

Interner Bericht  
DESY F41-72/1  
Juni 1972

DESY-Bibliothek

8. MRZ. 1973

Optische Anisotropie von Graphit  
im Bereich 3 - 40 eV

von

Ralf Klucker



OPTISCHE ANISOTROPIE VON GRAPHIT

IM BEREICH 3 - 40 eV

von

Ralf Klucker

Die vorliegende Arbeit entstand als Dissertation im Rahmen von Forschungsarbeiten der Gruppe F 41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY



## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Anisotropie	5
2.1 $\hat{\epsilon}$ -Tensor	5
2.2 Reflektivitätsformeln für einachsige Kristalle	6
3. Bestimmung der dielektrischen Parameter aus Reflexionsmessungen	8
3.1 Kramers-Kronig-Analyse (KKA)	8
3.2 Vielwinkelmethode	11
3.3 Fehlerfortpflanzung	14
3.4 Korrekturen	16
4. Experimentelles	18
4.1 Experimentelle Anordnung	18
a) Synchrotron	18
b) Strahlrohr	18
c) Monochromatoren, Filter, Detektoren	19
d) Reflektometer	19
e) Referenz	20
4.2 Elektronische Schaltung	20
4.3 Kristalle	21
4.4 Experimentelle Fehler	22
a) Synchrotron	22
b) Monochromator	22
c) Reflektometer	23
5. Resultate	26
5.1 Reflektivitäten	26
5.2 Dielektrische Konstanten und abgeleitete Größen	28
6. Vergleich mit früheren Messungen und Resultaten	31
6.1 Vergleich von $\epsilon_{2\perp}$ , $\epsilon_{2\parallel}$	31
6.2 Vergleich der Reflexionsspektren	33
6.3 Vergleich der Verlustfunktionen	34
7. Diskussion	36
7.1 Vorüberlegungen	36
7.2 Bandstruktureffekte	38
7.3 Plasmaeffekte	45
8. Zusammenfassung	48
9. Literaturverzeichnis	50

## 1. Einleitung

Zum Verständnis des Aufbaus der Materie ist die Kenntnis der elektronischen Struktur von Festkörpern von großer Bedeutung. Mit theoretischen Modellen und mit experimentellen Methoden wird daher in der Festkörperphysik versucht, diese Strukturen zu bestimmen. Dabei sind Elektronenzustände und deren Energieeigenwerte aufzufinden. Diese Eigenwerte stellen im reziproken Gitter - als Funktion des Wellenvektors  $\underline{k}$  - die Energiebänder des Festkörpers dar.

Von den physikalisch zugänglichen Größen ist der Imaginärteil  $\epsilon_2$  der dielektrischen Konstanten  $\hat{\epsilon}^+$ ) eng mit der Bandstruktur verknüpft. In der Einelektronen-Näherung gilt<sup>1,2</sup>:

$$\epsilon_2(\omega) \propto \frac{1}{\omega^2} \sum_{v,c} J_{vc} \cdot |\underline{e} \cdot \underline{M}_{vc}|^2 \quad (1.1)$$

v = Valenzband

c = Leitungsband

$J_{vc}$  = kombinierte Zustandsdichte für einen Übergang

$\underline{e} \cdot \underline{M}_{vc}$  = Matricelement (enthält die Auswahlregeln, ist hier als  $\underline{k}$ -unabhängig angenommen)

$\underline{e}$  = Polarisationsvektor in Richtung des elektrischen Feldes

Auf Grund dieser Beziehung (1.1) lassen sich sowohl die dielektrischen Eigenschaften von Festkörpern abschätzen - wenn die Bandstruktur bekannt ist - als auch theoretische Modelle (z.B. Bandstrukturen) überprüfen. Zahlreiche Untersuchungen der letzten Jahre dienten u.a. diesem Zweck<sup>3</sup>.

---

<sup>+</sup>) Komplexe Größen werden durch  $\hat{\phantom{x}}$ , Tensoren durch  $\underline{\phantom{x}}$  und Vektoren durch  $\underline{\phantom{x}}$  gekennzeichnet.

Zur Prüfung von Bandstrukturen kommt den stark anisotropen Kristallen eine besondere Bedeutung zu. Denn die Interbandübergänge an den kritischen Punkten<sup>2,4</sup> der Brillouin-Zone unterliegen im anisotropen Fall polarisationsabhängigen Auswahlregeln. Dadurch läßt sich mehr Information aus der Bandstruktur entnehmen als vergleichsweise bei kubischen Kristallen, und die theoretischen Modelle und Berechnungen können besser überprüft werden.

Stark anisotrop sind unter anderem Kristalle mit ausgeprägter Schichtstruktur, insbesondere Graphit (Punktgruppe  $D_{6h}$ ). Sie können näherungsweise als zweidimensionale Kristalle betrachtet werden<sup>5,6</sup>, da die Wechselwirkung zwischen den Schichten - besonders bei Graphit - nur gering ist. Dadurch ergeben sich einfache Auswahlregeln, die von der Polarisationsrichtung des elektrischen Feldes (parallel bzw. senkrecht zur Symmetrieachse, der c-Achse des Kristalls) abhängen.

Graphit wurde als Substanz gewählt, weil es die einfachste Schichtstruktur besitzt, starke Anisotropie zeigt und bereits mehrere Bandberechnungen vorliegen<sup>7-11</sup>. Die Bedeutung von Graphit liegt darin, daß die Kohlenstoff-6er-Ringe der einzelnen Schichten die Grundelemente zum Aufbau komplizierterer ringförmiger Kohlenwasserstoffe bilden. Die Ergebnisse für Graphit könnten Hinweise auf die Eigenschaften dieser Verbindungen geben<sup>12</sup>. Zudem zeigt Graphit als Nichtmetall metallisches Verhalten.

Bei Graphit lassen sich die Energiebänder in zwei Gruppen einteilen, in die  $\sigma$ - und die  $\pi$ -Bänder. Die  $\sigma$ - bzw.  $\pi$ -Zustände besitzen bezüglich Spiegelung an der Ebene senkrecht zur c-Achse gerade bzw. ungerade Parität. In der gesamten Brillouin-Zone beim 2-dimensionalen Modell oder in den Ebenen  $k_z=0$  und  $k_z=\frac{\pi}{c}$  der Brillouin-Zone des 3-dimensionalen Modells sind bei Graphit für  $\underline{E} \perp \underline{c}$  nur  $\sigma \rightarrow \sigma$ - oder  $\pi \rightarrow \pi$ -Übergänge und für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  nur  $\sigma \rightarrow \pi$ - oder  $\pi \rightarrow \sigma$ -Übergänge erlaubt<sup>2,8</sup>.

Zur Untersuchung von Anisotropie-Eigenschaften der Kristalle ist polarisiertes Licht von besonderem Vorteil: Je nach Polarisationsrichtung lassen sich ganz bestimmte Übergänge anregen. Bisher gab es allerdings aus Mangel an geeigneten Polarisatoren und intensiven Lichtquellen nur wenige derartige Arbeiten, besonders im Vakuum-Ultraviolett (VUV). Seit aber als natürlich polarisierte Lichtquelle die Synchrotronstrahlung verfügbar ist, lassen sich diese Messungen bis ins extreme Vakuum-Ultraviolett ausdehnen. Damit kann der gesamte Bereich untersucht werden, in dem Anregungen der äußeren Valenzbandelektronen und Anisotropieeffekte erwartet werden.

Die Anisotropie der dielektrischen Konstanten bei Graphit wurde bis jetzt optisch nur in dem kleinen Energiebereich zwischen 2 eV und 5 eV<sup>13,14</sup> bestimmt. Außerdem sind optisch die dielektrischen Konstanten senkrecht zur c-Achse zwischen 0,1 eV und 26 eV bestimmt worden<sup>15</sup>. Elektronen-Energieverlust-Messungen der Anisotropie liegen zwischen 1 eV und 42 eV vor<sup>16,17</sup>.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde erstmals - an Graphit - mit optischen Methoden (aus Reflexionsmessungen) die Anisotropie der dielektrischen Konstanten bis ins ferne Vakuum-Ultraviolett - über nahezu den gesamten Valenzbandbereich - bestimmt. Dabei diente das polarisierte Kontinuum der Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY als Strahlungsquelle. Graphit erwies sich als besonders schwieriger Fall, da nur für die c-Achse senkrecht zur Oberfläche große, gute Proben verfügbar sind.

Erste Übersichtsmessungen ergaben eine relativ gute Übereinstimmung mit früheren Resultaten. Doch es zeigte sich schon in diesen Messungen, daß das von Zeppenfeld<sup>16,17</sup> aus Elektronen-Energieverlustmessungen mit Hilfe einer Kramers-Kronig-Analyse gewonnene  $\epsilon_2$ -Maximum für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  bei 11,4 eV nicht reproduziert werden konnte. Deshalb



zielten die folgenden Untersuchungen darauf hin, die Sicherheit der Daten dieser Arbeit durch umfangreiche Messungen und genaue Analyse der bei den Messungen auftretenden Fehler zu untermauern. Dabei ergaben sich schließlich die in dieser Arbeit angegebenen oberen Fehlergrenzen. Selbst im ungünstigsten Fall kann die Diskrepanz im  $\epsilon_2$ -Spektrum für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  bei 11,4 eV nicht mit den Meßfehlern erklärt werden.

Zur Deutung der Ergebnisse werden die in den  $\epsilon_2$ -Spektren für  $\underline{E} \perp \underline{c}$  und  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  gefundenen Strukturen Übergängen an kritischen Punkten der Brillouin-Zone zugeordnet. Es wird überprüft, ob - unter Berücksichtigung von Auswahlregeln und Zustandsdichteeffekten - 2 neuere voneinander in einigen Punkten abweichende Bandstrukturberechnungen (Bassani und Pastori Parravicini<sup>8</sup>, Painter und Ellis<sup>11</sup>) mit den vorliegenden Ergebnissen vereinbar sind.

## 2. Anisotropie

### 2.1 $\hat{\epsilon}$ -Tensor

Die Wechselwirkung von elektromagnetischer Dipolstrahlung mit nicht optisch aktiven, homogenen, anisotropen Kristallen läßt sich bei fehlendem Magnetfeld durch den dielektrischen Tensor

$$\underline{\hat{\epsilon}}(\omega) = \begin{pmatrix} \hat{\epsilon}_{11}(\omega) & \hat{\epsilon}_{12}(\omega) & \hat{\epsilon}_{13}(\omega) \\ \hat{\epsilon}_{21}(\omega) & \hat{\epsilon}_{22}(\omega) & \hat{\epsilon}_{23}(\omega) \\ \hat{\epsilon}_{31}(\omega) & \hat{\epsilon}_{32}(\omega) & \hat{\epsilon}_{33}(\omega) \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

mit  $\hat{\epsilon}_{k\ell}(\omega) = \epsilon_{1k\ell}(\omega) + i\epsilon_{2k\ell}(\omega)$  beschreiben<sup>18, 19</sup>.

Der Zusammenhang zwischen der angelegten Feldstärke  $\underline{E}$  und der dielektrischen Verschiebung  $\underline{\hat{D}}$  ist in dieser linearen Theorie durch

$$\underline{\hat{D}} = \underline{\hat{\epsilon}}(\omega) \cdot \underline{E} \quad (2.2)$$

gegeben. Auf Grund einfacher Symmetrieüberlegungen gilt für die Komponenten des Tensors  $\underline{\hat{\epsilon}}(\omega)$ :

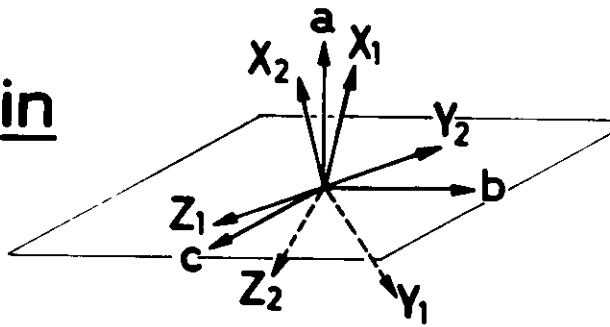
$$\hat{\epsilon}_{\ell k}(\omega) = \hat{\epsilon}_{k\ell}(\omega) \quad , \quad (2.3)$$

so daß  $\underline{\hat{\epsilon}}(\omega)$  durch maximal 12 dielektrische Parameter festgelegt ist. Die Koeffizienten  $\epsilon_{1k\ell}(\omega)$  bzw.  $\epsilon_{2k\ell}(\omega)$  bilden den Realteil  $\underline{\epsilon}_1(\omega)$  bzw. den Imaginärteil  $\underline{\epsilon}_2(\omega)$  von  $\underline{\hat{\epsilon}}(\omega)$ . Im allgemeinen sind die Hauptachsen von  $\underline{\epsilon}_1(\omega)$  und  $\underline{\epsilon}_2(\omega)$  in ihrer Länge und Richtung frequenzabhängig (Achsendispersion).

Abbildung 2.1 und Tabelle 2.1 erläutern die Verhältnisse für die verschiedenen Kristallsysteme<sup>18</sup>. Dabei sind die Koordinatenachsen von  $\underline{\hat{\epsilon}}(\omega)$  in Tabelle 2.1 gemäß Abb. 2.1 gewählt. Bei einachsigen Kristallen ist  $\underline{\hat{\epsilon}}(\omega)$  durch 4 Größen festgelegt:

$$\underline{\hat{\epsilon}}(\omega) = \begin{pmatrix} \hat{\epsilon}_{\perp}(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \hat{\epsilon}_{\perp}(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \hat{\epsilon}_{\parallel}(\omega) \end{pmatrix}; \quad \begin{aligned} \hat{\epsilon}_{\perp}(\omega) &= \epsilon_{1\perp}(\omega) + i\epsilon_{2\perp}(\omega) \\ \hat{\epsilon}_{\parallel}(\omega) &= \epsilon_{1\parallel}(\omega) + i\epsilon_{2\parallel}(\omega) \end{aligned} \quad (2.4)$$

triklin

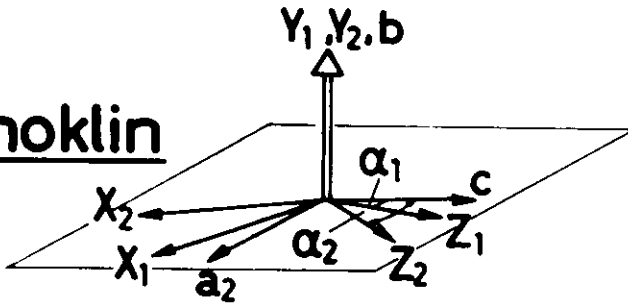


$a, b, c$  kristallographische Symmetrieachsen

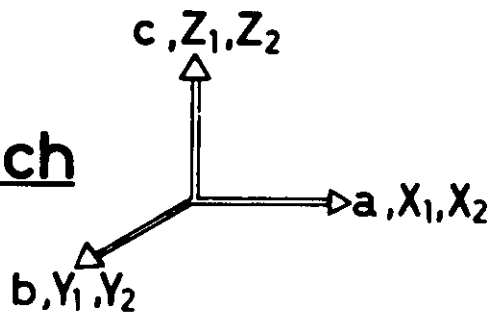
$X_1, Y_1, Z_1$  Hauptachsen v.  $\underline{\underline{\epsilon}}_1$

$X_2, Y_2, Z_2$  Hauptachsen v.  $\underline{\underline{\epsilon}}_2$

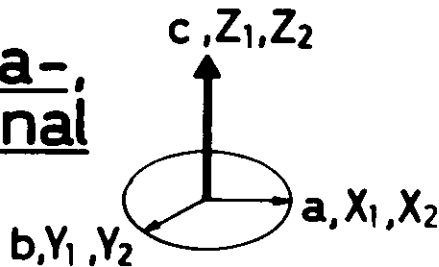
monoklin



rhombisch



tri-, tetra-, hexagonal

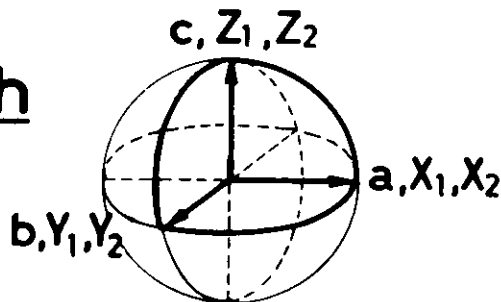


$|X_1| = |Y_1|$

$|X_2| = |Y_2|$

Rotationssymmetrie von  $\underline{\underline{\hat{\epsilon}}}$  um  $c$ -Achse

kubisch



$|X_1| = |Y_1| = |Z_1|$

$|X_2| = |Y_2| = |Z_2|$

Kugelsymmetrie v.  $\underline{\underline{\hat{\epsilon}}}$

Abb. 2.1 Lage der kristallographischen Symmetrieachsen und der Hauptachsen des Real- und des Imaginärteils des dielektrischen Tensors für die verschiedenen Kristallsysteme

optische Symmetrie	Kristall-System	Tensorkomponenten						Zahl d.dielektr. Parameter
		$\hat{\epsilon}_{11}$	$\hat{\epsilon}_{22}$	$\hat{\epsilon}_{33}$	$\hat{\epsilon}_{12} = \hat{\epsilon}_{21}$	$\hat{\epsilon}_{23} = \hat{\epsilon}_{32}$	$\hat{\epsilon}_{31} = \hat{\epsilon}_{13}$	
2-achsig	triklin				$\hat{\epsilon}_{12}$	$\hat{\epsilon}_{23}$	$\hat{\epsilon}_{13}$	12
	monoklin	$\hat{\epsilon}_{11}$	$\hat{\epsilon}_{22}$	$\hat{\epsilon}_{33}$	$\hat{\epsilon}_{12} = \hat{\epsilon}_{23} = 0$			8
	rhombisch							6
1-achsig	trigonal							4
	tetragonal	$\hat{\epsilon}_{11} = \hat{\epsilon}_{22} = \hat{\epsilon}_{\perp}$	$\hat{\epsilon}_{33} = \hat{\epsilon}_{\parallel}$		$\hat{\epsilon}_{12} = \hat{\epsilon}_{23} = \hat{\epsilon}_{31} = 0$			
	hexagonal							
isotrop	kubisch	$\hat{\epsilon}_{11} = \hat{\epsilon}_{22} = \hat{\epsilon}_{33} = \hat{\epsilon}$						2

Tabelle 2.1 Zahl der voneinander unabhängigen dielektrischen Parameter für verschiedene Kristallsysteme

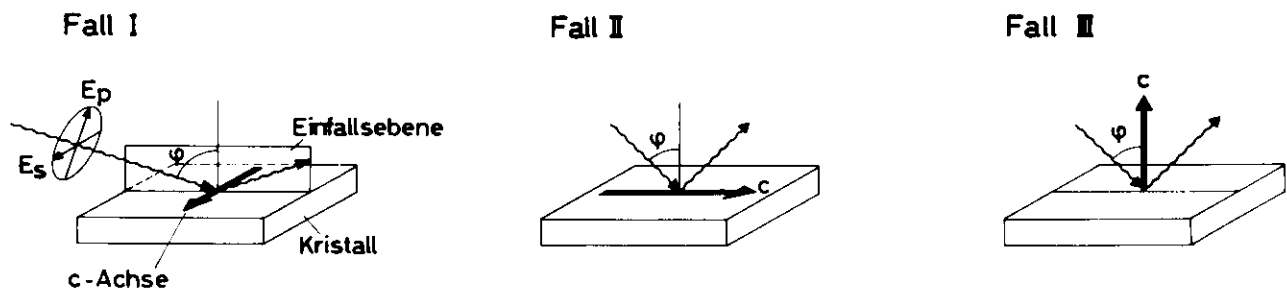


Abb. 2.2 Untersuchte Fälle für die Lage der c-Achse bezüglich der Oberfläche des Kristalls und der Einfallebene

$\hat{\epsilon}_{\perp}(\omega)$  bzw.  $\hat{\epsilon}_{\parallel}(\omega)$  sind die komplexen Hauptdielektrizitätskonstanten, die das dielektrische Verhalten senkrecht bzw. parallel zur ausgezeichneten Kristallachse (c-Achse) kennzeichnen<sup>+</sup>).

## 2.2 Reflektivitätsformeln für einachsige Kristalle

In diesem Abschnitt werden Reflektivitätsformeln angegeben, mit denen der dielektrische Tensor einachsiger Kristalle bestimmt werden kann. Die Reflektivität ist definiert durch

$$R = |\hat{r}|^2 = \left| \frac{\hat{E}_r}{E_o} \right|^2 ,$$

wobei  $\hat{E}_r$  die Feldstärke der reflektierten und  $E_o$  die der einfallenden Lichtwelle ist.

Szivessy<sup>18</sup> beschreibt die Polarisations- und Intensitätsverhältnisse ganz allgemein, die bei Reflexion und Brechung von Licht an Grenzflächen zwischen anisotropen Kristallen auftreten. Für die betrachteten einachsigen Kristalle werden die Koordinatenachsen x,y,z so gewählt, daß die z-Achse mit der kristallographischen c-Achse zusammenfällt. In diesem Koordinatensystem ist der dielektrische Tensor diagonal und durch (2.4) definiert.

Für die Messungen standen Proben mit der c-Achse senkrecht und parallel zur Oberfläche zur Verfügung. Deshalb wurden die in Abb. 2.2 gezeigten Geometrien für die Lage der c-Achse bezüglich der Kristalloberfläche untersucht. Reflexionsformeln für diese Geometrien finden sich bereits bei Drude<sup>20</sup>.

---

<sup>+</sup>) In der Literatur findet man häufig folgende Bezeichnungen:

$$\epsilon_{\perp} = \epsilon_o \text{ (ordentliche Dielektrizitätskonstante)}$$

$$\epsilon_{\parallel} = \epsilon_e \text{ (außerordentliche Dielektrizitätskonstante)}$$

Der E-Vektor des unter dem Winkel  $\varphi$  vom Vakuum aus auf den Kristall treffenden Lichtstrahls kann in die zueinander senkrecht polarisierten Komponenten  $\underline{E}_s$  und  $\underline{E}_p$  zerlegt werden (Abb. 2.2, Fall I). Im Fall der s-Polarisation liegt das elektrische Feld senkrecht zur Einfallsebene, bei p-Polarisation in der Einfallsebene. Für diese beiden Polarisationsrichtungen und die in Abb. 2.2 gezeigten Geometrien lassen sich die zugehörigen komplexen Reflexionskoeffizienten  $\hat{r}_s$  und  $\hat{r}_p$  durch die allgemeinen Formeln (Fresnelsche Formeln) (2.5) und (2.6) beschreiben.

$$\hat{r}_s(\varphi) = - \frac{\cos\varphi - (\hat{\epsilon}_x - \sin^2\varphi)^{1/2}}{\cos\varphi + (\hat{\epsilon}_x - \sin^2\varphi)^{1/2}} \quad +) \quad (\text{s-Polarisation}) \quad (2.5)$$

$$\hat{r}_p(\varphi) = \frac{(\hat{\epsilon}_y \hat{\epsilon}_z)^{1/2} \cos\varphi - (\hat{\epsilon}_z - \sin^2\varphi)^{1/2}}{(\hat{\epsilon}_y \hat{\epsilon}_z)^{1/2} \cos\varphi + (\hat{\epsilon}_z - \sin^2\varphi)^{1/2}} \quad +) \quad (\text{p-Polarisation}) \quad (2.6)$$

Hieraus erhält man durch Einsetzen von  $\hat{\epsilon}_{\parallel}$  oder  $\hat{\epsilon}_{\perp}$  für  $\hat{\epsilon}_x, \hat{\epsilon}_y, \hat{\epsilon}_z$  entsprechend Tabelle 2.2 die speziellen Fälle. Das Vorzeichen von  $\hat{r}_s$  und  $\hat{r}_p$  ist so gewählt, daß  $\hat{r}_s = \hat{r}_p$  bei senkrechtem Einfall ( $\varphi=0$ ) gilt.

Tabelle 2.2

Fall	$\hat{\epsilon}_x$	$\hat{\epsilon}_y$	$\hat{\epsilon}_z$
I	$\hat{\epsilon}_{\parallel}$	$\hat{\epsilon}_{\perp}$	$\hat{\epsilon}_{\perp}$
II	$\hat{\epsilon}_{\perp}$	$\hat{\epsilon}_{\parallel}$	$\hat{\epsilon}_{\perp}$
III	$\hat{\epsilon}_{\perp}$	$\hat{\epsilon}_{\perp}$	$\hat{\epsilon}_{\parallel}$

+ ) Bei den komplexen Wurzeln in den Gleichungen (2.5) und (2.6) ist jeweils die Lösung mit positivem Imaginärteil zu wählen.

### 3. Bestimmung der dielektrischen Parameter aus Reflexionsmessungen

In dieser Arbeit werden keine optischen Methoden behandelt, die direkt die komplexen Reflexionskoeffizienten  $\hat{r} = r \cdot e^{i\theta}$  messen, weil das im Vakuum-Ultraviolett sehr schwierig ist.<sup>+)</sup> Hier wird dargelegt, wie sich der dielektrische Tensor aus Messungen der Reflektivität  $R = |\hat{r}|^2$  berechnen läßt.

Bei einachsigen Kristallen hängt der dielektrische Tensor von den Parametern  $\epsilon_{1||}$ ,  $\epsilon_{2||}$ ,  $\epsilon_{1\perp}$ ,  $\epsilon_{2\perp}$  ab (siehe (2.4)). Demnach erfordert die Bestimmung des dielektrischen Tensors bei einer Frequenz mindestens 4 Messungen, z.B. Reflexionsmessungen bei verschiedenen Einfallswinkeln und mit bezüglich c-Achse oder Einfallsebene verschieden polarisiertem Licht.

#### 3.1 Kramers-Kronig-Analyse (KKA)

Diese Methode ermöglicht für Spezialfälle - z.B. wenn die c-Achse parallel zur Oberfläche und senkrecht zur Einfallsebene liegt - die vollständige Bestimmung des dielektrischen Tensors schon aus 2 Reflexionsmessungen<sup>21,22</sup>. Dabei müssen die Meßgrößen (etwa die s- und die p-Reflektivitäten bei je einem Winkel) über den gesamten Spektralbereich bekannt sein. Das Verfahren basiert auf den Kramers-Kronig-Beziehungen (Dispersionsrelationen) für die Funktionen  $\log \hat{r}_s(\omega)$  und  $\log \hat{r}_p(\omega)$ , die sich wie folgt in Real- und Imaginärteil aufspalten lassen:

$$\log \hat{r}(\omega) = \log (\sqrt{R} \cdot e^{i\theta}) = \frac{1}{2} \log R + i\theta \quad (3.1)$$

Zwischen Real- und Imaginärteil von Gleichung (3.1) besteht auf Grund der Kausalität folgender Zusammenhang<sup>3,19,23</sup>:

$$\theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \cdot C \int_0^{\infty} \frac{\log R}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.2)$$

(C kennzeichnet, daß der Cauchy'sche Hauptwert des Integrals zu nehmen ist.)

---

<sup>+) Erste Ansätze zu ellipsometrischen Messungen im Vakuum-Ultraviolett stammen von Schledermann und Skibowski<sup>24</sup>.</sup>

Diese Beziehung gilt aber nur, wenn die Funktion  $\log R$  in der komplexen  $\omega$ -Ebene keine Pole besitzt<sup>19</sup>. Die wichtigsten Geltungsbereiche sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

Tabelle 3.1 Geltungsbereiche der Dispersionsrelation zwischen Real- und Imaginärteil der komplexen Reflektivität bei anisotropen Kristallen

Polarisation	Fall (nach Abb. 2.2)	Geltungsbereich von Gl.(3.2)
s	I, II, III	$0 \leq \varphi < \frac{\pi}{2}$
p	I	$0 \leq \varphi \leq \frac{\pi}{4}$
	II, III	$\varphi = 0$

Ist  $\Theta(\omega)$  aus Gleichung (3.2) und damit auch  $\hat{r}(\omega) = \sqrt{R} \cdot e^{i\Theta}$  bekannt, dann ergeben sich  $\hat{\epsilon}_{\perp}$  und  $\hat{\epsilon}_{\parallel}$  aus den Gleichungen (2.5) und (2.6) zu

$$\hat{\epsilon}_x = \cos^2 \varphi \cdot \left( \frac{1 + \hat{r}_s}{1 - \hat{r}_s} \right)^2 + \sin^2 \varphi \quad (3.3)$$

$$\hat{\epsilon}_z \cdot \left[ \hat{\epsilon}_y \left( \frac{1 - \hat{r}_p}{1 + \hat{r}_p} \right)^2 \cos^2 - 1 \right] + \sin^2 \varphi = 0 \quad (3.4)$$

(Für  $\hat{\epsilon}_x$ ,  $\hat{\epsilon}_y$ ,  $\hat{\epsilon}_z$  ist entsprechend Tabelle 2.2 jeweils  $\hat{\epsilon}_{\perp}$  oder  $\hat{\epsilon}_{\parallel}$  einzusetzen.)

