oberflächenschicht)

$$\text{und } \frac{q}{q'} = \frac{\beta'}{\beta} \frac{n_2(0)}{n_2'(0)} \frac{n_1'(0) \tau_1'}{n_1(0) \tau_1} = \frac{\tau_1'}{\tau_1}$$

[weil $n_1'(0) = n_1(0)$ und $n_2'(0) = n_2(0) (\beta'/\beta)$], dann vereinfacht sich $\mathbf{F}(t)$ zu

$$\mathbf{F}(t) = \frac{\exp\left\{-\frac{t}{\tau_2}\right\} \left(q - \frac{\tau_2}{\tau_1 - \tau_2}\right) + \exp\left\{-\frac{t}{\tau_1}\right\} \frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_2}}{(w+1)(q+1)} \\ + w \left[\exp\left\{-\frac{t}{\tau_2'}\right\} \left(q' - \frac{\tau_2'}{\tau_1' - \tau_2'}\right) + \exp\left\{-\frac{t}{\tau_1'}\right\} \frac{\tau_1'}{\tau_1' - \tau_2'} \right] \frac{(w+1)(q'+1)}{(w+1)(q'+1)}.$$

Der Ausdruck enthält noch eine ganze Reihe von unbestimmten Parametern. Messungen bei Temperaturen um 100 K ergaben Anklingzeiten von etwa 35 nsec, unabhängig von der Feldstärke. Das deutet darauf hin, daß der Übergang in den CT-Zustand, verglichen mit der sonstigen Desaktivierung der Zentren, mit kleiner Wahrscheinlichkeit, erfolgt. Da bei niedrigen Temperaturen nur direkte Anregung der Zentren in Frage kommt, ist die Impulsanklingdauer mit der Lebensdauer im Z^* -Zustand gleichzusetzen. Darüber hinaus wird angenommen, daß die Lebensdauern der Zentren im Zustand Z^* für die Oberflächenschicht und das Volumen gleich sind, d. h. $\tau_2' = \tau_2$.

Bei hohen Temperaturen findet vornehmlich indirekte Anregung statt. Trotzdem erkennt man im Anklingen nicht die Lebensdauer der Exzitonen. Diese ist verdeckt durch die Effekte der Oberflächenladungsträgererzeugung.

Die Parameter q , q' sind temperaturabhängig. Trotzdem beobachtet man keinen Temperatureinfluß auf die Anklingzeit im Bereich $300 < T < 340$ K (337 nm). Daraus ist auf $q, q' < 1$ zu schließen.

Unter diesen Bedingungen vereinfacht sich der Ausdruck $\mathbf{F}(t)$ weiter in die Form

$$\mathbf{F}(t) = \frac{\frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_2} \exp\left\{-\frac{t}{\tau_1}\right\} - \frac{\tau_2}{\tau_1 - \tau_2} \exp\left\{-\frac{t}{\tau_2}\right\}}{w+1} \\ + w \left[\frac{\frac{\tau_1'}{\tau_1' - \tau_2} \exp\left\{-\frac{t}{\tau_1'}\right\} - \frac{\tau_2}{\tau_1' - \tau_2} \exp\left\{-\frac{t}{\tau_2}\right\}}{w+1} \right].$$

Die Fluoreszenzmessungen ergaben den Wert $\tau_1 = 80$ nsec im ganzen Temperaturbereich (Abb. 10). Die Kurve c der Abb. 12 ist bei kleiner Ladungsträgerdichte, d. h. bei fehlender Volumenrekombination aufgenommen. Der nur wenig veränderliche Wert $[I_{\text{ph}}(t_0)/I_{\text{ph}}(\text{max})] \approx 0,5$ bedeutet $w \approx 1$. Damit bleiben nur noch die beiden Größen τ_1' (und eventuell τ_2) offen.

