

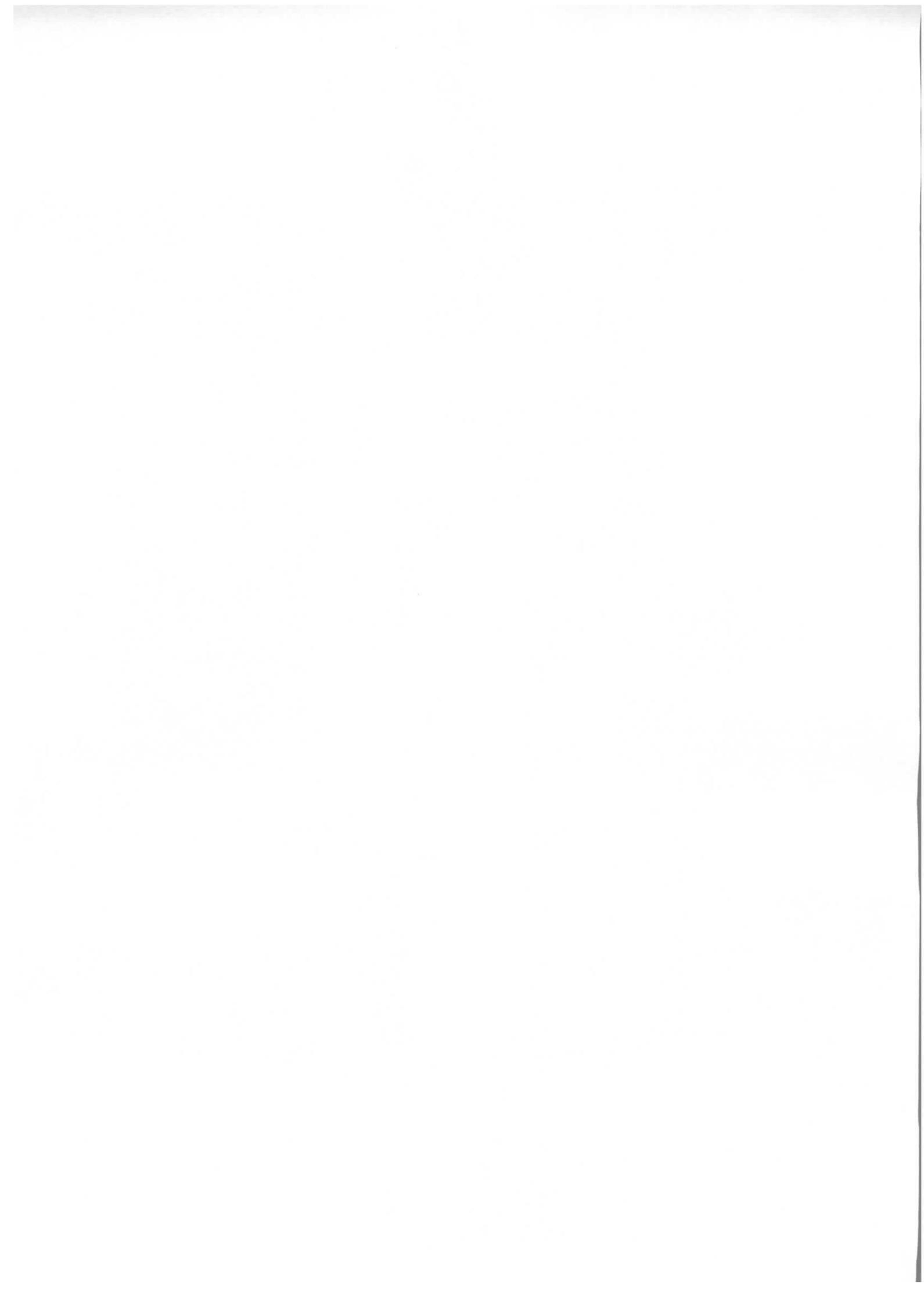
DESY-Bibliothek
02. SEP. 1974

Interner Bericht
DESY F41-74/7
Juni 1974

Elektronische Anregung von Festkörpern
mit Synchrotronstrahlung

von

Michael Skibowski



Elektronische Anregung von Festkörpern
mit Synchrotronstrahlung

Eine Zusammenfassung von Untersuchungen
im niederenergetischen Vakuum-Ultraviolett (6-40 eV)

von

Michael Skibowski

Sektion Physik der Universität München

Lehrstuhl Prof. W. Rollwagen

Habilitationsschrift

München

1973

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Anregung äußerer Elektronenschalen in Isolatoren	4
2.1 Valenzbandanregung in festen Edelgasen	4
2.2 Anregung von Alkaliionen in Alkalihalogeniden	16
3. Experimente mit polarisiertem Licht	22
4. Apparative und meßtechnische Entwicklung	26
5. Zusammenfassung und Perspektiven	31
 Literaturverzeichnis L *	 34
Schriftenverzeichnis S *	36

* Zitiert wird an Hand von zwei Verzeichnissen L und S.
Mit L werden allgemeine Literaturstellen bezeichnet,
mit S Arbeiten aus dem Schriftenverzeichnis des Verfassers.

1. Einleitung

Optische Untersuchungen sind ein wichtiges Mittel zur Bestimmung der elektronischen Struktur und der Vorgänge bei der Anregung von freien Atomen und Molekülen, von Flüssigkeiten und Festkörpern. Im sichtbaren Spektralbereich und im nahen Ultraviolett reichen die Photonenenergien gerade aus, um schwach gebundene Valenz- bzw. Leitungselektronen anzuregen. Um Phänomene zu studieren, die mit der optischen Anregung von stark gebundenen Valenzelektronen und Elektronen innerer Schalen verbunden sind, benötigt man Vakuum-Ultraviolett-Strahlung, d.h. Photonenenergien zwischen 6 eV und 6 keV. Ähnlich wie der Laser im niederenergetischen Bereich hat die Synchrotronstrahlung als Lichtquelle im Vakuum-UV auf Grund ihrer hervorragenden Eigenschaften seit Mitte der sechziger Jahre viele neue Experimente ermöglicht, die mit herkömmlichen Lichtquellen, wie Gasentladungen und Röntgenröhren, nicht hätten durchgeführt werden können.

Synchrotronstrahlung entsteht bei der Bewegung relativistischer, geladener Teilchen, die mit nahezu Lichtgeschwindigkeit z.B. auf einer Kreisbahn umlaufen. Sie stellt ein altbekanntes klassisches elektrodynamisches Phänomen dar, nach dem jede beschleunigte Ladung, insbesondere wenn die Beschleunigung senkrecht zur Geschwindigkeitsrichtung erfolgt, elektromagnetische Wellen, stark gebündelt um die Flugrichtung, abstrahlt. Seit dem Bau der ersten Kreisbeschleuniger für hochenergetische Elektronen haben Betrachtungen über Synchrotronstrahlung großes theoretisches Interesse und praktische Bedeutung erlangt. Theoretische Arbeiten befaßten sich mit der Spektral- und Winkelverteilung sowie der Polarisation der Synchrotronstrahlung.^{L1,L2} Zunächst wurde die Synchrotronstrahlung eher als "negatives" Produkt, als unvermeidbare Folge der Beschleunigung von Elektronen angesehen, weil sie die mit Kreisbeschleunigern erreichbare maximale Elektronenenergie praktisch begrenzt. Um die Strahlungsverluste auszugleichen, die mit

der vierten Potenz des Verhältnisses von Energie und Ruhemasse des beschleunigten Teilchens ansteigen, muß eine entsprechend große Hochfrequenzleistung zugeführt werden.

Andererseits wurde aber auch der "positive" Aspekt der Synchrotronstrahlung erkannt.^{L3} Sie stellt die intensivste Lichtquelle im Vakuum-Ultraviolett dar, die wir heute kennen.^{L4-7} Sie überdeckt kontinuierlich den gesamten Spektralbereich zwischen dem Sichtbaren und dem Röntgengebiet. Die Strahlung ist auf die Synchrotronebene hin kollimiert und sehr stark polarisiert. Außerdem sind ihre Eigenschaften berechenbar und gut kontrollierbar, was sie als Strahlungsstandard geeignet erscheinen läßt. Hinzu kommt eine definierte Pulsstruktur im Nanosekundenbereich. Ein weiterer Vorteil gegenüber konventionellen Lichtquellen ist die Tatsache, daß die Strahlung bereits im Hochvakuum des Beschleunigers entsteht. Im Vergleich zu den heute meist benutzten Elektronensynchrotrons wird die Strahlung der im Bau befindlichen Elektronenspeicherringe mit ihren höheren Elektronenströmen noch um einige Größenordnungen intensiver und außerdem zeitlich wesentlich stabiler sein.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung standen zunächst die primären optischen Eigenschaften von Festkörpern und Gasen, wie deren Absorption und Reflexion. In jüngster Zeit hat man darüber hinaus mit dem Studium von Sekundärprozessen wie Photoemission und Photolumineszenz begonnen. Ein großer Teil dieser Arbeiten sowie der dabei notwendigen technologischen Entwicklung wurde am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg durchgeführt.^{L4,L5}

Im folgenden soll über experimentelle und theoretische Aspekte zu einigen neueren Arbeiten zur Photoabsorption und Photoemission von Festkörpern berichtet werden, die wir am DESY im niederenergetischen Bereich des Vakuum-UV (6 - 40 eV) vor allem oberhalb der LiF-Grenze (ca. 11 eV) unter Ausnutzung der charakteristischen

Eigenschaften der Synchrotronstrahlung unternommen haben. In diesem Spektralbereich findet man neben dem Einsatz der Valenzbandanregung zahlreicher Isolatoren auch schon die Anregung erster tieferer Elektronenniveaus von Isolatoren, aber auch von Halbleitern und Metallen. Außerdem liegen in diesem Gebiet die Plasmonenenergien vieler Festkörper. Von besonderem Interesse waren hier in letzter Zeit die optischen Vorgänge, die mit der Anregung von Valenzelektronen in festen Edelgasen (Abschnitt 2.1) und von Elektronen der äußeren Alkalischale in Alkalihalogeniden (Abschnitt 2.2) verbunden sind, und Experimente zur optischen Anisotropie mit polarisiertem Licht (Abschnitt 3).

Ziel der Untersuchungen war es, unsere Vorstellungen über die elektronische Struktur und die elementaren Anregungen einfach gebauter Festkörper zu prüfen. Bei den besonders eingehend untersuchten, fundamentalen Typen von Isolatoren mit van-der-Waals- und ionischer Bindung stellte sich speziell die Frage, wie weit die Spektren in der Einelektronennäherung auf Grund von Bandstruktur, Zustandsdichte und Matrixelementen zu verstehen sind, und in welchen Fällen man darüber hinaus mit typischen zusätzlichen Vielteilchen- bzw. kollektiven Effekten rechnen muß. Von der Photoelektronenspektroskopie erhofften wir uns außerdem ergänzende Information über die energetische Lage von Elektronenniveaus und über Zerfalls- und Transportprozesse angeregter Elektronen sowie die dabei auftretenden Wechselwirkungen.

2. Anregung äußerer Elektronenschalen in Isolatoren

2.1 Valenzbandanregung in festen Edelgasen

Feste Edelgase sind besonders einfach gebaute Festkörper, da sie aus nur einer Art von Atomen aufgebaut sind und darüber hinaus wie in der Gasphase abgeschlossene Elektronenschalen besitzen. Ihr im allgemeinen kubisch-flächenzentriertes Gitter wird durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Damit werden die festen Edelgase zum Prototyp für Isolatorkristalle mit van-der-Waals-Bindung, die sich durch extrem große Bandlücken auszeichnen. Ihre mechanischen und optischen Eigenschaften sind deshalb theoretisch und experimentell von besonderem Interesse. Wegen großer experimenteller Schwierigkeiten konnte man aber erst in den letzten Jahren damit beginnen, diese Eigenschaften zu untersuchen.

Die Valenzelektronen von Edelgasen haben p-symmetrische Wellenfunktionen (Ne 2p, Ar 3p, Kr 4p, Xe 5p). Auf Grund der abgeschlossenen Schale sind sie besonders stark gebunden. Dies führt im Gas zu relativ hohen elektronischen Anregungsenergien, auch schon für die ersten Resonanzlinien, die sämtlich im Vakuum-UV liegen. Entsprechend hohe Anregungsenergien, verbunden mit großen Bandlücken, erwartet man deshalb auch in der festen Phase. Gleichzeitig sind die Edelgasatome relativ schwach polarisierbar, und damit ist die statische Dielektrizitätskonstante (DK) ϵ_0 des festen Gases, die man z.B. mit der Clausius-Mosotti-Beziehung aus der atomaren Polarisierbarkeit berechnen kann, sehr klein ($\epsilon_0 \sim 1-2$). Elektrische Felder können demnach in festen Edelgasen nur schlecht abgeschirmt werden. Man erwartet deshalb in diesen Substanzen eine besonders starke "Coulomb Wechselwirkung im Endzustand" zwischen einem angeregten Elektron und dem zurückbleibenden Loch und damit Exzitonen als niedrigste angeregte Zustände in festen Edelgasen. Im Gegensatz zu Metallen und Halbleitern, wo solche Zweiteilcheneffekte schwächer sind, weil hier die Abschirmung wegen der größeren DK wesent-

lich stärker ist, sollten sich Exzitonen in den optischen Spektren fester Edelgase deutlich bemerkbar machen. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß man feste Edelgase geradezu als Modellsubstanz für das Studium starker Elektron-Loch-Wechselwirkung ansehen kann.

a) Die optischen Spektren

Die experimentellen Schwierigkeiten beim Studium der elektronischen Anregungen fester Edelgase bestanden darin, geeignete Vakuum-UV Lichtquellen mit kontinuierlichem Spektrum und hinreichender Intensität zu entwickeln sowie die Proben bei den zur Kondensation notwendigen tiefen Temperaturen rein zu halten. Vor etwa zehn Jahren wurden von Baldini die niederenergetischen Anregungen von festem Xe und Kr entdeckt.^{L8} Erst in den letzten Jahren gelang es mit Hilfe der Synchrotronstrahlung, den gesamten Bereich der charakteristischen Valenzbandanregungen für alle festen Edelgase zu untersuchen.^{S13,S15,S17} (Abb. 1). Dabei wurden oberhalb von 11 eV viele neue diskrete Resonanzen wie auch neue Kontinuumszustände gefunden. Es war möglich, neben neuen Übergängen ins Kontinuum für Xe und Kr bei höheren Energien, die Baldini nicht mehr auflösen bzw. energetisch erreichen konnte, die bis dahin noch unbekanntenen Anregungen in festem Ar und Ne zu beobachten.

Im Vergleich zu Baldini, der in einem komplizierten Verfahren die Transmission dünner, gerade noch durchlässiger Aufdampfschichten gemessen hat, haben wir eine verhältnismäßig einfache, aber sehr wirksame Anordnung verwendet. Es wurden Reflexionsspektren bei 15° Einfallswinkel an polykristallinen Schichten gemessen. Die Schichten wurden in einem He-Kryostaten auf verschiedene Unterlagen so dick aufgedampft, daß kein Licht von der Unterlage reflektiert wurde. Das Reflexionsverfahren, erstmals von uns auf feste Gase angewandt, erwies sich auch beim Studium der elektronischen Spektren anderer fester Gase als sehr nützlich.^{S23,S24,S28}

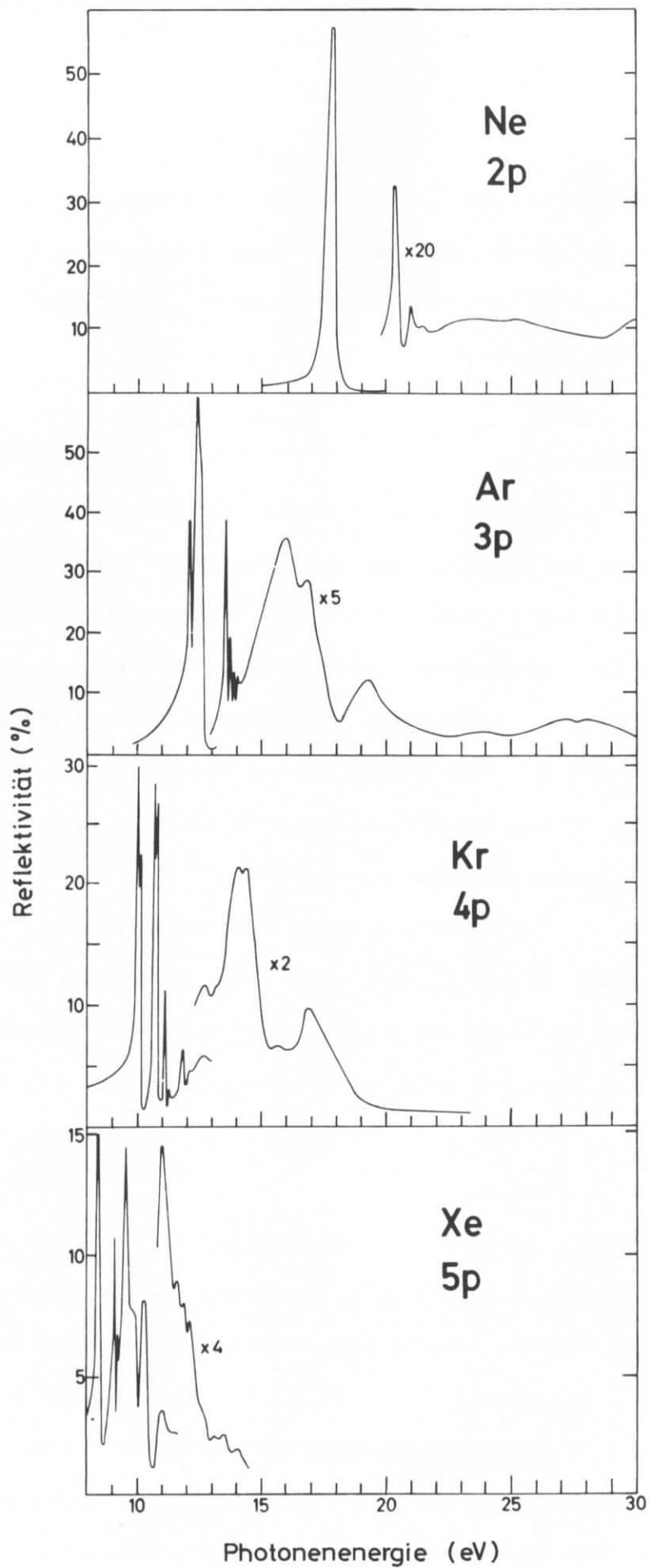


Abb. 1: Reflexionsspektren für die Valenzbandanregungen fester Edelgase (Ref. S13,S15,S17)

Die Messungen mußten im Ultrahochvakuum (10^{-9} bis 10^{-10} Torr) durchgeführt werden, um eine Verschmutzung der Oberfläche durch Restgaskondensation zu vermeiden. Teilweise zeigten die so kondensierten festen Gase sehr hohe Reflektivitäten, z.B. in der ersten Resonanz für festes Ne und Ar 60 bis 70 %. Solche Werte sind durchaus vergleichbar mit denen guter Einkristalle von Alkalihalogeniden beim Einsatz der Valenzbandabsorption.