Unter Berücksichtigung der in Tabelle 3.1 angegebenen Geltungsbereiche der Dispersionsrelation (3.2) folgt:

I.: Liegt die c-Achse parallel zur Oberfläche (Fall I und II aus Abb. 2.2), so läßt sich der dielektrische Tensor vollständig bestimmen:

$\hat{\epsilon}_{\parallel}$  folgt aus  $R_s(\varphi)$  (Fall I) oder  $R_p(\varphi=0)$  (Fall II) und

$\hat{\epsilon}_{\perp}$  folgt aus  $R_s(\varphi)$  (Fall II) oder  $R_p(|\varphi| \leq \frac{\pi}{4})$  (Fall I).

II.: Liegt die c-Achse senkrecht zur Oberfläche (Fall III), kann nur  $\hat{\epsilon}_{\perp}$  aus  $R_s(\varphi)$  oder aus  $R_p(\varphi=0)$  berechnet werden.



Die KKA ist also auf Kristalle mit der c-Achse parallel zur Oberfläche beschränkt. Sie stellt für Kristalle mit der c-Achse senkrecht zur Oberfläche nur ein zusätzliches Hilfsmittel zur Bestimmung des dielektrischen Tensors dar.

Um mit der Dispersionsrelation (3.3) die dielektrischen Konstanten exakt bestimmen zu können, müßten die Meßgrößen ( $R_s$ ,  $R_p$ ) im gesamten Spektralbereich vorliegen. Das ist jedoch nie der Fall. Aber auch dann, wenn die Meßgrößen nur in einem begrenzten Energiebereich bekannt sind, können die dielektrischen Konstanten mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehungen berechnet werden. Denn es lassen sich über das Verhalten dieser Konstanten bei sehr kleinen und sehr großen Frequenzen allgemeine Annahmen machen<sup>3,15</sup>, aus denen sich physikalisch sinnvolle Extrapolationen der Meßwerte ableiten lassen. (Für das Beispiel Graphit wurden für kleine Frequenzen Meßwerte von Greenaway u.a.<sup>14</sup>, Boyle und Nozières<sup>25</sup> und Sato<sup>26</sup> benutzt. Für große Frequenzen wurde die Extrapolation

$$R(\omega) \propto \omega^{-4} \quad (3.5)$$

gewählt<sup>3,27</sup>. Sie leitet sich ab aus den dielektrischen Konstanten für das Modell des freien Elektronengases.) Diese Extrapolationen können dann zur Durchführung der KKA benutzt werden.

Fehler, wie unphysikalische Extrapolationen und ungenaue Absolutwerte der Meßgrößen verändern aber die Ergebnisse der KKA von Reflexionsdaten drastisch<sup>28,29</sup>, und zwar wirken Extrapolationen auf die Phase  $\Theta$  in Gleichung (3.2) und Absolutwerte direkt auf  $\hat{\epsilon}(\omega)$  in den Gleichungen (3.3) und (3.4).

Eine Fehlerabschätzung ist bei der KKA kaum möglich. Die KKA liefert wohl die Strukturen der Dielektrizitätskonstanten, gestattet jedoch keine sehr zuverlässigen Aussagen über deren Absolutwerte.

Für die numerische Ausführung der KKA wurde ein Rechenprogramm<sup>+)30</sup> geschrieben, das sowohl s- als auch p-Reflektivitäten bei nichtsenkrechter Inzidenz verarbeiten kann und das für große Frequenzen die Extrapolation (3.5) benutzt.

### 3.2 Vielwinkelmethode

Die Vielwinkelmethode basiert auf der Inversion der Fresnelschen Formeln (2.5) und (2.6). Dazu sind Messungen der Reflektivität R bei mehreren verschiedenen Einfallswinkeln und fester Photonenenergie erforderlich. Analytisch ist die Inversion der Fresnelschen Gleichungen nur für Spezialfälle möglich, sie läßt sich jedoch graphisch oder mit Hilfe eines numerischen Näherungsverfahrens lösen<sup>14,19,33,38</sup>.

Für die isotropen Kristalle liegen die Verhältnisse recht einfach: Zu einer festen Reflektivität  $R=|r|^2$  und festem Einfallswinkel  $\varphi$  gehört gemäß (2.5) und (2.6) eine Schar von  $\hat{\epsilon}$ -Werten, die in der komplexen  $\hat{\epsilon}$ -Ebene eine geschlossene Kurve (Isoreflexionskurve) bildet. Für ein Material mit der Dielektrizitätskonstanten  $\hat{\epsilon}_M$  schneiden sich alle zugehörigen Isoreflexionskurven in einem Punkt der  $\hat{\epsilon}$ -Ebene, in  $\hat{\epsilon}_M$  (Abb. 3.1, vgl. Hunter<sup>33</sup>).

Liegen Meßfehler vor, dann existiert kein gemeinsamer Schnittpunkt. Abbildung 3.2 zeigt die Umgebung von  $\hat{\epsilon}_M$  für den in Abb. 3.1 dargestellten Fall, wenn der Meßfehler  $\Delta R/R = \pm 2\%$  beträgt. Als Lösung kann dann der Schwerpunkt der Schnittpunkte gewählt werden.

Für anisotrope Kristalle wurden 3 Lagen der c-Achse in bezug auf die Einfallsebene und die Kristalloberfläche untersucht (vgl. Abb. 2.2). Fall I läßt sich in gleicher Weise behandeln wie die isotropen Kristalle. Dagegen hängt bei den Fällen II und III

---

<sup>+) Die Rechenzeit beträgt bei 200 Stützpunkten im Meßintervall etwa 4 sec auf dem IBM 360/75 - Computer von DESY.</sup>

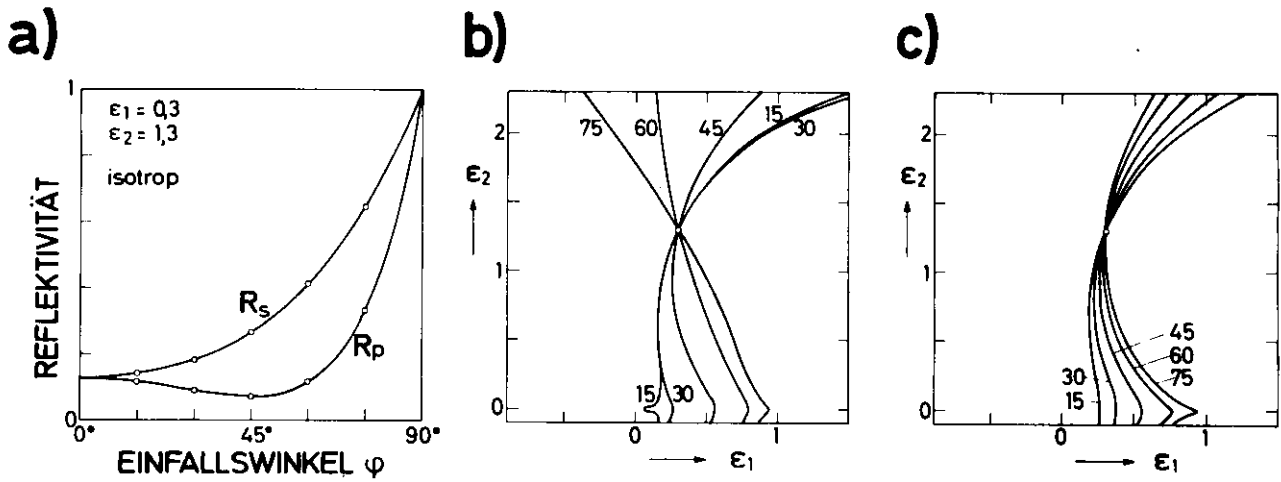


Abb. 3.1 Isoreflexionskurven für einen isotropen Kristall.  
 a) Reflexionskurven des Kristalls für senkrecht zur Einfallsebene bzw. parallel dazu polarisiertes Licht ( $R_s$  bzw.  $R_p$ )  
 b) Isoreflexionskurven für die in a) eingezeichneten Punkte der  $R_p$ -Kurve  
 c) Isoreflexionskurven für die in a) eingezeichneten Punkte der  $R_s$ -Kurve

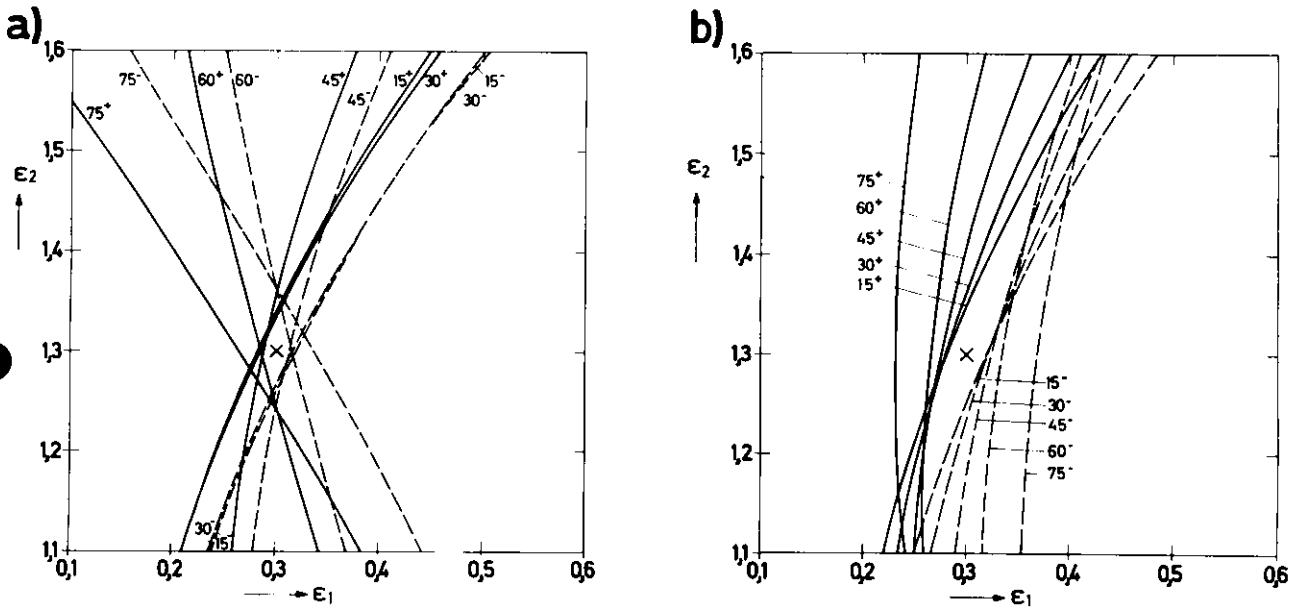


Abb. 3.2 Einfluß eines relativen Meßfehlers von  $\pm 2\%$  auf die Isoreflexionskurven für a) parallel und b) senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht. Die durchgezogenen Kurven sind für positiven Fehler, die gestrichelten für negativen Fehler berechnet. Die Zahlen geben den Einfallswinkel an.

die p-Reflektivität von 4 dielektrischen Parametern ab. Die Isoreflektionskurven werden hierbei zu Isoreflektionshyperebenen des 4-dimensionalen dielektrischen Raums. Abbildung 3.3 zeigt an einem Beispiel einige Schnitte durch diese Isoreflektionshyperflächen. (Das Beispiel ist so gewählt, daß die Konstanten etwa denen von Graphit bei 17 eV entsprechen.)

Man könnte nun zunächst die ordentlichen Parameter  $\epsilon_{1\perp}$ ,  $\epsilon_{2\perp}$  aus den s-Reflektivitäten bestimmen, diese Werte in die Gleichungen für die p-Reflektivitäten einsetzen ((2.6), (3.4)) und dann die außerordentlichen Parameter  $\epsilon_{1\parallel}$ ,  $\epsilon_{2\parallel}$  analog zu Fall I ermitteln. Aus s-Reflektivitäten errechnete Konstanten sind aber im allgemeinen nicht so genau wie die aus p-Reflektivitäten berechneten (vgl. Abb. 3.1c, Abb. 3.2b). Zudem gehen bei diesem relativ einfachen Verfahren die in den p-Reflektivitäten enthaltenen Informationen über die ordentlichen Parameter verloren. Deshalb müssen in den Fällen II und III die ordentlichen und die außerordentlichen dielektrischen Parameter simultan aus s- und p-Reflektivitäten gewonnen werden.

Zur Berechnung des gemeinsamen Schnittpunktes der Isoreflektionshyperflächen (oder des Schwerpunktes der Schnittpunkte) dient folgende numerische Methode: Durch Variation der Parameter  $\hat{\epsilon}_{\parallel}$ ,  $\hat{\epsilon}_{\perp}$  und  $\alpha$  (Polarisationsgrad der einfallenden Strahlung) wird folgender Ausdruck minimalisiert:

$$\Delta = \sum_{\substack{j \\ \pi = s, p}} \left( S_{\pi j} \cdot \left[ 1 - \frac{R_{\pi j}^{(m)}}{R_{\pi j}^{(r)}} \right]^2 \right) \quad (3.6)$$

dabei bedeutet	$\varphi_j, (j = 1, \dots, n)$	Einfallswinkel
	$\pi$	Polarisationsrichtung (=s bzw. p)
	$R_{\pi j}^{(m)} = R_{\pi}^{(m)}(\varphi_j)$	gemessene Reflektivitäten
	$R_{\pi j}^{(r)} = R_{\pi}^{(r)}(\varphi_j, \hat{\epsilon}_{\parallel}, \hat{\epsilon}_{\perp}, \alpha)$	berechnete Reflektivitäten
	$S_{\pi j}$	Gewichtsfaktor (wichtet die einzelnen Summanden entsprechend ihres Einflusses auf die Genauigkeit des Ergebnisses $\hat{\epsilon}_{\parallel}, \hat{\epsilon}_{\perp}$ )

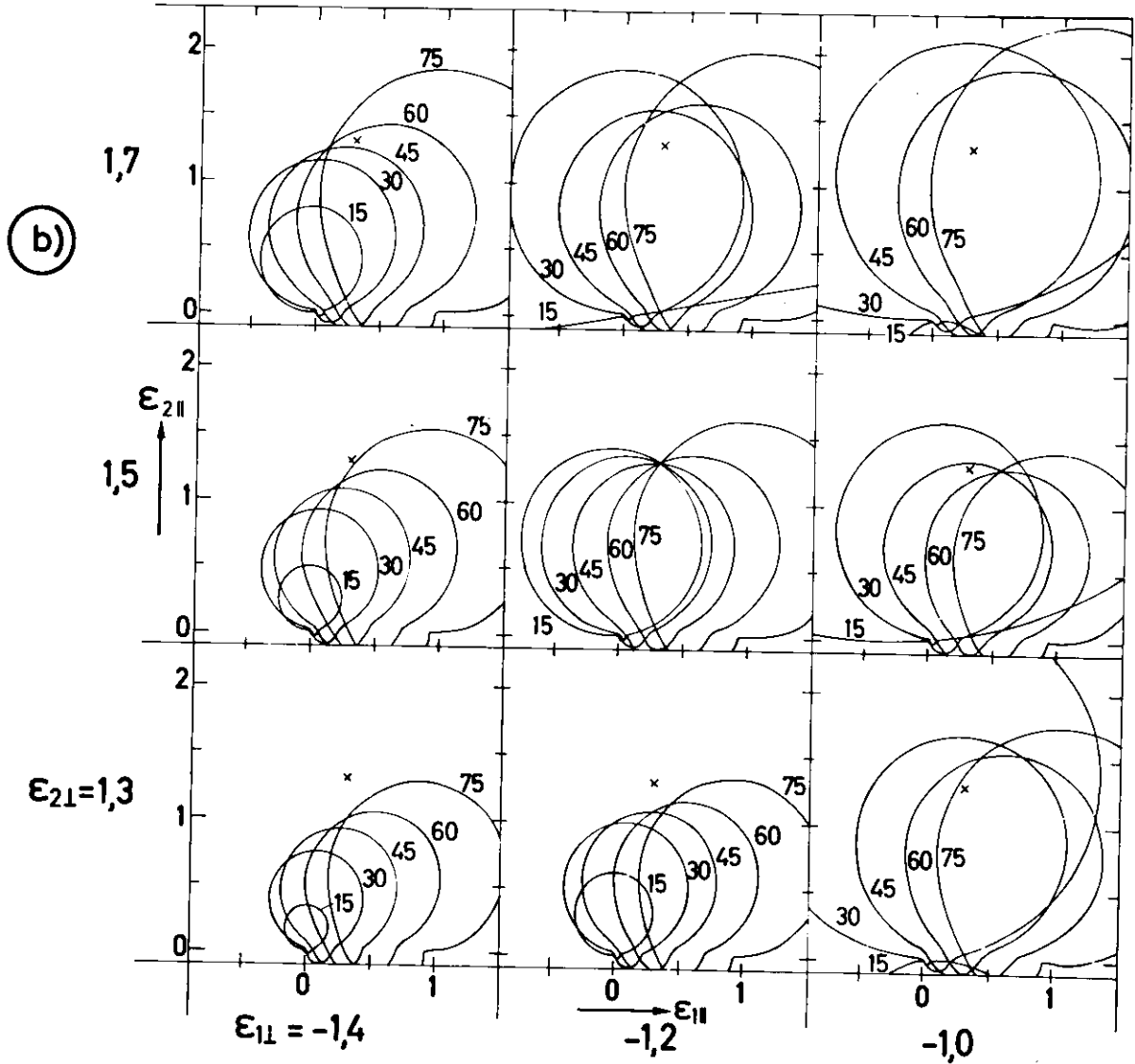
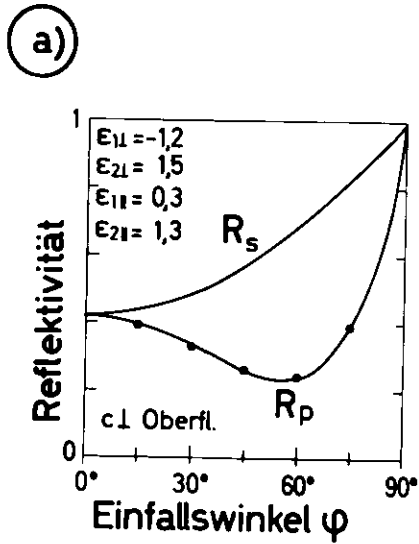


Abb. 3.3 Schnitte durch die Isoreflexionshyperflächen für einen anisotropen Kristall mit der c-Achse senkrecht zur Oberfläche und parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht.  
 a) Reflexionskurven für ein Beispiel für senkrecht ( $R_s$ ) und parallel ( $R_p$ ) zur Einfallsebene polarisiertes Licht  
 b) Die Kurven in der  $\hat{\epsilon}_{21}$ -Ebene entsprechen den in a) eingezeichneten Punkten der  $R_p$ -Kurve. Nur bei richtiger Wahl des Parameters  $\hat{\epsilon}_{11}$  existiert ein gemeinsamer Schnittpunkt (Mitte)

$S_{\pi j}$  ist dabei definiert als

$$S_{\pi j} = \sum |S_{\pi j x}|$$

$$\text{mit } S_{\pi j x} = \frac{\partial R_{\pi j}^{(r)}}{R_{\pi j}^{(r)}} \cdot \frac{\epsilon_x}{\partial \epsilon_x}$$

$$x = 1\perp, 2\perp, 1\parallel, 2\parallel$$
(3.7)

Sind nicht die absoluten Reflektivitäten gemessen, sondern nur deren Verhältnisse bekannt, dann sind bei diesem Verfahren die Gleichungen (3.6) und (3.7) durch die Gleichungen (3.8) und (3.9) zu ersetzen:

$$\Delta_{rel} = \sum_{\substack{j,k \\ \pi=s,p}} \left( S_{\pi j k}^{rel} \left[ 1 - \frac{R_{\pi j}^{(r)}}{R_{\pi k}^{(r)}} \cdot \frac{R_{\pi k}^{(m)}}{R_{\pi j}^{(m)}} \right]^2 \right)$$
(3.8)

$$S_{\pi j k}^{rel} = \sum_x |S_{\pi j k x}|$$

$$\text{mit } S_{\pi j k x} = \frac{\partial \left( \frac{R_{\pi j}^{(r)}}{R_{\pi k}^{(r)}} \right)}{\partial \epsilon_x} \cdot \frac{\epsilon_x}{\left( \frac{R_{\pi j}^{(r)}}{R_{\pi k}^{(r)}} \right)} = S_{\pi j x} - S_{\pi k x}$$

$$x = 1\perp, 2\perp, 1\parallel, 2\parallel$$
(3.9)

Das ist die Verallgemeinerung der von Feuerbacher u.a.<sup>36</sup>, Field und Murphy<sup>38</sup> und Blechschmidt u.a.<sup>39</sup> für isotrope Materialien benutzten Methode. Die zum Minimum von  $\Delta$  bzw.  $\Delta_{rel}$  gehörigen Parameter  $\hat{\epsilon}_{\parallel}, \hat{\epsilon}_{\perp}$  stellen die gesuchte Lösung dar.

Der Polarisationsgrad  $\alpha$  der einfallenden Strahlung ist von entscheidendem Einfluß auf die p-Reflektivität in der Nähe eines starken Brewster-Minimums. Da dieser aber nur ungenau bekannt ist und sich im VUV nur sehr schwer mit der erforderlichen Genauigkeit messen läßt, muß er als zusätzlicher Parameter variiert werden.

Zu Testzwecken wurden die im Bereich 11,5 - 28 eV durchgeführten Absolutmessungen mit den Formeln (3.8) und (3.9) ausgewertet. Es wurden also nur die Verhältnisse

der Reflektivitäten und nicht deren Absolutwerte benutzt. Die aus den so ermittelten dielektrischen Konstanten errechneten Reflektivitäten stimmten bis auf 5 - 10 % mit den gemessenen Werten überein.

### 3.3 Fehlerfortpflanzung

Bei der KKA ist es schwer möglich, Fehlergrenzen für die Ergebnisse anzugeben. Andermann u.a.<sup>29</sup> haben gezeigt, daß die Extrapolation der Meßwerte einen drastischen Einfluß auf die Spektren der dielektrischen Konstanten haben kann. Die grobe Struktur dieser Spektren innerhalb des Meßintervalls ist jedoch bis auf die Randbereiche meist richtig. Über die Absolutwerte der dielektrischen Konstanten lassen sich keine sicheren Aussagen machen. Bisher fehlt in der Literatur eine genaue Fehleranalyse bei der KKA. Nur für Spezialfälle, wenn die richtigen Spektren vorher bekannt waren, wurde der Einfluß von Meßfehlern und von Extrapolationstermen untersucht<sup>28,29</sup>.

Im Gegensatz dazu kann für die Vielwinkelmethode eine Fehlerabschätzung angegeben werden. Für ein isotropes Material zeigt Abb. 3.2 den Einfluß eines Meßfehlers  $\Delta R/R$  von  $\pm 2$  %. Die Isoreflexionskurvenscharen für positive und negative Fehler umgrenzen dabei im Innern den möglichen Bereich der dielektrischen Parameter. Geometrisch betrachtet hängt dieser Bereich von den Abständen der Isoreflexionskurven vom Lösungspunkt  $\hat{\epsilon}^{(M)}$  und von den Schnittwinkeln der Kurven untereinander ab (Abb. 3.4, vgl. Abb. 3.2).

Anhand von Abb. 3.4 wird die Fehlerberechnung zunächst für den isotropen Fall und 2 Isoreflexionskurven erläutert: Die Abschnitte  $\delta\epsilon_1^{(\psi)}$ ,  $\delta\epsilon_2^{(\psi)}$  ergeben sich aus den Empfindlichkeiten der Gleichungen (3.7) und (3.9), wenn dort die partiellen Differentiale

$\frac{\partial}{\partial \epsilon_x}$  durch Differenzenquotienten  $\frac{\delta}{\delta \epsilon_x}$  ersetzt werden:

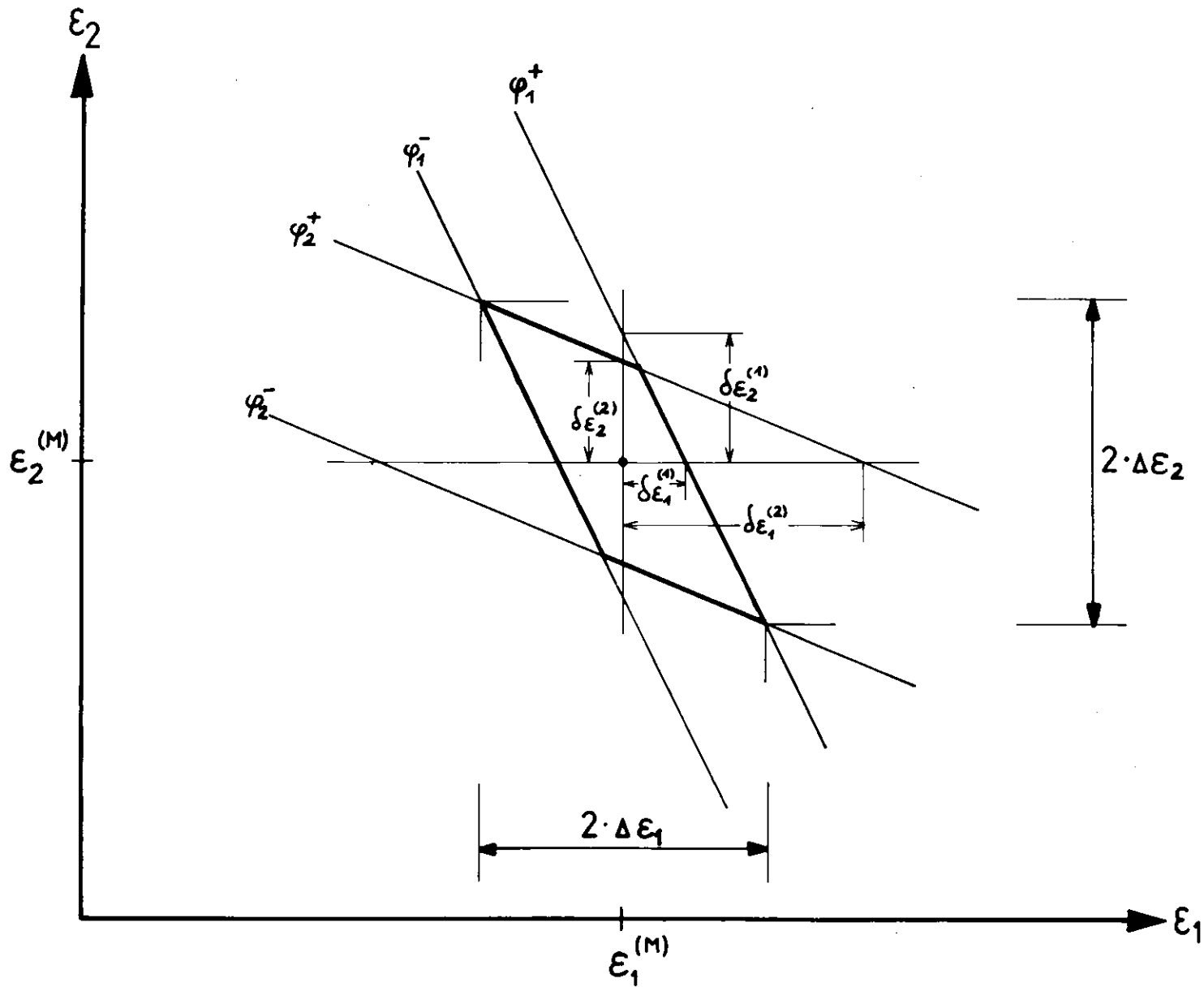


Abb. 3.4 Skizze zur Fehlerfortpflanzung für den isotropen Fall.  $\varphi_i^+, \varphi_i^-$  bezeichneten Isoreflexionskurven für den Winkel  $\varphi_i$  und positiven oder negativen Fehler. Die weiteren Größen sind im Text erläutert.



$$\delta \varepsilon_x^{(j)} = \varepsilon_x^{(M)} \cdot \frac{f_{\pi j}}{S_{\pi j x}} \quad (3.10)$$

$$\left| \begin{array}{l} f_{\pi j} = \frac{\delta R_{\pi j}^{(r)}}{R_{\pi j}^{(r)}} = \frac{R_{\pi j}^{(m)} - R_{\pi j}^{(r)}}{R_{\pi j}^{(r)}} = \frac{R_{\pi j}^{(m)}}{R_{\pi j}^{(r)}} - 1 \\ x = \begin{cases} 1, 2 & \text{für isotropen Fall} \\ 1\parallel, 2\parallel, 1\perp, 2\perp & \text{für anisotropen Fall} \end{cases} \end{array} \right.$$

$$\delta \varepsilon_x^{(j,k)} = \varepsilon_x^{(M)} \cdot \frac{f_{\pi j k}}{S_{\pi j k x}} \quad (3.11)$$

$$\left| \begin{array}{l} f_{\pi j k} = \frac{R_{\pi j}^{(m)}}{R_{\pi k}^{(m)}} \cdot \frac{R_{\pi k}^{(r)}}{R_{\pi j}^{(r)}} - 1 \end{array} \right.$$

Mit Hilfe dieser Ausdrücke lassen sich die Eckpunkte des Fehlerbereichs berechnen.