Die beste Anpassung von $\mathbf{F}(t)$ an die experimentelle Funktion $\mathbf{H}(t)$ (Abb. 6) wird erreicht, wenn man $\tau_2 \approx 30$ nsec und $\tau_1' \approx 10$ nsec setzt. Damit erhält man eine Anklingzeit von 67 nsec gegenüber einem mittleren gemessenen Wert von etwa 64 nsec (Abbildung 10). Im Temperaturbereich $T > 340$ K treten die früher besprochenen irreversiblen Änderungen auf (Bildung zusätzlicher Zentren). Dabei wird w zeitabhängig und der zweite Term in $\mathbf{F}(t)$ nimmt an Gewicht zu. Das führt zu einer Verkürzung der Anklingzeit (Abbildung 10).

Damit schließt sich die angenommene Modellbeschreibung zu einem mit den durchgeführten Beobachtungen weitgehend übereinstimmenden und in sich widerspruchsfreien Bild.

4.4. Die Oberflächenschicht

Die Dicke der Oberflächenzone erhöhter Zentrenkonzentration kann aus der Anklingzeit und Flankensteilheit des Impulses bei der Transitzeit abgeschätzt werden.

Die Oberflächenschicht entsendet während der Ladungsträgererzeugungsdauer (das ist ungefähr die Impulsanklingdauer τ_{An}) Ladungsträger in den Kristall; die bilden dort eine Wolke mit einer anfänglichen Breite $\Delta S(0) = (\tau_{\text{An}}/t_0)d$ und der Dichte n_0^0 (Abb. 14), sofern die Ausdehnung der Oberflächenzone infinitesimal schmal ist. Beim Durchlaufen durch den Kristall verbreitert sich die wandernde Ladungswolke durch Coulomb-Wechselwirkung und

Diffusion. Die zusätzliche Verbreiterung der Wolke infolge Coulombabstoßung beträgt dabei¹¹

$$l_C(t_0) = \frac{\mu e n_0^0 t_0}{\epsilon_r \epsilon_0} \Delta S(0);$$

n_0^0 ist die anfängliche Ladungsträgerdichte in der Schicht $\Delta S(0)$, μ die Beweglichkeit.

Die diffusionsbedingte Verbreiterung kann erfaßt werden durch¹²

$$l_D(t_0) = 4 \sqrt{D} (\sqrt{t_0 + \tau} - \sqrt{\tau}),$$

für den Diffusionskoeffizienten ist die Einstein-Beziehung $D = (\mu k T)/e$ anzusetzen, während die Zeit τ durch $\tau = [\Delta S(0)]^2/16 D$ gegeben ist.

Aus der Stetigkeit des Impulsabfalls zur Transitzeit, im konkreten Fall berücksichtigt durch die Zeitspanne Δt , in der die Impulshöhe von etwa $0,8 I_{ph}(t_0)$ auf $0,2 I_{ph}(t_0)$ abfällt, läßt sich mit $\Delta S(t_0) = (\Delta t/t_0)d$ ein Maß für die tatsächliche Breite der Ladungsträgerwolke zur Zeit t_0 gewinnen. Die Differenz $\Delta x = \Delta S(t_0) - [\Delta S(0) + l_C(t_0) + l_D(t_0)]$ stellt eine obere Grenze (Keilförmigkeit der Probe, keine ideal plane Oberfläche, Verschmierung der Wolke durch Haftstellenwechselwirkung) für die effektive Breite der Oberflächenzone dar.

