

Interner Bericht
DESY F41-73/12
Dezember 1973

Reflexion und Photoemission der Cäsiumhalogenide
im Bereich der Anregungen des Cs^+5p -Niveaus

von

Volker Saile

DESY-Bibliothek
18. FEB. 1974

REFLEXION UND PHOTOEMISSION DER CÄSIUMHALOGENIDE
IM BEREICH DER ANREGUNGEN DES Cs^+ 5p-NIVEAUS

Experimentelle physikalische Diplomarbeit

des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Volker Saile

Hamburg 1973

Inhalt

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theoretische Anmerkungen	5
2.1 Energiebänder	5
2.2 Bestimmung der optischen Eigenschaften	7
2.3 Zusammenhang Bandtheorie - Dielektrizitätsfunktion	9
2.4 Streuung der Photoelektronen	12
2.5 Exzitonen	14
2.5.1 Exzitonen und Photoemission	15
3. Versuchsanordnung	15
3.1 Lichtquelle	15
3.2 Monochromator	16
3.3 Probenkammer	16
3.4 Probenhalter für die Reflexionsexperimente	16
3.4.1 Reflektometer für Messungen bei Raumtemperatur	17
3.4.2 Kryostat	18
3.4.3 Elektronik und Auswertung	20
3.5 Photoemissionsmessungen	20
3.5.1 Messung von Ausbeute- und Gegenspannungsspektren	21
3.5.2 Messung der Energieverteilung der Photoelektronen	23
4. Versuchsdurchführung, Ergebnisse und Vergleich mit anderen Arbeiten	23
4.1 Reflexionsmessungen	23
4.1.1 Proben auf Glasunterlage bei Raumtemperatur	23
4.1.2 Proben auf Goldunterlage bei Raumtemperatur und bei 29 K	26
4.1.3 Proben auf sonstigen Unterlagen bei Raumtemperatur und bei 29 K	26
4.1.4 Seitenband	27
4.1.5 Vergleich mit neueren Messungen anderer Autoren	28
4.2 Photoemissionsmessungen	28
4.2.1 Ausbeutespektren	30
4.2.2 Gegenspannungsspektren von CsCl	30
4.2.3 Energieverteilung der Photoelektronen von CsCl	31
4.2.4 Einsatzenergien, Energieniveaus und Potentialschema	31
4.2.4.1 E_{TH}	32
4.2.4.2 E_{AH}	33
4.2.4.3 E_A, E_{BV}, E_{BR}	33

	Seite
5. Diskussion der Meßergebnisse	34
5.1 Energiebänder der Cäsiumhalogenide	34
5.1.1 CsF	34
5.1.2 CsJ	35
5.2 Interpretation der Reflexionsspektren	35
5.2.1 Interpretation mit Hilfe der Bandschemata	35
5.2.1.1 CsF	36
5.2.1.2 CsCl, CsBr, CsJ	37
5.2.2 Interpretation durch Vergleich mit den Anregungen des freien Cäsiumions	40
5.3 Seitenband	43
5.4 Photoemission	45
5.4.1 Ausbeutespektren	45
5.4.1.1 Feinstruktur	46
5.4.1.2 Grobstruktur	47
5.4.2 Schichtdickenabhängigkeit der Ausbeute von CsBr	49
5.4.3 Gegenspannungsspektren von CsCl	49
5.4.4 Energieverteilung der Photoelektronen von CsCl	51
6. Zusammenfassung	53

1. Einleitung

Die Alkalihalogenide sind in mehrerer Hinsicht interessant für die Festkörperphysik: Beide Gitterbausteine - Alkaliion und Halogenion - haben abgeschlossene Elektronenschalen, d.h. Edelgaskonfiguration. Diese Eigenschaft bestimmt weitgehend das elektrische und insbesondere auch das optische Verhalten der Alkalihalogenide. Außerdem sind sie Musterbeispiele für die ionische Bindung in Festkörpern. Diese ist für die einfachen Gittertypen und die hohen Schmelz- und Siedetemperaturen verantwortlich und beeinflusst die Gitterschwingungen.

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur und der optischen Konstanten von Festkörpern gibt es heute zwei Standardmethoden. Man kann mittelschnelle Elektronen auf die Probe schießen und deren Energieverluste beim Durchgang durch die Probe messen¹ oder man untersucht das Verhalten des Festkörpers gegenüber Licht. Bei den optischen Untersuchungen - diese werden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich diskutiert - unterscheiden sich die experimentellen Methoden stark. Als einfachstes Experiment bietet sich die Messung der Absorption bzw. der Reflexion des eingestrahlt Lichtes an. Im Einteilchenbild stellt man sich vor, daß die Photonenenergie verwendet wird, Elektronen von einem besetzten Ausgangsniveau in ein leeres Endniveau zu bringen. Man erhält also mit Absorptions- und Reflexionsmessungen die Energiedifferenz zwischen besetzten und leeren Niveaus. Bei Photoemissionsexperimenten wird ebenfalls Licht eingestrahlt, aber gemessen wird die Zahl der Elektronen, die den Elektronenkollektor erreichen. Durch Energieanalyse der Elektronen bei fester Photonenenergie kann der Endzustand der Elektronen bestimmt werden. Mit Hilfe der Photonenenergie können dann Absolutwerte für die energetische Lage des besetzten Ausgangsniveaus angegeben werden.

Die Absorption von Licht beginnt bei den Alkalihalogeniden erst bei Photonenenergien von mehr als 5 - 12 eV. Diese Energien sind notwendig, um Elektronen

aus dem Valenzband, das aus p-symmetrischen Wellenfunktionen der beteiligten Halogenpartner gebildet wird, in Exzitonenniveaus oder ins Leitungsband anzuregen. Die extrem große Bandlücke der Alkalihalogenide ist eine Folge der abgeschlossenen Elektronenschalen der beteiligten Ionen und der Coulombkräfte im Kristall. Da die Valenzelektronen so stark gebunden sind, braucht man für optische Untersuchungen von Alkalihalogeniden Lichtquellen im technisch schwer zugänglichen Vakuum-Ultraviolett (VUV)-Bereich. Es gab daher bis Mitte der 60-iger Jahre nur vereinzelte Messungen der Valenzbandanregungen^{2,3}. Erst recht trifft das für die Anregungen des nächsttieferen Niveaus, das von den beteiligten Alkalipartnern bestimmt wird, zu. Hierfür sind Photonenenergien von mindestens 13 eV (Cs-Halogenide), 16 eV (Rb-Halogenide), 20 eV (K-Halogenide), 33 eV (Na-Halogenide) und 61 eV (Li-Halogenide) notwendig. Erst mit der Weiterentwicklung der Lichtquellen in den letzten Jahren und insbesondere durch die Nutzbarmachung der intensiven und kontinuierlichen Synchrotronstrahlung konnten die Alkalihalogenide mit befriedigender Auflösung untersucht werden.

Zur Fundamentalabsorption bzw. -reflexion gibt es inzwischen Messungen hoher Auflösung bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen⁴⁻⁷. Die Anregungen des äußersten Alkaliniveaus wurden in letzter Zeit bei den Rb^+4p^- , K^+3p^- und Na^+2p^- -Niveaus der entsprechenden Alkalihalogenide ebenfalls bei Raumtemperatur und bei gekühlten Proben untersucht⁸⁻¹². Photoemissionsexperimente wurden - alle bei Raumtemperatur - für Elektronen aus dem Valenzband und dem Rumpfniveau von NaCl, den Kalium- und Rubidiumhalogeniden durchgeführt¹³⁻¹⁶.

Als mit dieser Arbeit begonnen wurde, lagen bis auf CsJ¹⁷ nur ältere Absorptionmessungen der Cäsiumhalogenide bei Raumtemperatur¹⁸ vor, die allenfalls eine höchst unsichere Interpretation der Anregungen vom Cs^+5p^- -Niveau zuließen. Die vorhandenen Messungen des spektralen Verlaufs der Photoelektronenausbeute¹⁹ erstreckten sich nur bis 22 eV und hatten schon bei den Kaliumhalogeniden große

Abweichungen zu neueren Messungen gezeigt^{14,15}.

Dabei treten gerade bei den Cäsiumhalogeniden einige besonders interessante Aspekte auf: Während CsF wie die anderen Alkalihalogenide ein kubisch flächenzentriertes (fcc), d.h. NaCl-Gitter hat, kristallisieren CsCl, CsBr und CsI einfach kubisch (sc). Man kann also durch Verändern des Halogenpartners neben den Einflüssen durch die Größe der Partner auf die Anregungen des $Cs^{+}5p$ -Niveaus auch den Einfluß geänderter Kristallsymmetrie studieren und eventuell damit Atomeffekte von reinen Festkörpereffekten trennen. Außerdem wandern bei den Alkalihalogeniden mit zunehmender Ordnungszahl der Alkalipartner d-symmetrische Energiebänder im Leitungsband zum Leitungsbandboden. Dies wird bei den einfach kubischen Cäsiumhalogeniden noch durch ihre Kristallstruktur begünstigt²⁰. Das $Cs^{+}5p$ -Niveau liegt im Vergleich zu anderen Alkalihalogeniden sehr dicht unterhalb Valenzband- und Leitungsbandboden, d.h. die $Cs^{+}5p$ -Elektronen sind relativ schwach gebunden. Sie können bereits mit Photonenenergien von mehr als ca. 13 eV in Exzitonenzustände bzw. ins Leitungsband angeregt werden.

Erst in jüngster Zeit wurden außer Teilen dieser Arbeit^{21,22} auch von anderen Autoren Reflexions-^{23,24} und Absorptionsmessungen^{25,26} bei tiefen Temperaturen und mit ähnlicher Auflösung veröffentlicht. Für CsF gibt es inzwischen neue Ausbeute- und Gegenspannungsspektren²⁷. Die experimentellen Ergebnisse werden in Kapitel 4 verglichen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit optischen Untersuchungen an den Cäsiumhalogeniden im Bereich der $Cs^{+}5p$ -Anregungen. Dabei wurden drei experimentelle Methoden - Reflexion, tiefe Temperaturen, Photoemission - angewandt, die in den letzten Jahren für Messungen mit Synchrotronstrahlung an Kalium-^{10,14,15} und Rubidiumhalogeniden⁸ sowie an festen Edelgasen²⁸ entwickelt worden waren. Die Reflektivität der Proben wurde bei Raumtemperaturen und bei 29 K gemessen.

Die Temperaturabhängigkeit wird zur Interpretation der Reflexionsmaxima benützt. Die Unterlage der Aufdampfschichten wurde variiert, um ihren Einfluß auf die Reflektivität zu untersuchen. Zur Bestimmung der Lage von Energieniveaus, der Größe der Photoelektronenausbeute und des Einflusses von Streuprozessen wurden Photoemissionsexperimente durchgeführt. Dazu wurden der spektrale Verlauf der Ausbeute und der Elektronenzahl bei festem Retardierungspotential sowie die Energieverteilung der Photoelektronen ermittelt.

2. Theoretische Anmerkungen

2.1 Energiebänder

Fügt man N Atome oder Ionen zu einem Festkörper zusammen, so wären die besetzten bzw. unbesetzten Energiezustände N-fach entartet. Durch das Kristallfeld des Festkörpers wird diese Entartung aufgehoben, die Niveaus spalten auf und es entstehen im \vec{k} -Raum die sogenannten Energiebänder. Um diese auszurechnen, hat man im Prinzip eine Schrödingergleichung oder unter Einbeziehung von relativistischen Effekten eine Diracgleichung mit Vielteilchenwellenfunktionen zu lösen. In der Praxis macht man die sogenannte Einelektronennäherung, d.h. man betrachtet nur ein einzelnes Elektron, das sich in einem gegebenen Feld befindet. Durch die Translationssymmetrie innerhalb des Kristalls vereinfachen sich die Wellenfunktionen zu Bloch-Funktionen:

$$\psi = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad Tu_{\vec{k}} = u_{\vec{k}}$$

wobei T eine Translation um ein ganzzahliges Vielfaches der Gitterkonstanten ist. Aus der Endlichkeit des Festkörpers (N-Atome) folgen Randbedingungen, die zu N erlaubten \vec{k} -Werten führen. Wegen der Periodizität der Blochfunktionen kann man den Pseudoimpuls \vec{k} des Elektrons auf die erste Brillouinzone beschränken. Die Errechnung der Energieeigenwerte $E(\vec{k})$ erfolgt mit verschiedenen Näherungsmethoden²⁹.

2.2 Bestimmung der optischen Eigenschaften

Die Reaktion eines Festkörpers auf einfallende elektromagnetische Strahlung kann im Rahmen der linearen Optik durch die komplexe Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ beschrieben werden. Mit $\epsilon(\omega)$ ist der komplexe Brechungsindex $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ ($n(\omega)$ = Brechungsindex, $k(\omega)$ = Extinktionskoeffizient) über die Maxwell'schen Gleichungen verknüpft $N(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}$, d.h. $\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2$, $\epsilon_2(\omega) = 2nk$. Die in der vorliegenden Arbeit angewandten Reflexionsmessungen

werden mit den Fresnelschen Formeln für monochromatische, linear polarisierte, elektromagnetische Wellen beschrieben. Aus der Theorie der Elektrodynamik erhält man die komplexen Amplituden r_s und r_p der reflektierten elektromagnetischen Wellen, wobei r_s für senkrecht und r_p für parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht gilt. Untersucht man die Reflektivität eines Festkörpers, so mißt man die reellen Größen³⁰:

$$R_s(n(\omega), k(\omega)) = |r_s|^2 = \frac{(a - \cos\phi)^2 + b^2}{(a + \cos\phi)^2 + b^2}$$

$$R_p(n(\omega), k(\omega)) = |r_p|^2 = \frac{(a - \sin\phi \tan\phi)^2 + b^2}{(a + \sin\phi \tan\phi)^2 + b^2}$$

wobei ϕ der Winkel zwischen einfallendem Licht und der Probennormalen ist. Die Verknüpfung mit der Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(\omega)$ ist gegeben durch:

$$a^2 - b^2 = n^2 - k^2 - \sin^2\phi$$

$$ab = nk$$

Eine eindeutige Ermittlung der komplexen Größen $\epsilon(\omega)$ oder $r(\omega)$ verlangt für jede Frequenz ω zwei voneinander unabhängige Messungen, z.B. R_s und R_p . Ist andererseits eine der Größen über den gesamten Frequenzbereich $\omega=0$ bis $\omega \rightarrow \infty$ bekannt, so kann man die Kramers-Kronig Beziehung anwenden, die Realteil und Imaginärteil bzw. Betrag und Phase einer komplexen Antwortfunktion verknüpft³¹. Um z.B. die Phase $\theta(\omega)$ von $r(\omega) = |r(\omega)| e^{i\theta(\omega)} = \sqrt{R(\omega)} e^{i\theta(\omega)}$ zu ermitteln, genügt es in der Praxis, $R(\omega)$ bis zur Plasmafrequenz ω_p zu kennen, um die Kramers-Kronig Gleichungen für die Reflektivität^{30,32} anwenden zu können. Oberhalb der Plasmafrequenz ω_p erwartet man ein Drude Verhalten, d.h. $R(\omega) \sim \omega^{-4}$ für $\omega > \omega_p$ ^{30,32}.

2.3 Zusammenhang Bandtheorie - Dielektrizitätsfunktion

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron mit dem Wellenvektor \vec{k} aus dem Energieband ℓ durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung in einen Zustand $|\vec{k}'\ell'\rangle$ übergeht, ist proportional dem Quadrat des Matrixelements des Impulsoperators $\langle \vec{k}'\ell' | \vec{p} | \vec{k}\ell \rangle$ (Dipolübergang). Vernachlässigt man Übergänge mit Phononenbeteiligung und berücksichtigt man, daß der Wellenvektor des beteiligten Photons gegenüber dem des Elektrons vernachlässigbar klein ist, so können nur "direkte Übergänge", d.h. Übergänge mit $\vec{k}' = \vec{k}$ in der Brillouinzone stattfinden.

Spaltet man die Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(\omega)$ in Intraband- und Interbandübergänge auf, so erhält man für den komplexen Teil $\epsilon_2(\omega)$ der Interbandübergänge^{30,33-36}:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar^2}{3\pi m^2 \omega^2} \sum_{\ell\ell'} \int_{\text{BZ}} d\vec{k} |P_{\ell\ell'}|^2 \delta(E_{\ell'} - E_{\ell} - \hbar\omega)$$

Mit $P_{\ell\ell'} = c \langle \vec{k}\ell' | \vec{p} | \vec{k}\ell \rangle$ (c = Normierungskonstante), $E_{\ell'}$ ist die Energie des Endzustandes und E_{ℓ} die des Ausgangszustandes. Summiert wird über alle Bänder für die $E_{\ell'} > E_{\text{FE}}$ und $E_{\ell} < E_{\text{FE}}$ ist, wenn E_{FE} die Fermienergie ist. Das Integral erstreckt sich über die Brillouinzone. Berücksichtigt man die bekannten Eigenschaften der δ -Funktion und nimmt man an, daß sich das Matrixelement $P_{\ell\ell'}$ nur wenig mit \vec{k} ändert, kann man schreiben^{30,35}:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{8\pi^2 e^2 \hbar^2}{3m^2 \omega^2} |P_{\ell\ell'}|^2 \sum_{\ell\ell'} \int_S \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{ds_{\vec{k}}}{|\vec{V}_{\vec{k}}(E_{\ell'}, -E_{\ell})|_{E_{\ell'}, -E_{\ell} = \hbar\omega}} = \frac{8\pi^2 e^2 \hbar^2}{3m^2 \omega^2} |P_{\ell\ell'}|^2 \cdot J$$

Integriert wird in diesem Fall über Flächen konstanter Energiedifferenzen $E_{\ell'} - E_{\ell}$ der Brillouinzone. $J(\omega)$ heißt kombinierte Zustandsdichte. Sie bestimmt ϵ_2 , falls die Annahme des konstanten Matrixelementes gerechtfertigt ist.

Insbesondere interessieren die Singularitäten von $J; \vec{\nabla}_{\vec{k}}(E_{\ell'} - E_{\ell}) = 0$, die sogenannten "kritischen Punkte" der Brillouinzone. Sie treten auf, wenn zwei Energiebänder parallel in der Brillouinzone sind:

$$\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_{\ell'} = \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_{\ell} = 0 \quad (1)$$

oder

$$\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_{\ell'} = \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_{\ell} \neq 0$$

Die kritischen Punkte (1) treten hauptsächlich an hochsymmetrischen Punkten der Brillouinzone auf. Je nachdem, ob ein Minimum, Sattel oder Maximum der Energiebänder $E(\vec{k})$ vorliegt, können sie in 4 Typen von Singularitäten M_0, \dots, M_3 eingeteilt werden, die den Verlauf $J(\omega)$ in der Nähe der Singularitäten charakterisieren³⁰.

Zur Photoemission besteht folgender Zusammenhang^{36,37}: Vernachlässigt man inelastische Streuprozesse der Photoelektronen und berücksichtigt man nur direkte Übergänge, so erhält man für die Ausbeute (Anzahl der emittierten Elektronen/Anzahl der absorbierten Photonen):

$$Y = \frac{\sum_{\ell\ell'} \int_{BZ} d\vec{k} |P_{\ell\ell'}|^2 \delta(E_{\ell'} - E_{\ell} - \hbar\omega) T(E_{\ell'}, \vec{k})}{\sum_{\ell\ell'} \int_{BZ} d\vec{k} |P_{\ell\ell'}|^2 \delta(E_{\ell'} - E_{\ell} - \hbar\omega)}$$

Dabei ist $T(E_{\ell'}, \vec{k})$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron, das in den Energiezustand $E_{\ell'}$ mit dem Wellenvektor \vec{k} angeregt wurde, die Probe verlassen kann. Die Energieverteilung der Photoelektronen ist unter diesen Voraussetzungen³⁷:

$$N(E, \hbar\omega) = c \sum_{\ell\ell'} \int_{BZ} d\vec{k} |P_{\ell\ell'}|^2 \delta(E_{\ell'} - E_{\ell} - \hbar\omega) \delta(E - E_{\ell'}) T(E_{\ell'}, \vec{k})$$

(c = Normierungskonstante).

2.4 Streuung der Photoelektronen

Vereinfacht kann man sich die Photoemission in mehrere Schritte aufgeteilt vorstellen:

1. Durch die Absorption von Licht werden Elektronen in energetisch höhere Zustände angeregt.
2. Die Elektronen bewegen sich zur Oberfläche des Festkörpers und unterliegen dabei Streuprozessen mit Elektronen, Phononen, Störstellen, Korngrenzen usw..
3. Die Elektronen haben die Oberfläche erreicht. Ist dort ihre Energie bezüglich des Leitungsbandbodens größer als die Elektronenaffinität und ihre Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche groß genug, die Grenzschicht zu durchlaufen, so gelangen sie ins Vakuum.

Bei den Gleichungen im vorhergehenden Kapitel wurde die inelastische Streuung (Punkt 2) vernachlässigt. Der Austritt der Elektronen aus der Probe (Punkt 3) wurde durch $T(E_{\lambda}, \vec{k})$ berücksichtigt.

Betrachtet man einen halbumendlichen Festkörper, so erhält man als maximale Ausbeute 0,5 Elektronen/absorbiertem Photon. Bei Alkalihalogeniden wird dieser Wert für Photonenenergien $\hbar\omega > E_{TH}$ (Einsatz der Photoemission s. 4.2.4) zum Teil beträchtlich überschritten^{15,16,27,38} (s. 4.2.1). Da die Schichtdicken um ein Vielfaches größer waren als die Eindringtiefen des Lichts und damit die Reflexion an der Rückseite der Proben vernachlässigt werden kann, muß zur Erklärung der hohen Ausbeuten und zur Interpretation der Grobstruktur der Spektren die inelastische Streuung der Photoelektronen berücksichtigt werden.

Anders als bei Metallen, wo wegen der Überlappung von Valenz- und Leitungsbandern Elektron-Elektron-Streuung immer möglich ist, muß bei Isolatoren die

Bandlücke E_G berücksichtigt werden, d.h. Elektron-Elektron-Streuung ist erst dann möglich, wenn die Endzustände der beim Streuprozeß beteiligten Elektronen Exzitonenniveaus oder Leitungsbandzustände sind. Dadurch ergibt sich als Mindestenergie für Elektron-Elektron-Streuung $\hbar\omega_{\text{MIN}} = E_{\text{EXV}} + E_G$ bzw. $\hbar\omega_{\text{MIN}} = 2 E_G$, je nachdem, ob man Streuung in einen Exzitonenzustand der Energie E_{EXV} mit berücksichtigt oder nicht.

Auch unterhalb dieser Energieschwelle deutet das Auftreten von niederenergetischen Elektronen in Energieverteilungsmessungen auf Streuprozesse der Elektronen an Phononen, Störstellen oder sonstigen Abweichungen vom idealen Gitter hin. Die hohe Ausbeute von mehr als 0,5 Elektronen/absorbiertem Photon, die bei vielen Alkalihalogeniden auch für $\hbar\omega < \hbar\omega_{\text{MIN}}$ beobachtet wurden^{15,16,19,27,38}, versuchte man mit dem "random-walk"-Modell zu erklären^{15,38}: Da für $\hbar\omega < E_G + E_{\text{EXV}}$ Elektronen bei einem idealen Kristall nur an Phononen gestreut werden können und die kinetische Energie der Elektronen (Größenordnung einige eV) erheblich die maximale Phononenenergie (Größenordnung 0,02 eV) übersteigt, können die Photoelektronen an vielen Streuprozessen teilnehmen, bis ihre Energie nicht mehr ausreicht, den Festkörper zu verlassen. Nimmt man für die im Innern der Probe erzeugten Elektronen eine isotrope Richtungsverteilung an, so kann ihre Wanderung durch den Kristall als Diffusion betrachtet werden. Da an der Festkörperoberfläche Elektronen ins Vakuum abgezogen und außerdem die meisten Photoelektronen an der Oberfläche erzeugt werden, wird die Probenoberfläche für die Elektronen zur positiv geladenen Senke. Je nach Streuweglänge und Eindringtiefe des Lichtes treten damit höhere Ausbeuten als 0,5 Elektronen/absorbiertem Photon auf.

Die geringen Energieverluste der Elektron-Phonon-Streuung ergeben große Austrittstiefen der Elektronen. Ist aber die Austrittstiefe größer als die Eindringtiefe des Lichtes, kann das Auftreten von Absorptionsmaxima in den Ausbeutespektren

nicht mit Elektron-Phonon-Streuung erklärt werden. Hinweise, daß auch Wechselwirkungen mit Störstellen etc. nicht zu vernachlässigen sind, geben die Ausbeutespektren von festen Edelgasen³⁹.

Nimmt man Elektronenaffinitäten $E_A > 0$ an, so sollte ab dem Einsatz der Valenzbandstreuung $\hbar\omega_{\text{MIN}} = E_{\text{EXV}} + E_G$ bzw. $2 E_G$ die Ausbeute zu höheren Photonenenergien kleiner werden. Die Begründung ist folgende: Für $\hbar\omega > \hbar\omega_{\text{MIN}}$ wird Elektron-Elektron-Streuung möglich. Ein hochenergetisches Elektron gibt bei einem Stoßprozeß einen Teil seiner Energie an ein Valenzbandelektron ab. Bei $\hbar\omega = \hbar\omega_{\text{MIN}}$ sind die Endzustände der beiden Elektronen ein Exzitonenniveau und der Leitungsbandboden oder liegen beide am Leitungsbandboden. Da das Vakuumniveau jedoch um $E_A (> 0)$ höher im Leitungsband liegt, kann keines der beiden Photoelektronen den Festkörper verlassen. Ist die Wahrscheinlichkeit für Elektron-Elektron-Streuung nicht zu klein, so sollte also eine Abnahme der Ausbeute erfolgen. Erst wenn die Photonenenergie mindestens $\hbar\omega = 2 E_G + E_A$ beträgt, kann bei günstiger Aufteilung der Energie auf die beiden Streupartner einer von ihnen das Vakuumniveau erreichen. Ab $\hbar\omega = 2 E_G + 2 E_A = 2 E_{\text{TH}}$ ist es dann sogar möglich, daß 2 Elektronen pro Photon den Festkörper verlassen können.

Man könnte zunächst vermuten, daß bei Photonenenergien $\hbar\omega > \hbar\omega_{\text{MIN}}$ durch ein Photon zwei Elektronen angeregt werden und nicht - wie oben beschrieben - nur ein Elektron mit hoher kinetischer Energie, das dann in einem Stoßprozeß einen Teil der Energie abgibt. Dagegen spricht, daß eine 2-Elektronenanregung auch bei dünnen Schichten erfolgen könnte, während Streuprozesse wegen endlicher Streuweglängen bei dünnen Schichten abnehmen sollten. In 5.4.2 wird gezeigt, daß bei dünnen Schichten die Ausbeute niedriger ist als bei dicken und eine durch Elektron-Elektron-Streuung verursachte Grobstruktur bei dünnen Schichten nicht gefunden wird.

Der nächste Streueinsatz sollte bei Photonenenergien auftreten, die so groß sind, daß ein Elektron aus dem äußersten Rumpfniveau durch Stoß ein Valenzbandelektron ins Leitungsband oder in ein Exzitonenniveau anregen kann. Der Einsatz dieser Rumpfstreuung ist bei $\hbar\omega = E_{\text{EXV}} + E_{\text{G}} + E_{\text{AH}}$ bzw. $2 E_{\text{G}} + E_{\text{AH}}$ zu erwarten, wobei E_{AH} der Abstand zwischen Valenzband- und Rumpfniveauperkante ist. Analog zu dem Verlauf oberhalb $\hbar\omega = \hbar\omega_{\text{MIN}}$ sollte auch hier der Streuprozess an einer Abnahme der Ausbeute erkennbar sein. Eine weitere Streustruktur könnte nach dem gleichen Schema oberhalb $\hbar\omega = 3 E_{\text{G}}$ bzw. $\hbar\omega = 2 E_{\text{EXV}} + E_{\text{G}}$ auftreten.

2.5 Exzitonen

In Halbleitern und in Isolatoren, d.h. Materialien mit einer Bandlücke, zeigt es sich, daß das Einteilchenbild, das bei der Energiebandvorstellung verwendet wird, nicht ausreicht, die optischen Spektren zu erklären. Wird ein Elektron aus dem besetzten Valenzband oder Rumpfniveau angeregt, so hinterläßt es ein positiv geladenes Loch. Zustände, bei denen das Elektron durch das Coulombfeld an das positiv geladene Loch gebunden bleibt, nennt man Exzitonen. Diese Exzitonen sind Zweiteilcheneffekte und werden damit von der Bandtheorie, die auf der Einteilchennäherung basiert, nicht erfaßt. Entscheidend für ihre Beobachtbarkeit ist die Größe der Bindungsenergie zwischen Elektron und Loch. Ist sie sehr klein ($\approx 0,01$ eV) wie in den meisten Halbleitern, findet man wegen der thermischen Ionisation Exzitonen nur bei tiefen Temperaturen. Anschaulich ist die Bindungsenergie der Abstand eines Exzitonenzustandes zum Leitungsband. Um ein Exziton zu erzeugen, braucht man also eine um die Bindungsenergie gegenüber dem entsprechenden Einelektronenübergang verminderte Energie. Daher findet man in optischen Spektren Exzitonen schon vor dem Einsatz des Kontinuums der Leitungsbandübergänge. In Alkalihalogeniden treten Exzitonen an den kritischen Punkten mit M_0 -Singularität auf (s. 2.3).

Theoretisch unterscheidet man je nach der mathematischen Beschreibung zwei verschiedene Grenzfälle für Exzitonen⁴⁰: Das stark gebundene Frenkel-Exziton ist lokalisiert. Es wird mit den Wellenfunktionen eines Atoms oder Ions beschrieben. Der Radius des Frenkel-Exzitons ist von der Größenordnung einer Elementarzelle. Dagegen beträgt der Radius des Wannier-Exzitons mehrere Gitterkonstanten und die Bindung zwischen Loch und Elektron ist schwach. Ausgangspunkt ist beim Wannier-Exziton ein Loch im Valenzband oder Rumpfniveau und ein Elektron im Leitungsband. Beschrieben wird das Exziton mit modifizierten Wasserstoffwellenfunktionen. Man erhält eine Rydbergserie mit dem Leitungsband als Seriengrenze:

$$E_n = E_0 - \frac{E_B}{n^2}, \quad n = 1, \dots, \infty$$

E_0 ist die Ionisationsenergie und E_B die Bindungsenergie des Exzitons: $E_B = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon_0^2}$ wobei μ die reduzierte Masse des Exzitons ist $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$. m_e und m_h sind die effektiven Massen des Elektrons und des Lochs. ϵ_0 ist die statische Dielektrizitätskonstante. Für die Alkalihalogenide trifft keiner der beiden Grenzfälle ganz zu. Einerseits hat man wegen der geringen Abschirmung des Coulombfeldes durch andere Elektronen, d.h. der kleinen Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 , und der großen reduzierten Masse μ sehr große Bindungsenergien ($E_B \approx 0,5$ eV). Andererseits findet man zumindest für die Valenzbandanregungen $n = 2$ - Exzitonen einer Rydbergserie.

Experimentelle Argumente für die Existenz von Exzitonen in Alkalihalogeniden sind die Lage von Linien vor dem Einsatz von Interbandübergängen und die Schärfe dieser Linien (Halbwertsbreiten $\approx 0,2 - 0,3$ eV bei tiefen Temperaturen). Die errechneten und beobachteten Zustandsdichtemaxima sind alle erheblich breiter. Da Exzitonen keine Ladung transportieren können, dürften sie nicht zur Photoleitfähigkeit beitragen. Daß sie dennoch - wenn auch sehr schwach - in Photoleitfähigkeitsexperimenten an Alkalihalogeniden gefunden werden⁴¹ wird durch Zerfallsmechanismen mit Hilfe von Störstellen erklärt.