Dazu sind 2-dimensionale Gleichungssysteme zu lösen:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\varepsilon_1}{\delta \varepsilon_1^{(m)}} + \frac{\varepsilon_2}{\delta \varepsilon_2^{(m)}} = 1 \\ \frac{\varepsilon_1}{\delta \varepsilon_1^{(2)}} + \frac{\varepsilon_2}{\delta \varepsilon_2^{(2)}} = 1 \end{array} \right\} \quad (3.12)$$

Sämtliche Eckpunkte ergeben sich, wenn dieses Gleichungssystem (3.12) für jede mögliche Vorzeichenkombination der  $\delta \varepsilon_x^{(j)}$  gelöst wird. Bei Benutzung von Reflexionsverhältnissen (siehe (3.11)) ist  $\delta \varepsilon_x^{(j)}$  sinngemäß durch  $\delta \varepsilon_x^{(j,k)}$  zu ersetzen.

Im anisotropen Fall ist der Fehlerbereich nicht durch die Isoreflexionskurvenscharen für positive und negative Fehler umgrenzt, sondern er ist durch das Innere der entsprechenden Scharen von Isoreflexionshyperflächen bestimmt. Hierbei sind zur Ermittlung der Eckpunkte 4-dimensionale (zu (3.12) analoge) Gleichungssysteme zu lösen. Dies geschieht getrennt für s- und für p-Messungen.

Für viele Winkel wird das Verfahren recht mühselig. Ausgehend von einem Satz von Eckpunkten wird die durch jeden weiteren Winkel (oder jede weitere Winkelkombination) verursachte zusätzliche Einschränkung des ursprünglichen Fehlerbereichs bestimmt. Das Prinzip dieses Vorgehens läßt sich anschaulich aus Abb. 3.2a ablesen.

Die maximale Ausdehnung des restlichen Fehlerbereichs gibt den Fehler  $\Delta \epsilon_x^{(\pi)}$  der dielektrischen Konstanten an. Dabei ist die Ausdehnung längs der Koordinatenachsen vom Lösungspunkt  $(\hat{\epsilon}_n^{(M)}, \hat{\epsilon}_l^{(M)})$  aus zu rechnen. Aus diesen s- und p-Fehlern berechnet sich der Endfehler:

$$\Delta \epsilon_x = \frac{\sum_{\pi, j} \Delta \epsilon_x^{(\pi)} \cdot |S_{\pi j x}|}{\sum_{\pi, j} |S_{\pi j x}|} \quad (3.13)$$

(Bei Benutzung von Reflexionsverhältnissen gilt eine analoge Gleichung).

Zur Bestimmung der dielektrischen Konstanten sowie zur Fehleranalyse wurden Computerprogramme<sup>+)40</sup> entwickelt. Die dielektrischen Konstanten wurden punktweise für diskrete Photonenenergiewerte berechnet.

### 3.4 Korrekturen

Es werden zwei Arten von Korrekturen durchgeführt:

- a) Die für diskrete Photonenenergiewerte berechneten Quotienten  $Q_{\pi j} = \frac{R_{\pi j}^{(m)}}{R_{\pi j}^{(r)}}$  (vgl. (3.6), (3.8)) sollten unabhängig vom Winkel  $\varphi_j$  sein. Wenn dennoch ein Quotient  $Q_{\pi k}$  in einen größeren Energiebereich eine systematische Abweichung vom

<sup>+) Die Rechenzeit zur Bestimmung der dielektrischen Konstanten beträgt zwischen 2 und 30 sec pro Punkt, die zur Fehleranalyse etwa 1,5 sec pro Punkt auf der IBM 360/75 Rechenmaschine von DESY.</sup>

Mittelwert  $\overline{Q_{\pi j}}$  zeigt - das tritt häufig bei den großen Einfallswinkeln auf (unebene Probenoberfläche) -, dann wird die Reflektivität so korrigiert, daß dieser Quotient mit dem Mittelwert übereinstimmt. Die Korrektur ist dabei meist kleiner als 1 %. Sie ist aber auch deshalb erforderlich, weil die Meßbereiche der benutzten elektronischen Verstärker nicht exakt kalibriert sind.

b) Die Ergebnisse für die verschiedenen gemessenen Energiebereiche müssen an den Schnittstellen aneinander angeschlossen werden, da dort höhere Ordnungen, nieder- und hochenergetisches Streulicht und zu geringe Intensitäten in den Filterkanten die Ergebnisse verfälschen. Der Anschluß geschieht durch lineare Interpolation im Übergangsbereich. Anschlußstellen sind bei 5,5 eV, 8 eV, 10 eV, 20 eV (vgl. Tabelle 4.1).

#### 4. Experimentelles

Die Reflexionsspektren von Graphit wurden bei Raumtemperatur (300° K) für 9 verschiedene Einfallswinkel zwischen 15° und 75° sowohl mit s- als auch mit p-polarisiertem Licht gemessen. Die Messungen wurden im wesentlichen in einem Reflektometer (Feuerbacher u.a.<sup>41</sup>) an 2 verschiedenen speziell für das Vakuum-Ultraviolett konstruierten Monochromatoren mit modifizierter Wadsworth-Montierung durchgeführt (Monochromator I: Skibowski und Steinmann<sup>42</sup>; Monochromator II: Koch und Skibowski<sup>43</sup>). Als Strahlungsquelle diente dabei das stark polarisierte Kontinuum der Synchrotronstrahlung von DESY (Haensel und Kunz<sup>44</sup>, Godwin<sup>45</sup>, Rosenbaum u.a.<sup>46</sup>).

##### 4.1 Experimentelle Anordnung

Abbildung 4.1 zeigt das Schema der benutzten Anordnung, die im wesentlichen aus Synchrotron, Strahlrohr, Monochromator und Reflektometer besteht.

a) Synchrotron Das Deutsche Elektronen-Synchrotron DESY ist gepulst und arbeitet mit 50 Hz. Seine Strahlung ist in der Synchrotronebene total polarisiert. Mit zunehmendem Winkel  $\psi$  gegen die Synchrotronebene nimmt der Polarisationsgrad ab (siehe Abb. 4.2). Um einen hohen Polarisationsgrad zu erzielen, ist deshalb eine genaue Justierung aller optischen Komponenten des Strahlenganges auf die Strahlmitte erforderlich.

b) Strahlrohr Die Strahlung gelangt durch ein Vakuumrohr auf das Gitter des Monochromators. Eine mit 25 Hz rotierende Blende im Vakuumrohr läßt nur jeden zweiten Puls durch. Streulichtblenden verhindern streifende Reflexionen an den Rohrwandungen. Bei den Messungen mit Monochromator II befindet sich im Strahlrohr ein Spiegel, der die Synchrotronstrahlung unter streifender s-Reflexion zum Gitter des Monochromators lenkt. Dadurch ergibt sich gegenüber Monochromator I ein etwas höherer Polarisationsgrad der Strahlung am Monochromatoreintritt.

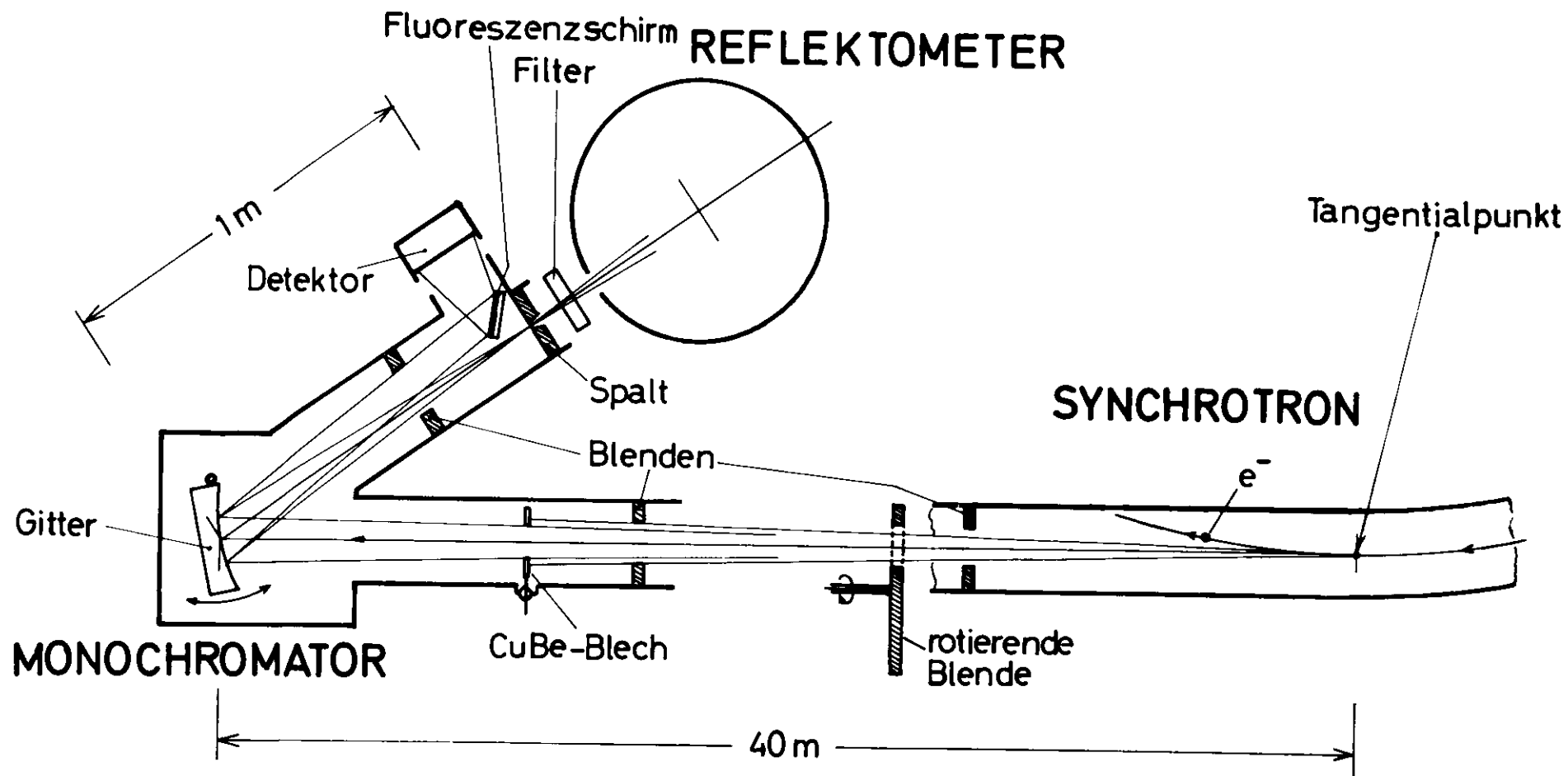


Abb. 4.1 Prinzip der experimentellen Anordnung

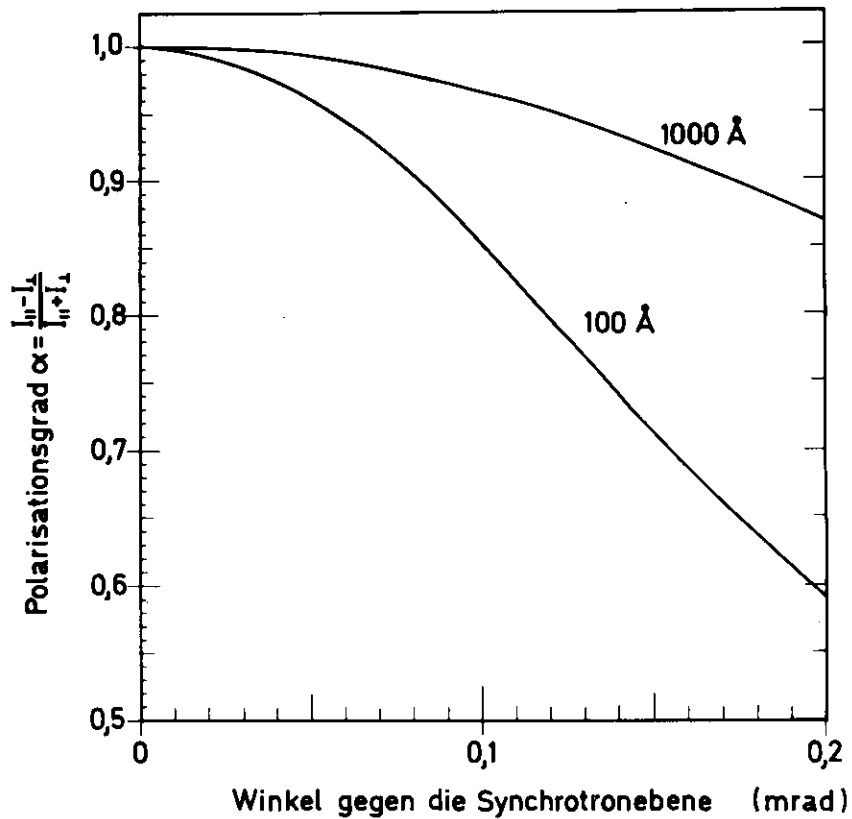


Abb. 4.2 Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung als Funktion des Elevationswinkels über die Synchrotronebene für 6 GeV-Elektronen und einen Krümmungsradius der Elektronenbahn von 31,7 m (DESY-Parameter) (Abbildung nach Ref. <sup>44,45</sup>)

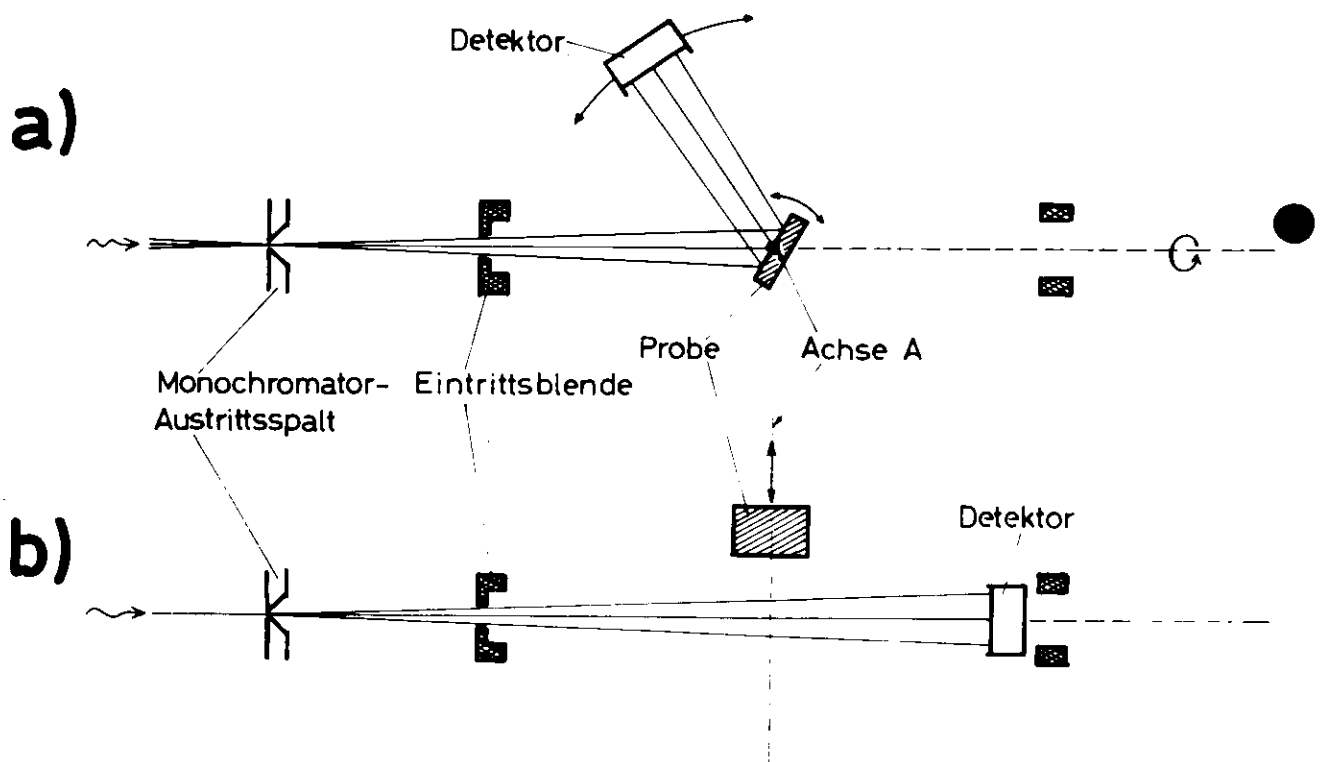
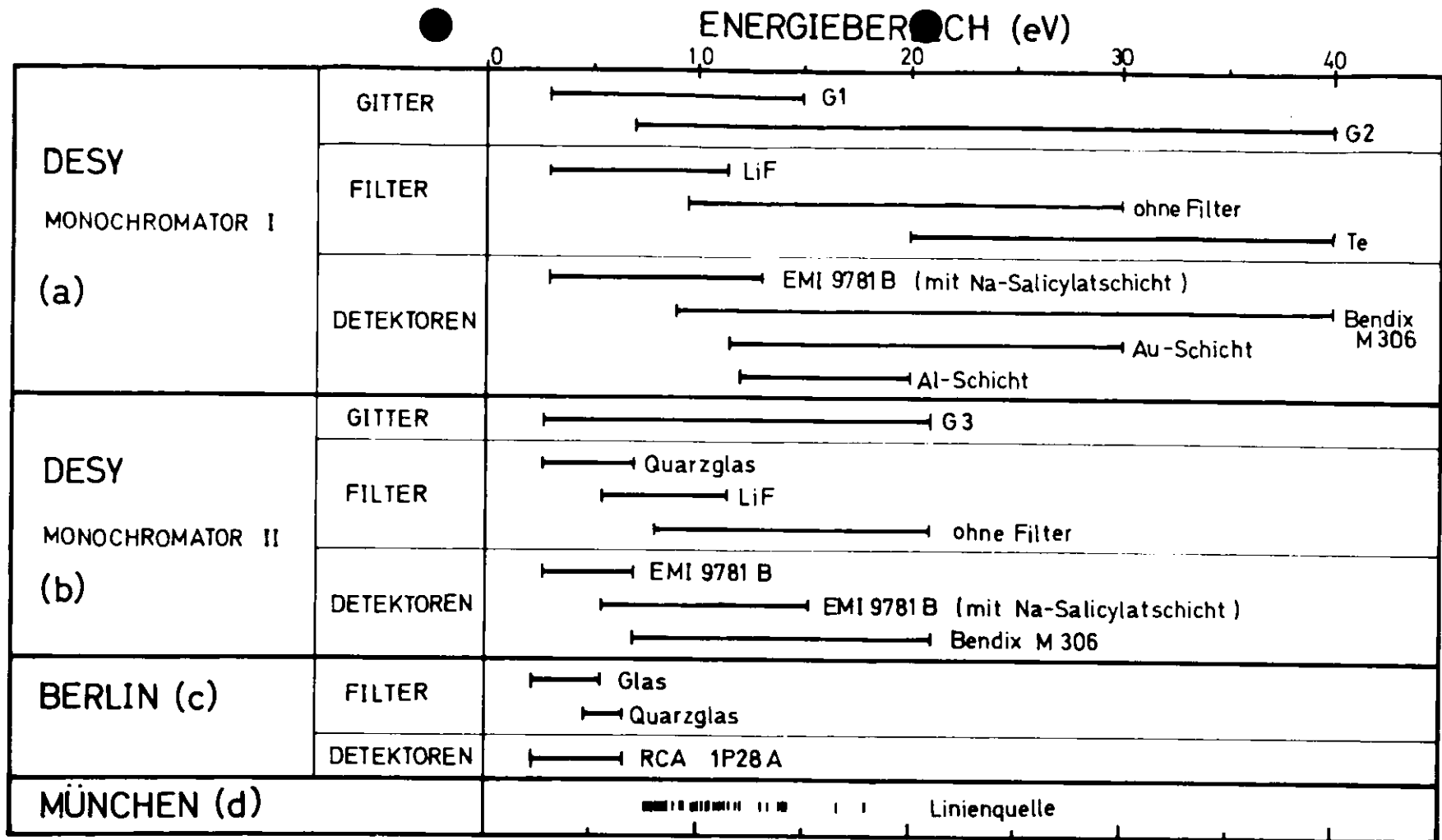


Abb. 4.3 Prinzip des Reflektometers  
 a) Seitenansicht, Messung der reflektierten Intensität  
 b) Ansicht von oben, Messung der einfallenden Intensität  
 (die Probe ist dazu aus dem Strahlengang herausgezogen)



(a) Skibowski, Steinmann, J. Opt. Soc. Am. 57, 112 (1967)

(b) Koch, Skibowski, Chem. Phys. Letters 9, 429 (1971)

(c) Klucker, Nelkowski, Park, Skibowski, Wagner, phys. stat. sol. (b) 45, 265 (1971)

(d) Feuerbacher, Diplomarbeit, Universität München 1966 und Platzöder, Dissertation, Universität München 1969

G1, G3 : 600 Linien/mm, für 1200 Å geblazt, Al+MgF<sub>2</sub>-bedampft  
G2 : 1200 " " 600 Å " , Au-bedampft

(Bausch & Lomb Replikagitter, konkav)

Tabelle 4.1 Zusammenstellung der Energiebereiche, in denen an den verschiedenen Monochromatoren Gitter, Filter und Detektoren benutzt wurden

c) Monochromatoren, Filter, Detektoren Die benutzten Monochromatoren sind bei Skibowski und Steinmann<sup>42</sup> und Koch und Skibowski<sup>43</sup> genauer beschrieben. Je nach Energiebereich werden verschiedene Gitter, Filter und Detektoren benutzt (siehe Tabelle 4.1), um die Beiträge des Streulichts und der höheren Ordnungen am Nutzsinal der Detektoren möglichst gering zu halten. Die Filter sollten isotrop, dürfen aber auf keinen Fall optisch aktiv sein, da sonst Polarisationsgrad und -richtung der auf die Probe fallenden Strahlung unkontrollierbar verändert werden.

Es wurden auch Absolutmessungen durchgeführt, bei denen eine Aluminium- oder eine Gold-Aufdampfschicht als Detektor diente. Dabei wurden die Photoemissionsströme dieser Schichten gemessen. Die Schichten waren über die gesamte Oberfläche so homogen, daß die Strahlumkehr - beim Übergang von der Reflexionsmessung (Messung von  $I_r$ ) zur Messung der einfallenden Intensität  $I_o$  - nur einen geringen Einfluß auf das Meßergebnis  $R = \frac{I_r}{I_o}$  hatte (siehe auch d), Abb. 4.3).

Zusätzliche Absolutmessungen mit  $E_{\text{lc}}$  wurden an konventionellen Apparaturen im niederenergetischen Bereich zwischen 2,2 eV und 6,5 eV in Berlin (am II. Physikalischen Institut der Technischen Universität) und für diskrete Energien zwischen 7,6 eV und 18,1 eV in München (an der Sektion Physik der Universität) durchgeführt. Die dabei benutzten Apparaturen sind beschrieben bei Klucker u.a.<sup>21</sup> (Berlin) und bei Feuerbacher<sup>47</sup>, Platzöder<sup>48</sup> und Gotchev<sup>49</sup> (München).

d) Reflektometer Abbildung 4.3 zeigt das Prinzip des Reflektometers (Feuerbacher u.a.<sup>41</sup>). Es befindet sich in einem an den Austrittsspalt des Monochromators geflanschten Vakuumtopf und besitzt 4 Freiheitsgrade:

1. Winkeldrehung der Probe (in Schritten von  $7,5^\circ$ )
2. Rotation des Detektors um die Probe (in Schritten von  $7,5^\circ$ )
3. Drehung des Reflektometers um die Strahlachse (s-p-Drehung)
4. Probenverschiebung (aus dem Strahlengang heraus und hinein).



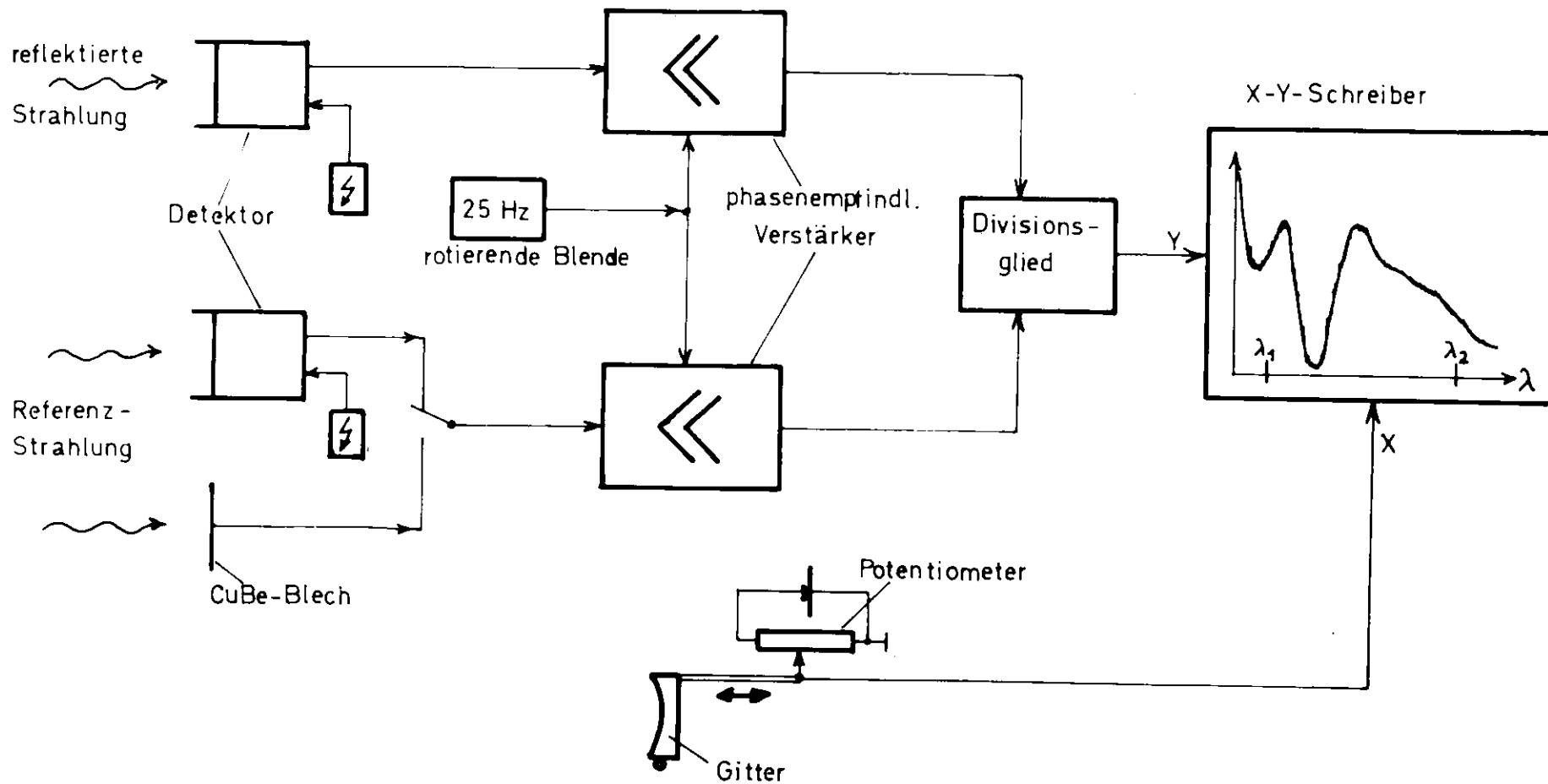


Abb. 4.4 Prinzip der elektronischen Schaltung

Alle Bewegungen lassen sich von außen, ohne das Vakuum zu unterbrechen, durchführen. Der kleinste einstellbare Einfallswinkel beträgt  $15^\circ$ , der größte  $82,5^\circ$ .

