

Interner Bericht  
DESY F41-75/04  
Mai 1975

DESY-Bibliothek  
16. JULI 1975

Photoelektronenemission vom Valenzband fester  
Edelgase und ihrer Mischungen

von

Nikolaus Schwentner



Photoelectron emission from the  
valence band of solid rare  
gases and their mixtures.

Photoelektronenemission vom Valenzband fester

Edelgase und ihrer Mischungen

von

Nikolaus Schwentner



## Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	6
2.1 Dreistufenbild der Photoemission	6
a) Absorption des Lichts und Energieverteilung der Elektronen am Ort der Anregung	7
b) Transport der Elektronen	8
c) Austritt der Elektronen	11
2.2 Potentialschema der Anordnung	12
3. Meßanordnung	14
3.1 Lichtquelle und Monochromator	14
3.2 Experimentierkammer	15
3.2.1 Probenkammer	15
3.2.2 Kryostat	16
3.2.3 Gaseinlaßsystem	17
3.2.4 Messung von Reflektivität und Schichtdicke	17
3.3 Photoemissionsmessungen	18
3.3.1 Messung der Photoausbeute	18
3.3.2 Energieanalyse	19
3.3.2.1 Energieanalysator	19
3.3.2.2 Nachweiselektronik	21
3.4 Aufladungen der Probe	22
3.5 Durchführung der Experimente	24
4. Diskussion der Photoelektronenausbeutemessungen von reinen Edelgasen	25
a) Transparenter Bereich	25
b) Exzitonenbereich	26
c) Einsatz der "direkten" Emission, Bestimmung des Vakuumniveaus	26
d) Bereich zwischen Vakuumniveau und Einsatz der Elektron- Elektron-Streuung bei $E_1'$ , Abschätzung von Austrittstiefen	29
e) Photonenenergie größer als $E_1'$ , Einsatz der Elektron- Elektron-Streuung	32

	<u>Seite</u>
5. Energieverteilungsmessungen und ihre Aussagen über Energieniveaus und Zustandsdichten	33
5.1 Überblick über die Energieverteilungsmessungen	34
5.2 Messungen an Xe, Vergleich mit Bandberechnungen	38
5.2.1 Diskussion der Xe Valenzbänder	39
5.2.2 Diskussion der Xe Leitungsbänder	42
5.3 Messungen an Kr, Vergleich mit Bandstrukturechnungen	43
5.3.1 Diskussion der Kr Valenzbänder	43
5.3.2 Diskussion der Kr Leitungsbänder	45
5.4 Messungen an Ar, Vergleich mit Bandstrukturechnungen	49
5.4.1 Diskussion der Ar Valenzbänder	50
5.4.2 Diskussion der Ar Leitungsbänder	51
5.5 Messungen an Ne, Vergleich mit Bandstrukturechnungen	52
5.6 Zusammenfassung	53
6. Transport und Streuung von Photoelektronen	55
6.1 Elektron-Gitter-Streuung	57
6.1.1 Messungen an Xe	57
6.1.2 Messungen an Ar	59
6.1.3 Zusammenfassung	60
6.2 Sekundärelektronenemission von der Unterlage	60
6.3 Elektron-Elektron-Streuung	65
6.3.1 Xe-Energieverteilungsspektren im Elektron-Elektron-Streubereich	65
6.3.2 Elektron-Elektron-Streuweglängen für Kr	66
6.3.3 Elektron-Elektron-Streuweglängen für Ar	69
6.3.4 Diskussion	72
7. Photoemission im Exzitonenbereich	74
7.1 Photoemission von Edelgasatomen in Edelgasmatrizen	75
7.1.1 Energieniveaus von Gastatomen	76
7.1.2 Einteilung der Photoausbeute in drei Bereiche	77
7.1.3 Ausbeutemessungen von atmosphärischen Gasen ( $O_2$ , $N_2$ , $CH_4$ ) in Edelgasmatrizen und Durchführung der Messungen	79
7.1.4 Photoelektronenausbeute von Xe in Kr	80
7.1.5 Photoausbeute von Kr in Ar	80
7.1.6 Photoausbeute von Xe in Ar	80
7.1.7 Diskussion der Photoelektronenausbeute von Edelgasmischungen	82
7.1.8 Zusammenfassung	91

	<u>Seite</u>
7.2 Schichtdickenabhängigkeit der Photoausbeute von Xe im Exzitonenbereich	92
8. Zusammenfassung	96
Literaturverzeichnis	97

## 1. Einleitung

Feste Edelgase sind auf Grund ihrer großen Bandlücke, der Van der Waals-Bindung zwischen den Kristallbausteinen und ihrer einfachen Kristallstruktur Modellsubstanzen<sup>1</sup> für eine große Klasse von Festkörpern. Wie in der Gasphase besitzen sie abgeschlossene Elektronenschalen ( $2p^6$  Ne,  $3p^6$  Ar,  $4p^6$  Kr,  $5p^6$  Xe). Den hohen Ionisierungsenergien der Gase entsprechen im Festkörper große Bandlücken (21,7 eV Ne, 9,2 eV Xe) zwischen den vollständig besetzten Valenzbändern und den leeren Leitungsbändern. Damit stellen die festen Edelgase die typischsten Vertreter der Isolatoren dar. Die Van der Waals-Bindung bildet auch in vielen organischen Molekülkristallen die wichtigste anziehende Wechselwirkung.

Die kugelsymmetrische Elektronenverteilung in den freien Edelgasatomen führt im Kristallverband zur dichtesten Kugelpackung im kubisch flächenzentrierten Gitter. Die primitive Einheitszelle enthält nur ein Atom. Die an diesen sehr einfachen Festkörpern gewonnenen Erkenntnisse können die Grundlage zum Verständnis von komplizierten Molekülkristallen und Isolatoren bilden.

Dieser Bedeutung der festen Edelgase und dem daraus folgenden Interesse an ihrer elektronischen Struktur stehen experimentelle Schwierigkeiten gegenüber. Deshalb wurden wichtige Untersuchungsmethoden erst in jüngster Zeit auch auf die festen Edelgase übertragen.

Innerhalb der letzten Jahre wurden mit Absorptions- und Reflexionsmessungen, mit etwas geringerer Präzision auch durch Energieverlustmessungen schneller Elektronen, die optischen Eigenschaften<sup>2</sup> der festen Edelgase bestimmt. Damit wurde eine Basis für einen Vergleich mit theoretischen Modellen, z.B. Bandstrukturrechnungen, geschaffen.

Die optischen Messungen sind durch scharfe Strukturen im Anschluß an den durch die Bandlücken bedingten transparenten Bereich gekennzeichnet (Abb. 1), die als Exzitonen interpretiert werden. Bei diesen Anregungen bleibt das Elektron durch nur wenig abgeschirmte Coulombkräfte an sein Loch gebunden. Die Endzustände dieser

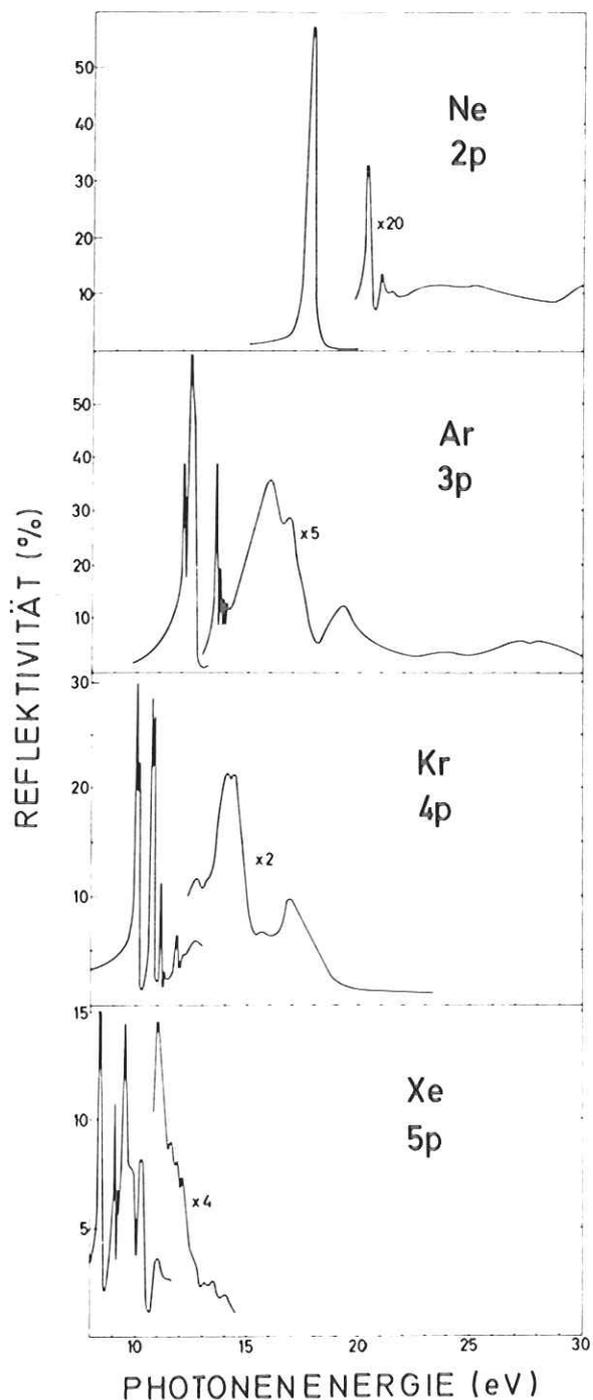
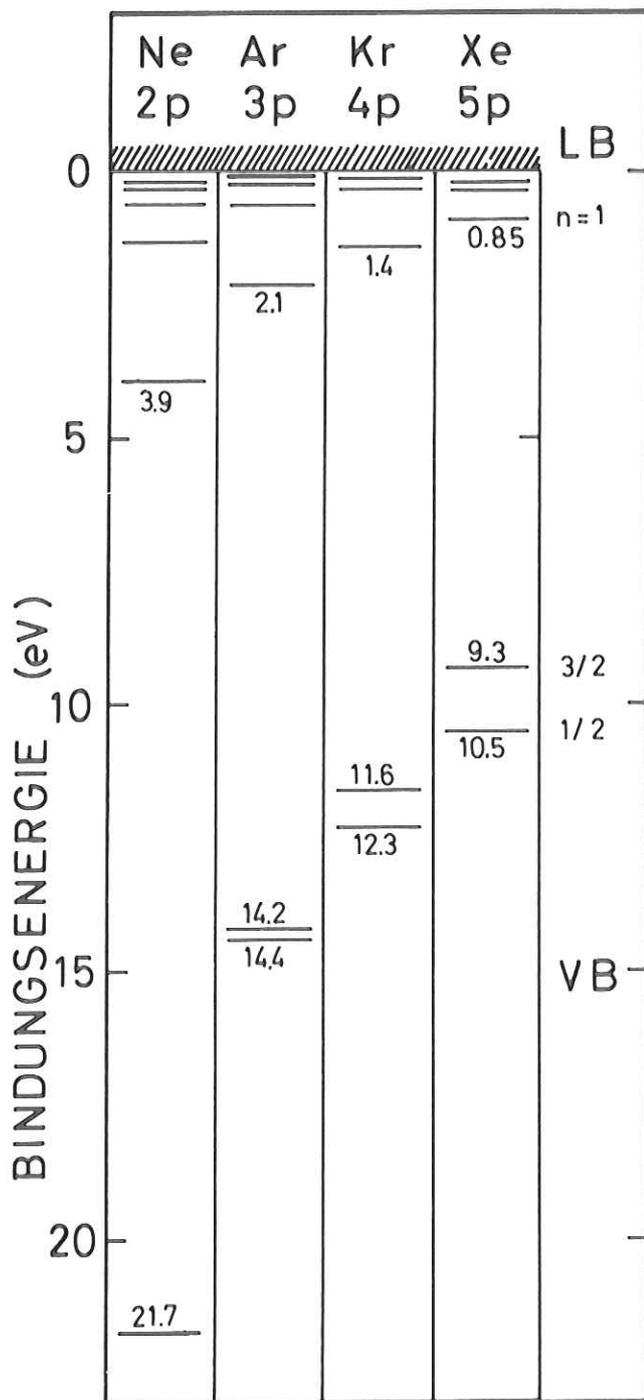


Abb. 1: Aus den Reflexionsspektren<sup>3</sup> für die Valenzbandanregungen der festen Edelgase (rechte Hälfte) wurden die Energieniveaus der Übersicht (linke Hälfte) entnommen. Die Bindungsenergien sind für alle vier Edelgase auf die gemeinsame Leitungsbandunterkante (LB) bezogen. Die Bandlücke und die Spin-Bahn-Aufspaltung (3/2, 1/2) der Valenzbänder (VB) im Zentrum der Brillouinzone folgt aus den Konvergenzgrenzen der Exzitonserien (n=1,2...)

exzitonischen Anregungen liegen in der Bandlücke und bilden Serien, die gegen den Boden des Leitungsbandes konvergieren. Nach den Rechnungen liegt das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes im Zentrum der Brillouinzone. Für Ar, Kr und Xe lassen sich je zwei Serien trennen, die durch zwei verschiedene Ausgangszustände, nämlich die beiden im Zentrum der Brillouinzone Spin-Bahn-aufgespaltenen Valenzbänder ( $j=3/2$  und  $j=1/2$ ), bedingt sind. Die Konvergenzgrenze der Serie mit kleinerer Anregungsenergie ergibt die Bandlücke, die Differenz der Konvergenzgrenzen die Spin-Bahn-Aufspaltung der Valenzbänder. Die gemessene Spin-Bahn-Aufspaltung ist der im Gas sehr ähnlich. Für Neon ist sie so klein, daß sie nicht aufgelöst wurde. Abbildung 1 zeigt die dominierende Rolle, die diese Exzitonen in den optischen Spektren spielen. Die daraus zu entnehmende Information: Bandlücke, Exzitonenniveaus und Spin-Bahn-Aufspaltung ist ebenfalls in Abb. 1 zusammengestellt.

Die Exzitonen als gebundene Elektron-Loch-Zustände sind in der Einteilchen-Näherung der Bandstrukturrechnungen nicht enthalten. Die ersten Exzitonen jeder Serie lassen sich mit atomaren Anregungen korrelieren. Die Bindung im Festkörper bewirkt mögliche Energieverschiebungen und die Bildung von Serien.

Welchen Einfluß auf die Energieniveaus der Edelgase hat die Translationssymmetrie im Festkörper? Bilden sich Valenzbänder mit einer nennenswerten Breite aus oder ist die Beschreibung durch scharfe, atomare Energieniveaus für die besetzten Zustände bereits eine gute Näherung? Zu optischen Spektren können viele Ausgangszustände beitragen, deren jeweiliger Anteil den Messungen nicht entnommen werden kann. Der Vergleich der Spektren im Bereich der Interbandübergänge mit Bandstrukturrechnungen blieb deshalb unergiebig. Aus der Tatsache, daß die Bindung der Edelgaselektronen an die Atomrümpfe sehr stark ist im Vergleich zur Van der Waals-Bindung der Atome untereinander, könnte man schließen, daß die Wellenfunktionen der äußeren besetzten Zustände im Festkörper nur wenig überlappen und die Elektronenverteilung im Kristall sich kaum von der im freien Atom unterscheidet.<sup>1a</sup> Die besetzten Energieniveaus könnten also weitgehend denen der Atome entsprechen.

Bei Alkalihalogeniden mit der stärkeren ionischen Bindung im Festkörper wurden die niedrigsten Rumpfanregungen durch lokale Modelle interpretiert<sup>5</sup> und für die Beschreibung der Valenzzustände Atomfunktionen vorgeschlagen.<sup>4,20</sup>

Neuere Energieverteilungsmessungen von Photoelektronen bei Alkalihalogeniden<sup>5</sup> zeigten jedoch, daß deren Valenzbänder breit sind und sowohl eine erhebliche Dispersion der Bänder zum Rand der Brillouinzone hin als auch eine nachweisbare Kristallfeldaufspaltung der im Zentrum der Brillouinzone entarteten Bänder aufweisen.

Photoemissionsmessungen ergeben wesentlich detailliertere Aussagen als optische Messungen, da nicht nur die Energiedifferenz zwischen den betreffenden Anfangs- und Endzuständen, sondern über die Bestimmung der Energie der Endzustände auch die absolute Lage der bei diesen Übergängen beteiligten Energieniveaus bestimmt wird. Dazu muß die Energieverteilung der Photoelektronen gemessen werden.

Auf Grund experimenteller Probleme wurden an festen Edelgasen bisher noch keine Energieverteilungsmessungen der Photoelektronen mit Erfolg durchgeführt. Zum Verfestigen der Gase sind tiefe Temperaturen (z.B. Ne unter 8 K) notwendig, die Kühlung mit flüssigem Helium erfordern. Die Reinheit der Proben und bei den tiefen Temperaturen von Verunreinigungen freie Oberflächen sind nur durch Experimentieren im extremen Ultrahochvakuum gewährleistet. Wegen der großen Bandlücken sind Photonenenergien  $h\nu > 10$  eV für Xe bzw.  $h\nu > 20$  eV für Ne Voraussetzung. Die Photonenenergie soll variiert werden, um die Strukturen in den Energieverteilungen entweder den Leitungsbandern oder den Valenzbandern zuzuordnen zu können, um die Leitungsbander abzutasten und um Ausbeutemessungen zu ermöglichen. Das intensive Kontinuum der Synchrotronstrahlung erfüllt diese experimentellen Anforderungen in nahezu idealer Weise. Der im Vergleich zu konventionellen Lichtquellen niedrige Druck im Synchrotron erleichtert es im Rezipienten Ultrahochvakuum zu erreichen. Fenster können, da es in diesem Photonenenergiebereich keine transparenten Materialien gibt, nicht verwendet werden. Erste Messungen der Ausbeute von Photo-

elektronen<sup>7,8</sup> zeigten, daß sich die Edelgase wegen ihrer hervorragenden Isolationseigenschaften durch die Elektronenemission aufladen und dadurch die Messungen stören.