2.5.1 Exzitonen und Photoemission

Auch in Photoemissionsexperimenten dürften die ersten Valenzbandexzitonen nicht zur Photoausbeute beitragen, da ihre Zustände unterhalb der Leitungsbandunterkante liegen und sie damit in einem idealen Kristall nicht so zerfallen können, daß ein Elektron ins Leitungsband gelangt. Daß sie trotzdem in den Ausbeutespektren, z.B. der Edelgase gefunden werden³⁹, kann man wieder durch Zerfall über Störstellen oder thermische Ionisation erklären. Dafür spricht, daß die Photoausbeute um ein Vielfaches gegenüber der der Exzitonen ansteigt, sobald man zu Photonenenergien übergeht, die um einiges größer als die Bandlücke sind.

Neben Valenzbandexzitonen, die in dieser Arbeit nicht untersucht wurden, interessieren die Rumpfexzitonen, d.h. Exzitonen mit einem Loch im äußersten Alkalionenband - dem Cs^+5p -Niveau. Die Endzustände der ersten dieser Exzitonen liegen unterhalb des Leitungsbandbodens und des Vakuumniveaus: auch sie können direkt keinen Beitrag zu der Ausbeute liefern. Trotzdem findet man z.B. bei den Kaliumhalogeniden diese Rumpfexzitonen mit sehr hohen Ausbeutewerten in den Spektren^{14-16,27}. Das heißt aber: es muß Zerfallsprozesse der Exzitonen geben, bei denen ein Elektron mindestens bis zum Vakuumniveau angeregt wird. Die beiden einzigen Möglichkeiten sind in Abb. 1 dargestellt. Einmal kann das angeregte Elektron direkt mit dem Loch im Rumpfniveau rekombinieren und die dabei freiwerdende Energie an ein Valenzbandelektron übertragen. Diese Elektronen haben die gleiche kinetische Energie wie direkt angeregte Valenzbandelektronen. Zum anderen ist ein Augerprozeß denkbar. Wie in Abb. 1 sichtbar, unterscheidet er sich vom Rekombinationsprozeß durch eine kleinere Endenergie des Photoelektrons. Die maximale kinetische Energie der Augerelektronen ist $E_{AH} - E_{TH}$. Für den Augerprozeß kommen also nur Materialien mit $E_{AH} > E_{TH}$ in Frage. Bei den Cäsiumhalogeniden ist diese Bedingung für CsJ erfüllt. Untersuchungen des Maximum-zu-Untergrund-Verhältnisses¹⁵ ergaben aber auch bei CsJ keinen Hinweis auf einen Beitrag von Augerelektronen zur Ausbeute⁴².

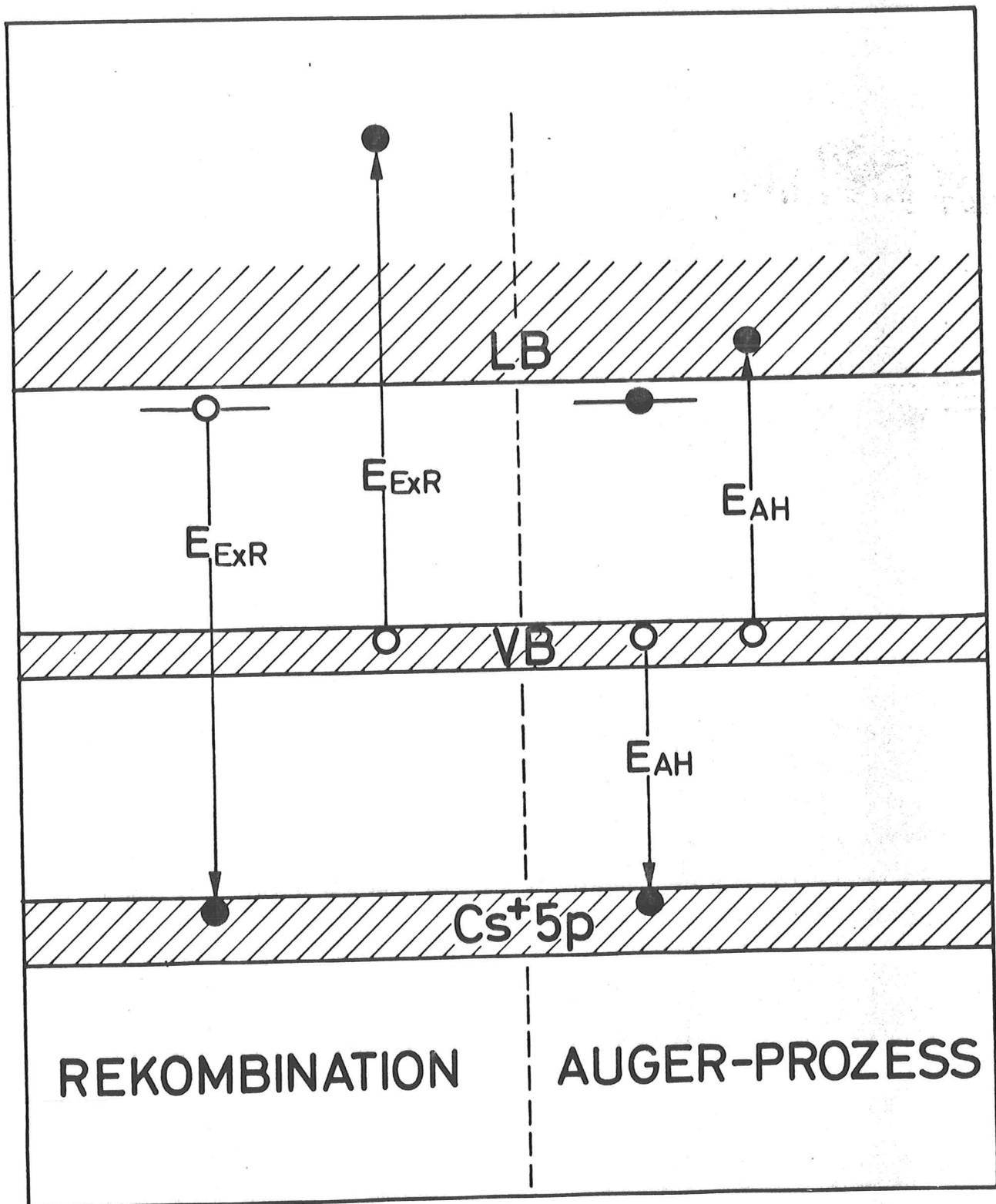


Abb. 1: Zerfallsprozesse von Rumpfexzitonen, bei denen ein Elektron ins Leitungsband gelangt¹⁵.

Cs^+5p : Rumpfniveau, E_{ExR} : Anregungsenergie des Rumpfexzitons,
 VB: Valenzband, E_{AH} : energetischer Abstand Valenzband- und
 Rumpfniveauperkante

3. Versuchsanordnung

3.1 Lichtquelle

Als Lichtquelle diente das Deutsche Elektronen-Synchrotron DESY⁴³. Die Elektronen im Synchrotron strahlen tangential zur Sollbahn ein kontinuierliches Spektrum ab, das vom Infrarot bis ins harte Röntgengebiet reicht. Das abgestrahlte Licht ist in der Synchrotronebene vollständig polarisiert. Ein weiterer Vorteil dieser Lichtquelle besteht in der Berechenbarkeit der Photonendichte. Im Vakuum-Ultraviolett, das bei den vorliegenden Versuchen benötigt wurde, ist die Synchrotronstrahlung intensiver als das Licht anderer Lichtquellen mit kontinuierlichem Spektrum. Bei günstigen Maschinenbedingungen für das Synchrotron (mittlere Energie der Elektronen 6 GeV, Strahlstrom 30 mA) erhält man am Austrittsspalt des Monochromators ungefähr $10^9 - 10^{10}$ Photonen/s·Å⁴⁴ in Übereinstimmung mit Berechnungen der Synchrotronstrahlung von DESY⁴⁵.

3.2 Monochromator

Das Licht gelangt über einen Spiegel mit streifendem Einfall (Abb. 2), der den Strahl teilt, zu einem Monochromator, der ca. 40 m vom Tangentialpunkt entfernt ist. Da in dem VUV Bereich keine Fenster verwendet werden können, ist die gesamte Anlage, Probenkammer, Monochromator, Strahlrohr und Synchrotron, vakuummäßig verbunden. Der Druck in den Strahlrohren und im Monochromator beträgt $10^{-7} - 10^{-6}$ Torr. In dem Monochromator⁴⁶ trifft die Synchrotronstrahlung auf ein nahezu senkrecht zum Strahl stehendes Konkavgitter (Gold-Replica, 600 Å - Blaze, 1200 Striche/mm, R = 2217,6 mm) in modifizierter Wadsworth-Montierung. Das Gitter bildet die Lichtquelle auf einem 0,4 mm breiten festen Austrittsspalt ab. Das Spektrum wird durch Drehen des Gitters um eine exzentrische Drehachse durchfahren. Mit einem Grobtrieb kann das Gitter ganz aus dem Strahlengang herausgedreht werden, um die Synchrotronstrahlung zu nachfolgenden Experimenten durchzulassen. Mit dieser Anordnung wird eine Auflösung von 2 Å über den ganzen

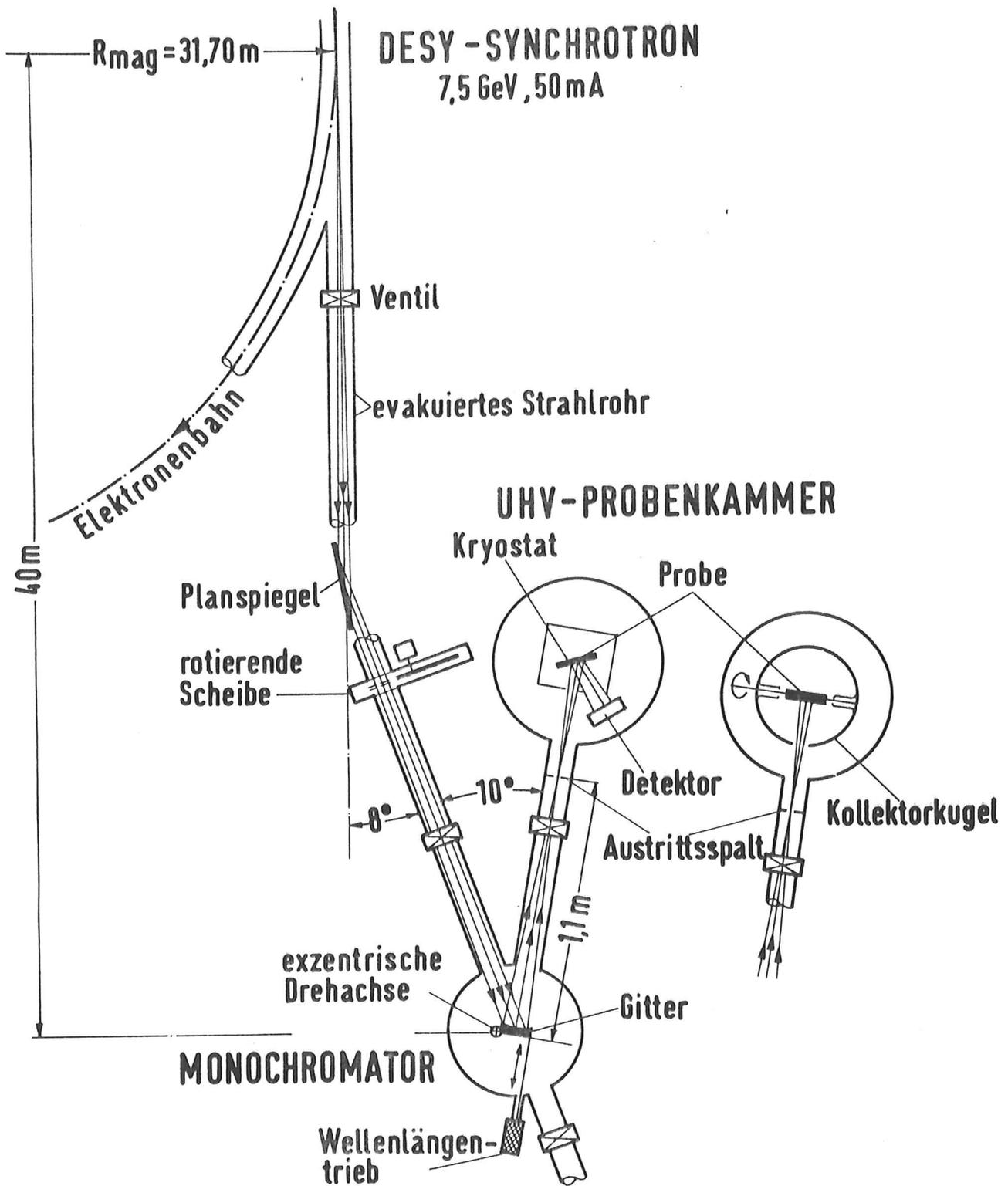


Abb. 2: Versuchsanordnung bei Reflexions- und Photoemissionsmessungen

Wellenlängenbereich von 300 - 2000 Å erreicht. In Photonenenergien umgerechnet entsprechen 2 Å einer Auflösung von 30 meV bei 13 eV. Zur Eichung des Monochromators wurden Absorptionsmessungen an gasförmigem Stickstoff vorgenommen und die Lagen der Maxima mit Literaturwerten⁴⁷ verglichen. Die absolute Wellenlängenangabe ist auf ± 1 Å genau.

3.3 Probenkammer

Um möglichst gute Aufdampfbedingungen in der Probenkammer zu haben und um Verschmutzung der Probenoberfläche zu vermeiden, was für die Photoemissionsmessungen und für Reflexionsmessungen an gekühlten Proben unerlässlich ist, wurde als Probenkammer eine ausheizbare Ultrahochvakuumanlage verwendet⁴⁸. Da keine Fenster verwendet werden können, ist der Austrittsspalt des Monochromators gleichzeitig als Druckstufe gebaut worden. Der Druck in der Probenkammer lag während der Messungen im 10^{-9} Torr Bereich.

3.4 Probenhalter für die Reflexionsexperimente

Die einfach kubischen Cäsiumhalogenide CsCl, CsBr und CsI lassen sich nicht spalten. Außerdem sind alle Cäsiumhalogenide stark hygroskopisch, besonders das kubisch flächenzentrierte CsF. Es wurde deshalb vorgezogen, die Proben in situ aufzudampfen, anstatt Einkristalle an Luft zu polieren. Vorversuche an dem bekannten KJ hatten ergeben, daß die Reflexionsspektren von Einkristallen und Aufdampfschichten bezüglich des spektralen Verlaufs völlig übereinstimmen. Zur Messung von absoluten Reflektivitäten sind spaltbare Einkristalle besser geeignet.

3.4.1 Reflektometer für Messungen bei Raumtemperatur

Bei den ersten Reflexionsuntersuchungen bei Raumtemperatur (RT) wurde ein anderswo ausführlich beschriebenes Reflektometer benutzt⁴⁸. Ein Glasobjektträger wurde

parallel zur Synchrotronebene gestellt und aus einem Wolframschiffchen bedampft. Dann wurde er so gedreht, daß seine Normale mit dem einfallenden Licht einen Winkel von 15° bildete. Ein offener magnetischer Multiplier registrierte das reflektierte Licht (Abb. 3). Da das Licht aus der Synchrotronebene, in der das einfallende Licht polarisiert ist, herausreflektiert wird, hat man in dieser Versuchsanordnung p-polarisiertes Licht. Zur Untersuchung des Spektralverlaufs des einfallenden Lichts konnte der Multiplier um die Probenachse gedreht und die Probe aus dem Strahlengang gezogen werden. Alle beschriebenen Bewegungen werden unter Ultrahochvakuum durchgeführt.

3.4.2 Kryostat

Für die Messungen an gekühlten Proben wurde die in Abb. 4 schematisch gezeigte Versuchsanordnung verwendet. Im Gegensatz zu der Messung mit dem Reflektometer (3.4.1) lag hier der gesamte Strahlengang in der Synchrotronebene (s-Polarisation). Das monochromatische Licht fiel wieder unter einem Einfallswinkel von 15° auf die Probe. Das reflektierte Licht wurde von einem offenen magnetischen Multiplier registriert. Auf den Kühlblock eines Kryostaten²⁸ wurde eine polierte und mit Gold bedampfte Stahlplatte als Unterlage für die Proben geschraubt. Kühlblock mit Probenhalter waren von einem Kühlschild zur Verminderung der Verschmutzung der Probenoberfläche umgeben. Zum Aufdampfen der Proben wurde der Kryostat im Vakuum um eine zur Synchrotronebene senkrechte Achse so gedreht, daß aus einem Wolframschiffchen durch eine Aufdampföffnung im Kühlschild auf die Probenunterlage gedampft werden konnte. Im allgemeinen wurden die Proben bei Raumtemperatur aufgedampft. Zur Messung der Temperatur wurden zwei Gold-Eisen Thermolemente und ein geeichter Germaniumwiderstand verwendet. Alle 3 Meßstellen lagen auf der Probenoberfläche. Nach Abkühlen des Kryostaten mit flüssigem Helium betrug die Temperatur der Proben (29 ± 1) K. Der Abkühlvorgang dauerte ungefähr 20 Minuten. Mit einer Heizung im Kühlblock konnte die Probe in ca. 15 Minuten wieder auf Zimmertemperatur gebracht werden. Außerdem wurde die Heizung zum

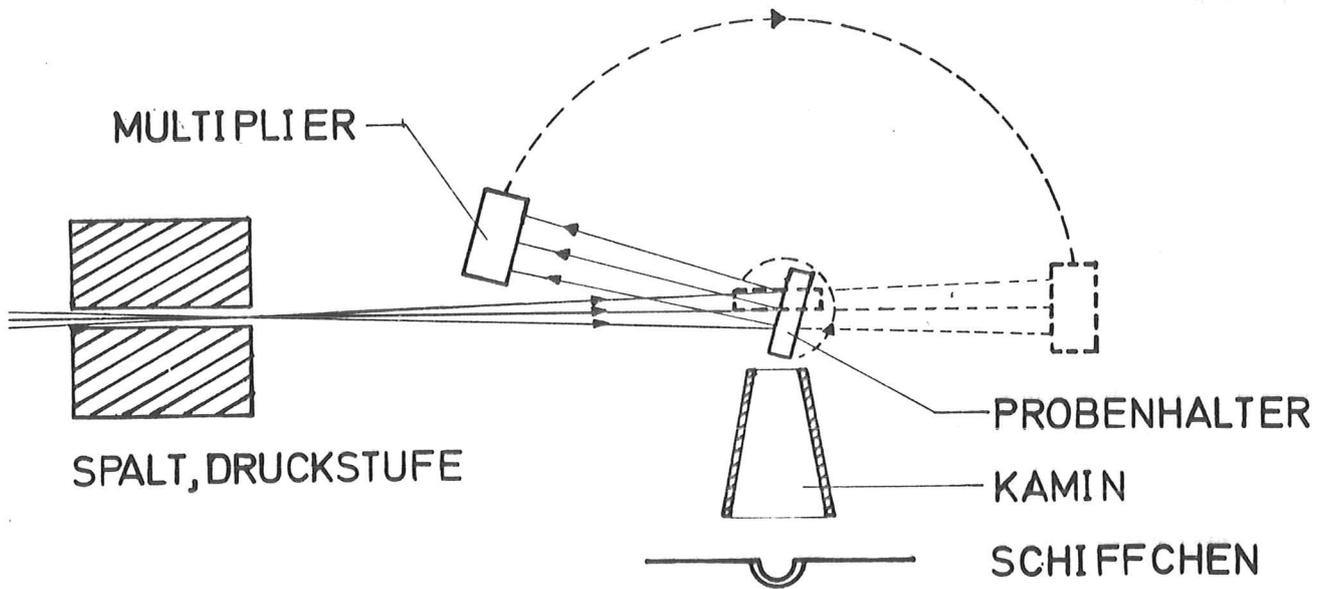


Abb. 3: Versuchsanordnung mit dem in 3.4.1 beschriebenen Reflektometer. Die Synchrotronebene steht senkrecht zur Papierebene

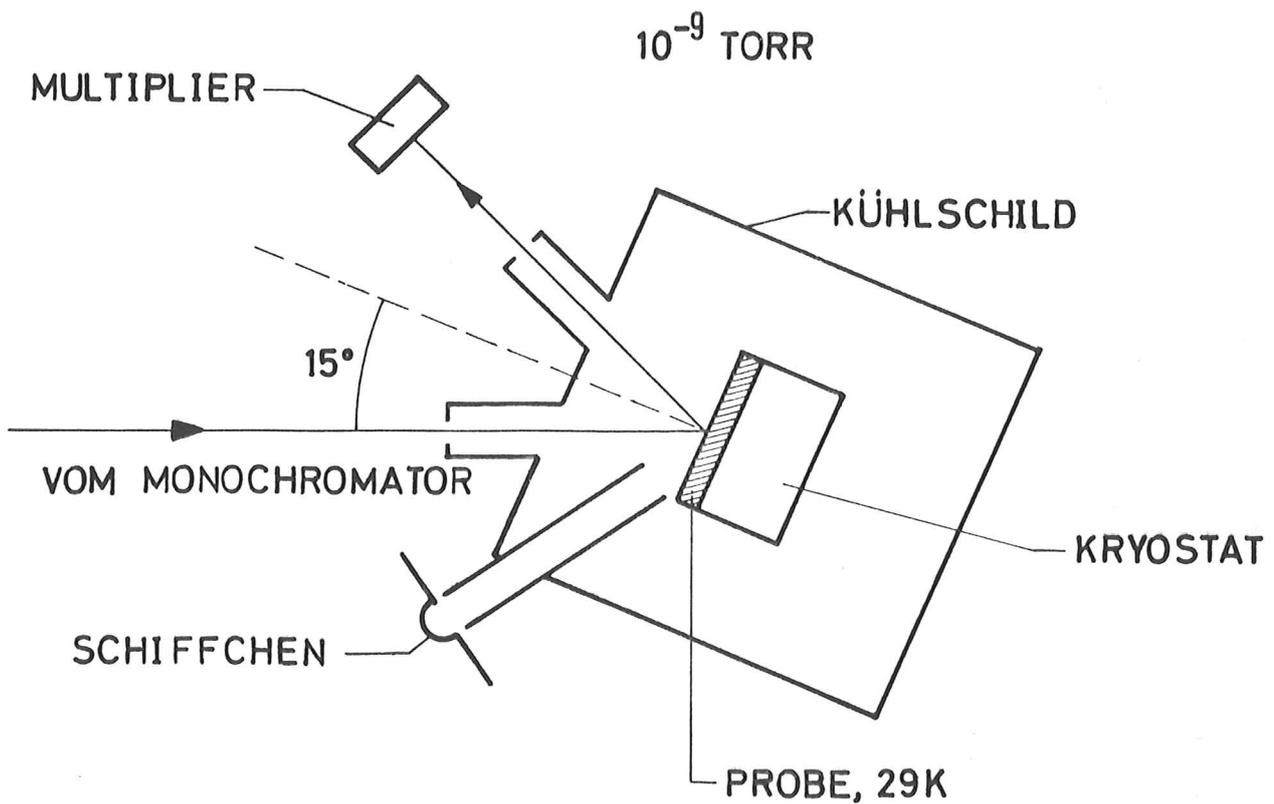


Abb. 4: Versuchsanordnung mit dem in 3.4.2 beschriebenen Kryostat. Papierebene und Synchrotronebene sind identisch.

Tempern der Probe verwendet und diente zum Erhitzen des Kryostaten während des Ausheizens der UHV-Anlage.

Da in dem Spektrum, das der Multiplier registriert, die spektrale Verteilung des auf die Probe einfallenden Lichts enthalten ist, muß zur Reduktion der Daten auch das sogenannte direkte Spektrum, d.h. ein Spektrum ohne Probe zwischen Austrittsspalt und Multiplier, gemessen werden. Zur Bestimmung der absoluten Reflektivität ist es nötig, möglichst gleichzeitig die Intensität des einfallenden und des reflektierten Lichtes zu kennen. In der obigen Anordnung konnte das direkte Spektrum nur durch Ausbauen des Kryostaten und Verschieben des Multipliers in den direkten Strahl gemessen werden. Dazu mußte die Apparatur belüftet und wieder abgepumpt werden. Wegen der sich ändernden Betriebsbedingungen des Synchrotrons führten die großen Zeitdifferenzen (ca. 2 Stunden) zwischen den beiden Messungen und die anderen Vakuumbedingungen zu erheblichen Fehlern bei der Bestimmung der absoluten Reflektivität. Um dies zu verbessern und den starr gebauten Kryostat justierbar zu machen, wurde eine Halterung entwickelt (Abb. 5), die es erlaubt, einerseits den Kryostat mit Probe unter Vakuum aus dem Lichtweg zu ziehen, so daß das Licht auf einen zweiten Multiplier hinter der Probe fallen kann. Andererseits kann man den Kryostat durch eine 3 Punkt-Lagerung, in die er beim Hereinlassen in den Strahlgang reproduzierbar einrastet, justieren. Diese Vorrichtung erleichterte bei den letzten Versuchen dieser Arbeit das Messen des direkten Spektrums und die Justierung wesentlich.

3.4.3 Elektronik und Auswertung

Als Detektor wurde ein offener magnetischer Multiplier mit Wolframkathode verwendet. Seine Vorteile gegenüber einem geschlossenen Multiplier mit Fluoreszenzschicht sind sein geringer Dunkelstrom ($\sim 10^{-13}$ A) und seine Unempfindlichkeit für Wellenlängen größer als 1500 \AA . Er eliminiert somit sichtbares Streulicht.

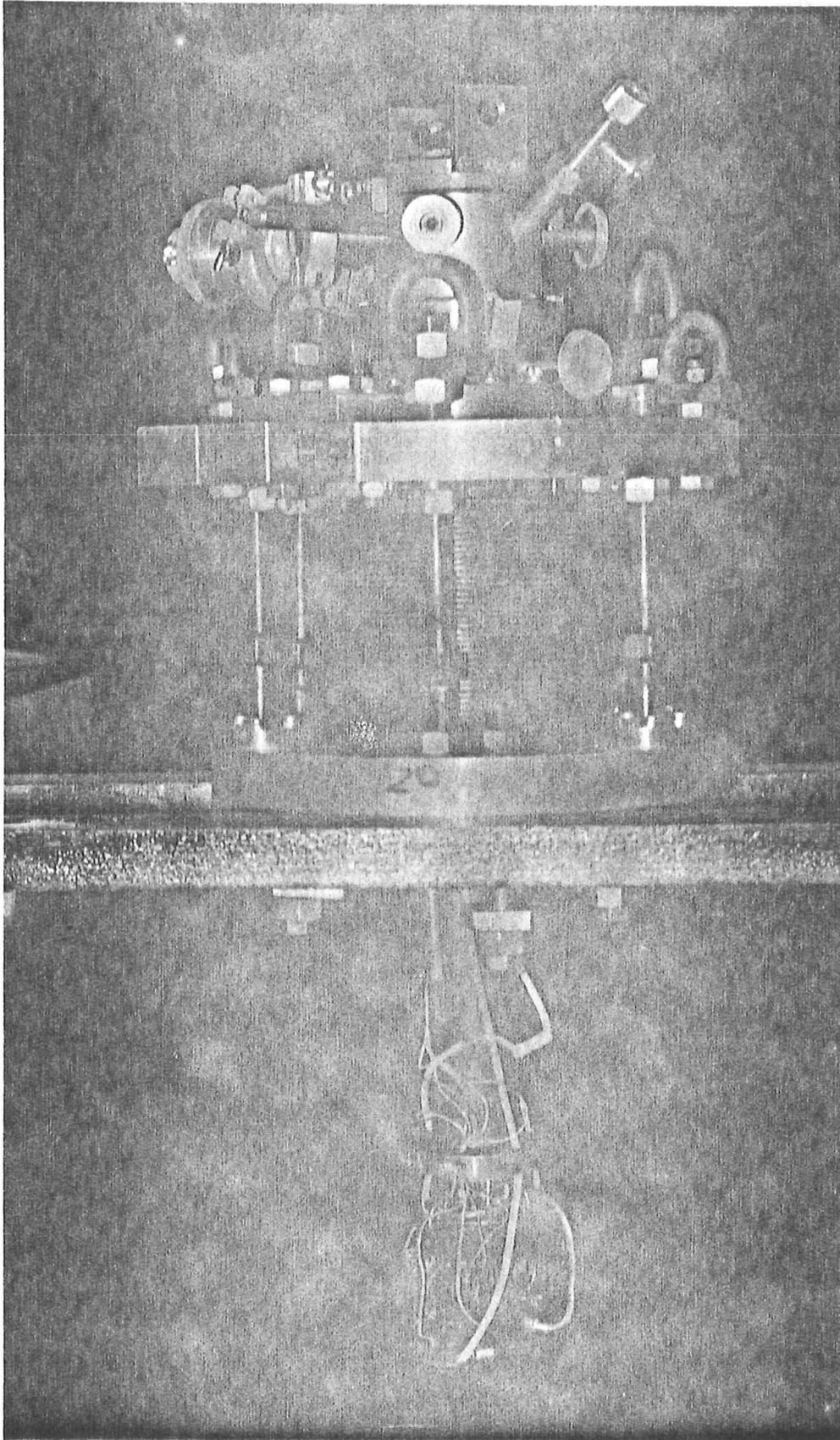


Abb. 5: Der bei den Reflexionsexperimenten verwendete Kryostat. Der Federbalg erlaubt es, den Kühlblock im Vakuum zu justieren bzw. aus dem Strahlengang zu ziehen.

Nachteile sind seine begrenzte Ausheizbarkeit ($< 170^{\circ} \text{C}$) und seine stark vom Auftreffpunkt des Lichtes auf die Kathode abhängige Empfindlichkeit. Die letzte Eigenschaft verlangt bei den verschiedenen geschilderten Versuchsanordnungen eine sehr genaue Justierung, so daß das reflektierte Licht und das direkte Licht nach Drehen des Multipliers (3.4.1) bzw. nach Ausbau des Kryostaten und Umsetzen des Multipliers (3.4.2) genau die gleiche Stelle der Kathode trifft. Zwangsläufig ist die Genauigkeit absoluter Reflexionsangaben durch diese Kathodeninhomogenitäten begrenzt. Um Maschineninstabilitäten, die durch die verschiedene Zahl von Elektronen pro Puls im Synchrotron auftreten, auszugleichen, ist im Strahlrohr zwischen Ablenkspiegel und Monochromator eine isoliert aufgehängte Cu-Be-Blende angebracht. Der Photostrom von diesem Blech wird als Referenzsignal benutzt. Meßsignal und Referenzsignal werden auf je einen phasenempfindlichen ("Lock-in") Verstärker gegeben. Im Strahl befindet sich vor dem Ablenkspiegel eine mit 25 Hz rotierende Scheibe (Abb. 2), in die ein Schlitz gesägt ist. Dadurch wird von den 50 Pulsen/s, die im Synchrotron erzeugt werden, nur jeder zweite zu dem Monochromator durchgelassen. Hat sich die Scheibe um 180° gedreht, fällt durch den Schlitz das Licht einer Glühbirne auf eine Photodiode. Dieses 25 Hz Signal wird zum Triggern der beiden phasenempfindlichen Verstärker benutzt. Die Ausgänge der Verstärker gehen auf einen Quotientenverstärker, wo das Meßsignal durch das Referenzsignal dividiert wird. Der Ausgang des Quotientenverstärkers wird auf den y-Eingang eines x-y-Schreibers gegeben. Am x-Eingang des Schreibers liegt die Wellenlängenanzeige, die von einem Potentiometer kommt, das an die Gitterdrehmechanik angekoppelt ist. Die Auswertung bestand im wesentlichen nur darin, mit einem Computer die gemessenen Spektren, in denen noch der spektrale Verlauf des einfallenden Lichtes und die Multipliercharakteristik enthalten war, durch das direkte Spektrum zu dividieren.