Die Reflexionsspektren fester Edelgase (Abb. 1,2) bzw. die in ihrem Verlauf sehr ähnlichen Spektren des Imaginärteils der komplexen DK $\epsilon_2(\hbar\omega)$ (ϵ_2 wurde aus den Reflexionsspektren mittels einer Dispersionsanalyse abgeleitet und bestimmt die dem Strahlungsfeld entzogene Energie, vgl. Abschnitt 4a) - zeigen verschiedene typische Bereiche: Bei kleinen Energien ist der Kristall transparent. Anregung von Gitterschwingungen ist optisch nicht möglich. Für $\hbar\omega \rightarrow 0$ wird die Reflektivität schließlich durch die statische DK bestimmt. Der Einsatz der Valenzbandanregungen ist durch eine Reihe scharfer Linien, die Exzitonenserien, gekennzeichnet, die auf die Energie der Bandlücke E_g zwischen besetztem Valenzband und unbesetztem Leitungsband hin konvergieren. Die Bandlücke wächst von Xe (9,3 eV) zum Ne (21,4 eV) hin (Tabelle 1). Feste Edelgase sind damit, wie schon oben erwähnt, Festkörper mit extrem großen Energielücken. Festes Ne ist der Festkörper mit der größten Energielücke, die wir heute kennen. Festes He läßt sich wegen seiner großen Nullpunktsenergie erst unter äußerem Druck von 25 atm erzeugen und kann deshalb wegen fehlender transparenter Druckzellen nicht untersucht werden. - Es sei hier vermerkt, daß sich feste Edelgase, vor allem festes Ne, wegen ihres großen transparenten Bereichs besonders gut als Matrixsubstanz für die Untersuchung der Spektren von eingebauten isolierten Atomen oder Molekülen eignen. - Oberhalb der Bandlücke findet man Übergänge in ein Kontinuum mit relativ breiten Maxima. Zu höheren Energien hin fällt dann die Reflektivität im allgemeinen ab, was mit dem Überschreiten der Plasmonenenergie verbunden ist. Darüber hinaus folgen dann An-

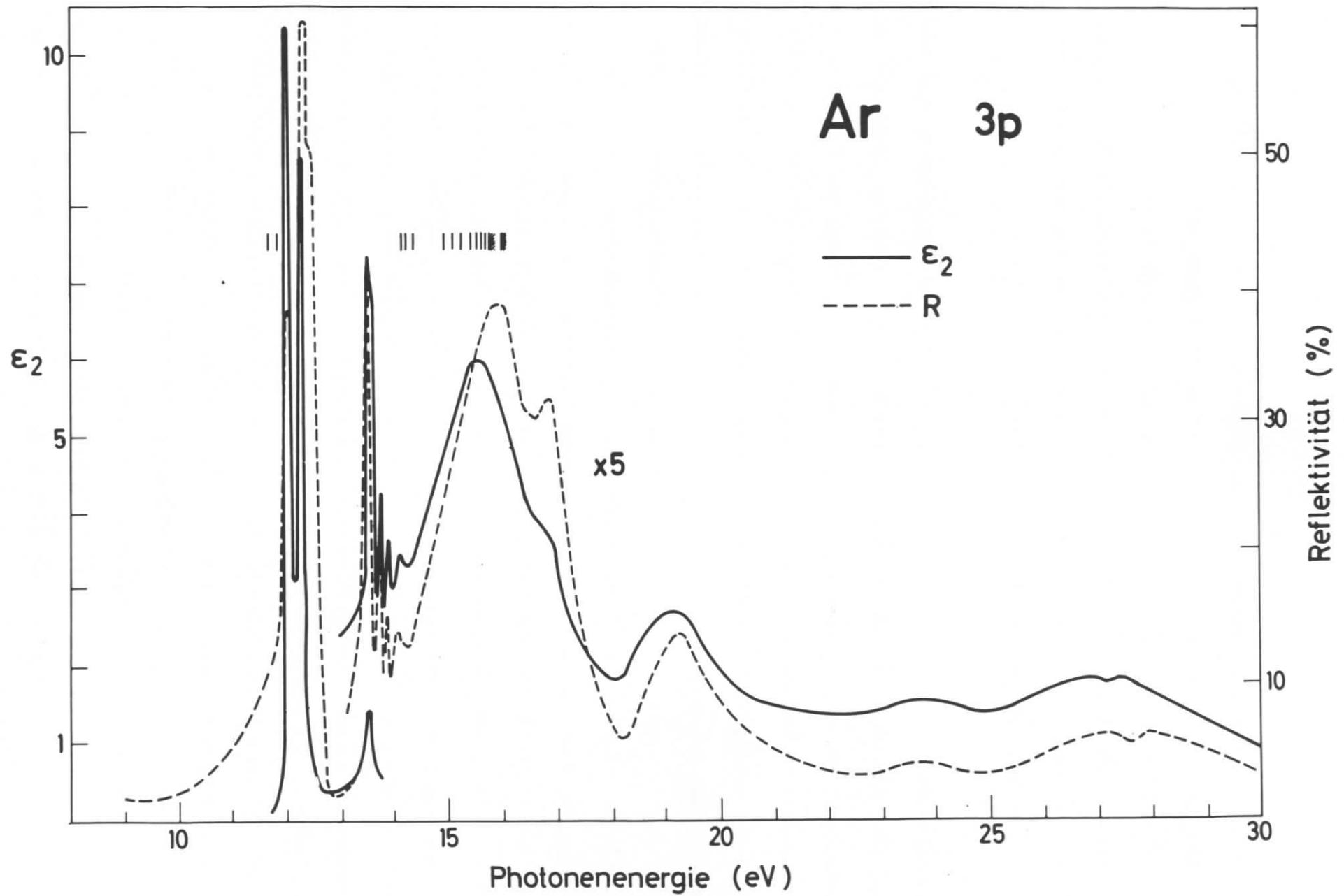


Abb. 2: Reflexions- und ϵ_2 -Spektrum für die Valenzbandanregung von festem Ar. Die vertikalen Striche kennzeichnen die Lage der Resonanzen bzw. die Ionisationsgrenzen im Gas.

	Ne	Ar	Kr	Xe
E_g (eV)	21,4	14,2	11,6	9,3
B (eV)	4,3	2,3	1,4	0,8
ϵ_0	1,3	1,7	1,8	2,2
μ/m	0,53	0,49 (0,48)	0,33 (0,42)	0,29 (0,35)
r_1 (Å)	1,3	1,8	2,9	4,1
a (Å)	3,15	3,76	4,01	4,35
$E_1(3/2)$ (eV)	17,8	12,10	10,25	8,45
$E_1(1/2)-E_1(3/2)$ (eV)	?	0,30	0,64	1,11
$E(3/2)_{n=1}$ (eV)	17,1	11,9	10,2	8,5
E_{1gas} (eV)	16,68	11,62	10,03	8,43
$E_1(3/2)-E(3/2)_{n=1}$ (eV)	0,7	0,2	0,05	-0,05
$E_1(3/2)-E_{1gas}$ (eV)	1,1	0,5	0,22	0,02

Tabelle 1: Wichtige Parameter für Exzitonen in festen Edelgasen:

E_g Bandlücke; B Bindungsenergie zur $j=3/2$ Serie;
 ϵ_0 statische DK nach Clausius-Mosotti; μ/m effektive Masse
in Elektronenmassen, theoretische Werte^{L12} in Klammern;
 r_1 Radius des $n=1$ Wannier-Exzitons; a Abstand nächster
Nachbarn bei $T = 0^\circ K$; $E_1(3/2)$, $E_1(1/2)$ beobachtete Lage
der ersten Resonanz zum $j=3/2$ bzw. $j=1/2$ - Valenzband;
 $E_1(3/2)-E_1(1/2)$ Spin-Bahnaufspaltung; $E(3/2)_{n=1}$ berechnete
Lage für das $n=1$ Wannier-Exziton; E_{1gas} Lage der ersten
Resonanz im Gas.

regungen von stärker gebundenen s-Elektronen, beim Ar beginnend bei etwa 27 eV (Abb. 2), die aber hier nicht weiter diskutiert werden sollen.

a) Exzitonen

Am Einsatz der Valenzbandanregungen unterscheiden sich die Spektren der festen Edelgase besonders typisch von den bekannten Spektren in Metallen und Halbleitern. Die hier beobachteten Phänomene haben zu einer Reihe von theoretischen Überlegungen und Modellrechnungen geführt.^{L9-13} Im Gegensatz zu Metallen und Halbleitern, deren Spektren mit ihrem relativ glatten Verlauf in vielen Fällen in erster Linie kombinierte Einteilchenzustandsdichten widerspiegeln, findet man bei festen Edelgasen auf Grund starker Elektron-Loch-Wechselwirkung vor dem Einsatz der Übergänge ins Leitungsband oder in Zustände, die mit dem Leitungsband energetisch entartet sind, starke Anregung in diskrete gebundene Zustände, die Exzitonen (Abb. 3). Die energetische Folge der beobachteten Linien, deren Oszillatorstärke zu höheren Energien hin abnimmt, legt nahe, sie in erster Näherung als wasserstoffartige Serien anzusehen, die in der Bandstruktur der direkten Lücke ($\Gamma_8^- - \Gamma_6^+$) zwischen Valenz- und Leitungsband zugeordnet sind, welche bei allen festen Edelgasen im Zentrum der Brillouin-Zone Γ ($\underline{k}=0$) liegt.^{L12} (Abb. 4). Das Elektron wird dabei aus einem Zustand Γ_8^- im Maximum des voll besetzten oberen ($j=3/2$)-Valenzbandes oder Γ_6^- im unteren ($j=1/2$)-Valenzband (Spin-Bahn-Partner) angeregt. Der Gesamtdrehimpuls des entstehenden Loches ist $j=3/2$ bzw. $j=1/2$. Dementsprechend hat man zwei Serien zu betrachten, die je nach der Größe des Verhältnisses von Spin-Bahn-Aufspaltung und Bindungsenergie (d.h. Abstand der ersten Resonanz von der Seriengrenze) getrennt hintereinander liegen wie bei Xe oder wechselseitig ineinandergeschachtelt sind wie bei Kr und Ar. Bei Ar (Abb. 3) z.B. gehört jede zweite Linie zum unteren Valenzband. Bei Ne ist die Spin-Bahn-Aufspaltung erwartungsgemäß klein ($<0,1$ eV). Sie konnte bisher in den optischen Spektren nicht beobachtet werden, obwohl die experimentelle Auflösung hätte ausreichen müssen.

Quantitative Aussagen lassen sich im Rahmen des Wannier-Mott-Modells machen, das für Abstände β von Elektron und Loch gültig sein sollte, die groß im Vergleich zur Ausdehnung der Elementarzelle sind.^{L9} Aus einer Zwei-Teilchen-Schrödinger-Gleichung für punktförmiges Elektron und Loch bekommt man bei einer entsprechend der Größe der DK ϵ abgeschirmten Coulombschen Wechselwirkungsenergie

$$V(\beta) = - \frac{e^2}{\epsilon\beta} \quad (1)$$

im Schwerpunktsystem diskrete Eigenwerte E_n zur Hauptquantenzahl n gemäß

$$E_n = E_g - Bn^{-2}. \quad (2)$$

Dabei ist E_g die Seriengrenze (Energilücke) und B die Bindungsenergie

$$B = \frac{\mu}{m} \epsilon^{-2} B_H. \quad (3)$$

$B_H = me^4/2\hbar^2 = 13,60$ eV ist hier die Bindungsenergie des Wasserstoffatoms, m die Masse und e die elektrische Ladung des Elektrons, \hbar das Wirkungsquantum geteilt durch 2π . μ ist die effektive reduzierte Masse des Elektron-Loch-Systems, definiert durch $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$, wobei m_e und m_h die effektiven Massen von Elektron und Loch sind. Analog zum Wasserstoffmodell kann man auch einen Exzitonenradius r_n definieren:

$$r_n = \epsilon \left(\frac{\mu}{m}\right)^{-1} n^2 r_H. \quad (4)$$

Dabei ist $r_H = \hbar^2/me^2 = 0,53$ Å der Bohrsche Radius des Wasserstoffatoms.

Die aus dem naiven Zweiteilchenmodell sehr anschaulich abgeleiteten Eigenschaften der Wannier-Exzitonen (1-4) lassen sich im Rahmen der Näherung effektiver Massen (EM-Näherung), ausgehend vom allgemeinen Vielteilchen-Hamiltonoperator für das Gesamtsystem der Elektronen, genauer begründen.^{L9} In dieser Näherung (für große Abstände β !) wird angenommen, daß Valenzbandmaximum und

und Leitungsbandminimum an der gleichen Stelle der Brillouin-Zone liegen (z.B. bei Γ , $\underline{k}=0$) und dort entsprechende isotrope effektive Massen m_h und m_e haben. Für Exzitonen mit großen Radien sollte die Annahme konstanter effektiver Massen gut sein, weil in diesem Fall schon ein kleiner Bereich der Brillouin-Zone ausreicht, um die Wellenfunktion eines relativ stark delokalisierten Zustands zu beschreiben.^{L9,L11}

Unter der Voraussetzung, daß die EM-Näherung gültig ist, kann man nach (2) die Bandlücke E_g und die Bindungsenergie B aus der Lage von zwei Serienmitgliedern bestimmen (Tabelle 1). Experimentell hat man jeweils Linien bis zu $n=3$ beobachtet. Zur Berechnung nimmt man am besten die Zustände mit $n=2$ und 3 , weil für sie die EM-Näherung am ehesten erfüllt ist. Aus der Bindungsenergie und der DK ϵ_0 aus Tabelle 1 (für $n \rightarrow \infty$ kann man ϵ gleich der statischen DK ϵ_0 annehmen) läßt sich dann gemäß (3) die reduzierte effektive Masse μ/m berechnen, die direkt mit der aus Bandberechnungen ermittelten verglichen werden kann. Die von Xe zum Ne hin anwachsende Tendenz sowie die absoluten Werte für μ stimmen gut mit den Berechnungen überein. Aus ϵ und μ/m ergeben sich nach (4) auch die Exzitonenradien. Man sieht, daß das erste Exziton deutlich auf die Elementarzelle konzentriert ist (r_1 in Tabelle 1). Die Brauchbarkeit der EM-Näherung ist hier also fraglich, und tatsächlich weicht die mit Hilfe von E_g und B aus $E_{n=2,3}$ berechnete Energie $E_{n=1}$ für das $n=1$ Exziton von der beobachteten Energie ab (vgl. Tabelle 1).

Besonders kritisch ist in den obigen Überlegungen die Wahl der DK ϵ in (1). Auf Grund von komplizierten Vielteilchen-Polarisationseffekten wird sich das wirkliche Potential, besonders für kleine Radien, sicher nicht in der einfachen Coulombform (1) mit konstanter DK darstellen lassen. Man hat deshalb versucht, die Abweichung der Lage der ersten Exzitonenlinie von der theoretischen $n=1$ -Linie

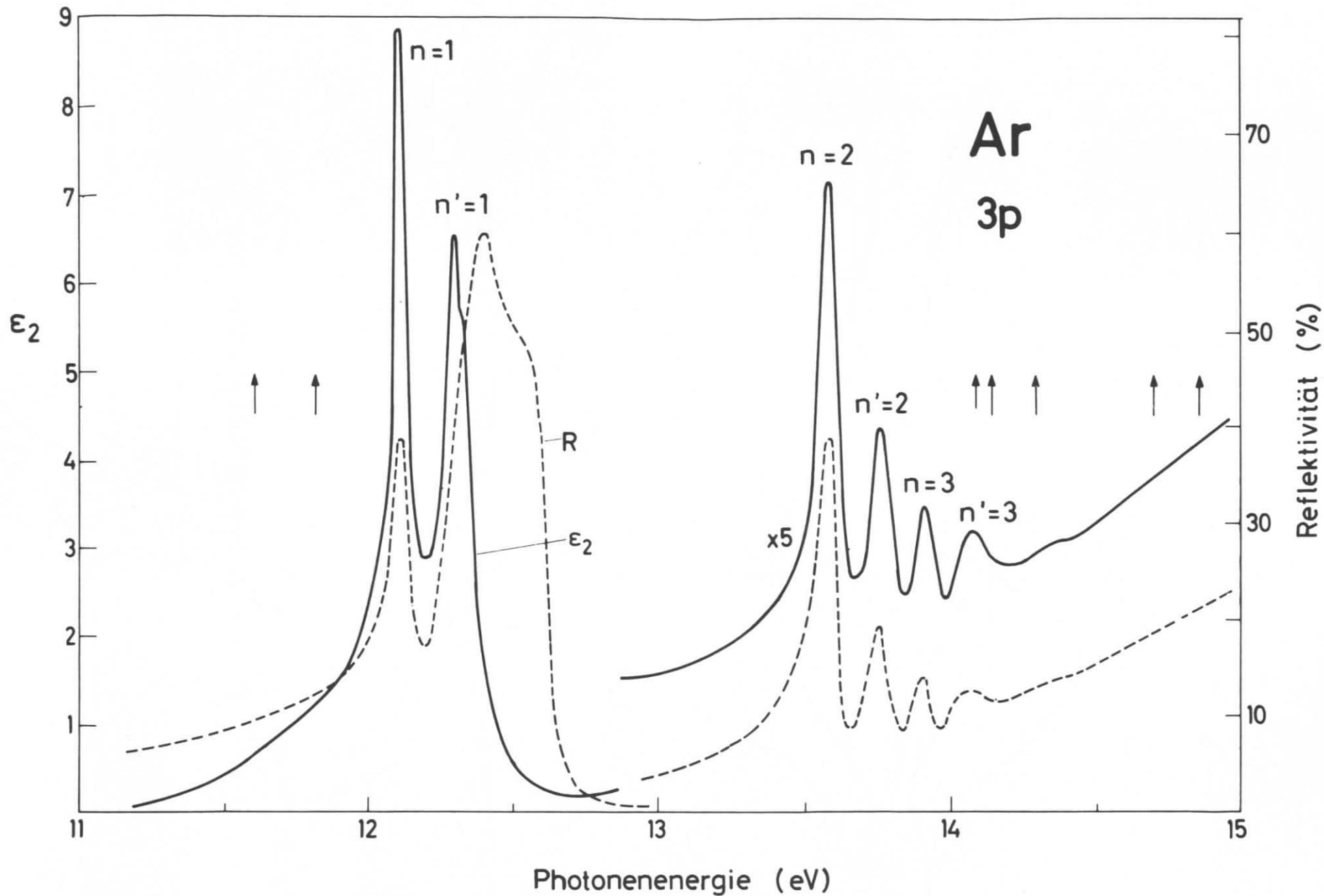


Abb. 3: Reflexions- und ϵ_2 -Spektrum für die Valenzbandexzitonen in festem Ar bei 40 °K. Die Pfeile kennzeichnen die Lage der Resonanzen im Gas.