In der vorliegenden Arbeit wird über Ergebnisse von Photoemissionsexperimenten an Ne, Ar, Kr und Xe berichtet, bei denen diese Probleme überwunden werden konnten. Mit Hilfe von Ausbeutemessungen und durch systematische Energieverteilungsmessungen der Photoelektronen über einen weiten Bereich von Photonenenergien werden Strukturen der Valenz- und Leitungsbänder, die Transporteigenschaften der festen Edelgase für freie Elektronen, Elektron-Elektron-Streuung und der Beitrag von Exzitonen zur Photoemission untersucht.

Diese Messungen sollen unter anderem klären, ob lokale Modelle der Struktur der Valenzbänder gerecht werden. Ist der Einfluß der Periodizität des Potentials im Festkörper so stark, daß die Einteilchen Näherung der Bandstrukturrechnungen eine bessere Beschreibung liefert, so können wir durch den Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Bandstrukturrechnungen<sup>41-52</sup> mit der Messung entscheiden, welche Bandstrukturen vorzuziehen sind.

Energieverteilungsspektren werden im allgemeinen<sup>10</sup> durch den Transport der Elektronen vom Anregungsort in der Probe zur Probenoberfläche stark beeinflusst. Es überlagert sich ein hoher Untergrund von gestreuten Elektronen, der die Interpretation erschwert. Untersuchungen an Alkalihalogeniden<sup>6</sup> zeigten, daß Elektron-Elektron-Streuung in Isolatoren erst bei Anregungsenergien, die höher als die doppelte Bandlücke sind, auftritt, da beide Elektronen nur in erlaubte Zustände gestreut werden können. Edelgase haben sehr große Bandlücken, so daß es möglich sein sollte, gestreute Elektronen experimentell durch ihre Energie von ungestreuten zu trennen und auch durch eine geeignete Wahl der Anregungsenergie die Streuprozesse und die Energieverteilung am Anregungsort unabhängig voneinander zu untersuchen. Dies erlaubt die interessante Energieabhängigkeit der Wechselwirkung freier Elektronen mit dem Festkörper zu studieren.

Wegen ihrer großen Bandlücken eignen sich feste Edelgase besonders als Matrizen für den Einbau von Gastatomen. Aus Lumineszenzmessungen an festen Edelgasen ist bekannt, daß die Exzitonen der Edelgase ihre Energie sehr effektiv auf Gastatome übertragen. Die Energie des von Gastatomen abgestrahlten Lumineszenzlichts ist geringer als die Anregungsenergie der Exzitonen. Es ist offen, ob bereits die Exzitonen relaxieren und dann ihre Energie auf den Gast übertragen oder ob die volle Anregungsenergie übertragen wird und erst die Gastatome relaxieren. Aus Photoemissionsmessungen läßt sich möglicherweise direkt die übertragene Energie entnehmen. Damit kann auch Aufschluß über den Mechanismus des Energieübertragungsprozesses gewonnen werden; speziell, ob dabei freie bewegliche Exzitonen praktisch durch Stöße ihre Energie an die Gastatome übertragen oder ob langreichweitige Wechselwirkung von unbeweglichen Exzitonen mit den Gastatomen überwiegt.

Tabelle 1 soll einen Überblick über die durchgeführten Experimente und ihre wesentlichen Aussagen geben sowie darauf hinweisen, in welchem Abschnitt die experimentellen Ergebnisse behandelt werden.

Tabelle 1 Überblick über die durchgeführten Messungen

Photonen-energie	Messung	Prozeß	Ergebnis	Abschnitt
$\hbar\omega < E_I$	Ausbeute	Elektron-Gitter-Streuung	Austrittstiefe	6.1
	Ausbeute/Mischung	Ionisierung der Gastatome	Vakuumniveau des Gastes $\rightarrow$ Elektronenaffinität	7.1
$E_I < \hbar\omega < E_{Th}$	Ausbeute	Exzitonentransport zur Unterlage	Diffusionslänge der Exzitonen	7.2
	Ausbeute/Mischung	Energieübertrag der Wirtsexzitonen auf die Gastatome	Diffusionslänge der Exzitonen Zeit bis zum Energieübertrag Wirkungsquerschnitt des Energieübertrags	7.1
		Energieübertrag der Wirtsexzitonen auf die Gastatome	Endenergie der Elektronen nach Energieübertrag Bestätigung, daß die Breite und Gestalt der Valenzbänder der reinen Substanzen durch $\vec{k}$ -Dispersion bedingt ist Lage und Spin-Bahn-Aufspaltung der Gastniveaus	5.2
	Ausbeute	Anregung und Transport und Sekundärelektronenemission	Vakuumniveau, Elektronenaffinität Austrittstiefen Absolute Ausbeute über 0,5 Elektronen/Photon	4
Energieverteilung	Anregung und Sekundärelektronenemission	Valenz- und Leitungsbandstruktur, Vakuumniveau Sekundärelektronenausbeute	5 6.2	
	Ausbeute	Elektron-Elektron-Streuung	Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung	4
$E_G + E_I < \hbar\omega$	Energieverteilung	Elektron-Elektron-Streuung	Einsatz der Streuung und Energieabhängigkeit der Elektron-Elektron-Streulänge	6.3

$E_G$  Bandlücke zwischen Valenzbandoberkante und Leitungsbandunterkante  
 $E_I$  Energie des ersten Exzitons  
 $E_{Th}$  Photonenenergie, bei der die Ausbeute zum ersten Mal stark ansteigt (Vakuumniveau)

## 2. Grundlagen

In dieser Arbeit werden Energieverteilungs- und Ausbeutemessungen von Photoelektronen als Untersuchungsmethoden angewendet. Bei Energieverteilungsmessungen wird die Probe mit Photonen einer Energie beleuchtet und die Elektronen werden nach ihren kinetischen Energien getrennt. Für die Ausbeutemessungen werden alle Elektronen durch ein Zugfeld abgesaugt und der Photostrom in Abhängigkeit von der eingestrahlten Photonenenergie gemessen. Ausbeutespektren entsprechen also dem Integral von Energieverteilungskurven über die Energie der Elektronen und über ihre Winkelverteilung.

### 2.1 Dreistufenbild der Photoemission

Die Austrittstiefe der Elektronen ist bei vielen Materialien durch starke Elektron-Elektron-Streuung bereits bei niedrigen Energien sehr klein, d.h. im Bereich einiger Gitterkonstanten (Abb. 37). Bei der Interpretation müssen dann Oberflächeneffekte bedacht werden; auch lassen sich Anregung und Streuung unter Umständen nicht mehr getrennt behandeln.<sup>12</sup> Feste Edelgase haben den Vorzug großer Austrittstiefen über einen weiten Energiebereich. Deshalb läßt sich für sie die gebräuchliche Zerlegung des Photoemissionsprozesses in drei Stufen<sup>10,13</sup> ohne Bedenken anwenden. Erst bei hohen Photonenenergien nimmt, durch den Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung die Austrittstiefe ab. In diesem Bereich beschränken wir uns auf die Bestimmung von Streuweglängen.

Die drei Stufen in diesem Bild sind:

- a) Absorption des Lichts und Anregung von Elektronen über die Bandlücke
- b) Transport der Elektronen vom Anregungsort zur Oberfläche mit der Möglichkeit von Streuprozessen
- c) Austritt der Elektronen.

a) Absorption des Lichts und Energieverteilung der Elektronen am Ort der Anregung

Ist die Schichtdicke groß gegen die Eindringtiefe des Lichts, so folgt die Intensitätsverteilung des Lichts in Abhängigkeit vom Abstand von der Oberfläche einer Exponentialfunktion. Um Aufladungen zu vermeiden (Abschnitt 3.4) führten wir unsere Messungen an Proben mit Schichtdicken von  $10 \text{ \AA}$  bis  $100 \text{ \AA}$ , in einzelnen Fällen bis  $1000 \text{ \AA}$  durch. Bei diesen dünnen Schichten können Interferenzeffekte auftreten. Trotzdem läßt sich die Verteilung der Photonen in der Schicht unter Berücksichtigung der Interferenzterme durch Reflexion an der Unterlage aus den optischen Konstanten streng berechnen.<sup>14</sup>

Für weite Bereiche von Photonenenergien kann im Rahmen der von uns angestrebten Genauigkeit auf die exakte Lösung verzichtet werden. Außerhalb der Exzitonenserien beträgt die Reflektivität der Edelgase weniger als 10 % (Abb. 1). Die Reflektivität der Goldunterlage liegt ebenfalls unter 10 %. Deshalb ist der Einfluß von Interferenztermen auf die Verteilung der Photonen in der Edelgasschicht gering und der exponentielle Ansatz für die im Abstand  $x$  von der Oberfläche absorbierten Photonen  $A(\hbar\omega, x)$  ist gerechtfertigt.

$$A(\hbar\omega, x) dx = \alpha e^{-\alpha x} dx \quad (2.1)$$

$\alpha = \alpha(\hbar\omega)$  ist der Absorptionskoeffizient

Die Reflektivität der Probe kann durch Interferenzeffekte trotzdem empfindlich von der Schichtdicke abhängen, da bei geringer Absorption die von der Rückseite kommende Welle eine vergleichbare Amplitude wie der direkt an der Oberfläche reflektierte Anteil haben kann und die Überlagerung sich mit der Phase ändert. Der Beitrag der rücklaufenden Welle zur Intensitätsverteilung in der Schicht bleibt aber unter 10 %, da mehr als 90 % des auffallenden Lichts in die Schicht eindringen und davon höchstens 10 % zurückreflektiert werden.

Wenden wir uns nun der Energieverteilung der Elektronen am Anregungsort zu (siehe Kap. 5). Die absorbierten Photonen regen Elektronen aus besetzten Zuständen der

Valenzbänder in die Leitungsbänder an. Die Energieverteilung  $N(E, \hbar\omega)$  ist unter der Annahme senkrechter Übergänge ( $\Delta k = 0$ ) durch

$$N(E, \hbar\omega) = C \sum_{V,L} \int_{BZ} d^3\vec{k} |M_{VL}|^2 \delta(E_L(\vec{k}) - E_V(\vec{k}) - \hbar\omega) \delta(E_L(\vec{k}) - E) \quad (2.2)$$

gegeben. Dabei bedeutet  $M_{VL}$  das Matrixelement der Übergangswahrscheinlichkeit,  $E_V$  die Energie der Valenzband- und  $E_L$  der Leitungsbandzustände und  $E$  die Energie der angeregten Elektronen. Die erste  $\delta$ -Funktion trägt dem Energieerhaltungssatz unter Berücksichtigung der Impulserhaltung Rechnung, durch die zweite wird die gemessene Energie ausgewählt. Summiert wird über die Valenz- und Leitungsbänder, integriert über die Brillouinzone.

Für den Vergleich mit Experimenten fehlen Berechnungen der Matrixelemente, sie werden konstant gesetzt und können vor das Integral gezogen werden.

$$N'(E, \hbar\omega) = C' \sum_{V,L} \int_{BZ} d^3\vec{k} \delta(E_L(\vec{k}) - E_V(\vec{k}) - \hbar\omega) \delta(E_L(\vec{k}) - E) \quad (2.3)$$

Diese Gleichung bildet die Grundlage für den Vergleich der Bandstrukturrechnungen mit unseren Energieverteilungsmessungen. Er wird in einem Energiebereich durchgeführt, in dem der Einfluß der Transportprozesse vernachlässigbar ist.

#### b) Transport der Elektronen (siehe Kapitel 6)

Elektronen werden durch Wechselwirkung mit dem Gitter (Phononen und Störstellen) und mit Elektronen gestreut.

Elektron-Elektron-Streuung ist erst möglich, wenn das primäre Elektron genügend Energie hat, daß nach der Streuung beide Elektronen erlaubte Zustände erreichen. Durch Energieverteilungsmessungen können wegen des großen Energieübertrags  $\Delta E$  bei der Elektron-Elektron-Streuung ( $\Delta E \geq$  Energie des ersten Exzitons  $\approx 10$  eV) die gestreuten von den ungestreuten unterschieden werden. Die Zahl der ungestreuten Elektronen nimmt mit dem zurückgelegten Weg exponentiell ab. Aus Energieverteilungsmessungen kann damit bei bekannter Schichtdicke und bekanntem Absorptionskoeffizienten des Lichts die freie Weglänge für Elektron-Elektron-Streuung ermittelt werden.

Bei der Elektron-Phonon-Streuung ist der Energieübertrag  $\Delta E$  kleiner als unsere Energieauflösung ( $\Delta E \leq 10^{-2} \text{ eV}^{15}$ ), so daß wir dafür nicht unmittelbar Streuweglängen messen können. In Ausbeutemessungen werden gestreute Elektronen nicht abgetrennt. Erst wenn Elektronen unter das Vakuumniveau (nach einer nicht bekannten Zahl von Streuprozessen) gestreut werden, tragen sie nicht mehr zur Ausbeute bei. Diese Messungen ergeben deshalb Austrittstiefen. Aus Ausbeutemessungen kann die Austrittstiefe für die Elektron-Gitter-Wechselwirkung bestimmt werden. Kennt man die Anfangsenergie relativ zum Vakuumniveau und den mittleren Energieverlust pro Streuprozess, so lassen sich aus Austrittstiefen durch Modellrechnungen (z.B. Monte Carlo Rechnungen) Streuweglängen angeben.

#### Elektron-Elektron-Streuung

Will man der Richtungsverteilung der Elektronen und den Richtungsänderungen sowie Energieüberträgen durch die quasielastische Streuung an Phononen Rechnung tragen, so läßt sich der Transport durch die Schicht nur noch in besonderen Fällen geschlossen darstellen.<sup>16</sup> Im allgemeinen sind aufwendige statistische Modellrechnungen<sup>17</sup> notwendig.

Aus einem eindimensionalen exponentiellen Ansatz<sup>10</sup> erhält man aber bereits die Größenordnung und die Energieabhängigkeit der Elektron-Elektron-Streuweglänge  $L(E)$ . Mit ihm ergibt sich die Zahl der ungestreuten Elektronen der Energie  $E$  bei einer Schicht der Dicke  $d$  zu:

$$\begin{aligned}
 N''(E, h\omega) &= \frac{F \cdot N(E, h\omega)}{\int_{VB} N(E, h\omega) dE} \cdot \int_0^d \alpha e^{-\alpha x} e^{-x/L(E)} dx \\
 &= \frac{F \cdot N(E, h\omega)}{\int_{VB} N(E, h\omega) dE} \cdot \frac{\alpha}{\alpha + 1/L(E)} \cdot (1 - e^{-(\alpha + 1/L(E))d})
 \end{aligned}
 \tag{2.4}$$

$F$  berücksichtigt den Anteil der Elektronen, der sich in Richtung zur Oberfläche bewegt und ist bei isotroper Anregung  $1/2$ . Aus der Abhängigkeit der Zahl der ungestreuten Elektronen von der Schichtdicke ergibt sich die energieabhängige

Streuweglänge.

Integriert man die Energieverteilung über die Breite des Valenzbandes, so gilt

$$N'''(\hbar\omega) = \int_{\text{VB}} N''(E, \hbar\omega) dE = F \frac{\alpha}{\alpha+1/L(\bar{E})} (1 - e^{-(\alpha+1/L(\bar{E}))d}) \quad (2.5)$$

Bei bekannter Schichtdicke kann allein aus der Abhängigkeit der Zählrate von der Photonenenergie die Energieabhängigkeit der Streuweglänge ermittelt werden. Allerdings natürlich nur für die mittlere Energie  $\bar{E}$  mit einer Auflösung, die der jeweiligen Breite des Valenzbandes entspricht.

Die Integration kann auch nur über Teile des Valenzbandes ausgeführt werden. Vernachlässigt man die Änderung der Gestalt der Energieverteilung mit der Photonenenergie bei der Anregung selbst, so läßt sich aus dem Verhältnis der Zählraten der verschiedenen Bereiche die Streuweglänge für verschiedene Ausgangszustände berechnen.

Berücksichtigt man die Reflexion  $R(\hbar\omega)$  des Lichts an der Oberfläche und die Austrittswahrscheinlichkeit  $B(\hbar\omega)$  der Elektronen aus der Oberfläche (Vakuumniveau!), so gilt nach Gleichung (2.5) für die Ausbeute  $Y$  dicker Schichten

$$Y(\hbar\omega) = F B(\hbar\omega) (1 - R(\hbar\omega)) \frac{\alpha}{\alpha+1/L} \quad (2.6)$$

Diese Gleichung wird häufig zur Beschreibung der Ausbeute<sup>10</sup> benutzt. Allerdings tragen zur Ausbeute auch die gestreuten Elektronen bei und die so angepaßte Austrittstiefe ist nur bedingt mit der Streuweglänge der Elektronen vergleichbar. Wir verwenden Gleichung (2.6) nur zu einer qualitativen Diskussion der Ausbeute in Abschnitt 4.

#### Elektron-Gitter-Streuung

Bestrahlt man die Edelgase im transparenten Bereich, d.h. mit Photonenenergien kleiner als die Energie des ersten Exzitons, so werden ausschließlich Elektronen in der Goldunterlage ausgelöst. Auf dem Weg durch die Edelgasschicht können diese

Elektronen an Phononen und eventuellen Störstellen gestreut werden. Die Abhängigkeit der Transmission  $T(d)$  der Elektronen von der Schichtdicke läßt sich über größere Bereiche der Schichtdicke durch eine Austrittstiefe  $L$  der Elektronen beschreiben.

$$T(d) = T_0 e^{-d/L} \quad (2.7)$$

Unsere Messungen (Abschnitt 6.1) ergeben für Elektronen mit einer mittleren Energie von 1 eV eine Austrittstiefe von ungefähr 1000 Å für die festen Edelgase. Dieser Wert liegt weit über den bei den Energieverteilungsmessungen verwendeten Schichtdicken (10 - 100 Å) und er ist auch wesentlich größer als die Elektron-Elektron-Streuweglängen nach dem Einsatz der Streuung. Durch die Elektron-Phonon-Streuung wird also weder der Vergleich der gemessenen Energieverteilungsspektren mit den Bandstrukturechnungen (siehe auch Abschnitt 5.1) beeinträchtigt, noch die Bestimmung der Elektron-Elektron-Streuweglängen verfälscht.

### c) Austritt der Elektronen

Elektronen, welche die Oberfläche erreicht haben, können mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ins Vakuum austreten, die durch ihre Energie bezüglich des Vakuumniveaus der Probe und ihre Bewegungsrichtung relativ zur Oberfläche bestimmt ist. Die Austrittswahrscheinlichkeit für Elektronen unter dem Vakuumniveau ist 0.