3.5 Photoemissionsmessungen

Zur Messung der Photoemission wurde die in Abb. 6 gezeigte Anordnung verwendet¹⁵. Im Zentrum einer innen mit Gold beschichteten, aufklappbaren Kugel aus rostfreiem Stahl befand sich eine ebenfalls mit Gold bedampfte, polierte Glasplatte als Probenunterlage. Um eine Achse in der Synchrotronebene und senkrecht zum einfallenden Licht konnte die Kugel gedreht werden. Durch ein Loch in der Kugel fiel das Licht senkrecht auf die Probe. Das reflektierte Licht verließ das Kugelinnere durch die gleiche Bohrung und konnte damit keine Photoelektronen auf der Innenfläche der Kugel auslösen, die die Meßergebnisse verfälscht hätten. Wurde die Kugel um 90° gedreht, so konnte aus einem Wolframschiffchen durch das Loch auf die goldbeschichtete Glasplatte gedampft werden. Die Bohrung diente dabei als Blende, damit nicht auch die Innenfläche der Kugel bedampft wurde, was lokal veränderte Austrittsarbeiten am Kollektor zur Folge gehabt hätte.

3.5.1 Messung von Ausbeute- und Gegen Spannungsspektren

Zur Messung der spektralen Abhängigkeit der Elektronenausbeute bei verschiedenen festen Spannungen am Kollektor wurde die in Abb. 6 gezeigte Schaltung¹⁵ verwendet. Gemessen wurde der Emitterstrom. Er wurde mit einer starren, hochisolierten und vollständig abgeschirmten Leitung aus der Kugel und Probenkammer herausgeführt und über einen Ableitwiderstand von $10^{10} \Omega$ mit einem Schwingkondensator Elektrometer gemessen. Werden durch eine ausreichend große positive Spannung des Elektronenkollektors gegenüber der Probe alle Elektronen, die die Probe verlassen können, als Strom in Abhängigkeit von der Energie des einfallenden Lichts gemessen, erhält man sogenannte Ausbeutespektren. Kennt man die Anzahl der auf die Probe fallenden Photonen, so kann man mit diesen Spektren angeben, wieviele Photoelektronen pro einfallenden Photonen in Abhängigkeit der Photonenenergie erzeugt werden. Bei Ausbeutespektren wurde an den Kollektor eine Spannung von $U_c = +20 \text{ V}$ gelegt. Es zeigte sich, daß eine weitere Erhöhung der Spannung keine Erhöhung

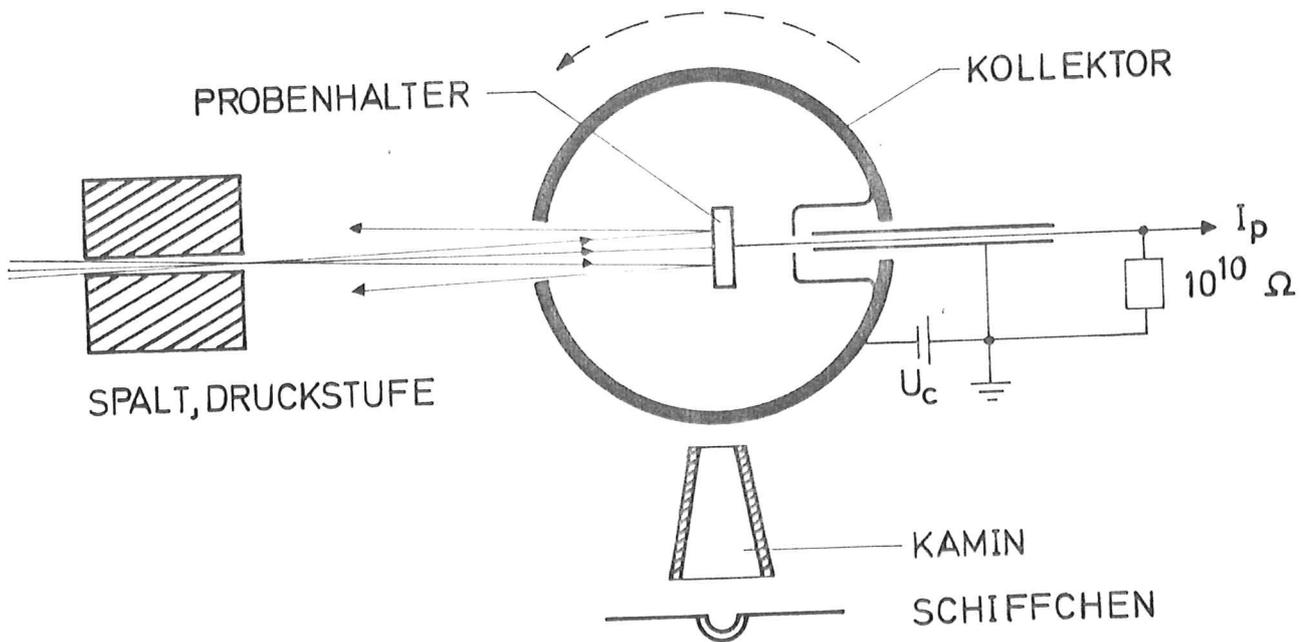


Abb. 6: Versuchsanordnung für die in 3.5 beschriebenen Photoemissions-experimente. Die Synchrotronebene steht senkrecht zur Papier-ebene. I_p : Emitterstrom, U_c : Kollektorspannung

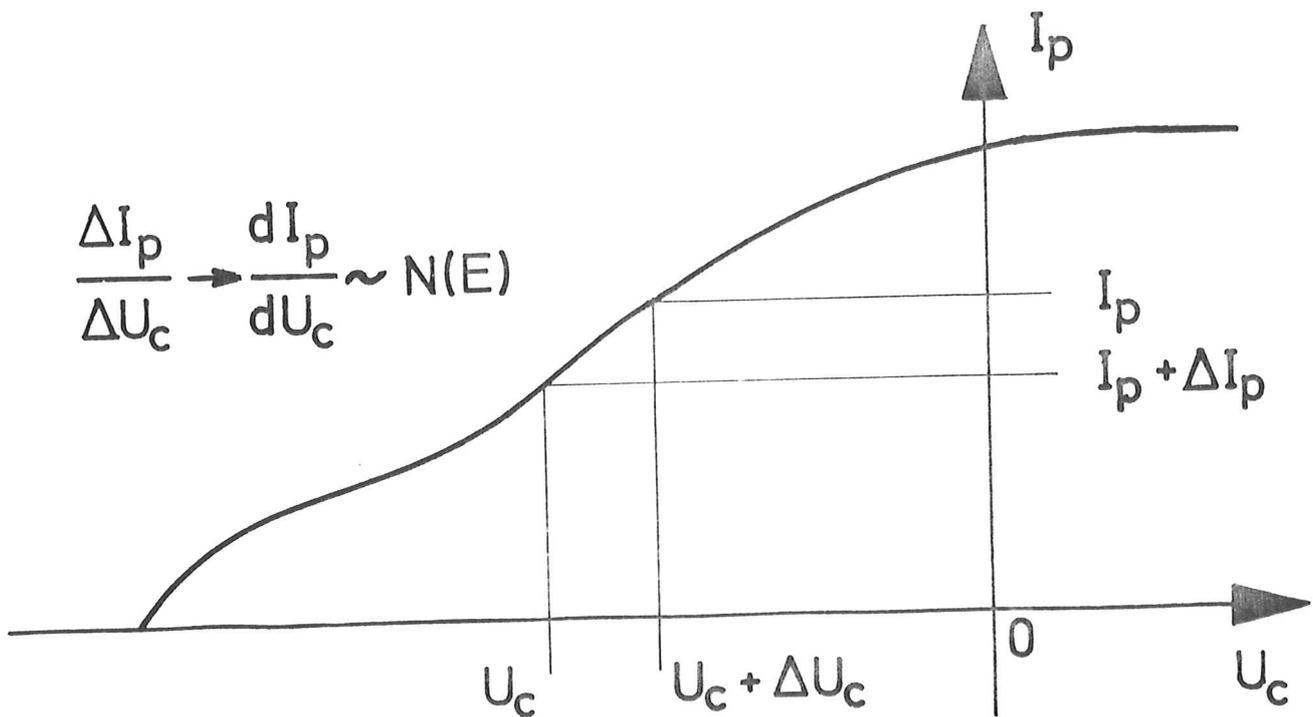


Abb. 7: Zusammenhang zwischen Strom-Spannungskurven und der Energie-vertelung der Photoelektronen. I_p : Photostrom, U_c : Kollektor-spannung

des Stromes mehr ergab. Bei Gegenspannungsspektren wurde eine feste Retardierungsspannung an die Kollektorkugel gelegt. Es können dann nur noch Elektronen zum Kollektor gelangen, deren kinetische Energie groß genug ist, um gegen diese negative Vorspannung anzulaufen.

Aufgezeichnet wurden diese Messungen mit einem x-y Schreiber. Wie bei den Reflexionsmessungen wurde auf den x-Eingang die Wellenlängenanzeige gegeben. Als Y-Ablenkung diente der vom Schwingkondensator Elektrometer verstärkte Emitterstrom. Um Maschinenschwankungen des Synchrotrons auszugleichen, wurde das gleiche Referenzsignal wie bei den Reflexionsmessungen verwendet. Die bei diesen Versuchen gemessenen Emitterströme lagen zwischen einigen 10^{-15} A bis 10^{-11} A. Zur Reduktion der Spektren wurden wie bei der Reflexion direkte Spektren benötigt. Diese wurden mit einem geschlossenen Multiplier mit einer Na-Salicylat-Schicht, die das VUV-Licht in sichtbares Licht einer konstanten Wellenlänge konvertierte, benutzt. Da man für Na-Salicylat eine konstante Quantenausbeute annehmen kann, wird mit dieser Methode vermieden, daß die Multipliercharakteristik die Ergebnisse verfälscht.

3.5.2 Messung der Energieverteilung der Photoelektronen

Eine Methode, die Energieverteilung der die Probe verlassenden Elektronen zu bestimmen, ist, die Strom-Spannungscharakteristik bei fester Photonenenergie zu messen¹⁵. Ein motorgetriebenes Potentiometer veränderte kontinuierlich das Potential an der Kollektorkugel. Mit einem x-y-Schreiber wurde der Photoemissionsstrom in Abhängigkeit dieses Potentials aufgezeichnet. Da der unvermeidliche Verschiebungsstrom $I_V = C_{EK} \frac{dU}{dt}$ (C_{EK} : Kapazität zwischen Emitter und Kollektor) das Meßsignal überlagert, mußte $\frac{dU}{dt}$ möglichst konstant gehalten werden. I_V ist dann ein konstanter Untergrund und kann durch eine O-Punktverschiebung am Schreiber aus den Meßergebnissen eliminiert werden. Durch Differen-

zieren der Strom-Spannungskurven erhält man die Energieverteilung der Elektronen (Abb. 7)¹⁵. Eine Erniedrigung der Gegenspannung um ΔU_c von U_c auf $U_c + \Delta U_c$ bewirkt eine Zunahme des Stromes von $I(U_c)$ auf $I(U_c + \Delta U_c)$. Der Strom nimmt deshalb zu, weil neben den Elektronen die gegen U_c anlaufen können, d.h. deren Energie größer als ein Grenzwert E_{U_c} ist, auch zusätzlich Elektronen mit Energien E aus dem Intervall $E_{U_c} - e\Delta U_c < E < E_{U_c}$ den Kollektor erreichen können. $\Delta I = I(U_c + \Delta U_c) - I(U_c)$ ist proportional der Anzahl der Elektronen dieses Intervalls. Dann ist aber auch $\frac{dI}{dU_c} = f(U_c) \cdot N(E)$, wenn $N(E)$ die Energieverteilung der Elektronen bei einer festen Photonenenergie ist. Die Energieauflösung dieses Analysators ist durch Magnetfelder, endliche Probengröße etc. begrenzt und beträgt nach Abschätzungen etwa 1 eV.

4. Versuchsdurchführung, Ergebnisse und Vergleich mit anderen Arbeiten

4.1 Reflexionsmessungen

4.1.1 Proben auf Glasunterlage bei Raumtemperatur

Für die ersten Messungen wurde das in 3.4.1 beschriebene Reflektometer benutzt. Die Schichten wurden auf einem Glasobjektträger in situ aufgedampft. Der Druck in der Probenkammer lag vor und nach dem Aufdampfen im 10^{-9} Torr Bereich und stieg während des Aufdampfens kurzfristig um eine bis zwei Zehnerpotenzen an. Die Schichtdicken betragen nach Abschätzungen zwischen 1000 \AA und 25000 \AA . Das Ergebnis dieser Messungen zeigt Abb. 8. Tabelle 1 gibt die Lage der Maxima und Schultern an. Die absoluten Reflektivitäten wurden durch Vergleich der Intensitäten des reflektierten Lichts und des einfallenden Lichts bestimmt. Da die beiden Intensitäten nicht gleichzeitig gemessen werden konnten, müssen für die absoluten Reflexionswerte große Fehler angenommen werden. Bei verschiedenen Aufdampfbedingungen und Messungen wurden Abweichungen bis zu einem Faktor 4 zwischen den Reflektivitäten festgestellt. Im Maximum der Reflektivität bei 13 eV ergab sich:

Probe	CsF	CsBr	CsCl	CsJ
Reflektivität	0,015	0,002,	0,002	0,003

Im Vergleich zu Messungen der äußersten Rumpfanregungen anderer Alkalihalogenide (Einkristalle und Aufdampfschichten), bei denen man eine maximale Reflektivität von ca. 0,1 erhält^{8,10}, sind diese Werte extrem niedrig und deuten auf diffus streuende Oberflächen hin.

4.1.2 Proben auf Goldunterlage bei Raumtemperatur und bei 29 K

Die Abb. 9 und 10 zeigen die Messungen der Reflexion bei RT und bei 29 K an Schichten mit Gold als Unterlage. In den Tabellen 2 und 3 sind die Energielagen der Maxima und Schultern aufgeführt. Abbildung 11 veranschaulicht den Unterschied zwischen Spektren bei Raumtemperatur und bei 29 K an Hand eines Originalmeßblattes. Man

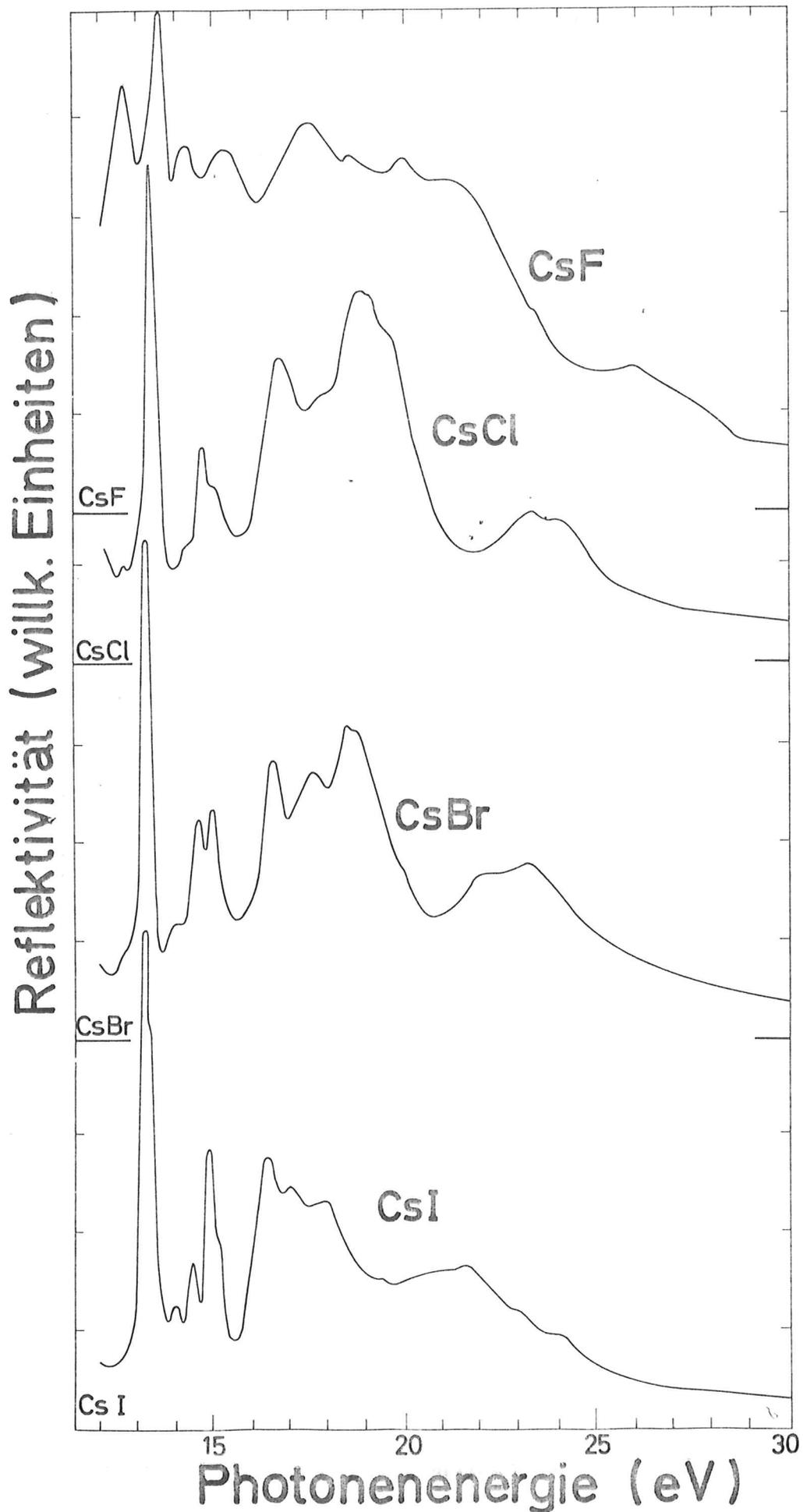


Abb. 8: Reflexionsspektren der Cäsiumhalogenide bei Raumtemperatur. Als Probenunterlage wurde ein Glasobjektträger verwendet.

CsF	CsCl	CsBr	CsI
	10.0	9.6	10.1
12.4 s	11.3	11.2	10.9
12.7	12.7	12.7 s	
13.6	13.3	13.3	13.2
			13.4 s
14.3	14.3 s	14.3	14.0
	14.7	14.7	14.5
15.3	15.1	15.0	14.9
			15.2 s
17.5	16.7	16.6	16.4
	17.9 s	17.7	17.0
18.6	18.9	18.8 s	17.9
20.0	19.8 s	19.6 s	19.3 s
21.0 s			21.0
		22.0 s	21.6
23.5 s	23.2	23.2	23.0 s
25.9	24.0 s		24.1 s

Tabelle 1: Energetische Lage in eV von Maxima und Schultern (s) in den Reflexionsspektren Abb. 8

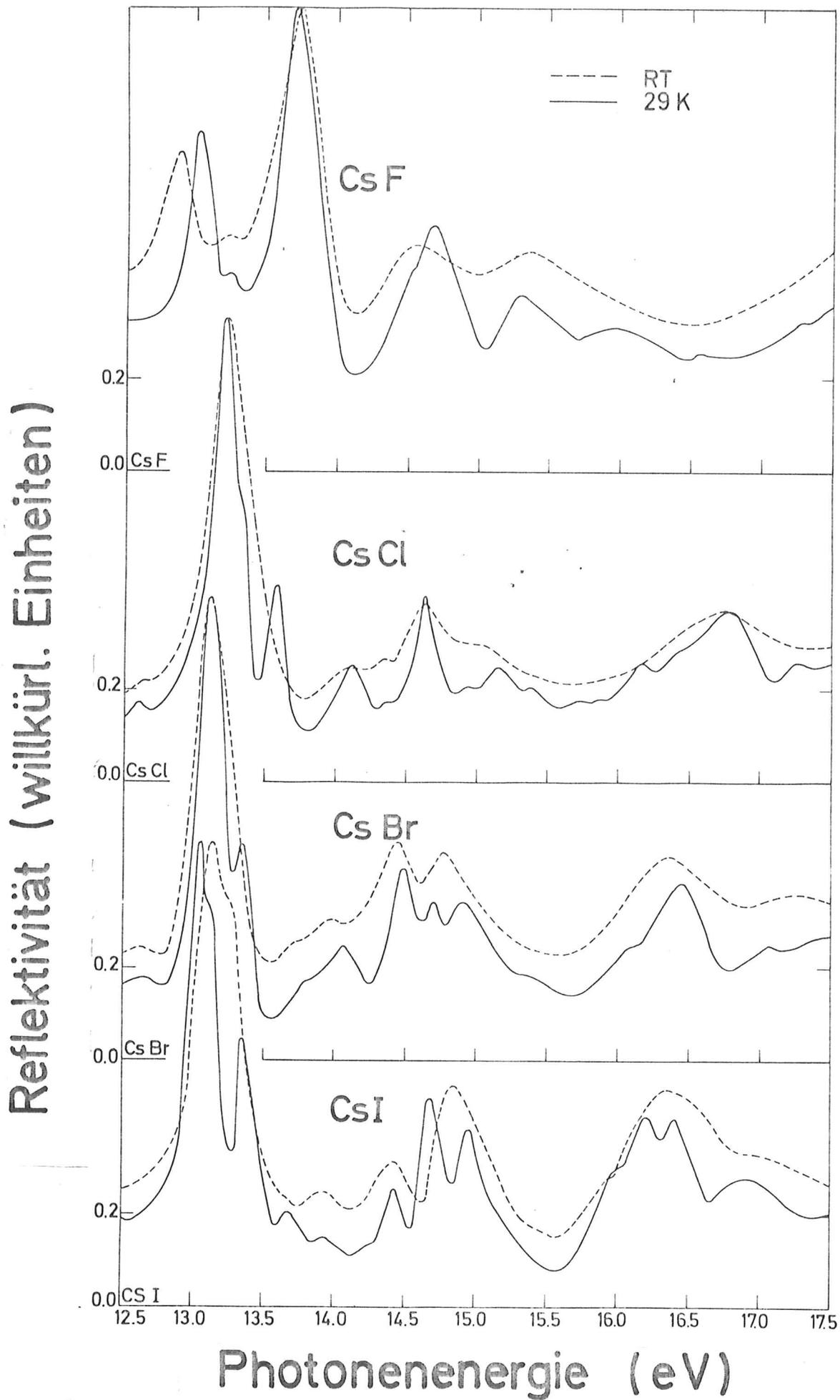


Abb. 9: Reflexionsspektren der Cäsiumhalogenide bei Raumtemperatur und bei 29 K. Die Reflektivität ist bei allen Kurven auf 1,0 normiert. Tatsächlich ist die maximale Reflektivität bei den gekühlten Proben höher als bei denen bei RT (s. 4.1.2)

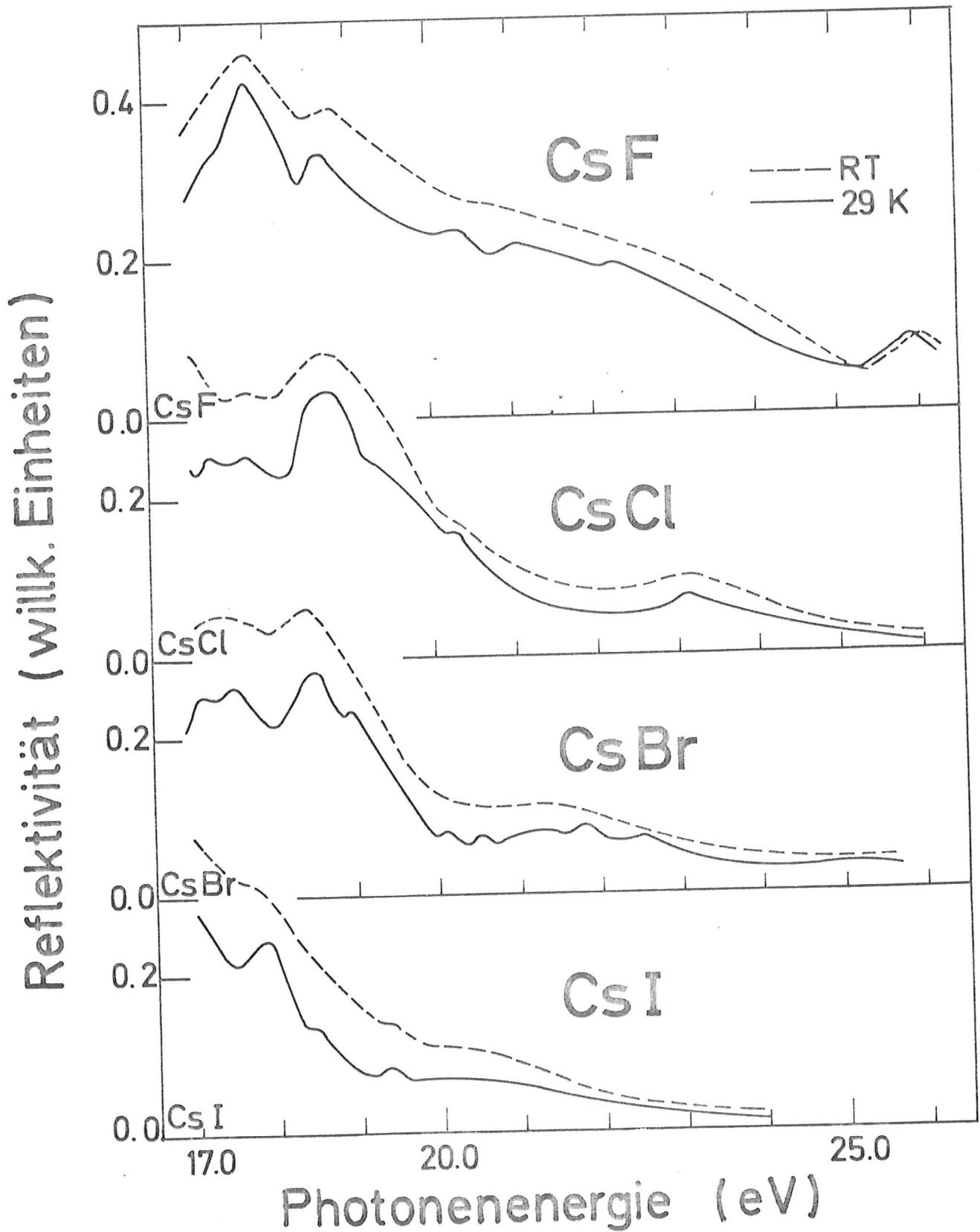


Abb. 10: Die Reflexionsspektren der Cäsiumhalogenide oberhalb 16,5 eV. Die willkürlichen Einheiten für die Reflektivität beziehen sich auf die Normierung in Abb. 9

CsF		Anregungen des Ions			Kritische Punkte
13.03	(12.89)	A ₁	6s [3/2]	13.37	$\Gamma_8^- (\text{Cs}5p) \rightarrow \Gamma_1$
13.25	(13.23)	C	5d [1/2]	13.17	
13.71	(13.74)	B ₁	5d [3/2]	13.75	
14.54s					
14.69	(14.59)	A ₂	6s' [1/2]	15.23	$\Gamma_6^- (\text{Cs}5p) \rightarrow \Gamma_1$
14.87s					
15.30	(15.37)	B ₂	5d' [3/2]	15.32	
15.96					
16.56s					
17.28s					
17.74	(17.76)				
18.64	(18.84)				
20.35					
21.03					
22.24s					
25.91	(26.07)				

Tabelle 2: Energetische Lage in eV der Maxima und Schultern (s) in den Reflexionsspektren von CsF bei 29 K und bei Raumtemperatur (in Klammern). Die Anregungsenergien des Cäsiumions sind Ref. 55 entnommen. In der letzten Spalte wird versucht, die Strukturen Exzitonen an kritischen Punkten des Leitungsbandes zuzuordnen.

CsCl	CsBr	CsI	Anregungen des Ions	Kritische Punkte
12.62 (12.64)	12.67 (12.62)	12.51s	5d [1/2] 13.17	
13.22 } (13.23)	13.12 } (13.11)	13.06 (13.15)	A ₁ 5d [3/2] 13.75	Γ_8^- (Cs5p) \rightarrow Γ_1
13.58 }	13.36 }	13.35 (13.26)s	B ₁ 6s [3/2] 13.37	$\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_{12}$
	13.80s (13.74)s	13.68	C ₁	M_6^- (Cs5p) \rightarrow M_3 M_7^-
14.11 (14.10)s	14.07 (13.97)	13.93 (13.92)	D ₁	M_6^- (Cs5p) \rightarrow M_1 M_7^-
14.37s (14.35)				
14.63 (14.63)	14.49 (14.44)	14.43 (14.43)	E ₁	M_6^- (Cs5p) \rightarrow M_5 M_7^-
14.94s	14.70 } (14.77)	14.69 }	A ₂ 5d' [3/2] 15.32	Γ_6^- (Cs5p) \rightarrow Γ_1
15.16 (15.06)s	14.92 }	14.96 } (14.85)	B ₂ 6s' [1/2] 15.23	Γ_6^- (Cs5p) \rightarrow Γ_{12}
15.37s				
15.71s	15.35s	\sim 15.09s	C ₂ D ₂	M_6^- (Cs5p) \rightarrow M_3, M_1
15.85				
16.16				
16.40s	16.08s	15.98s (15.96)s	E ₂	M_6^- (Cs5p) \rightarrow M_5
16.77 (16.75)	16.45 (16.34)	16.21 } (16.33) 16.40 }		
17.26	17.09 } (17.28)	16.89 (16.98)s		
17.69 (17.71)	17.48 }			
18.70 (18.70)	18.56 (18.42)	17.83 (17.80)s		
\sim 19.49s	18.96s	18.44s		
20.32s (20.23)s	20.13	19.38 (19.40)s		
	20.55			
	21.28			
23.09 (23.17)	21.81 (21.34)s	20.52s (20.44)s		
	22.51s			

Tabelle 3: Energetische Lage in eV der Maxima und Schultern (s) in den Reflexionsspektren von CsCl, CsBr und CsI bei 29 K und bei Raumtemperatur (in Klammern). Die Anregungsenergien des Cäsiumions sind Ref. 55 entnommen. In der letzten Spalte wird versucht, die Strukturen Exzitonen an kritischen Punkten des Leitungsbandes zuzuordnen.