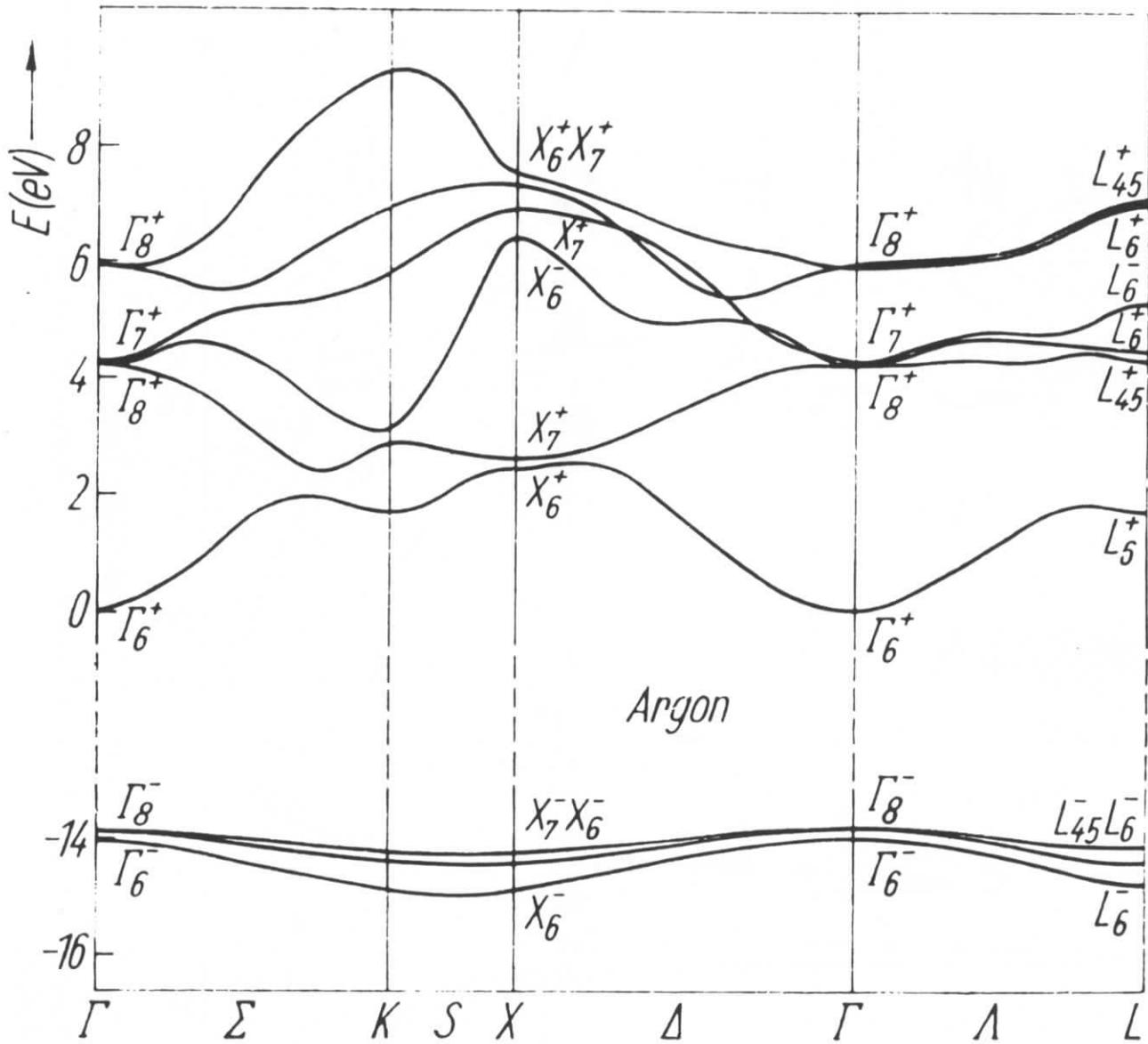


Abb. 4: Valenz- und Leitungsbänder von festem Ar für die Richtungen $\Lambda(111)$, $\Delta(100)$ und $\Sigma(110)$ im \underline{k} -Raum. L, X und K sind hochsymmetrische Punkte am Rand der Brillouin-Zone, Γ der Mittelpunkt (nach Ref. L12)

im Wannier-Modell auf Grund von drei Korrekturen zu verstehen, die bei starker Lokalisierung der Wellenfunktion des angeregten Elektrons auf die Elementarzelle zu berücksichtigen sind ("central cell corrections").^{L10,L11}:

1. Die DK ist in Wirklichkeit nicht räumlich konstant, sondern man muß annehmen, daß sie vom Abstand Elektron-Loch explizit abhängt, d.h. $\epsilon = \epsilon(\beta)$, also räumliche Dispersion vorliegt. Je näher das Elektron dem Loch kommt, umso schlechter ist die Abschirmung, d.h. $\epsilon(\beta) \rightarrow 1$ für $\beta \rightarrow 0$. Für $\beta \rightarrow \infty$ erwartet man dagegen $\epsilon \rightarrow \epsilon_0$. 2. Statt der Annahme parabolischer Bänder mit konstanten effektiven Massen muß man die wirkliche Bandstruktur berücksichtigen, bei der die effektive Masse über die Brillouin-Zone variiert. 3. Für kleine Abstände β wird sich zusätzlich ein repulsives Potential bemerkbar machen, weil die Elektronenwellenfunktionen orthogonal zu den Rumpfständen sein müssen (Orthogonalitätskorrektur).

Hermanson^{L10,L11} hat in Modellrechnungen für festes Xe gezeigt, daß als Folge von 1. und 2. eine Rotverschiebung und als Folge von 3. eine Blauverschiebung des ersten Exzitons gegenüber dem $n=1$ Wannier-Exziton zu erwarten ist. Die Wirkung der verschiedenen Verschiebungen kann sich unter Umständen gegenseitig fast aufheben wie z.B. im Xe (vgl. Tabelle 1).

Exzitonen mit Wannier-Mott-Charakter sind typisch für Festkörper mit kleiner statischer DK und sollten keine direkte Korrespondenz zu den Anregungen seiner atomaren Bestandteile zeigen. Allerdings kann man die erste Resonanzlinie, die, wie wir gesehen haben, mit einem relativ stark lokalisierten Zustand zusammenhängt, durchaus in der Frenkelnäherung für Exzitonen mit der ersten Resonanzlinie im freien Atom vergleichen (Tabelle 1). In diesem Fall kann man die energetische Verschiebung im Festkörper auf die Summe einer negativen Verschiebung zu kleinen Energien auf Grund von Ladungstransfer und van-der-Waals-Wechselwirkung und einer positiven Verschiebung auf Grund repulsiver Wechselwirkung verstehen.^{L15} Hierzu fehlen allerdings noch befriedigende Rechnungen.

Zeitabhängige Störungsrechnung liefert für den Imaginärteil der DK folgenden allgemeinen Ausdruck:

$$\epsilon_2(\hbar\omega) \propto \omega^{-2} \sum_f |M_{f0}|^2 \delta(E_f - E_0 - \hbar\omega) \quad (5)$$

Hierbei sind E_0 und E_f die Energie des Grundzustandes bzw. eines angeregten Zustandes, d.h. Eigenwerte des Vielteilchenproblems, und M_{f0} das dem Übergang zugeordnete Matrixelement, berechnet mit dem Störanteil des Hamiltonoperators und den Vielteilchenwellenfunktionen des ungestörten Problems. In der EM-Näherung für direkte, erlaubte Exzitonen, wie in festen Edelgasen, ergibt sich aus (5), daß ihre Oszillatorstärke wie n^{-3} mit wachsender Hauptquantenzahl abnehmen sollte.^{L14} Ein solches Verhalten wird aber von festen Edelgasen nicht streng befolgt, am ehesten noch von festem Xe mit den größten Werten für das erste Orbital r_1 . Auch hier deuten sich wieder die Grenzen der EM-Näherung an.

Neben Lage und Oszillatorstärke der Resonanzen interessiert bei der Interpretation auch ihre Halbwertsbreite, ihre Linienform bzw. ihre Feinstruktur. Denn dahinter verbergen sich die Lebensdauer und die Dynamik spezieller Prozesse, wie z.B. die Streuung von Exzitonen mit Phononen^{L16} oder Konfigurationswechselwirkung mit energetisch entarteten Kontinuumszuständen.^{L17} Für $n=1$ -Exzitonen hat man in bestimmten Fällen, besonders bei Reflexionsmessungen, deutliche Nebenmaxima beobachtet, die mit dem einfachen Wannier-Modell nicht vereinbar sind. So hat man Doppelmaxima in festem Kr^{S15} gefunden, und auch die zweite Linie im Ar-Spektrum^{S13} (vgl. Abb. 3) zeigt eine deutliche Schulter. Es wird vermutet, daß es sich hier um dipolverbotene Triplet-Exzitonen handeln könnte, die im atomaren Bild einer $p \rightarrow s$ Anregung mit der Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl $J=2$ entsprechen. Außerdem muß man Struktur- oder Oberflächeneffekte in Betracht ziehen. Experimentelle und theoretische Arbeiten zu diesem Problem stehen noch an ihrem Anfang.

a2) Übergänge ins Kontinuum

Die breiten Kontinuumszustände oberhalb der Seriegrenze hat man zunächst als direkte Interbandübergänge von besetzten Valenzbändern in unbesetzte Leitungs-
bänder zu deuten versucht, bei denen der Wellenzahlvektor \underline{k} des Blochelektrons
in der Brillouin-Zone wegen des zu vernachlässigenden Photonenimpulses erhalten
bleibt und auch kein Impuls mit Phononen ausgetauscht wird. In dieser Näherung
erhält man nach (5) für das ϵ_2 -Spektrum folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \epsilon_2(\hbar\omega) &\propto \omega^{-2} \sum_{L,V} |M_{LV}|^2 \delta(E_L(\underline{k}) - E_V(\underline{k}) - \hbar\omega) \\ &= \omega^{-2} \sum_{L,V} \int_S |M_{LV}|^2 |\text{grad}_{\underline{k}}(E_L(\underline{k}) - E_V(\underline{k}))|^{-1} dS \\ &\hspace{15em} E_L(\underline{k}) - E_V(\underline{k}) = \hbar\omega \end{aligned} \quad (6)$$

Dabei ist die Summe über alle möglichen Kombinationen von Valenz- (V) und
Leitungsbandern (L) zu nehmen. Das Integral erstreckt sich über die Fläche S
konstanter Energiedifferenz $E_L(\underline{k}) - E_V(\underline{k}) = \hbar\omega$ in der Brillouin-Zone. Hier geben
 $E_L(\underline{k})$ und $E_V(\underline{k})$ den Verlauf von Leitungs- und Valenzbändern. Unter der Annahme,
daß das Dipol-Matrixelement M_{LV} , gebildet mit den Blochfunktionen $\psi_L(\underline{k})$ und
 $\psi_V(\underline{k})$, unabhängig vom Wellenvektor \underline{k} ist, kann man es vor das Integral ziehen.
Die Energieabhängigkeit des Beitrags der Übergänge von einem Band V in ein
Band L wird dann nur noch von der kombinierten Zustandsdichte der beiden Bänder
bestimmt, vorausgesetzt, daß das zugehörige Matrixelement nur schwach von der
Energie abhängt.

Bei relativ flachen Valenzbändern in festen Edelgasen, d.h. wenn $\text{grad}_{\underline{k}} E_V(\underline{k}) \sim 0$,
ist anzunehmen, daß sich die kombinierte Zustandsdichte angenähert so wie die
Leitungsbandzustandsdichte verhält. Hierfür liegen Rechnungen vor^{L12}, während
exakte kombinierte Zustandsdichten und Matrixelemente zur strengen Bestimmung
des Ausdrucks (6) bisher nicht berechnet wurden. Ein Vergleich der Leitungs-

bandzustandsdichten (z.B. für Ar, Abb. 5) mit experimentellen Daten zeigt im allgemeinen noch keine befriedigende Übereinstimmung bezüglich Lagen der Bandenmaxima und ihrer Höhe. Wenn man den Einfluß der Krümmung der Valenzbänder und der Matrixelemente als klein ansieht, kann man dies nur darauf zurückführen, daß auch im Kontinuum die Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch noch stark ist und explizit berücksichtigt werden muß. Modellrechnungen für Xe unter Verwendung von Greensfunktionen haben gezeigt, daß beim Einschalten der Coulomb-Wechselwirkung der relativ glatte, durch Singularitäten an kritischen Punkten bestimmte Verlauf der Elektronenzustandsdichte so verändert wird, daß verschiedene sogenannte "kinematische Resonanzen" auftreten, deren Lage und Intensität von der Stärke der Coulomb-Wechselwirkung abhängen.^{L11,13} In diesem Bild ergeben sich auch gleichzeitig die gebundenen Zustände der Exzitonen, deren Bindungsenergien und Intensitäten, wie zu erwarten, mit wachsender Coulomb-Wechselwirkung größer werden. Abgesehen von ersten Anfängen, fehlen zu diesem Komplex allerdings noch quantitative Rechnungen und Vergleiche mit dem Experiment.

b) Photoemission

Mit Hilfe von Photoausbeutespektren, d.h. der Quantenausbeute als Funktion der Photonenenergie, und der Energieverteilung von Photoelektronen bei variabler Photonenenergie als Parameter gewinnt man zusätzliche Information über die elektronische Struktur. Trotz einiger theoretischer Probleme bei der Interpretation solcher Spektren haben diese Messungen heute bei Metallen und Halbleitern viele neue Ergebnisse gebracht, z.B. über die Lage des Vakuum- und Fermi-niveaus, über Werte von Elektronenaffinitäten, über die energetische Lage von Elektronenniveaus, d.h. ihre Bindungsenergien bezogen auf Vakuum- oder Fermi-niveau, und auch über Zustandsdichten und Matrixelemente. Außerdem können solche Messungen über Prozesse, die nach der Anregung erfolgen, und deren Schwellenenergien Auskunft geben. Energieverteilungen an Isolatoren, speziell an festen Edelgasen zu messen,

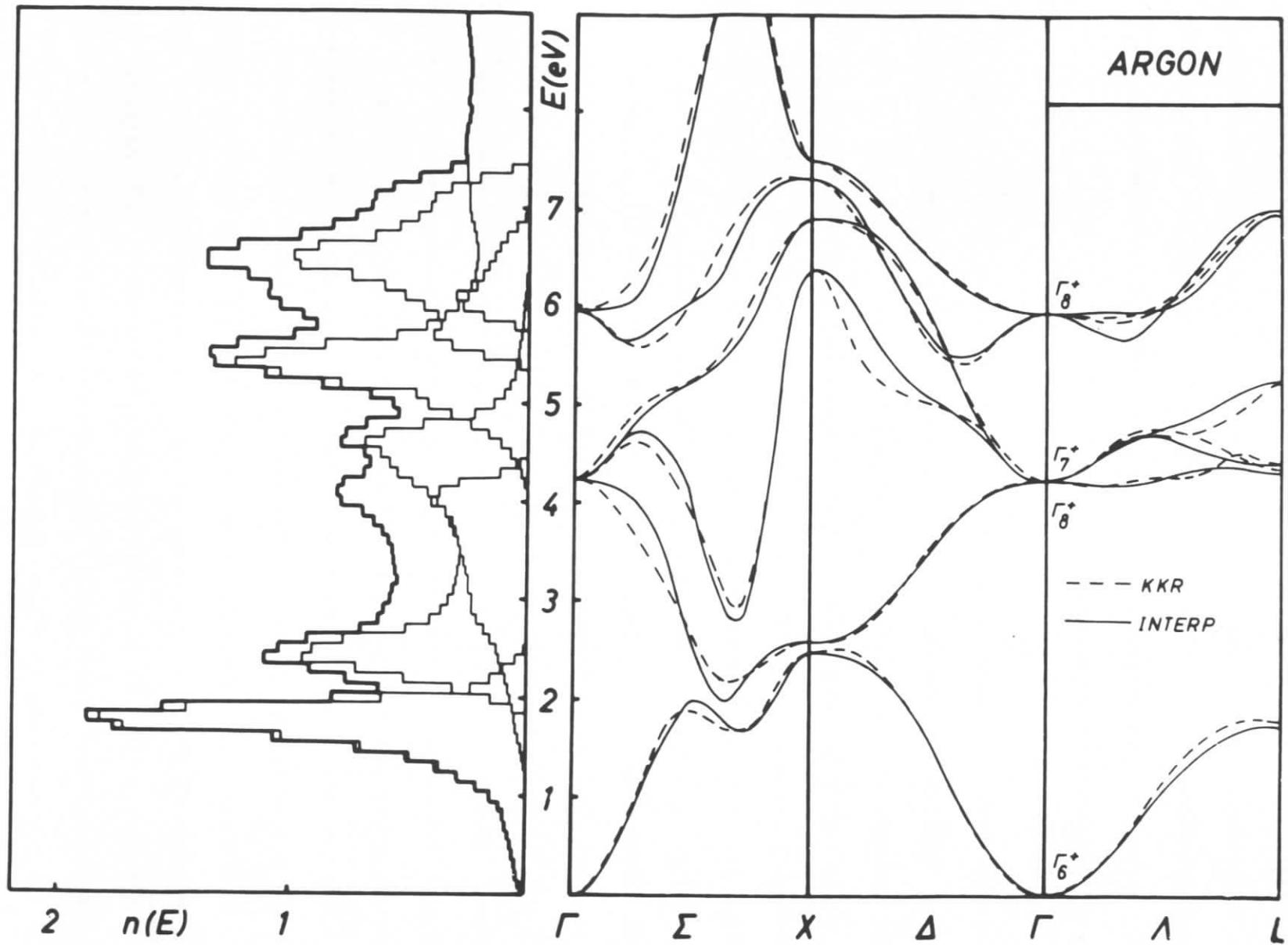


Abb. 5: Leitungsbänder mit Zustandsdichte $n(E)$ von festem Ar nach Abb. 4 (Ref.L12)

ist aber experimentell wegen der auftretenden Aufladungen und der notwendigen tiefen Temperaturen sehr schwierig. Solche Experimente sind erst in Vorbereitung. Es gelang allerdings kürzlich, die Photoausbeute aller festen Edelgase über den gesamten Bereich der Valenzbandanregung (Exzitonen und Kontinuumsbereich) simultan mit dem Reflexionsspektrum zu messen. ^{S29,L18}

Ein typisches Beispiel hierfür zeigt Abb. 6. Starke Emission von Elektronen setzt erst deutlich oberhalb des Beginns starker optischer Absorption ein. Das optische Spektrum und das Spektrum der Photoausbeute sind komplementär in dem Sinne, daß die prominenten Exzitonenserien im optischen Spektrum nur noch zu sehr schwacher Struktur in der Ausbeute führen, während sich die Verhältnisse im Bereich der Kontinuumsübergänge umkehren. Die schwache Ausbeute im Exzitonbereich deutet erneut darauf hin, daß man es hier mit gebundenen Zuständen zu tun hat. Daß hier überhaupt Emission auftritt, kann nur daran liegen, daß Exzitonen in bestimmten Sekundärvorgängen an Defekten, Verunreinigungen oder Grenzflächen u.a. in einer Art Augerprozeß zerfallen können. Im einzelnen ist der Mechanismus hierfür noch nicht geklärt. Neueste Ergebnisse zur Schichtdickenabhängigkeit der Ausbeute weisen darauf hin, daß der Photoelektronen liefernde Prozeß sich an der Grenzfläche von Unterlage und Aufdampfschicht abspielt. - Einen starken Anstieg der Photoausbeute erwartet man erst bei einer Photonenenergie $E_{Th} = E_g + E_A$, bei der die Elektronen bis zum Vakuumniveau angehoben werden, so daß sie direkt austreten können (siehe Abb. 7). Beim Ar liegt dieser Anstieg zwischen 13 und 15 eV und ~~beginnt~~ unterhalb der Energielücke, was auf eine negative Elektronenaffinität hinweist. Dann wäre auch denkbar, daß Exzitonen mit großer Hauptquantenzahl direkt freie Photoelektronen liefern können, und tatsächlich ist die Photoausbeute in diesem Bereich relativ stark.