In unseren Experimenten wählten wir eine Anordnung, in der die Achse des Energieanalysators senkrecht zur Probenoberfläche stand. Die Akzeptanz des Analysators beträgt weniger als  $3^\circ$ . Es werden also nur Elektronen mit Bahnen senkrecht zur Oberfläche gemessen. Für diese Elektronen gilt, daß sich ihre kinetische Energie beim Austritt um die Elektronenaffinität, d.h. die Differenz zwischen Vakuumniveau und Leitungsbandunterkante verringert. Unsere Anordnung hat also den Vorteil, daß sich der Beitrag der Austrittswahrscheinlichkeit zu den gemessenen Energieverteilungskurven zu einer Stufenfunktion reduziert. Ihr Wert ist 0 für Elektronen mit Energien kleiner als das Vakuumniveau und 1 für höhere Energien.

## 2.2 Potentialschema der Anordnung

In dieser Arbeit werden zwei Bezugspunkte für die Energien der Elektronen verwendet. Die kinetische Energie wird immer relativ zum Vakuumniveau der Probe angegeben. Die Bindungsenergie wird immer auf die Oberkante des Valenzbandes der Probe bezogen und tiefere Zustände erhalten negatives Vorzeichen. Bei Metallen ist es üblich, die Energie auf das Fermi-niveau zu beziehen. Weiter unten wird gezeigt, daß dies bei Isolatoren problematisch ist.

Für die Auswertung von Energieverteilungsmessungen ist es notwendig, die Potentialunterschiede zwischen Substrat, Probe und Analysator zu kennen (Abb. 2). Betrachten wir zunächst den Kontakt von Substrat und Probe. Bringt man auf eine Metallunterlage eine leitende Probe auf, so gleichen sich durch Verschieben von Ladungen die Fermi-niveaus an. Für Edelgase (Isolatoren!) auf einer Goldunterlage zeigen unsere Messungen dagegen, daß sich die Vakuumniveaus anpassen.

In einem Energieverteilungsspektrum markieren die Elektronen mit der kleinsten kinetischen Energie die Lage des Vakuumniveaus der Probe. Aus unseren Messungen kennen wir dadurch das Vakuumniveau der Goldunterlage. Frieren wir eine Edelgas-schicht auf, so hat deren Vakuumniveau den gleichen Wert. Diese Beobachtung wurde für alle vier Edelgase innerhalb der Meßgenauigkeit von 0,2 eV gemacht.

Die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  des Elektrons ergibt sich aus der Differenz seiner Retardierungsspannung  $V_A$  und der Retardierungsspannung, die dem Vakuumniveau der Probe entspricht (Abb. 2). Subtrahiert man von der kinetischen Energie die Photonenenergie  $\hbar\omega$  und addiert  $(E_G + E_A)$ , so erhält man die Bindungsenergie  $E_B$  bezogen auf die Valenzbandoberkante. Das Vakuumniveau  $E_V$  ( $E_V = E_G + E_A$ ) läßt sich sowohl aus den Ausbeutespektren (Kapitel 4) als auch aus den Energieverteilungsspektren (Kapitel 5) bestimmen. ( $E_G$  Bandlücke,  $E_A$  Elektronenaffinität)

Die Anpassung des Vakuumniveaus der Edelgase an die Goldunterlage ist nicht zufällig, da die Bandlücke der Edelgase zwischen 9,3 eV bei Xe und 21,7 eV bei Ne variiert. Auch der Einbau von Gastatomen (z.B. Xe in Ar oder Xe in Ne) verschiebt

# SUBSTRAT PROBE

# ANALYSATOR

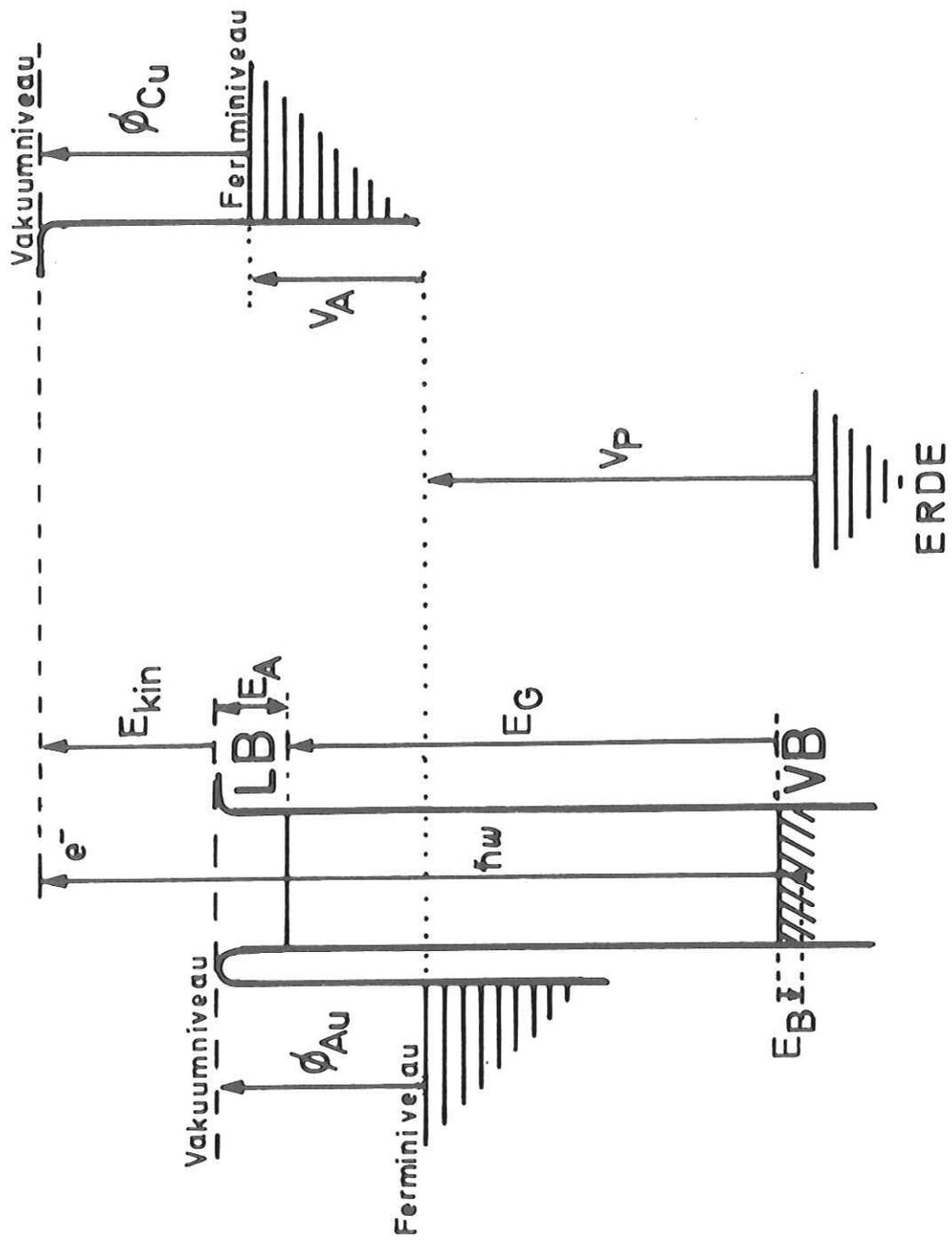


Abb. 2 Potentialschema für die Edelgase in Bezug auf das Substrat (Gold) und den Analysator. LB Leitungsband, VB Valenzband der Probe,  $E_A$  Elektronenaffinität,  $\phi_{Au}$  und  $\phi_{Cu}$  Substrat bzw. Analysator Austrittsarbeit,  $V_A$  Retardierungspotential und  $V_P$  Probenvorspannung,  $E_{kin}$  kinetische Energie des Elektrons,  $\hbar\omega$  Photonenenergie

die Lage des Vakuumniveaus nicht. Mit der Zunahme der Abschirmlängen für elektrostatische Störungen von z.B.  $0,55 \text{ \AA}$  in Kupfer<sup>18</sup> auf  $\approx 1000 \text{ \AA}$  bei nicht dotierten Halbleitern kommt man für die wesentlich größere Bandlücke der Isolatoren zu Werten, die weit über den bei uns verwendeten Schichtdicken liegen.<sup>19</sup> Dadurch bleiben im Rahmen dieses Modells die Vakuumniveaus angeglichen<sup>19</sup> und die Fermienergie hat wenig physikalische Bedeutung. Diese Beobachtung wurde auch für den Übergang von Halbleitern zu Quarz<sup>20</sup> und für Alkalihalogenide<sup>6d,21</sup> gemacht.

Für andere Metallunterlagen als Gold wurden bei Photoemissionsmessungen und Feldemissionsmessungen Änderungen der Austrittsarbeit durch Edelgasdeckschichten bis zu einem eV gemessen.<sup>22</sup> In Ergänzung dazu ist nach unseren Messungen für alle vier Edelgase die Änderung der Austrittsarbeit bei den verwendeten Goldunterlagen kleiner als 0.2 eV.

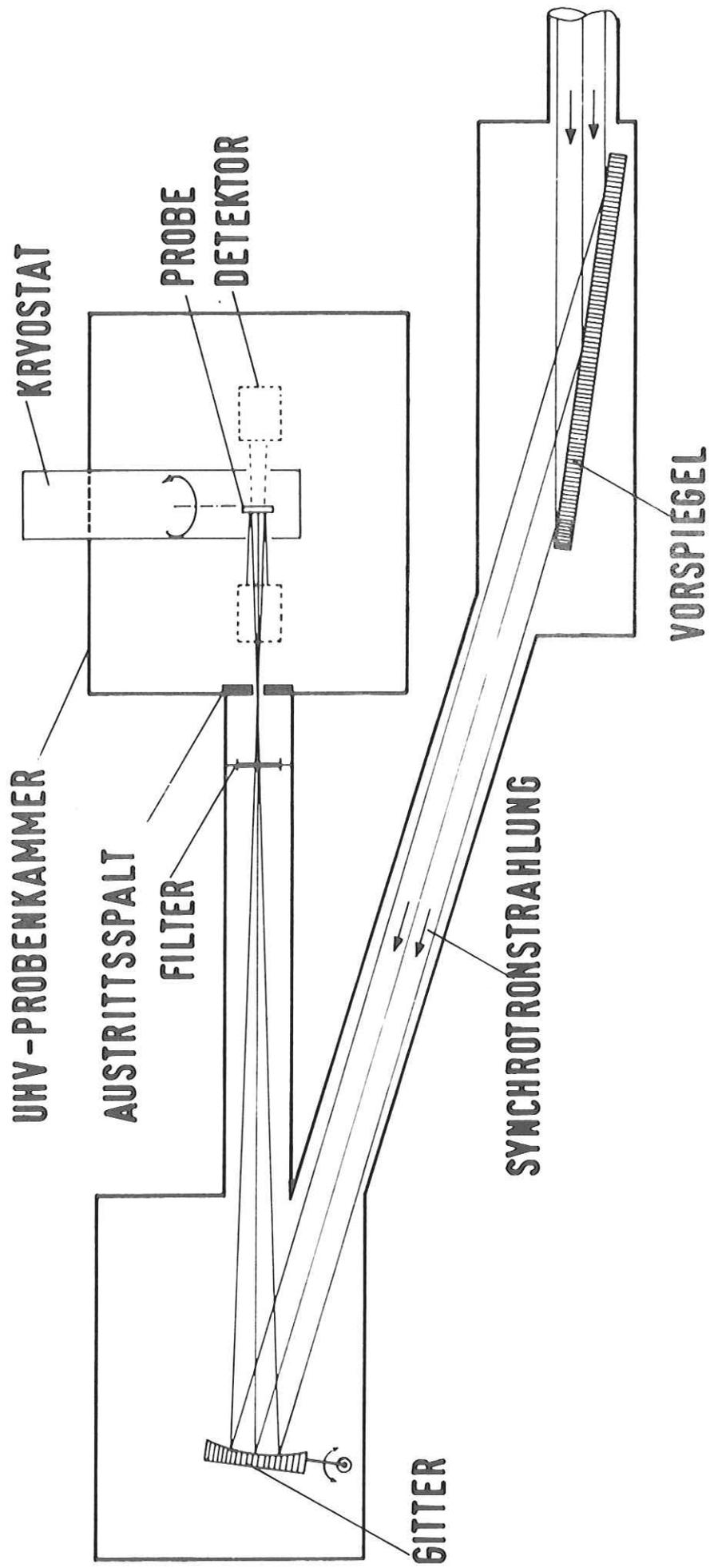


Abb. 3 Lichtquelle, Vorspiegel, Monochromator und Probenkammer, Schnitt senkrecht zur Synchrotronebene

### 3. Meßanordnung

Die wesentlichen Komponenten der Meßanordnung sind Lichtquelle, Monochromator<sup>23</sup> und eine neuentwickelte Probenkammer mit einem Kryostaten und einem Energieanalysator. Die Apparatur wurde speziell für Photoemissionsmessungen an festen Edelgasen im Bereich von 5 eV bis 30 eV ausgelegt, aber auch mit Erfolg zur Bestimmung optischer Eigenschaften von Einkristallen<sup>5</sup> und festen Gasen<sup>24</sup> sowie für Gasabsorptionsmessungen<sup>25</sup> eingesetzt.

#### 3.1 Lichtquelle und Monochromator

Als Lichtquelle diente uns das kontinuierliche Spektrum der Synchrotronstrahlung am Deutschen Elektronen-Synchrotron.<sup>26</sup> Einen Überblick über die Anordnung von Lichtquelle, Monochromator und Probenkammer vermittelt Abb. 3. Die Synchrotronstrahlung wird tangential vom Synchrotron abgestrahlt und durch ein 40 m langes Vakuumrohr geleitet. Von einem goldbedampften Planspiegel wird sie unter streifendem Einfall aus der Ebene des Synchrotrons gespiegelt und fällt auf das Gitter eines Monochromators in modifizierter Wadsworthmontierung mit vertikaler Dispersionsebene. Die Strahlung tritt dann waagrecht durch den Austrittsspalt des Monochromators aus und fällt auf die Probe. Durch den großen Abstand läßt sich, bei einem Druck von  $10^{-6}$  Torr im Synchrotron, im Monochromator ein Druck von  $10^{-8}$  Torr erreichen. Der Austrittsspalt ist als Druckstufe ausgebildet, so daß in der Probenkammer der Druck ohne die Verwendung von Fenstern unter  $10^{-10}$  Torr gesenkt werden kann.

Der Spektralbereich von 2500 Å bis 300 Å wird durch 2 auswechselbare Gitter mit Blaze-Wellenlängen von 1200 Å bzw. 600 Å überdeckt. Die typische Auflösung beträgt für ein Gitter mit 1200 Linien pro Millimeter 1,5 Å bis 2 Å. Die spektrale Verteilung der auf die Probe einfallenden Intensität wird im wesentlichen durch die Eigenschaften des Gitters bestimmt. Zur Unterdrückung von Licht zweiter Ordnung konnte ein LiF-Filter in den Strahlengang zwischen Gitter und Austrittsspalt gebracht werden.

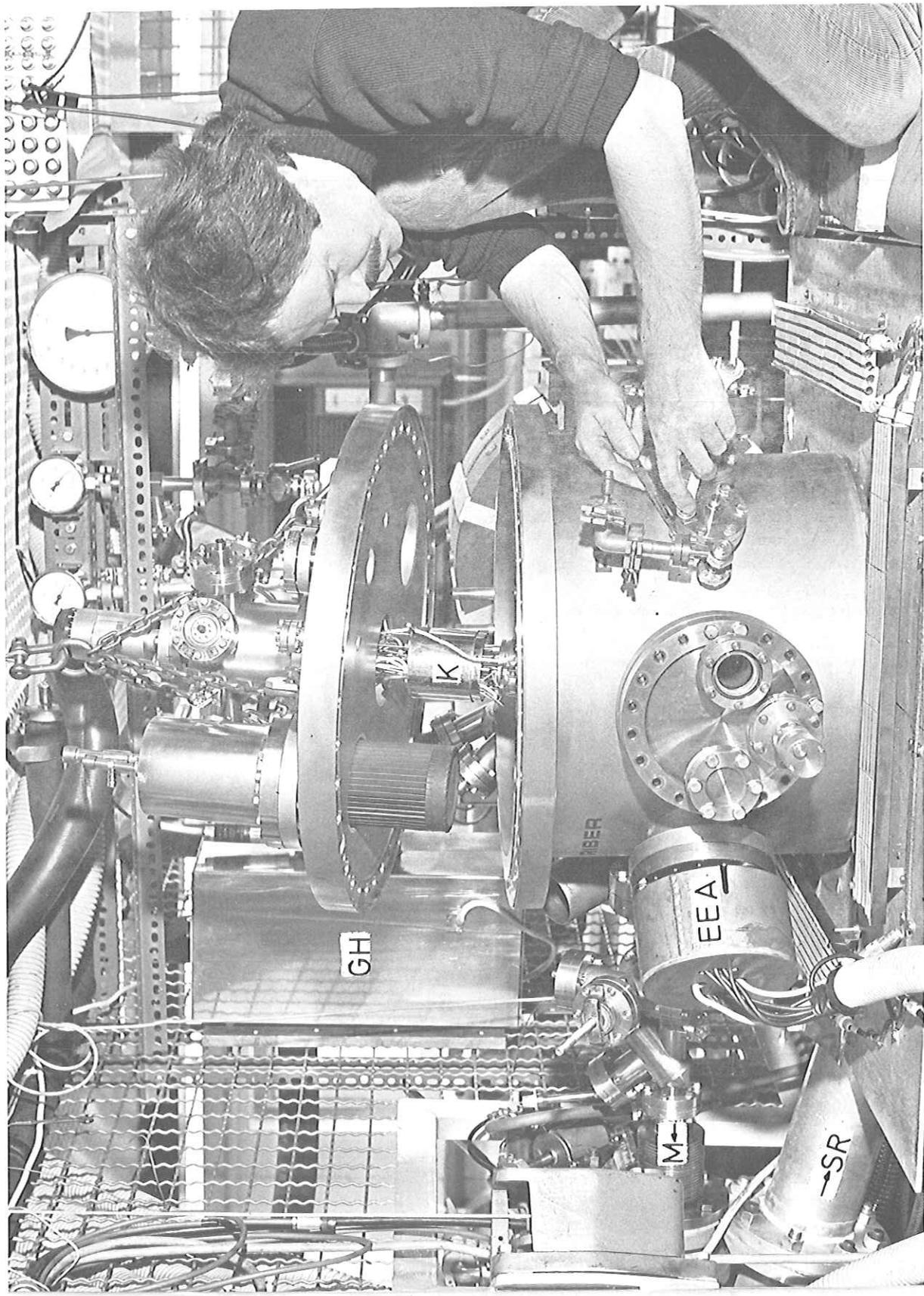


Abb. 4 Blick auf die Probenkammer bei angehobenem Deckel. K = Kryostat, EEA = Elektronenenergieanalysator, GH = Gaseinlaßsystem, M = zum Monochromator, SR zum Synchrotron

Für die Bestimmung der absoluten Photoelektronenausbeute ist die Zahl der Photonen notwendig. Mit einer Doppelionisationskammer nach Samson<sup>27</sup> wurde der Photonenfluß am Ort der Probe gemessen. Er betrug bei einem Strahlstrom von 30 mA im Synchrotron etwa  $3 \times 10^9$  Photonen pro  $\text{\AA}$  und Sekunde bei einer Wellenlänge von 600  $\text{\AA}$ .<sup>28</sup>

In die Ventile im Strahlengang sind Fenster eingebaut. Dadurch können die Experimente mit dem sichtbaren Teil der Synchrotronstrahlung im belüfteten Zustand justiert werden.