Die Proben werden in einem Halter befestigt, der mit Hilfe eines Lasers so im Reflektometer justiert wird, daß die Probenoberfläche

- a) die Drehachse A (vgl. Abb. 4.3) enthält und
- b) in der  $0^\circ$ -Stellung senkrecht zur optischen Achse des Reflektometers ausgerichtet ist (Autokollimation).

Dadurch wird erreicht, daß die reflektierte Strahlung bei den verschiedenen Winklereinstellungen immer auf dieselbe Stelle der Kathodenoberfläche des Detektors trifft.

Zum Messen des direkten Spektrums läßt sich die Probe aus dem Strahlengang ziehen. Die s- und die p-Richtung werden durch justierbare Endanschlüsse festgelegt.

e) Referenz Da die Zahl der im Synchrotron beschleunigten Elektronen von Puls zu Puls schwankt, ist es nötig, die Intensität der reflektierten Strahlung gegen eine Referenz zu normieren. Als Referenz dient

1. der Photoemissionsstrom eines CuBe-Blechs und
2. die Intensität des Fluoreszenzlichts einer Natrium-Salizylatschicht

bei Bestrahlung mit Synchrotronstrahlung.

#### 4.2 Elektronische Schaltung

Es wird eine elektronische Anordnung benutzt, deren hauptsächliche Komponenten Detektoren, phasenempfindliche Verstärker, Divisionsglied und x-y-Schreiber sind (Abb. 4.4).

Die Konstanz der für die Detektoren benötigten Hochspannungen wird mit elektronischen Digitalvoltmetern kontrolliert. Die phasenempfindlichen Verstärker arbeiten bei 25 Hz. Dadurch werden sowohl die Dunkelströme der Detektoren als auch die über Erdschleifen eingekoppelten 50 Hz-Störsignale unterdrückt. Die 25 Hz-Steuersignale stammen von der rotierenden Blende. Ein Divisionsglied liefert schließlich eine zum Quotienten aus Meß- und Referenzsignal proportionale Spannung, die zur Steuerung der y-Koordinate des x-y-Schreibers dient. Die Spannung für die x-Koordinate wird von einem mit dem Gitterantrieb gekoppelten Potentiometer abgegriffen. Sie hängt linear von der am Monochromator eingestellten Wellenlänge  $\lambda$  ab und wird mit einem Digitalvoltmeter angezeigt. Zu Auswertungszwecken werden Wellenlängenmarken auf die Kurvenblätter übertragen. Die Genauigkeit der elektronischen Anordnung ist vor allem durch das Divisionsglied bestimmt. Sie beträgt bei den gewählten Betriebsbedingungen etwa 1 - 2 %.

#### 4.3 Kristalle

Es standen je eine Probe von pyrolytischem Graphit mit der c-Achse senkrecht und parallel zur Oberfläche und mehrere Proben von natürlichem Graphit (Ceylon-Graphit) mit der c-Achse senkrecht zur Oberfläche zur Verfügung<sup>+</sup>).

Die Proben mit der c-Achse senkrecht zur Oberfläche wurden kurz vor jeder Messung frisch gespalten. Mit einem Tesafilmstreifen wurde die oberste Schicht der Probe abgezogen. Die so erhaltene neue Probenoberfläche zeigte dunklen, metallisch spiegelnden Glanz mit geringfügigen Unebenheiten. Die Probe mit der c-Achse parallel zur Oberfläche war mittels elektrolytischer Ätzung und Polieren hergestellt. Sie blieb bis auf leichtes Abreiben mit Aceton unbehandelt. Alle Proben besaßen relativ

---

<sup>+</sup>) Diese Kristalle wurden von Herrn Dr. G. Harbeke (RCA, Zürich) und Herrn Dr. K. Zeppenfeld (Universität Hamburg, Institut für Angewandte Physik) zur Verfügung gestellt. Die Kristalle von pyrolytischem Graphit stammen ursprünglich von der Union Carbide Comp., Parma, Ohio.

glatte Oberflächen: Der Öffnungswinkel für reflektiertes Laserlicht betrug etwa 5 mrad ( $0,3^\circ$ ).

Pyrolytischer Graphit besteht aus zahlreichen kleinen Kristalliten, deren c-Achsen parallel zueinander ausgerichtet sind, deren a- und b-Achsen aber in den Schichtebenen nur statistisch orientiert sind. Die zur Prüfung der Kristallstruktur des pyrolytischen Graphits (an der Probe mit der c-Achse senkrecht zur Oberfläche) durchgeführten Röntgenstrahl-Reflexionsmessungen<sup>+)</sup>  ergaben, daß die c-Achsen der einzelnen Kristallite der Probe gut parallel zueinander ausgerichtet sind. Die Halbwertsbreite der Winkelverteilung dieser c-Achsen beträgt  $0,5^\circ$  (Abb. 4.5).

#### 4.4 Experimentelle Fehler

Die experimentellen Fehler lassen sich nach ihrem Ursprung einteilen:

a) Synchrotron: Je nach Endenergie und Anzahl der beschleunigten Elektronen ist die Lage und Ausdehnung des Elektronenstrahls im Synchrotron unterschiedlich. Das beeinflußt vor allem die Winkelverteilung von Intensität und Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung gegenüber der Synchrotronebene. Um diese Einflüsse auszuschalten, wurden nur solche Meßreihen ausgewertet, die bei konstanten Betriebsbedingungen des Synchrotrons gewonnen wurden.

b) Monochromator: Die Wellenlängenauflösung beträgt je nach Gitter und Austrittsspaltbreite 2 - 6 Å. Damit ist die Energieunschärfe des Monochromators klein gegen die breiten Strukturen der Graphitspektren. Zu Beginn und am Ende jeder Meßreihe wird der Wellenlängen-Nullpunkt durch Einstellen der nullten Ordnung überprüft. Die absolute Genauigkeit der Wellenlängenanzeige liegt bei etwa 2 - 4 Å. Der am Austritts-

---

<sup>+)</sup>  Diese Messungen wurden am Institut für Mineralogie der Universität Hamburg durchgeführt.

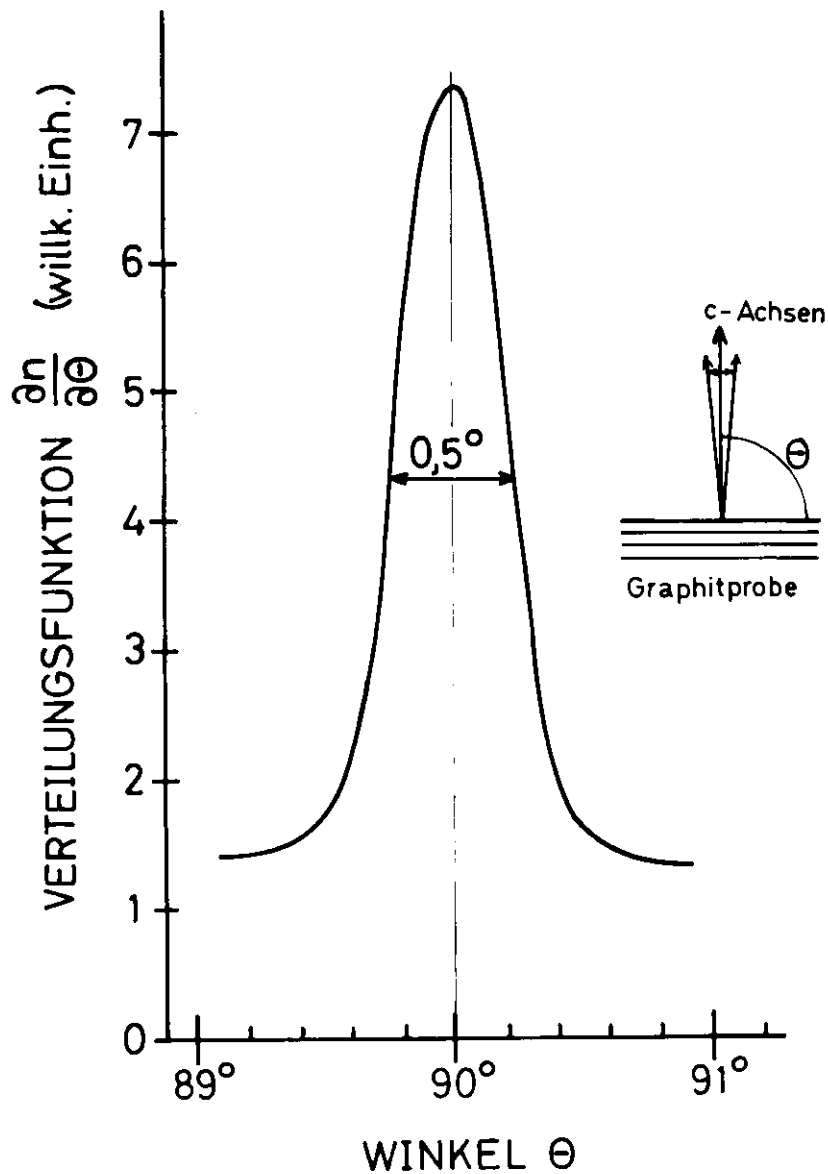


Abb. 4.5 Winkelverteilung der c-Achsen der einzelnen Kristallite von pyrolytischem Graphit (Probe A) aus Röntgenreflexionsmessungen. (Die Kurve zeigt den Mittelwert der an verschiedenen Stellen der Probe bestimmten Verteilungen.)

spalt des Monochromators eingestellten Wellenlänge sind noch Anteile von höheren Ordnungen und von Streulicht überlagert.

c) Reflektometer: Die beim Reflektometer auftretenden Fehler können durch ungenaue Winkeleinstellung, durch die Detektoren, Wechsel der Eintrittsblende, die Proben und durch ungenaue Einstellung der Polarisationsrichtung verursacht werden.

Einfallswinkel: Die Winkeleinstellungen von Detektor und Probe sind auf besser als  $0,5 \text{ mrad}$  ( $\approx 0,03^\circ$ ) reproduzierbar. Der Justierfehler des Reflektometers gegen die Strahlachse beträgt etwa  $3 \text{ mrad}$  ( $\approx 0,2^\circ$ ). Den größten Einfluß auf den Einfallswinkel hat die Divergenz der aus dem Monochromator austretenden Strahlung. Deren Öffnungswinkel beträgt etwa  $30 \text{ mrad}$  ( $1,7^\circ$ ). Eine Blende im Reflektometer reduziert den Öffnungswinkel auf  $5 - 10 \text{ mrad}$  ( $\approx 0,3 - 0,6^\circ$ ). In Bereichen der  $R(\varphi)$ -Kurven, in denen die geradzahligten Ableitungen dieser Kurven bei der Mittelung über den Öffnungswinkel nicht vernachlässigt werden dürfen, hat die Divergenz Fehler von bis zu  $1,5 \%$  in den gemessenen Reflexionswerten zur Folge.

Detektor: Der Dunkelstrom des Detektors spielt wegen der benutzten elektronischen Schaltung keine Rolle. Hauptursache für Fehler sind hier Inhomogenitäten der Kathoden, falls die reflektierte Strahlung nicht in allen Winkelstellungen auf denselben Fleck der Kathode fällt (Justierproblem), sowie Störungen durch Magnetfelder bei der Winkeldrehung. Bei Messungen des Primärspektrums und guter Justierung betrug der Unterschied zwischen den Ausgangssignalen bei s- und bei p-Stellung weniger als  $2 \%$ . Für die Wahl der Detektoren ist wichtig, daß sie einen großen Linearitätsbereich besitzen (etwa  $1:10^4$ ). Sie müssen sowohl das Maximum des direkten Spektrums als auch das Brewsterminimum im Minimum des reflektierten Spektrums überdecken können. Die Linearität wurde für ein Intensitätsverhältnis des Eingangssignals von  $1:100$  zu besser als  $2 \%$  bestimmt.

Blende: Wegen der begrenzten Größe der Proben muß bei großen Einfallswinkeln eine kleine Eintrittsblende im Reflektometer benutzt werden. Das kann zu Intensitätsproblemen bei kleinen Einfallswinkeln führen. Während einer Meßreihe darf die Blende jedoch nicht geändert werden. Denn mit dem Wechsel der Blendenöffnung ändert sich der Polarisationsgrad der auf die Probe fallenden Strahlung. Das ist auf jeden Fall zu vermeiden.

Probe: Die Probenoberfläche zeigte geringe Unebenheiten und feine Haarrisse, an denen Laserlicht von etwa  $6000 \text{ \AA}$  Wellenlänge geringfügig gestreut wurde.

Polarisationsrichtung: (s- und p-Stellung) Die Endanschläge für die s- bzw. p-Stellung des Reflektometers wurden mit einer Wasserwaage auf besser als  $0,4 \text{ mrad}$  ( $\approx 0,02^\circ$ ) einjustiert.

Besonders kritisch in bezug auf die Wahl der Gitter, Filter und Detektoren ist bei Graphit der Energiebereich von 6 eV bis 11 eV: Bei 8 eV beträgt die Reflektivität (bei  $\varphi = 15^\circ$  Einfallswinkel) nur etwa 1 %. Wegen der hohen Reflektivitäten (über 30 %) zwischen 0 eV und 6 eV und zwischen 13 eV und 20 eV (Vgl. Abb. 5.1a) führen geringe Anteile von nieder- und hochenergetischer Streustrahlung sowie von höheren Ordnungen zu großen Fehlern bei den Reflexionsmessungen im Bereich um 8 eV. Diese Fehler werden weitgehend durch die in Tabelle 4.1 aufgeführten Gitter-Filter-Detektor-Kombinationen verhindert.

Um 10 eV besitzt Graphit ein ausgeprägtes Brewsterminimum in der p-Reflektivität. Das maximal gemessene Verhältnis von p- zu s-Reflektivität beträgt dabei etwa 1:20. Hier ist der nur ungenau bekannte Polarisationsgrad von entscheidendem Einfluß auf die Resultate. Um eine gute Genauigkeit zu erzielen, ist ein möglichst großer Polarisationsgrad erforderlich. Dieser ist dann erreichbar, wenn die Eintritts-

blende für das Reflektometer möglichst klein gewählt und gleichzeitig die Justierung aller optischen Komponenten so genau ist, daß die in der Synchrotron-ebene emittierte Strahlung durch die Mitte der Eintrittsblende fällt.

Der Einfluß der genannten experimentellen Fehler auf die Reflexionswerte ist schwer direkt abzuschätzen. Aber voneinander unabhängige Meßreihen, die mit verschiedenen Oberflächen (der Proben mit der c-Achse senkrecht zur Oberfläche), Filtern, Gittern und Detektoren durchgeführt wurden (vgl. Tabelle 4.1), lieferten stets Ergebnisse für die dielektrischen Konstanten, die im allgemeinen nicht mehr als etwa 30 % voneinander abwichen, und zwar auch in den Überlappungsbereichen dieser Messungen. Hieraus kann geschlossen werden, daß die experimentellen Fehler überwiegend von geringem Einfluß sind. Mit Hilfe der Auswertungsprozedur und der Fehlerrechnung des Abschnitts 3 konnte der relative Fehler der Reflexionswerte aus den gefundenen durchschnittlichen Abweichungen auf 2 - 4 % abgeschätzt werden.



## 5. Resultate

### 5.1 Reflektivitäten

Es wurden die Reflektivitäten von natürlichem Graphit mit der c-Achse senkrecht zur Oberfläche und von pyrolytischem Graphit mit der c-Achse sowohl senkrecht als auch parallel zur Oberfläche gemessen. Die benutzten Proben und die Meßbereiche sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt:

Tabelle 5.1 Art, Orientierung und Größe der benutzten Proben.  
Der gemessene Energiebereich ist angegeben.

Probe	Art	Lage der c-Achse bzgl. Oberfläche	Meßbereich	Größe	
				Oberfläche	Dicke
A	pyrolyt.	c $\perp$ Oberfläche	3-40 eV	20x30 mm	3-4 mm
B	pyrolyt.	c $\parallel$ zur kurzen Seite	10-14 eV	2x10 mm	8 mm
C	natürl. (Ceylon)	c $\perp$ Oberfläche	10-14 eV	15x15 mm	1,0 mm
D				12x20 mm	0,8 mm
E				17x23 mm	0,7 mm

Wegen der kleinen Oberfläche der Probe B mußte für diese eine sehr kleine Eintrittsblende im Reflektometer benutzt werden. Dadurch ergaben sich große Justierprobleme. Außerdem waren die reflektierten Intensitäten so gering, daß die im Bereich um 11 eV gemessenen Spektren ein relativ starkes Rauschen zeigten. Im Rahmen der Auswertegenauigkeit konnten daher keine Aussagen über die dielektrischen Eigenschaften dieser Probe gemacht werden. Abb. 5.1 zeigt die Reflektivität von Probe B für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$ . Die Reflektivitäten der Probe A wurden in einigen Energiebereichen auch absolut gemessen (Abb. 5.2). Tabelle 5.2 gibt eine Übersicht über diese Messungen.

Tabelle 5.2 Übersicht über an Probe A durchgeführte Absolutmessungen

Apparatur	Energiebereich	Polarisation	Winkel
Berlin	2,2 - 6,5 eV kontinuierlich	s	20°
München	7,6 - 18,1 eV diskrete Energien	s	20°
DESY (Mono.I)	11,5 - 28,0 eV kontinuierlich	s, p	15° - 75°

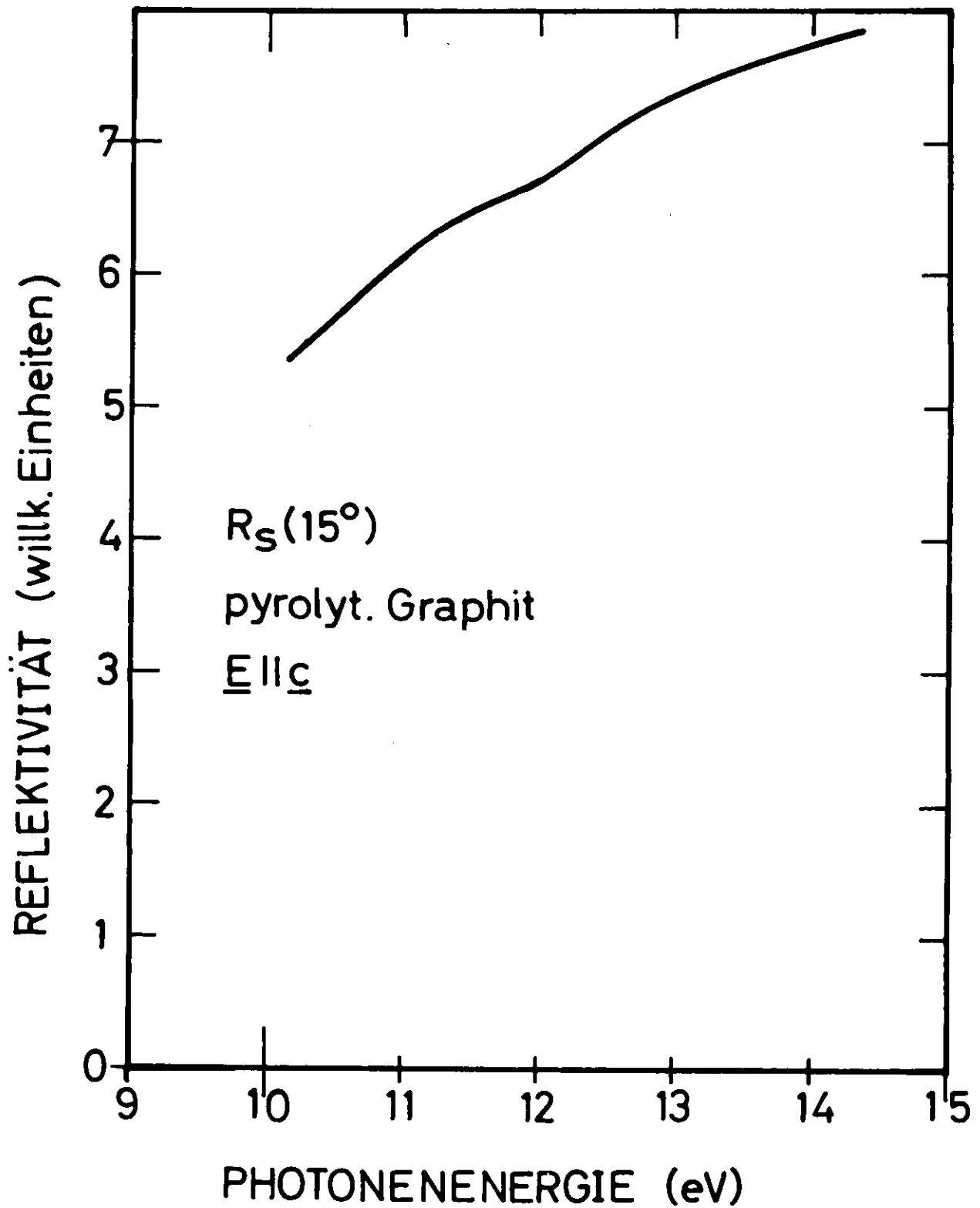


Abb. 5.1 Reflektivität einer Probe pyrolytischen Graphits mit der c-Achse parallel zur Oberfläche für senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht

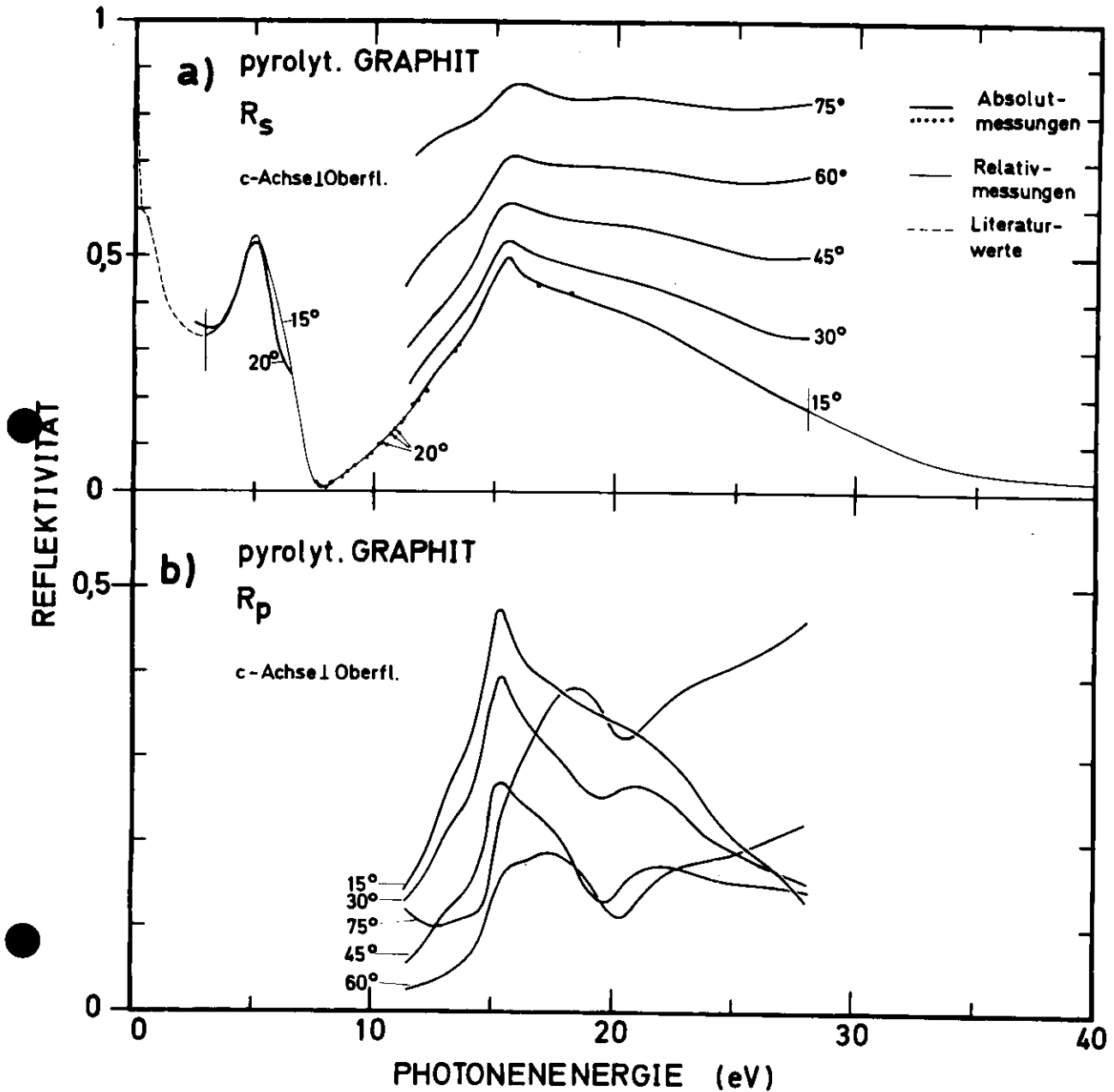


Abb. 5.2 Absolut gemessene Reflektivitäten von pyrolytischem Graphit mit der c-Achse senkrecht zur Oberfläche für a) senkrecht und b) parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht. In a) sind neben den Absolutmessungen (dicke durchgezogene Linien und Kreise) zusätzlich Relativmessungen (dünne durchgezogene Linien), die an die Absolutmessungen angepaßt sind, und Literaturwerte (gestrichelte Linien) von Ref. <sup>14,25,26</sup> eingezeichnet.