In einem weiten Bereich oberhalb der Energie der Bandlücke, dem Bereich der direkten Emission, ist die Ausbeute außerordentlich hoch (>0,5 Elektronen pro

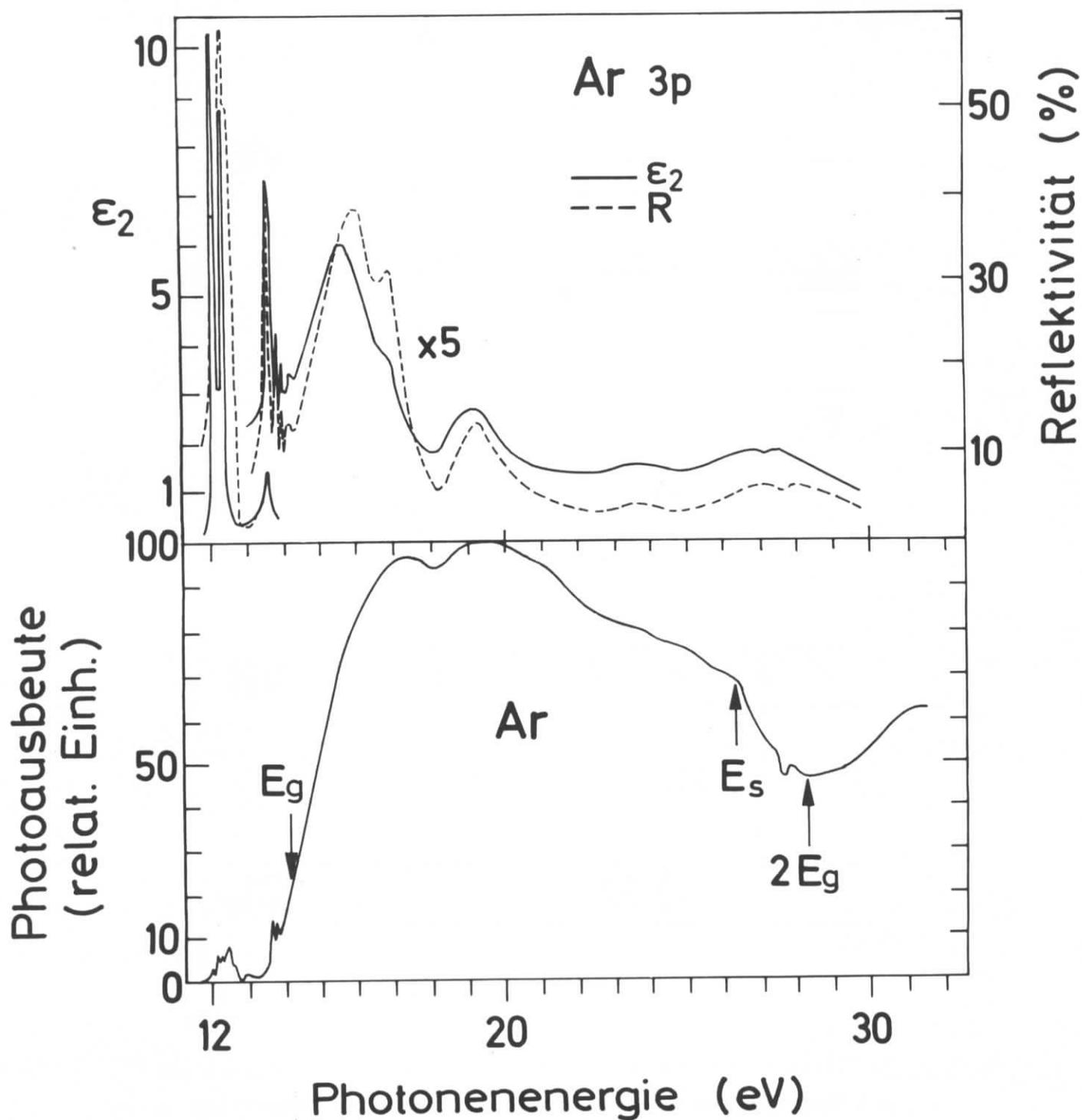


Abb. 6: Optisches Spektrum (oben) und Photoausbeute (unten) von festem Ar nach Ref. S29. E_g = Bandlücke, E_s = Einsatzenergie für Elektron-Elektron(Exziton)-Streuung.

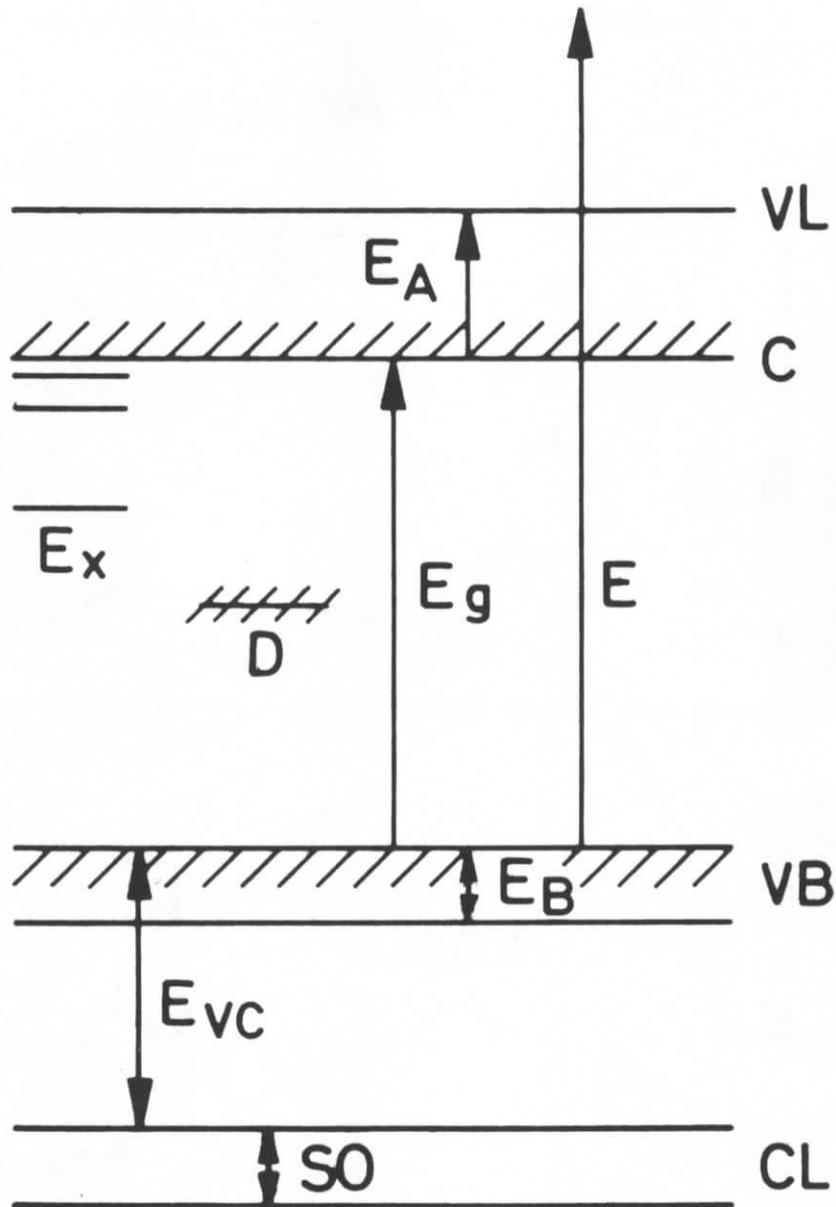


Abb. 7: Stark vereinfachtes Energieschema für feste Edelgase und Alkalihalogenide ohne Berücksichtigung der Dispersion im k -Raum. CL Rumpfniveau, VB Valenzband, C Unterkante des Leitungsbandes, VL Vakuumniveau, SO Spin-Bahn-Aufspaltung, E_{VC} Abstand der Oberkanten von Valenzband und Rumpfniveau, E_B Breite des Valenzbandes unter Einschluß der Spin-Bahn-Aufspaltung, E_g Bandlücke, E_x und D Exzitonen- und Defekt- bzw. Dotierungsniveau, E_A Elektronenaffinität

absorbiertes Quant), und es ist nur noch geringe Korrespondenz zur spektralen Struktur des Absorptionsspektrums festzustellen. Dies ist im Einklang mit der für Materialien mit ausgeprägter Energielücke typischen Tatsache, daß bis zu einer verhältnismäßig hohen Schwellenenergie E_g , bei der ein ins Leitungsband angeregtes Elektron genug Energie besitzt, um ein $n=1$ -Exziton zusätzlich zu erzeugen, keine inelastischen Elektron-Elektron-Streuprozesse möglich sind. Offenbar können einmal angeregte Elektronen unterhalb von E_g mit großer Wahrscheinlichkeit die Probe verlassen, auch Elektronen, die sich ursprünglich von der Oberfläche weg bewegen. Denn sonst sind Ausbeuten $>0,5$ nicht erklärbar. Offenbar findet in einer Art Diffusion eine Impulsumkehr in Richtung zur Oberfläche statt, die sich unter Beteiligung von Phononen abspielen dürfte. Die Austrittstiefe der Photoelektronen muß in jedem Fall, auch wegen einer fehlenden auffälligen spektralen Struktur der Ausbeute, deutlich größer als die Eindringtiefe des Lichtes sein, die z.B. im Ar bei 20 eV ca. 250 Å beträgt. - Erst bei einer Energie, für die Elektron-Elektron-Streuung energetisch möglich ist, also zwei sekundäre Elektronen mit Energien unterhalb des Vakuumniveaus auftreten können, sollte die Ausbeute absinken, um dann, wenn die Elektronenaffinität E_A positiv ist, bei $2(E_g + E_A)$ wieder anzusteigen, weil nun beide Streupartner Energien oberhalb des Vakuum-Niveaus haben können (Abb. 7). Ähnliche Beobachtungen und Überlegungen gelten auch für die Photoausbeute von Alkalihalogeniden.^{S14, S18} Sie stützen das hier vorgeschlagene einfache Modell.

Die Ausbeute der anderen festen Edelgase^{S29, L18} zeigt ein ähnliches Verhalten wie die von festem Ar, nur variieren die Einsatzenergien für die verschiedenen Prozesse entsprechend veränderten Bandlückenenergien und Affinitäten. Umgekehrt kann man aus den Ausbeutemessungen die erwähnten Parameter bestimmen. Wenn es gelingt, wie geplant, zusätzlich die Energieverteilung der Photoelektronen zu messen, wird man in der Lage sein, die sich bei der Emission abspielenden dynamischen Prozesse

noch genauer zu verstehen und außerdem weitere charakteristische Größen der elektronischen Struktur fester Edelgase zu ermitteln.

2.2 Anregung von Alkaliionen in Alkalihalogeniden

Im Vergleich zu den festen Edelgasen sind die Alkalihalogenide ihrem Aufbau nach schon komplizierte Festkörper, und die Interpretation ihrer optischen Spektren hat sich als dementsprechend schwieriger erwiesen. Trotzdem sind die Spektren, die zur Anregung der das Valenzband auffüllenden Elektronen der äußeren Schale der Halogenionen gehören, schon sehr lange untersucht worden. Denn experimentell waren sie leichter zugänglich als die Spektren der Valenzbänder von festen Edelgasen, weil die meisten Anregungen schon im niederenergetischen Vakuum-UV unterhalb von 11 eV (LiF-Grenze) liegen, und zunächst keine tiefen Temperaturen für ihre Untersuchung nötig waren. Erste Modelle für die optischen Spektren von Isolatoren sind deshalb auch im Zusammenhang mit Alkalihalogeniden entwickelt worden.^{L9,L19} Trotzdem charakterisierte Knox noch 1963 in seinem Buch über die Theorie der Exzitonen die Situation folgendermaßen: "The solids whose fundamental optical absorption spectra were studied earliest, namely, the alkali halides and related crystals, remain today the least understood with respect to a detailed knowledge of the electronic structure of their lowest excited states."^{L9}

In den letzten Jahren hat sich die Situation durch neue theoretische Überlegungen und Rechnungen sowie durch neue Experimente an Einkristallen bei tiefen Temperaturen allerdings verbessert.^{S31} Besonders interessierte die Anregung von Elektronen aus Niveaus mit stärkerer Bindung als bei Valenzelektronen. Diese Niveaus zeichnen sich wegen ihrer stärker lokalisierten, nur schwach überlappenden Wellenfunktionen durch besser definierte Energien (flache Bänder im k -Raum!) aus. Bei Valenzbandanregungen muß man entsprechend dem alten Ladungstransfer-Modell im angeregten Zustand mit Wellenfunktionen rechnen, die vom Halogenion deutlich auf

das Alkaliion übergreifen.^{L9,L19} Bei der Anregung tieferer Niveaus hingegen kann man, wie sich gezeigt hat, in gewissen Energiebereichen unter Umständen noch mit einfacheren, stärker auf das Ausgangsion (Alkali- oder Halogenion) konzentrierten Zuständen rechnen.

a) Die optischen Spektren

Die Elektronen der äußeren Alkalischale mit p-symmetrischen Wellenfunktionen haben nach den Valenzelektronen die kleinste Bindungsenergie. Ihren Spektren wurde besondere Aufmerksamkeit gewidmet.^{S12,S14,S18,S19,S25-27,S30} Messungen mit guter Auflösung bei tiefen Temperaturen, teilweise an Einkristallen, haben gezeigt, daß auch hier ähnlich wie bei den Valenzbandanregungen von Alkalihalogeniden und festen Edelgasen jedem Alkaliniveau Multipletts von scharfen Linien mit nachfolgenden breiten Maxima zuzuordnen sind. Der Einsatz der Anregung eines bestimmten Alkaliniveaus liegt, in erster Näherung unabhängig vom Halogenpartner, bei nahezu der gleichen charakteristischen Photonenenergie. Sie beträgt ca. 33 eV für das $\text{Na}^+ 2p$ -Niveau^{L20}, 20 eV für das $\text{K}^+ 3p$ -Niveau^{S12,S19}, 16 eV für $\text{Rb}^+ 4p$ ^{S26,S30} und 13 eV für $\text{Cs}^+ 5p$ ^{S25,S27}. Diese Energien befinden sich ganz in der Nähe der ersten p \rightarrow s Anregung des freien Alkaliions^{L21}. Auch die Struktur der Multipletts (energetische Folge und Intensitäten) ist für das jeweilige Alkaliniveau charakteristisch (vgl. Abb. 8-10).

Die allgemeine Frage bei der Analyse der Anregungen der äußeren Alkalischale war: Welche Strukturen sind auf Exzitonen und welche auf Interbandübergänge zurückzuführen? Oder spezieller: Gibt es überhaupt Exzitonen bei Anregung von Elektronen, die stärker gebunden sind als die Valenzelektronen? Im Gegensatz zu den wasserstoffartigen Exzitonenserien von festen Edelgasen, die sich im Rahmen der EM-Näherung verstehen lassen (Abschnitt 2.1), ist die Situation hier, wie auch bei den Valenzbandanregungen der Alkalihalogenide, nicht so eindeutig.

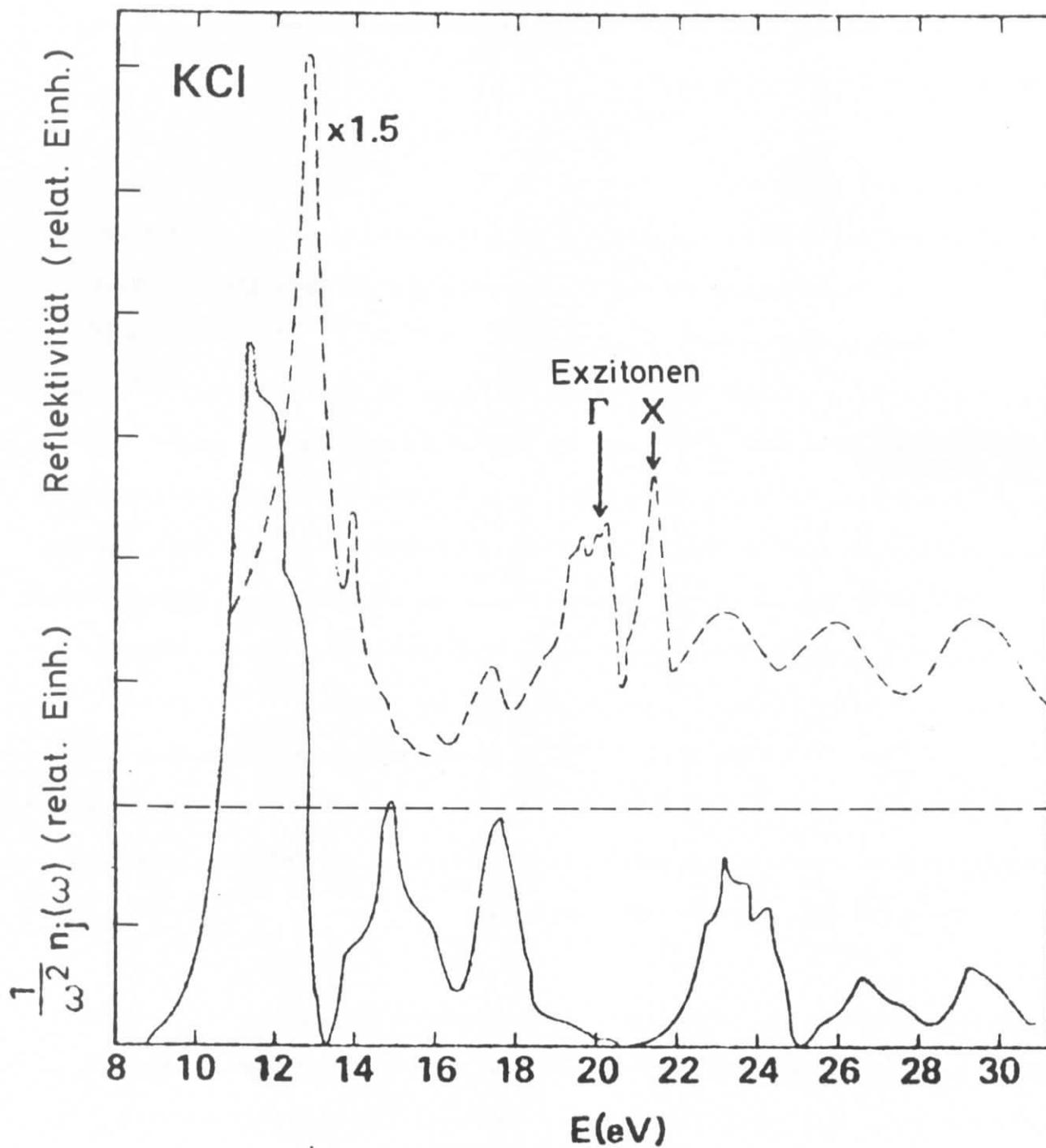


Abb. 8: Reflexionsspektrum zur Anregung von Valenzband und $K^+ 3p$ -Niveau von KCl bei 10 °K (gestrichelt nach Ref. S19) und ω^{-2} -Zustandsdichte (ausgezogen, Ref. L22)