### 3.2 Experimentierkammer

Zur Durchführung der Experimente mußte eine Ultrahochvakuum-Probenkammer, ein Kryostat für Temperaturen von 4° K bis 300° K und ein Gaseinlaßsystem in UHV-Ausführung zur Präparation hochreiner Proben entwickelt und aufgebaut werden. Gleichzeitig sollte die Reflektivität und die Schichtdicke bestimmt werden. Die eigentlichen Energieverteilungsmessungen der Photoelektronen wurden mit einem Elektronenenergieanalysator und digitaler Nachweiselektronik, die Messungen der Ausbeutespektren mit einem hochempfindlichen Gleichstrommeßgerät durchgeführt. Für die einzelnen Komponenten wurden soweit möglich Standardgeräte den Bedingungen angepaßt.

#### 3.2.1 Probenkammer

Die Abmessungen der Probenkammer waren durch die Größe der Einbauten festgelegt. Auf einer stabilen Bühne wurden Monochromator und Probenkammer zueinander und zum Strahl justierbar aufgebaut. Die zylindrische Kammer mit 45 cm Durchmesser und einer Höhe von 45 cm wird durch einen integrierten Pumpstand, bestehend aus einer edelgasstabilen Ionenpumpe mit einer Leistung von 400 l/s und einer Kaltwand für flüssigen Stickstoff mit einem Titansublimator und einer Saugleistung von 10.000 l/s evakuiert. Als "Vorpumpe" bis  $10^{-7}$  Torr wird eine Turbomolekular-

pumpe verwendet, die auch den großen Gasanfall beim Abheizen der aufgefrorenen Edelgasschichten bewältigt.

Der Enddruck des Systems (Sonderanfertigung der Firma Riber) liegt unter  $5 \times 10^{-11}$  Torr und wird bei 12-stündigem Ausheizen auf  $200^{\circ}$  C innerhalb von 24 Stunden erreicht. Wichtig ist, daß nach Abdampfen der Edelgasschicht (dabei steigt der Druck auf  $\approx 10^{-2}$  Torr an) der Druck innerhalb einer Stunde wieder auf  $2 \times 10^{-10}$  Torr sinkt. Das ermöglicht, während eines Meßzyklus mehrere Proben zu untersuchen.

Blenden halten Ionen und Elektronen aus der Ionenpumpe von der Kammer fern. Das Magnetfeld der Pumpenmagnete am Ort der Probe ist kleiner als das Erdfeld und kann für die Energieverteilungsmessungen abgeschirmt werden. Eine Kryopumpe erlaubt bei abgeschalteten übrigen Pumpen ein Vakuum von  $10^{-10}$  Torr aufrechtzuerhalten. Auch nach Einbau aller Komponenten wird ein Druck unter  $10^{-10}$  Torr erreicht.

### 3.2.2 Kryostat

Es wurde ein modifizierter kommerzieller Heliumverdampferkryostat der Firma Leybold verwendet. Durch Regeln des Heliumdurchflusses und einer Heizung am Kühlblock läßt sich jede Temperatur zwischen 4 K und 300 K einstellen. Diese Sonderanfertigung ist bis  $300^{\circ}$  C ausheizbar. Der gekühlte Probenträger kann um  $120^{\circ}$  gedreht und um  $10^{\circ}$  gekippt werden. Die Probe kann dadurch zum Strahl justiert und für Reflexionsmessungen und Energieanalyse in verschiedene Positionen gedreht werden. Zur Messung der absoluten Reflektivität wird die Probe aus dem Strahl geschwenkt und dafür der Multiplier für Reflexionsmessungen in den Strahl gedreht (vergl. Abb. 6).

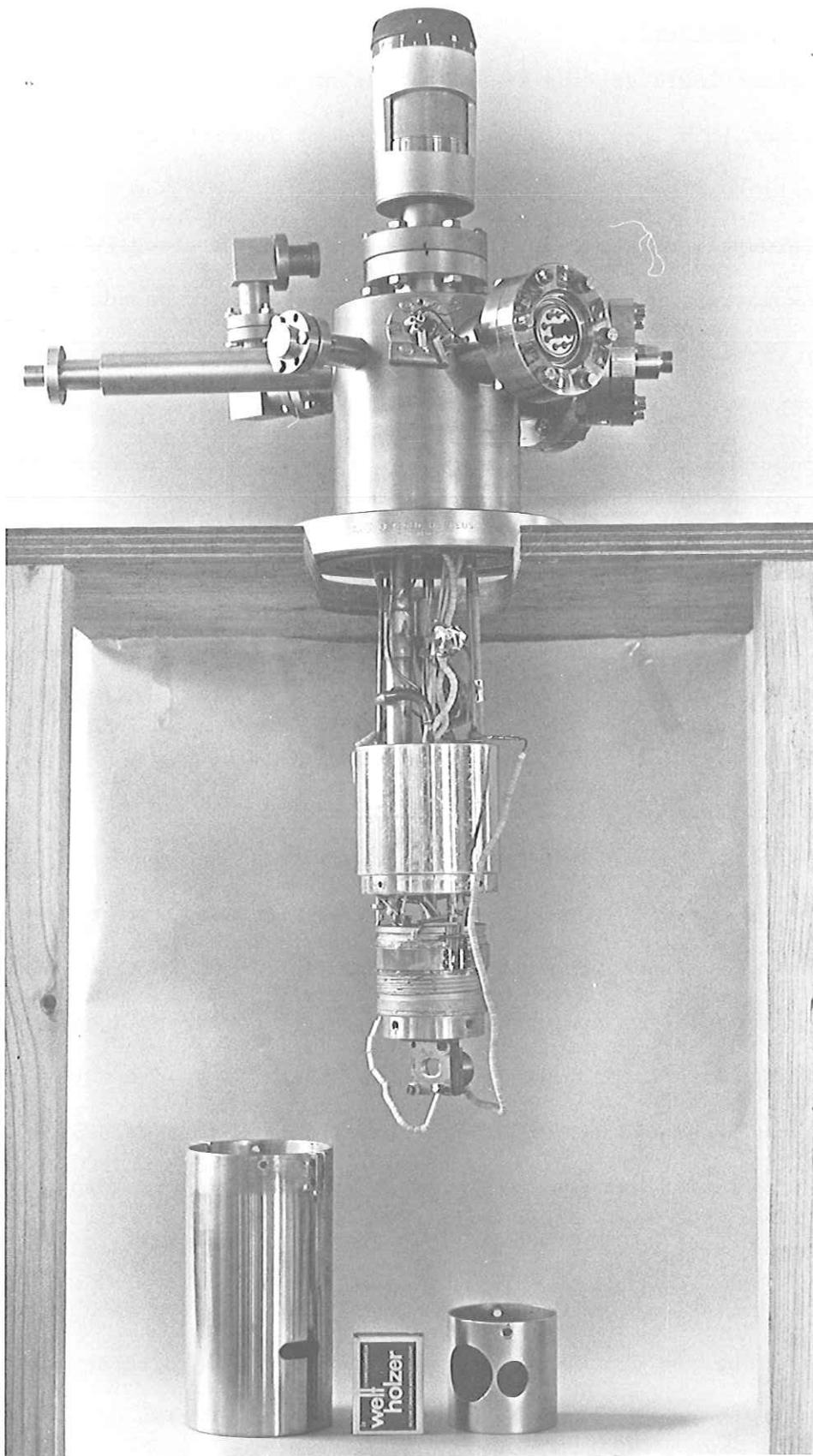


Abb. 5 Seitenansicht des He-Kryostaten bei abgenommenem inneren und äußeren Kühlschild (unten)

### 3.2.3 Gaseinlaßsystem

Die hochreinen Edelgase sind in Stahlflaschen abgefüllt und werden im Gaseinlaßsystem auf 1000 Torr entspannt und von dort dosiert auf die gekühlte Unterlage aufgefroren. Als Vorratsgefäß dient eine in gefülltem Zustand abgeschaltete Ionengetterpumpe, die, um einen raschen Gaswechsel zu ermöglichen, durch eine Turbomolekularpumpe "vorgepumpt" wird. Innerhalb einer Stunde ist ein Druck von  $10^{-8}$  Torr erreichbar. Über ein Dosierventil werden die Edelgase in einem dünnen VA-Stahlröhrchen bis dicht vor den gekühlten Probenhalter geführt. Das Dosierventil erlaubt als Zunahme der Schichtdicke Werte von 5 Å/s bis 500 Å/s einzustellen. Für Mischungen wird das Vorratsgefäß nacheinander aus 2 Gasflaschen gefüllt, bis das Verhältnis der Partialdrucke dem gewünschten Mischungsverhältnis entspricht.

Abbildung 6 und 7 geben einen Überblick über die Experimentierkammer.

### 3.2.4 Messung von Reflektivität und Schichtdicke

Die Reflektivität diente einmal zur Bestimmung der Schichtdicke. Zum anderen ist ihre Kenntnis notwendig, um die für Photoemissionsmessungen maßgebliche Intensität des in die Probe eindringenden Lichts zu berücksichtigen. Bei den hohen Reflektivitäten im Exzitonbereich werden die Photoemissionsmessungen bezüglich des reflektierten Anteils korrigiert. Ferner kann die Güte der Schichten und der Oberflächen über die Reflektivität kontrolliert werden. Wichtig ist dazu, daß Reflexion und Photoemission an ein und derselben Probe bestimmt werden können.

Die Reflektivität wurde dazu unter  $70^\circ$  zur Oberflächennormalen gemessen. Dann wurde die Probe aus dem Strahl gedreht, der von außen drehbare Detektor in den direkten Strahl geschwenkt und das Spektrum des einfallenden Lichts bestimmt. Auf diese Weise konnte die spektrale Abhängigkeit und der absolute Wert der Reflektivität ermittelt werden.

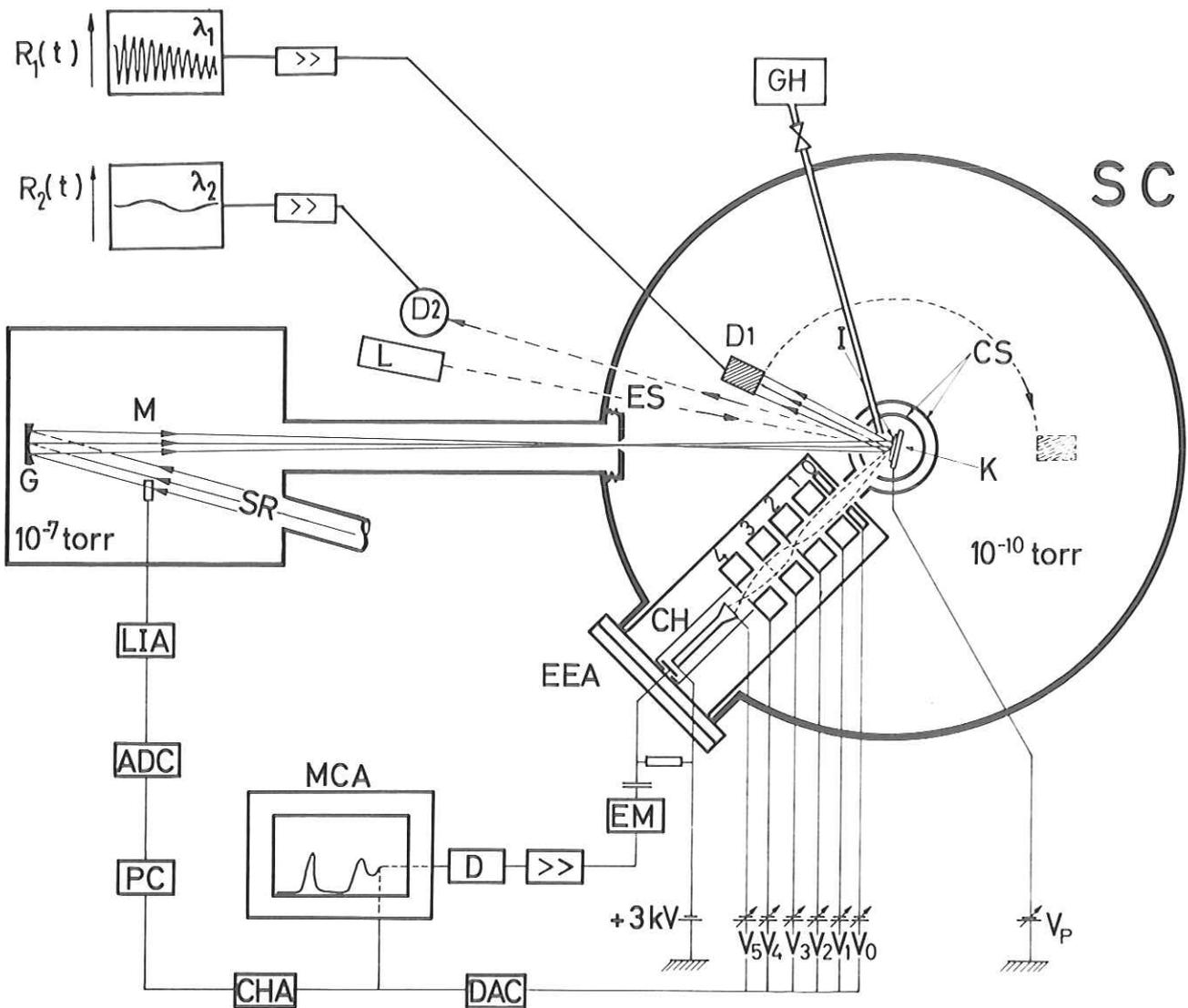


Abb. 6 Schema der Meßanordnung: Synchrotronlicht (SR) kommt vom Monochromator (M) mit dem Konkavgitter (G) über den Austrittsspalt (ES) in die Experimentierkammer (SC). Zur Kammer gehören ein Kryostat (K) mit zwei Kühlschilden CS und dem isolierten Substrat (I) sowie ein offener Photomultiplier D1, ein Gaseinlaßsystem (GH) und ein Photoelektronenenergieanalysator EEA mit einem Channeltron (CH). Energieanalyse:  $V_0$  bis  $V_5$  Linsenspannungen;  $V_p$  Probenvorspannung, EM Emitterfolger, D Diskriminator, MCA Vielkanalanalysator, DAC Digitalanalogkonverter. Die Kanalvorschalung wird durch ein Referenzsignal über einen Lock-in-Verstärker (LIA), Analogdigitalkonverter (ADC) und vorwählbaren Zähler (PC) gesteuert. Die Reflektivität als Funktion der Wellenlänge wird durch D1 gemessen. Die Schichtdicke wird durch simultanen Vergleich der Reflektivität  $R_1(t)$  bei  $\lambda_1$  (VUV) und  $R_2(t)$  bei  $\lambda_2$  (Wellenlänge des Lasers L über Detektor D<sub>2</sub>) während der Aufdampfzeit  $t$  bestimmt.

Als Detektoren wurden offene 20-stufige elektrostatische Photomultiplier der Firma Johnston Inc. verwendet. Sie sind bis 300° C ausheizbar, haben eine große Verstärkung, eine große Kathode und kein die Energieanalyse der Elektronen störendes Magnetfeld.

Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde folgendes Verfahren benutzt. Beleuchtet man Edelgase im transparenten Bereich vor dem Einsatz der Absorption, so interferieren die an der Oberfläche und an der Unterlage reflektierten Wellenfronten. Die Phase hängt von der Schichtdicke ab. Der Abstand zweier Extrema der Reflektivität beträgt  $\lambda/4n$ , wobei  $\lambda$  die Wellenlänge und  $n$  der Brechungsindex der Deckschicht sind. Während des Auffrierens wird die Reflektivität in Abhängigkeit von der Zeit gemessen und aus der Anzahl der Oszillationen die Schichtdicke errechnet. Die verwendete Wellenlänge war aus Intensitätsgründen kleiner als 2000 Å. Da der Brechungsindex nur im sichtbaren Bereich genügend genau bekannt ist, wurde zur Eichung die gleiche Messung simultan mit einem Laser als Lichtquelle und einer Photodiode als Detektor durchgeführt.<sup>29</sup>

### 3.3 Photoemissionsmessungen

Bei der Energieanalyse werden die Elektronen nach ihrer Energie getrennt und nur ein Raumwinkel entsprechend einer Akzeptanz von 1° genutzt. Dadurch wird das Signal klein und es mußte eine Zählordnung verwendet werden. Für die Ausbeutemessungen reichte die Intensität für analoge Strommessungen aus.

Bei beiden Experimenten diente ein mit Gold bedampftes Quarzplättchen als Unterlage. Der Quarz isoliert elektrisch das Goldsubstrat vom Probenhalter, ohne die Kühlung zu beeinträchtigen.