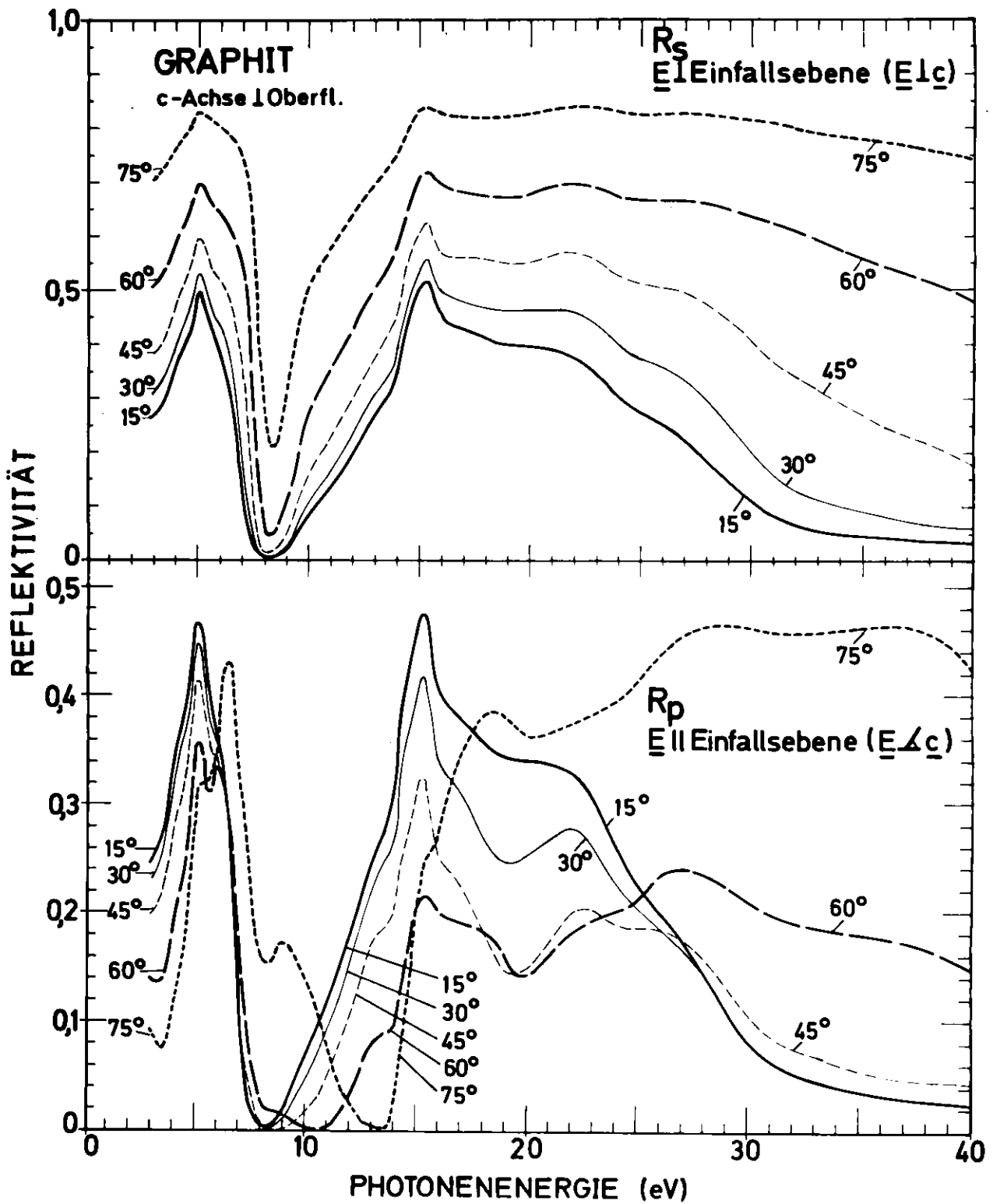


Abb. 5.3 Berechnete s- und p-Reflektivitäten.  
 (Berechnet aus den dielektrischen Konstanten der Abb. 5.4 für  
 einen Kristall mit der c-Achse senkrecht zur Oberfläche)

Zusätzlich wird in Abb. 5.2a ein Überblick über das gesamte Reflexionsspektrum zwischen 0 eV und 40 eV gegeben. Oberhalb 3 eV sind relativ gemessene, an die Absolutmessungen angepaßte  $15^\circ$  s-Reflektivitäten der Probe A eingezeichnet, unterhalb 3 eV Meßwerte aus der Literatur<sup>14,25,26</sup>.

Für die Proben A, C, D, E zeigt Abb. 5.3 die absoluten s- und p-Reflektivitäten, wie sie aus den berechneten dielektrischen Konstanten folgen, für mehrere Einfallswinkel und den Polarisationsgrad  $\alpha = 1$ . Der Vergleich von Abb. 5.2 und 5.3 zeigt, daß die aus den dielektrischen Konstanten berechneten Reflexionsspektren mit den gemessenen übereinstimmen, und zwar für alle Winkel sowohl in den Absolutwerten als auch in der Struktur. Das muß auch so sein, wenn das Auswerteverfahren des Abschnitts 3 richtig arbeitet. Das Verfahren ist also in sich konsistent, speziell ist es gerechtfertigt, oberhalb 8 eV bei der Auswertung Reflexionsverhältnisse zu benutzen. Abweichungen (etwa bei  $R_p$  für  $75^\circ$  Einfallswinkel und etwa 13 eV) lassen sich durch Streulicht und die nicht vollständige Polarisation der Strahlung erklären.

Das  $15^\circ$ -s-Spektrum von Graphit ist charakterisiert durch die beiden Maxima bei 5 eV und 15 eV mit ihren hohen Reflektivitäten von etwa 50 % und durch das dazwischenliegende Minimum bei 8 eV mit nur 1 % Reflektivität. In den Flanken des 15 eV-Maximums befinden sich Schultern bei etwa 13 eV und 20 eV. Auffallend ist die hohe Reflektivität von über 25 % für Photonenenergien bis etwa 25 eV hin. Nur wenige Substanzen zeigen dieses Verhalten. Erst oberhalb 25 eV nimmt die Reflektivität stärker ab.

Besonders hingewiesen sei in diesem Zusammenhang auf eine Anwendungsmöglichkeit des Graphits als Polarisator:

Wie Abb. 5.3 zeigt, liegt bei 13 eV ein ausgeprägtes Brewsterminimum bei relativ großem Einfallswinkel. Die Bedingung für das Auftreten eines Brewsterminimums mit  $R_p = 0$  (bei  $\varphi = \varphi_B$ ) erhält man aus Gleichung (2.6) oder (3.4) (für einachsige Kristalle mit der c-Achse senkrecht zur Oberfläche):

$$\hat{\epsilon}_{\parallel} = \frac{\hat{\epsilon}_{\parallel} - 1}{\hat{\epsilon}_{\perp} - 1} \cdot \tan^2 \varphi_B \quad (5.1)$$

Diese Bedingung - sie läßt sich auch für  $(\epsilon_{2\parallel}, \epsilon_{2\perp}) \neq (0,0)$  befriedigen - ist für Graphit bei 13 eV offensichtlich gut erfüllt. Das hat die praktische Konsequenz, daß Graphit in diesem Energiebereich besonders gut als Polarisator benutzt werden kann. Verglichen mit den sonst im VUV üblichen Polarisatoren (etwa 3-fache Goldspiegel mit einigen % Reflektivität) erhält man hier einen sehr hohen Polarisationsgrad bei gleichzeitig hoher Reflektivität.

## 5.2 Dielektrische Konstanten und abgeleitete Größen

Bei den in Abb. 5.4 dargestellten Spektren der dielektrischen Konstanten  $\epsilon_{1\parallel}, \epsilon_{2\parallel}$  bzw.  $\epsilon_{1\perp}, \epsilon_{2\perp}$  handelt es sich um Mittelwerte von Resultaten verschiedener Meßreihen: Die Absolutmessungen wurden mit den Formeln (3.6) und (3.7), die restlichen Messungen oberhalb 8 eV mit den Formeln (3.8) und (3.9) ausgewertet. Unterhalb 8 eV wurde die Messungen in ihren Absolutwerten an Daten von Greenaway u.a.<sup>14</sup> angepaßt. Denn hier müssen absolute Reflektivitäten benutzt werden, weil das Verfahren in diesem Bereich für Reflexionsverhältnisse zu unempfindlich ist. Es wurde daher mit den Formeln (3.6) und (3.7) ohne Berücksichtigung der s-Reflektivitäten ausgewertet.

Der Polarisationsgrad  $\alpha = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}$ , der ebenfalls aus den Reflektivitäten bestimmt wurde, ergab sich je nach Meßbedingungen zwischen 0,90 und 0,97. Aus der Schwinger'schen Theorie<sup>50</sup> der Synchrotronstrahlung berechnen sich für die jeweiligen Bedingungen etwas größere Werte für  $\alpha$ . Das ist möglicherweise durch die Justierung des experimentellen Aufbaus und die Betriebsbedingungen des Synchrotrons bedingt.

In Abb. 5.4 sind im Bereich zwischen 8 eV und 40 eV für jede der dielektrischen Größen die nach Abschnitt 3.3 berechneten Fehlergrenzen eingetragen. Dabei ist der Einfluß des Polarisationsgrades auf den Gesamtfehler nicht berücksichtigt. Diese Fehlergrenzen bedeuten nicht, daß die Spektren der dielektrischen Konstanten innerhalb dieser Grenzen einen beliebigen Verlauf zeigen können, sondern in diesen Spektren können nur solche Strukturen auftreten, die auch in den Reflexionsspektren enthalten sind. Unterhalb 8 eV werden keine Fehlergrenzen angegeben, da die Reflexionsspektren in diesem Bereich an Literaturwerte<sup>14</sup> angepaßt wurden. Aus der Übereinstimmung mit Resultaten von Greenaway u.a.<sup>14</sup> läßt sich aber schließen, daß die Ergebnisse auch hier relativ zuverlässig sind.

Die Kramers-Kronig-Analyse der 15<sup>o</sup>-S-Reflexionskurve aus Abb. 5.2 (vgl. Abschnitt 5.1) liefert die in Abb. 5.5 gezeigten dielektrischen Konstanten  $\epsilon_{1\perp}$ ,  $\epsilon_{2\perp}$ . Die dielektrischen Spektren für  $\underline{E} \perp \underline{c}$  von Abb. 5.4 und 5.5 zeigen Übereinstimmung in den Strukturen. Vielwinkelmethode und Kramers-Kronig-Analyse liefern hier im wesentlichen die gleichen Ergebnisse.

Die  $\epsilon_2$ -Spektren (Abb. 5.4) sind gekennzeichnet durch die beiden starken Maxima bei 4,5 eV und 14,8 eV für  $\underline{E} \perp \underline{c}$  und durch das schwache Maximum um 15 eV für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$ . Unterhalb von 7 eV ist  $\epsilon_{2\parallel}$  sehr klein; d.h. Graphit wird dort für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  fast transparent. Oberhalb von 22 eV ist  $\epsilon_{2\parallel}$  größer als  $\epsilon_{2\perp}$ .

Aus den dielektrischen Konstanten  $\hat{\epsilon}_{\perp}$ ,  $\hat{\epsilon}_{\parallel}$  wurden die Verlustfunktionen  $|\text{Im}\hat{\epsilon}_{\perp}^{-1}|$ ,  $|\text{Im}\hat{\epsilon}_{\parallel}^{-1}|$  und die effektive Zahl der bis zur Frequenz  $\omega$  an elektronischen Übergängen beteiligten Elektronen  $N_{\text{eff}\perp}$ ,  $N_{\text{eff}\parallel}$  berechnet (Abb. 5.6 und 5.7). Dazu dienen folgende Formeln:

$$\left. \begin{aligned} |\text{Im}\hat{\epsilon}_{\perp}^{-1}| &= \epsilon_{2\perp} \cdot (\epsilon_{1\perp}^2 + \epsilon_{2\perp}^2)^{-1} \\ |\text{Im}\hat{\epsilon}_{\parallel}^{-1}| &= \epsilon_{2\parallel} \cdot (\epsilon_{1\parallel}^2 - \epsilon_{2\parallel}^2)^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (5.2)$$

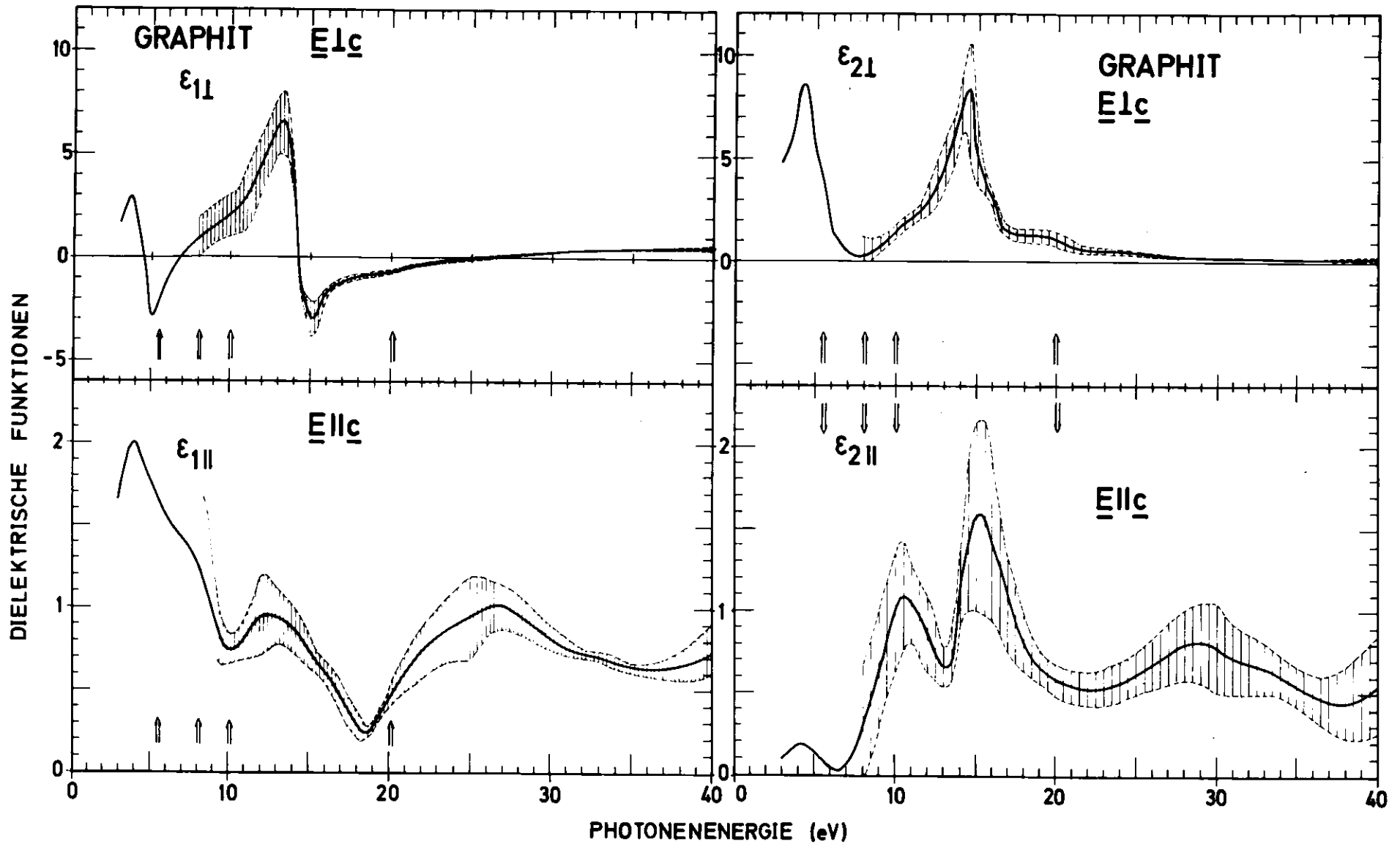


Abb. 5.4 Dielektrische Konstanten von Graphit für  $E \parallel c$  und  $E \perp c$ , berechnet mit der Vielwinkelmethode (dick ausgezogene Kurven). Die gestrichelten Kurven geben die oberen und unteren Grenzen der schraffierten Fehlerbereiche an. Die Anschlußstellen verschiedener Meßbereiche aneinander sind durch Pfeile markiert.



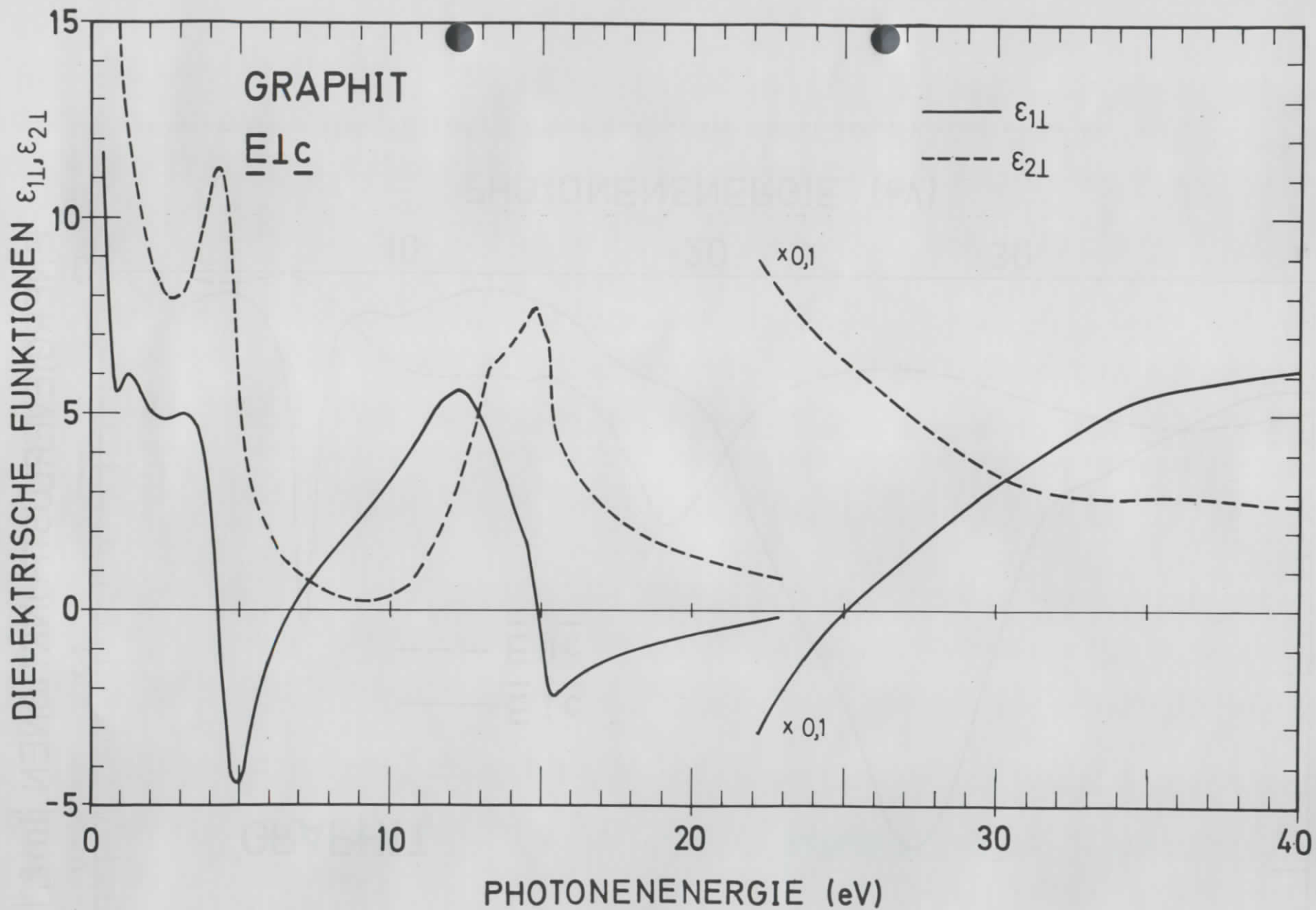


Abb. 5.5 Ordentliche dielektrische Konstanten von Graphit berechnet mittels Kramers-Kronig-Analyse aus dem 15<sup>o</sup>-Reflexionsspektrum der Abb. 5.2a

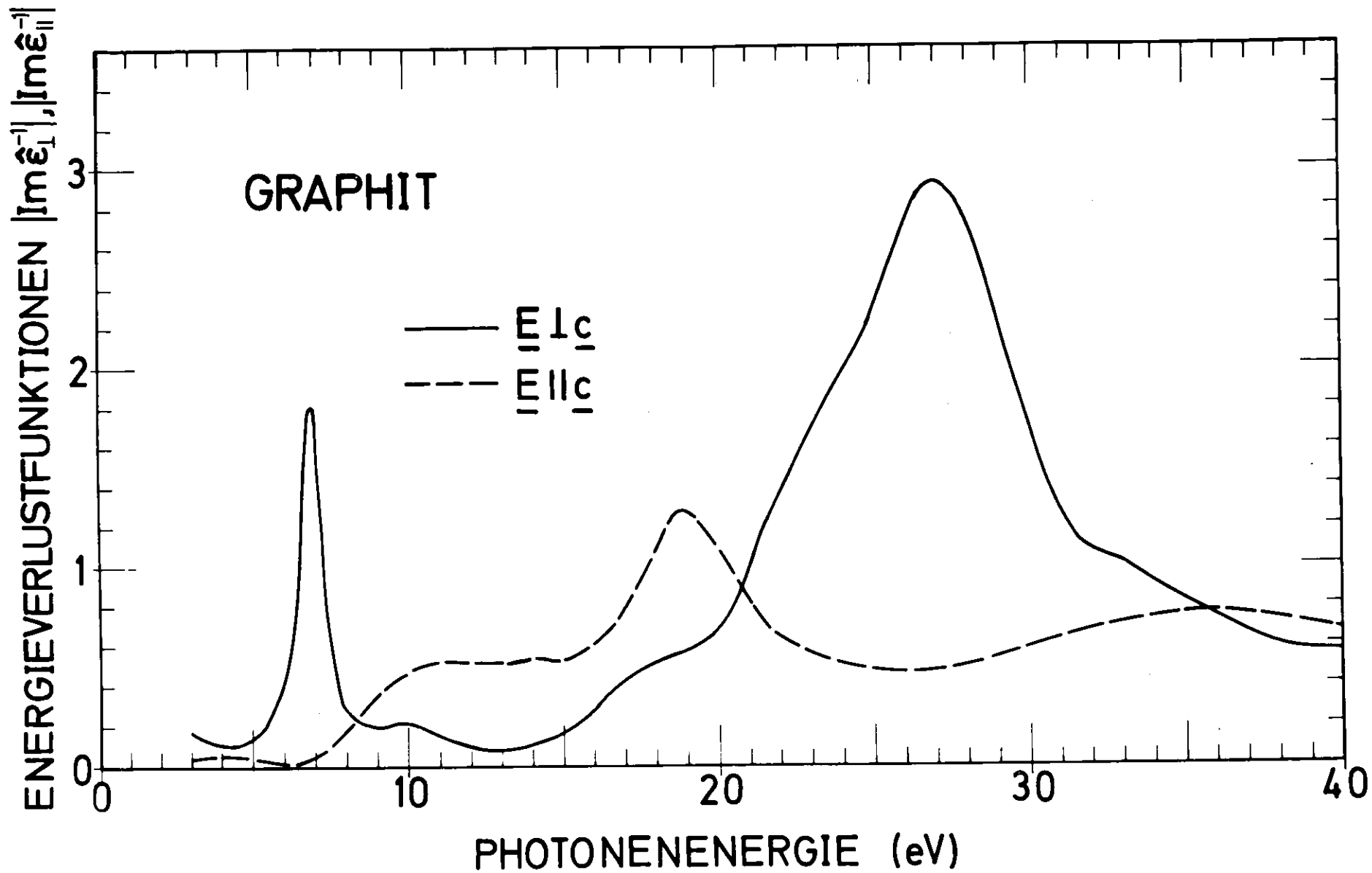


Abb. 5.6 Verlustfunktionen  $|\text{Im}\hat{\epsilon}_{\perp}^{-1}|$ ,  $|\text{Im}\hat{\epsilon}_{\parallel}^{-1}|$ , berechnet aus den dielektrischen Konstanten der Abb. 5.4

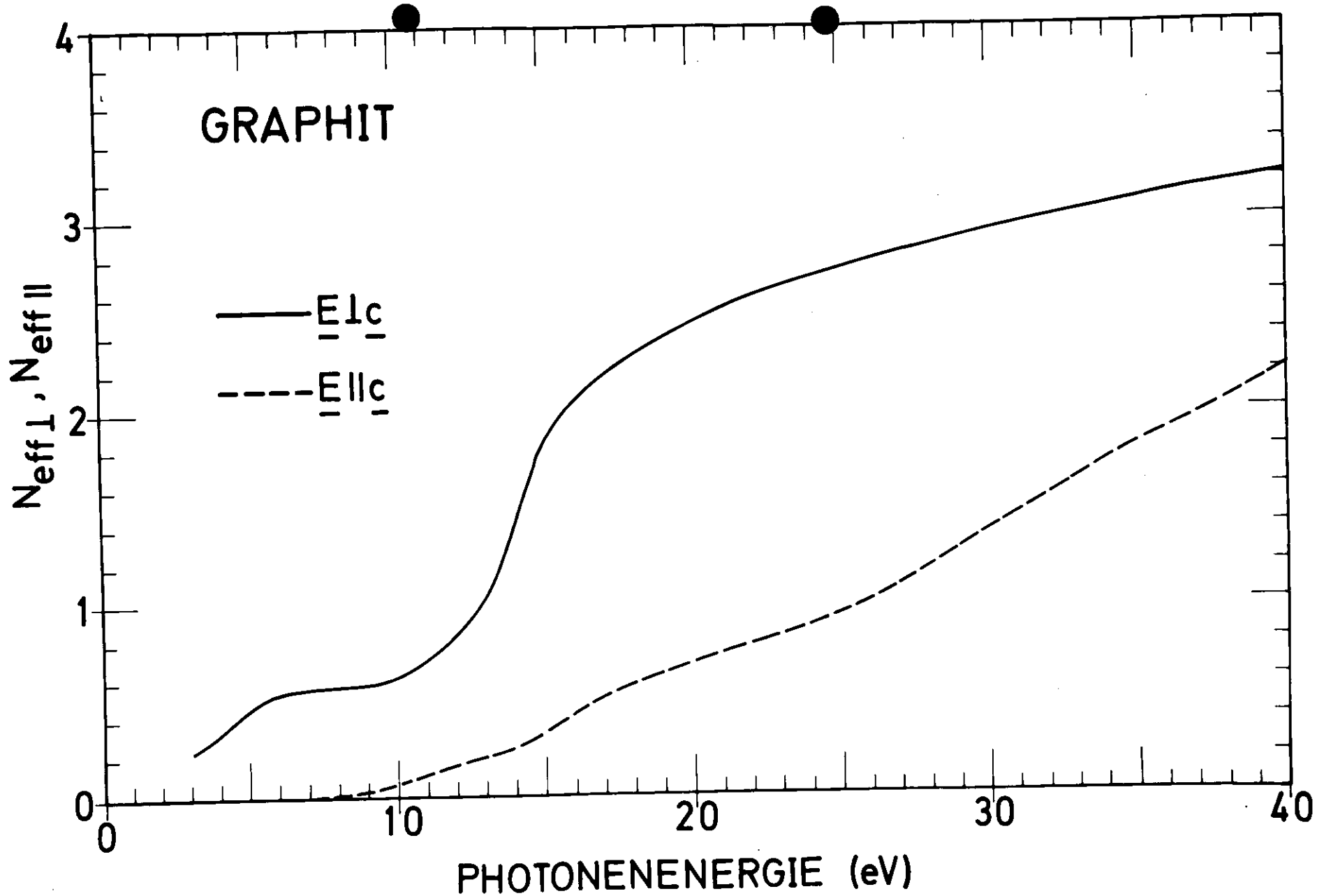


Abb. 5.7 Effektive Zahl der bis zur Photonenenergie  $E$  an elektronischen Übergängen beteiligten Elektronen, berechnet aus den Daten der Abb. 5.4. Die  $E \perp c$ -Kurve ist bei 3 eV an eigene Kramers-Kronig-Resultate angepaßt.

$$N_{\text{eff}||,\perp}(\omega) = \frac{m^{\dagger}}{2\pi^2 e^2 \rho} \int_0^{\omega} \epsilon_{2||,\perp}(\omega') \cdot \omega' \cdot d\omega' \quad (5.3)$$

- $m^{\dagger}$  = effektive Elektronenmasse  
 $e$  = Elementarladung  
 $\rho$  = Dichte der Atome im Kristall

Die Verlustfunktion zeigt für  $\underline{E} \perp \underline{c}$  bei 7 eV den  $\pi$ -Plasmaverlust und bei 27 eV den breiten größeren  $\sigma$ -Verlust, der hier zum erstenmal optisch in seiner ganzen Struktur bestimmt wurde. Nach der KKA liegt der  $\sigma$ -Verlust bei 28 eV. Diese Verluste machen sich in den Reflexionsspektren als Abfall der Reflektivität nach höheren Energien hin bemerkbar. Für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  liegt bei 19 eV ein kleinerer Verlust.