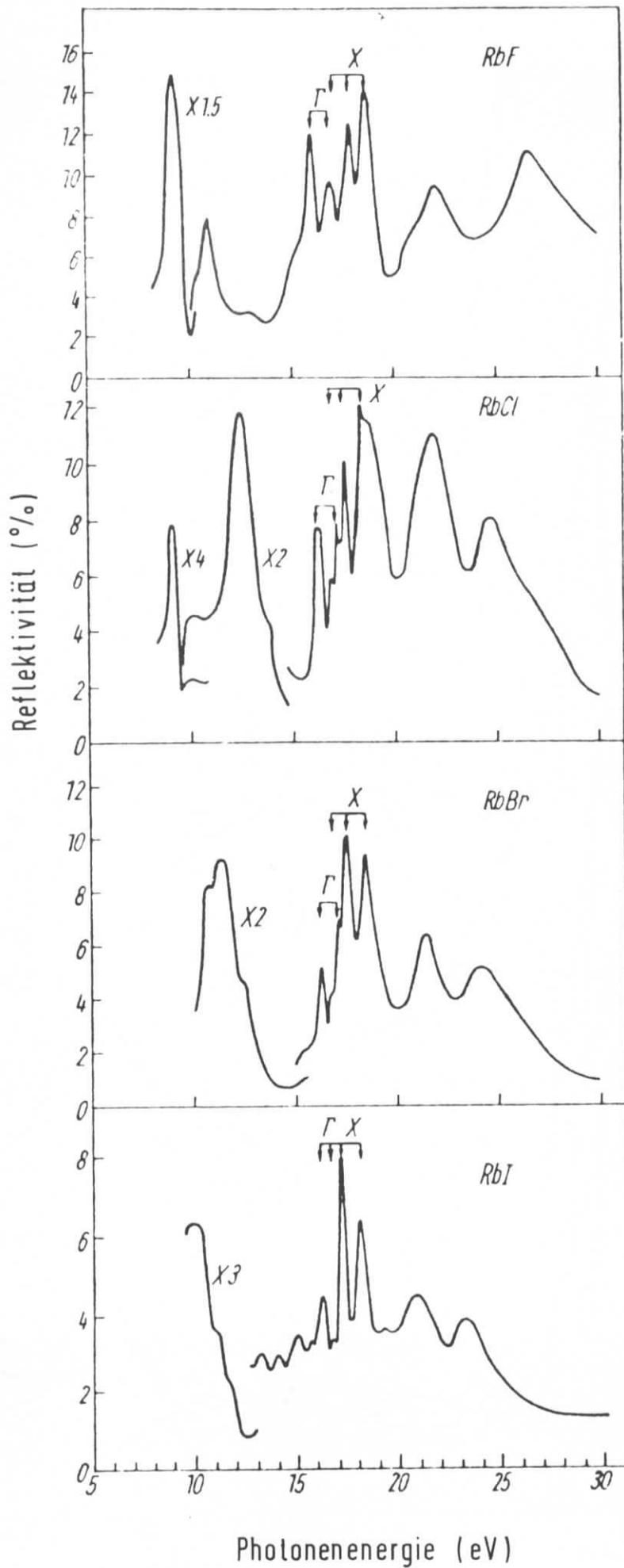


Abb. 9: Reflexionsspektrum zur Anregung von Valenzband und $\text{Rb}^+ 4p$ -Niveau für Rb-Halogenide bei Zimmertemperatur (Ref. S26)

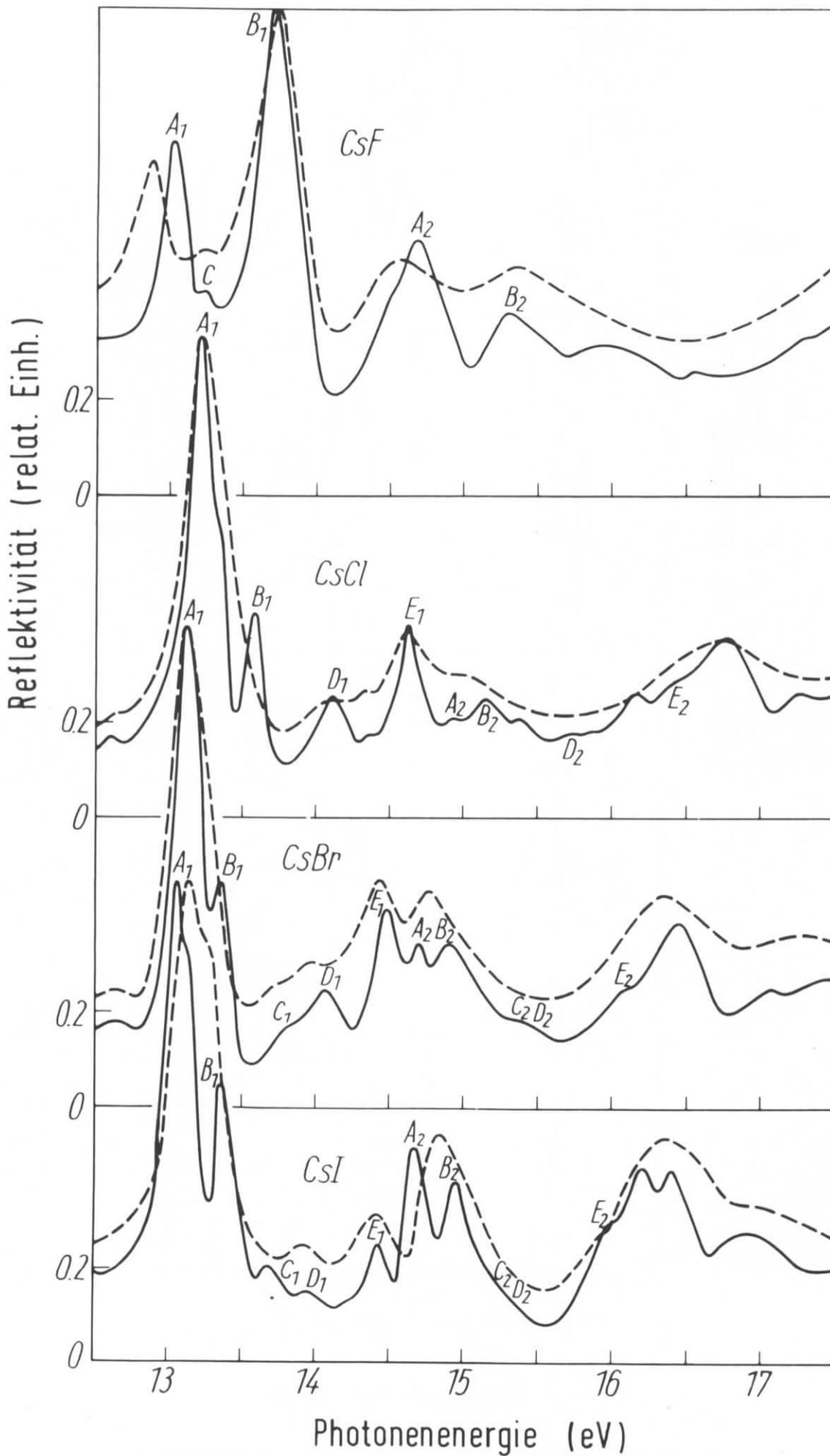


Abb. 10: Cs^+ 5p-Reflexionsspektren bei Zimmertemperatur (gestrichelt) und 29 °K (durchgezogen) (Ref. S27)

Der Verlauf der Bänder in Alkalihalogeniden ist prinzipiell dem der festen Edelgase ähnlich (Abb. 4). Abbildung 8 zeigt das gemessene Reflexionsspektrum eines KCl-Einkristalls bei 10°K ^{S19} zusammen mit der nach (6) berechneten kombinierten Zustandsdichte für Übergänge vom Valenzband und K^+3p -Niveau. ^{L22} Es zeigt sich, daß man oberhalb von 20 eV, wo die Anregung vom K^+3p -Niveau beginnt, nur einen sehr begrenzten Teil des Spektrums durch Interbandübergänge erklären kann. Die dominierende Struktur Γ -X kann demnach nur durch Exzitonen hervorgerufen werden. Auch werden beim Übergang von Zimmertemperatur zu tiefen Temperaturen die zugehörigen Linien erheblich schärfer, und das Γ -Exziton spaltet gemäß der Spin-Bahn-Wechselwirkung im K^+3p -Niveau in zwei Linien im Abstand von 0,2 eV auf. Entsprechend den in der Bandstruktur bei Γ und X auftretenden M_0 -Singularitäten unterscheidet man Γ - und X-Exzitonen, je nachdem, ob die Exzitonen an die Singularität bei Γ oder X gekoppelt sind.

b) Photoemission

Einen weiteren Beweis dafür, daß zumindest das Γ -Exziton einen gebundenen, exzitonischen Zustand darstellt, konnten Energieverteilungsmessungen von Photoelektronen (Abb. 11) liefern, mit deren Hilfe man den Abstand E_{vc} von Valenzband und Alkaliniveau bestimmen kann ^{S18} (Abb. 7). Daraus ergibt sich bei bekannter Energielücke auch der Abstand $E_{\text{vc}} + E_{\text{g}}$ von Leitungsbandboden und Alkaliniveau. Für KCl ist dieser Abstand 21,2 eV, also deutlich größer als die Energie des Γ -Exzitons 20,2 eV. Die Bindungsenergie beträgt demnach 1,0 eV. Die gleiche Betrachtung kann man für alle anderen Kaliumhalogenide anstellen. ^{S18} Daß dem Γ - und X-Exziton stark lokalisierte Zustände zuzuordnen sind, kann man auch daran sehen, daß bei ihrem Zerfall hochenergetische Photoelektronen durch einen Rekombinationsprozeß entstehen, bei dem die gesamte freiwerdende Rekombinationsenergie einem Elektron des Valenzbandes übertragen wird, das dann als hochenergetisches Photoelektron gemessen wird. ^{S18} Dies ließ sich an Hand von Messungen der Photoausbeutespektren bei verschiedenen Gegenspannungen für alle K-Halogenide zeigen (für KJ vgl. Abb. 12): Erst bei Gegenspannungen, die zum

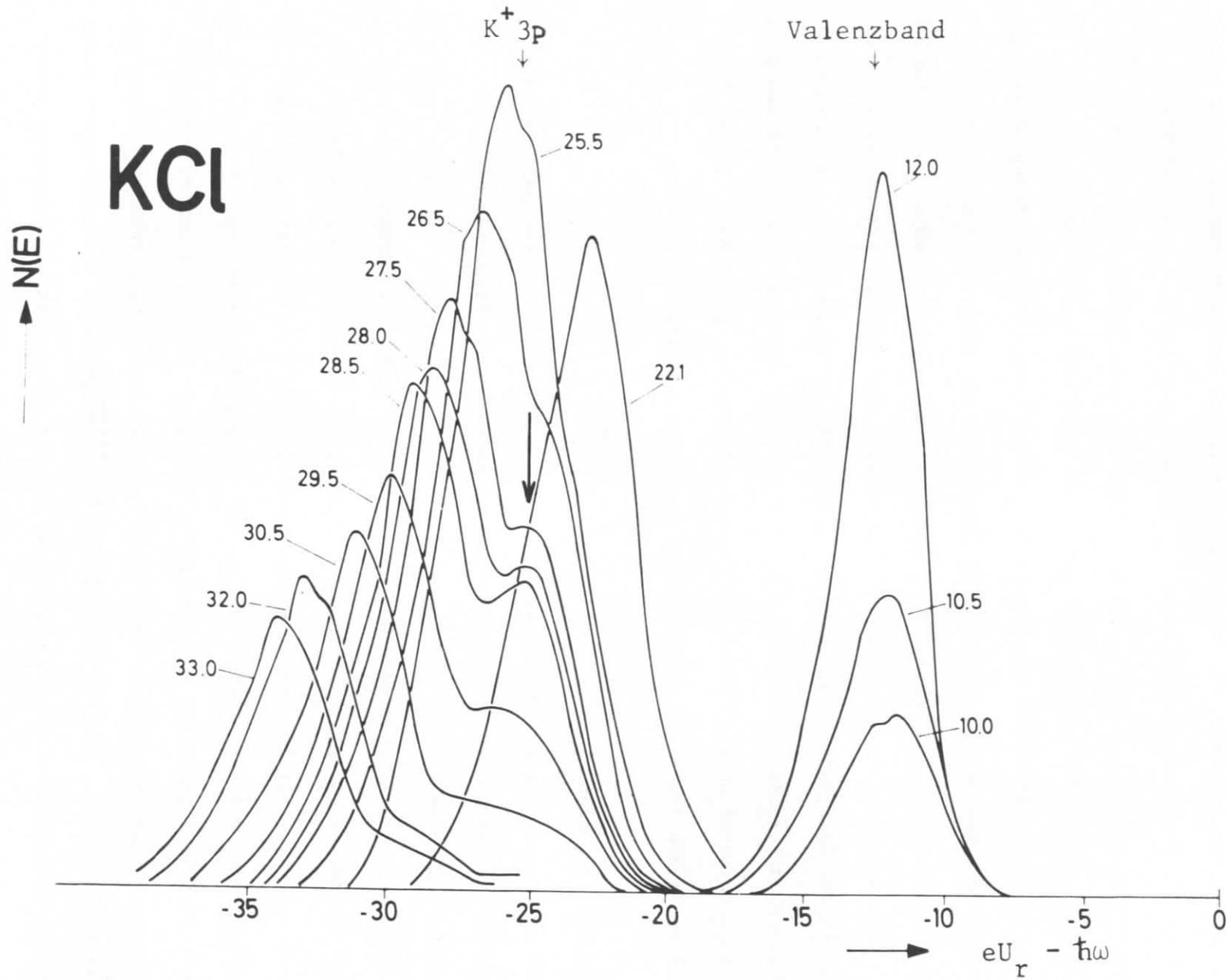


Abb. 11: Energieverteilung von Photoelektronen für KCl bei Zimmertemperatur mit der eingestrahlten Photonenenergie als Parameter. Abszisse ist die um die Photonenenergie verminderte Retardierungsenergie, ein Maß für die Bindungsenergie. Das sich mit wachsender Photonenenergie nach links verschiebende Maximum gehört zu inelastisch gestreuten Elektronen (Ref. L23)

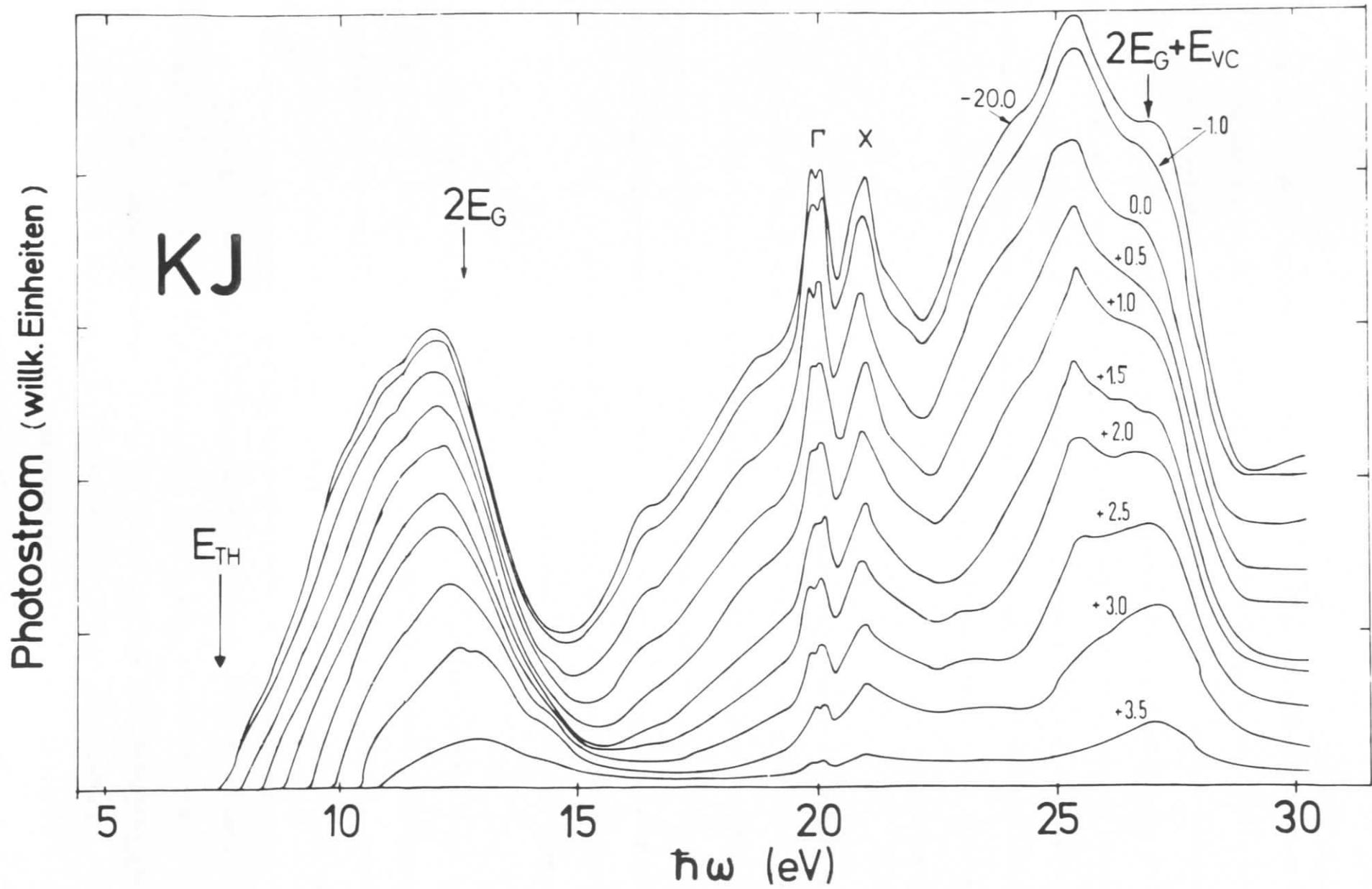


Abb. 12: Photoausbeutespektren für KJ bei Zimmertemperatur für verschiedene Retardierungs- und Zugspannungen (+ bzw. -) in der Gegenfeldanordnung (Ref. S18). Einsatzenergie $E_{TH} = E_g + E_A$ (vgl. Abb. 7)

Abbremsen von Photoelektronen, die direkt aus dem Valenzband stammen, ausreichen, konnte die mit dem Γ - und X-Exziton verbundene Struktur in der Photoausbeute unterdrückt werden. - Mit Hilfe von Energieverteilungsmessungen wie in Abb. 11 oder 12 hat man sehr genau die Lage von Bandkanten an anderen Alkalihalogeniden bestimmen können, während die optischen Spektren hierzu bisher keine sehr genauen Aussagen geliefert haben. Auf eine Diskussion der Ausbeutespektren von Alkalihalogeniden ^{S14} soll hier nicht weiter eingegangen werden. Einige charakteristische Eigenschaften solcher Spektren sind schon für feste Edelgase diskutiert worden.

c) Das Ligandenfeldmodell für lokalisierte Exzitonen

Man hat angesichts des Problems, im Rahmen der Bandstruktur unter Einbeziehung der Coulomb-Wechselwirkung eine detaillierte Zuordnung für die scharfen Multipletts beim Einsatz der Alkaliionanregung zu finden, eine neue einfachere Interpretation versucht, um die in der Folge K^+3p , Rb^+4p , Cs^+5p immer komplexer werdenden Spektren zu verstehen. Sie geht nicht mehr von der Bandstruktur aus, sondern alternativ vom atomaren bzw. ionischen Bild. ^{S25-27}