#### 3.3.1 Messung der Photoausbeute

Vor der Probenoberfläche wurde ein feinmaschiges Kupfernetz mit einer optischen Transmission von 75 % isoliert montiert. An dieses Netz wurde eine positive Zugspannung von 1 kV gelegt und die Elektronen mit einem ebenen Feld von 2 kV/cm

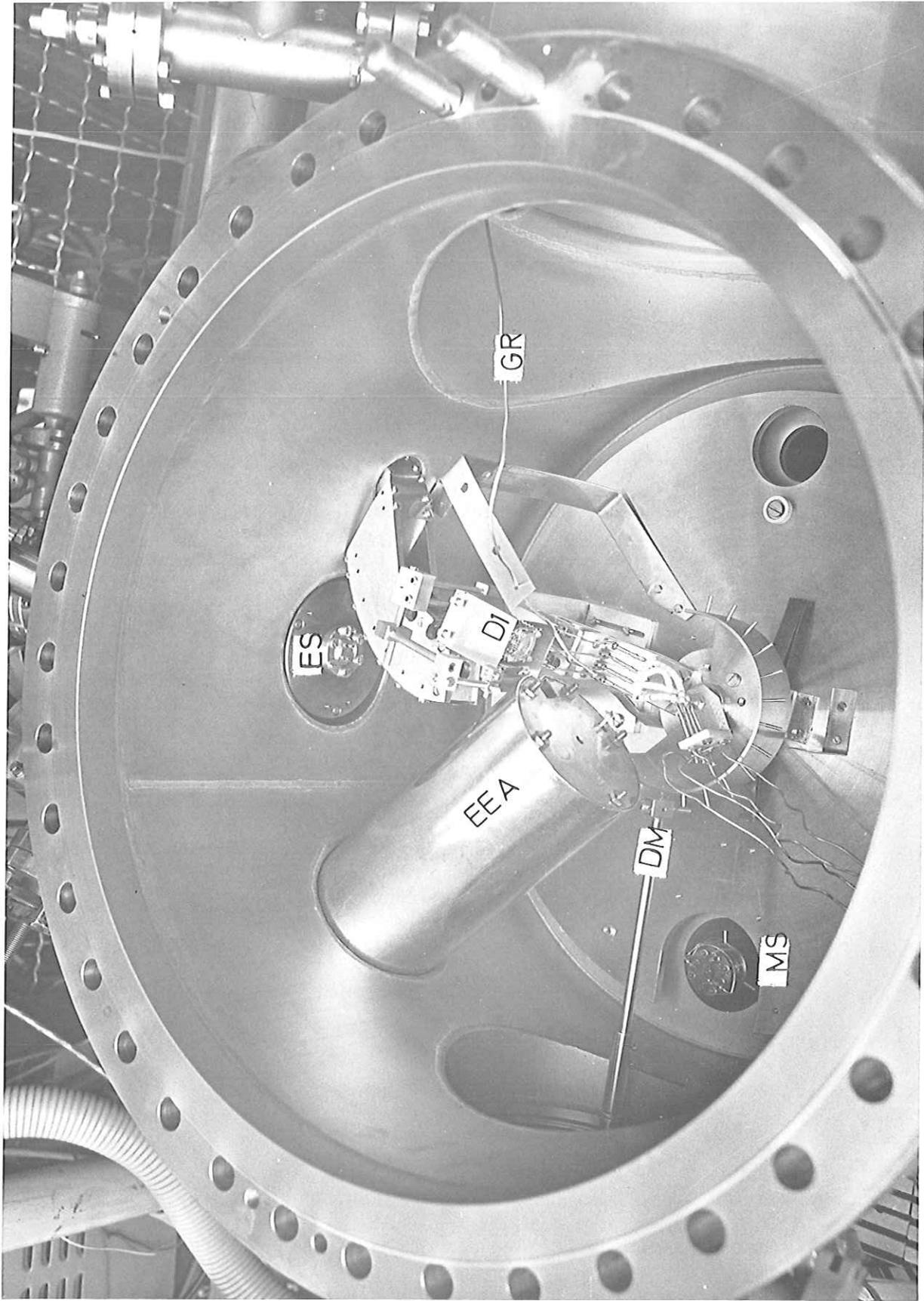


Abb. 7 Blick von oben in die Experimentierkammer.

ES Austrittsspalt des Monochromators, EEA Elektronenenergieanalysator, D1 Multiplier für Reflexionsmessungen, DM Drehvorrichtung für D1, GR Gaseinlaßröhrchen, MS Massenspektrometer

abgesaugt. Der zur isolierten Goldunterlage nachfließende Strom wurde über einen Vorwiderstand von  $10^{10} \Omega$  in Abhängigkeit von der eingestrahnten Wellenlänge mit einem empfindlichen Elektrometerverstärker gemessen. Die Ströme lagen im Bereich von  $10^{-10}$  bis  $10^{-14}$  A. Die Zugspannung war nötig, um trotz Aufladung der Probe die Elektronen abzuführen. Bei Schichtdicken größer als  $1000 \text{ \AA}$  ergaben diese Aufladungen Instabilitäten im Meßsignal.

### 3.3.2 Energieanalyse

#### 3.3.2.1 Energieanalysator

Im verwendeten Energieanalysator der Firma Aris wird eine Gegenfeldanordnung als Hochpaß mit einer Serie von elektrostatischen Linsen als Tiefpaß kombiniert. Er wurde von D.E. Golden und A. Zecca<sup>30</sup> entwickelt. Das Prinzip kann der Abb. 6 entnommen werden. Elektronen werden mit einer bestimmten kinetischen Energie von der Probe ausgelöst und ein Teil gelangt durch die Linse 0 in den Analysator. 0 dient zur Anpassung der Randfelder und liegt auf Erdpotential. Linse 1 besteht aus 4 isolierten Segmenten. Durch geeignete Potentialverhältnisse läßt sich der Elektronenstrahl parallel zur Analysatorachse führen. Linse 2 formt den Strahl so, daß die Elektronenbahnen senkrecht zum Retardierungsnetz 3 verlaufen. Das Netz der Linse 3 stellt damit eine ideale Gegenfeldanordnung dar. Elektronen mit Energien kleiner als das Linsenpotential werden zurückgehalten, die übrigen gelangen zu Linse 4. Sie fokussiert Elektronen mit sehr geringer Überschußenergie auf die Lochblende vor der Channeltronkathode. Für Elektronen mit größerer Energie ist die Fokussierungsbedingung nicht erfüllt, sie werden ausgeblendet. Linse 5 beschleunigt die Elektronen in das Channeltron, dessen Pulse gezählt werden.

Die Kombination von Linse 2, 3 und 4 ergibt einen Bandpaß, dessen Halbwertsbreite nach unseren Messungen kleiner als 0,2 eV ist. Sein Profil ist asymmetrisch und Testspektren mit monochromatischen Elektronen zeigen ein Auflösungsver-

mögen des Gegenfeldes von 25 meV (Abb. 8). Dabei dienten die Linsen 2 und 4 nur noch zur Reduzierung des Untergrundes und das Gegenfeldspektrum wird durch Modulation des Potentials der Linse 3 elektronisch differenziert.

Die Breite der Strukturen in unseren Festkörperspektren war immer größer als die Breite des Bandpasses, so daß dessen Auflösung genügte.

Zur Messung der Energieverteilungskurven wurden die Spannungen der einzelnen Linsen untereinander festgehalten und die gemeinsame Basisspannung relativ zum Potential  $V_p$  der Probe geändert. Das Potential der Linse 3 entspricht der Summe aus  $V_p$  und  $V_A$  in Abb. 2. Es ist also bis auf einen bekannten konstanten Term gleich der kinetischen Energie der Elektronen.

Der Analysator ist durch Mu-Metall abgeschirmt. Um das äußere Kühlschild des Kryostaten wurde ebenfalls ein Mu-Metallmantel gelegt um den Einfluß von Magnetfeldern auf die Bahn der Elektronen zwischen Probe und Analysator zu verringern. Durch die negative Probenspannung werden die Elektronen vorbeschleunigt, um Störungen durch elektrische und magnetische Streufelder klein zu halten. Die Spektren bleiben für Proben Spannungen von -2 V bis -20 V gleich. In der Regel betrug die Proben Spannung -5 V.

Die Vorteile dieser Anordnung sind:

1. Hohe Auflösung bei einer großen Transmission des Analysators bis zu 30 %. Typische Zählraten in den Maxima der Edeltasspektren sind 3000 Pulse/s bei nur einigen Pulsen pro Sekunde Dunkelzählrate.
2. Auf Grund der hohen Nachweisempfindlichkeit des Analysators kann der Analysatoreingang 6 cm von der Probe entfernt sein. Dadurch ist Platz für die Kühlschilde.
3. Die Richtung des Elektronenbündels kann durch Linse 1 korrigiert werden, deshalb ist die Justierung des Lichtflecks unkritisch.
4. Die Größe des Lichtflecks von 5 mm Durchmesser hat keinen negativen Einfluß auf die Auflösung.

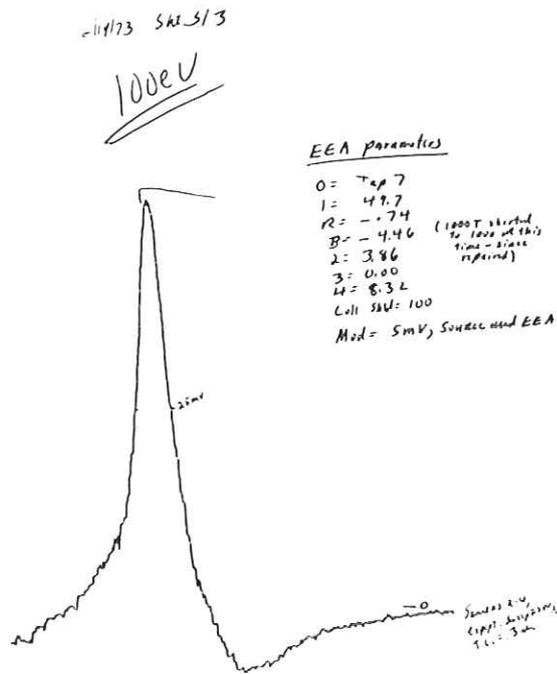


Abb. 8: Auflösungstest der Firma ARIS für unseren Energieanalysator. Die gemessene Halbwertsbreite beträgt 25 meV für Elektronen mit einer Energie von 100 eV.

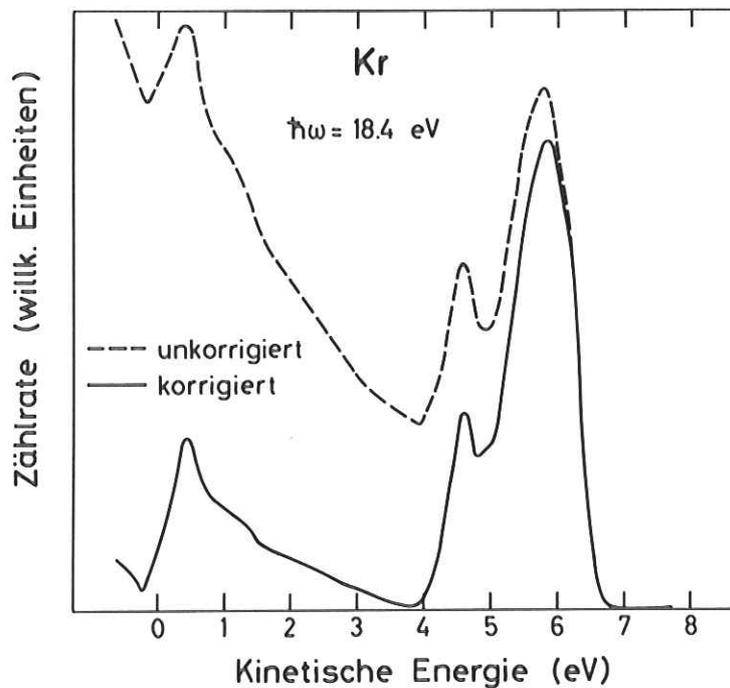


Abb. 9 Vergleich eines bezüglich der Analysatorfunktion korrigierten Energieverteilungsspektrums (durchgezogen) mit einem gemessenen Spektrum (gestrichelt) für Krypton bei einer Photonenenergie von 18,4 eV

5. Unempfindlich gegen Restmagnetfelder.
6. Das Potential zwischen Analysatoreingang und Probe bleibt während der Energieanalyse konstant. Dadurch wurden Störungen durch sich ändernde Feldverteilungen ausgeschaltet.
7. Die Elektronen werden senkrecht zur Oberfläche mit einer Akzeptanz von  $1^\circ$  abgenommen. Der Einfluß der Austrittsfunktion wird dadurch problemlos. Es besteht die Möglichkeit, Winkelverteilung von Photoelektronen zu messen.

Ein Nachteil besteht darin, daß die hochenergetischen Elektronen nur ausgeblendet werden. Schnelle Elektronen nahe der Analysatorachse gelangen ebenfalls zum Channeltron und ihr Anteil muß subtrahiert werden. Die korrigierten Spektren  $\bar{N}(E)$  ergeben sich aus den gemessenen  $N(E)$  durch

$$\bar{N}(E) = N(E) - \alpha \int_E^{E_{\max}} N(E') dE' \quad (3.1)$$

wobei  $E_{\max}$  der größten gemessenen kinetischen Energie entspricht. Der Parameter  $\alpha$  wurde empirisch zu  $\alpha = 0,2$  ermittelt. Abbildung 9 zeigt für ein typisches Spektrum den Vergleich von  $N(E)$  und  $\bar{N}(E)$ . Eine gute Kontrolle ist durch die Bedingung, daß  $\bar{N}(E)$  für Energien unterhalb des Vakuumniveaus 0 sein muß, gegeben.

#### 3.3.2.2 Nachweiselektronik

Kernstück der Nachweiselektronik ist ein Vielkanalanalysator mit 512 Adressen. Durch einen Digitalanalogwandler wird jede Adresse in eine Spannung umgesetzt. Diese wird über einen linearen Verstärker direkt als Basisspannung an die Analysatorlinsen gelegt. Jede Adresse des Vielkanalanalysators entspricht einer bestimmten Spannung an der Analysatorlinse 3 und damit einer bestimmten kinetischen Energie der Elektronen.

Wir könnten nun kontinuierlich mit der Zeit die Adressen durchlaufen und ein Energieverteilungsspektrum aufnehmen. Da das Synchrotron eine Zeitstruktur mit einer Frequenz von 50 Hz hat, müßten, um Verfälschungen zu vermeiden, die Adressen synchron durchlaufen werden. Zudem schwankt die Intensität des Synchro-

tronlichts durch instabile Betriebsbedingungen. Aus diesem Grund blenden wir einen Teil des Lichts aus und messen über diesen Referenzkanal die einfallende Photonenzahl. Erreicht diese den im vorwählbaren Zähler PS eingestellten Wert, so wird zur nächsten Adresse des Vielkanals weitergeschaltet. Dadurch ist gewährleistet, daß unabhängig von der Zeitstruktur für jede Adresse die gleiche Photonenzahl auf die Probe fällt. Um die Statistik zu verbessern, kann das gesamte Spektrum automatisch mehrmals durchfahren werden.

Die Channeltronpulse werden über Standardelektronik, wie Emitterfolger, Vorverstärker, Diskriminator und eine Torschaltung, dem Eingang des Vielkanalanalytors angepaßt. Die Torschaltung sperrt für 1  $\mu$ s nach Schaltvorgängen den Eingang, bis sich die Potentiale eingestellt haben. Weiter sperrt sie während der Zeit in der kein Synchrotronpuls kommt, um die Dunkelzählrate zu verringern. Ein weiterer vorwählbarer Zähler ermöglicht, daß nach einer bestimmten Zahl von Referenzpulsen die Signale in einer Adresse entweder subtrahiert oder addiert werden, wobei im gleichen Takt die Spannung an der Linse 3 moduliert wird. Dadurch läßt sich ein Energieverteilungsspektrum elektronisch differenzieren.

Die Spektren werden im Vielkanalanalysator gespeichert und auf seinem Leuchtschirm gezeigt. Sie können auf einem X-Y-Schreiber ausgegeben werden.

#### 3.4 Aufladungen der Probe

Beim Photoemissionsprozeß werden Elektronen aus der Probe ausgelöst. In Isolatoren werden die zurückbleibenden positiven Ladungen wegen der geringen Leitfähigkeit nur teilweise durch Elektronen von der Unterlage neutralisiert. Die Schicht lädt sich positiv auf. Das Potential des Ortes, an dem die Elektronen angeregt werden, ist verschieden von dem der leitenden Unterlage und die im Analysator gemessene kinetische Energie nimmt ab. Die Aufladung steigt natürlich mit der Schichtdicke des Isolators, seinem spezifischen elektrischen Widerstand und dem Elektronenfluß.