Der Verlauf von  $N_{\text{eff}}$  (Abb. 5.7) zeigt für  $\underline{E} \perp \underline{c}$  bei 5 eV eine Stufe gefolgt von einem Plateau bis 10 eV. Erst oberhalb dieser Energie steigt  $N_{\text{eff}\perp}$  weiter und nähert sich ab etwa 30 eV asymptotisch dem Wert 4. Bei 3 eV wurde die  $N_{\text{eff}\perp}$ -Kurve an eigene Kramers-Kronig-Resultate angepaßt. Die KKA liefert bei 40 eV für  $N_{\text{eff}\perp}$  einen Wert von 3,8. Für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  ist  $N_{\text{eff}}$  unterhalb 10 eV sehr klein. Bei 15 eV befindet sich eine schwache Stufe; sonst ist kaum Struktur vorhanden.  $N_{\text{eff}\parallel}$  steigt schwächer an als  $N_{\text{eff}\perp}$  und erreicht bei 40 eV erst einen Wert von 2,2. Daraus läßt sich schließen, daß für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  selbst bei 40 eV noch nicht alle Übergänge von den Valenz- zu den Leitungsbändern angeregt sind.

Tabelle 5.3 gibt einen Überblick über die in den Reflexions-,  $\epsilon_2$ - und Verlustspektren gefundenen Strukturen.

Tabelle 5.3 Übersicht über gefundene Strukturen <sup>+)</sup>

- a) in den Reflexions-,
- b) im  $\epsilon_{2\perp}$ -,
- c) im  $\epsilon_{2\parallel}$ -,
- d) im  $|\text{Im}\hat{\epsilon}_{\perp}^{-1}|$  und
- e) im  $|\text{Im}\hat{\epsilon}_{\parallel}^{-1}|$ -spektrum

a)

Struktur	$\hbar\omega$ (eV)	$R_s$
Min	3	0,33
Max	5	0,53
Sch	6	
Min	8	0,01
Sch	13	
Max	15,4	0,50
Sch	17	
Sch	20	

b)

Struktur	KKA		VWM	
	$\hbar\omega$ (eV)	$\epsilon_{2\perp}$	$\hbar\omega$ (eV)	$\epsilon_{2\perp}$
Max	4,4	11,4	4,5	8,6
Sch	5,5		5,5	
Sch	7,2		7	
Min	9,2	0,3	8	0,2
Sch	12,2		11	
Max	14,8	7,7	14,8	8,4
(Sch)	16		16	
Sch	19		20	

c)

Struktur	VWM	
	$\hbar\omega$ (eV)	$\epsilon_{2\parallel}$
(Max)	4	0,2
Max	10,5	1,1
Min	13	0,7
Max	15	1,6
Min	20	0,5
Max	29	0,8

d)

Struktur	KKA		VWM	
	$\hbar\omega$ (eV)	$ \text{Im}\hat{\epsilon}_{\perp}^{-1} $	$\hbar\omega$ (eV)	$ \text{Im}\hat{\epsilon}_{\perp}^{-1} $
Max	7	1,0	7	2,0
Sch	-	-	10	0,2
Min	10	0	13	0,1
Sch	18		22	
Max	28	1,9	27	2,9

e)

Struktur	VWM	
	$\hbar\omega$ (eV)	$ \text{Im}\hat{\epsilon}_{\parallel}^{-1} $
-	3-7	<0,1
(Min)	7	
Sch	11	0,5
Max	19	1,2
Min	26	0,5
Max	36	0,8

- +) Sch = Schulter  
 Min = Minimum  
 Max = Maximum  
 ( ) = schwache Strukturen  
 KKA = Ergebnisse der Kramers-Kronig-Analyse  
 VWM = Ergebnisse der Vielwinkelmethode

## 6. Vergleich mit früheren Messungen und Resultaten

Tabelle 6.1 gibt einen Überblick über die wichtigsten bisher durchgeführten Messungen zur Bestimmung der dielektrischen Konstanten von Graphit. Bei den dort angegebenen optischen Messungen werden zunächst Reflektivitäten bestimmt, aus denen mit unterschiedlichen Methoden die dielektrischen Konstanten und daraus wieder die Verlustfunktionen berechnet werden. Carter u.a.<sup>51</sup> und Taft und Philipp<sup>15</sup> benutzten bei ihren Reflexionsmessungen unpolarisiertes Licht. Von Greenaway u.a.<sup>14</sup> und in dieser Arbeit wurde polarisiertes Licht verwandt.

Die Messungen der charakteristischen Elektronen-Energieverluste (CEV-Messungen) von Zeppenfeld<sup>16,17</sup> liefern bis auf geringe experimentell bedingte Korrekturen direkt  $|\text{Im}\hat{\epsilon}^{-1}|$  als Meßgröße. Über Kramers-Kronig-Beziehungen lassen sich daraus als abgeleitete Größen die dielektrischen Konstanten und damit auch die Reflektivität berechnen. Die Abtrennung von Mehrfachverlusten sowie die Bestimmung der Absolutwerte von  $|\text{Im}\hat{\epsilon}^{-1}|$  bereitet jedoch Schwierigkeiten. Hiermit lassen sich die voneinander abweichenden Ergebnisse erklären, die Zeppenfeld<sup>17</sup> und Tosatti und Bassani<sup>5</sup> aus denselben experimentellen Daten (Zeppenfeld<sup>16,17</sup>) herleiten. (Vgl. in Abb. 6.2 die Spektren von Zeppenfeld (Z) mit denen von Tasatti und Bassani (TB).)

In den Abb. 6.1, 6.2, 6.3 werden die Ergebnisse dieser Arbeit (siehe Abschnitt 5) mit denen früherer Messungen verglichen. Abbildung 6.1 zeigt die Reflexionsspektren, Abb. 6.2 die dielektrischen Funktionen  $\epsilon_{2\parallel}$ ,  $\epsilon_{2\perp}$  und Abb. 6.3 die Verlustfunktionen  $|\text{Im}\hat{\epsilon}_{\parallel}^{-1}|$ ,  $|\text{Im}\hat{\epsilon}_{\perp}^{-1}|$ .

### 6.1 Vergleich von $\epsilon_{2\perp}$ , $\epsilon_{2\parallel}$

Alle Spektren für  $\underline{E} \perp \underline{c}$  (siehe Abb. 6.2) stimmen in den groben Strukturen überein. Sie zeigen die Hauptmaxima bei 5 eV und 15 eV. In den Absolutwerten treten aller-

AUTOREN	METHODE	ENERGIEBEREICH (eV)	RESULTATE
		0 10 20 30 40	
Carter, Huebner, Hamm und Birkhoff (a)	2-Winkel-optisch, methode	4-12 eV	$\hat{\epsilon}_1$
Taft und Philipp (b)	optisch, KKA	0,1-26 eV	$\hat{\epsilon}_1$
Greenaway, Harbeke, Bassani und Tosatti (c)	Vielwinkel-optisch, methode	2-5 eV	$\hat{\epsilon}_1, \hat{\epsilon}_{  }$
Zeppenfeld (d) [Tosatti u. Bassani (e)]	CEV, KKA	1-42 eV	$\hat{\epsilon}_1, \hat{\epsilon}_{  }$
diese Arbeit	optisch, $\left\{ \begin{array}{l} \text{KKA} \\ \text{Vielwinkel-} \\ \text{methode} \end{array} \right.$	3-40 eV	$\hat{\epsilon}_1$
			$\hat{\epsilon}_1, \hat{\epsilon}_{  }$

(a) Phys.Rev. 137, A639 (1965)

(b) Phys.Rev. 138, A197 (1965)

(c) Rhys.Rev. 178, 1340 (1969)

(d) Z. Physik 211, 391 (1968) und

Dissertation, Universität Hamburg 1969

(e) Nuovo Cimento 65B, 161 (1970)

(Analyse der Daten von Zeppenfeld)

CEV: Messungen der charakteristischen  
Elektronenenergieverluste

KKA: Kramers-Kronig-Analyse

Tabelle 6.1 Wichtige Messungen zur Bestimmung der dielektrischen Konstanten von Graphit

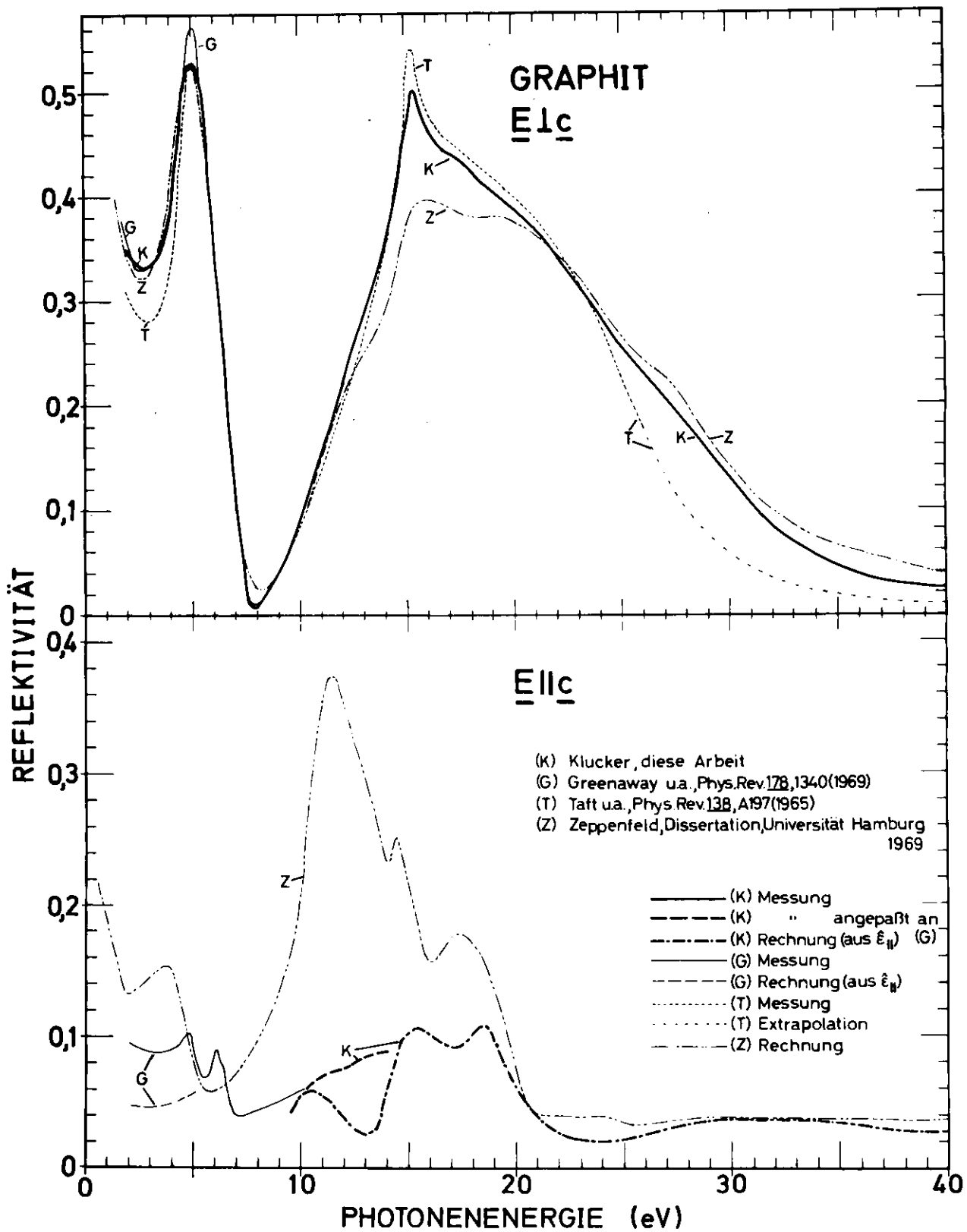


Abb. 6.1 Vergleich von gemessenen und berechneten Reflektivitäten verschiedener Autoren für  $E \perp c$  (obere Bildhälfte) und  $E \parallel c$  (untere Hälfte)



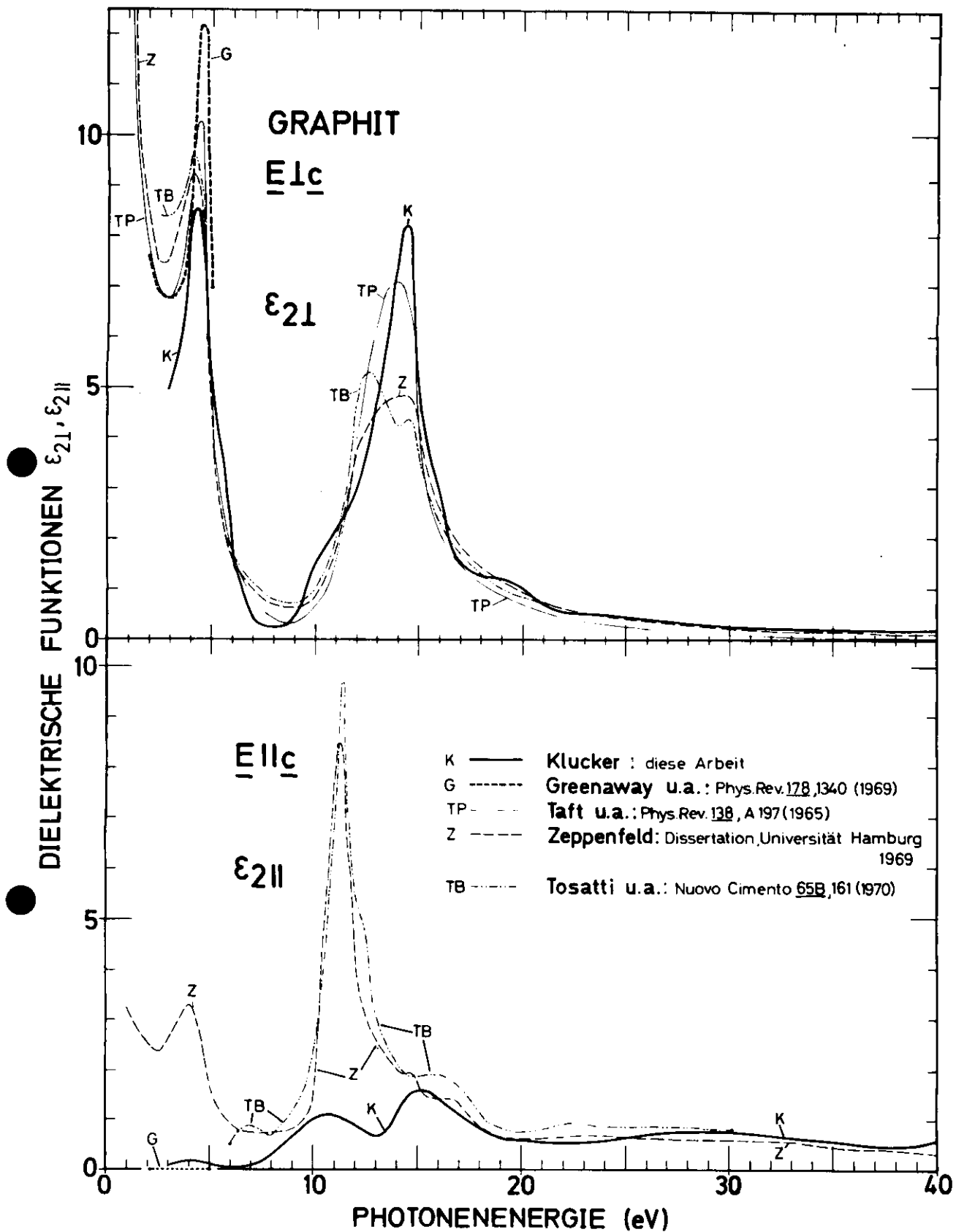


Abb. 6.2 Imaginärteil  $\epsilon_2$  der ordentlichen (obere Bildhälfte) und der außerordentlichen dielektrischen Konstanten (untere Bildhälfte)  
 Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit früheren Resultaten

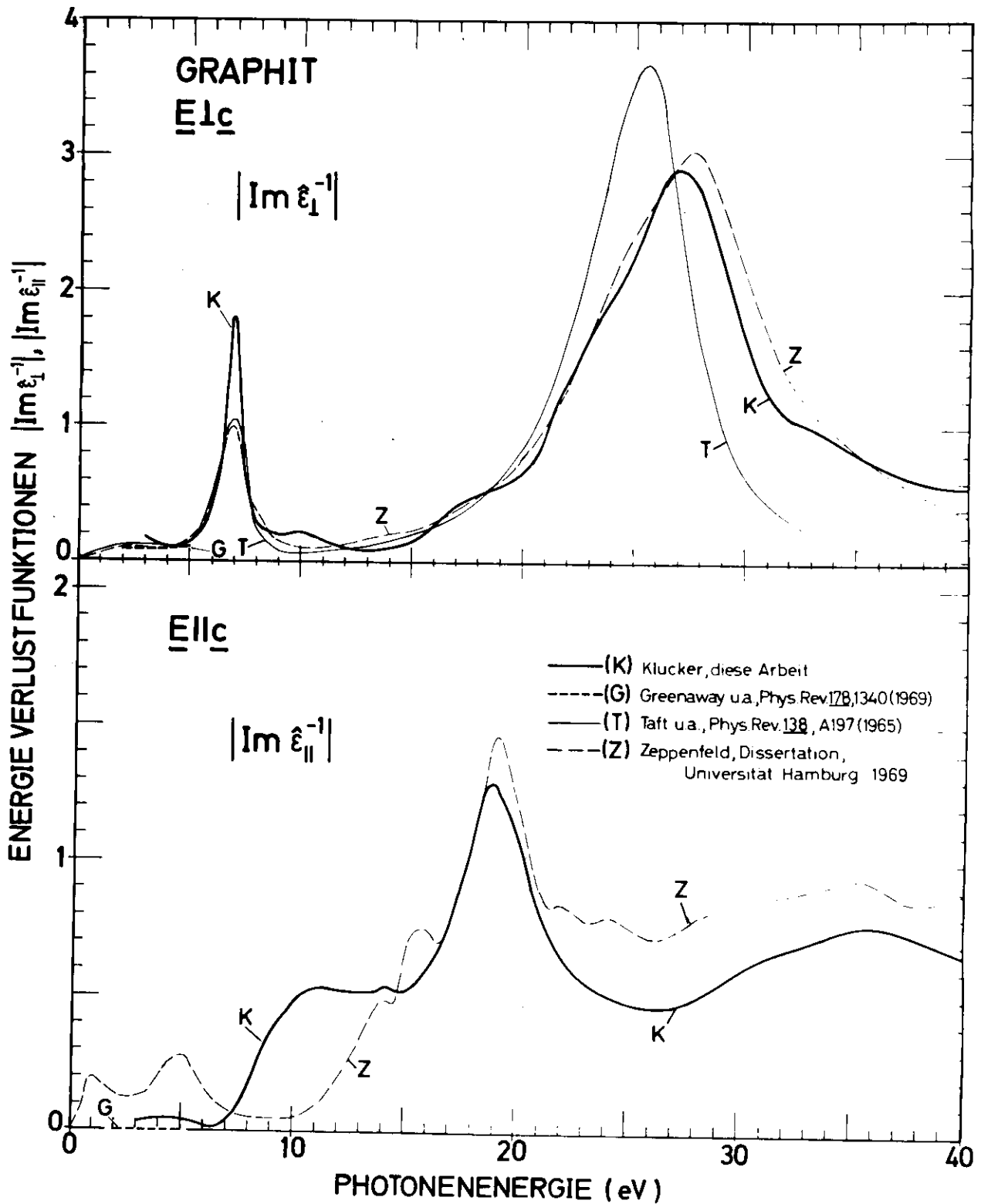


Abb. 6.3 Verlustfunktionen  $|\text{Im} \hat{\epsilon}^{-1}|$  für  $E \perp c$  (obere Bildhälfte) und  $E \parallel c$  (untere Hälfte). Vergleich mit früheren Ergebnissen

dings Abweichungen auf. Bei 10 eV und 19 eV zeigen die vorliegenden Ergebnisse deutliche Strukturen, die in früheren Arbeiten nicht gefunden wurden (Abb. 6.2 oben, (K)).

Oberhalb 15 eV besteht für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  Übereinstimmung mit Zeppenfelds Resultaten<sup>17</sup>. Auch bei 15 eV, wo die Vielwinkelmethode für Graphit - wegen der dort für diese Substanz geltenden dielektrischen Parameter - relativ unempfindlich ist (vgl. Fehlerbereich in Abb. 5.4), liefert diese Methode sowohl für die ordentlichen als auch für die außerordentlichen dielektrischen Konstanten fast die gleichen Ergebnisse wie die CEV-Messungen.

Unterhalb 15 eV treten jedoch Diskrepanzen auf: Die Einsattelung des 15 eV-Maximums für  $\epsilon_{2\perp}$ , die Tosatti und Bassani aus Zeppenfelds Daten berechnen, stammt vom nicht abgetrennten doppelten 7 eV-Verlust. Das von Zeppenfeld und von Tosatti und Bassani berechnete dominante Maximum des  $\epsilon_{2\parallel}$ -Spektrums bei 11,4 eV konnte nicht gefunden werden. Auch bei großzügiger Fehlerabschätzung liegt es weit außerhalb der Fehlergrenzen. Wegen dieser Diskrepanz wurden Messungen an natürlichem Graphit (Proben C,D,E) im Bereich um 11,4 eV durchgeführt. Auch die daraus berechneten Ergebnisse zeigen keine Andeutung eines Maximums für  $\epsilon_{2\parallel}$ , sie stimmen mit den in Abb. 5.4 gezeigten bis auf 20 % überein. Außer der Diskrepanz bei 11,4 eV können auch die großen Unterschiede unterhalb 6 eV für  $\epsilon_{2\parallel}$  nicht erklärt werden.

Unterhalb 5 eV besteht jedoch gute Übereinstimmung sowohl für ordentliche als auch außerordentliche dielektrische Konstanten mit Ergebnissen von Greenaway u.a.<sup>13</sup>. Speziell  $\epsilon_{2\parallel}$  ist dort sehr klein. Geringe Abweichungen können dadurch erklärt werden, daß Greenaway u.a. ihre Reflektivitäten in Präzisionsmessungen absolut bestimmt haben und ein etwas anderes Auswerteverfahren (keine Gewichtungsfaktoren) benutzen.

## 6.2 Vergleich der Reflexionsspektren

$E \perp c$

Für  $E \perp c$  stimmen die gemessenen Reflektivitäten (Abb. 6.1 oben, (G,K,T)) gut überein. Die Extrapolation, die Taft und Philipp<sup>15</sup> oberhalb 26 eV für ihre Reflexionsdaten zur Durchführung der KKA benutzen, weicht von den Ergebnissen dieser Arbeit ab. Optisch läßt sich die Reflektivität (als direkte Meßgröße) genauer bestimmen als aus CEV-Messungen berechnen. Dennoch stimmen für  $E \perp c$  die aus Zeppenfelds Resultaten berechneten  $15^\circ$ -s-Reflektivitäten (Abb. 6.1 oben (Z)) erstaunlich gut mit den Meßwerten dieser Arbeit überein. Bei 15 eV zeigt das direkt gemessene Spektrum allerdings schärfere Strukturen.

$E \parallel c$

Die Reflektivität für  $E \parallel c$  läßt sich direkt nur an Proben mit der c-Achse parallel zur Oberfläche messen. Solche Proben lassen sich bei Graphit nicht durch Spalten, sondern nur durch Polieren, Ätzen und ähnliche Verfahren herstellen. Abbildung 6.1 (unten) zeigt deshalb hauptsächlich Reflexionsspektren, die aus dielektrischen Konstanten berechnet sind.

Zunächst werden für  $E \parallel c$  die berechneten Reflexionsspektren der vorliegenden Arbeit mit denen von Zeppenfeld verglichen (Abb. 6.1 unten, (K) und (Z)). Oberhalb 19 eV besteht im wesentlichen Übereinstimmung. Unterhalb 19 eV treten jedoch starke Unterschiede auf: So liefern die Ergebnisse dieser Arbeit nicht das breite Reflexionsmaximum bei 11,4 eV, das Zeppenfeld aus seinen Daten berechnet.

Auch zusätzliche an der Probe B mit  $E \parallel c$  durchgeführte Reflexionsmessungen zeigen im Bereich um 11,4 eV nicht die Struktur, wie sie nach Zeppenfelds Daten dort zu erwarten wäre. Die Abweichungen zwischen den eigenen Meßwerten und den berechneten Reflektivitäten (Abb. 6.1 unten, (K)) können durch die Oberflächenbeschaffenheit

der Probe B verursacht sein. Ein Teil der senkrecht zur Oberfläche stehenden Basalebene ist vermutlich umgeklappt, so daß das gemessene Spektrum sowohl Reflektivitätsbeiträge für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  als auch für  $\underline{E} \perp \underline{c}$  enthält.

Unterhalb von 10 eV findet Zeppenfeld nicht die Strukturen, wie sie Greenaway u.a. z.B. bei 5 eV und bei 6 eV messen.

### 6.3 Vergleich der Verlustfunktionen

$\underline{E} \perp \underline{c}$ :

Alle Messungen zeigen in der Verlustfunktion  $|\text{Im}\hat{\epsilon}_{\perp}^{-1}|$  (Abb. 6.3 oben) den  $\pi$ -Plasmaverlust bei 7 eV und den  $\sigma$ -Verlust oberhalb 25 eV. In der vorliegenden Arbeit wird der  $\sigma$ -Verlust bei 27 eV gefunden, von Zeppenfeld bei 27,5 eV und von Taft und Philipp bei 25 eV. Verglichen mit den Meßergebnissen dieser Arbeit benutzen Taft und Philipp bei der KKA ihrer Reflexionsspektren eine Extrapolation, die oberhalb 26 eV zu schnell gegen Null geht (Abb. 6.1 oben). Dadurch ist bei ihnen die  $\sigma$ -Plasmaresonanz um etwa 2 - 3 eV zu niedrigeren Energien hin verschoben. Dagegen sei hervorgehoben, daß die energetische Lage und die Form des hier gefundenen  $\sigma$ -Verlustes in guter Übereinstimmung mit den Meßwerten von Zeppenfeld sind.

$\underline{E} \parallel \underline{c}$

Oberhalb 15 eV besteht für  $|\text{Im}\hat{\epsilon}_{\parallel}^{-1}|$  gute Übereinstimmung der vorliegenden Ergebnisse mit den Meßwerten von Zeppenfeld (Abb. 6.3 unten). Speziell die Maxima bei 19 eV und etwa 35 eV und das Minimum bei 26 eV sind auch in Zeppenfelds Spektrum enthalten. In diesem Bereich liefert die Vielwinkelmethode offensichtlich zuverlässige Ergebnisse.

Unterhalb 15 eV treten jedoch - wie auch schon bei  $\epsilon_{2||}$  - größere Abweichungen auf. Wenn für die CEV-Messungen ein ähnlich großer Fehler angenommen wird wie für die Ergebnisse dieser Arbeit, könnte diese Diskrepanz vielleicht behoben werden.

Im Energiebereich 3 - 5 eV stimmen die Ergebnisse dieser Arbeit mit denen von Greenaway u.a. überein.