Anhand einer geeignet erscheinenden Messung wurde der Wert Δx numerisch abgeschätzt (Meßpunkt bei 325 K der Kurve c in Abbildung 12). Die Parameter bei dieser Messung waren: $d = 0,1$ mm, $I_{ph}(\max) = 5 \cdot 10^{-6}$ Amp, $\tau_{An} = 57$ nsec, $\Delta t \leq 100$ nsec, $t_0 = 2,5 \mu$ sec, woraus sich bei der anliegenden Spannung von 800 V der Wert $5,5 \cdot 10^{-2}$ cm²/Vsec für die Beweglichkeit ergab; der Querschnitt des Laserstrahls am Ort der Probe betrug 20 mm². Mit den weiter vorn (Tabelle) angegebenen Beziehungen ergibt sich daraus $\Delta S(0) = 2,3 \mu$ m, $l_C(t_0) = (0,2/\epsilon_r) \times \Delta S(0) = (0,5/\epsilon_r) \mu$ m, $l_D(t_0) = 1 \mu$ m, so daß die Tiefe der Oberflächenschicht geringer als 1 μ m angenommen werden darf.

Zusammenfassung

Die Blitzanregung von 2,3-Dimethylnaphthalin-Einkristallen mit Licht der beiden Wellenlängen 337

und 347 nm ruft Defektelektronenströme hervor, die trotz der relativ geringen Energiedifferenz der Lichtquanten charakteristische Unterschiede bezüglich Temperatur und Feldstärkeabhängigkeit aufzeigen. Die durchgeführten Messungen führen zu folgenden Aussagen über die Ladungsträgererzeugung und Rekombination:

1. Eine Erzeugung von freien Löchern findet sowohl im Volumen wie an der Oberfläche statt. Die Quelle für die Ladungsträger besteht in unbekannten Zentren, wahrscheinlich Gitterdefektstellen. Diese Zentren können direkt oder indirekt durch Singulettexzitoneneinfang angeregt werden. Die Lebensdauer des Zentrenanregungszustandes liegt bei etwa 30 nsec. Ein Teil der angeregten Zentren zerfällt in einer CT-Reaktion unter Bildung eines freien Loches
- $$Z^* \rightarrow Z^- + DN^+ \rightarrow Z^- + DN + \oplus.$$
2. Die Dichte der Zentren ist unmittelbar unter der Oberfläche am größten und fällt innerhalb einer Strecke $< 1 \mu$ m auf die homogene Volumenkonzentration ab, die etwa 2 Dekaden oder mehr niedriger ist.
 3. Diese inhomogene Zentrenkonzentration zusammen mit den beiden Anregungsmöglichkeiten der Zentren bestimmen die unterschiedliche Impulsform bei der Anregung mit 337 bzw. 347 nm.

Weitere Untersuchungen, insbesondere über den Ladungsträgertransport, folgen in einer zweiten Veröffentlichung.

Die Arbeit wurde im I. Physikalischen Institut der Universität Gießen durchgeführt.

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

¹ R. G. Kepler, 2nd Intern. Symp. on Org. Solid-State Chem. Rehovot, Israel 14–18 Sept., p. 515–526 [1970].
² R. G. Kepler, Phys. Rev. **119**, 1226 [1960].
³ P. Ganz, Dissertation, Gießen 1975.

⁴ F. Belitz, Dissertation, Gießen 1969.
⁵ M. Pope, u. J. Burgos, Mol. Cryst. **3**, 215 [1967].
⁶ A. Schmillen u. W.-W. Falter, Z. Phys. **218**, 401 [1969].
⁷ J. Mulder, Philips, Res. Rep. **22**, 142 [1967].
⁸ R. Nickel, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **18**, 227 [1972].

⁹ L. Onsager, Phys. Rev. **54**, 554 [1939]. — M. Silver u. R. C. Jarnagin, Mol. Cryst. **3**, 461 [1968]. — R. H. Batt, Ch. Braun u. J. F. Hornig, J. Chem. Phys. **49**, 1967 [1968].

¹⁰ P. Thoma u. G. Vaubel, Phys. Stat. Sol. **16**, 663 [1966].
¹¹ A. C. Papadakis, J. Phys. Chem. Sol. **28**, 641 [1967].
¹² N. Karl, E. Schmid u. M. Sieger, Z. Naturforsch. **25a**, 382 [1970].