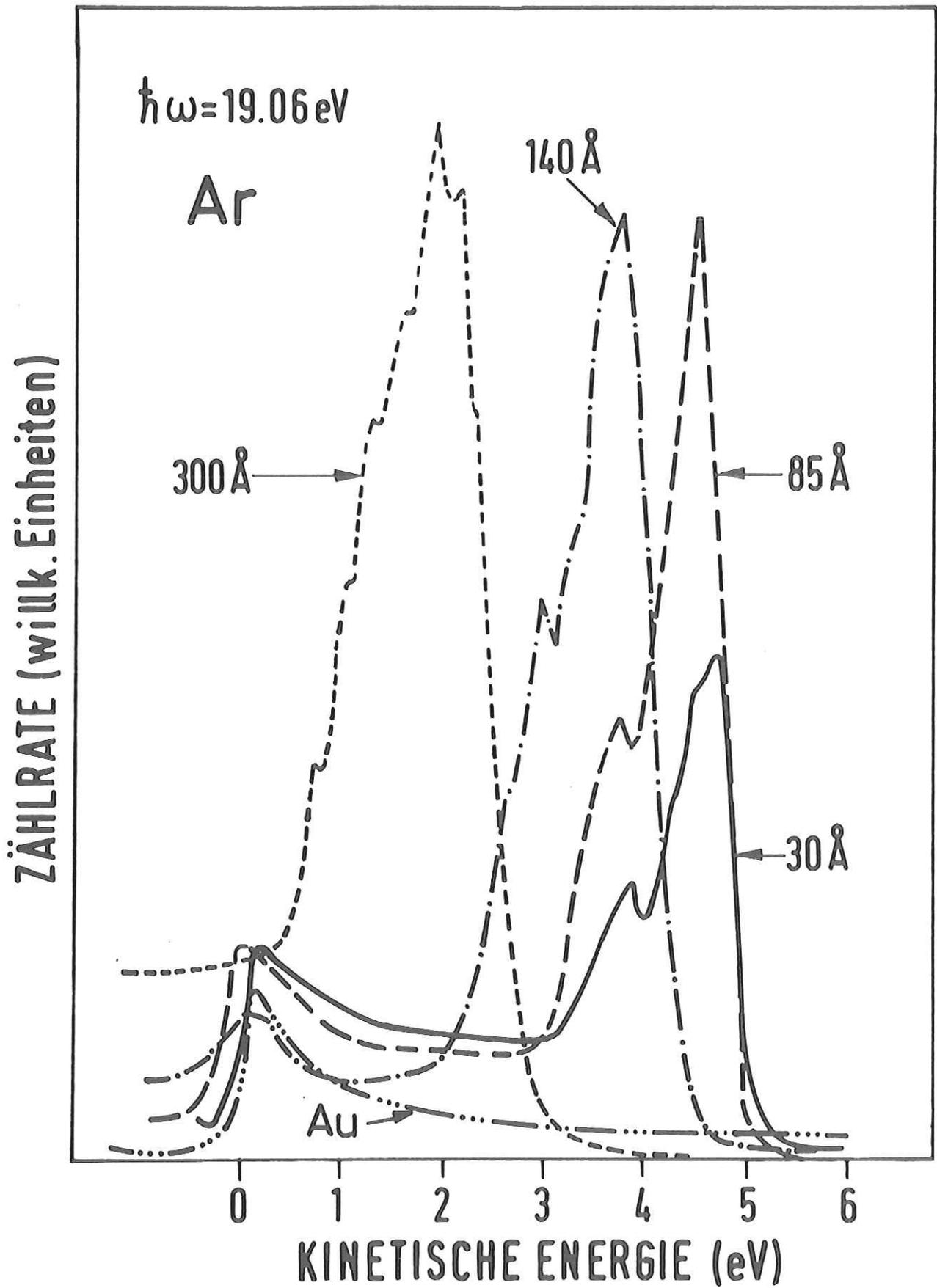


Abb. 10 Energieverteilungsspektrum von Argon für Schichtdicken von 30 Å, 85 Å, 140 Å und 300 Å bei einer Photonenenergie von 19,06 eV

Abbildung 10 zeigt ein Beispiel für Aufladung an Argonschichten verschiedener Dicke, die bei einer Photonenenergie von 19 eV mit mehreren  $10^8$  Photonen pro Sekunde über einige Minuten bestrahlt wurden. Die Spektren sind über der kinetischen Energie der Elektronen aufgetragen. Die Gesamtzahl der Elektronen nimmt entsprechend der Fläche unter den Kurven mit der Schichtdicke wegen der erhöhten Absorption in der Argonschicht zu.

Die Aufladung bewirkt zweierlei: Zum einen wird der Schwerpunkt der Kurve zu kleinerer Energie verlagert. Die Aufladung beträgt bei der 300 Å dicken Schicht bereits 2 V, das entspricht einer Feldstärke von  $10^6$  V/cm. Gleichzeitig verbreitert sich die Energieverteilung. Die Aufladung geht vom höchsten Wert an der Oberfläche auf den Wert 0 an der Unterlage zurück. Zwar kann dieser Beitrag rechnerisch berücksichtigt werden<sup>68</sup>, doch bringt diese Korrektur eine zusätzliche Unsicherheit mit sich.

In der Literatur<sup>31</sup> werden einige Gegenmaßnahmen, wie das Aufbringen von leitenden Deckschichten oder die Zufuhr von Elektronen zur Neutralisation der positiven Ladungen, vorgeschlagen, um Aufladungen zu vermeiden.

Wir haben uns zur Verwendung dünner Schichten entschlossen, da unkontrollierbare Störungen dabei nicht zu erwarten sind. Wichtig ist, daß die Schicht dick genug für ausreichende Absorption ist, damit die Photoemission charakteristisch für die Deckschicht ist. Andererseits muß sie dünn genug sein, um die Aufladungen zu begrenzen. Die Schichtdicken von 30 Å und 85 Å der Abb. 10 zeigen, daß diese Bedingungen zu erfüllen sind. Das Goldspektrum erstreckt sich über etwa 5 V kinetische Energie bei einer Ausbeute von 5 %, das Argonspektrum über 3 V bei einer Ausbeute von 50 % pro absorbiertem Photon. Die Eindringtiefe der Photonen in Argon beträgt  $\sim 100$  Å. Die Zählrate der 300 Å Schicht ist tatsächlich den erwarteten Faktor 20 höher als die von Gold. Bei der 30 Å Schicht wird etwa ein Drittel der Photonen im Argon absorbiert. Wir erwarten einen Faktor 7 höhere Zählrate als von Gold. Da Gold sein Maximum bei der kinetischen Energie 0 hat, ist das Verhältnis noch günstiger.

Bei den anderen Edelgasen sind die Verhältnisse vergleichbar, d.h. die Aufladungen können durch Messung an dünnen Schichten umgangen werden. Alle in der Arbeit gezeigten Energieverteilungsmessungen, bei denen nicht speziell die Schichtdickenabhängigkeit behandelt wird, wurden an Schichten, die dünner als  $100 \text{ \AA}$  waren, durchgeführt. Wir vergewisserten uns, daß bei den gezeigten Spektren die Aufladungen kleiner als  $0,2 \text{ eV}$  waren.

### 3.5 Durchführung der Experimente

Die Reinheit der Proben von L'Air Liquide und Matheson research grade war  $\geq 99,9997 \%$  bzw.  $\geq 99,9999 \%$  für Ar,  $\geq 99,997 \%$  bzw.  $\geq 99,995 \%$  für Krypton und  $99,997 \%$  für Xe. Die Proben wurden mit Aufdampfgeschwindigkeiten von  $2\text{-}25 \text{ \AA/s}$  aufgefroren. Unter unseren Bedingungen bilden sich polykristalline Schichten.<sup>32</sup> Zur Bestimmung der Schichtdicke wurden die Oszillationen der Reflektivität im transparenten Bereich gemessen. Für Energieverteilungsmessungen wurde die Probe anschließend senkrecht zur Analysatorachse gedreht und die Energieverteilung für verschiedene Photonenenergien aufgenommen. Dabei wurde die Probe möglichst kurz beleuchtet. Anschließend wurde der Kryostat wieder in Reflexionsstellung geschwenkt und die spektrale Abhängigkeit der Reflektivität bestimmt.

Bei Ausbeutemessungen wurden Reflektivität und Ausbeute simultan gemessen. Für die Photoemissionsexperimente wurde die spektrale Intensitätsverteilung des auf die Probe auffallenden Lichtes durch einen mit Natriumsalicylat präparierten Photomultiplier gemessen. Für diese Substanz kann im Bereich von  $300 \text{ \AA}$  bis  $2000 \text{ \AA}$  eine konstante Quantenausbeute angenommen werden.<sup>28,33</sup>

Die absolute Zahl der Photonen wurde mit der Doppelionisationskammer oder über die damit geeichte Ausbeute der Goldunterlage bestimmt.

Zur Auswertung wurde die von U. Nielsen aufgebaute Datenverarbeitungsanlage<sup>34</sup> benutzt.

#### 4. Diskussion der Photoelektronenausbeutemessungen von reinen Edelgasen

Ausbeutemessungen geben einen Überblick über die zur Photoemission beitragenden Prozesse. Parameter sind die Photonenenergie und die Schichtdicke. Aus Ausbeutemessungen lassen sich das Vakuumniveau der Probe und Austrittstiefen der Elektronen bestimmen, sowie der Einfluß der Exzitonen auf die Photoemission untersuchen. Die bei den Ausbeutemessungen gewonnenen Erfahrungen dienen zur Vorbereitung der Energieverteilungsmessungen.

Abbildung 11 zeigt unsere Ausbeutemessungen an den festen Edelgasen Ne, Ar, Kr und Xe im Photonenenergiebereich von 8 eV bis 30 eV. Die Schichtdicken reichten aus, um nach dem Einsatz der Interbandübergänge alle Photonen in der Edelgas-schicht zu absorbieren. Die Spektren stimmen gut mit einer früheren Messung<sup>7</sup> an Xe und Kr, die wegen der Verwendung von LiF-Fenstern nur bis 11,8 eV durchgeführt werden konnte, überein. Speziell der Anstieg bei Xe (Punkte in Abb. 11) und die Struktur im Exzitonenbereich bei Kr entsprechen sich sowohl in ihrer energetischen Lage und in den relativen Intensitäten. Der Anstieg bei  $E_{Th}$  konnte für Kr in Ref. 7 bereits nicht mehr gemessen werden.

Die Diskussion der Ausbeutespektren wird in der Reihenfolge steigender Photonenenergien geführt.

##### a) Transparenter Bereich

Im transparenten Bereich vor dem ersten Exziton (siehe Abb. 1) bleibt nach dem Auffrieren der Edelgase eine geringe Photoausbeute in der Größenordnung der Ausbeute der reinen Goldunterlage. Elektronen werden aus der Unterlage ausgelöst und wandern durch die Edelgasdeckschicht. In Abschnitt 6.1 wurden aus der Abhängigkeit der Ausbeute von der Schichtdicke Austrittstiefen für die Elektron-Gitter-Wechselwirkung bestimmt.

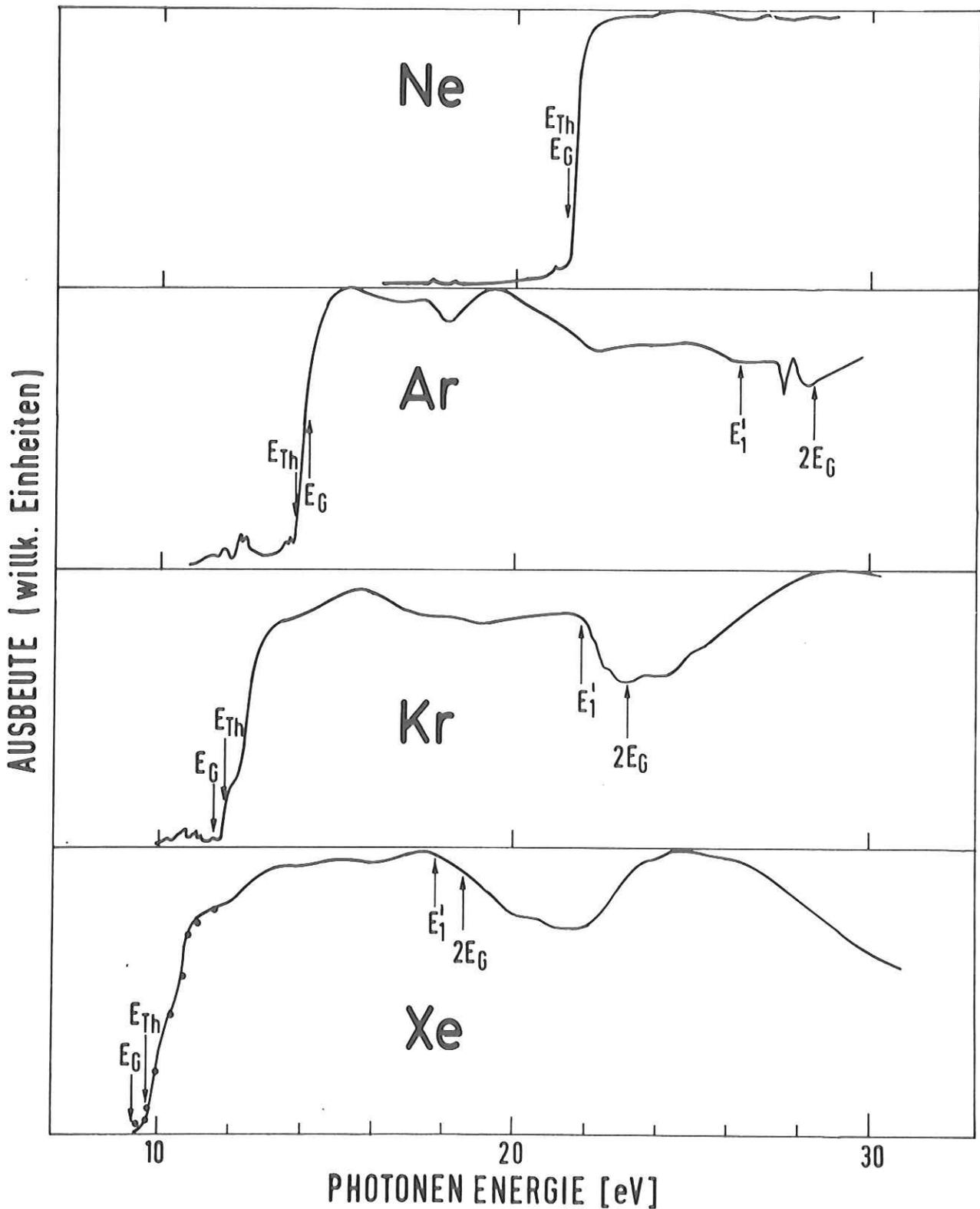


Abb. 11 Relative Photoelektronenausbeute von festem Ne, Ar, Kr und Xe pro einfallendem Photon. Die Pfeile markieren die Lage der Bandlücke  $E_G$  und  $2E_G$ , der Summe  $E_1'$  aus Bandlücke und Energie des ersten Exzitons sowie des Einsatzes  $E_{Th}$  des steilen Anstiegs der Ausbeute. Die maximale Ausbeute jeder Substanz liegt zwischen 0,5 und 1 Elektron pro Photon. Die Punkte bei Xe zeigen das Ergebnis von Ref. 7 für eine getemperte Xe-Schicht bei 55 K. Die Werte wurden bei 12 eV Photonenenergie angepaßt.

b) Exzitonenbereich

Bei Anregung durch Photonenenergien im Bereich der Exzitonen zeigen die Edelgase ebenfalls Photoemission. Die geringe Ausbeute liegt unter 0,05 Elektronen pro Photon. Ihre spektrale Abhängigkeit ist eng mit der Absorptionsstruktur der Exzitonen korreliert. Die ersten Exzitonen liegen bei allen vier Edelgasen unterhalb des Vakuumniveaus (Abb. 1 und Tabelle 2). Wir erwarten deshalb keine Photoausbeute. Die Ursachen für den Exzitonenbeitrag werden mit Hilfe von Ausbeutemessungen an dotierten Edelgasen in Abschnitt 7 eingehend untersucht.

c) Einsatz der "direkten" Emission, Bestimmung des Vakuumniveaus

Die markanteste Struktur bei allen vier Edelgasen ist der steile Anstieg bei Photonenenergien, die etwa der Bandlücke  $E_G$  entsprechen. Aus dem Anstieg soll das jeweilige Vakuumniveau  $E_V$  des Edelgases bestimmt werden. Die Einsätze  $E_{Th}$  dieses Anstiegs sind in Tabelle 2 zusammengestellt und werden mit Werten von Ref. 7 verglichen. Für Xe, Kr und Ar wurden für Photonenenergien bis 15,5 eV weitere Messungen durchgeführt<sup>9</sup>, die unsere Werte für  $E_{Th}$  innerhalb der Fehlergrenzen bestätigen (Tabelle 2). Für Ar wurde in Ref. 9 im Bereich der Exzitonen eine recht hohe Ausbeute gemessen, die wohl durch Verunreinigungen verursacht wurde (siehe Abschnitt 7).

Tabelle 2 Das Vakuumniveau der festen Edelgase

Die Abkürzungen werden im Text erklärt, die Energien sind in eV angegeben.

	$E_{Th}^a$	$E_{Th}^b$	$E_{Th}^c$	$E_V^d$	$E_G^e$	$E_A^f$
Ne	21,4			20,3	21,7	-1,4
Ar	13,9		14,1±0,2	13,8	14,2	-0,4
Kr	11,9	≥11,7	12,0±0,1	11,9	11,6	0,3
Xe	9,7	9,7	9,84	9,8	9,3	0,5

a eigene Werte

b Ref. 7

c Ref. 9

d eigene Werte für die Vakuumenergie  $E_V$  aus Energieverteilungsmessungen (siehe Abschnitt 5 und Abb. 12)

e Ref. 3

f eigene Werte aus  $E_A = E_V - E_G$

Der Einsatz läßt sich im allgemeinen dem Beginn von Übergängen in Leitungsbandzustände oberhalb des Vakuumniveaus zuordnen. Die Differenz aus Vakuumniveau  $E_V$  und Bandlücke ergibt die Elektronenaffinität  $E_A$  (Tabelle 2)

$$E_{Th} = E_V = E_G + E_A \quad (4.1)$$

Im Vergleich zur Austrittsarbeit von Metallen sind die Elektronenaffinitäten klein. Alkalihalogenide haben Elektronenaffinitäten der gleichen Größenordnung.<sup>6</sup> Bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei Ar und Ne nach unseren Messungen der Einsatz  $E_{Th}$  unterhalb der Bandlücke, d.h. das Vakuumniveau unterhalb des Leitungsbandbodens liegt. Außer an Ne und Ar wurde diese Eigenschaft bei reinen Festkörpern noch bei KF ( $E_A = -0,5$ )<sup>6g, 35</sup> gefunden. Für negative Affinitäten braucht unsere Annahme, daß der Einsatz  $E_{Th}$  gleich dem Vakuumniveau ist, nicht mehr zutreffen. Zwischen Vakuumniveau und Leitungsbandboden werden keine oder nur lokalisierte Zustände wie Exzitonen sein, die möglicherweise nur wenig zur Photoemission beitragen können (Abschnitt 7). Der Einsatz gibt dann eine obere Grenze für die Lage des Vakuumniveaus. Im Fall des Ne zeigen Energieverteilungsmessungen (Tabelle 2), daß das Vakuumniveau wesentlich tiefer liegt als der Einsatz  $E_{Th}$  in den Ausbeutemessungen. Deshalb wird für Ne und Ar die Elektronenaffinität aus den Energieverteilungsmessungen (Tabelle 2) bestimmt.