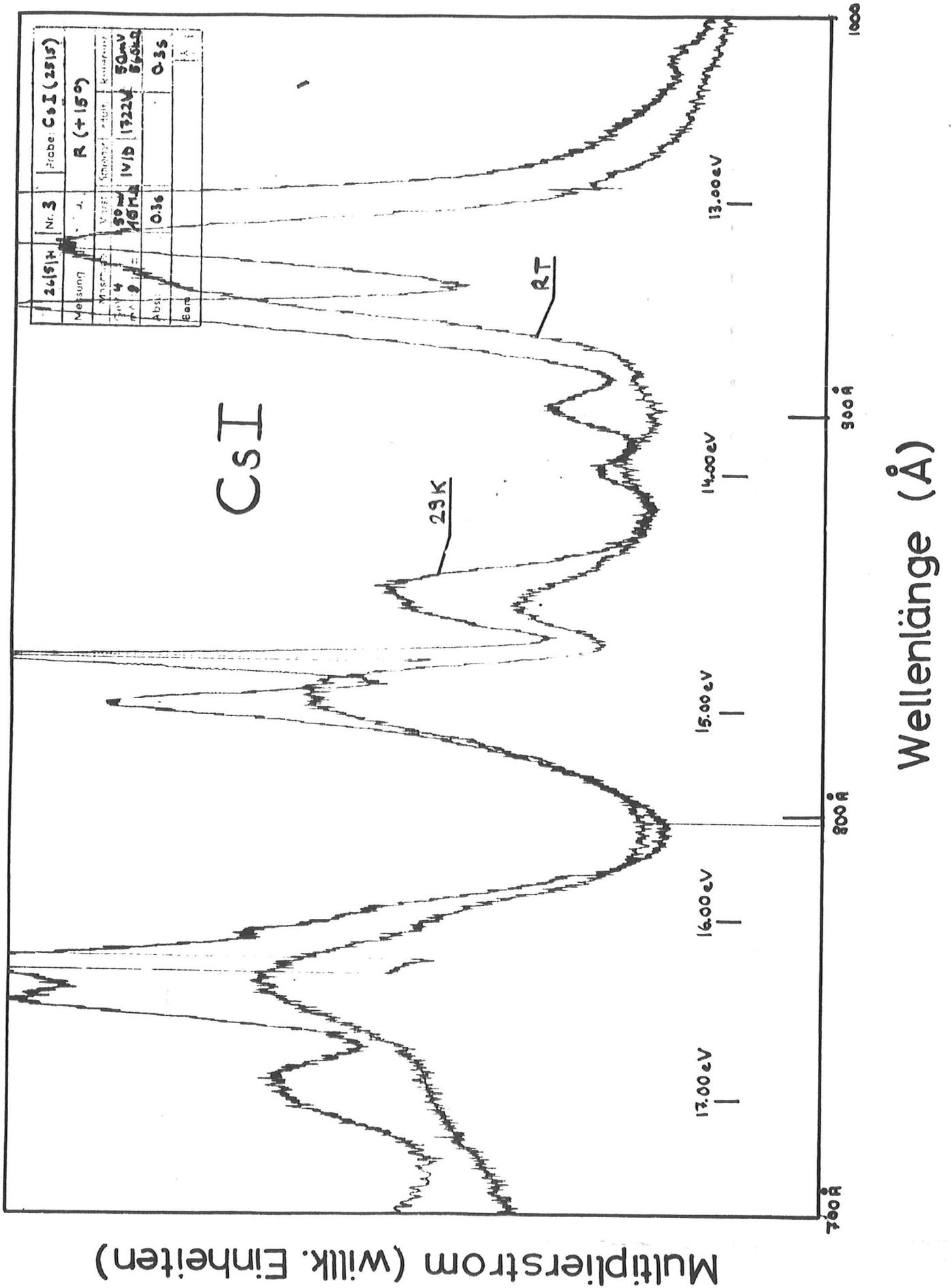


Abb. 11: Reflektivität von CsJ bei Raumtemperatur und bei 29 K. Die Meßkurven sind noch nicht durch das direkte Spektrum dividiert.

erkennt eine sehr starke Temperaturabhängigkeit der Strukturen. Während bei anderen Alkalihalogeniden bei tiefen Temperaturen die Maxima meist nur schärfer werden^{9,10,12}, findet man besonders bei den einfach kubischen Cäsiumhalogeniden Aufspaltungen der Maxima, extreme Temperaturverschiebungen und viele bei Raumtemperatur nicht aufgelöste Strukturen. Die scharfen Linien in dem Bereich des Einsatzes der Cs^+5p -Anregungen bis ca. 16 eV werden bei tiefen Temperaturen viel schärfer. Auch die breiten Reflexionsbanden zwischen ungefähr 16 eV und 20 eV zeigen mehr Feinstruktur. Das breite Maximum oberhalb 20 eV konnte nur im Falle des CsBr bei tiefen Temperaturen weiter aufgelöst werden. Die Proben waren - wie in 3.4.2 beschrieben - an einem Kryostat befestigt. Die Aufdampfbedingungen entsprachen den in 4.1.1 besprochenen. Die Schichten wurden bei Raumtemperatur der Unterlage und einem Druck von ca. 10^{-9} Torr in der Probenkammer aufgedampft. Während des Kühlens der Proben veränderte sich der Druck nur wenig. Die Verschmutzung der kalten Proben war gering: Die Reflektivität des stärksten Exzitons bei 13 eV war bei kalten Proben nach drei Stunden um ca. 10 % relativ zur Reflektivität unmittelbar nach dem Kühlen gesunken, während Änderungen in der Struktur der Spektren nicht meßbar waren. Nachdem die Proben bei tiefen Temperaturen untersucht waren, wurden sie auf 100 - 180° C erhitzt und dann noch einmal bei Raumtemperatur und zum Teil auch bei 29 K untersucht. Unterschiede zu den zuerst gemessenen Spektren wurden nicht gefunden. Die absoluten Reflektivitäten wurden wie in 3.4.2 beschrieben gemessen. Im Hauptmaximum bei 13 eV ergab sich:

	CsF	CsCl	CsBr	CsJ
Reflektivität bei RT	0,029	0,059	0,100	0,011
Reflektivität bei 29 K	0,051	0,088	0,219	0,0044

Der Fehler des relativen Anstiegs der Reflexion $R(29\text{ K}) : R(\text{RT})$ ist kleiner als 10 %. Dagegen dürften die Fehler der Absolutwerte aus den in 3.4.2 genannten Gründen beträchtlich sein. Da die Messungen an mehreren verschiedenen Proben (mindestens 3) durchgeführt wurden, beträgt der statistische Fehler höchstens

50 % - 100 %. Als gesichert kann man annehmen, daß die Proben mit Gold als Unterlage eine erheblich größere Reflektivität aufweisen als die Proben mit Glas (4.1.1), obwohl die Oberfläche der Glasobjektträger sichtbar glatter war als die der Goldschicht. Die Unterschiede in der Reflexion wurden bestätigt, indem für eine Messung an CsJ ein Glasobjektträger an Stelle der mit Gold bedampften Stahlplatte an den Kryostat geschraubt wurde. Auch bei diesem Versuch wurde - wie bei den Messungen mit dem Reflektometer - festgestellt, daß bei einer Glasunterlage die Strukturen oberhalb 17 eV relativ zu denen bei 13 eV höher sind als bei einer Goldunterlage. Die Unterschiede können also nicht durch die verschiedene Polarisierung des Lichtes bei den Versuchsanordnungen 3.4.1 und 3.4.2 gedeutet werden, sondern sind wohl auf Struktur- und Oberflächeneffekte, hervorgerufen durch die verschiedenen Unterlagen, zurückzuführen. Beim Kühlen der Proben auf Glasunterlage konnte nur ein geringes Schärferwerden der Strukturen beobachtet werden. Die charakteristischen Aufspaltungen der Maxima in Abb. 9 traten höchstens als Schultern auf.

Ein ähnlicher Effekt zeigte sich beim Aufdampfen von CsJ auf eine kalte (29 K) Goldunterlage. Die so erhaltenen Spektren waren trotz der tiefen Temperatur im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht zu unterscheiden von Raumtemperaturspektren mit Goldunterlage. Während des Hochheizens des Kryostaten stieg die Reflektivität stark an (in dem Exziton bei 13 eV um einen Faktor 6.6). Bei RT war das Spektrum identisch mit denen, die bei RT auf Gold aufgedampft worden waren. Erneutes Kühlen führte zu dem "normalen" Spektrum bei 29 K wie sie in Abb. 9 und 10 gezeigt sind. Dieser aus der Literatur bekannte Effekt³ ist, wie auch die geringe Reflektivität eines Teils der Proben, offensichtlich auf die Kristallitgröße der Aufdampfschichten zurückzuführen. Eine weitere Beobachtung, die in diesen Rahmen fällt, ist folgende: Während bei den Proben auf Glasunterlage ein weiteres Zudampfen von Probensubstanz die Spektren nicht veränderte, sank beim Zudampfen auf Proben mit

Goldunterlage die Reflektivität stark ab. Auch ein mäßiges Tempern dieser Proben mit Temperaturen zwischen 100 - 180° C ließ die Reflektivität nicht wieder ansteigen.

4.1.3 Proben auf sonstigen Unterlagen bei Raumtemperatur und bei 29 K

Da die absolute Reflektivität offensichtlich auch bei dicken Aufdampfschichten ($> 1000 \text{ \AA}$) von Art und Zustand der Unterlage abhängt, wurden noch andere Objektträger verwendet. CsCl zeigte, wenn es bei Raumtemperatur auf einen NaCl-Einkristall aufgedampft wurde, keinen Anstieg der Reflektivität während des Kühlens. Ein Einfluß des NaCl-Gitters auf das einfach kubische Gitter des CsCl konnte nicht beobachtet werden^{20,49}. Ebenfalls nur eine geringe Zunahme des Reflexionsvermögens im Exzitonenbereich ergab sich für CsJ, das auf einen mit Gold beschichteten Quarzobjektträger aufgedampft worden war, wie Abb. 12 zeigt. Bei diesem Versuch wurde mit etwa 0,4 eine sehr hohe Reflektivität im Maximum bei 15 eV erreicht. Wurde CsJ auf einen Quarzobjektträger ohne Goldbeschichtung gedampft, so war die Reflektivität noch geringer als bei einer Glasunterlage.

4.1.4 Seitenband

Bei Probertemperaturen von 29 K konnte bei allen 4 Cäsiumhalogeniden auf der hochenergetischen Flanke des stärksten Exzitons bei 13 eV eine Schulter oder zumindest eine Asymmetrie gefunden werden (Abb. 13). Schon bei geringen Temperaturerhöhungen von einigen Grad konnte dieses Seitenband nicht mehr aufgelöst werden. Diese Struktur wurde sowohl mit einer goldbeschichteten Stahlplatte als auch mit einem NaCl Einkristall als Probenunterlage gefunden. Tempern der Probe bei 150° C und erneutes Abkühlen auf 29 K hatten keinen Einfluß auf die Spektren in Abb. 13.

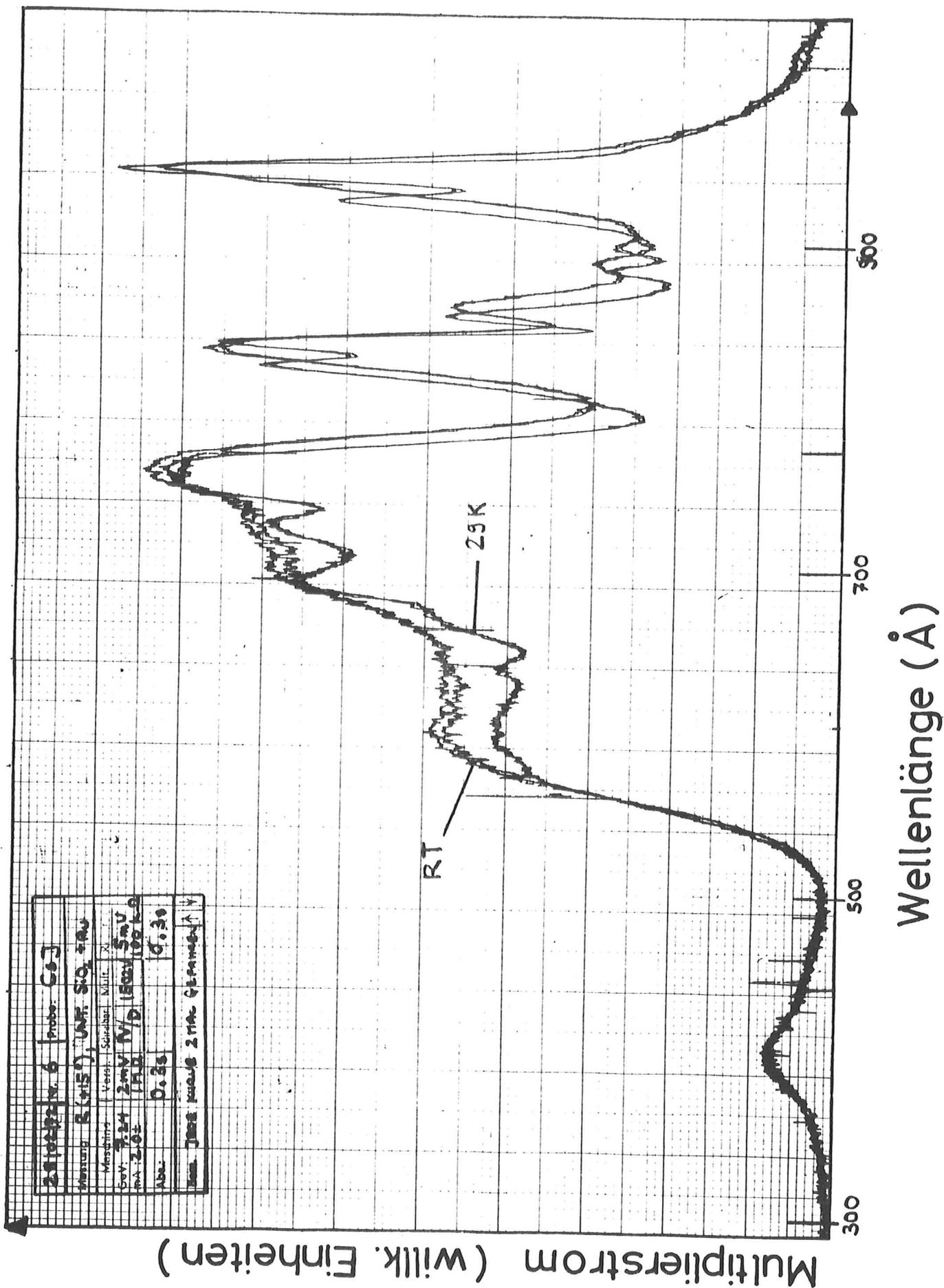


Abb. 12: Reflexionsmessung an CsJ bei Raumtemperatur und bei 29 K. Als Probenunterlage diente eine mit Gold bedampfte Quarzplatte. Die Meßkurven enthalten noch das direkte Spektrum des Monochromators

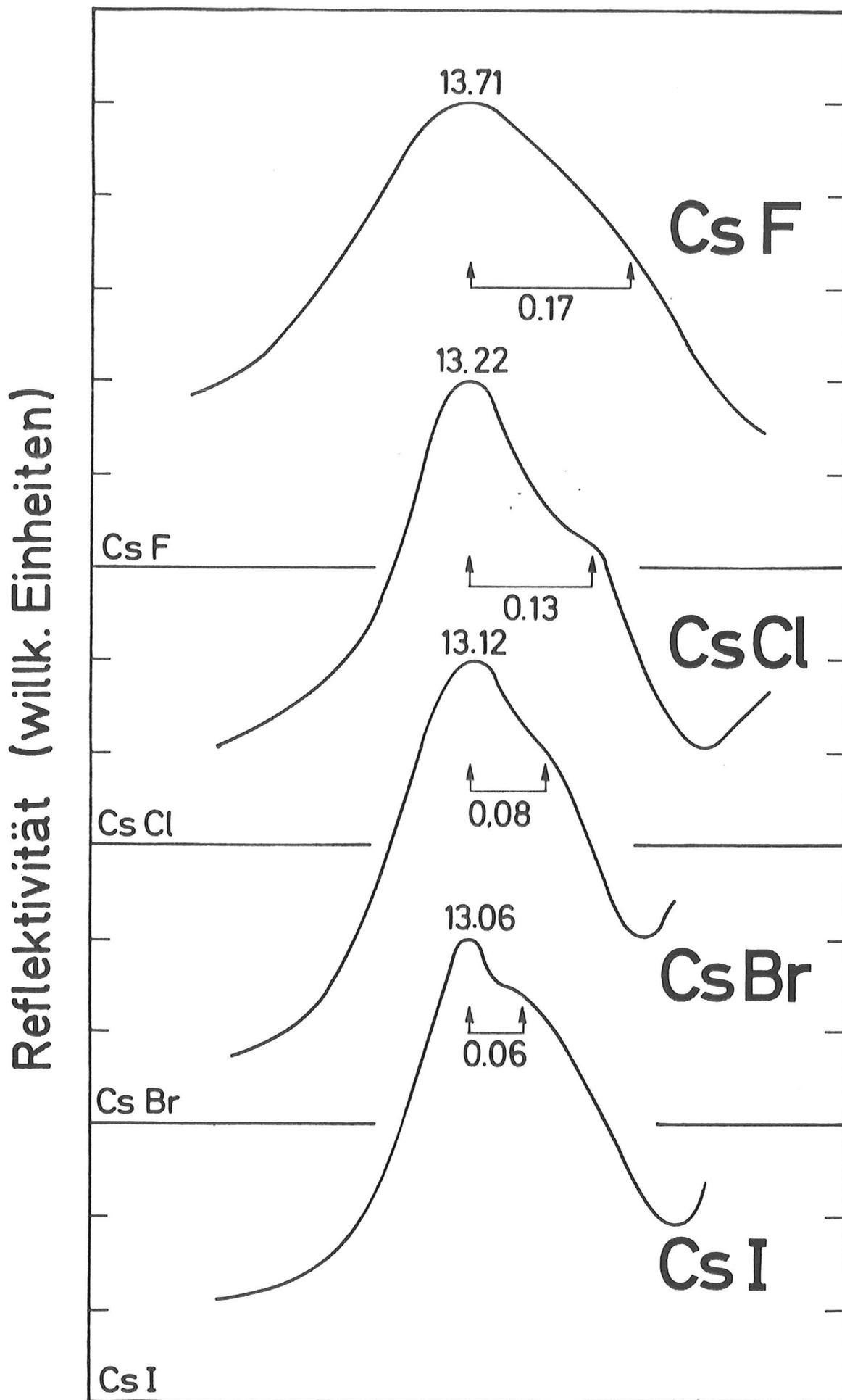


Abb. 13: Das Maximum der Reflektivität bei 29 K in gedehntem Energie-
 maßstab. Die energetischen Lagen der Exzitonen und die Ab-
 stände zu den Schultern sind in eV angegeben.

4.1.5 Vergleich mit neueren Messungen anderer Autoren

Ein Vergleich zwischen den Absorptionsspektren Ref. 26 und den Reflexionsspektren dieser Arbeit (Abb. 14 und 15) zeigt zwischen 13 eV und 15,5 eV eine gute Übereinstimmung hinsichtlich der Energielagen, relativen Höhenverhältnisse und Anzahl der beobachteten Strukturen. Kleine Unterschiede können auf die verschiedenen Meßmethoden und Temperaturen zurückzuführen sein. Allerdings wurde im Falle des CsCl mehr Feinstruktur in diesem Energiebereich bei den Reflexionsmessungen gefunden und zusätzlich bei allen Cs-Halogeniden ein Seitenband zum Maximum der Reflektivität bei 13 eV beobachtet. Insgesamt ist bei den Reflexionsmessungen das Maximum-zu-Untergrund-Verhältnis günstiger, so daß die Anregungsbanden schärfer hervortreten. Zwischen 15,5 eV und 17 eV zeigen die Messungen dieser Arbeit mehr Feinstruktur als die in Ref. 26. Im Energiebereich zwischen 17 eV und 26 eV gibt es ältere Absorptionskurven¹⁸, deren grober Verlauf mit den Spektren in Abb. 10 übereinstimmt, die aber erheblich weniger Feinstruktur aufweisen, da sie nur bei Raumtemperatur und mit einer Linienquelle gemessen wurden.

Die Absorptionsmessungen von Ref. 25 (12 eV - 17 eV) zeigen für CsBr und CsJ (Abb. 15) weniger Struktur als die Reflexionsspektren dieser Arbeit, obwohl sie bei tieferen Temperaturen (20 K) und mit höherer Auflösung (0,5 Å) durchgeführt wurden²⁵. Im Falle von CsCl weichen die Messungen in Ref. 25 hinsichtlich Struktur, Energielagen und Halbwertsbreiten von sämtlichen anderen in diesem Kapitel genannten Messungen ab (Abb. 14). Da die Unterschiede schon bei 80 K vorhanden sind, können sie nicht mit der tieferen Temperatur der Proben erklärt werden.

In einer weiteren Arbeit wurde die Reflexion von polierten CsCl- und CsBr-Einkristallen zwischen 6 eV und 26 eV bzw. 36 eV mit einer Auflösung von 5 Å bei 400, 300 und 90 K gemessen^{23,24}. Die Spektren stimmen mit denen dieser Arbeit recht gut überein, weisen aber erheblich weniger Feinstruktur auf. Wie bei den

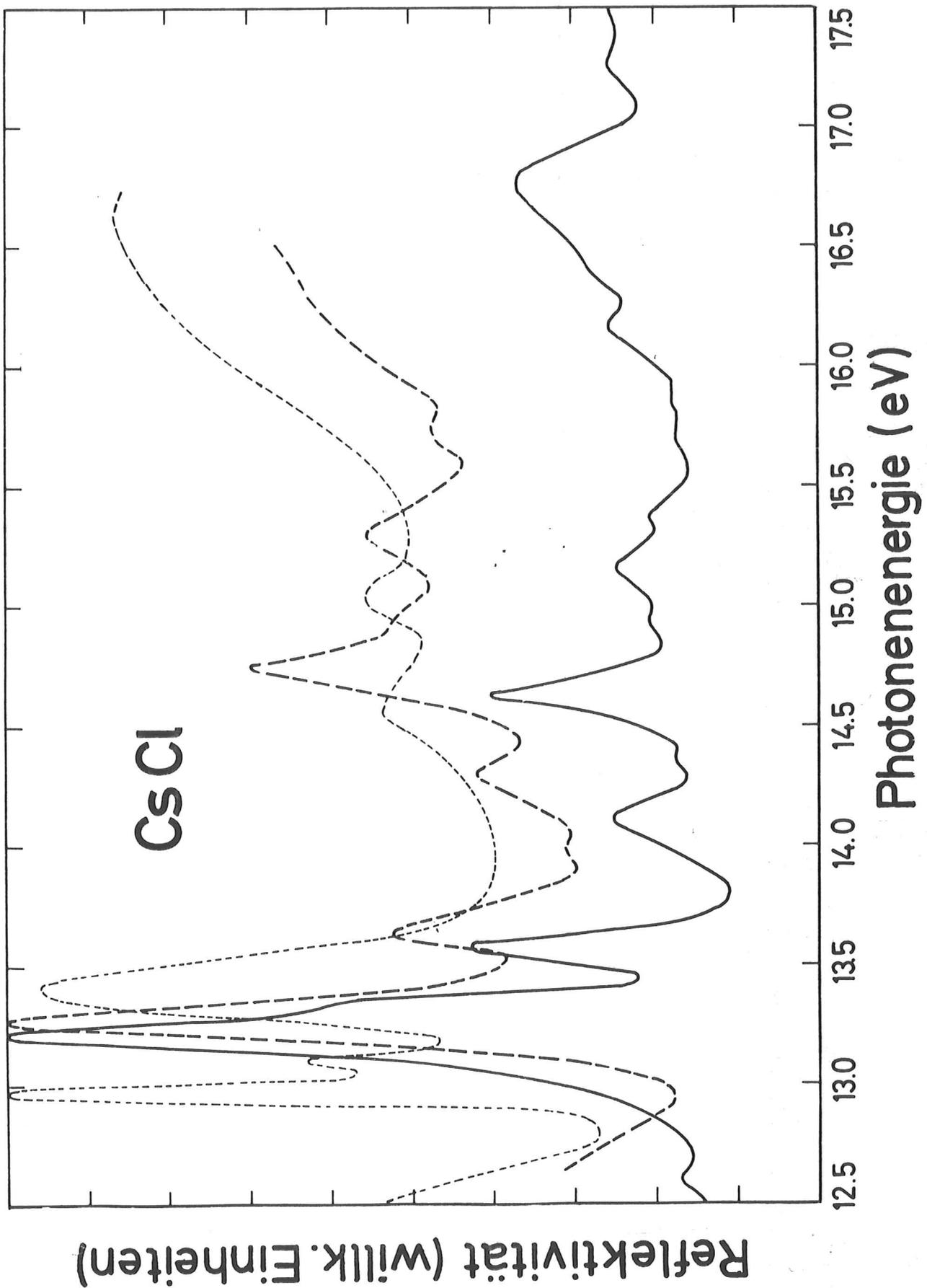


Abb. 14: Vergleich zwischen verschiedenen Messungen im Bereich der ersten Rumpfxzitonen des CsCl

- Eigene Messung, Reflexion bei 29 K
- - - Ref. 26, Reflexion bei 77 K
- · - · - Ref. 25, Reflexion bei 20 K

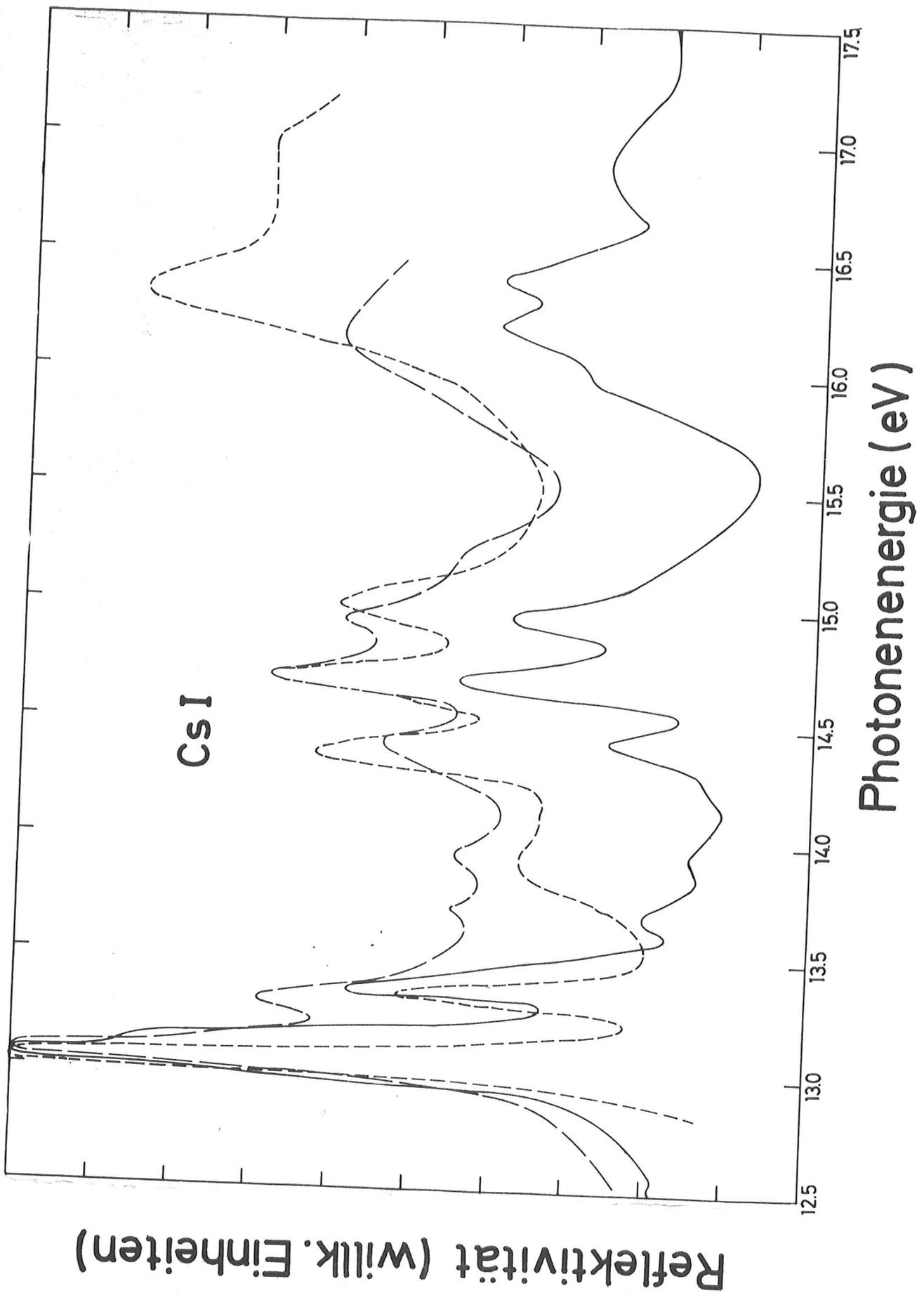


Abb. 15: Vergleich zwischen verschiedenen Messungen im Bereich der ersten Rumpfezitononen des CsJ

- Eigene Messung, Reflexion bei 29 K
- - - Ref. 26, Reflexion bei 77 K
- · - Ref. 25, Reflexion bei 20 K

Messungen mit einer goldbeschichteten Stahlplatte als Probenunterlage (4.1.2) wurde auch bei CsBr-Einkristallen ein Anstieg der Reflektivität im Maximum bei 13 eV beobachtet, wenn die Proben gekühlt wurden²⁴. In Ref. 24 beträgt die Zunahme der Reflektivität zwischen 300 K und 90 K $R(90\text{ K}):R(300\text{ K}) \approx 1,3$. Für CsCl ergab sich keine Erhöhung. Die Werte dieser Arbeit sind mit $R(29\text{ K}):R(300\text{ K}) = 2,2$ für CsBr und 1,5 für CsCl beträchtlich höher. Auch wenn man den Temperaturunterschied der beiden Messungen berücksichtigt, indem man die Werte von Ref. 24 mit $R(29\text{ K}):R(90\text{ K})$ Werten, die bei der vorliegenden Arbeit während des Kühlens ermittelt wurden, multipliziert, erhält man für CsBr nur 1,5, also einen immer noch erheblich kleineren Wert als 2,2. Die absoluten Reflektivitäten in Ref. 24 sind mit 0,32 (CsCl, 90 K) und 0,46 (CsBr, 90 K) im stärksten Exziton bei 13 eV im Vergleich zu den ersten K^+3p^- und Rb^+4p^- -Anregungen, die eine maximale Reflektivität von ca. 0,1 aufweisen^{8,10}, extrem hoch. Die Unterschiede in den Absolutwerten zwischen Ref. 24 und der vorliegenden Arbeit sind wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Proben - in situ aufgedampfte Schichten und polierte mit Methanol behandelte Einkristalle - zurückzuführen oder auch auf echte Meßfehler.

4.2 Photoemissionsmessungen

4.2.1 Ausbeutespektren

Die Ausbeutespektren der vier Cäsiumhalogenide zeigt Abb. 16. Sie wurden bei einer Zugspannung von 20 V zwischen Emitter und Kollektor, wie in 3.5.1 beschrieben, aufgenommen. Tabelle 4 gibt die Energielagen der Maxima und Schultern in diesen Spektren an. Die dort aufgeführte Feinstruktur ist zum Teil nur bei starker Vergrößerung der Spektren erkennbar. Als Beispiel ist in Abb. 17 ein Originalspektrum von CsJ gezeigt. Das Spektrum ist noch nicht reduziert, aber das direkte Spektrum ist im Bereich $850\text{ \AA} - 1000\text{ \AA}$ ohne Feinstruktur; es fällt steil nahezu linear zu größeren Wellenlängen hin ab.