Es war schon erwähnt worden, daß die Anregung der Alkalielektronen für alle Alkalihalogenide ungefähr dort einsetzt, wo auch der erste Übergang des freien Alkaliions liegt. Auch die zugehörige Spin-Bahn-Aufspaltung im Spektrum des freien Ions findet man bei den Alkalihalogeniden wieder. Dies führte zu der Vermutung, daß man es hier mit stark auf das Alkaliion lokalisierten Anregungen, Exzitonen vom Frenkel-Typ, zu tun hat, die auf die Elementarzelle beschränkt sind ($\beta \rightarrow 0$), für die die effektive Massennäherung nicht brauchbar ist. ^{L9} Wenn man den Einfluß des Kristallfeldes auf Lage und Intensität der lokalisierten Zustände in erster Näherung vernachlässigt, sollte das Spektrum in der Nähe des Einsatzes fünf dipol-erlaubte Übergänge zeigen. Sie entsprechen den ersten Übergängen des freien Ions vom Grundzustand 1S_0 , mit der Elektronenkonfiguration np^6 in der äußeren Schale

(n = Hauptquantenzahl) und dem Gesamtdrehimpuls $J=0$, in zwei angeregte Zustände mit der Konfiguration $np^5 (n+1)s$ und drei Zustände mit der Konfiguration $np^5 nd$, alle mit $J=1$ wegen der Dipolauswahlregel $J=0 \rightarrow 1$. Diese Zustände werden am besten mit Hilfe der $j-l$ -Kopplung klassifiziert. Ein entsprechendes $s-d$ Quintett, in Bandstrukturnotation noch durch Γ und X bezeichnet, wurde zuerst bei den Rubidiumhalogeniden schon bei Zimmertemperatur beobachtet (Abb. 9). Wegen der relativ großen Spin-Bahn-Aufspaltung von 0,9 eV ist die Multipllettstruktur hier im Gegensatz zu den Kaliumhalogeniden gut zu beobachten, wo die Spin-Bahn-Aufspaltung nur 0,2 eV beträgt, und vermutlich die Auflösung und auch die Temperatur bisher nicht ausreichte, um die d -Linien des Quintetts aufzulösen. Auch die $Cs^+ 5p$ -Spektren (Abb. 10) lassen sich in diesem Modell deuten. Da jedoch die Spin-Bahn-Aufspaltung (1,7 eV) größer als in Rubidiumhalogeniden ist, und die $5d$ -Anregungen mit den $6s$ -Anregungen im Ion energetisch fast entartet sind, ist eine korrekte Zuordnung in diesem Fall schwieriger.^{S27}

Kürzlich haben Satoko und Sugano versucht, den zusätzlichen Einfluß des Kristallfeldes mit Hilfe von Methoden der Ligandenfeldtheorie zu berechnen.^{L24} Statt der fünf Linien bei verschwindendem Kristallfeld sollten mit wachsender Stärke des Kristallfeldes mit oktaedrischer Symmetrie insgesamt neun Elektronenzustände zu beobachten sein, die aus den Konfigurationen p^5s , $p^5d\epsilon$, $p^5d\gamma$ unter Berücksichtigung von Coulomb-, Spin-Bahn-, Ligandenfeld- und Konfigurationswechselwirkung hervorgehen (Abb. 13). Die zugehörigen Oszillatorstärken (Matrixelemente) lassen sich auf Grund von speziellen Annahmen über die Wellenfunktionen berechnen. Für $RbCl$ z.B. erhält man dann nach experimenteller Bestimmung des Kristallfeldparameters aus der Lage der Maxima (nach Abb. 13) ein Anregungsspektrum, das die wichtigsten Merkmale des experimentellen Spektrums anscheinend gut wiedergibt (Abb. 14). Neuere Ergebnisse unserer Gruppe^{S30} (bei 8 °K) deuten aber darauf hin, daß die endgültige Zuordnung, wie sie Satoko und Sugano bezüglich

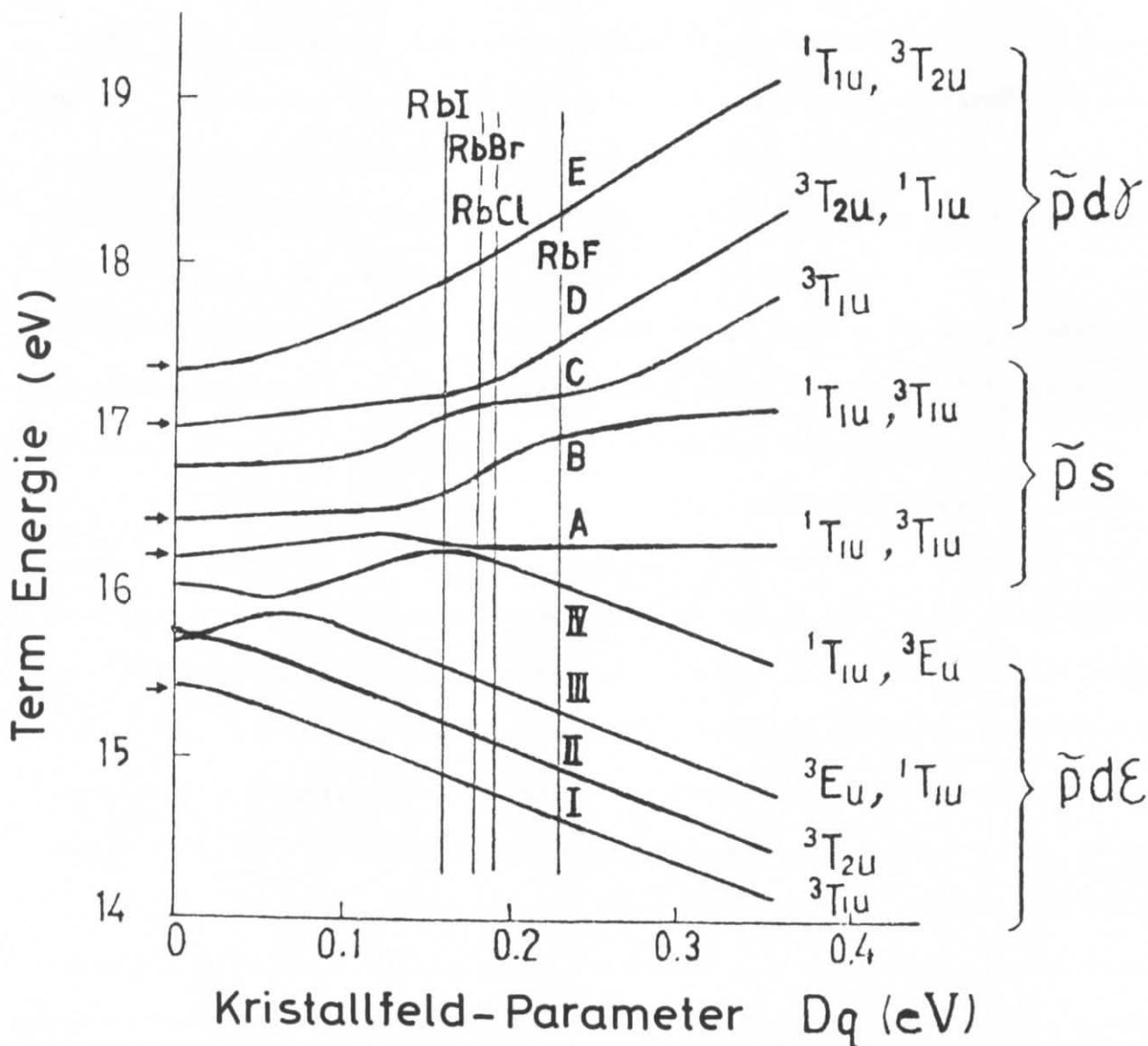


Abb. 13: Termschema des Kristallfeldmodells für die Rb^+4p -Exzitonen (Ref. L24). Auf der rechten Seite sind die Konfigurationen $\tilde{p}d\gamma$, $\tilde{p}s$ und $\tilde{p}d\epsilon$ mit den zugehörigen irreduziblen Darstellungen der Oktaedergruppe angegeben. Für verschwindendes Kristallfeld ($Dq=0$) sind nur die mit Pfeilen (+) versehenen fünf Terme dipol-erlaubt.

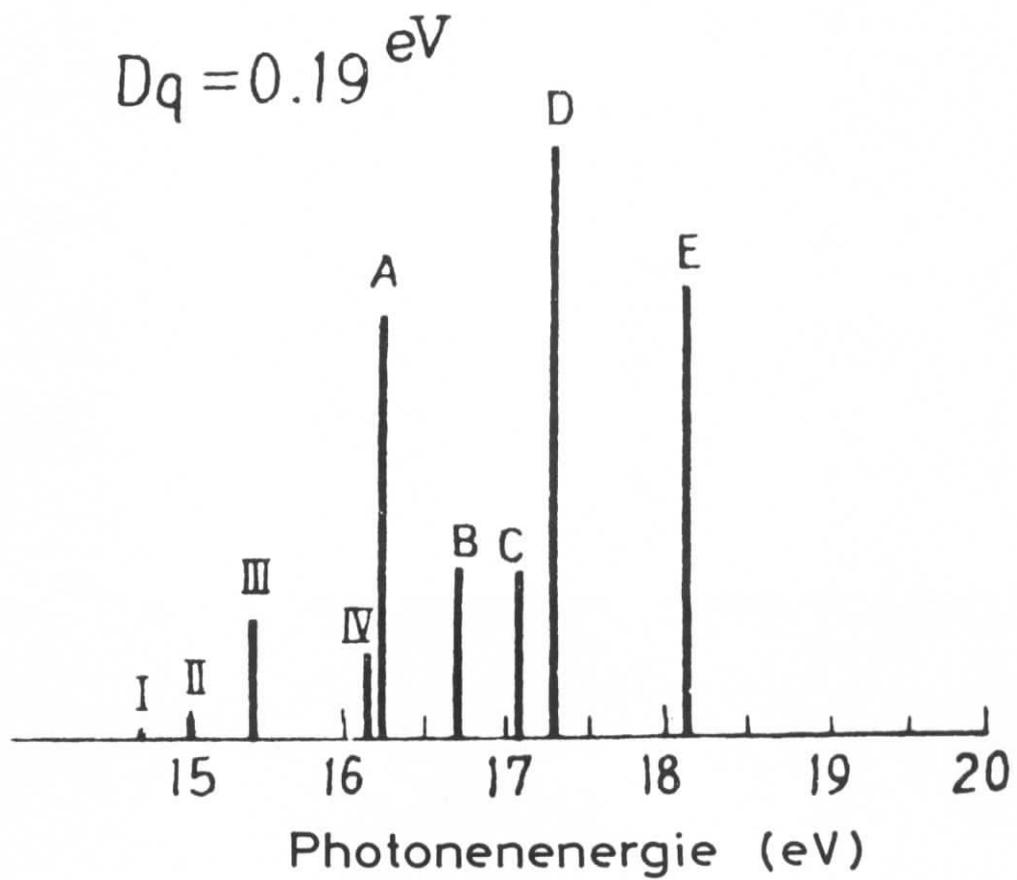
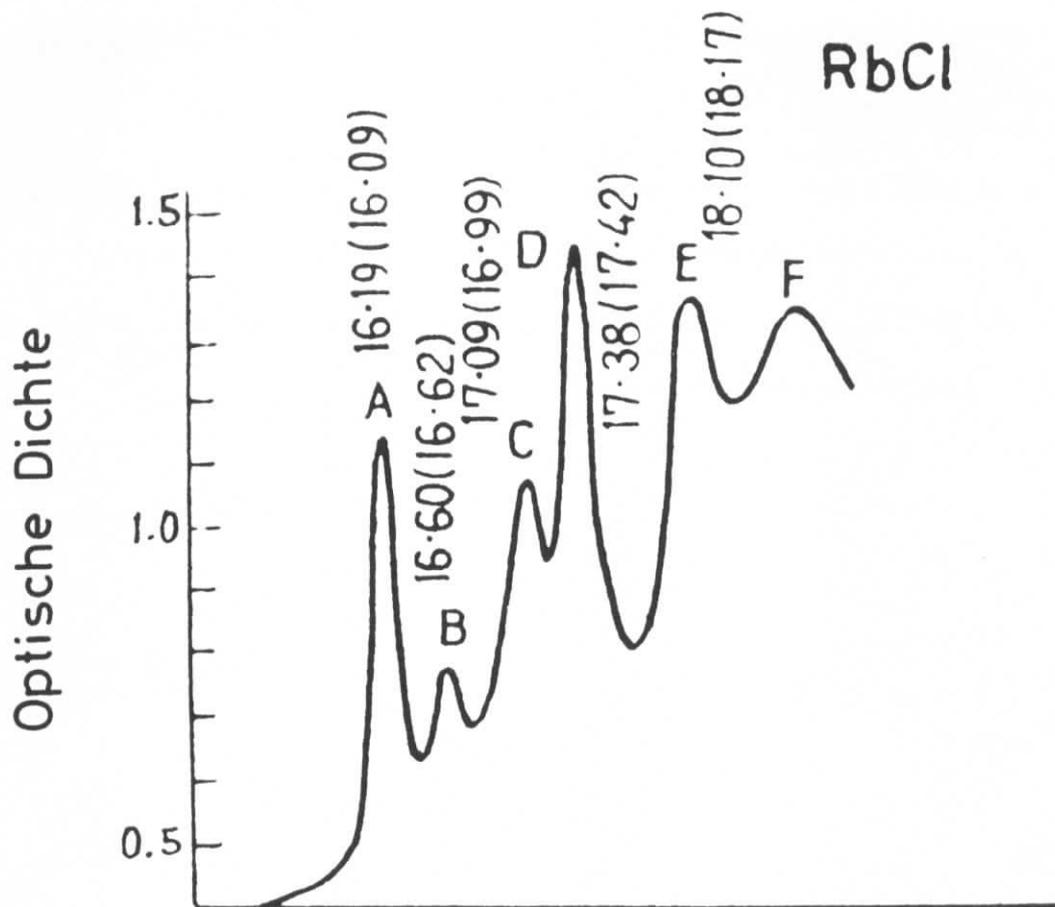


Abb. 14: Experimentelle optische Dichte bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff (oben, Ref. L25) und nach dem Kristallfeldmodell berechnete Oszillatorstärken (unten, Ref. L24)

Lage und Intensität der Linien geben, nicht unbedingt richtig sein muß. Es scheint jedoch, daß das Kristallfeldmodell mit entsprechender Modifikation einen leichteren Zugang zum Verständnis der Multiplettstruktur liefert als die Näherung effektiver Massen.

3. Experimente mit polarisiertem Licht

Je nachdem, wie der elektrische Feldvektor zu bestimmten Symmetrierichtungen in Materialien mit natürlicher oder induzierter Anisotropie oder in dünnen Schichten liegt, lassen sich in vielen Fällen spezielle elektronische Übergänge bzw. Moden anregen. Man kann die Richtungsabhängigkeit für solche Anregungen auf Grund von Auswahlregeln verstehen, die sich aus den Matrixelementen (vgl. (5), (6)) ergeben, welche die Wahrscheinlichkeit für Übergänge zwischen zwei Zuständen mit charakteristischer Symmetrie bestimmen. Messungen der Richtungsabhängigkeit erlauben, theoretische Vorstellungen über die Bandstruktur oder bestimmte Eigenschaften von Wellenfunktionen und Anregungsmechanismen zu prüfen. Der hohe Polarisationsgrad wurde in diesem Zusammenhang schon früh als besonders wichtige Eigenschaft der Synchrotronstrahlung angesehen. Denn im extremen UV gibt es keine geeigneten Polarisatoren für solche Experimente mit herkömmlichen Lichtquellen.

a) Plasmaresonanz von Aluminium

Das erste Experiment, das die Polarisation der Synchrotronstrahlung ausnutzte, und eins der ersten Experimente überhaupt, die am Festkörper mit Synchrotronstrahlung durchgeführt wurden, war die Untersuchung der Plasmaresonanzabsorption von Aluminium in dünnen Schichten.^{S2,S4-7,S11} Unter der Voraussetzung, daß die Schichtdicke klein gegen die Plasmawellenlänge ist, erwartet man bei schrägem Einfall für parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht, d.h. wenn der elektrische Feldvektor eine Komponente senkrecht zur Oberfläche hat, eine optische Plasmaresonanz bei der Volumenplasmonenenergie, also dort, wo die Energieverlustfunktion von Elektronen $\text{Im}(\epsilon^{-1})$ ein Maximum hat ($\hbar\omega_p = 14,8 \text{ eV}$, $\lambda_p = 835 \text{ \AA}$ für Al). Tatsächlich konnte die vorausgesagte Resonanz zunächst als Minimum in der Durchlässigkeit dünner Al-Schichten^{S4,S5}, später auch, wenn auch weniger deutlich, als etwas verschobenes Maximum in der Reflektivität^{S4,S6} gefunden werden. Besonders gut ließ sich der Effekt als Maximum in der Photoausbeute für parallel-polarisiertes Licht beobachten.^{S2,S4,S5,S11} (Abb. 15). Um allerdings die Resonanz in reiner Form zu finden, mußte die Präpara-

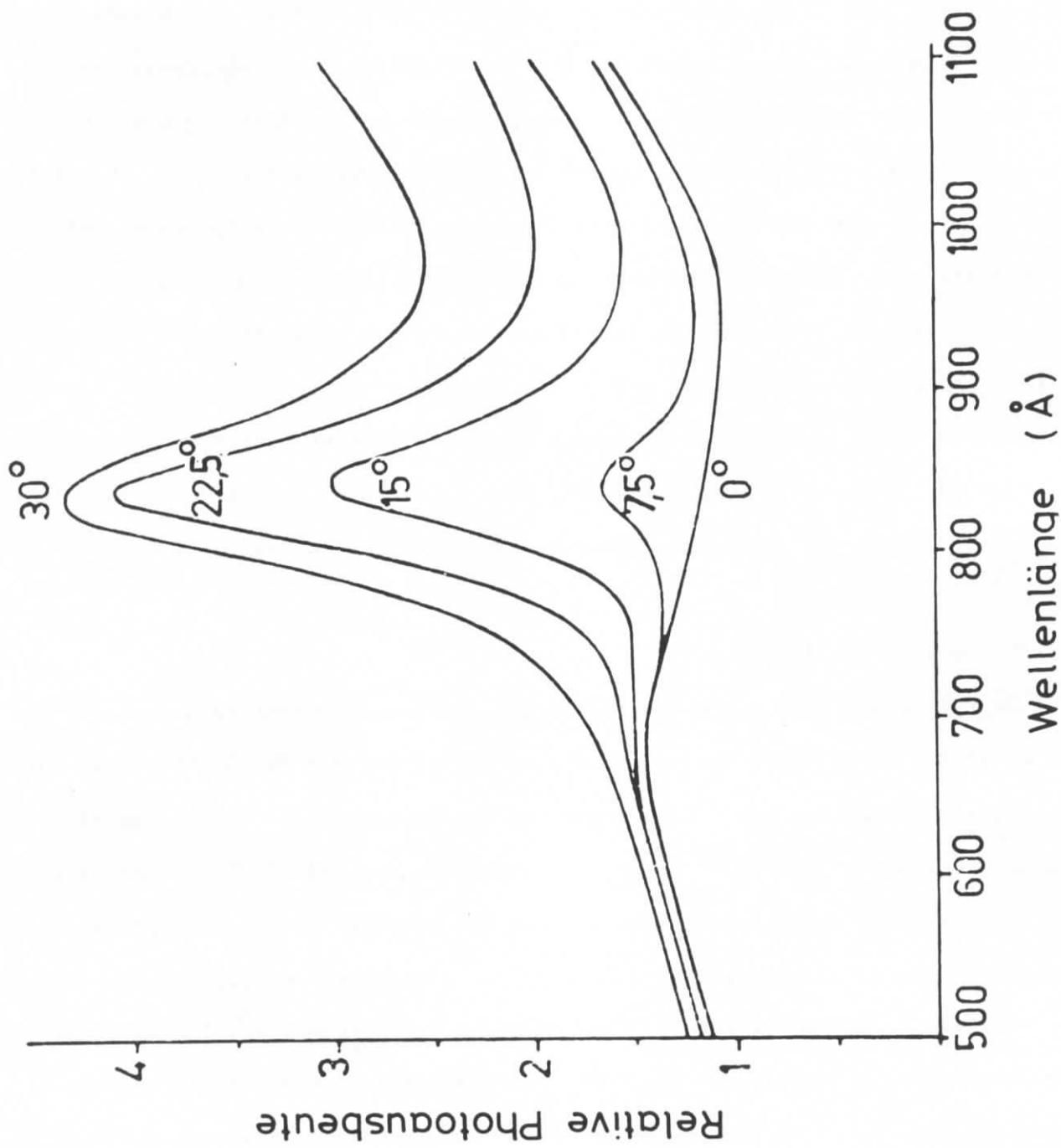


Abb. 15: Plasmapresonanz in der Photoausbeute einer 50 Å dicken Al-Schicht auf Glas bei parallel zur Einfallsebene polarisiertem Licht (Ref. S11). Ordinate ist die relative Photoausbeute (emittierte Elektronen pro einfallendes Photon). Parameter ist der Einfallswinkel. Für senkrecht-polarisiertes Licht zeigt die Ausbeute für alle Einfallswinkel einen glatten Verlauf ähnlich wie die 00-Kurve.