In den Elektronenaffinitäten drückt sich das Gleichgewicht zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften aus, die im Festkörper auf ein angeregtes Elektron ausgeübt werden. Diese Kräfte müssen bei der Berechnung der angeregten Zustände und speziell beim Vergleich von Bandstrukturrechnungen mit experimentellen Ergebnissen berücksichtigt werden. Raz und Jortner<sup>36</sup> berechneten die Elektronenaffinität  $E_A$  der Edelgase aus der Beziehung

$$E_G + E_A = I_g + P^+ \quad (4.2)$$

unter Verwendung der in Tabelle 2 angegebenen Bandlücken  $E_G$  (ausgenommen Ne, hier wurde  $E_G = 21,42$  eV benutzt) und der in Tabelle 3 eingetragenen Ionisationsenergie  $I_g$  der freien Atome. Die Selbstenergie des Loches  $P^+$ , welches das umge-

bende Medium polarisiert, stammt aus einer klassischen Berechnung.<sup>37</sup> Für Xe stimmt die Rechnung gut mit dem Experiment überein. Bei den übrigen Edelgasen wird die Abnahme von Kr zu Ne wiedergegeben, doch sind alle gerechneten Werte zu hoch (Tabelle 3). Gleichung (4.2) gilt nur für ein Modell punktförmiger Atome. Kurzreichweitige Korrelationseffekte und Van der Waals-Wechselwirkung werden vernachlässigt. Die Polarisationskorrektur kann von den berechneten Werten abweichen, die nur den langreichweitigen Anteil enthalten.<sup>37</sup> Mit unseren experimentellen Werten kann Gleichung (4.2) zur Bestimmung von  $P^+$  benutzt werden. Der Betrag der berechneten Polarisationsenergien  $P^+$  ist bei allen vier Edelgasen kleiner als  $|E_V - I_g|$ .

Tabelle 3 Elektronenaffinitäten  $E_A$  und Polarisationsenergien  $P^+$  der festen Edelgase in eV

	$E_A^a$	$E_A^b$	$P^+^c$	$P^+^d$	$I_g$
Ne	-1,4	-0,68	-1,3	-0,68	21,56
Ar	-0,4	0,30	-1,8	-1,1	15,68
Kr	0,3	0,62	-2,0	-1,1	13,93
Xe	0,5	0,39	-2,3	-1,32	12,08

a eigene Werte, siehe Tabelle 2

b Ref. 36

c eigene Werte  $P^+ = E_V - I_g$ ;  $E_V$  aus Tab. 2

d Ref. 37

In selbstkonsistenten Hartree-Fock-Bandstrukturrechnungen sollte, wenn Polarisation und Korrelation berücksichtigt sind, der Betrag der Energie eines Elektrons an der Oberkante des Valenzbandes ( $|E(\Gamma_{15})|$ ) der Vakuumenergie  $E_V$  und die Energie der Leitungsbandunterkante  $E(\Gamma_1)$  dem Betrag der Elektronenaffinität  $|E_A|$  entsprechen. Voraussetzung dabei ist, daß die Wechselwirkung des Elektrons mit der Kristalloberfläche (Bildkraft) gering ist. Für Ar gibt es einige Hartree-Fock-Rechnungen sowohl mit als auch ohne Korrelationskorrektor.

Der Vergleich mit den experimentellen Werten in Tabelle 4 zeigt für Rechnungen, welche Korrelationseffekte berücksichtigen, gute Übereinstimmung zwischen der Vakuumenergie und  $|E(\Gamma_{15})|$ . Die Abweichung der Energie der Leitungsbandunterkante  $E(\Gamma_1)$  von den gemessenen Elektronenaffinitäten ist größer. Die teilweise erheblichen Unterschiede zwischen den gerechneten und gemessenen Bandlücken (Tabelle 4) sind also wohl darauf zurückzuführen, daß die Energie der freien Leitungsbandzustände weniger genau zu berechnen ist als die Energie der gebundenen Valenzbandzustände.

Tabelle 4 Vergleich von experimentellen Werten der Vakuumenergie  $E_V$ , der Elektronenaffinität  $E_A$  und der Bandlücke  $E_G$  mit Bandstrukturrechnungen am Beispiel von festem Argon. † bezeichnet Rechnungen, bei denen Korrelationseffekte berücksichtigt wurden. Die Referenzangaben finden sich in Tabelle 6

	Messung	Kunz†,	Lipari†,	Lipari		Dagens,	Mattheis	Knox,
		Mickich	Fowler	MB	OPW	Perrot		
$E_V;  E(\Gamma_{15}) $	13,8	14,1	13,6	13,97	13,95	15,2	17,05	20,5
$E_A; -E(\Gamma_1)$	-0,4	-1,12	-0,06	-2,4	-2,25	-3,34	3,72	8,1
$E_G$	14,2	15,22	13,66	16,4	16,2	18,5	13,33	12,4

Auch bei der Rechnung von Lipari ohne Einbeziehung von Korrelationseffekten entspricht die Energie der Valenzbandoberkante  $|E(\Gamma_{15})|$  dem Experiment, während der Betrag der errechneten Elektronenaffinität  $|E(\Gamma_1)|$  zu groß ist. Die älteren Rechnungen ohne Korrelationskorrektur weichen stark von den gemessenen Werten ab (Tabelle 4).

d) Bereich zwischen Vakuumniveau und Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung bei  $E_1'$ , Abschätzung von Austrittstiefen

Nach dem "Einsatz" bei  $E_{Th}$  steigt die Ausbeute der festen Edelgase innerhalb von 1 eV bis 3 eV von Werten unter 0,05 Elektronen pro Photon auf über 0,5 Elektronen pro Photon an. Im deutlichen Gegensatz zu den Reflexionsspektren (vergl. Abb. 1) oder den daraus gewonnenen optischen Konstanten zeigt die Ausbeute im Photonen-

energiebereich von  $E_{Th} \leq E \leq E_1'$  nur wenig Struktur mit einem Hub unter 10 % (siehe Abb. 11). Dies ist um so erstaunlicher, da für Metalle<sup>38</sup> eine enge Korrelation zwischen der Ausbeute und der Absorptionskonstanten im Vakuumultraviolett gefunden wurde. Diese Korrespondenz wurde mit geringen Austrittstiefen der Elektronen durch Elektron-Elektron-Streuung begründet.<sup>38</sup> Wir können daraus schließen, daß bei Edelgasen die Austrittstiefe groß ist, da bei dicken Schichten und großer Austrittstiefe der Ort, an dem das Photon ein Elektron erzeugt, keine wesentliche Rolle spielt. Benutzen wir für die Ausbeute Gleichung (2.6), berücksichtigen wir, daß der absolute Wert der Reflektivität außerhalb der Exzitonen kleiner als 10 % ist, und die monotone Austrittsfunktion nahe 1 ist, so ergibt sich

$$Y(\hbar\omega) = F \cdot \frac{\alpha(\hbar\omega)}{\alpha(\hbar\omega) + 1/L(\hbar\omega)} \quad (4.3)$$

Da  $\alpha(\hbar\omega)$  eine starke spektrale Abhängigkeit zeigt,  $Y(\hbar\omega)$  aber nicht und die Austrittstiefe  $L(\hbar\omega)$  wohl eine monotone Funktion ist, muß  $L$  groß gegen die Eindringtiefe der Photonen sein, die ca. 200 Å beträgt.

Die Messungen ergeben in dem Bereich zwischen  $E_{Th}$  und  $E_1'$  maximale Ausbeuten, die jeweils zwischen 0,5 und 1 Elektron pro Photon betragen. Gehen wir davon aus, daß die Hälfte der Elektronen zur Unterlage wandert und nur die zweite Hälfte gegen die Oberfläche, so dürfen keine Elektronen verlorengehen, um eine Ausbeute von 0,5 Elektronen pro Photon zu erklären. Die Austrittsfunktion muß also nahe 1 sein. Die Eindringtiefe der Photonen liegt zwischen 100 und 200 Å. Auch bei dieser Abschätzung ergibt sich, daß die Austrittstiefe der Elektronen größer als 200 Å ist.

Experimentell beobachten wir aber Ausbeuten, die über 0,5 Elektronen pro Photon liegen. Dafür bieten sich 2 Erklärungen an. Erstens können Elektronen, welche die Rückseite treffen, dort Sekundärelektronen auslösen, von denen wegen der großen Austrittstiefe ein Teil die Probe verlassen kann. Zweitens können Elektronen bevorzugt an der Oberfläche austreten, wenn sie durch quasielastische

Vielfachstreuung an Phononen Zickzackwege zurücklegen, da dann die Wahrscheinlichkeit, die dem Startpunkt näherliegende Oberfläche zu erreichen, größer als  $1/2$  wird.<sup>6,16</sup>

Energieverteilungsmessungen (Abschnitt 6.2) zeigen, daß ein Teil der Ausbeute durch Sekundärelektronenemission entsteht. Für primäre Elektronen mit kinetischen Energien von 1 eV bis 10 eV steigt die Sekundärelektronenausbeute von reinem Gold von 0,2 auf 0,4 Sekundärelektronen pro Primärelektron an<sup>39</sup> (vergl. Abb. 29). Die Edelgasdeckschicht kann einen Einfluß auf die Sekundärelektronenausbeute haben, doch ist nach unseren Messungen (Abschnitt 6.2) keine wesentliche Änderung zu erwarten. Nach unserer Annahme erreichen 50 % der Elektronen die Unterlage. Man kann also eine Sekundärelektronenausbeute von 0,1 bis 0,2 Elektronen pro Photon erwarten. Mit den 0,5 Elektronen pro Photon, die ohnehin an der Oberfläche austreten, ergibt sich eine gesamte Ausbeute von 0,6 bis 0,7 Elektronen pro Photon. Die Genauigkeit unserer Absolutmessung reicht nicht aus, um die Ausbeute auf 10 % anzugeben. Die Ausbeute liegt aber sicher zwischen 0,5 und 1 Elektronen pro Photon und nach unseren Meßergebnissen betragen die wahrscheinlichsten Werte 0,6 bis 0,7 Elektronen pro Photon.

Berücksichtigt man Sekundärelektronenemission, so lassen sich die gemessenen absoluten Ausbeuten erklären. Ob auch der zweite Prozeß der bevorzugten Diffusion von Elektronen zur Oberfläche eine Rolle spielt, läßt sich aus den Messungen noch nicht entscheiden.

In festen Edelgasen gibt es nur akustische Phononen. Wegen des fehlenden Dipolmoments wird die Kopplung dieser akustischen Phononen an die angeregten Elektronen gering sein, gemessen an der Kopplung optischer Phononen an Elektronen im Fall der Alkalihalogenide.<sup>40</sup> Die Diskussion des Beitrags der Vielfachstreuung zur Ausbeute bei den Alkalihalogeniden<sup>6,16,40</sup> kann deshalb nicht ohne weiteres auf die festen Edelgase übertragen werden.

e) Photonenenergie größer als  $E_1^I$ , Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung

Die Energie  $E_1^I$  entspricht der Summe aus Bandlücke und Energie des ersten Exzitons. Bei Xe und Kr nimmt zu höheren Energien hin die Ausbeute ab. Diese Abnahme läßt sich durch den Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung erklären. Das angeregte Elektron erzeugt ein Exziton und fällt zum Leitungsbandboden. Beide Zustände liegen unterhalb des Vakuumniveaus und die Ausbeute geht zurück. Bei Ar befindet sich das Vakuumniveau unter dem Leitungsbandboden, das gestreute Elektron kann noch austreten, und wir sehen keine Abnahme in der Ausbeute. Bei höheren Energien können auch bei Xe und Kr die gestreuten Elektronen wieder austreten und die Ausbeute steigt wieder an. Der Prozeß der Elektron-Elektron-Streuung wird in Abschnitt 6 an Hand von Energieverteilungsmessungen quantitativ untersucht.

## 5. Energieverteilungsmessungen und ihre Aussagen über Energieniveaus und Zustandsdichten

In diesem Kapitel wird die Struktur der Valenzbänder und Leitungsbänder aus Energieverteilungsmessungen bestimmt und mit Bandstrukturrechnungen verglichen. Die Messungen wurden für Photonenenergien durchgeführt, bei denen noch keine Elektron-Elektron-Streuung möglich ist (Abschnitt 6.3). Die Austrittstiefe der Elektronen liegt deshalb im Bereich von  $1000 \text{ \AA}$  (Abschnitt 6.1). Bei den verwendeten Schichtdicken, typisch sind  $50 \text{ \AA}$ , werden die Messungen durch Transportprozesse nicht verfälscht und Aufladungen werden vermieden. Wir vergewisserten uns, daß sich selbst bei Schichtdicken unter  $20 \text{ \AA}$  die Gestalt der Spektren nicht mehr ändert. Um auszuschließen, daß bei den Messungen Oberflächeneffekte eine wesentliche Rolle spielen, erhöhten wir die Schichtdicke auf über  $100 \text{ \AA}$ , so daß der größte Teil der Elektronen aus dem Innern der Probe kommt. Für verschiedene Schichtdicken wurde jedoch außer Aufladungseffekten kein Unterschied festgestellt. Die gemessenen Spektren geben also die Energieverteilung der Photoelektronen am Anregungsort wieder. Dies wird durch Messungen von Xe in Ar und Ne Matrizen bestätigt (Abschnitt 5.2). Lediglich im Bereich des Vakuumniveaus findet man zusätzliche Elektronen, die durch Photoemission aus der Goldunterlage und durch Sekundärelektronenemission an der Goldunterlage entstehen (Abschnitt 6.2). Ihre Energieverteilung entspricht weitgehend der von Photoelektronen aus reinem Gold. Sie hat ein Maximum dicht am Vakuumniveau und fällt zu höheren kinetischen Energien rasch ab. Die mittlere kinetische Energie ist kleiner als  $1 \text{ eV}$ , so daß diese Elektronen meistens energetisch klar von den Elektronen aus dem Valenzband der Edelgase getrennt sind. Bei Photonenenergien wenig über dem Einsatz  $E_{Th}$  der Photoemission überlagern sich die Beiträge. In Abb. 20, 21, 24 wird deshalb der Anteil der vom Gold stammenden Elektronen abgezogen.

---

Die Halbwertsbreite der gemessenen Energieverteilungskurven für Photonenenergien knapp über dem Einsatz  $E_{Th}$  beträgt  $0,2 \text{ eV}$ , d.h. die Auflösung ist besser als  $0,2 \text{ eV}$ .

### 5.1 Überblick über die Energieverteilungsmessungen

Abbildung 12 zeigt die Energieverteilungsspektren für festes Neon, Argon, Krypton und Xenon. Die Zählraten sind über der Bindungsenergie (Abschnitt 2.2) aufgetragen. Die Bindungsenergie 0 entspricht der jeweiligen Valenzbandoberkante. Nach links erstrecken sich die tieferen Valenzbandzustände. Die absoluten Zählraten sind durch Schichtdicke und Absorptionskoeffizient bestimmt. Absorptions- und Ausbeutemessungen liefern unmittelbar die Information, die man aus den absoluten Zählraten gewinnen kann. Deshalb wurde die Höhe der Spektren einheitlich normiert. Lediglich das jeweils erste Spektrum wird in der relativen Höhe zu den benachbarten wiedergegeben, um den Einsatz der Photoemission zu zeigen. Die Energieverteilungsmessungen wurden für Photonenenergien beginnend mit Energien, die dem Vakuumniveau  $E_v$  entsprechen, bis zum Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung durchgeführt. Die Spektren wurden immer entsprechend der Differenz der eingestrahelten Photonenenergien nach oben versetzt. Dies ist an Hand der Ordinate für die Grundlinien der Spektren angedeutet. In dieser Darstellung liegen gleiche Ausgangszustände bei den verschiedenen Photonenenergien senkrecht übereinander. Gleiche Endzustände verlaufen diagonal nach links oben. Für das Vakuumniveau wurde dafür jeweils eine Gerade eingezeichnet. Andere Endzustände verlaufen parallel dazu.