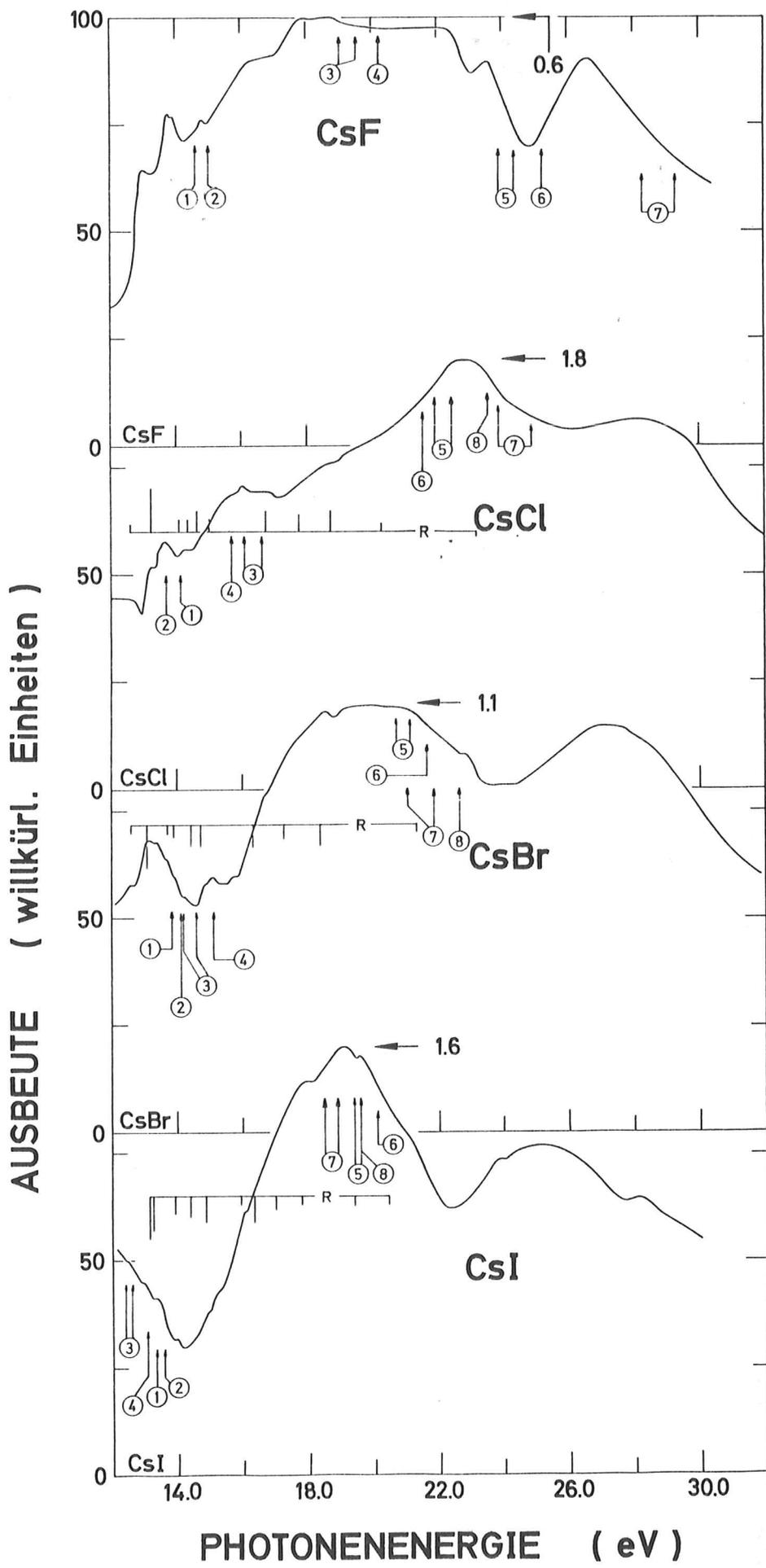


Abb. 16: Ausbeutespektren der Cäsiumhalogenide. Die waagerechten Pfeile geben die absolute Ausbeute in Elektronen/einfallendem Photon an. Die mit "R" bezeichneten Linien sind eine schematische Darstellung der Reflexionspektren Abb. 9 und 10 (RT). Die senkrechten Pfeile geben die Einsatzenergien für Übergänge aus dem Rumpfniveau Cs⁺5p (1 und 2), für Valenzbandstreuung (3 und 4), für Rumpfstreuung (5 und 6) sowie für Mehrfachstreuung (7 und 8) an.

1: $E_C + E_{AH}$; 2: $E_{TH} + E_{AH}$; 3: linker Pfeil $E_{EXV} + E_C$, rechter Pfeil $2E_C$; 4: $2E_{TH}$; 5: linker Pfeil $E_{EXV} + E_{AH}$, rechter Pfeil $2E_C + E_{AH}$; 6: $2E_{TH} + E_{AH}$; 7: linker Pfeil $2E_{EXV} + E_C$, rechter Pfeil $3E_C$; 8: $3E_{TH}$

CsF	CsCl	CsBr	CsJ
	12.7	12.6	12.6
13.0	13.2	13.2	13.0
	13.3	13.4	13.4
13.7	13.6	13.6	
13.9		13.9	14.0
	14.3	14.3	
14.8	14.8	14.9	14.9
	15.5	15.1	15.2
16.3	16.0	15.8	16.0
~18.4	16.9	16.6	
23.4	17.9	17.7	18.0
	18.6	18.5	
~26.4	~22.8	~20.0	19.0
		22.9	19.6
			21.0
			23.8
~34.4	~28.5	~27.5	~25.3
			28.1

Tabelle 4: Energetische Lage in eV von Maxima und Schultern in den Ausbeutespektren der Cäsiumhalogenide.

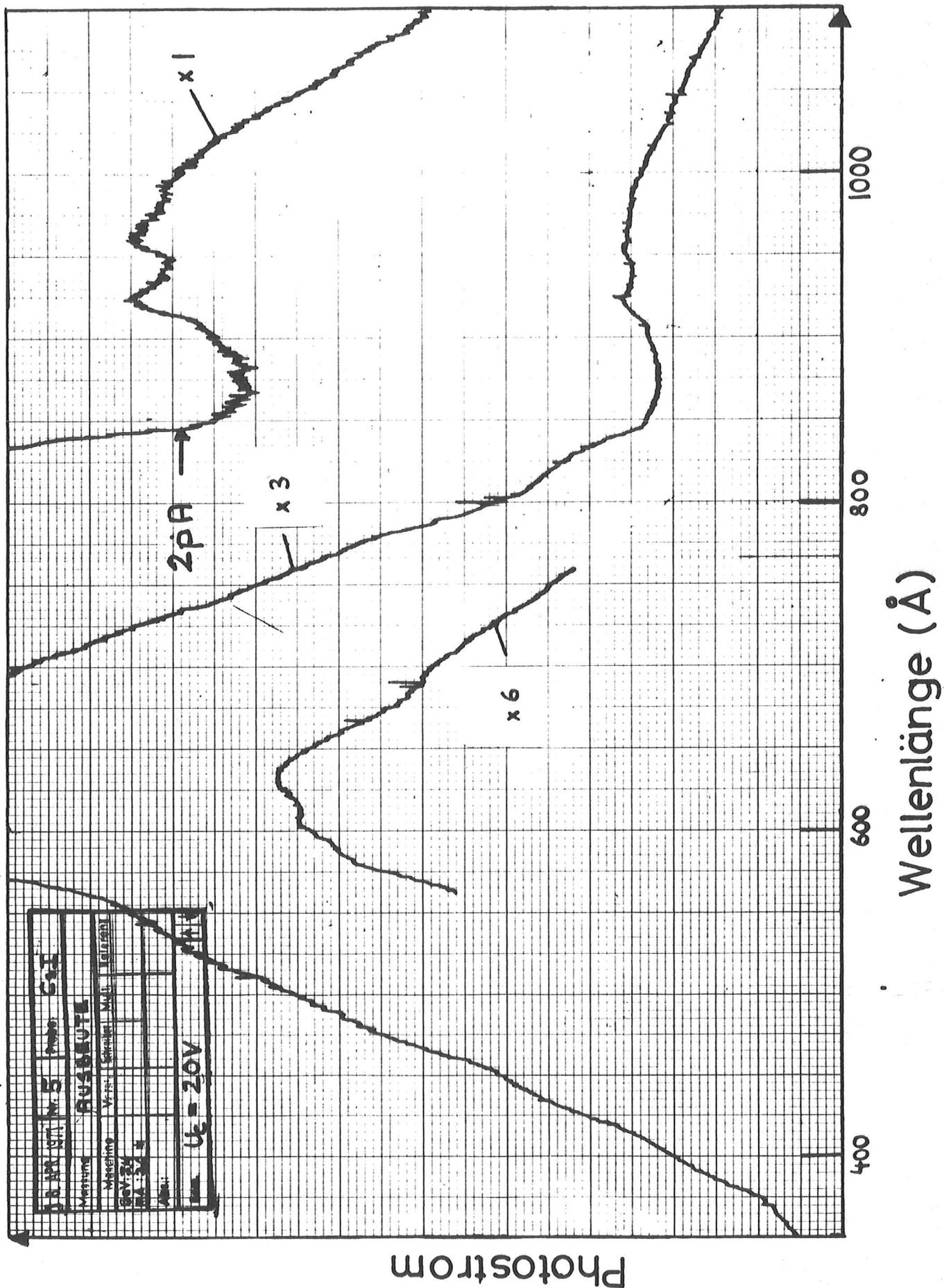


Abb. 17: Ausbeutespektrum von CsJ. Die Meßkurve enthält noch das direkte Spektrum des Monochromators

Die Reflexion des Lichts an den Probenoberflächen wurde nicht berücksichtigt. Wollte man die Elektronenausbeute Y_A pro absorbiertem Photon ermitteln, so müßte man $Y_A = \frac{Y_E}{1-R}$ bilden, wobei Y_E die in dieser Arbeit gemessene Elektronenausbeute pro auf die Probe fallendes Photon und R die Reflektivität der Probe ist. Für kleine R, wie sie die in 4.1 beschriebenen Aufdampfschichten ergaben, ist die Korrektur vernachlässigbar klein. Maxima mit Reflektivitäten von 30 % - 50 % wie in Ref. 24 müßten in den Ausbeutespektren als ausgeprägte Minima zu sehen sein. Solche mit den Energielagen der Reflexionsbanden korrespondierenden Senken der Ausbeute konnten jedoch nicht gefunden werden.

Die absolute Ausbeute wurde mit Hilfe der aus der Literatur bekannten Ausbeute für Gold⁵⁰ bestimmt. Vor dem Aufdampfen der Schichten wurde die spektrale Verteilung der Photoelektronen der Goldunterlage untersucht und nach dem Aufdampfen der Cäsiumhalogenide die Zunahme der Elektronenausbeute gemessen. Mit diesem Goldstandard ergaben sich für die maximale Ausbeute im Spektralbereich 12 eV bis 32 eV:

CsF	CsCl	CsBr	CsJ	
0,6±0,1	1,8±0,1	1,1	1,6±0,1	Elektronen/einfallendes Photon

Als Fehler sind nur die statistischen Fehler des Mittelwertes verschiedener Messungen angegeben. Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen von Ref. 19, so ist die maximale Ausbeute von CsF um ca. 15 % niedriger und die von CsCl erheblich größer als die in Ref. 19. Die Werte für CsBr stimmen ungefähr überein, während sich die Werte für CsJ schlecht vergleichen lassen, da der spektrale Verlauf der Ausbeute in diesem Fall stark von den Messungen in Ref. 19 abweicht. Es muß vermutet werden, daß das schlechte Vakuum von nur 10^{-6} Torr bei Ref. 19 zu Oberflächenverschmutzungen der Proben führte, auf die die Photoausbeute sehr empfindlich reagiert¹⁵. Der spektrale Verlauf der Ausbeute von CsF stimmt mit dem in Ref. 27 angegebenen gut überein. Die maximale Ausbeute ist dagegen bei

der vorliegenden Messung mit 0,6 Elektronen/einfallendem Photon erheblich geringer als in Ref. 27, wo mehr als 0,9 Elektronen:einfallendem Photon beobachtet werden.

In Abb. 18 wird am Beispiel von CsBr demonstriert, wie empfindlich Absolutwert und spektrale Abhängigkeit der Ausbeute auf die Schichtdicke der Proben reagieren. Der experimentelle Ablauf war wie folgt: Zuerst wurde das Ausbeutespektrum der Goldunterlage gemessen. Dann wurde vorsichtig CsBr aufgedampft, bis die ersten Veränderungen in der Goldausbeute auftraten. Nachdem diese "dünne" CsBr-Schicht untersucht war, wurde so lange zudedampft, bis keine Veränderungen in den Spektren mehr auftraten ("dicke Schicht"). Alle Angaben der vorliegenden Arbeit beziehen sich - wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt - auf dicke Schichten.

4.2.2 Gegenspannungsspektren von CsCl

Ein Beispiel für die in 3.5.1 beschriebene Methode zur Messung der spektralen Verteilung der Elektronen bei verschiedenen festen Retardierungspotentialen zeigt Abb. 19. Dabei wurde eine CsCl-Probe bei $U_R = -20$ V (Ausbeute) und +1 V bis +9 V in Schritten von einem Volt untersucht.

4.2.3 Energieverteilung der Photoelektronen von CsCl

Abbildung 20 zeigt für CsCl die Abhängigkeit der Zahl der Elektronen $N(E)$, die den Kollektor erreichen, vom Retardierungspotential bei zehn verschiedenen Photonenenergien. Die Meßmethode ist in 3.5.2 beschrieben. Die Energieverteilungen $N(E)$ wurden relativ zueinander so normiert, daß die Flächen unter den Kurven jeweils dem Ausdruck $K \cdot \frac{I_s(h\nu)}{I_o(h\nu)}$ entsprechen, wobei I_s der Sättigungsstrom bei Zugspannungen, $I_o(h\nu)$ die Intensität des einfallenden Lichts und K eine für alle Photonenenergien gleiche Konstante ist.

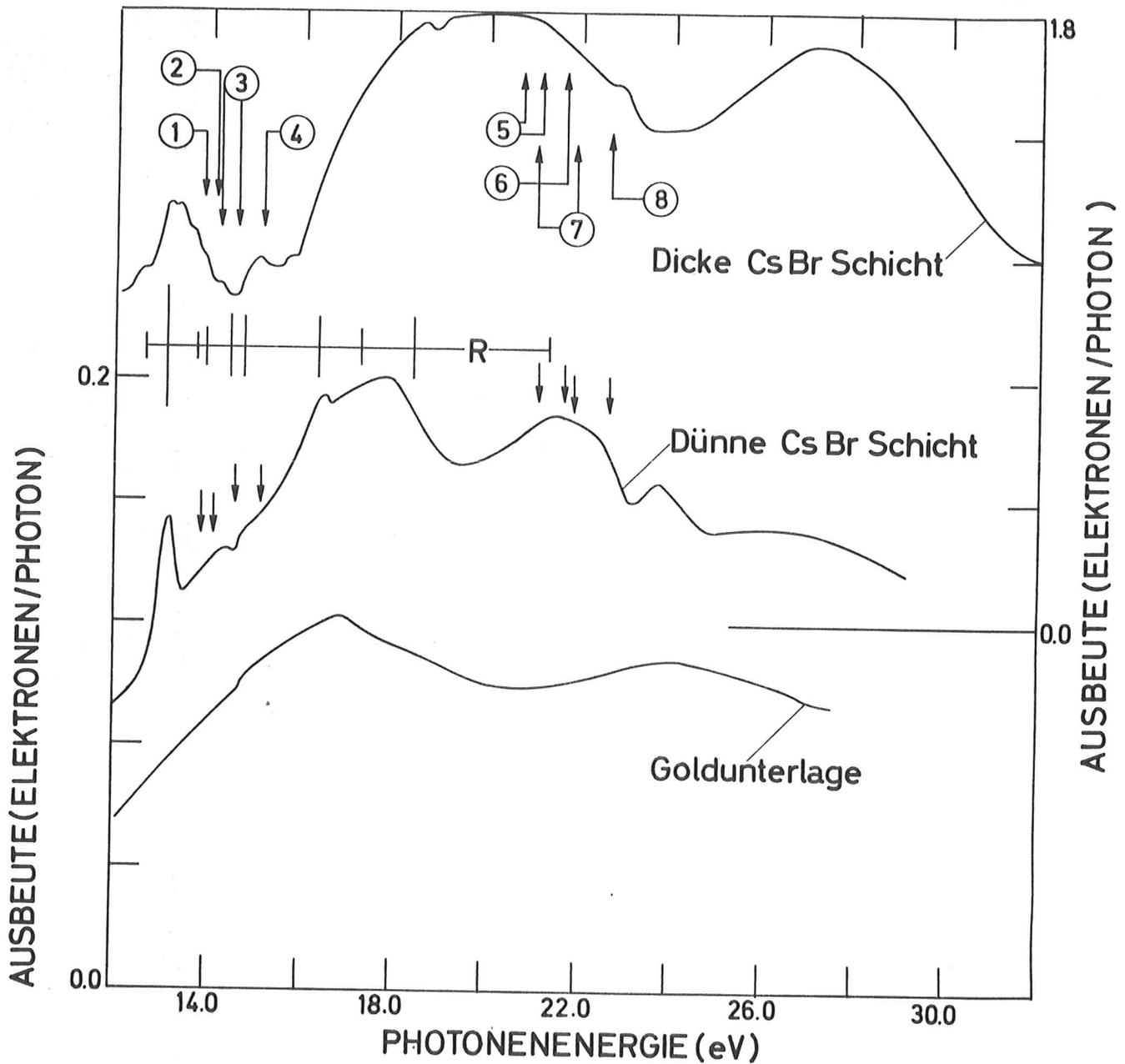


Abb. 18: Vergleich des Ausbeutespektrums einer dicken CsBr Schicht mit dem einer dünnen. Außerdem ist das Ausbeutespektrum der bei diesem Versuch verwendeten Goldunterlage eingezeichnet. Der linke Maßstab gilt für die dünne Schicht und die Goldunterlage und der rechte für die dicke Schicht. Die mit "R" bezeichneten Linien sind eine schematische Darstellung des Reflexionsspektrums von CsBr Abb. 9 und 10 (RT). Die Pfeile geben die Einsatzenergien für Übergänge aus dem Rumpfniveau Cs⁺5p (1 und 2), für Valenzbandstreuung (3 und 4), für Rumpfstreuung (5 und 6) und für Mehrfachstreuung (7 und 8) an.

- 1: $E_G + E_{AH}$; 2: $E_{TH} + E_{AH}$; 3: linker Pfeil $E_{EXV} + E_G$, rechter Pfeil $2E_G$;
 4: $2E_{TH}$; 5: linker Pfeil $E_{EXV} + E_G + E_{AH}$, rechter Pfeil $2E_G + E_{AH}$;
 6: $2E_{TH} + E_{AH}$; 7: linker Pfeil $2E_{EXV} + E_G$, rechter Pfeil $3E_G$; 8: $3E_{TH}$

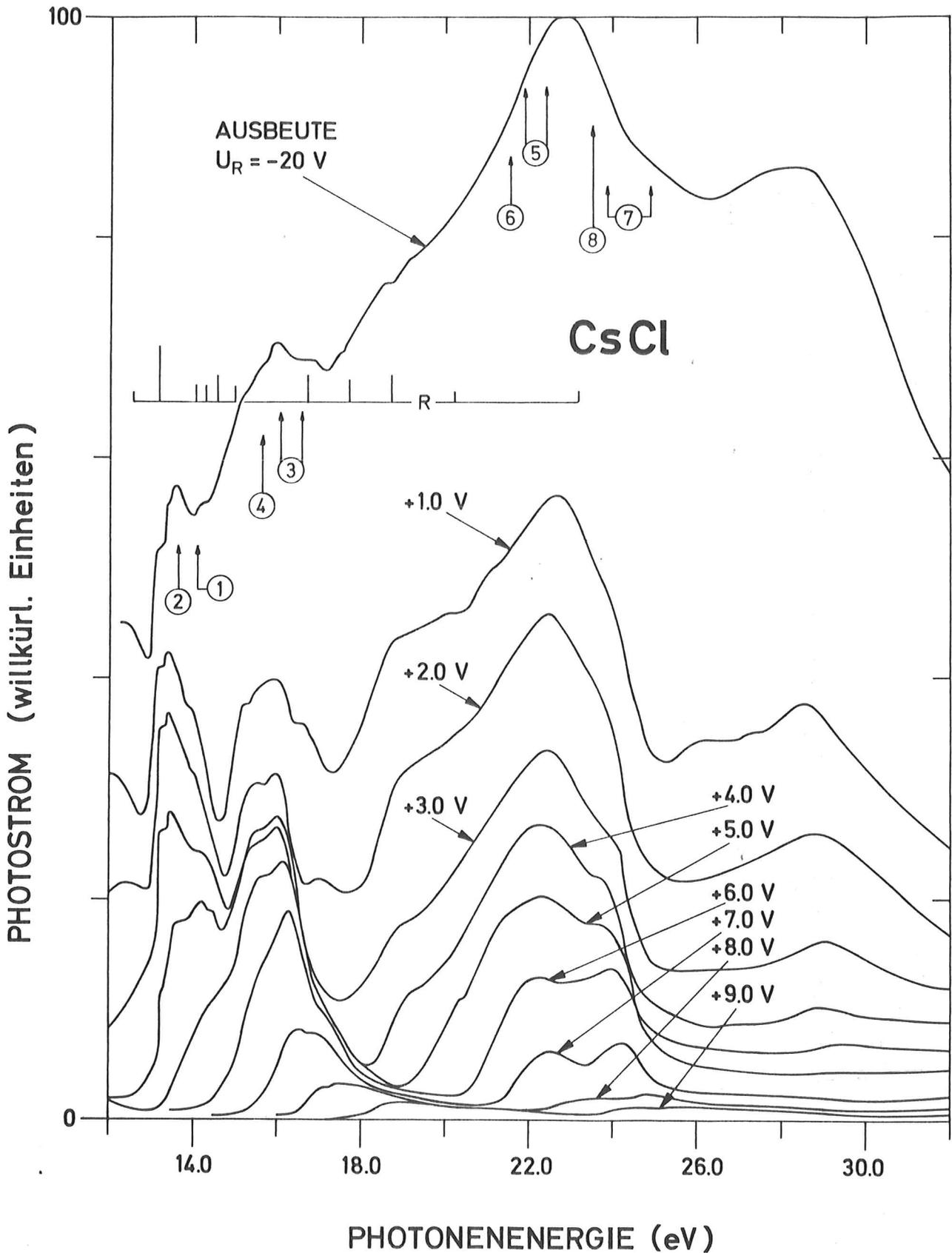


Abb. 19: Gegenspannungsspektren von CsCl für Retardierungspotentiale U_R zwischen -20 V (Ausbeute) und $+9,0$ V. Die mit "R" bezeichneten Linien sind eine schematische Darstellung des Reflexionsspektrums von CsCl Abb. 9 und 10 (RT). Die senkrechten Pfeile geben die Einsatzenergien für Übergänge aus dem Rumpfniveau Cs^{+5p} (1 und 2), für Valenzbandstreuung (3 und 4), für Rumpfstreuung (5 und 6) und für Mehrfachstreuung (7 und 8) an.

1: $E_G + E_{AH}$; 2: $E_{TH} + E_{AH}$; 3: linker Pfeil $E_{EXV} + E_G$, rechter Pfeil $2E_G$;

4: $2E_{TH}$; 5: linker Pfeil $E_{EXV} + E_G + E_{AH}$, rechter Pfeil $2E_G + E_{AH}$;

6: $2E_{TH} + E_{AH}$; 7: linker Pfeil $2E_{EXV} + E_G$, rechter Pfeil $3E_G$; 8: $3E_{TH}$

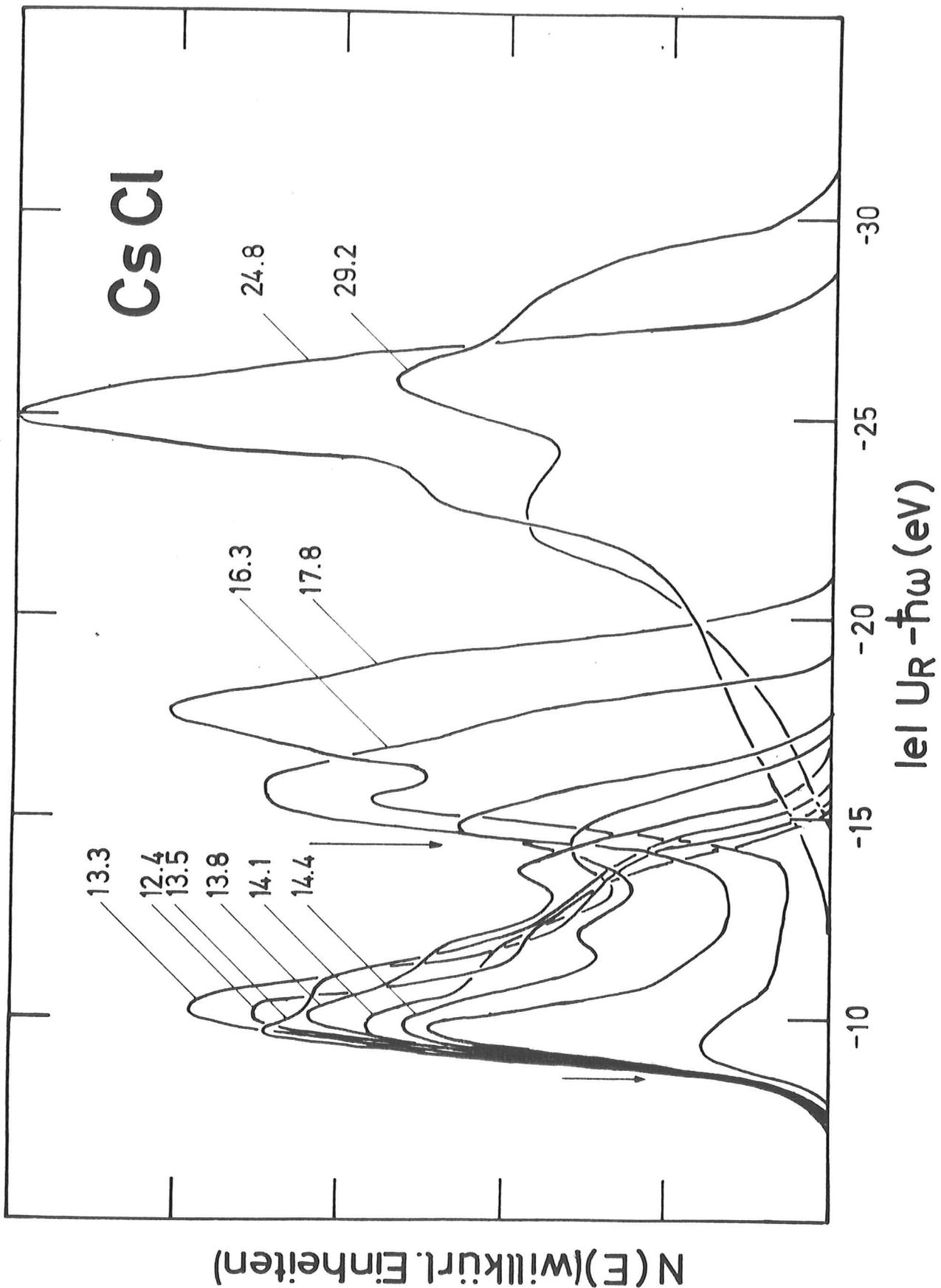


Abb. 20: Energieverteilung $N(E)$ der Photoelektronen von CsCl bei Photonenenergien zwischen 12,4 eV und 29,2 eV. Die Pfeile bei $|e| U_R - \hbar\omega = -8,45$ eV und $-14,3$ eV geben an, bei welchem Retardierungspotential auch die höchstenergetischen Valenzband- bzw. Rumpfelektronen nicht mehr den Kollektor erreichen können (s. 5.4.4)

4.2.4 Einsatzenergien, Energieniveaus und Potentialschema

Im Gegensatz zu Absorptions- und Reflexionsmessungen, mit denen nur Energiedifferenzen zwischen besetzten Valenzband- oder Rumpfniveaus und leeren Endzuständen im Leitungsband bestimmt werden können, ist es durch Energieanalyse der die Probe verlassenden Elektronen möglich, mit Photoemissionsmessungen die energetische Lage der Ausgangsniveaus, Elektronenaffinitäten und Bindungsenergien von Exzitonen zu ermitteln. Zur Erläuterung der Ergebnisse ist in Abb. 21 das Potentialschema des Systems Emitter (= Probe) - Kollektor dargestellt¹⁵.

4.2.4.1 E_{TH}

Die Einsatzenergie E_{TH} ist die kleinste Photonenenergie, die ausreicht, um Elektronen aus dem Valenzband in einen solchen Zustand zu bringen, daß sie die Probe verlassen können. Ist E_A die Elektronenaffinität des Materials und E_G die Energielücke, so gilt: $E_{TH} = E_G + E_A$. Legt man an den Kollektor eine Zugspannung ($U_c > 0$), so steigt bei Photonenenergien $\hbar\omega > E_{TH}$ die Quantenausbeute von Alkalihalogeniden innerhalb eines Intervalls von nur ca. 1 eV um mehr als einen Faktor 10^3 steil an⁵¹⁻⁵³. Die genaue Bestimmung von E_{TH} aus experimentellen Daten wird manchmal dadurch erschwert, daß Valenzbandexzitonen, die im Ausbeutespektrum eines idealen Kristalls nicht zu sehen sein dürften, dennoch Beiträge zur Quantenausbeute liefern, die als Strukturen den Einsatz E_{TH} verdecken oder eine zu kleine Einsatzenergie E_{TH} vortäuschen⁵¹.

Die Werte für E_{TH} wurden folgendermaßen ermittelt: Bei einer Zugspannung $U_c = 20$ V wurde bei $\hbar\omega \approx E_{TH}$ eine Stufe in den Ausbeutespektren festgestellt. Der Schnittpunkt zwischen einer Tangente an der Flanke dieser Stufe und der Nulllinie des Photostromes (= Strom ohne Lichteinfall) ergab die in Tabelle 5 angegebenen Werte. Die Fehlergrenzen beziehen sich auf verschiedene Möglichkeiten, die Tangente anzulegen. Die Genauigkeit wird außerdem dadurch eingeschränkt, daß die E_{TH} -Werte

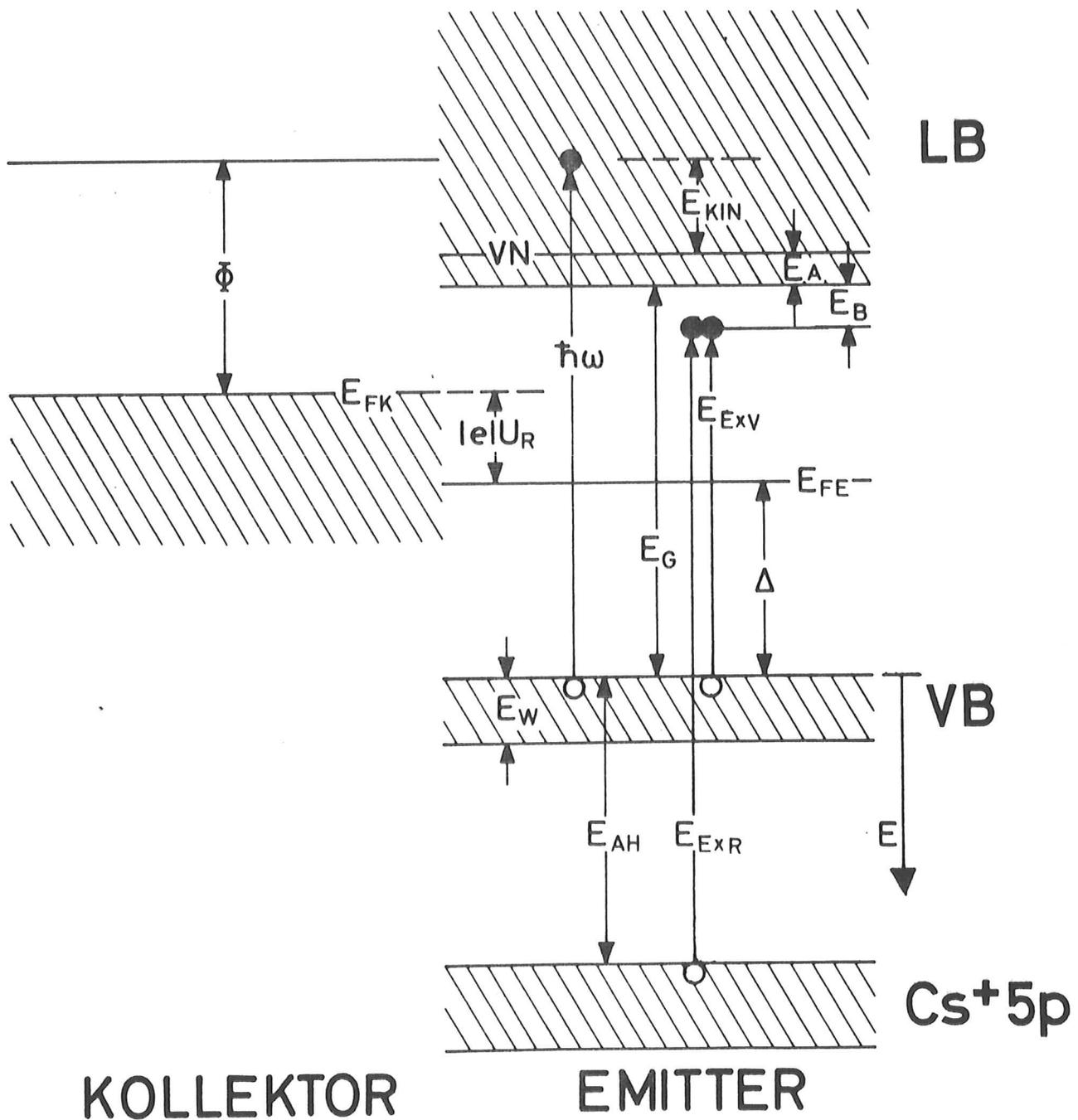


Abb. 21: Potentialschema und Energieverhältnisse bei den Photoemissionsmessungen.