tion der Proben und die Messung im Ultrahochvakuum erfolgen, damit sich keine Oxydschichten bildeten.^{S6,S7,S11} Polarisations- und Winkelabhängigkeit des Phänomens waren dann in guter Übereinstimmung mit Berechnungen der Energiedichte in dünnen Schichten.^{S4,S5}

b) Anisotropie von Graphit

Eine der interessantesten Substanzen, deren optische Anisotropie bisher mit Synchrotronstrahlung untersucht wurde, ist Graphit. Auf Grund seiner ausgeprägten Schichtstruktur ist es besonders stark anisotrop. Die Schichten werden aus hexagonalen Kohlenstoffringen gebildet. Der Kristall ist optisch einachsig, wobei die Symmetrieachse (c-Achse) senkrecht auf diesen Ebenen steht. Die Wechselwirkung zwischen den Schichten ist sehr gering, so daß man Graphit in guter Näherung als zweidimensionalen Kristall betrachten kann.^{L26} Die aus atomaren 2s- und 2p-Elektronen durch Hybridisierung gebildeten Valenzbänder lassen sich als σ - und π -Bänder klassifizieren, je nachdem, ob die zugehörigen Wellenfunktionen bezüglich Spiegelung an der Schichtebene gerade oder ungerade sind. Die wichtigste Auswahlregel für Interbandübergänge besagt, daß für Licht mit dem elektrischen Feldvektor senkrecht zur c-Achse nur Übergänge zwischen besetzten und unbesetzten σ -Bändern oder in gleicher Weise zwischen π -Bändern erlaubt sind, hingegen für parallel zur c-Achse polarisiertes Licht nur $\sigma \rightarrow \pi$ bzw. $\pi \rightarrow \sigma$ Übergänge auftreten. Mittels polarisierten Lichtes sollte demnach die Lage von σ - und π -Bändern zueinander gut zu untersuchen sein.

Der dielektrische Tensor von Graphit wird von zwei komplexen DK's ϵ_{\perp} und ϵ_{\parallel} bestimmt. Sie geben an, wie sich der Kristall bei elektrischem Feld E senkrecht bzw. parallel zur c-Achse verhält. Oberhalb von 5 eV, wo die Anregung von σ -Bändern beginnt, wurde der Tensor erstmals mit Synchrotronstrahlung unter Verwendung der Vielwinkelreflexionsmethode in polarisiertem Licht untersucht.^{S22,L27} Die Messungen wurden bis 40 eV hinauf an einem pyrolytischen Kristall durchgeführt, dessen

c-Achse senkrecht zur Oberfläche stand. Experimentell einfacher wäre es, Kristalle mit einer c-Achse parallel zur Oberfläche zu vermessen, solche Proben lassen sich aber nicht herstellen. Die beobachteten Strukturen in den ϵ_2 -Spektren ließen sich an Hand von zwei Bandberechnungen^{L26,L28} als Interbandübergänge in bestimmten Bereichen der Brillouin-Zone verstehen. Welche Bandstruktur besser ist, ließ sich nicht unmittelbar entscheiden. Hierzu fehlen noch Berechnungen der kombinierten Zustandsdichte und der Matrixelemente gemäß (6). Die Lage der Volumenplasmaresonanzen für $\sigma+\pi$ -Anregungen wurde aus der Energieverlustfunktion $\text{Im}(\epsilon^{-1})$ optisch zu 27 eV bzw. 19 eV für $E \perp c$ bzw. $E \parallel c$ bestimmt. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit Energieverlustmessungen von Elektronen.^{L29} Eine ältere optische Reflexionsmessung^{L30} mit nachfolgender Kramers-Kronig-Analyse, allerdings nur bei fast senkrechtem Einfall durchgeführt, hatte für die Plasmonenenergie $E \perp c$, die nach dieser Methode allein bestimmt werden konnte, einen um 2 eV kleineren Wert ergeben. Dieser Unterschied konnte auf eine ungenaue Extrapolation der Meßdaten, die hier nur bis 26 eV vorlagen, zurückgeführt werden. Trotz der guten Übereinstimmung, die sich bei einem Vergleich von optischen und Energieverlust-Messungen im allgemeinen ergibt, ist zur Zeit die Frage noch ungelöst, warum man aus Energieverlustspektren bei 11 eV einen sehr starken Interbandübergang für $E \parallel c$ errechnet^{L29}, der in den optischen Spektren bisher nicht nachgewiesen werden konnte.

Experimentell wesentlich einfacher ist der Fall, wo man einachsige Kristalle mit der c-Achse parallel zur Oberfläche herstellen kann, wie z.B. bei ZnO. Hier ergeben schon zwei Reflexionsmessungen bei nahezu senkrechtem Einfall mit $E \perp c$ und $E \parallel c$ die volle Auskunft über die Anisotropie.^{S21} Aus ihnen lassen sich mit einer Dispersionsanalyse die Dielektrizitätskonstanten für beide Polarisationsrichtungen ableiten, die dann mit theoretischen Rechnungen verglichen werden können. Wie schon auf Grund der Gitterstruktur zu erwarten ist, findet man bei ZnO allerdings keine so starke Anisotropie wie bei Graphit.

Zum Schluß sei hier noch hervorgehoben, daß polarisiertes Licht im Vakuum-UV nicht nur Bedeutung für die Untersuchung natürlicher oder z.B. auch durch uniaxialen Druck oder ein elektrisches Feld künstlich erzeugter optischer Anisotropie hat. Auch im Fall isotropen kompakten Materials kann man mit polarisiertem Licht die Meßgenauigkeit, z.B. bei der Bestimmung der DK, oft erheblich steigern. So ist die Verwendung von parallel zur Einfallsebene polarisiertem Licht bei Reflexionsmessungen unter schrägem Einfall vielfach günstig.^{S12} Für elliptometrische Methoden^{S20} mit besonders großer Genauigkeit ist ein hoher Polarisationsgrad unerläßlich (vgl. auch Abschnitt 4).

4. Apparative und meßtechnische Entwicklung

a) Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten im Vakuum-UV

Ein wichtiges Ziel unserer meßtechnischen Entwicklung war eine möglichst zuverlässige Bestimmung der komplexen DK bzw. der optischen Konstanten für isotrope und einfache anisotrope Substanzen (vgl. Abschnitt 2 und 3).^{S8,S12,S20-22,S26,S28}

Besondere Bedeutung hat hier bekanntlich der Imaginärteil der DK $\epsilon_2(\omega)$, der die dem Strahlungsfeld entzogene Energie bestimmt und in direktem Zusammenhang mit mikroskopischen Modellen zur elektronischen Anregung steht, vgl. (6). Experimentell kann man von Transmissions- und Reflexionsmessungen ausgehen. Für kompaktes Material (Einkristalle oder dicke Schichten) eignen sich aber im Vakuum-UV mit starker Absorption nur Reflexionsmessungen. Hier ist nur eine beschränkte Zahl von Methoden brauchbar, um ϵ_2 zu bestimmen:

1. Eine Dispersionsanalyse nach Kramers-Kronig, bei der ein Reflexionsspektrum bei festem Einfallswinkel, im allgemeinen bei fast senkrechtem Einfall, über einen möglichst großen Spektralbereich aufgenommen wird, und dann mit Hilfe einer Dispersionsrelation die Phase der komplexen Reflektivität bestimmt wird.^{S21,S26} Synchrotronstrahlung eignet sich besonders gut für eine Dispersionsanalyse, weil man von vornherein ein intensives Kontinuum über einen großen Spektralbereich zur Verfügung hat. Für gute absolute DK-Werte sind allerdings möglichst genaue absolute Reflektivitäten nötig, die experimentell nicht immer leicht zu erhalten sind. Mit Hilfe dieses Verfahrens haben wir auch die Anregungen fester Gase (wie fester Edelgase^{S13,S15,S17,S29}, atmosphärischer Gase N_2, O_2 ^{S24} und CO_2 ^{S28} und der Kohlenwasserstoffe Methan und Äthan^{S23}) studiert, indem wir sie als dünne, aber nicht mehr transparente Schichten bei tiefen Temperaturen kondensierten.
2. Die Vielwinkelmethode, bei der die Reflektivitäten für verschiedene Einfallswinkel und Polarisationsrichtungen bei fester Photonenenergie gemessen werden.

Sie hat gegenüber der Kramers-Kronig-Analyse den Vorteil einer im allgemeinen höheren absoluten Genauigkeit.^{S8,S12,S22} Sie ist allerdings auch aufwendiger und deshalb bisher vor allem bei Zimmertemperatur benutzt worden. Für solche Messungen mit Synchrotronstrahlung wurde ein universelles Ultrahochvakuum-Reflektometer gebaut.^{S10}

3. Die wohl empfindlichste Methode, nämlich die DK von kompaktem Material ellip-
tometrisch zu bestimmen, hat sich auch als im Vakuum-UV anwendbar erwiesen.^{S20}
Obwohl hier besondere Schwierigkeiten im Hinblick auf geeignete Polarisation
und geringe Intensitäten auftraten, konnte gezeigt werden, daß die ellip-
tometrisch bestimmte DK von Gold und Glas mit Ergebnissen der Vielwinkel-
methode sehr gut übereinstimmte.^{S20} Es ist anzunehmen, daß diese Methode in
Zukunft noch weitere Verwendung finden wird, z.B. auch im Zusammenhang mit
Modulationsexperimenten, bei denen elektrische oder magnetische Felder oder
uniaxialer Druck an die Probe gelegt werden.

b) Apparatives

Im Zusammenhang mit der Bestimmung der DK und mit den in Abschnitt 2 und 3 zusammen-
gefaßten Untersuchungen mußte ein großer Teil Arbeit für neue technische Entwicklung
geleistet werden. Das Ziel war, die in der Einleitung erwähnten besonderen Eigen-
schaften der Synchrotronstrahlung möglichst optimal für Experimente im niederenerge-
tischen Vakuum-UV nutzbar zu machen. Dabei ergab sich eine große Zahl spezieller
technischer Probleme. Als wir mit unserer Arbeit begannen, konnten wir uns auf keine
Erfahrung anderer Experimentatoren stützen, da Experimente mit Synchrotronstrahlung
in diesem Spektralbereich bis dahin fehlten.

Als erstes mußte ein Monochromator konzipiert und aufgebaut werden, der bis hinauf
zu etwa 40 eV brauchbar sein sollte. Um bei einer mittleren relativen Auflösung von
 10^{-3} die Intensität der Synchrotronstrahlung möglichst gut zu nutzen, erschien eine

modifizierte Wadsworthmontierung mit nahezu senkrechtem Lichteinfall auf das Gitter und exzentrischer Drehachse als das günstigste.^{S3} (Abb. 16). Sie benötigt keinen Eintrittsspalt. Die Lichtquelle (der Elektronenstrahl) dient in dieser Anordnung als Eintrittsspalt. Sie ist ca. 40 m vom Gitter entfernt, so daß die Strahlung mit kleiner Divergenz nahezu parallel auf das Gitter trifft, wo es gebeugt und auf den Austrittsspalt in etwa 1 m Entfernung fokussiert wird. Das Prinzip dieser Montierung wurde inzwischen auch für Monochromatoren in anderen Synchrotronstrahlungslabors (Daresbury und Orsay) übernommen.

Zunächst wurde die Strahlung direkt auf das Gitter, später über einen Planspiegel auf das Gitter gelenkt (Abb. 16). Das hat den Vorteil, daß das Gitter nicht von der harten Komponente der Synchrotronstrahlung zerstört werden kann. Der Spiegel kann leichter ausgewechselt werden, wenn er wegen Verschmutzung der Oberfläche oder Strahlungsschäden nicht mehr gut reflektiert. In einer verbesserten Version wurde die Dispersionsebene dann senkrecht gestellt,^{S23} um erstens die Fokussierung der Lichtquelle auf den Austrittsspalt in der Dispersionsrichtung und damit die Auflösung zu verbessern (der Elektronenstrahl hat senkrecht zur Synchrotronebene eine geringere Ausdehnung als parallel), und um zweitens durch zweimalige Reflexion am Vorspiegel und Gitter, wobei die Einfallsebene jeweils senkrecht zum elektrischen Feldvektor der Strahlung liegt, die Strahlung am Austrittsspalt stärker zu polarisieren. Auch die vertikale Montierung wird an anderer Stelle nachgebaut.

Reflexion und Photoemission, die vorwiegend untersucht wurden, spielen sich im Vakuum-UV, wo alle Substanzen stark absorbieren, vornehmlich an der Oberfläche ab. Deshalb sind reine Oberflächen besonders wichtig, um zuverlässige Ergebnisse zu bekommen. Darum wurden die Experimente in einer Ultrahochvakuum-Probenkammer durchgeführt, in der sich ein Druck bis in den 10^{-11} Torr-Bereich erreichen läßt.^{S10} (Abb. 16). Damit sind die Bedeckungszeiten der Oberflächen durch die Restgas-

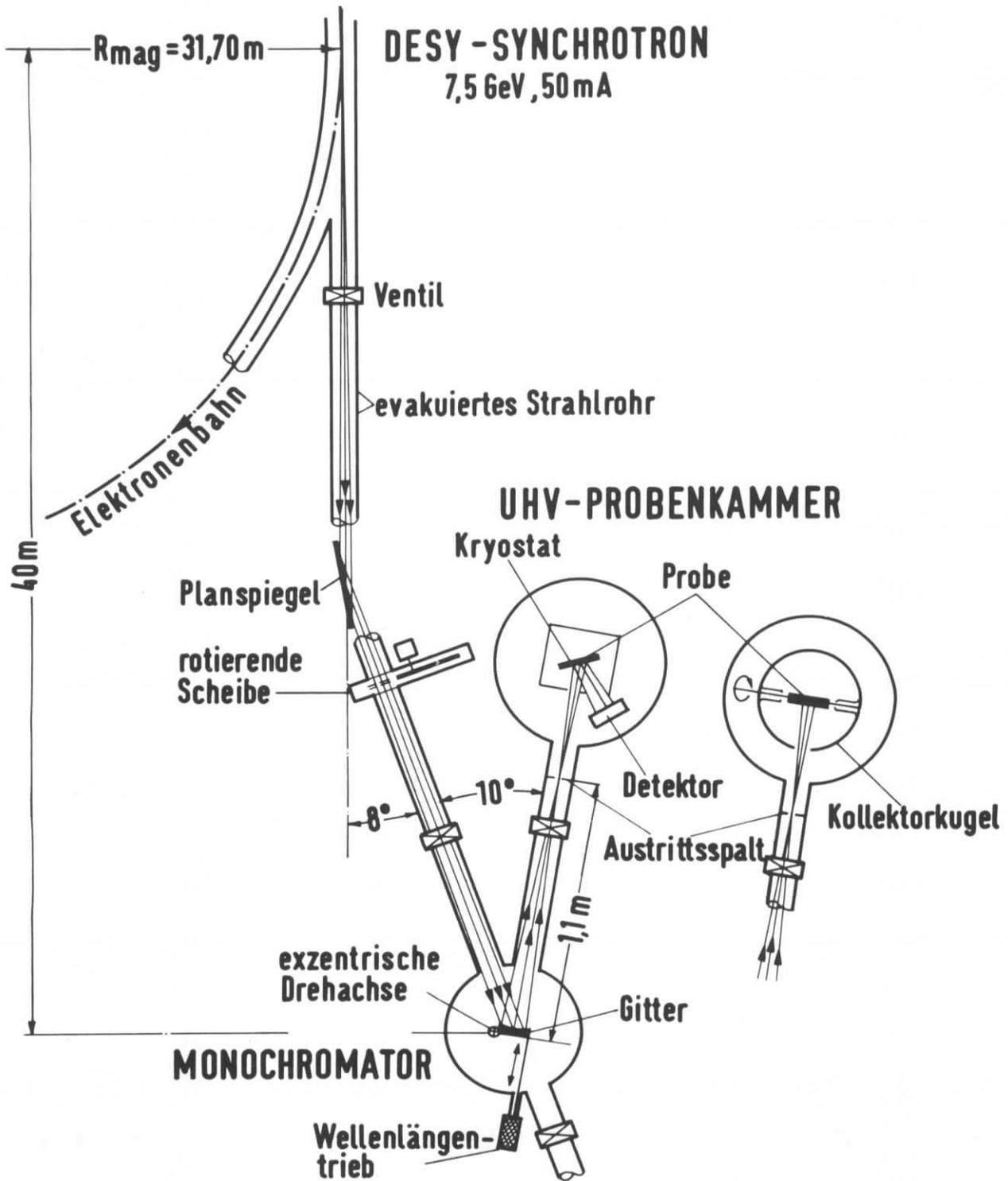


Abb. 16: Meßanordnung für optische und Photoelektronen-Spektren mit Synchrotronstrahlung im niederenergetischen Bereich des Vakuum-UV

atmosphäre auch bei tiefen Temperaturen so groß, daß sich hinreichend große Meßzeiten ergeben. Der Aufwand für die notwendige offene Druckstufe zur Ultrahochvakuum-Probenkammer ist bei der Verwendung von Synchrotronstrahlung relativ gering, weil man im Monochromator leicht einen Druck im 10^{-7} Torr-Bereich erreichen kann. Denn der Druck in der Lichtquelle liegt schon im 10^{-6} Torr-Bereich.