# INTERBANDÜBERGÄNGE FÜR GRAPHIT

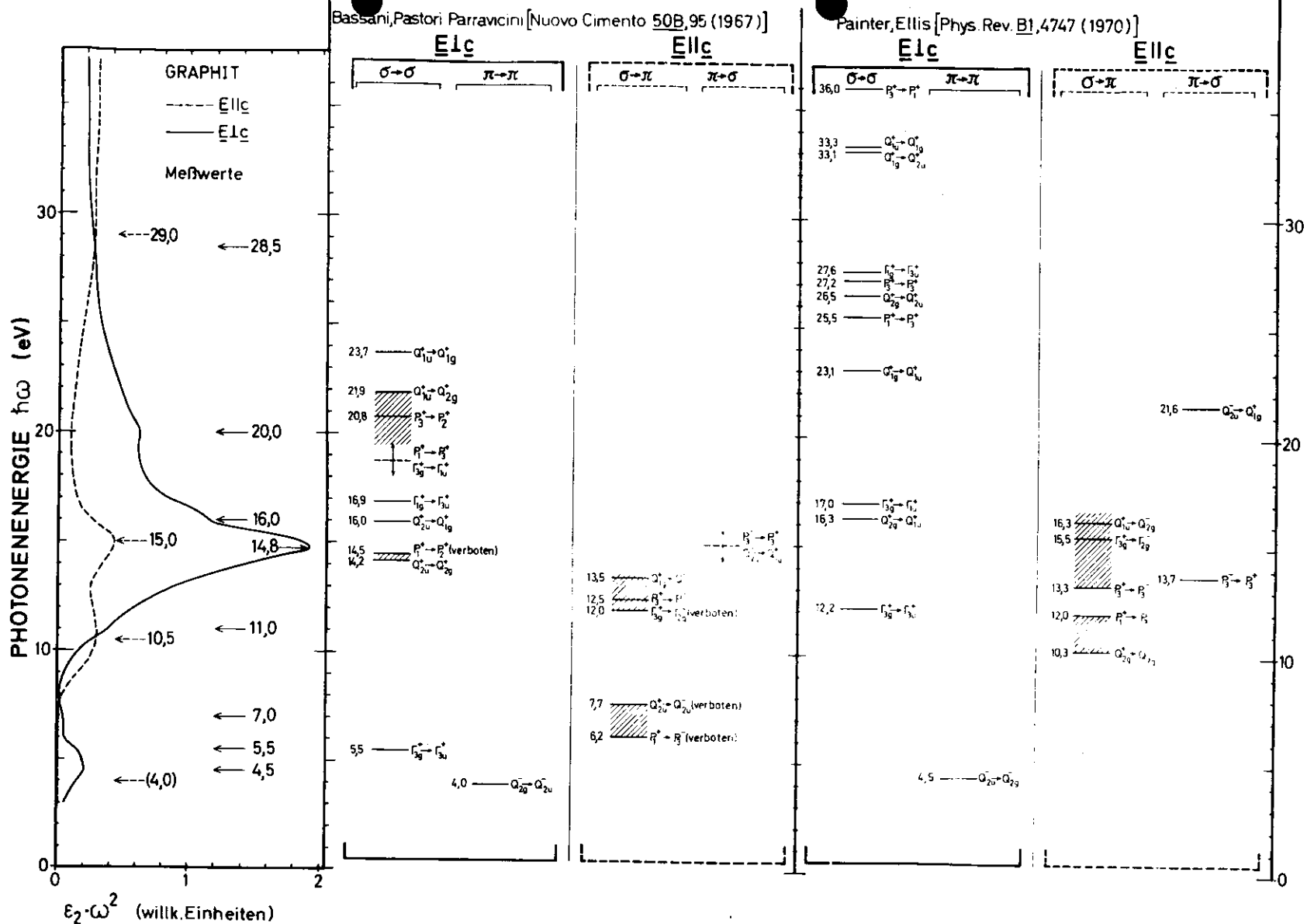


Tabelle 7.2 Gegenüberstellung der Strukturen in den experimentell bestimmten  $\epsilon_2$ -Spektren und der energetischen Lagen von Interbandübergängen bei Graphit nach Bandmodellen von Bassani u.a. und Painter u.a. (Dargestellt ist im linken Teil der Tabelle der Grobverlauf von  $\epsilon_2 \cdot \omega^2$ . Diese Größe hängt eng mit der Zustandsdichte zusammen.)

7. Diskussion

7.1 Vorüberlegungen

Graphit besitzt eine ausgeprägte Schichtstruktur (Punktgruppe  $D_{6h}^{52}$ ), bei der zwischen den Schichten nur geringe Kräfte (van-der-Waals-Bindungen) wirken. Die einzelnen Schichten sind wabenförmig aus Kohlenstoff-6er-Ringen aufgebaut (Abb. 7.1).  $A_1, A_2, A_3, A_4$  sind dabei die Atome der Einheitszelle. Abbildung 7.2 zeigt die zugehörige Brillouin-Zone<sup>6, 8, 11</sup>.

Da Graphit große dielektrische Konstanten besitzt, wird erwartet, daß die Einelektronennäherung<sup>53, 54</sup> gute Ergebnisse bei der Berechnung der elektronischen Bandstruktur liefert. Es besteht demnach die Hoffnung, alle elektronischen Übergänge im Bändermodell beschreiben zu können.

In der Nähe der kritischen Punkte (das sind die hochsymmetrischen Punkte der Brillouin-Zone, in denen die Bänder parallel laufen) ändert sich die Zustandsdichte stark (van Hove-Singularitäten<sup>1</sup>). Sie nimmt dort teilweise sehr große Werte an. Der Energieabstand von Leitungsband zu Valenzband  $E_c - E_v$  läßt sich in der Umgebung dieser Punkte quadratisch (als Funktion des Wellenvektors  $\underline{k}$ ) approximieren:

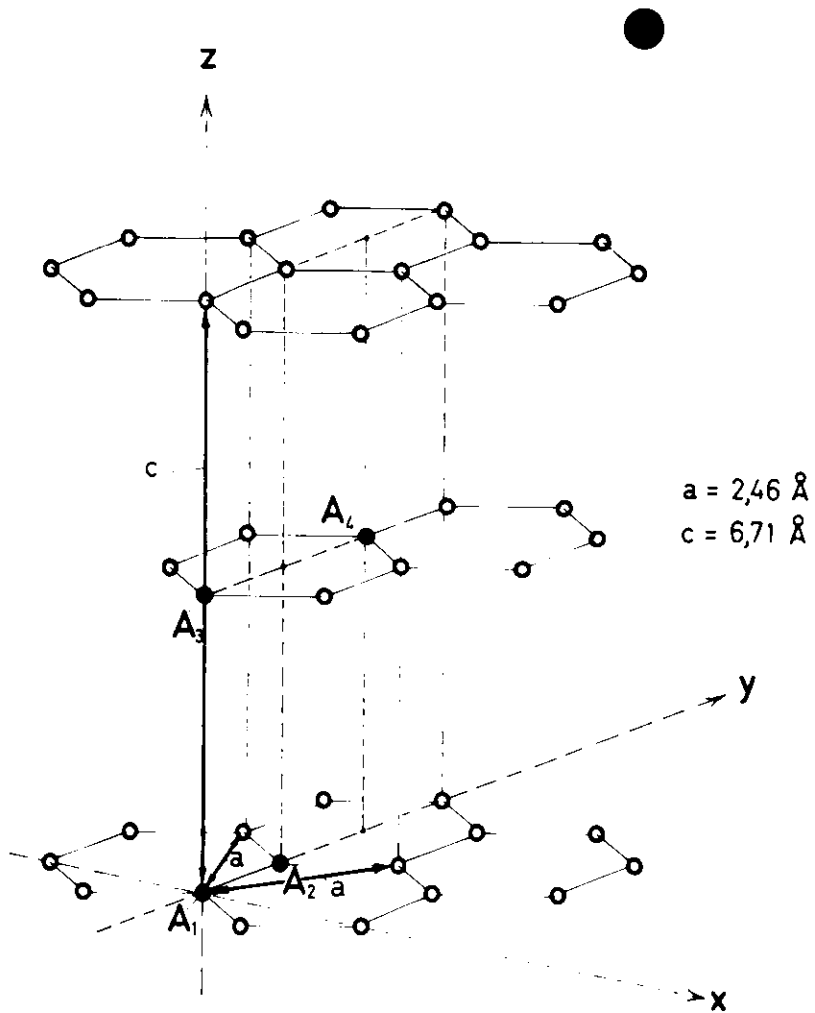
$$E_c - E_v = E_0 + \sum_i a_i (k_i - k_{oi})^2 \quad (7.1)$$

Je nach den Vorzeichen der  $a_i$  ergibt sich für  $J_{vc}$  dort die in Abb. 7.3 gezeigte Energieabhängigkeit<sup>2, 4</sup>.

Neben den in der Einleitung erwähnten polarisationsabhängigen Auswahlregeln<sup>8</sup>

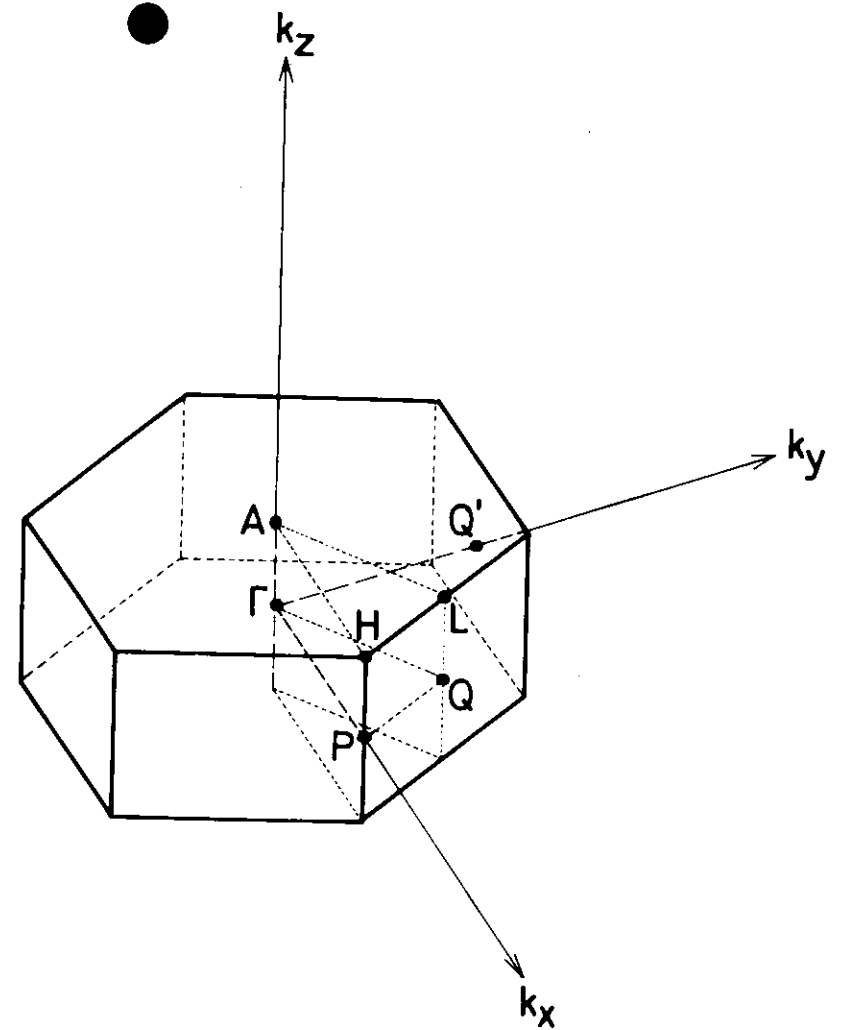
	$\sigma \rightarrow \sigma$	$\sigma \rightarrow \pi$
	$\pi \rightarrow \pi$	$\pi \rightarrow \sigma$
$\underline{E} \parallel \underline{c}$	verboten	erlaubt
$\underline{E} \perp \underline{c}$	erlaubt	verboten





### KRISTALLSTRUKTUR VON GRAPHIT

Abb. 7.1 Kristallstruktur von Graphit nach Ref.<sup>6</sup>



### BRILLOUINZONE VON GRAPHIT

Abb. 7.2 Brillouinzone von Graphit nach Ref.<sup>6,8,11</sup>

ÜBERGÄNGE FÜR 2-DIMENSIONALES GRAPHIT(a)

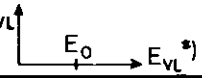





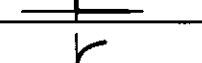
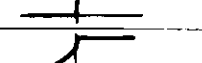
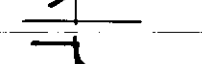
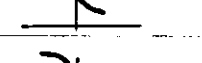
AUSGANGSZUSTAND	ERLAUBTE ENDEZUSTÄNDE		
	E  c	E⊥c	
Γ	Γ <sub>1g</sub> <sup>+</sup>	Γ <sub>2u</sub> <sup>-</sup>	Γ <sub>3u</sub> <sup>+</sup>
	Γ <sub>2g</sub> <sup>+</sup>	Γ <sub>1u</sub> <sup>-</sup>	Γ <sub>3u</sub> <sup>+</sup>
	Γ <sub>3g</sub> <sup>+</sup>	Γ <sub>3u</sub> <sup>-</sup>	Γ <sub>1u</sub> <sup>+</sup> , Γ <sub>2u</sub> <sup>+</sup> , Γ <sub>3u</sub> <sup>+</sup>
	Γ <sub>1g</sub> <sup>-</sup>	Γ <sub>2u</sub> <sup>+</sup>	Γ <sub>3u</sub> <sup>-</sup>
	Γ <sub>2g</sub> <sup>-</sup>	Γ <sub>1u</sub> <sup>+</sup>	Γ <sub>3u</sub> <sup>-</sup>
	Γ <sub>3g</sub> <sup>-</sup>	Γ <sub>3u</sub> <sup>+</sup>	Γ <sub>1u</sub> <sup>-</sup> , Γ <sub>2u</sub> <sup>-</sup> , Γ <sub>3u</sub> <sup>-</sup>
Q	Q <sub>1g</sub> <sup>+</sup>	Q <sub>2u</sub> <sup>-</sup>	Q <sub>1u</sub> <sup>+</sup> , Q <sub>2u</sub> <sup>+</sup>
	Q <sub>2g</sub> <sup>+</sup>	Q <sub>1u</sub> <sup>-</sup>	Q <sub>1u</sub> <sup>+</sup> , Q <sub>2u</sub> <sup>+</sup>
	Q <sub>1g</sub> <sup>-</sup>	Q <sub>2u</sub> <sup>+</sup>	Q <sub>1u</sub> <sup>-</sup> , Q <sub>2u</sub> <sup>-</sup>
	Q <sub>2g</sub> <sup>-</sup>	Q <sub>1u</sub> <sup>+</sup>	Q <sub>1u</sub> <sup>-</sup> , Q <sub>2u</sub> <sup>-</sup>
P	P <sub>1</sub> <sup>+</sup>	P <sub>2</sub> <sup>-</sup>	P <sub>3</sub> <sup>+</sup>
	P <sub>2</sub> <sup>+</sup>	P <sub>1</sub> <sup>-</sup>	P <sub>3</sub> <sup>+</sup>
	P <sub>3</sub> <sup>+</sup>	P <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P <sub>1</sub> <sup>+</sup> , P <sub>2</sub> <sup>+</sup> , P <sub>3</sub> <sup>+</sup>
	P <sub>1</sub> <sup>-</sup>	P <sub>2</sub> <sup>+</sup>	P <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	P <sub>2</sub> <sup>-</sup>	P <sub>1</sub> <sup>+</sup>	P <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	P <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P <sub>3</sub> <sup>+</sup>	P <sub>1</sub> <sup>-</sup> , P <sub>2</sub> <sup>-</sup> , P <sub>3</sub> <sup>-</sup>

g und u sind gegenseitig vertauschbar

(a) Bassani, Pastori Parravicini, Nuovo Cimento 50B, 95(1967)

Tabelle 7.1 Erlaubte Übergänge bei Graphit (nach Bassani und Pastori Parravicini)

ZUSTANDSDICHTE  $J_{VL}$  AN KRITISCHEN PUNKTEN DER BRILLOUINZONE (a,b)

	Vorzeichen der $a_i$ *)	$J_{VL}$ 	Name der Singularität nach (b)
1-dimensionale Bandstruktur	+		$P_0$
	-		$P_1$
2-dimensionale Bandstruktur	+ +		$D_0$
	+ -		$D_1$
	- -		$D_2$
3-dimensionale Bandstruktur	+ + +		$M_0$
	+ + -		$M_1$
	+ - -		$M_2$
	- - -		$M_3$

\*) Die Energiedifferenz  $E_{VL} = E_L - E_V$  zwischen Leitungsband L und Valenzband V wird quadratisch approximiert.

$a_i$  sind die Entwicklungskoeffizienten:  $E_{VL}(k) = E_0 + \sum_i a_i (k_i - k_{0i})^2$

(a) Harbeke, phys.stat.sol. 27, 9 (1968)

(b) Nakao, J.Phys.Soc.Japan 25, 1343(1968)

Abb. 7.3 Zustandsdichteverläufe an kritischen Punkten der Brillouinzone (van Hove-Singularitäten) nach Ref. 2, 4

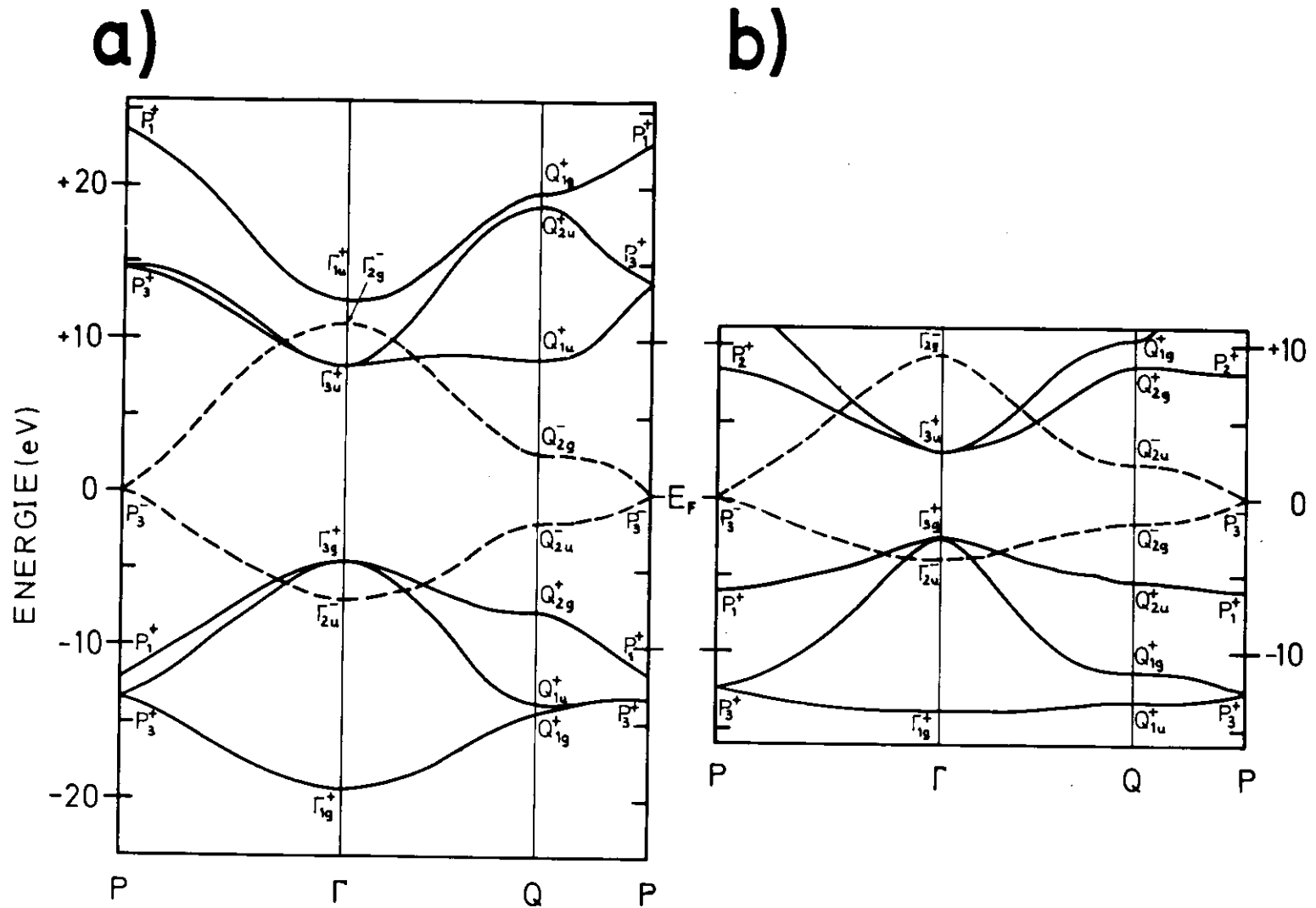
gilt allgemein für Übergänge zwischen Elektronenzuständen, die bezüglich Inversion gerade (g) bzw. ungerade (u) Parität besitzen:

$g \rightarrow u$	}	erlaubt
$u \rightarrow g$		
$g \rightarrow g$	}	verboten
$u \rightarrow u$		

Tabelle 7.1 gibt eine Zusammenstellung der (gemäß Ref.<sup>8</sup>) an den Punkten  $\Gamma, Q, P$  erlaubten Übergänge. Die den Punktnamen beigefügten Indizes sind Symmetriebezeichnungen der Elektronenzustände. ( $\sigma$ - bzw.  $\pi$ -Zustände werden durch '+' bzw. '-' bezeichnet. u und g sind gegenseitig vertauschbar.)

Wegen der schwachen Bindungskräfte zwischen den Graphitschichten gehen die Bandberechnungen von der 2-dimensionalen Näherung aus. Beim Übergang zum 3-dimensionalen Fall spalten die im 2-dimensionalen entarteten Bänder um maximal 1 eV auf (Greenaway u.a.<sup>14</sup>, Feuerbacher und Fitton<sup>55</sup>). Das sind relativ kleine Effekte, die sich hauptsächlich auf die  $\pi$ -Bänder auswirken. Abbildung 7.4 stellt 2 neuere, in einigen Punkten voneinander abweichende Bandberechnungen für 2-dimensionales Graphit gegenüber (a: Painter und Ellis<sup>11</sup>; b: Bassani und Pastori Parravicini<sup>8</sup>). Die  $\sigma$ -Bänder sind als durchgezogene und die  $\pi$ -Bänder als gestrichelte Linien dargestellt.

Bassani und Pastori Parravicini<sup>8</sup> benutzen für ihre Berechnung die Einelektronen-Näherung, bei der die Elektronen als nahezu frei betrachtet werden (NFE, nearly free electron, 'tightbinding model'<sup>53,54</sup>). Dabei ergeben sich die  $\sigma$ -Bänder unabhängig von den  $\pi$ -Bändern. Die gegenseitige Fixierung dieser Bänder ist dabei nur durch das Experiment möglich.



ENERGIEBÄNDER VON 2-DIMENSIONALEM GRAPHIT

a) PAINTER und ELLIS

b) BASSANI und PASTORI PARRAVICINI

Abb. 7.4 Vergleich der Bandbezeichnungen von a) Painter und Ellis und b) Bassani und Pastori Parravicini

Painter und Ellis<sup>11</sup> umgehen diese Schwierigkeit, indem sie in ihrer ab initio-Rechnung die LCAO-Methode (linear-combination of atomic-orbitals method) benutzen. Dabei sind die  $\sigma$ - gegen die  $\pi$ -Bänder in ihrer energetischen Lage fixiert.

Beiden Strukturen gemeinsam ist, daß das  $\pi$ -Valenz- mit dem  $\pi$ -Leitungsband im Punkt  $P_3^-$  zusammenhängt.  $P_3^-$  liegt energetisch in Höhe des Fermi-niveaus  $E_F$ . Das bedeutet: metallisches Verhalten für  $E \perp c$ . Eine nähere Betrachtung zeigt, daß große Zustandsdichten besonders für Übergänge am Q-Punkt auftreten. Dort befinden sich Sattelpunkte, die zu logarithmischen Singularitäten in der Zustandsdichte führen ( $D_1$ -Singularitäten, vgl. Abb. 7.3). Es wird daher erwartet, daß sich die großen Strukturen der  $\epsilon_2$ -Spektren von Graphit hauptsächlich durch Übergänge in der Umgebung des Q-Punkts der Brillouin-Zone erklären lassen.

## 7.2 Bandstruktureffekte<sup>‡</sup>

Zur Interpretation der Strukturen der  $\epsilon_2$ -Spektren (Abb. 5.4) werden diese Strukturen bestimmten Übergängen im Bandschema zugeordnet. Wegen des experimentellen Fehlers in den absoluten Werten sind nur die scharfen und ausgeprägten Strukturen energetisch genau zu fixieren. Schwache Strukturen können durch diese Fehler sowohl verursacht als auch unterdrückt werden. Darauf ist speziell im Energiebereich zwischen 10 eV und 15 eV zu achten.

In Tabelle 7.2 sind die energetischen Lagen der  $\epsilon_2$ -Strukturen den aus den Bandberechnungen vorhergesagten Energien für Interbandübergänge gegenübergestellt. Da die Auswahlregeln nur an den kritischen Punkten der Brillouin-Zone ihre volle Gültigkeit besitzen, sind auch einige verbotene Übergänge mit aufgeführt, vor

<sup>‡</sup> Im folgenden wird, wenn nicht besonders angegeben, die Bezeichnungsweise für die kritischen Punkte von Ref.<sup>11</sup> benutzt. Man erhält die Notation von Ref.<sup>8</sup>, wenn bei Q die Indizes g und u gegeneinander vertauscht werden.

allem dann, wenn die von diesen Punkten ausgehenden Bänder über weite Bereiche der Brillouin-Zone parallel verlaufen (große Zustandsdichte).

Man erwartet eine klare Trennung zwischen den energetisch niedriger liegenden  $\pi \rightarrow \pi$ - und den höherenergetischen  $\sigma \rightarrow \sigma$ -Anregungen für  $\underline{E} \perp \underline{c}$ . Das wird durch den  $N_{\text{eff}\perp}$ -Verlauf (Abb. 5.7) mit der Stufe bei 10 eV nahegelegt. Oberhalb 15 eV nähert sich  $N_{\text{eff}}$  schnell dem Wert 4. Dann sollten alle Übergänge für  $\underline{E} \perp \underline{c}$  fast erschöpft sein.

Für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  wird ein anderes Verhalten erwartet:  $N_{\text{eff}\parallel}$  ist bis etwa 7 eV fast Null und erreicht bei 40 eV erst den Wert von 2,2. Es sollten dort also noch nicht alle Übergänge (für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$ ) angeregt sein. Die Ursache dafür liegt in den Auswahlregeln, die verhindern, daß sich die Oszillatorstärke der Valenzbänder ( $P_3^+$ ,  $\Gamma_{1g}^+$ ,  $Q_{1g}^+$ ) und ( $P_1^+$ ,  $\Gamma_{3g}^+$ ,  $Q_{2g}^+$ ) frühzeitig erschöpft.

Bassani und Pastori Parravicini<sup>8§</sup>

$\epsilon_{2\perp}$

- 4,5 eV (scharfes Maximum):  $\pi \rightarrow \pi$ -Übergang  $Q_{2g}^- \rightarrow Q_{2u}^-$ . Hier liegt eine  $D_1$ -Singularität (Abb. 7.3) vor.
  - 5,5 eV (Schulter):  $\sigma \rightarrow \sigma$ -Übergang  $\Gamma_{3g}^+ \rightarrow \Gamma_{3u}^+$  ( $D_0$ -Stufe).
  - 7 eV (Schulter),
  - 8 eV (ausgeprägtes Minimum),
  - 11 eV (Schulter):
- } Das Minimum läßt sich dadurch erklären, daß die Bandstruktur im Bereich 6 eV bis 14 eV keine Übergänge für  $\underline{E} \perp \underline{c}$  liefert. Die Schultern bei 7 eV und 11 eV können also keinen Übergängen zugeordnet werden.
- 14,8 eV (starkes Maximum):  $\sigma \rightarrow \sigma$ -Übergänge zwischen Valenzband ( $Q_{2u}^+$ ,  $P_1^+$ ) und Leitungsband ( $Q_{2g}^+$ ,  $P_2^+$ ). In Q liegt ein Sattelpunkt vor ( $D_1$ -Singularität). Die Übergänge sind zwischen Q und P außer in P erlaubt ( $P_1^+ \rightarrow P_2^+$  verboten). In diesem Bereich laufen die Bänder nahezu parallel. Dadurch herrscht auch außerhalb Q eine große Zustandsdichte.

§ Hier wird die Notation von Ref.<sup>8</sup> benutzt.