LB: Leitungsband, VB: Valenzband, ϕ : Austrittsarbeit des Kollektors, VN: Vakuumniveau, U_R : Retardierungspotential, E_{FK} : Fermi-niveau des Kollektors, E_{FE} : Fermi-niveau des Emitters, Δ : Energieabstand des Fermi-niveaus E_{FE} von der Valenzbandoberkante, E_G : Energielücke, E_W : Valenzbandbreite, E_{AH} : Abstand der Oberkanten von Valenzband und Cs^{+5p} -Niveau, E_A : Elektronenaffinität, E_{KIN} : kinetische Energie der Photoelektronen, E_{EXV} : Photonenenergie, bei der das erste Valenzbandexziton angeregt wird, E_{EXR} : Photonenenergie, bei der das erste Exziton aus dem Cs^{+5p} -Rumpfniveau angeregt wird, E_B : Bindungsenergie der Exzitonen

in einem Wellenlängenbereich ($\lambda > 1100 \text{ \AA}$) liegen, in dem das Gitter des Monochromators nur noch wenig Intensität liefert und wegen höherer Ordnungen zusätzlich ein LiF-Filter benutzt werden muß. Dadurch wurde das Rauschen des Signals so groß, daß eine Abnahme der Ausbeute auf 1/100 der Ausbeute oberhalb der Stufe nicht mehr von der Nulllinie des Photostroms unterscheidbar war. Bei genaueren Messungen kann der Verlauf des Spektrums bei E_{TH} bis auf 1/1000 oder noch weniger der Ausbeute vor dem Abfall verfolgt werden⁵¹⁻⁵³.

4.2.4.2 E_{AH}

Photonen der Energie $\hbar\omega > E_{\text{TH}}$ können Elektronen mit einer maximalen kinetischen Energie $E_{\text{KIN}} = \hbar\omega - E_{\text{TH}}$ anregen. Daneben können auch Elektronen mit kinetischen Energien $E < E_{\text{KIN}}$ auftreten, die einen Teil ihrer Energie bei inelastischen Streuprozessen verloren haben (2.4), aus tieferen Ausgangsniveaus stammen oder durch Augerprozesse entstanden sind (2.5.1). Vernachlässigt man die Aufladung des Isolators durch die Emission von Photoelektronen, so gilt für die Kollektorspannung U_{c} und das Retardierungspotential U_{R} : $U_{\text{R}} = -U_{\text{c}}$. Bei einem vorgegebenen Retardierungspotential U_{R} können nur solche Elektronen zum Kollektor gelangen, deren kinetische Energien mindestens $E_{\text{KIN}} = |e|U_{\text{R}} - E_{\text{TH}} + (\phi + \Delta)$ betragen (s. Abb. 21). Variiert man bei festem Retardierungspotential die Photonenenergie $\hbar\omega$, so steigt der Photoelektronenstrom steil an, wenn der Wert $\hbar\omega_{\text{v}} = |e|U_{\text{R}} + (\Delta + \phi)$ überschritten wird. Abbildung 22 zeigt dieses Verhalten bei verschiedenen Retardierungspotentialen am Beispiel der Valenzbandanregungen von CsBr. Analog zu den Valenzbandanregungen können Rumpfniveauelektronen von der Oberkante des $\text{Cs}^+ 5\text{p}$ -Niveaus erst bei $\hbar\omega > \hbar\omega_{\text{R}} = |e|U_{\text{R}} + (\Delta + \phi) + E_{\text{AH}} = \hbar\omega_{\text{v}} + E_{\text{AH}}$ zum Kollektor gelangen. Die Rumpfniveaueinsätze bei verschiedenen Gegenspannungen zeigt Abb. 23. Ähnlich wie in 4.2.4.1 wurden $\hbar\omega_{\text{v}}$ bzw. $\hbar\omega_{\text{R}}$ als Schnittpunkte von Tangenten an die Flanke und den Untergrund bei den jeweiligen Retardierungspotentialen bestimmt. Dann erhält man $E_{\text{AH}} = \hbar\omega_{\text{R}} - \hbar\omega_{\text{v}}$. Die Ergebnisse stehen in der vierten Spalte von Tabelle 5. Die angegebenen Fehler sind die statistischen Fehler des Mittelwertes.

Photostrom (willk. Einheiten)

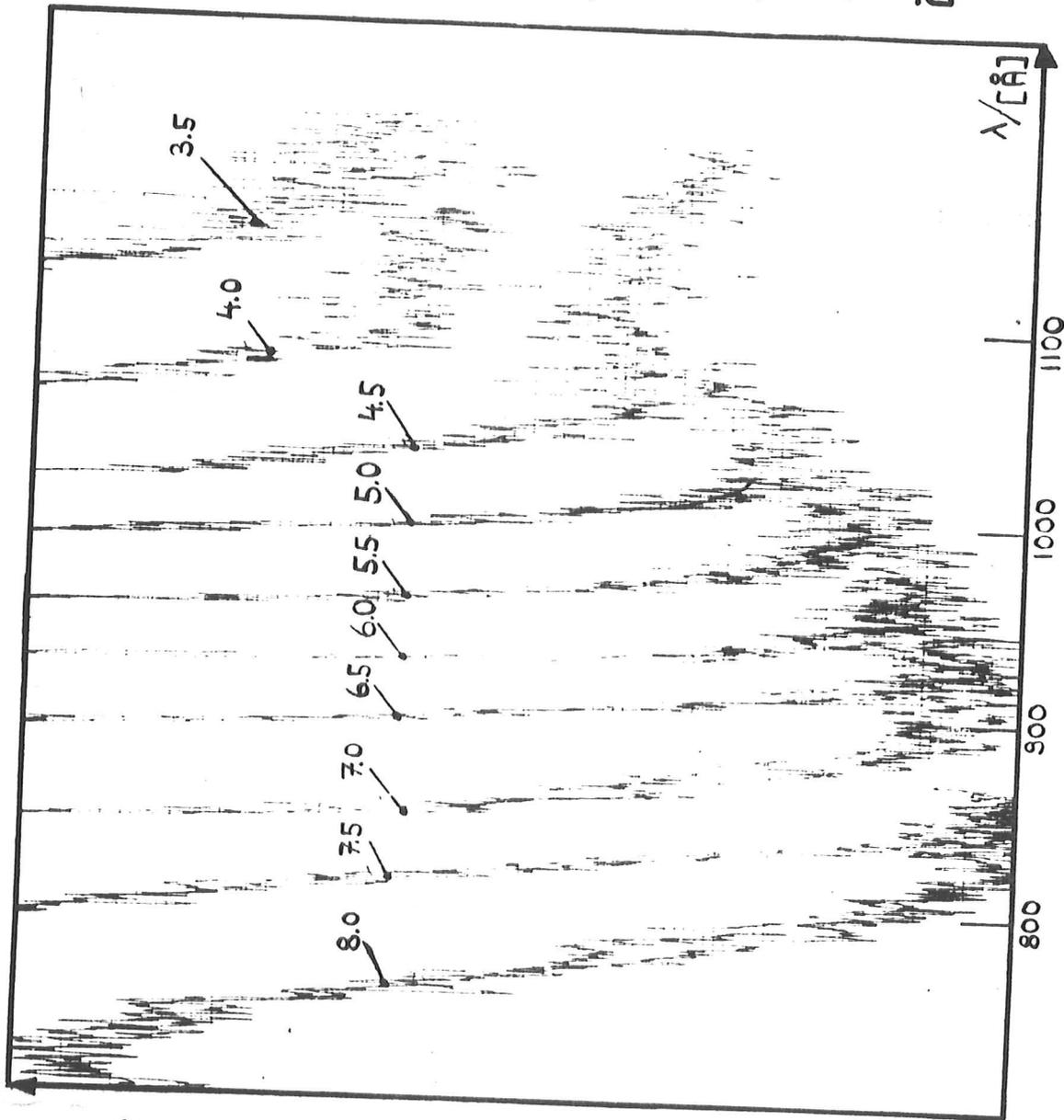


Abb. 22: Meßkurven vom Einsatz der Photoemission aus dem Valenzband des CsBr. Mit wachsendem Retardierungspotential $U_R=3,5$ V bis 8,0 eV verschiebt sich die Einsatzkante zu niedrigeren Wellenlängen, d.h. höheren Photonenenergien

Photostrom (willk. Einheiten)

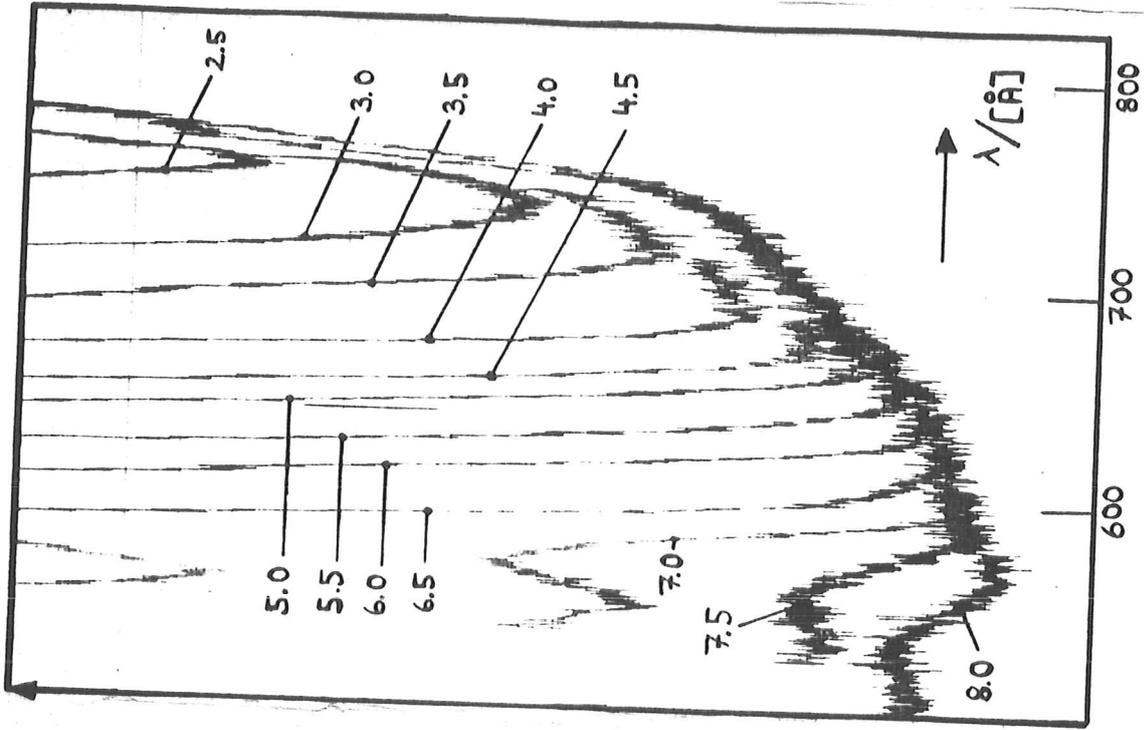


Abb. 23: Meßkurven vom Einsatz der Photoemission aus dem Rumpfniveau Cs^{+5p} des CsBr bei Retardierungspotentialen $U_R=2,5$ V bis 8,0 V

4.2.4.3 E_A , E_{BV} , E_{BR}

Tabelle 5 zeigt eine Zusammenfassung einiger Ergebnisse, die bei den Photoemissionsmessungen an den Cäsiumhalogeniden gewonnen wurden. In der ersten Spalte werden die E_{TH} -Werte der vorliegenden Arbeit mit denen anderer Autoren verglichen (4.2.4.1). In der zweiten Spalte sind die Energielücken aufgeführt. Sie stammen aus Messungen mit der Zweiphotonenspektroskopie⁵⁴ oder wurden an Hand von Absorptionsspektren⁵ abgeschätzt. In der dritten Spalte stehen die Elektronenaffinitäten $E_A = E_{TH} - E_G$. Besonders bemerkenswert ist der negative Wert für CsCl. Zwar ist E_G für CsCl aus Ref. 5 nur grob zu bestimmen, doch die energetische Lage E_{EXV} des ersten Valenzbandexzitons bei 7,8 eV⁵ deutet auf eine negative Elektronenaffinität hin, wenn man bedenkt, daß einerseits die Beziehung $E_G = E_{EXV} + E_{BV}$ gilt, wobei $E_{BV} > 0$, die Bindungsenergie des Exzitons ist, und andererseits $E_{TH} = E_G + E_A$ nur 7,85 eV beträgt. In der vierten Spalte der Tabelle 5 sind die in 4.2.4.2 beschriebenen Werte für E_{AH} aufgeführt. Als Vergleich stehen in Spalte 6 die Werte für E_{AH} , wenn man für Valenzband- und Rumpfexzitonen gleiche Bindungsenergien annimmt: Es ist $E_{AH} = E_{EXR} + E_{BR} - (E_{EXV} + E_{BV})$. E_{EXR} bzw. E_{EXV} und E_{BR} bzw. E_{BV} sind die energetischen Lagen und die Bindungsenergien des ersten Rumpf- bzw. Valenzbandexzitons. Mit $E_{BR} = E_{BV}$ erhält man also aus den energetischen Lagen der Rumpf- und Valenzbandexzitonen in den Reflexionsspektren dieser Arbeit und Ref. 5:

$E'_{AH} = E_{EXR} - E_{EXV}$. Die Differenzen zu den mit der Photoemission gemessenen Werten müssen auf die unterschiedlichen Bindungsenergien zurückzuführen sein. Spalten 6 und 7 zeigen die mit $E_{BV} = E_G - E_{EXV}$ und $E_{BR} = E_G + E_{AH} - E_{EXR}$ ermittelten Bindungsenergien des ersten Valenzband- bzw. Rumpfniveauexzitons. Die energetischen Lagen E_{EXV} wurden Ref. 5 und die von E_{EXR} der vorliegenden Arbeit entnommen. Da die Meßfehler von E_{BR} bestimmt $> 0,10$ eV sind, ist es verständlich, daß bei CsJ mit $E_G = 6,0$ eV⁵⁴ auch ein theoretisch unmöglicher Wert von $-0,02$ eV auftreten kann.

	$E_{TH}/(eV)$	$E_G/(eV)$	$E_A/(eV)$	$E_{AH}/(eV)$	$E'_{AH}/(eV)$	$E_{BV}/(eV)$	$E_{BR}/(eV)$
CsF	10.1 ± 0.2^a	9.75^f	$0.4^{a,f}$	4.88 ± 0.11^a	$3.74^{a,f}$	0.5^f	$1.60^{a,f}$
			0.0^h		$4.46^{b,f}$		$0.92^{b,f}$
CsCl	7.85 ± 0.05^a	8.3^f	$-0.45^{a,f}$	5.84 ± 0.08^a	$5.42^{a,f}$	0.5^f	$0.92^{a,f}$
	7.8^c						
	7.7^d						
CsBr	7.56 ± 0.05^a	7.3^f	$0.26^{a,f}$	6.56 ± 0.05^a	$6.32^{a,f}$	0.4^f	$0.64^{a,f}$
	7.4^c	7.2^g	$0.36^{a,g}$			$0.5^{f,g}$	$0.74^{a,g}$
	7.3^d						
CsJ	6.53 ± 0.05^a	6.3^f	$0.25^{a,f}$	7.04 ± 0.13^a	$7.26^{a,f}$	0.2^f	$0.28^{a,f}$
	6.5^c	6.0^g	$0.53^{a,g}$			$0.5^{f,g}$	$-0.02^{a,g}$
	6.4^d						
	6.0^e						

Tabelle 5: Für die Photoemission wichtige Energiewerte der Cäsiumhalogenide. In der 1. Spalte werden die Werte für die Einsatzenergie E_{TH} mit denen anderer Autoren verglichen. Die Elektronenaffinität ergibt sich als Differenz zwischen E_{TH} und der Bandlücke E_G . Der energetische Abstand Valenzband- und Leitungsbandoberkante wurde, wie in 4.2.4.2 beschrieben, bestimmt. E'_{AH} wurde unter Annahme gleicher Bindungsenergien für das erste Valenzband- und Rumpfxiziton ermittelt. Die Berechnung der Bindungsenergien des ersten Valenzband- bzw. Rumpfxzitons E_{BV} und E_{BR} ist in 4.2.4.3 beschrieben.

a: eigene Messung, b: eigene Messung und Annahme, daß B_1 und nicht A_1 das erste Rumpfxiziton von CsF (Abb. 9) ist, c: Ref. 51, d: Ref. 52, e: Ref. 53, f: E_G aus Absorptionmessungen⁵ abgeschätzt, g: E_G aus der Zwei-Photonenspektroskopie⁵⁴, h: Ref. 27

5. Diskussion der Meßergebnisse

5.1 Energiebänder der Cäsiumhalogenide

Die Energiebandschemata der Alkalihalogenide lassen sich in 2 Gruppen aufteilen: Die erste enthält die kubisch flächenzentrierten (fcc) Kristalle, d.h. Kristalle mit NaCl-Gittern. Dazu gehört von den Cäsiumhalogeniden das CsF. In der zweiten befinden sich die einfach kubischen (sc) Kristalle CsCl, CsBr und CsJ. Die reziproken Gitter dieser beiden Gruppen sind kubisch raumzentriert (bcc) und einfach kubisch. Die Konstruktion der ersten Brillouinzone ergibt bei dem kubisch flächenzentrierten CsF einen Oktaeder mit abgeschnittenen Spitzen und bei den einfach kubischen Kristallen CsCl, CsBr, CsJ einen Kubus.

5.1.1 CsF

Abbildung 24. zeigt Energiebandberechnungen für CsF. Das äußerste Rumpfniveau wird von den $\text{Cs}^+ 5p$ -Elektronen gebildet. Es liegt etwa 13 eV unterhalb des Leitungsbandbodens. Seine Spin-Bahn-Aufspaltung sollte ungefähr der Spin-Bahn-Aufspaltung der Ionisationsgrenzen des freien Cs-Ion von 1,72 eV⁵⁵ entsprechen. Zwar sind die $\text{Cs}^+ 5p$ -Elektronen schwächer an den Cäsiumrumpf gebunden als entsprechende Rumpfniveaus anderer Alkalihalogenide ($\text{K}^+ 3p$: 20 eV, $\text{Rb}^+ 4p$: 16 eV), dennoch darf angenommen werden, daß das $\text{Cs}^+ 5p$ -Band kaum eine \vec{k} -Abhängigkeit zeigt. Im Gegensatz zu dem intuitiv angenommenen $\text{Cs}^+ 5p$ -Band wurde das Valenzband errechnet⁵⁶. Es wird wie bei allen Alkalihalogeniden aus p-symmetrischen Wellenfunktionen der beteiligten Halogenpartner gebildet - im Falle des CsF aus den 2p-Elektronen des Fluorions. Seine Spin-Bahn-Aufspaltung ist vernachlässigbar klein. Am Rand der Brillouinzone bei X und L wird das Valenzband durch das Kristallfeld der Nachbarionen aufgespalten. Der errechnete Abstand zwischen der Valenzbandoberkante Γ_{15} und dem s-symmetrischen Leitungsbandboden Γ_1 stimmt nicht mit dem experimentellen Wert 9,75 eV⁵ für die Bandlücke überein. Der zu Γ_1 nächste kritische Punkt im Leitungsband ist - wie bei allen fcc-Alkalihalogeniden - der d-symmetrische Punkt X_3 .

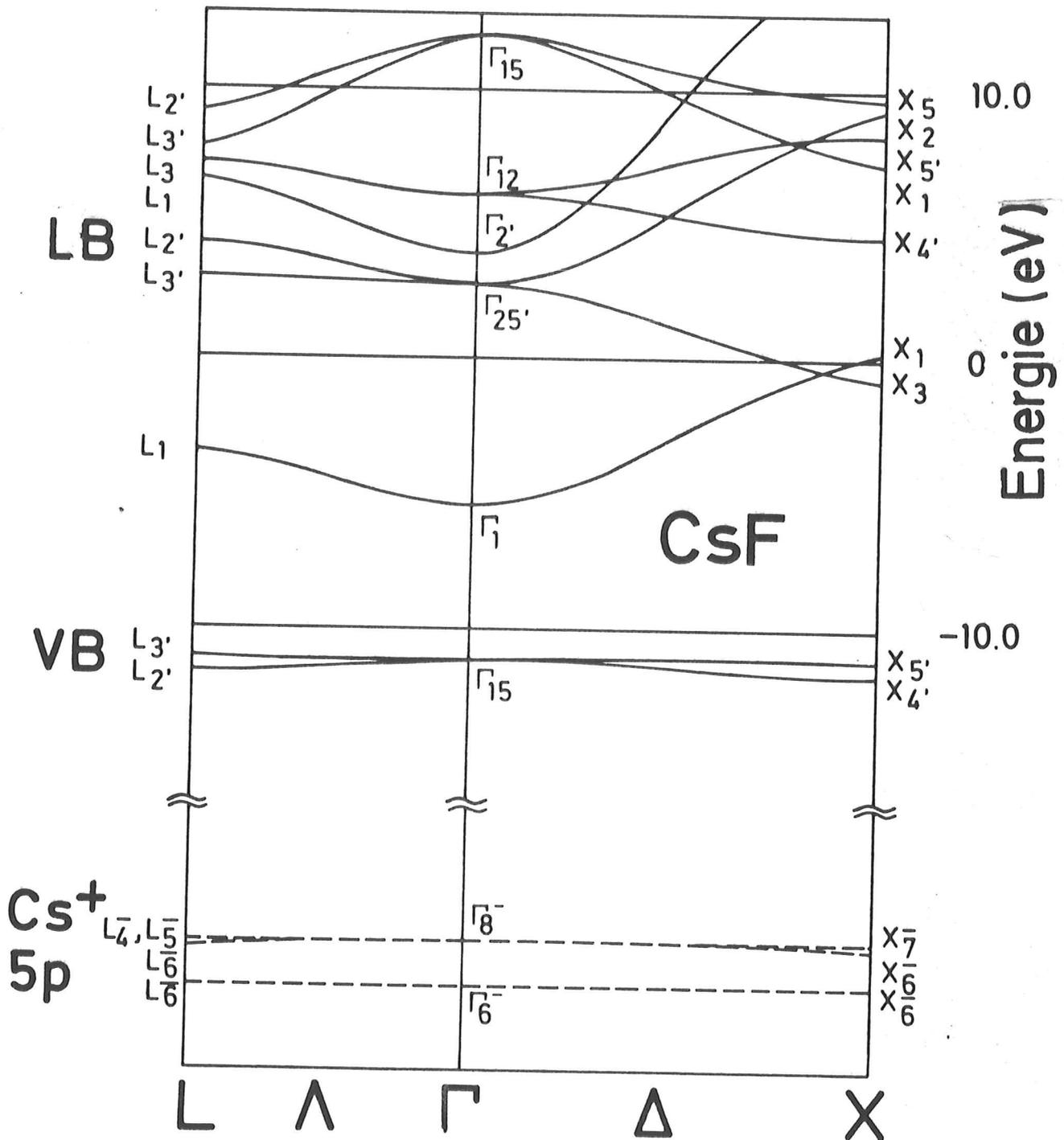


Abb. 24: Das Energiebandschema von CsF nach Ref. 56. Das gestrichelte Cs⁺5p-Niveau wurde nicht errechnet, sondern wie in 5.1.1 beschrieben, hinzugefügt.
 LB: Leitungsband, VB: Valenzband

5.1.2 CsJ

Für die einfach kubischen Cäsiumhalogenide gibt es nur Bandberechnungen für CsJ^{20,57}. Da nur die Rechnungen in Ref. 57 für alle wichtigen Punkte der Brillouinzone durchgeführt wurden, sollen sie als Grundlage der Interpretation dienen (Abb. 25). Das Cs⁺5p-Niveau wurde wieder - wie in 5.1.1 beschrieben - hinzugefügt. Die Unterschiede zum CsF-Bandschema sind die große Spin-Bahn-Aufspaltung des Valenzbandes von 1,25 eV (am Γ Punkt) verursacht durch das schwere Jodion. Der Leitungsbandboden ist verglichen mit dem des CsF sehr kompliziert aufgebaut. Verantwortlich dafür sind tiefliegende d-symmetrische Bänder. Drei kritische Punkte Γ_1 (s-symmetrisch), Γ_{12} (d-symmetrisch) und M_3 (d-symmetrisch) sind am Leitungsbandboden auf ein Energieintervall von nur 0,11 eV zusammengedrängt. Weitere tiefliegende kritische Punkte mit d-symmetrischen Wellenfunktionen, z.B. M_1 und M_3 , weisen auf viele benachbarte Strukturen in den Reflexionsspektren hin.

5.2 Interpretation der Reflexionsspektren

Die Übergänge aus dem Cs⁺5p-Niveau setzen bei allen 4 Cäsiumhalogeniden mit scharfen Maxima bei ungefähr 13 eV ein (Abb. 9). Die erste Anregung des freien Cäsiumions liegt bei 13,17 eV⁵⁵. Der Einsatz der Cs⁺5p-Anregungen verschiebt sich nur wenig zu niedrigeren Energien mit wachsender Ordnungszahl der Halogenpartner, d.h. die ersten Übergänge in den Cäsiumhalogeniden sind stark beim Cäsiumion lokalisiert.

5.2.1 Interpretation mit Hilfe der Bandschemata

Absorptions- und Reflexionsspektren an Alkalihalogeniden wurden bisher meist folgendermaßen interpretiert: Die scharfen Strukturen am Einsatz der Valenzband- oder Rumpfniveauanregungen wurden Exzitonen an kritischen Punkten zugeordnet und die bei höheren Photonenenergien einsetzenden Kontinua mit breiteren Strukturen wurden mit Berechnungen der kombinierten Zustandsdichte erklärt. Da es für

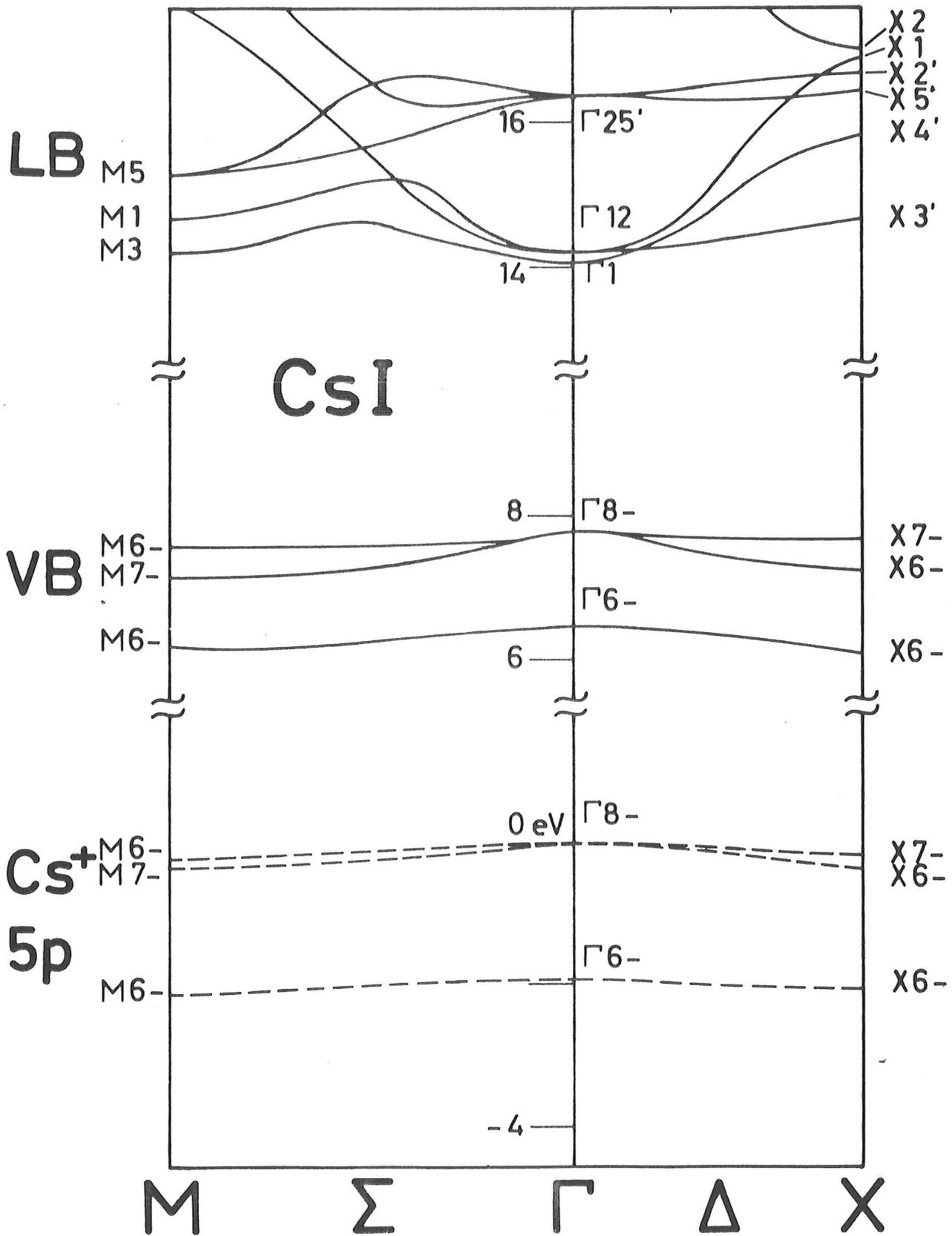


Abb. 25: Das Energiebandschema von CsI nach Ref. 57. Das gestrichelte Cs⁺5p-Niveau wurde nicht errechnet, sondern wie in 5.1.1 beschrieben, hinzugefügt. LB: Leitungsband, VB: Valenzband

die Cäsiumhalogenide weder Berechnungen der Zustandsdichten noch des $\epsilon_2(\omega)$ -Verlaufs gibt, ist es kaum möglich, Einteilcheneffekte, d.h. Band-Band-Übergänge von Zweiteilcheneffekten - Exzitonen - zu trennen. Da die Linien am Einsatz der Spektren mit Halbwertsbreiten von ca. 0,2 eV bei 29 K sehr scharf sind, wird man sie als Exzitonen interpretieren, d.h. man muß versuchen, sie kritischen Punkten der Brillouinzone zuzuordnen.