In der Probenkammer können bei Zimmertemperatur wahlweise Absorptions- und Reflexionsmessungen sowie Photoemissionsmessungen nach der Gegenfeldmethode mit kugelförmigem Kollektor (Abb. 16) durchgeführt werden, indem entsprechende, intern vorjustierte Einsätze einfach ausgewechselt werden. Ein spezielles Reflektometer gestattet Messungen bei veränderlichem Einfallswinkel und verschiedener Polarisierung bezüglich der Einfallsebene, indem das ganze System mit Probe und Detektor um die Richtung des auf die Probe fallenden Strahles gedreht wird.^{S10} Entsprechende Anordnungen für Messungen bei tiefen Temperaturen mit einem He-Kryostaten sind bereits in Betrieb oder werden gerade entwickelt. Jedoch beschränkt man sich vernünftigerweise in diesem komplizierteren Fall auf bestimmte Freiheitsgrade, die im jeweiligen Experiment unbedingt variiert werden müssen.

Für viele Untersuchungen, wie z.B. von anisotropen Eigenschaften, war es nötig, den Polarisationsgrad bzw. die Elliptizität der den Monochromator verlassenden Strahlung sehr genau zu kennen. Hierzu wurden spezielle Meßverfahren entwickelt, bei denen Reflexionspolarisatoren mit bis zu 4 Spiegeln benutzt wurden, die sich kontinuierlich um die Strahlachse drehen ließen.^{S9,S20} Es konnte gezeigt werden, daß man damit auch im Vakuum-UV Phasen bestimmen kann, obwohl man hier keine idealen Polarisatoren und Phasenschieber zur Verfügung hat, die in Transmission benutzt werden können.^{S20}

Für bestimmte Messungen, z.B. einer zuverlässigen absoluten Photoausbeute, oder um die Durchführbarkeit von Untersuchungen von Sekundärprozessen mit kleinen Wirkungs-

querschnitten abzuschätzen, ist es wichtig, die absolute Intensität der Strahlung zu kennen, die am Austrittsspalt eines Monochromators zur Verfügung steht. Am besten geeignet für die Bestimmung absoluter Intensitäten in diesem Spektralbereich ist die mit einem Edelgas gefüllte Doppelionisationskammer nach J.A.R. Samson.^{L7} Kürzlich wurde damit für unsere Normal-Inzidenz-Monochromatoren und so erstmals für Monochromatoren im Vakuum-UV, die mit Synchrotronstrahlung betrieben werden, ein Photonenfluß absolut gemessen.^{L31} Er betrug bei einem mittleren Elektronenstrom von 30 mA mit einer Energie von 6 GeV bei 20 eV (600 Å) etwa 5×10^9 Phot/sec Å. Das entspricht dem erwarteten Wert, den man aus einer Berechnung der Intensität unter Berücksichtigung von Reflexionsverlusten am Vorspiegel und Gitter erhält. Die angegebene Intensität ließ sich allerdings nur mit optimal arbeitenden optischen Komponenten erreichen.

5. Zusammenfassung und Perspektiven

Um die Vorgänge bei der optischen Anregung stark gebundener Valenzelektronen und erster tieferer Elektronenniveaus in einfachen Festkörpern zu studieren, haben wir unter Ausnutzung des intensiven Kontinuums und der hohen Polarisation der Synchrotronstrahlung die Photoabsorption bzw. Reflexion und die Photoemission solcher Festkörper im niederenergetischen Vakuum-UV untersucht. Die Synchrotronstrahlung hat sich dabei als Lichtquelle zum Studium der elektronischen Eigenschaften von Materie, besonders oberhalb der LiF-Grenze (ca. 11 eV), hervorragend bewährt.

Es hat sich gezeigt, daß einfache Modellvorstellungen wie Interbandübergänge unter Berücksichtigung von Zustandsdichten und Matrixelementen in der Einelektronen-näherung des Bändermodells oft nicht ausreichen, um die elektronischen Anregungen zu verstehen. Besonders in der Nähe des Einsatzes der Anregung in Isolatoren mit großer Bandlücke, wie bei festen Edelgasen und Alkalihalogeniden, führt starke Elektron-Loch-Wechselwirkung zu ausgeprägten Exzitonenzuständen. Für ihre Beschreibung hat man zwei Modelle herangezogen: die Näherung effektiver Massen (Wannier-Mott-Modell) und, besonders im Fall stark gebundener Rumpfelektronen, das Bild lokalisierter Zustände, die unter dem Einfluß des Ligandenfeldes aus den Zuständen des freien Atoms oder Ions hervorgehen.

Es ist anzunehmen, daß bei höheren Energien auch Anregungen in Kontinuumszustände oberhalb der Seriengrenze (Bandlücke) durch Elektron-Loch-Wechselwirkung in Isolatoren noch stark modifiziert werden. In diesem Bereich sind auch zusätzliche Vielteilcheneffekte, wie Anregung elektronischer Polaronen, gleichzeitige Anregung von zwei Valenzbandelektronen oder einem Elektron aus einer tieferen Schale zusammen mit einem Valenzbandelektron oder zusammen mit einem oder mehreren Plasmonen, vermutet worden. Diese Effekte konnten bisher allerdings nicht sicher nachgewiesen werden. - Photoemissionsmessungen dienen u.a. zur Bestimmung der Lage und der

Spin-Bahnaufspaltung von Elektronenniveaus sowie der Bindungsenergien von Exzitonen. Sie haben aber auch wertvolle Information über dynamische Prozesse beim Zerfall angeregter Zustände und den Transport von Elektronen geliefert. In idealen Isolatoren ist wegen der großen Bandlücke über einen weiten Energiebereich keine Elektron-Elektron-Streuung möglich. Dies führt im Vergleich zu Metallen und Halbleitern unter anderem zu großen freien Weglängen beim Austritt der Photoelektronen und zu hohen Photoausbeuten. - Um verschiedene Modelle für primäre und sekundäre Prozesse zu prüfen, hat es sich als sehr vorteilhaft erwiesen, Reihen nah verwandter Substanzen zu untersuchen und so Trends zu verfolgen, die mit der Variation innerer energetischer Parameter (Bandabständen, Elektronenaffinitäten u.a.) zusammenhängen.

Wie gut die bisher für die elektronische Anregung von Festkörpern vorgeschlagenen Modelle, die teilweise noch recht qualitativ sind und immer nur gewisse Teilbereiche eines Spektrums beschreiben, die Wirklichkeit wiedergeben, werden weitere Untersuchungen zeigen, die sich theoretisch und experimentell mit der vollen Information der elektronischen Spektren befassen, also neben der Lage und Oszillatorstärke von Resonanzen oder breiten Strukturen auch mit ihrer Linienform und ihrer Temperaturabhängigkeit. Schon jetzt konnten bei tiefen Temperaturen an der Auflösungsgrenze der bisher benutzten Spektrometer spezielle Linienprofile und Verschiebungen bestimmter Resonanzen mit der Temperatur beobachtet werden, deren Ursache auf Elektron-Phonon-Wechselwirkung, teilweise aber auch auf rein elektronische Phänomene zurückgeführt wird. Die Frage, wieweit bestimmte Zustände lokalisiert sind und von Nachbaratomen beeinflusst werden, dürfte sich durch Messung von optischen Spektren bei Phasenübergängen (fest \rightarrow flüssig (amorph) \rightarrow gasförmig) weiter klären lassen.

Um hier aber sichere Aussagen machen zu können, muß die Auflösung der Monochromatoren, auch für optische Experimente am Festkörper, deutlich gesteigert werden. Am Bau eines 3m-Normal-Inzidenz-Monochromators für solche Experimente am Elektronen-

speicherring von DESY wird gearbeitet. Die relative Auflösung soll 10^{-4} (d.h. 1 meV bei 10 eV) betragen gegenüber 10^{-2} bis 10^{-3} , die man zur Zeit erreicht. Damit dürften dann auch statische und dynamische Modulationsexperimente in polarisiertem Licht, bei denen äußere elektrische und magnetische Felder oder uniaxialer Druck an die Probe gelegt werden, möglich sein, um Voraussagen bestimmter Modelle zu prüfen. Außerdem ergeben sich hiermit neue Möglichkeiten für die Atom- und Molekülspektroskopie. - Mit der bis tausendmal höheren Intensität und der wesentlich größeren Stabilität der Strahlung von Elektronenspeicherringen werden sich darüber hinaus auch Wechselwirkungen untersuchen lassen, die bei einer Reihe von Sekundärprozessen mit geringen Wirkungsquerschnitten, wie winkelabhängiger Photoemission und Photolumineszenz, eine Rolle spielen.

Es soll zum Schluß nicht unerwähnt bleiben, daß die Synchrotronstrahlung, besonders die eines Speicherrings, neben den hier näher besprochenen Anwendungen auch andere interessante Möglichkeiten eröffnet, vor allem im weichen Röntgengebiet, wo herkömmliche Hochleistungsrontgenröhren nicht mehr genug Intensität liefern. Wir denken hier an die bereits begonnenen Arbeiten zur Röntgenemission, die durch Synchrotronstrahlung induziert wird, und an Arbeiten zur Strukturanalyse von biologischen Molekülen und Systemen. Ferner scheint es möglich, mit Hilfe von Speicherringstrahlung auch andere Experimente, wie Röntgenmikroskopie, Röntgentopographie zur Diagnose von Fehlstellen in Kristallen, Röntgenphotoemission (XPS oder ESCA) und Röntgen-Raman- oder Comptonstreuung, durchzuführen.

Literaturverzeichnis L

1. A.A. Sokolov und I.M. Ternov, Synchrotron Radiation, Akademie-Verlag, Berlin 1968
2. J. Schwinger, Phys.Rev. 75, 1912 (1949)
3. D.H. Tombouliau und P.L. Hartman, Phys.Rev. 102, 1423 (1956)
4. R.P. Godwin, Springer Tracts in Modern Physics 51, 1 (1969)
5. R. Haensel und C. Kunz, Z.Angew.Phys. 23, 276 (1967)
6. K. Codling, Rep.Prog.Phys. 36, 541 (1973)
7. J.A.R. Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley & Sons, Inc., New York 1967
8. G. Baldini, Phys.Rev. 128, 1562 (1962)
9. R.S. Knox, Theory of Excitons, New York 1963
in Solid State Physics, Suppl. 5
10. J. Hermanson und J.C. Phillips, Phys.Rev. 150, 652 (1966)
11. J. Hermanson, Phys.Rev. 150, 660 (1966)
und Phys.Rev. 166, 893 (1968)
12. U. Rößler, phys.stat.sol. 42, 345 (1970)
45, 483 (1971)
13. U. Rößler und O. Schütz, phys.stat.sol. 56, 483 (1973)
14. R.J. Elliott, Phys.Rev. 108, 1384 (1957)
15. A. Gold und R.S. Knox, Phys.Rev. 113, 834 (1959)
16. Y. Toyozawa, J.Phys.Chem. Solids 25, 59 (1964)
17. U. Fano, Phys.Rev. 124, 1866 (1961)
Y. Onodera, Phys.Rev. B 4, 2751 (1971)
18. N. Schwentner, M. Skibowski und W. Steinmann,
Photoausbeute von festem Ne (noch nicht veröffentlicht)
19. R. Hilsch und W. Pohl, Z.Physik 57, 145 (1929) und 59, 812 (1930)

20. R. Haensel, C. Kunz, T. Sasaki und B. Sonntag, Phys.Rev. Letters 20, 1436 (1968)
21. C.E. Moore, Atomic Energy Levels, Natl.Bur.Std. (U.S.) Circ. No. 467, 1949 und 1958
22. H. Overhof, Phys.Rev. B 5, 4079 (1972)
23. D. Blechschmidt, Dissertation Universität München 1971
24. C. Satoko und S. Sugano, J.Phys.Soc. Japan 34, 701 (1973)
25. M. Watanabe, A. Ejiri, H. Yamashita, H. Saito, T. Shibaguchi und H. Nishida, J.Phys.Soc. Japan 31, 1085 (1971)
26. F. Bassani und G. Pastori Parravicini, Nuovo Cimento 50 B, 95 (1967)
27. R. Klucker, Dissertation Universität München 1971
28. G.S. Painter und D.E. Ellis, Phys.Rev. B1, 4747 (1970)
29. K. Zeppenfeld, Z. Physik 211, 391 (1968) und Dissertation Universität Hamburg 1969
30. E.A. Taft und H.R. Philipp, Phys.Rev. 138, A 197 (1965)
31. U. Backhaus, Diplomarbeit Universität Hamburg 1973

Schriftenverzeichnis S

1. Bestimmung der optischen Konstanten von Germanium im Vakuum-
Ultraviolett aus dem Energieverlustspektrum von Elektronen
M. Skibowski
Diplomarbeit, Universität München, 1964
Phys.Verh. 15, 86 (1964)
2. Plasma Resonance in the Photoelectric Yield of Aluminum
W. Steinmann and M. Skibowski
Phys.Rev. Letters 16, 989 (1966)
3. Normal Incidence Monochromator for Vacuum Ultraviolet
Radiation from an Electron Synchrotron
M. Skibowski and W. Steinmann
J.Opt.Soc.Am. 57, 112 (1967)
4. Untersuchung der Plasmaresonanz von Aluminium mit der
Synchrotronstrahlung
M. Skibowski
Dissertation, Universität München, 1967
5. Investigations of Aluminum Films with Synchrotron Radiation of
Wavelengths 500 to 1000 Å
I Polarization Dependent Transmission and Reflection
II Polarization Dependent Photoeffect
M. Skibowski, B. Feuerbacher, W. Steinmann, and R.P. Godwin
Z. Physik 211, 329 und 342 (1968)
6. Plasma Resonance in the Reflection Spectrum of Thin Aluminum Films
B. Feuerbacher, M. Skibowski, and R.P. Godwin
Phys.Letters 26A, 595 (1968)

7. Effect of Oxidation on the Photocurrent from an Al Film Irradiated with Polarized Light near the Plasma Wavelength
B. Feuerbacher, M. Skibowski, W. Steinmann, and R.P. Godwin
J.Opt.Soc.Am. 58, 137 (1968)
8. Optical Constants of Germanium in the Region of the $M_{4,5}$ -Edge
B. Feuerbacher, R.P. Godwin, T. Sasaki, and M. Skibowski
J.Opt.Soc.Am. 58, 1434 (1968)
9. Measurement of the Polarization of Extreme Ultraviolet Synchrotron Radiation with a Reflecting Polarimeter
G. Rosenbaum, B. Feuerbacher, R.P. Godwin, and M. Skibowski
Appl.Opt. 7, 1917 (1968)
10. Ultrahigh Vacuum Reflectometer for Use with Extreme Ultraviolet Synchrotron Radiation
B. Feuerbacher, R.P. Godwin, and M. Skibowski
Rev.Sci.Instr. 40, 305 (1969)
11. Plasma Resonance in the Photoelectric Yield of Thin Aluminum Films
B.P. Feuerbacher, R.P. Godwin, and M. Skibowski
Z. Physik 224, 172 (1969)
12. Dielectric Properties of KCl, KBr, and KI Single Crystals in the Extreme Ultraviolet up to 35 eV
D. Blechschmidt, R. Klucker, and M. Skibowski
phys.stat.sol. 36, 625 (1969)
13. Reflection Spectrum of Solid Argon in the Vacuum Ultraviolet
R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, M. Skibowski, and P. Schreiber
Phys.Rev. Letters 23, 1160 (1969)
14. Photoelectric Yield of the Potassium Halides in the Photon Energy Range 10 to 35 eV
D. Blechschmidt, M. Skibowski, and W. Steinmann
Optics Comm. 1, 275 (1970)

15. Reflection Spectrum of Solid Krypton and Xenon in the Vacuum Ultraviolet
R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, M. Skibowski, and P. Schreiber
Optics Comm. 2, 59 (1970)
16. Core Transitions and Density of Conduction States in the III-V Semiconductors
M. Cardona, W. Gudat, E.E. Koch, M. Skibowski, B. Sonntag, and P.Y. Yu
Phys.Rev. Letters 25, 659 (1970)
17. Optical Excitation of Solid Neon in the Vacuum Ultraviolet
R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, N. Kosuch, and M. Skibowski
Phys.Rev. Letters 25, 1281 (1970)
18. Photoemission from the Potassium Halides in the Photon Energy Range 7 - 30 eV
D. Blechschmidt, M. Skibowski, and W. Steinmann
phys.stat.sol. 42, 61 (1970)
19. Fine Structure of the Extreme Ultraviolet Spectra of the Potassium Halide Crystals at 10^0 K
D. Blechschmidt, R. Haensel, E.E. Koch, U. Nielsen, and M. Skibowski
phys.stat.sol. 44, 787 (1971)
20. Determination of the Ellipticity of Light and of Optical Constants by Use of Two Reflection Polarizers
M. Schledermann and M. Skibowski
Appl.Opt. 10, 321 (1971)
21. Optical Anisotropy of ZnO in the Ultraviolet Region
R. Klucker, H. Nelkowski, Y.S. Park, M. Skibowski, and T.S. Wagner
phys.stat.sol. (b) 45, 265 (1971)
22. Optical Anisotropy of Graphite in the Photon Energy Range 3 - 40 eV
R. Klucker, M. Skibowski, and W. Steinmann
III. International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Tokyo 1971, p. 31 pA2-3

23. Optical Absorption of Gaseous Methane, Ethane, Propane and Butane and Reflection of Solid Methane and Ethane in the Vacuum Ultraviolet
E.E. Koch and M. Skibowski
Chem.Phys. Letters 9, 429 (1971)
24. Vacuum Ultraviolet Reflectivity of Solid Nitrogen and Oxygen
R. Haensel, E.E. Koch, N. Kosuch, U. Nielsen, and M. Skibowski
Chem.Phys. Letters 9, 548 (1971)
25. Excitation of the Cs-5p Core Level in Cs Halides
D. Blechschmidt, V. Saile, M. Skibowski, and W. Steinmann
Phys. Letters 35A, 221 (1971)
26. Dielectric Properties of the Rubidium Halide Crystals in the Extreme Ultraviolet up to 30 eV
C.J. Peimann and M. Skibowski
phys.stat.sol. (b) 46, 655 (1971)
27. Excitation of the Cs-5p Core Level in Cesium Halides at 30° K
V. Saile and M. Skibowski
phys.stat.sol. (b) 50, 661 (1972)
28. Electronic Excitation of Solid Carbon Dioxide in the Extreme Ultraviolet
E.E. Koch and M. Skibowski
Chem.Phys. Letters 14, 37 (1972)
29. Photoemission from the Valence Bands of Solid Rare Gases
N. Schwentner, M. Skibowski, and W. Steinmann
Phys.Rev. B8, 2965 (1973)
30. Optical Excitation of the $Rb^{+}4p$ -Level in Rubidium Halides at 8 K
V. Saile, N. Schwentner, M. Skibowski, W. Steinmann, and W. Zierau
Phys. Letters 46A, 245 (1973)

31. Electronic Excitation from Valence Bands and Core Levels of Alkali Halides by Vacuum Ultraviolet Radiation

M. Skibowski

Review-Article für phys.stat.sol., in Vorbereitung

32. Exciton Contribution to the Photoemission from Thin Films of Solid Argon

E.E. Koch, B. Raz, V. Saile, N. Schwentner, M. Skibowski,
and W. Steinmann

DESY-Report SR-73/11, to be published in Jap.J.Appl.Phys. 1974

33. Photoemission from Solid Neon

E.E. Koch, V. Saile, N. Schwentner, and M. Skibowski

DESY-Report SR-74/5, submitted to Chem.Phys. Letters

Meinen Mitarbeitern und allen Mitgliedern der Sektion Physik der Universität München, der Synchrotronstrahlungsgruppe F 41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY und des II. Instituts für Experimentalphysik der Universität Hamburg, die unsere Arbeiten unterstützt haben, möchte ich herzlich danken. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und DESY haben unser Projekt großzügig gefördert.