16 eV (Schulter): Zur Erklärung dieser Schulter bieten sich 2 Übergänge an:

a)  $\sigma \rightarrow \sigma$ -Übergang  $Q_{2u}^+ \rightarrow Q_{1g}^+$  ( $D_1$ -Singularität; 16,0 eV)

b)  $\pi \rightarrow \pi$ -Übergang  $\Gamma_{1g}^+ \rightarrow \Gamma_{3u}^+$  ( $D_0$ -Stufe; 16,9 eV)

Das breite Maximum um 15 eV kann also durch Überlagerung zweier  $D_1$ -Singularitäten als auch durch  $D_1$ -Singularität mit  $D_0$ -Stufe auf der hochenergetischen Flanke erklärt werden.

20 eV (Schulter): Übergänge zwischen Valenzband ( $Q_{1u}^+$ ,  $P_3^+$ ) und Leitungsband

( $Q_{2g}^+$ ,  $P_2^+$ ):  $Q_{1u}^+ \rightarrow Q_{2g}^+$  ( $D_1$ -Punkt; 21,9 eV)

$P_3^+ \rightarrow P_2^+$  ( $D_1$ -Punkt; 20,8 eV)

Die Bänder laufen fast parallel von Q über P in Richtung  $\Gamma$  bis etwa

$\underline{k} \approx (\frac{2}{3} \cdot \frac{\pi}{a}, 0, 0)$  (Energiedifferenz = 19,5 eV)

$\underline{\epsilon}_{2\parallel}$

4 eV (schwach angedeutetes Maximum): Es ist nicht sicher, ob diese Struktur tatsächlich vorhanden ist. Deshalb wird keine Interpretation versucht.

3-7 eV (kleine Werte von  $\epsilon_{2\parallel}$ ): Die Bandstruktur liefert in diesem Bereich keine Übergänge für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$ . Die  $\sigma$ -Bänder sind energetisch nicht gegen die  $\pi$ -Bänder fixiert. Bei der Zuordnung der  $\epsilon_{2\parallel}$ -Strukturen und der Interbandübergänge müssen diese Bänder gegebenenfalls gegeneinander verschoben werden. Werden die  $\pi$ -Bänder im Bandschema nach unten (oben) verrückt, dann verringert (vergrößert) sich die Energie der  $\sigma \rightarrow \pi$ -Übergänge, die Energie der  $\pi \rightarrow \sigma$ -Übergänge dagegen vergrößert (verkleinert) sich.

10,5 eV (Maximum): Wenn die  $\pi$ -Bänder im Bandschema um etwa 3 eV nach größeren Energien hin verschoben werden, dann läßt sich dieses Maximum durch  $\sigma \rightarrow \pi$ -Übergänge auf der P-Q-Achse erklären ( $P_1^+ \rightarrow P_3^-$ ; verboten; 6,2+3,0 eV und  $Q_{2u}^+ \rightarrow Q_{2u}^-$ ; verboten; 7,7+3,0 eV). Diese Übergänge sind zwischen den

Punkten P und Q erlaubt. Dort laufen die Bänder fast parallel, was eine hohe kombinierte Zustandsdichte zur Folge hat. Eine Verschiebung um 3 eV ist allerdings zu groß, da dann die untersten  $\sigma$ -Leitungsbänder im Punkte  $\Gamma_{3u}^+$  energetisch unterhalb des Fermi-niveaus liegen würden.

15 eV

(Maximum): Mit einer Verschiebung der  $\pi$ -Bänder um 2 eV nach höheren Energien hin kann dieses Maximum in das Bandschema eingeordnet werden. Es bieten sich folgende  $\sigma \rightarrow \pi$ -Übergänge an:

$$\begin{aligned} \Gamma_{3g}^+ &\rightarrow \Gamma_{2g}^- \quad (12,0 + 2 \text{ eV}; D_o\text{-Stufe}) \\ P_3^+ &\rightarrow P_3^- \quad (12,5 + 2 \text{ eV}; D_o\text{-Stufe}) \\ Q_{1g}^+ &\rightarrow Q_{2u}^- \quad (13,5 + 2 \text{ eV}; D_1\text{-Singularität}). \end{aligned}$$

Diese Bänder laufen längs der Strecke P-Q- $\Gamma$ -P fast vollkommen parallel. Wegen der damit verbundenen sehr großen Zustandsdichte sollte das 15 eV-Maximum stärker sein als das 10,5 eV-Maximum. Zeppenfeld<sup>16,17</sup> und Tosatti und Bassani<sup>5</sup> ordnen diesen Übergängen in der Brillouin-Zone das starke Maximum bei 11,4 eV zu, das sie aus Energieverlustmessungen<sup>16</sup> berechnen. In diesem Falle müßten die  $\pi$ -Bänder um etwa 2 eV zu niedrigeren Energien hin verschoben werden.

29 eV

(Maximum): Dieses Maximum wird energetisch durch die Bandstruktur von Bassani und Pastori Parravicini<sup>8</sup> nicht mehr erfaßt. Es könnte durch die noch nicht angeregten  $\pi \rightarrow \sigma$ -Übergänge  $P_3^- \rightarrow P_3^+$ ,  $Q_{2g}^- \rightarrow Q_{1u}^+$  zustande kommen.

Die  $\epsilon_2$ -Spektren von Graphit lassen sich also nahezu vollkommen mit der Bandstruktur von Bassani und Pastori Parravicini<sup>8</sup> erklären.



Es liegen jedoch neuere experimentelle Untersuchungen der Leitungsbandniveaus von Graphit durch Willis u.a.<sup>56</sup> vor. Sie ordnen die energetische Lage der bei Sekundärelektronen-Emissionsspektren beobachteten Maxima kritischen Punkten der Brillouin-Zone zu und finden dabei eine gute Übereinstimmung ihrer Ergebnisse mit den theoretischen Berechnungen der Leitungsbänder von Painter und Ellis<sup>11</sup>, nicht aber mit den Berechnungen von Bassani u.a.<sup>8</sup> (Tabelle 7.3).

Tabelle 7.3 Energetische Lage einiger Leitungsbandniveaus bezüglich Fermi-niveau (eV)

W: experimentell nach Willis u.a.<sup>56</sup>

P: theoretisch nach Painter und Ellis<sup>11</sup>

B: theoretisch nach Bassani und Pastori Parravicini<sup>8</sup>

Niveaus <sup>§</sup>	W	P	B
$\Gamma_{3u}^+$	7,7	7,5	2,8 <sup>†</sup>
$Q_{1u}^+$	8,7	8,0	10,4 <sup>†</sup>
$\Gamma_{2g}^-$	12,2	10,5	9,4
$\Gamma_{1u}^+$	13,2 ± 0,5	11,5	-
$P_3^+$	14,7	13,5	-
$Q_{2u}^+$	16,7	17,5	8,6 <sup>†</sup>
$Q_{1g}^+$	19,2	18,5	-
$P_1^+$	22,2	22,0	-

† Diese Werte können noch durch eine additive Konstante verändert werden, da die energetische Lage der  $\sigma^-$  zu den  $\pi$ -Bändern nicht fixiert ist.

§ Bezeichnung der Niveaus nach Ref.<sup>11</sup>

Die Berechnungen von Bassani und Pastori Parravicini<sup>8</sup> sind nicht mit den Ergebnissen von Willis u.a.<sup>56</sup> vereinbar. So liegt im Gegensatz zu Willis u.a. bei Bassani und Pastori Parravicini z.B. der  $Q_{2u}^+$  ( $Q_{2g}^+$ )-Zustand energetisch niedriger als der  $Q_{1u}^+$  ( $Q_{1g}^+$ )-Zustand. Im folgenden wird versucht, die  $\epsilon_2$ -Spektren von Graphit mit dem Bandschema von Painter und Ellis<sup>11</sup> zu interpretieren:

Painter und Ellis<sup>11</sup>

$\epsilon_2 \perp$

4,5 eV (scharfes Maximum):  $\pi \rightarrow \pi$ -Übergang  $Q_{2u}^- \rightarrow Q_{2g}^-$  ( $D_1$ -Singularität, 4,6 eV).

5,5 eV und 7 eV (Schultern); keine Zuordnung.

8 eV (Minimum): Zwischen 5 eV und 12 eV keine Übergänge für  $\underline{E} \perp \underline{c}$ . Bei dieser Bandstruktur sind die  $\pi \rightarrow \pi$ - von den  $\sigma \rightarrow \sigma$ -Übergängen scharf getrennt. Die oberhalb des 8 eV-Minimums liegenden Übergänge für  $\underline{E} \perp \underline{c}$  werden  $\sigma \rightarrow \sigma$ -Übergängen zugeordnet.

11 eV (Schulter):  $\Gamma_{3g}^+ \rightarrow \Gamma_{3u}^+$  ( $D_o$ -Stufe; 12,2 eV)

14,8 eV (starkes Maximum):  $Q_{2g}^+ \rightarrow Q_{1u}^+$  ( $D_1$ -Singularität; 16,3 eV)

16 eV (Schulter):  $\Gamma_{3g}^+ \rightarrow \Gamma_{1u}^+$  ( $D_o$ -Stufe; 17,0 eV)

20 eV (Schulter):  $Q_{1g}^+ \rightarrow Q_{1u}^+$  ( $D_o$ -Stufe; 23,1 eV)

Die theoretisch berechneten Energien der obigen  $\sigma \rightarrow \sigma$ -Übergänge liegen etwa um 1 eV über den experimentell bestimmten.

28,5 eV (Schulter im  $\epsilon_2 \perp \cdot \omega^2$ -Spektrum): Für diese Struktur bieten sich mehrere  $\sigma \rightarrow \sigma$ -Übergänge an (vgl. Tabelle 7.2).

$\epsilon_2 \parallel$

3-7 eV ( $\epsilon_2 \parallel \ll 1$ ): Bandmodell sagt Übergänge für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  erst oberhalb 10,3 eV voraus.

10,5 eV (Maximum): Übergänge auf der Achse Q-P (zwischen:  $Q_{2g}^+ \rightarrow Q_{2g}^-$ ; verboten; 13,0 eV und:  $P_1^+ \rightarrow P_3^-$ ; verboten; 12,0 eV). Die Bänder laufen auf dieser Achse parallel.

15 eV (Maximum): Übergänge auf den Achsen Q-P, P- $\Gamma$ ,  $\Gamma$ -Q:

$$\left. \begin{array}{l} P_3^+ \rightarrow P_3^- \text{ (D}_0\text{-Stufe; 13,3 eV)} \\ \Gamma_{3g}^+ \rightarrow \Gamma_{2g}^- \text{ (verboten; 15,5 eV)} \\ Q_{1u}^+ \rightarrow Q_{2g}^- \text{ (D}_1\text{-Punkt; 16,3 eV)} \end{array} \right\} \sigma \rightarrow \pi\text{-Übergänge}$$

Die Bänder laufen auf der gesamten Strecke Q-P- $\Gamma$ -Q fast parallel; zusätzlich ist Q Sattelpunkt. Deshalb sollten diese Übergänge stark zum  $\epsilon_2 || \Gamma$  Spektrum beitragen. Außerdem ist noch der  $\pi \rightarrow \sigma$ -Übergang  $P_3^- \rightarrow P_3^+$  (13,7 eV) erlaubt.

29 eV (Maximum): Dieser Übergang wird energetisch durch das vorliegende Bandschema nicht mehr erfaßt.

Mit obigen Zuordnungen können die beobachteten  $\epsilon_2$ -Strukturen im Bandschema von Painter und Ellis<sup>11</sup> befriedigend erklärt werden. Beide Bandstrukturen<sup>8,11</sup> sind gleich gut zur Interpretation der optisch bestimmten  $\epsilon_2$ -Strukturen geeignet. Über die Richtigkeit einer der Bandstrukturen muß daher mit anderen Methoden entschieden werden, mit Methoden, die die energetische Lage der Elektronenzustände direkt erfassen können.

Neuere experimentelle Arbeiten in dieser Richtung an Graphit stammen von Feuerbacher und Fitton<sup>55</sup> und Willis u.a.<sup>56</sup>, die die Energieverteilung von Photoelektronen in Abhängigkeit von der eingestrahlten Photonenenergie bestimmten, und von Hamrin u.a.<sup>57</sup>, die die ESCA-Methode<sup>58</sup> (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) benutzten. Hamrin u.a. bestimmen die Breite des Valenzbandes von Graphit zu etwa 30 eV. Sowohl dieses Ergebnis als auch das von Willis u.a. (Tabelle 7.3) deuten darauf hin, daß

die Bandstruktur von Painter und Ellis den physikalischen Gegebenheiten bei Graphit besser entspricht als die von Bassani und Pastori Parravicini.

### 7.3 Plasmaeffekte

Für  $\underline{E} \perp \underline{c}$  werden 2 Verluste bei 7 eV und 27 eV gefunden. Sie liegen energetisch in den hochenergetischen Flanken der Reflexionsmaxima bei 5 eV bzw. 15,4 eV, und werden kollektiven Anregungen des einen  $\pi$ -Elektrons je Atom bzw. der 3  $\sigma$ -Elektronen je Atom zugeschrieben. Denn bei 7 eV bzw. 28 eV sind die Oszillatorstärken der  $\pi \rightarrow \pi$ - bzw. der  $\sigma \rightarrow \sigma$ -Übergänge fast erschöpft (vgl. die Stufen bei 5 eV und 15 eV im  $N_{\text{eff}\perp}$ -Spektrum von Abb. 5.7).

Wenn man  $\pi$ - und  $\sigma$ -Elektronen als System von 2 Oszillatoren betrachtet, läßt sich darauf die klassische Lorentzsche Theorie anwenden<sup>59,60</sup>. Sie liefert bei Vernachlässigung der Dämpfung folgenden Ausdruck für das dielektrische Verhalten des Systems. (Dabei gilt  $k=1$  für das 1  $\pi$ -Elektron,  $k=2$  für die 3  $\sigma$ -Elektronen.):

$$\hat{\epsilon}_{\perp} = \epsilon_{1\perp} + i\epsilon_{2\perp} = 1 + \sum_{k=1}^2 \frac{\omega_{pk}^2}{\omega_{ok}^2 - \omega^2} \quad (7.1)$$

$$\omega_{pk}^2 = \frac{4\pi\rho_k e^2}{m}$$

$\omega_{ok}$  = Eigenfrequenzen der Oszillatoren

$\rho_k$  = Dichte der Elektronen

$m$  = Elektronenmasse

$e$  = Elementarladung

Die Plasmafrequenzen  $\omega'_{p1}$  und  $\omega'_{p2}$  des Systems können dann mit der Bedingung  $\epsilon_{1\perp} = 0$  aus der Gleichung (7.1) berechnet werden. (Dazu ist Gleichung 7.2 zu lösen.

Die Lösungen sind die Plasmafrequenzen.)

$$\omega^4 - \omega^2 (\omega_{o1}^2 + \omega_{o2}^2 + \omega_{p1}^2 + \omega_{p2}^2) + (\omega_{o1}^2 \cdot \omega_{o2}^2 + \omega_{o1}^2 \cdot \omega_{p2}^2 + \omega_{o2}^2 \cdot \omega_{p1}^2) = 0 \quad (7.2)$$

Für Graphit ( $\underline{E} \perp \underline{c}$ ) berechnet man

$$h\omega_{p1} = 12,6 \text{ eV}$$

$$h\omega_{p2} = 21,8 \text{ eV}$$

und entnimmt aus dem experimentellen  $\epsilon_2$ -Spektrum

$$h\omega_{o1} = 4,5 \text{ eV}$$

$$h\omega_{o2} = 14,8 \text{ eV.}$$

Hiermit berechnen sich schließlich aus (7.2)

$$h\omega'_{p1} = 7,7 \text{ eV}$$

$$h\omega'_{p2} = 28,5 \text{ eV,}$$

in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten 7 eV bzw. 27 eV.

Dem Modell des freien Elektronengases zufolge müßten die  $\pi$ - und die  $\sigma$ -Plasmanregungen bei 12,6 bzw. 21,8 eV auftreten. Das bedeutet: Die an den Resonanzen beteiligten Elektronen dürfen bei der Plasmaenergie noch nicht als frei betrachtet werden.

Für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  wird ein Verlust bei 19 eV gefunden. Tosatti<sup>19</sup> benutzt zur Deutung dieses Verlustes das Bandmodell eines hypothetischen einachsigen Kristalls. Die Anisotropie des Kristalls wird dabei durch zwei verschiedene effektive Bandmassen  $m_{\perp}$ ,  $m_{\parallel}$  und zwei Bandlücken  $\Delta E_{\perp}$ ,  $\Delta E_{\parallel}$  charakterisiert. Die Bänder werden für Energien (E) unterhalb der Fermienergie ( $E_F$ ) durch

$$E < E_F : E = (\hbar k)^2 / (2m_{\perp, \parallel}) \text{ und für größere Energien durch}$$

$$E > E_F : E = (\hbar k)^2 / (2m_{\perp, \parallel}) + \Delta E_{\perp, \parallel} \text{ definiert.}$$

Das Modell liefert einen Zusammenhang zwischen der 19 eV-Anregung für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  und der 28 eV-Anregung für  $\underline{E} \perp \underline{c}$ . Beides sind  $\sigma$ -Plasmonen. Die unterschiedliche energetische Lage der  $\sigma$ -Plasmonen wird durch die in verschiedenen Kristallrichtungen unterschiedlichen effektiven Bandmassen verursacht.

Experimentell wurde der Zusammenhang zwischen der energetischen Lage der kollektiven Anregungen und dem Winkel des übertragenen  $\underline{k}$ -Impulses gegen die c-Achse des Kristalls von Zeppenfeld<sup>16,17</sup> mit Elektronenenergieverlustmessungen nachgewiesen. Zeppenfeld fand neben den Plasmonen weitere kollektive Anregungen, die nur in anisotropen Kristallen möglich sind und die von Tosatti als Anisotrotronen bezeichnet werden.

## 8. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde erstmals aus optischen Messungen die Anisotropie der dielektrischen Konstanten von Graphit zwischen 3 eV und 40 eV bestimmt. (In diesem Bereich liegen fast alle Interbandübergänge aus den Valenzbändern.) Dazu wurde eine modifizierte Vielwinkelmethode entwickelt, die es gestattet, aus Reflexionsmessungen an einachsigen Kristallen mit der c-Achse senkrecht zur Oberfläche sowohl die ordentlichen als auch die außerordentlichen dielektrischen Konstanten zu berechnen. Diese Methode erfordert nur die Kenntnis von Reflexionsverhältnissen, nicht aber die Kenntnis der Absolutwerte der Reflektivitäten. Ihre Genauigkeit hängt wie bei isotropen Kristallen von der Größe der dielektrischen Konstanten ab. Sie liefert für Graphit oberhalb 8 eV in jedem Fall gute Ergebnisse, unterhalb 8 eV jedoch nur dann, wenn auch die Absolutwerte der Reflektivitäten bekannt sind.

Die Reflektivitäten wurden für s- und p-polarisiertes Licht bei 9 verschiedenen Einfallswinkeln zwischen  $15^\circ$  und  $75^\circ$  an frisch gespaltenen Proben gemessen. Diese Messungen wurden mit einer spektralen Auflösung von  $2 - 6 \text{ \AA}$  ( $0,06 - 0,18 \text{ eV}$  bei  $20 \text{ eV}$ ) bei einem Vakuum von besser als  $1 \cdot 10^{-6}$  Torr durchgeführt. Als Lichtquelle diente das polarisierte Kontinuum der Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY in Hamburg. Darüber hinaus wurden einige orientierende Messungen mit konventionellen Lichtquellen durchgeführt.

Ferner wurde erstmals für die anisotropen dielektrischen Konstanten eine genaue Fehlerrechnung durchgeführt. Dadurch wurde es möglich, die Ergebnisse dieser Arbeit gegen abweichende Resultate früherer Messungen von Zeppenfeld<sup>17</sup> abzusichern. Speziell das  $11,4 \text{ eV}$ -Maximum für  $\epsilon_{2\parallel}$  von Zeppenfeld ist mit den Ergebnissen dieser Arbeit nicht vereinbar.

Die Energie der  $\sigma$ -Plasmaresonanz für  $\underline{E} \perp \underline{c}$  wurde aus den vorliegenden optischen Messungen neu bestimmt. Sie liegt im Gegensatz zu Taft und Philipp (25 eV) in guter Übereinstimmung mit den Energieverlustmessungen von Zeppenfeld (27,5 eV) bei 27 eV. Auch die erstmals optisch bestimmte Lage der  $\sigma$ -Plasmaresonanz für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  bei 19 eV stimmt mit Zeppenfelds Ergebnissen gut überein.

Mit Hilfe der Bandberechnungen von Bassani und Pastori Parravicini<sup>8</sup> und von Painter und Ellis<sup>11</sup> werden die optisch bestimmten  $\epsilon_2$ -Strukturen Interbandübergängen zugeordnet. Je nach Bandstruktur ergeben sich dabei unterschiedliche Zuordnungen. Die meisten Strukturen der  $\epsilon_2$ -Spektren werden jedoch durch beide Bandberechnungen befriedigend erklärt: Die Maxima für  $\underline{E} \perp \underline{c}$  bei 5 eV bzw. 15 eV werden  $\pi \rightarrow \pi$ - bzw.  $\sigma \rightarrow \sigma$ -Übergängen am Q-Punkt zugeordnet. Die Maxima für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  bei 10,5 eV bzw. 15 eV werden durch  $\sigma \rightarrow \pi$ -Übergänge auf der Achse P-Q bzw. auf den Achsen P-Q, Q- $\Gamma$  und  $\Gamma$ -P erklärt.

Für eine genauere Interpretation der experimentellen  $\epsilon_2$ -Spektren fehlen noch Berechnungen der Zustandsdichten und Matrixelemente.



## 9. Literaturverzeichnis

1. G.F. Bassani, Rendiconti S.I.F. 34, 33 (1966)
2. G. Harbeke, phys.stat.sol. 27, 9 (1968)
3. D.L. Greenaway und G. Harbeke, Optical Properties and Band Structure of Semiconductors, Pergamon Press, New York 1968
4. K. Nakao, J.Phys.Soc.Japan 25, 1343 (1968)
5. E. Tosatti und F. Bassani, Nuovo Cimento 65B, 161 (1970)
6. E. Doni und G. Pastori Parravicini, Nuovo Cimento 64B, 117 (1969)
7. W.M. Lomer, Proc.Roy.Soc. A 227, 330 (1955)
8. F. Bassani und G. Pastori Parravicini, Nuovo Cimento 50B, 95 (1967)
9. K.K. Kobayashi und Y. Uemura, J.Phys.Soc. Japan 25, 404 (1968)
10. W. van Haeringen und H.-G. Junginger, Solid State Comm. 7, 1723 (1969)
11. G.S. Painter und D.E. Ellis, Phys.Rev. B1, 4747 (1970)
12. E.E. Koch und A. Otto, Chem.Phys.Letters (wird veröffentlicht)
13. S. Ergun, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 3, P.L. Walker (Editor), M. Dekker Inc., New York 1968
14. D.L. Greenaway, G. Harbeke, F. Bassani und E. Tosatti, Phys.Rev. 178, 1340 (1969)
15. E.A. Taft und H.R. Philipp, Phys.Rev. 138, A197 (1965)
16. K. Zeppenfeld, Z. Physik 211, 391 (1968)
17. K. Zeppenfeld, Dissertation, Universität Hamburg 1969
18. G. Szivessy, Handb.d.Physik, Bd. 20, 635 (1928)
19. E. Tosatti, Dissertation, Universität Pisa 1970
20. P. Drude, Ann.Physik 32, 584 (1887)
21. R. Klucker, H. Nelkowski, Y.S. Park, M. Skibowski und T.S. Wagner, phys.stat.sol. (b) 45, 265 (1971)
22. P. Bammes, R. Klucker, E.E. Koch und T. Tuomi (wird veröffentlicht)
23. M. Cardona, Optical Properties of Solids, Plenum Press, New York 1969 (p.137)
24. M. Schledermann und M. Skibowski, Appl.Opt. 10, 321 (1971)

25. W.S. Boyle und P. Nozières, Phys.Rev. 111, 782 (1958)
26. Y. Sato, J.Phys.Soc.Japan 24, 489 (1968)
27. M. Cardona und D.L. Greenaway, Phys.Rev. 133, A1685 (1964)
28. C.-K. Wu und G. Andermann, J.Opt.Soc.Am. 58, 519 (1968)
29. G. Andermann, A. Caron, D.A. Dows, J.Opt.Soc.Am. 55, 1210 (1965)
30. R. Klucker (unveröffentlicht)
31. R. Tousey, J.Opt.Soc.Am. 29, 235 (1939)
32. D.W. Juenker, J.Opt.Soc.Am. 55, 295 (1965)
33. W.R. Hunter, J.Opt.Soc.Am. 55, 1197 (1965)
34. L.P. Mosteller, J.Wooten und F. Wooten, J.Opt.Soc.Am. 58, 511 (1968)
35. R.H.W. Graves und A.P. Lenham, J.Opt.Soc.Am. 58, 884 (1968)
36. B. Feuerbacher, M. Skibowski, R.P. Godwin und T. Sasaki, J.Opt.Soc.Am. 58,  
1434 (1968)
37. H. Damany und E. Uzan, Optica Acta 17, 131 (1970)
38. G.R. Field und E. Murphy, Appl.Optics 10, 1402 (1971)
39. D. Blechschmidt, R. Klucker und M. Skibowski, phys.stat.sol. 36, 625 (1969)
40. R. Klucker (unveröffentlicht)
41. B. Feuerbacher, M. Skibowski und R.P. Godwin, Rev.Sci.Instr. 40, 305 (1969)
42. M. Skibowski und W. Steinmann, J.Opt.Soc.Am. 57, 112 (1967)
43. E.E. Koch und M. Skibowski, Chem.Phys.Letters 9, 429 (1971)
44. R. Haensel und C. Kunz, Z.Angew.Physik 23, 276 (1967)
45. R.P. Godwin, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 51 (1969)
46. G. Rosenbaum, B. Feuerbacher, R.P. Godwin und M. Skibowski, Appl.Optics 7,  
1917 (1968)
47. B. Feuerbacher, Diplomarbeit, Universität München 1966
48. K. Platzöder, Dissertation, Universität München 1969
49. B. Gotchev, Diplomarbeit, Universität München 1971

50. J. Schwinger, Phys.Rev. 75, 1912 (1949)
51. J.G. Carter, R.H. Huebner, R.N. Hamm und R.D. Birkhoff, Phys.Rev. 137,  
A639 (1965)
52. W. Kleber, Einführung in die Kristallographie, VEB Verlag Technik, Berlin 1969
53. J. Callaway, Energy Band Theory, Academic Press, New York 1964
54. J.M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, University Press,  
Cambridge 1965
55. B. Feuerbacher und B. Fitton, Phys.Rev. Letters 26, 840 (1971)
56. R.F. Willis, B. Feuerbacher und B. Fitton, Phys.Letters 34A, 231 (1971)
57. K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, C. Nordling und K. Siegbahn,  
Physica Scripta 1, 277 (1970)
58. K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman,  
G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren und B. Lindberg,  
ESCA-Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of  
Electron Spectroscopy, Nova Acta Regiae Soc.Sci. Upsaliensis Ser IV, Vol. 20  
(1967)
59. J. Cazaux, Solid State Comm. 8, 545 (1970)
60. J. Cazaux, Optics Comm. 2, 173 (1970)

Die vorliegende Arbeit entstand innerhalb der Forschungsgruppe F 41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg in den Jahren 1968 - 1971.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. W. Steinmann für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit. Ihm und Herrn Dr. M. Skibowski danke ich für viele Anregungen und Diskussionen, die bei der Durchführung der Arbeit stets hilfreich waren.

Allen Mitgliedern der Gruppe F 41, insbesondere Herrn Dr. D. Blechschmidt und Herrn Dipl.-Phys. E.E. Koch sei hier für ihre Zusammenarbeit gedankt.

Für Mithilfe bei Messungen, die nicht mit der Synchrotronstrahlung durchgeführt wurden, danke ich Herrn Dipl.-Phys. G. Adiwidjaja, Herrn Dipl.-Phys. B. Gotchev und Herrn Dipl.-Phys. T.S. Wagner.

Ich habe von Diskussionen mit Herrn Dr. G. Harbeke, Herrn Dr. E. Tosatti und Herrn Dr. K. Zeppenfeld profitiert, für die ich mich ebenfalls bedanken möchte.

Bei Frau E. Thumann bedanke ich mich für das Schreiben der Arbeit.