5.2.1.1 CsF

Das Reflexionsspektrum des kubisch-flächenzentrierten CsF weicht stark von denen der einfach kubischen Cäsiumhalogenide ab (Abb. 9). Dies trifft auch für die Energiebandstrukturen zu, wie in 5.1.1 gezeigt wurde. CsF muß daher gesondert von den drei anderen Cäsiumhalogeniden behandelt werden.

Die starke Reflexionsbande A_1 zeigt eine mit 0,14 eV beträchtliche Energieverschiebung zu höheren Energien, wenn die Temperatur von Raumtemperatur (RT) auf 29 K gesenkt wird. Diese Temperaturabhängigkeit⁵⁸, die geringe Halbwertsbreite ($\sim 0,2$ eV) und die Tatsache, daß es sich um die erste starke Anregung in der Nähe der $Cs^+ 5p$ -Übergänge handelt⁵⁵, legen nahe, A_1 als Exziton zum Leitungsbandboden, d.h. $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_1$, zu deuten. Der Spin-Bahn-Partner von A_1 ist vermutlich A_2 . Er zeigt die gleiche Temperaturabhängigkeit wie A_1 und die Spin-Bahn-Aufspaltung $A_2 - A_1 = 1,66$ eV (29 K) stimmt gut mit der für die Ionisationsgrenzen des freien Cäsiumions (1,72 eV) überein⁵⁵. Der nächste kritische Punkt für einen Exzitonübergang ist X_3 . Ein Maximum bei 17,74 eV (29 K) könnte als dieses Exziton gedeutet werden. Es hat zu A_1 einen Abstand von 4,71 eV. Die Bandberechnung ergibt einen Wert von 4,63 eV⁵⁶.

Allerdings können bei dieser Zuordnung die sehr starke Bande B_1 und deren vermutlicher Spin-Bahn-Partner B_2 sowie die kleine Struktur C zwischen A_1 und B_1

nicht erklärt werden. Auch wenn man einen exzitonischen Übergang zu L_1 - wo keine M_0 -Singularität vorliegt - zulassen würde, könnte B_1 nicht erklärt werden, da die Energiedifferenz Γ_1-L_1 viel größer ist als B_1-A_1 . Eine weitere Möglichkeit wäre B_1 als Exziton $\Gamma_8^-\rightarrow\Gamma_1$ zu deuten und A_1 und A_2 trotz ihrer Schärfe höheren Valenzbandübergängen zuzuordnen. Ohne Zustandsdichterechnungen sind solche Interpretationen allerdings nicht zu überprüfen.

5.2.1.2 CsCl, CsBr, CsJ

Die Reflexionsspektren der drei einfach kubischen Cäsiumhalogenide sehen sich sehr ähnlich (Abb. 9 und 10). Man kann die Anregungen des Cs^+5p -Niveaus übereinstimmend für CsCl, CsBr und CsJ in vier Gruppen aufteilen: Zwei bestehend aus scharfen Linien bei 13 eV und bei 15 eV. Dann setzt bei 16 - 17 eV eine breitere Reflexionsbande mit Feinstruktur ein; eine weitere schwächere folgt oberhalb von 20 eV. Die ersten beiden Gruppen spalten bei tiefen Temperaturen in A_1 und B_1 bzw. A_2 und B_2 auf. A_1 und A_2 zeigen beim CsCl und CsBr nur wenig Temperaturabhängigkeit und verschieben sich bei CsJ zu kleinen Energien mit sinkender Temperatur. Im Gegensatz dazu verschieben sich B_1 und B_2 bei den 3 Materialien kräftig zu höheren Energien mit fallender Temperatur. Diese Temperaturverschiebungen gehören mit 0,2 - 0,3 eV zwischen RT und 29 K zu den stärksten, die bisher in Alkalihalogeniden gefunden wurden. Die auch quantitativ vorhandenen Übereinstimmungen der Temperaturabhängigkeit lassen vermuten, daß einerseits A_1 und A_2 und andererseits B_1 und B_2 Übergänge zu denselben Endzuständen sind, d.h. A_2 sollte der Spin-Bahn-Partner zu A_1 und B_2 der zu B_1 sein. Man erhält so für die Spin-Bahn-Aufspaltung A_2-A_1 (bzw. B_2-B_1) bei 29 K die Werte 1,72 (1,58); 1,58 (1,56); 1,63 (1,61) eV für CsCl, CsBr und CsJ. Die Spin-Bahn-Aufspaltung der Ionisationsgrenzen des freien Cäsiumions beträgt 1,72 eV⁵⁵.

Da es bisher nur für CsJ Bandberechnungen gibt, soll im weiteren nur noch CsJ als Vertreter der einfach kubischen Cäsiumhalogenide betrachtet werden. Wie schon in 5.1.2 erwähnt wurde, ist die Leitungsbandstruktur des CsJ sehr kompliziert, weil drei kritische Punkte Γ_1 , Γ_{12} und M_3 am Leitungsbandboden sehr dicht zusammenliegen. Daher wird eine Zuordnung der Maxima zu diesen kritischen Punkten schwierig. Bei den kubisch flächenzentrierten Alkalihalogeniden sind die beiden tiefsten kritischen Punkte Γ_1 und X_3 energetisch durch mehrere eV getrennt. Man kann daher in erster Näherung für beide Exzitonen gleiche Bindungsenergien annehmen und erhält als Abstand der beiden Exzitonenlinien die Energieabstände $X_3 - \Gamma_1$. Bei so dicht zusammen liegenden kritischen Punkten wie beim CsJ ist die Vernachlässigung verschiedener Bindungsenergien für verschiedene Exzitonen kaum noch zu vertreten. Dementsprechend kritisch müssen die nun folgenden Zuordnungen betrachtet werden.

Die Bandberechnungen Abb. 25 legen nahe, das Maximum A_1 einem Exziton Γ_8^- (Cs⁺5p-Band) $\rightarrow \Gamma_6^+$ (Γ_1) (Boden des Leitungsbandes) zuzuordnen. A_2 ist dann der Spin-Bahn-Partner $\Gamma_6^- \rightarrow \Gamma_6^+$ (Γ_1). B_1 und B_2 können als Exzitonen $\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_8^+$ (Γ_{12}) und $\Gamma_6^- \rightarrow \Gamma_8^+$ (Γ_{12}) gedeutet werden. Die Strukturen C_1 , D_1 und E_1 zwischen B_1 und A_2 könnten Exzitonen zu den tiefliegenden d-symmetrischen M-Punkten zugeordnet werden. In Ref. 26 wurde eine extrem große Kristallfeldaufspaltung am M-Punkt des Cs⁺5p -Niveaus angenommen und D_1 und E_1 als Exzitonen von M_6^- und M_7^- (Cs⁺5p) zu M_6^+ (M_1) oder M_7^+ (M_5) mit C_2 als Spin-Bahn-Partner $M_6^- \rightarrow M_6^+$ (M_1) oder $M_7^- \rightarrow M_7^+$ (M_5) interpretiert. Da die Kristallfeldaufspaltung des Rumpfniveaus $M_6^- - M_7^-$ mit 0,5 eV sogar größer wird als die am M-Punkt für das Valenzband berechnete (0,43 eV)⁵⁷, erscheint diese Lösung wegen der besseren Lokalisierung der Rumpfwellenfunktionen wenig überzeugend. Darüber hinaus müssen große Effekte durch Austauschwechselwirkung angenommen werden, um die Verschiebung der Maxima gegeneinander im Vergleich zu den Bandabständen zu erklären.

In Ref. 24 werden bei der Interpretation der CsCl⁻ und CsBr⁻ Reflexionsspektren die M-Punkte außer acht gelassen und D₁ mit einem angeregten Zustand des Γ₁-Exzitons erklärt. Im Wannier-Bild heißt das, D₁ ist das n=2 Glied einer Wannierserie. Aus der Serienformel (2.5) erhält man dann als Bindungsenergie des Exzitons E_{BC} (in Klammern die Ergebnisse, wenn man die Daten von Ref. 24 benutzt):

	E _{BC} / (eV)	E _{BC} / (eV) aus Tabelle 5
CsCl	1,07 (1,25)	0,92
CsBr	1,27 (1,23)	0,64
CsJ	1,05	0,28

Die mangelnde Übereinstimmung mit den Photoemissionsdaten der zweiten Spalte läßt auch diese Interpretation wenig überzeugend erscheinen.

Folgende Deutung der Spektren ohne Berücksichtigung der Kristallfeldaufspaltung ist ebenfalls möglich: C₁, D₁ und E₁ sind Exzitonen vom Cs⁺5p-Niveau zu den Punkten M₇⁺(M₃), M₆⁺(M₁) und M₇⁺(M₅) des Leitungsbandes. Die Spin-Bahn-Partner der ersten beiden liegen dann in der langen Schulter C₂D₂ und der von E₁ ist E₂. Vorteile dieser Interpretation gegenüber der von Ref. 26 sind die bessere Übereinstimmung der Spin-Bahn-Aufspaltungen mit 1,72 eV für die Spin-Bahn-Aufspaltung der Ionisationsgrenzen des freien Cäsiumions und die Möglichkeit, die Kristallfeldaufspaltung des Rumpfniveaus als vernachlässigbar klein im Vergleich zur Spin-Bahn-Aufspaltung anzunehmen. Weiterhin braucht man nicht wie in Ref. 26 zu postulieren, daß ein Exziton zu M₇⁺(M₃) von den Γ-Exzitonen in den Spektren verdeckt wird.

Auf ähnliche Weise wie die CsJ-Spektren kann man auch die von CsCl und CsBr interpretieren, obgleich es für diese Materialien bisher keine Bandberechnungen gibt. Das CsBr-Spektrum sieht dem des CsJ sehr ähnlich, während im CsCl-Spektrum

C_1 nicht gefunden wurde und die Identifikation von A_2 und E_2 schwierig ist. Die in allen drei Spektren auftretenden Strukturen verschieben sich mit wachsender Ordnungszahl der Halogenpartner zu niedrigeren Energien.

Bei den verschiedenen Interpretationsmöglichkeiten können nur einige wenige Strukturen in den Spektren Exzitonen zugeordnet werden. Dabei müssen die errechneten Energiebänder teilweise stark gegeneinander verschoben werden, um sie den experimentellen Werten anzupassen. Da die Bindungsenergien, die Austausch-Wechselwirkung und Kristallfeldaufspaltung nicht bekannt sind, sind die Zuordnungen der Exzitonen zu kritischen Punkten nicht eindeutig. So gibt es Gründe, A_1 nicht dem s-symmetrischen Punkt Γ_6^+ (Γ_1) zuzuordnen, sondern dem d-symmetrischen Γ_8^+ (Γ_{12}) und B_1 dem s-symmetrischen Γ_6^+ (Γ_1). Das wäre konsistent mit den Bandberechnungen in Ref. 57 in ihrer ursprünglichen Form⁵⁷, bei der Γ_{12} und nicht Γ_1 den Leitungsbandboden bildete. Auch das Temperaturverhalten von A_1 und A_2 - keine Verschiebung zu höheren Energien mit sinkender Temperatur - steht im Gegensatz zu dem der Γ_1 -Exzitonen in den Na^+2p^- , K^+3p^- , Rb^+4p^- -Spektren^{9,10,12} und bei den Valenzbandanregungen. Dagegen zeigen B_1 und B_2 beträchtliche Verschiebungen zu höheren Energien mit tieferen Temperaturen - genauso wie die eben genannten Γ_1 -Exzitonen anderer Alkalihalogenide.

5.2.2 Interpretation durch Vergleich mit den Anregungen des freien Cäsiumions

Man kann bei der Interpretation auch von einem zur Bandtheorie entgegengesetzten Startpunkt ausgehen, nämlich die optischen Anregungen des 5p-Niveaus des freien Cäsiumions mit denen der festen Cäsiumhalogenide vergleichen (s. Tabellen 2 + 3).

Wegen der Edelgaskonfiguration des Cäsiumions wird die j-l Kopplung und deren Notation verwendet⁵⁹:

$$j_{\text{Rumpf}} + l_{\text{Elektron}} = k \qquad k + s_{\text{Elektron}} = J_{\text{Gesamt}}$$

Der Wert für k steht in den Tabellen 2 und 3 in eckigen Klammern hinter den jeweiligen Zuständen. Mit den Auswahlregeln $\Delta J = \pm 1, 0, J=0 \rightarrow J=0$ verboten und $\Delta l = \pm 1$ erhält man in dem hier interessierenden Energiebereich der ersten Cs^+5p -Anregungen (13 - 18 eV) 5 dipolerlaubte Übergänge: zwei Übergänge $\text{Cs}^+5p \rightarrow \text{Cs}^+6s$ und drei $\text{Cs}^+5p \rightarrow \text{Cs}^+5d$.

Vergleicht man nun die experimentellen Werte für diese 5 Übergänge⁵⁵ mit den Reflexionsspektren der Cäsiumhalogenide, so können im Falle des CsF A_1 und A_2 den ionischen Anregungen $\text{Cs}^+5p \rightarrow 6s$ (3/2) und $\text{Cs}^+5p \rightarrow 6s'$ (1/2) zugeordnet werden. Gegenüber den Anregungen im freien Ion sind A_1 und A_2 um ungefähr 0,5 eV zu tieferen Energien verschoben. C_1, B_1 und B_2 entsprechen den anderen drei erlaubten Übergängen $\text{Cs}^+5p \rightarrow \text{Cs}^+5d$ (1/2), $\text{Cs}^+5p \rightarrow \text{Cs}^+5d$ (3/2) und $\text{Cs}^+5p \rightarrow \text{Cs}^+5d'$ (3/2) des freien Ions. Die energetischen Lagen der Anregungen im Festkörper und der im freien Ion weichen maximal nur 0,08 eV von einander ab.

Daß das erste Maximum C des d-Tripletts eine so kleine Oszillatorstärke hat, scheint mit der Edelgaskonfiguration des Cäsiumions erklärbar zu sein: In Edelgasen sind die Anregungen $np \rightarrow nd$ (1/2) ebenfalls sehr schwach⁶⁰. Wendet man die gleiche Methode der Interpretation auf die Anregungen des Rb^+4p -Niveaus in den Rubidiumhalogeniden an, so erhält man auch hier einen schwachen $\text{Rb}^+4p \rightarrow \text{Rb}^+4d$ (1/2) Übergang^{8,9}.

Bei CsCl, CsBr und CsJ entsprechen das kleine Maximum bei 12,6 eV, A_1 und A_2 dem $5p \rightarrow 5d$ -Triplet des freien Cäsiumions (s. Tabelle 3). Die Abstände zwischen den Maxima stimmen gut mit den Energiedifferenzen der ionischen Anregungen überein, jedoch liegen die Absolutwerte der Anregungen des Festkörpers bei um etwa 0,6 eV niedrigeren Energien. Es wurde schon in 5.2.1.2 erwähnt, daß im Falle des CsCl A_2 schwer zu identifizieren ist. B_1 und B_2 sollten bei dieser

Deutung der Spektren den $5p \rightarrow 6s$ -Übergängen des Ions entsprechen. B_1 stimmt bezüglich der Absolutlage gut mit $5p \rightarrow 6s$ ($3/2$) überein. Nur bei CsCl zeigen sich mit 0,2 eV größere Abweichungen. Im Vergleich zur Anregung $5p \rightarrow 6s'$ ($1/2$) ist B_2 um 0,07 (CsCl), 0,53 (CsBr) und 0,54 (CsJ) zu niedrigeren Energien verschoben.

Die Zuordnungen für CsCl, CsBr und CsJ sind in mehrererlei Hinsicht konsistent mit der für CsF: Alle Übergänge $5p \rightarrow 6s$ werden bei tiefen Temperaturen beträchtlich zu höheren Energien verschoben und alle Übergänge $5p \rightarrow 5d$ zeigen wenig Temperaturabhängigkeit oder werden sogar zu niedrigeren Energien bei tieferen Temperaturen verschoben. Bei allen 4 Cäsiumhalogeniden ist die erste Anregung des Triplettts $5p \rightarrow 5d$ sehr schwach.

Trotz dieser überraschend einfachen Interpretation kann dieses Vorgehen mit dem freien Cäsiumion nur eine grobe erste Näherung sein. Auch das ionische Bild erklärt nur wenige Strukturen der Spektren. Die Maxima zwischen B_1 und A_2 können mit ihm auch dann nicht gedeutet werden, wenn man dipolverbotene Übergänge berücksichtigt. Insgesamt erklärt aber das ionische Modell zur Zeit einfacher und überzeugender die Spektren einschließlich der Schärfe der Linien als die Methode, die auf den vorhandenen Bandberechnungen basiert.

Eine Verbesserung des ionischen Modells kann durch die Berücksichtigung des Kristallfeldes erfolgen. Betrachtet man ein einzelnes Cäsiumion in einem Cäsiumhalogenidfestkörper, so ist es von 6 (fcc-Kristall) bzw. 8 (sc-Kristall) nächsten Nachbarn - den negativ geladenen Halogenionen - umgeben, deren Kristallfeld die sphärische Symmetrie des Coulombfeldes eines freien Ions zu kubischer Symmetrie erniedrigt. Die Folge ist eine Aufspaltung der d-Niveaus. In jüngster Zeit wurden für die $Na^+ 2p$ -Anregungen in den Natriumhalogeniden solche Modellrechnungen durchgeführt⁶¹. Dabei ergab sich eine energetische Verschiebung der

s-symmetrischen Zustände durch das Kristallfeld und eine Aufspaltung des d-Tripletts in sieben Niveaus bei Einbeziehung der Spin-Bahn-Wechselwirkung.

5.3 Seitenband

Um auszuschließen, daß das in Abb. 13 gezeigte Seitenband nur bei Reflexionsmessungen auftritt, wurde als Test an CsJ eine Kramers-Kronig Rechnung durchgeführt. Da die absolute Reflektivität nur ungenau angegeben werden kann (4.1.5), wurde sie im stärksten Exziton in sieben Schritten von 0,5 % bis 100 % variiert. In allen so erhaltenen ϵ_2 -Spektren war die Schulter wieder vorhanden. Eine endgültige Interpretation dieser Struktur konnte bis jetzt noch nicht gefunden werden. Daher sollen in diesem Kapitel einige in Frage kommende Möglichkeiten diskutiert werden.

Eine Erklärung mit Bandstrukturen ist nicht möglich. Zwar ließen die einfach kubischen Cäsiumhalogenide eine solche Deutung zu, aber dann dürfte das Seitenband nicht beim CsF mit seinem völlig anders aufgebauten Leitungsbandboden zu sehen sein (5.1). Ist die Schulter das $n=2$ Exziton einer Wannierserie und das Hauptmaximum das $n=1$ Glied, so kann man aus der Serienformel (2.5) die Bindungsenergie des Exzitons ausrechnen. Die Werte sind mit 0,08 eV (CsJ) bis 0,23 eV (CsF) um ein Vielfaches kleiner als die, die man mit den Photoemissionsdaten erhält (s. Tabelle 5). Zu dem Exziton $\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_1$ existiert ein reiner Tripletzustand, der dipolverboten ist⁶². Er ist daher nur unter Phononenassistenz zu erreichen. Da er aber bei positiver Elektron-Loch Austauschenergie bei niedrigerer Energie als das optisch erlaubte Exziton liegt^{62,63}, kommt er für die Interpretation der Schulter nicht in Frage.

Ähnliche Seitenbänder wurden auch für die Γ -Exzitonen bei Valenzbandanregungen einiger kubisch flächenzentrierten Alkalihalogenide gefunden und mit Exziton-

Phonon-Wechselwirkung gedeutet^{6,63-65}. Sollte die Schulter durch ein Exziton entstehen, das in der Probe ein Phonon emittiert, so müßte der Abstand Exzitonmaximum - Seitenband der Energie eines Phonons entsprechen. Die maximalen LO-Phononenenergien für ideale Kristalle sind jedoch mit 20, 14 und 11 meV für CsCl, CsBr und CsJ^{66,67} um einen Faktor 5,5 bis 6,5 kleiner als die gemessenen Abstände. Ähnliche, wenn auch kleinere Diskrepanzen treten bei den Valenzbandexzitonen auf^{6,64}. Deshalb wurden in diesem Zusammenhang der dynamische Jahn-Teller Effekt und stark lokalisierte Störungen des Gitters diskutiert^{6,64}.

Eine Erklärung für die zu großen Abstände könnte sein, daß die Schulter aus mehreren Seitenbändern besteht, die um die Energie eines Phonons voneinander getrennt sind⁶³. Eine solche Serie, die der Emission von einem, von zweien usw. Phononen entspricht, könnte bei den vorliegenden Messungen nicht aufgelöst werden, da dafür die Auflösung des Monochromators mit 30 meV nicht ausreicht und die Temperatur mit 29 K noch zu hoch war. Um die energetischen Abstände Maximum - Schulter in Abb. 13 zu erhalten, müßten nach diesem Bild sechs Seitenbänder zum Exziton vorhanden sein.

Theoretische Untersuchungen⁶⁸ zeigen, daß Alkalihalogenide zu einer Gruppe von ionischen Festkörpern gehören, bei denen die Emission eines Phonons durch folgenden Anfangs-, Zwischen- und Endzustand gegeben ist:

$$E = E_{\text{EX}}(-k) + \hbar\omega(k) = E_{\text{EX}}(0) + \frac{\hbar k^2}{2M} + \hbar\omega(k)$$

Dabei ist der Rückstoß auf das Exziton bei der Emission berücksichtigt. k ist der Impuls des Exzitons, $\hbar\omega(k)$ die Energie des Phonons der Wellenzahl k , M die Exzitonmasse und $E_{\text{EX}}(0)$ der Übergang zwischen vibronisch tiefstem Grund- und angeregtem Zustand. Bei $E = E_{\text{EX}}(0) + \hbar\omega(0)$ setzt das Kontinuum des Seitenbandes, das durch Emission optischer Phononen entsteht, ein. Wegen des Rückstoßterms wird der Abstand zu $E_{\text{EX}}(0)$ größer als die maximale LO-Phononenenergie.

5.4 Photoemission

Die Ergebnisse in 4.2.4 zeigen, daß die Photoemissionsmessungen geeignet sind, die Energielagen von Niveaus, Elektronenaffinitäten und Bindungsenergien von Exzitonen zu bestimmen. In diesem Sinne sind Photoemissionsexperimente neben Absorptions- und Reflexionsmessungen notwendig für die Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörpern. Will man dagegen den Verlauf eines Ausbeute- oder Gegenspannungsspektrums deuten, so stößt man auf Schwierigkeiten, weil zu dem Absorptionsvorgang des Lichtes bei der Photoemission entscheidende, aber weitgehend ungeklärte Sekundäreffekte kommen, wie Streuung der angeregten Elektronen an Phononen und Elektronen beim Durchqueren des Festkörpers, die Aufladung der Alkalihalogenidkristalle durch die Emission der Photoelektronen und das damit verbundene Problem der Nachlieferung von Elektronen, die zur Rekombination mit einem Ion von der Probenrückseite durch den Isolator durchlaufen müssen. In diesem Kapitel können daher keine umfassenden Interpretationen der Ausbeute- und Gegenspannungsspektren gegeben, sondern nur einige Aspekte aufgezeigt werden.

5.4.1 Ausbeutespektren

Die Ausbeutespektren Abb. 16 weisen übereinstimmende Merkmale auf: In der Nähe des $\text{Cs}^+ 5p$ -Einsatzes findet man ein ausgeprägtes Minimum, das sich mit wachsender Ordnungszahl der Halogenpartner von ungefähr 12 eV bei CsF bis 14 eV bei CsJ zu höheren Energien verschiebt. Die Grobstruktur ist gekennzeichnet durch zwei Maxima, die zwischen 26,4 eV (CsF) und 19 eV (CsJ) bzw. 34,4 eV (CsF, nicht abgebildet) und 25 eV (CsJ) liegen und eine entgegengesetzte Abhängigkeit vom Halogenion zeigen, wie das eben beschriebene Minimum. Dieser Grobstruktur ist eine reichhaltige Feinstruktur überlagert, deren Einfluß auf die Spektren vom CsF bis zum CsJ immer weiter abnimmt. Sie setzt mit einer Serie von teilweise

scharfen Maxima ein, die sich nur wenig zu niedrigeren Energien mit größer werdenden Halogenpartnern verschieben. Sie liegen beim CsF zwischen 13 und 15 eV oberhalb eines steilen Anstiegs der Ausbeute. Beim CsCl fallen sie in den Anstieg der Ausbeute, beim CsBr liegen sie als breite Bande mit viel Feinstruktur im Minimum und beim CsJ bereits im Abfall der Ausbeute vor der Senke bei 14 eV.

5.4.1.1 Feinstruktur

Bei Photoemissionsmessungen im Bereich der äußersten Rumpfanregungen von NaCl¹³, den Kaliumhalogeniden¹⁴⁻¹⁶ und den Rubidiumhalogeniden¹⁶ zeigte es sich, daß die Feinstruktur der Ausbeute eng mit dem $\epsilon_2(\omega)$ - bzw. Absorptionsverlauf korreliert ist. Absorptions- und Reflexionsspektren sind bei den Cäsiumhalogeniden in der Nähe der Cs⁺5p Anregungen nahezu identisch (4.1.5). Deshalb können die Ausbeutespektren direkt mit den Reflexionsspektren dieser Arbeit verglichen werden. Am überzeugendsten stimmen Feinstruktur der Ausbeute und Reflexion beim CsF, dem Cäsiumhalogenid mit der niedrigsten absoluten Ausbeute, überein (Abb. 26). Im Ausbeutespektrum liegen die Maxima gegenüber denen der Reflexion um etwa 0,1 eV zu höheren Energien verschoben. Bis 15 eV ergibt sich eine eindeutige Zuordnung der Exzitonen zu Ausbeutestrukturen. Da die Endzustände der Exzitonen energetisch unterhalb des Vakuumniveaus liegen, fordert ihre Anwesenheit im Ausbeutespektrum den in 2.5.1 beschriebenen Zerfallsprozeß. Auch oberhalb 15 eV in dem Bereich der Interbandübergänge finden sich übereinstimmende Strukturen: So fallen die Reflexionsbanden bei 17.76 eV und 26.07 eV mit Maxima der CsF-Ausbeute zusammen.

Bei den anderen drei Cäsiumhalogeniden, bei denen die absolute Ausbeute zwei- bis dreimal so groß ist wie die des CsF, spielen Streuprozesse offensichtlich eine derart überragende Rolle, daß die Reflexionsstrukturen kaum noch Einfluß auf den spektralen Verlauf der Ausbeute haben. Von Ausnahmen wie dem Maximum

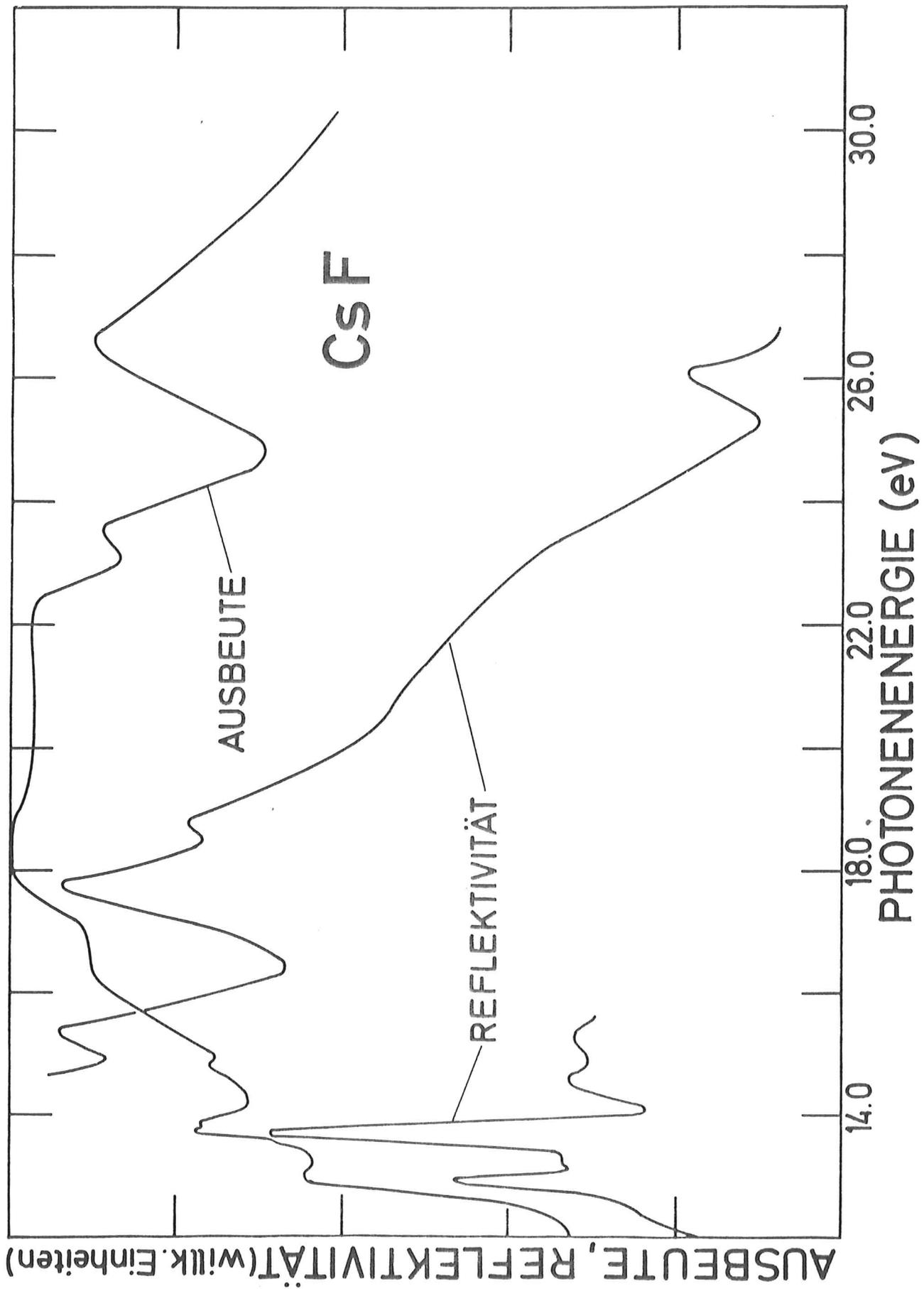


Abb. 26: Vergleich des Ausbeutespektrums von CsF mit dem Reflexions-
spektrum bei Raumtemperatur

bei 18,5 eV im CsBr-Spektrum abgesehen, tritt eine überzeugende Übereinstimmung zwischen Reflexions- und Ausbeutebanden nur für die ersten Exzitonen bei 13 eV auf (Abb. 16). Kühlt man die Proben auf 29 K, so spaltet im Reflexionsspektrum das Exziton A_1 in A_1 und B_1 auf. In den Ausbeutespektren scheint eine ähnliche Aufspaltung schon bei Raumtemperatur vorhanden zu sein. So findet man in CsCl, CsBr und CsJ die Paare: 13,2 - 13,3 (bzw. 13.6) eV, 13,2 - 13,4 eV, 13,0 - 13.4 eV.

5.4.1.2 Grobstruktur

Die Grobstruktur wird hauptsächlich durch die in 2.4 beschriebenen Streuprozesse bestimmt. Die Maximalwerte für die Ausbeute sind um so größer, je kleiner die Elektronenaffinität der Substanzen ist:

	CsF	CsCl	CsBr	CsJ
$E_A / (\text{eV})$	0,4	-0,45	0,26	0,23
$Y_{\text{max}} / (\text{Elektronen/Photon})$	0,6	1,8	1,1	1,6

CsF hat mit 0,6 Elektronen/Photon die niedrigste Ausbeute aller Cäsiumhalogenide. Dieser Wert wird schon für Photonenenergien $\hbar\omega < \hbar\omega_{\text{MIN}}$, dem Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung, erreicht (Abb. 16). Der Einsatz der Übergänge aus dem Rumpfniveau bis zum Vakuumniveau $E_{\text{TH}} + E_{\text{AH}}$ fällt mit einer kleinen Stufe der Ausbeute zusammen. Oberhalb des Einsatzes der Elektron-Elektron-Streuung $\hbar\omega_{\text{MIN}}$ kann nur ein geringer Abfall der Ausbeute festgestellt werden. Dies und die niedrige Absolutausbeute lassen vermuten, daß beim CsF die Elektron-Elektron-Streuung keine so entscheidende Rolle spielt wie in anderen Alkalihalogeniden¹⁴⁻¹⁶. Ein Minimum etwa 1 eV oberhalb des Einsatzes der Rumpfstreuung bei $\hbar\omega = E_{\text{G}} + E_{\text{EXV}} + E_{\text{AH}}$ scheint eher auf eine entsprechende Senke in der Absorption bzw. Reflexion zurückzuführen zu sein als auf den Streumechanismus (Abb. 26).

Für CsCl wurde eine negative Elektronenaffinität von $-0,45$ eV gemessen, d.h. das Vakuumniveau liegt unterhalb des Leitungsbandbodens oder anders ausgedrückt: Für jedes ins Leitungsband angeregte Elektron gibt es einen energetisch günstigeren Zustand außerhalb des Festkörpers. Man erhält daher sehr große Werte für die Ausbeute (bis zu 1,8 Elektronen/Photon). Schon unterhalb der Energieschwelle für Elektron-Elektron-Streuung treten theoretisch unmögliche Werte von mehr als ein Elektron/Photon auf. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die Bestimmung der absoluten Ausbeute über einen sekundären Standard - die Goldunterlage der Proben - nicht genau sein kann. Die Ionisationsstufe $E_G + E_{AH}$ fällt wie beim CsF mit einem Anstieg der Ausbeute zusammen. Bei $\hbar\omega_{MIN} = E_{EXV} + E_G$ wird Elektron-Elektron-Streuung möglich: Die Ausbeute sinkt ab diesem Wert zu größeren Photonenenergien hin ab und steigt erst nach ca. 1,5 eV wieder steil an. Kurz vor dem Maximum der Ausbeute bei 22,5 eV setzt die Rumpfstreuung ein.

Beim CsBr liegen die Ionisationsgrenze der Rumpfanregungen $E_G + E_{AH}$ bzw. die Übergänge zum Vakuumniveau $E_{TH} + E_{AH}$ und $\hbar\omega_{MIN}$ dicht zusammen in der Senke der Ausbeute zwischen Exzitonenbanden bei 14 eV und dem Anstieg zum Höchstwert der Ausbeute. Dieser ist mit 1,1 Elektronen/Photon deutlich niedriger als der von CsCl und CsJ. Die bei $\hbar\omega = E_{EXV} + E_G + E_{AH}$ einsetzende Rumpfstreuung läßt die Ausbeute ab etwa 21 eV absinken bis sie ab 24 eV wieder zunimmt.

Die zweithöchste Ausbeute der Cäsiumhalogenide erhält man für CsJ mit 1,6 Elektronen/Photon. Wie bei den anderen drei Materialien so beginnen auch beim CsJ die Interbandübergänge aus dem Rumpfniveau bei einem Ausbeuteminimum. Wegen der kleinen Energielücke des CsJ ist Valenzbandstreuung schon ab $\hbar\omega_{MIN} \approx 12,6$ eV möglich. Oberhalb 14 eV wächst die Ausbeute rasch an. Die Rumpfstreuung bewirkt wie beim CsCl und CsBr oberhalb $\hbar\omega = E_{EXV} + E_G + E_{AH}$ eine drastische Abnahme der Ausbeute.

Der Streuprozeß, bei dem ein hochenergetisches Valenzbandelektron zwei andere Valenzbandelektronen in Exzitonenniveaus (ab $\hbar\omega = 2E_{\text{EXV}} + E_G$) bzw. ins Leitungsband (ab $\hbar\omega = 3E_G$) anregt, wurde nicht diskutiert, weil die Schwellenenergien erheblich größer sind als der Einsatz der Interbandübergänge aus dem Rumpfniveau und daher zunächst immer Rumpfelektronen angeregt werden.

5.4.2 Schichtdickenabhängigkeit der Ausbeute von CsBr

Abbildung 18 zeigt das Ausbeutespektrum einer dicken und einer dünnen CsBr-Schicht sowie das der Goldunterlage (4.2.1). Die Ausbeute ist bei der dicken Probe etwa fünfmal so groß wie bei der dünnen. Der spektrale Verlauf für die beiden Schichten stimmt nur in der Exzitonlinie bei 13,2 eV überein. Bei der dünnen Probe ist der Einfluß der Goldunterlage zu erkennen. Man kann annehmen, daß neben Photoelektronen direkt aus der CsBr-Schicht auch Photoelektronen aus der Goldschicht, die die CsBr-Schicht durchlaufen, dort eventuell streuen und ins Vakuum austreten, zur Ausbeute beitragen. Ein dritter Prozeß entsteht dadurch, daß Photonen an der Goldoberfläche reflektiert werden und in der CsBr-Schicht Photoelektronen erzeugen. Dieser Effekt ist bei etwa 21 eV zu beobachten: Dort hat die Goldreflektivität mit über 10 %⁶⁹ ein Maximum. Das führt zu einem Minimum der Ausbeute der Goldunterlage. Diese reflektierten Photonen bewirken bei 21 eV einen Anstieg der Ausbeute der dünnen CsBr-Probe. Elektron-Elektron-Streuung, die bei der dicken Schicht an Hand der Einsätze der Streumechanismen erkennbar ist (5.4.1.2), kann bei der dünnen Probe nicht gefunden werden. Dagegen zeigt die Feinstruktur Übereinstimmung mit den stärksten Reflexionsbanden bei 13,2 eV, ungefähr 14,5 - 15 eV und 16 eV. Auch das Maximum der Ausbeute bei 18 eV entspricht einer Struktur des Reflexionsspektrums.

5.4.3 Gegenspannungsspektren von CsCl

Die Gegenspannungsspektren von CsCl (Abb. 19) zeigen über den gesamten Spektralbereich von 12 bis 32 eV eine drastische Abnahme des Photostroms mit wachsendem

Retardierungspotential, d.h. ein großer Anteil niederenergetischer Elektronen trägt zur Ausbeute bei. Die relative Abnahme der Elektronenzahl ist für Photonenenergien von mehr als 18 eV größer als für den niederenergetischen Bereich. Dies deutet auf Elektron-Elektron-Streuung hin, die oberhalb $\hbar\omega_{\text{MIN}} = E_{\text{EXV}} + E_{\text{G}} = 16,1 \text{ eV}$ möglich wird.

Die Gegenspannungsspektren lassen sich in vier charakteristische Energiebereiche aufteilen: Der erste umfaßt die Exzitonenlinien zwischen 13,0 und 14,8 eV. Sie entstehen durch den in 2.5.1 beschriebenen Prozeß der Rekombination. Die Exzitonenbande verschwindet bei einem Retardierungspotential zwischen 4,0 und 5,0 V. Betrachtet man die Potentialverhältnisse (Abb. 21), so erhält man unter Annahme der Rekombination das Retardierungspotential U_{R} , das gerade ausreicht, die Elektronen am Verlassen der Probe zu hindern:

$$|e|U_{\text{R}} = E_{\text{KIN}} + E_{\text{TH}} - (\phi + \Delta) = \hbar\omega - (\phi + \Delta)$$

Mit dem ersten Exziton $\hbar\omega = 13,2 \text{ eV}$, einer Austrittsarbeit $\phi = 4,3 \text{ eV}$ des Goldkollektors^{70,15} und der Annahme $\Delta = E_{\text{G}}/2$ ergibt sich: $U_{\text{R}} = 4,8 \text{ V}$ in Übereinstimmung mit Abb. 19. Der zweite Bereich $14,8 \text{ eV} < \hbar\omega < 18 \text{ eV}$ wird durch einen großen Anteil an hochenergetischen Elektronen geprägt, die aus dem Valenzband stammen müssen, da eine merkliche Verschiebung der Einsatzkante bei 15 eV und eine Veränderung des nachfolgenden Maximums erst bei Retardierungspotentialen $U_{\text{R}} \geq 6 \text{ V}$ auftreten. Die Elektronen aus dem Cs^+5p -Niveau verschwinden dagegen schon bei $U_{\text{R}} = \frac{1}{|e|} (\hbar\omega - E_{\text{AH}} - (\phi + \Delta)) \approx 1,7 \text{ V}$ ($\hbar\omega = 16 \text{ eV}$). Dadurch entsteht schon bei kleinen Gegenspannungen ein tiefer Einschnitt zwischen der Exzitonenbande und dem Gebiet der Valenzbandelektronen, die ohne einen Rekombinationsprozeß ins Leitungsband angeregt werden. Bei $\hbar\omega_{\text{MIN}} = 16,1 \text{ eV}$ fällt die Ausbeute wieder ab. Im dritten Bereich $18 \text{ eV} < \hbar\omega < 25 \text{ eV}$ ist die untere Grenze $\hbar\omega_{\text{MIN}}$ für Elektron-Elektron-Streuung überschritten. Die gestreuten Elektronen erzeugen zwischen 18 und 20 eV (bei $U_{\text{R}} = 1 \text{ V}$) eine breite Schulter. Das Maximum bei 22 eV wird von

hochenergetischen Elektronen aus dem Rumpfniveau Cs^+5p bestimmt. Bei höheren Gegenspannungen wird zunehmend eine Aufspaltung dieses Maximums sichtbar, die der Spin-Bahn Aufspaltung der Ionisationsgrenzen des Cs^+5p -Niveaus im freien Cäsiumion von 1,7 eV entspricht. Der vierte Bereich $\hbar\omega > 25$ eV wird hauptsächlich durch Streuprozesse bestimmt. Der Photostrom sinkt in diesem Bereich mit wachsender Gegenspannung rapide ab, d.h. in diesem Energiebereich entstehen viele niederenergetische Elektronen.

5.4.4 Energieverteilung der Photoelektronen von CsCl

Zum Verständnis der Energieverteilung der Photoelektronen von CsCl (Abb. 20) ist wieder das Potentialschema (Abb. 21) nötig. Alle Elektronen, die bei einer Photonenenergie $\hbar\omega$ aus dem Energieniveau E unterhalb der Oberkante des Valenzbandes angeregt werden und bei einem Streuprozess die Energie E_S verloren haben, werden durch ein Retardierungspotential U_R daran gehindert, die Probe zu verlassen:

$$|e|U_R = \hbar\omega - (E + E_S) - (\phi + \Delta)$$

Mit $\Delta = E_G/2 = 4,15$ eV und $\phi = 4,3$ eV^{15,70} ergibt sich, daß für $|e|U_R - \hbar\omega > -8,45$ eV auch die höchstenergetischen Elektronen ($E=0$, $E_S=0$) den Kollektor nicht erreichen können. Dieser Wert stimmt mit dem Einsatz der $N(E)$ -Kurven in Abb. 20 überein.

Ein Maximum bei $|e|U_R - \hbar\omega \approx -10$ eV wird von Elektronen aus dem Valenzband gebildet, die ohne Elektron-Elektron-Streuung ins Vakuum gelangen. Da $N(E)$ bei Vernachlässigung von Streuprozessen der kombinierten Zustandsdichte modifiziert mit einer Austrittsfunktion entsprechen sollte (2.3) und das aus Cl^-3p Wellenfunktionen gebildete Valenzband nur 0,1 eV breit ist⁶, erwartet man in den Energieverteilungskurven ein entsprechend schmales Maximum für die ungestreuten Valenzbandelektronen. Ob seine gemessene Breite von etwa 3 eV nur durch das schlechte Auflösungsvermögen des Energieanalysators oder auch durch Aufladungseffekte der Probe¹⁵ zustande kommt, kann nicht entschieden werden.

Bei den Photonenenergien $12,4 \text{ eV} < \hbar\omega < 14,1 \text{ eV}$ kann noch keine Elektron-Elektron-Streuung erfolgen, da die Mindestenergie hierfür $\hbar\omega_{\text{MIN}} = 16,1 \text{ eV}$ beträgt. Auch die Übergänge aus dem Rumpfniveau $\text{Cs}^+ 5p$ beginnen erst bei $E_G + E_{\text{AH}} = 14,14 \text{ eV}$. Trotzdem zeigen alle Energieverteilungskurven für $\hbar\omega < 14,1 \text{ eV}$ eine breite Schulter niederenergetischer Elektronen zwischen $|e|_{U_R - \hbar\omega} = -11 \text{ eV}$ und -16 eV . Bei welchen Prozessen diese Elektronen Energie verlieren, ist nicht bekannt. Mit wachsender Photonenenergie nimmt die Zahl der ungestreuten Elektronen aus dem Valenzband immer weiter ab. Ab $\hbar\omega = 14,4 \text{ eV}$ können Elektronen aus dem Rumpfniveau zum Kollektor gelangen. Auch für sie kann ein Maximalwert für $|e|_{U_R - \hbar\omega}$ angegeben werden, oberhalb dessen auch die höchstenergetischen Rumpfelektronen den Kollektor nicht mehr erreichen:

$$|e|_{U_R - \hbar\omega} = -E_{\text{AH}} - (\phi + \Delta) = -14,3 \text{ eV}$$

Ab $\hbar\omega_{\text{MIN}} = 16,1 \text{ eV}$ ist Elektron-Elektron-Streuung möglich. Bei $\hbar\omega = 16,3 \text{ eV}$ zeigt eine Schulter in der Energieverteilung an, daß der Streuprozess eingesetzt hat. Bei $\hbar\omega = 17,7 \text{ eV}$ hat die Anzahl der ungestreuten Valenzbandelektronen drastisch abgenommen, während die der gestreuten sogar größer als die der Rumpfelektronen geworden ist. Bei hohen Photonenenergien $\hbar\omega > 20 \text{ eV}$ gelangen keine Elektronen entsprechender kinetischer Energie zum Kollektor. In der Nähe von $\hbar\omega = 24,8 \text{ eV}$ haben die Gegenspannungsspektren nach dem Einsatz der Rumpfstreuung ihr Minimum (Abb. 19). Dies zeigt sich in der Energieverteilungsmessung darin, daß die meisten Elektronen bei $|e|_{U_R - \hbar\omega} = -24,9 \text{ eV}$ liegen, d.h. ihre Endzustände liegen so tief im Leitungsband, daß schon geringe Gegenspannungen genügen, sie am Verlassen der Probe zu hindern.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die elektronischen Anregungen der Cäsiumhalogenide mit Hilfe von Reflexions- und Photoemissionsmessungen bei Photonenenergien zwischen 12 eV und 32 eV untersucht. In diesem Energiebereich findet man Übergänge vom äußersten Rumpfniveau Cs^+5p in Exzitonenzustände und ins Leitungsband. Die Experimente wurden mit Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY durchgeführt. Die Proben wurden unmittelbar vor jedem Versuch *in situ* bei einigen 10^{-9} Torr aufgedampft. Bei den Reflexionsmessungen war die Probenunterlage am Kühlblock eines Kryostaten befestigt. Damit konnte der spektrale Verlauf der Reflektivität bei Raumtemperatur und bei 30 K ermittelt werden. Der Einfluß der Unterlage auf die Reflektivität der Aufdampfschichten wurde an einigen Beispielen studiert. Bei den Photoemissionsexperimenten, die nur bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, konnten mit einer sphärischen Gegenfeldanordnung Ausbeute- und Gegenspannungsspektren sowie die Energieverteilung der Photoelektronen bei einer festen Photonenenergie gemessen werden.

Die Reflexionsspektren der einfach kubischen Cäsiumhalogenide CsCl, CsBr und CsJ gleichen sich sehr. Der Einfluß der Halogenidpartner zeigt sich in einer Verschiebung aller Strukturen zu niedrigeren Photonenenergien mit der Abnahme der Bandlücke E_G , d.h. mit wachsender Ordnungszahl der Halogenionen. Das Spektrum des kubisch flächenzentrierten CsF weicht wegen der anderen Kristallstruktur von dem der übrigen drei Cäsiumhalogenide ab. Der Einsatz der Cs^+5p -Anregungen ist bei allen Cäsiumhalogeniden durch scharfe Linien bei etwa 13 eV gekennzeichnet. Bis ungefähr 16 eV folgen weitere Strukturen mit geringer Halbwertsbreite. Bei noch größeren Photonenenergien werden die Reflexionsbanden breiter. Die Spektren zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit: Reflexionsmaxima spalten bei tiefen Temperaturen auf. Charakteristische Energieverschiebungen mit der Temperatur ermöglichen die Zuordnung der Maxima zu Endzuständen bestimmter Symmetrie und geben Hinweise auf Spin-Bahn-Partner.

Die Interpretation der scharfen Linien am Einsatz der Cs^+5p -Anregungen wurde von zwei verschiedenen Ausgangspunkten her versucht: Im Bandmodell müssen sie als Exzitonen betrachtet und kritischen Punkten des Leitungsbandes zugeordnet werden. Die dazu notwendigen Bandberechnungen gibt es bisher nur für CsF und CsJ. Beim CsF konnte nur ein in Frage kommender kritischer Punkt gefunden werden, mit dem sich wegen der Spin-Bahn Aufspaltung des Cs^+5p -Niveaus zwei Maxima erklären lassen. Beim CsJ ist der Leitungsbandboden kompliziert aufgebaut. Zur Zuordnung der Banden zu kritischen Punkten wurden mehrere Alternativen diskutiert, die alle spekulativ bleiben, da bestimmte Annahmen über Bindungsenergien der Exzitonen, die Austauschwechselwirkung und Kristallfeldaufspaltung gemacht werden mußten. Die zweite Interpretation bestand in einem Vergleich der optischen Anregungen des freien Cäsiumions mit denen der Cäsiumhalogenide. Mit diesem atomaren Modell konnten fünf Reflexionsmaxima für alle vier Substanzen konsistent gedeutet werden.

Bei tiefen Temperaturen wurde auf der hochenergetischen Flanke des Exzitons mit der höchsten Reflektivität bei allen Cäsiumhalogeniden eine Schulter gefunden. Obwohl ihr Abstand zum Maximum ungefähr um einen Faktor 6 größer ist als die LO-Phononenenergien in einem idealen Kristall, gibt es Argumente, sie mit Hilfe von Exziton-Phonon-Wechselwirkung zu deuten.

Mit Photoemissionsexperimenten wurden die Einsatzenergien E_{TH} , die Elektronenaffinitäten E_{A} , die energetischen Abstände zwischen Valenzband- und Rumpfniveauoberkante E_{AH} und die Bindungsenergien E_{BR} der ersten Rumpfexzitonen ermittelt. Die Messungen der Ausbeute ergaben Werte bis zu 1,8 Elektronen pro Photon. Eine Korrelation zwischen Ausbeutewerten und Elektronenaffinitäten konnte gefunden werden.

Während bei CsF ein enger Zusammenhang zwischen Reflexions- und Ausbeutespektrum besteht, konnte bei den einfach kubischen Cäsiumhalogeniden eindeutig nur die Feinstruktur am Einsatz der Cs^+5p -Anregungen bei 13 eV mit den Exzitonen in den Reflexionsspektren gedeutet werden. Zwei breite Maxima bilden die Grobstruktur der Ausbeutespektren. Sie verschieben sich von CsF bis CsJ zu immer niedrigeren Photonenenergien. Der steile Anstieg zum ersten erfolgt nach dem Einsatz der Valenzbandstreuung. Oberhalb des Einsatzes der Rumpfstreuung fällt die Ausbeute wieder ab. Nach einer Senke zeigt die erneute Zunahme, daß bei diesen Photonenenergien beide Streupartner ins Vakuum gelangen können. Am Beispiel des CsBr wurde die Schichtdickenabhängigkeit der Ausbeutespektren demonstriert.

Gegenspannungsmessungen an CsCl konnten mit der Theorie der Elektron-Elektron-Streuung gedeutet werden. Eine Energieabschätzung zeigte, daß der Beitrag der Rumpfexzitonen zur Ausbeute über den Prozeß der direkten Rekombination erfolgt. Ebenfalls am CsCl wurde die Energieverteilung der Photoelektronen bei zehn verschiedenen Photonenenergien gemessen. Schon vor dem Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung konnten niederenergetische Elektronen gefunden werden. Bei hohen Photonenenergien werden ausschließlich gestreute Elektronen emittiert.

Trotz der umfangreichen Ergebnisse der Reflexions- und Photoemissionsmessungen an den Cäsiumhalogeniden sind viele Fragen offen geblieben oder konnten nur sehr spekulativ beantwortet werden. So kann der Einfluß der Exziton-Phonon-Wechselwirkung auf die optische Anregung der Alkalihalogenide experimentell nur durch Erhöhung der Auflösung des Monochromators und weitere Temperaturerniedrigung der Probe untersucht werden. Eine Prüfung verschiedener Exzitonenmodelle wird durch Untersuchung von Linienprofilen, Intensitätsverhältnissen und durch Anwendung äußerer physikalischer Parameter, wie Druck, Temperatur und elektrische bzw. magnetische Felder möglich. Bei den Photoemissionsexperimenten kann eine Energie-

analyse mit verbesserter Auflösung, die quantitative Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit und der Einfluß der Temperatur auf Ausbeute und Energieverteilung zum besseren Verständnis von Transportproblemen und Aufladungseffekten in Isolatoren beitragen.

Literatur

1. H. Raether, Festkörperprobleme X, F. Vieweg-Verlag Braunschweig (1970), S. 335
2. R. Hilsch und R.W. Pohl, Z.Physik 59, 812 (1930)
3. W. Martienssen, J.Phys.Chem. Solids 2, 257 (1957)
4. J.E. Eby, K.J. Teegarden und D.B. Dutton, Phys.Rev. 116, 1099 (1959)
5. K. Teegarden und G. Baldini, Phys.Rev. 155, 896 (1967)
6. G. Baldini und B. Bosacchi, Proc. X. Europ. Congr. Molecular Spectroscopy, Liège 1969; Univ. Press Liège (1970), S. 305
7. T. Tomiki, T. Miyata und H. Tsukamoto, J.Phys.Soc. Japan 27, 791 (1969) und die in dieser Arbeit und Ref. 65 zitierte Sekundärliteratur
8. C.J. Peimann und M. Skibowski, phys.stat.sol. (b) 46, 655 (1971)
9. M. Watanabe, A. Ejiri, H. Yamashita, H. Saito, S. Sato, T. Shibaguchi und H. Nishida, J.Phys.Soc. Japan 31, 1085 (1971)
10. D. Blechschmidt, R. Klucker und M. Skibowski, phys.stat.sol. 36, 625 (1969)
D. Blechschmidt, R. Haensel, E.E. Koch, U. Nielsen und M. Skibowski, phys.stat.sol. (b) 44, 787 (1971)
11. R. Haensel, C. Kunz, T. Sasaki und B. Sonntag, Phys.Rev. Letters 20, 1436 (1968)
12. S. Nakai, T. Ishii und T. Sagawa, J.Phys.Soc. Japan 30, 428 (1971)
13. R. Haensel, G. Keitel, G. Peters, P. Schreiber, B. Sonntag und C. Kunz, Phys.Rev. Letters 23, 530 (1969)
14. D. Blechschmidt, M. Skibowski und W. Steinmann, Optics Comm. 1, 275 (1970)
D. Blechschmidt, M. Skibowski und W. Steinmann, phys.stat.sol. 42, 61 (1970)
15. D. Blechschmidt, Dissertation Universität München (1971)
16. T. Sasaki, Y. Iguchi, H. Sugawara, S. Sato, T. Nasu, A. Ejiri, S. Onari, K. Kojima und T. Oya, J.Phys.Soc. Japan 30, 580 (1971)
H. Sugawara, T. Sasaki, Y. Iguchi, S. Sato, T. Nasu, A. Ejiri, S. Onari, K. Kojima und T. Oya, Optics Comm. 2, 333 (1970)
Y. Iguchi, T. Sasaki, H. Sugawara, S. Sato, T. Nasu, A. Ejiri, S. Onari, K. Kojima und T. Oya, Phys.Rev. Letters 26, 82 (1971)
T. Sasaki, Y. Iguchi, H. Sugawara, S. Sato, T. Nasu, A. Ejiri, S. Onari, K. Kojima und T. Oya, J.Phys.Soc. Japan 30, 581 (1971)

17. H. Saito und R. Onaka, J.Phys.Soc. Japan 28, 1380 (1970)
18. H. Saito, S. Saito, R. Onaka und B. Ikeo, J.Phys.Soc. Japan 24, 1095 (1968)
H. Saito, S. Saito und R. Onaka, J.Phys.Soc. Japan 28, 699 (1970)
19. P.H. Metzger, J.Phys.Chem.Solids 26, 1879 (1965)
20. U. Rössler, phys.stat.sol. 34, 207 (1969)
21. D. Blechschmidt, V. Saile, M. Skibowski und W. Steinmann, Phys. Letters (Netherlands) 35A, 221 (1971)
22. V. Saile und M. Skibowski, phys.stat.sol. (b) 50, 661 (1972)
23. G.W. Rubloff, J. Freeouf, H. Fritzsche und K. Murase, Phys.Rev. Letters 26, 1317 (1971)
24. G.W. Rubloff, Phys.Rev. B, 5, 662 (1972)
25. E. Boursey und J.-Y. Roncin, Solid State Commun. 9, 1049 (1971)
26. H. Saito, Sci. Light 20, 1 (1971)
H. Saito, S. Saito und R. Onaka, Conference Digest of the III. Int. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Tokyo, Sept. 1971, 1pB1-2, Hrsg.: Y. Nakai
27. Y. Iguchi, H. Sugawara und T. Sasaki, Conference Digest of the III. Int. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Tokyo, Sept. 1971, 1pB1-6, Hrsg.: Y. Nakai
28. R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, M. Skibowski und P. Schreiber, Phys.Rev. Letters 23, 1160 (1969)
29. W.A. Harrison, Solid State Theory, McGraw-Hill, New York (1970)
J. Callaway, Energy Band Theory, Academic Press, New York und London (1964)
30. D.L. Greenaway und G. Harbeke, Optical Properties and Band Structure of Semiconductors, Pergamon Press, Oxford - London - New York - Paris (1968)
31. M. Sharnoff, American J.Phys. 32, 40 (1964)
32. M. Cardona, Optical Properties of Solids, Plenum Press, New York (1969)
33. H. Ehrenreich und M.H. Cohen, Phys.Rev. 115, 786 (1959)
34. F.M. Mueller und J.C. Phillips, Phys.Rev. 157, 600 (1967)
35. J.C. Phillips, Solid State Phys. 18, 55 (1966)
36. N.V. Smith, Phys.Rev. B, 3, 1862 (1971)
37. D. Brust, Phys.Rev. 139, A489 (1965)

38. S.W. Duckett und P.H. Metzger, Phys.Rev. 137, A953 (1965)
39. N. Schwentner, M. Skibowski und W. Steinmann, wird veröffentlicht
40. R.S. Knox, The Theory of Excitons, Academic Press, New York (1963)
41. W.L. Emkey und W.J. van Sciver, Phys.Rev. B, 5, 610 (1972)
42. D. Blechschmidt, M. Skibowski und W. Steinmann, Conference Digest of the III. Int. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Tokyo, Sept. 1971, 1pB1-5, Hrsg.: Y. Nakai
43. R.P. Godwin, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 51, 1, Hrsg.: G. Höhler, Springer, Berlin (1969)
44. U. Backhaus, Diplomarbeit Universität Hamburg (1973)
45. R. Haensel und C. Kunz, Z. Angew. Phys. 23, 276 (1967)
46. M. Skibowski, Dissertation Universität München (1967)
M. Skibowski und W. Steinmann, J.Opt.Soc.Am. 57, 112 (1967)
47. R.E. Huffman, Y. Tanaka und J.C. Larrabee, J.Chem.Phys. 39, 910 (1963)
48. B. Feuerbacher und M. Skibowski, Rev.Sci.Instr. 40, 305 (1969)
49. A.A. Gavini und M. Cardona, Phys.Letters (Netherlands) 27A, 112 (1968)
50. R.B. Cairns und J.A.R. Samson, J.Opt.Soc.Am. 56, 1568 (1966)
51. W.F. Krolikowski, Technical Report No. 5218-1 (May 1967), Solid-State Electronics Laboratory, Stanford Electronics Laboratories, Stanford University, Stanford California
52. H.R. Philipp und E.A. Taft, J.Phys.Chem.Solids 1, 159 (1956)
53. E.A. Taft und H.R. Philipp, J.Phys.Chem. Solids 3, 1 (1957)
54. D. Fröhlich, Festkörperprobleme X, F. Vieweg-Verlag Braunschweig (1970), S. 227
55. C.E. Moore, Atomic Energy Levels, Vol. 3, J.Res.Nat.Bur. Standards (U.S.) Circ. No. 467 (1958)
56. A.B. Kunz, T. Miyakawa und W.B. Fowler. Proc. X. Europ. Congr. Molecular Spectroscopy, Liège 1969, Univ. Press Liège (1970), S. 263
W.B. Fowler und A.B. Kunz, Phys.Rev. 186, 956 (1969)
57. Y. Onodera, J.Phys.Soc. Japan 25, 469 (1968)
58. A.B. Kunz, J.Phys.Chem.Solids 31, 265 (1970)

59. G. Racah, Phys.Rev. 61, 537 (1942)
60. E.N. Lassetre, A. Skerbele, M.A. Dillon und K.J. Ross, J.Chem.Phys. 48, 5066 (1968)
W. Stickel, Diplomarbeit Technische Universität Berlin (1964)
61. T. Åberg und J.L. Dehmer, wird veröffentlicht
62. Y. Onodera und Y. Toyozawa, J.Phys.Soc. Japan 22, 833 (1967)
63. Y. Petroff, R. Pinchaux, C. Chekroun, M. Balkanski und H. Kamimura, Phys.Rev. Letters 27, 1377 (1971)
64. G. Baldini und B. Bosacchi, Phys.Rev. Letters 22, 190 (1969)
G. Baldini, A. Bosacchi und B. Bosacchi, Phys.Rev. Letters 23, 846 (1969)
G. Baldini und B. Bosacchi, phys.stat.sol. 38, 325 (1970)
65. T. Miyata, J.Phys.Soc.Japan 31, 529 (1971)
66. J. Daubert, Phys.Letters (Netherlands) 32A, 437 (1970)
67. A.M. Karo und J.R. Hardy, J.Chem.Phys. 48, 3173 (1968)
68. Y. Toyozawa, Proc. X. Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Cambridge, Mass. (1970), Publication of the U.S. Atomic Energy Commission (1970)
K. Cho und Y. Toyozawa, J.Phys.Soc. Japan 30, 1555 (1971)
und die in diesen beiden Arbeiten zitierte Sekundärliteratur
69. J.A.R. Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, New York (1967), S. 37
70. V.S. Fomenko, Handbook of Thermoionic Properties, Plenum Press, New York (1966)

Die Arbeit entstand in den Jahren 1971 und 1972 am II. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg innerhalb der Forschungsgruppe F 41, die am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg Experimente mit Synchrotronstrahlung durchführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. M. Skibowski für die Überlassung des Themas und die Betreuung dieser Diplomarbeit. Er hat mich bei der Durchführung der Experimente mit Rat und Tat unterstützt und mit mir viele lehrreiche Diskussionen geführt.

Herrn Dr. D. Blechschmidt danke ich für die Mitarbeit bei den Photoemissionsexperimenten und seine Ratschläge bei der Auswertung.

Allen Mitgliedern der Gruppe F 41 sei hier für ihre Zusammenarbeit gedankt. Namentlich möchte ich mich bei Herrn Dr. E.E. Koch und Herrn Dipl.-Phys. U. Nielsen für ihre Hilfe bei den Experimenten bedanken.

Frau E. Thumann gilt mein Dank für das Schreiben der Arbeit.