Das Vakuumniveau läßt sich aus der gemessenen Breite des Energieverteilungsspektrums zusammen mit der eingestrahelten Photonenenergie bestimmen. Unabhängig davon ergibt sich das Vakuumniveau auch aus der Abhängigkeit der Zählraten von der Photonenenergie im Bereich des Einsatzes. In Abb. 12 wurde der Einsatz, dessen Photonenenergie dem Vakuumniveau  $E_v$  entspricht, als Schnittpunkt der Geraden für die Valenzbandoberkante und das Vakuumniveau eingezeichnet. Diese Werte werden in Tabelle 2 mit dem Ergebnis von Ausbeutemessungen verglichen und diskutiert. Mit zunehmender Photonenenergie werden die Spektren breiter und zeigen mehr Struktur, da Elektronen auch aus tieferen Valenzbandzuständen angeregt werden. Ober-

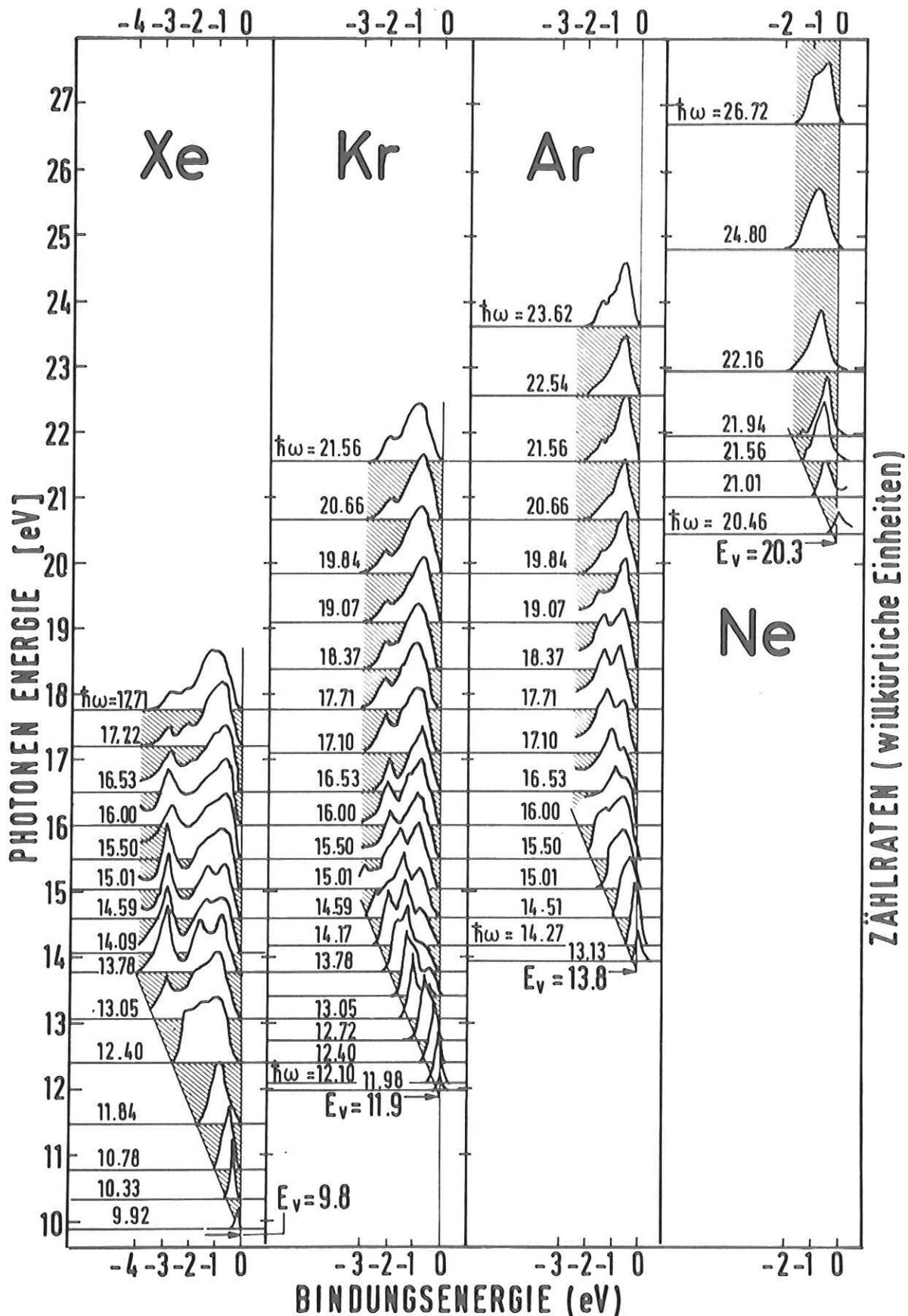


Abb. 12: Überblick über die Energieverteilungsmessungen an festem Xe, Kr, Ar und Ne für Photonenenergien, bei denen noch keine Elektron-Elektron-Streuung möglich ist. Die Bindungsenergie 0 entspricht der Valenzbandoberkante.  $E_v$  bezeichnet die Photonenenergie, die zur Anregung eines Elektrons aus der Valenzbandoberkante zum Vakuumniveau notwendig ist.

halb einer für das jeweilige Edelgas typischen Photonenenergie (Xe: 13,8 eV, Kr: 14,6 eV und Ar 16,5 eV) bleibt die gemessene Breite der Valenzbandstruktur konstant, da die Valenzbänder voll ausgeschöpft werden. Die daraus experimentell bestimmten Breiten der Valenzbänder sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Das Energieverteilungsspektrum von Xe besteht bei  $\hbar\omega=13,78$  eV aus drei klar getrennten Maxima. Die relative Höhe der Maxima und ihre Aufspaltung hängt stark von der Photonenenergie ab. Bei Kr und Ar lassen sich für Photonenenergien größer als 14 eV bzw. 16 eV zwei Maxima erkennen. In den Neon Spektren wurde keine Aufspaltung gefunden. Bei  $\hbar\omega=26,72$  eV deutet sich eine Schulter an. In Tabelle 5 wird der Abstand der Maxima der Spin-Bahn-Aufspaltung gegenüber gestellt. Sowohl die Breite der Valenzbänder als auch die Größe der Aufspaltung nimmt von Xe zum Ne hin kontinuierlich ab.

Tabelle 5: Valenzbandstruktur der festen Edelgase

	Ne	Ar	Kr	Xe
Valenzbandbreite	1,3	1,7	2,3	3,0
Abstand der äußeren Maxima		0,9	1,2	2,1
Aufspaltung des rechten Maximums				0,8
Spin-Bahn-Aufspaltung	0,1 <sup>a</sup>	0,2 <sup>a</sup>	0,6-0,8 <sup>a</sup>	1,2-1,4 <sup>b</sup>

a) Ref. 3

b) Kapitel 5.2 und Ref. 3d

Durch den Vergleich der gemessenen Struktur der Valenzbänder mit der Spin-Bahn-Aufspaltung läßt sich klären, ob lokale Modelle zur Berechnung der äußeren besetzten Energieniveaus der festen Edelgase ausreichen oder die periodische Gitterstruktur (Bändermodell) eine wesentliche Rolle spielt und deshalb Bandstrukturrechnungen verwendet werden müssen.

Für ein lokales Modell sprechen mehrere Gründe. Die Elektronen sind im Vergleich zu der geringen Stärke der Van-der-Waals-Bindung im Festkörper stark an die Atommrümpfe gebunden.<sup>1a,4</sup> Die optischen Messungen zeigen ausgeprägte Exzitonstruktur. Diese lokalisierte Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch ist in der Einteilchennäherung der Bandstrukturrechnungen nicht enthalten. Ein lokales Modell, die Ligandenfeldtheorie, wurde für Rumpfanregungen bei Alkalihalogeniden<sup>5</sup> mit einigem Erfolg angewendet. Die für die Diskussion wesentlichen Aussagen ergeben sich bereits aus der Symmetrie der Ausgangszustände und der Kristallstruktur. Die äußeren besetzten Niveaus haben bei allen vier Edelgasen p-Symmetrie (Ne: 2p, Ar: 3p, Kr: 4p, Xe: 5p) und enthalten 6 Elektronen. Die reinen Edelgase kristallisieren bei tiefen Temperaturen<sup>1b</sup> in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter (fcc).

In der Beschreibung durch lokalisierte Zustände entsprechen daher die Energieniveaus im wesentlichen solchen von Atomorbitalen im kubischen Kristallfeld. p-symmetrische Zustände spalten im kubischen Feld nicht auf. Ohne Kristallfeldaufspaltung erwarten wir also in den Energieverteilungsspektren nur Struktur durch die Spin-Bahn-Aufspaltung. Die Breite der gemessenen Spektren und der Abstand der äußeren Maxima ist dagegen bei Xe, Kr und Ar wesentlich größer als die Spin-Bahn-Aufspaltung. Zudem zeigen sich bei Xe drei Maxima. Aus den Energieverteilungsmessungen folgt also, daß dieses einfache lokale Modell ungenügend ist.

Die Messungen sind jedoch im Prinzip mit dem Ergebnis von Bandstrukturrechnungen im Einklang. Abbildung 13 zeigt gerechnete Valenzbänder der festen Edelgase. Allen gemeinsam ist eine starke Dispersion der Bänder im  $\vec{k}$ -Raum vom Zentrum der Brillouinzone bei  $\Gamma$  zu den Rändern (X,L,K) hin. Repräsentativ sind die Valenzbänder von Xe. Den 6 Elektronen stehen 3 Bänder zur Verfügung. Die oberen beiden Bänder entsprechen einem atomaren Niveau mit Bahndrehimpuls  $j=3/2$ . Sie sind im  $\Gamma$ -Punkt entartet, spalten aber zum Rand der Brillouinzone immer mehr auf und

Tabelle 6: Überblick über die Bandstrukturrechnungen und Vergleich mit den Ergebnissen der Energieverteilungsmessungen

				Rechnung			Messung		
				Valenz- band- breite	Spin- Bahn- Aufsp.	Leitungs- band- breite	Valenz- band- breite	Spin- Bahn- Aufsp.	Leitungs- band- breite
Ne	Rössler <sup>41</sup>	1970	KKR	0,4			1,3		
	Dagens, Perrot <sup>42</sup>	1972	APW	0,5					
	Kunz, Mickish <sup>43</sup>	1973		0,4					
	Euwema et al. <sup>52</sup>	1974		0,65					
Ar	Knox, Bassani <sup>44</sup>	1961	OPWt, b.	0,6		L <sub>2</sub> <sup>+</sup> 0,6	1,7	0,2	2,5-3,5
	Mattheis <sup>45</sup>	1964	APW	0,6		X <sub>1</sub> 2,5			
	Lipari, Fowler <sup>46</sup>	1970	OPW	2,3		X <sub>1</sub> 1,8			
	Rössler <sup>41</sup>	1970	KKR	1,0	0,2	L <sub>6</sub> <sup>+</sup> 1,7			
	Ramirez, Falicov fcc <sup>51</sup>	1970		2,0		$\Gamma_1$ X <sub>1</sub> 1,7			
	Ramirez, Falicov hcp <sup>51</sup>	1970		3,2		M <sub>1</sub> <sup>+</sup> 0,7			
	Dagens, Perrot <sup>42</sup>	1972	APW	1,2		X <sub>1</sub> 2,5			
	Lipari <sup>47</sup>	1972	OPW	2,6		X <sub>1</sub> 2,9			
	Kunz, Mickish <sup>43</sup>	1973	MB	1,3		X <sub>1</sub> 3,0			
Kr	Fowler <sup>48</sup>	1963	OPWt, b.	1,5	0,64	X <sub>1</sub> 2,7	2,3	0,7	1,6-2,1
	Lipari <sup>49</sup>	1970	OPW	2,8		$\Gamma_1$ X <sub>1</sub> 2,0			
	Rössler <sup>41</sup>	1970	KKR	1,6	0,7	L <sub>6</sub> <sup>+</sup> 1,8			
	Kunz, Mickish <sup>43</sup>	1973		1,6		X <sub>1</sub> 2,0			
Xe	Reilly <sup>50</sup>	1967	OPWt, b.	1,7	1,43	L <sub>6</sub> <sup>+</sup> 1,5	3,0	1,3	1,1-1,9
	Rössler <sup>41</sup>	1970	KKR	1,8	1,37	$\Gamma_1$ L <sub>6</sub> <sup>+</sup> 1,3			

krümmen sich nach unten. Das untere Band (abgeleitet von  $j=1/2$ ) ist im  $\Gamma$ -Punkt durch die in Tabelle 5 angegebene Spin-Bahn-Aufspaltung vom oberen getrennt und läuft etwa parallel dazu.

Die gemessene Breite ergibt sich also durch die Spin-Bahn-Aufspaltung im  $\Gamma$ -Punkt und der beträchtlichen Dispersion des unteren Valenzbandes auf dem Weg zum Brillouinonenrand. Die flachen Bereiche der drei Bänder nahe des Brillouinonenrandes ergeben drei Zustandsdichtemaxima, die den drei Maxima im Energieverteilungsspektrum von Xe entsprechen. Bei Kr und Ar überlappen die  $3/2$  und  $1/2$  Bänder wegen der kleineren Spin-Bahn-Aufspaltung stark und es lassen sich nur noch zwei Maxima trennen.

Die Abnahme der Valenzbandbreite und des Abstandes der äußeren Maxima von Xe zu Ne hat damit zwei Ursachen. Erstens geht die Spin-Bahn-Aufspaltung von  $\approx 1,3$  eV auf  $\approx 0,1$  eV zurück. Die Breite der gemessenen Valenzbänder nimmt aber um  $\approx 2,7$  eV und die Aufspaltung um  $\approx 2,2$  eV ab. Zusätzlich werden also die Bänder selbst schmaler. Die Bindung der Elektronen an den Atomrumpf steigt von Xe zu Ne an (entsprechend der Bandlücke oder der Ionisierungsenergie), die Wellenfunktionen überlappen weniger und die Bänder werden flacher. Es ist nicht überraschend, daß bei Ne keine Struktur mehr aufgelöst werden konnte. Die verbleibende Breite von  $1,3$  eV spricht für eine beträchtliche Dispersion der Bänder in der Brillouinzone.

In den nächsten Abschnitten sollen die Meßergebnisse im einzelnen diskutiert und mit den verschiedenen Bandstrukturberechnungen verglichen werden. Eine Zusammenstellung der Rechnungen findet sich in Tabelle 6. Für einen detaillierten Vergleich mit Messungen sind Berechnungen der kombinierten Zustandsdichte nach Gleichung (2.2) notwendig, d.h. unter Berücksichtigung der Ausgangszustände, Endzustände und der Matrixelemente. Da bisher Matrixelemente nicht berechnet wurden, können wir den Vergleich nur in der Näherung konstanter Matrixelemente auf der Basis von Gleichung (2.3) führen. Leider wurden nur von Rössler für seine Xe-Bandstruktur

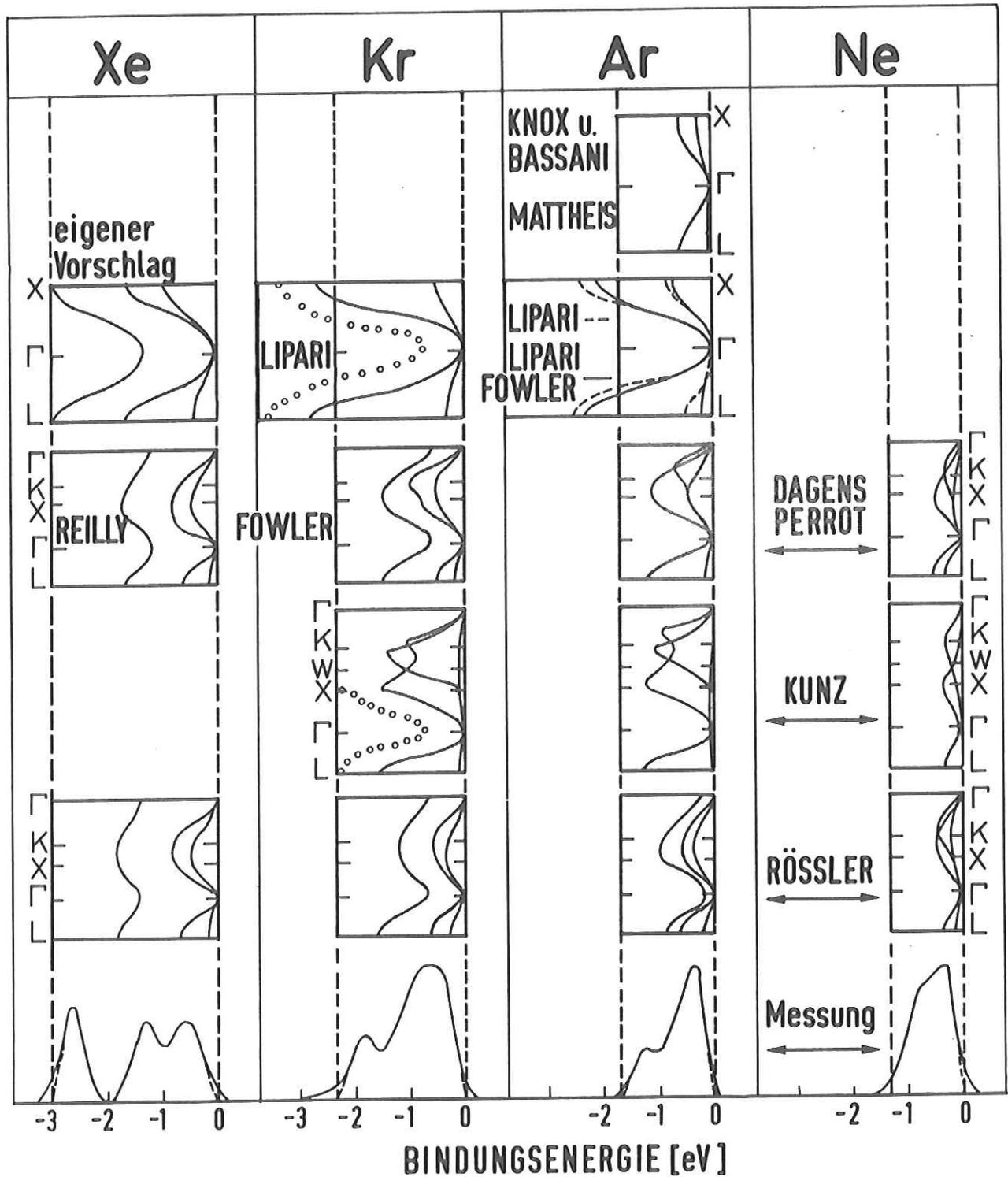


Abb. 13: Vergleich repräsentativer Energieverteilungsmessungen ( $\hbar\omega=13,78$  eV bei Xe, 19,84 eV bei Kr, 19,07 eV bei Ar und 26,72 eV bei Ne) mit berechneten Valenzbändern verschiedener Autoren (Tabelle 6). Die gerechneten Spektren sind entgegen der üblichen Darstellung um  $90^\circ$  gekippt, so daß die Bindungsenergie wie bei den Messungen (untere Reihe) auf der Abszisse abgetragen ist.  $\Gamma, L, X, K, W$  bezeichnen die Symmetriepunkte der Brillouinzone. Die senkrechten Rahmen (teilweise gestrichelt) geben die gemessene Valenzbandbreite wieder. Für Kr wurden die Rechnungen von Lipari und von Kunz et al. um die Spin-Bahn-Aufspaltung (durch Kreise gekennzeichnet) ergänzt.

und von Kunz et al. für ihre Kr, Ar und Ne Bandstrukturen Energieverteilungsspektren auf diese Weise berechnet. Bereits Abb. 13 zeigt, daß die Valenzbänder von Rössler zu schmal sind und in den Rechnungen von Kunz et al. die Spin-Bahn-Aufspaltung nicht enthalten ist. Quantitative Übereinstimmung kann also nur für Ar und Ne erwartet werden.

Um die übrigen Bandstrukturrechnungen mit den Messungen vergleichen zu können, soll mit entsprechender Vorsicht der Beitrag der Valenz- und Leitungsbänder zu den Energieverteilungsspektren getrennt diskutiert werden. Die maximale Breite der gemessenen Spektren gibt die Breite des Valenzbandes. Weiter zeigen sich in den Energieverteilungsmessungen bei Anregungen einige eV über das Vakuumniveau charakteristische Strukturen, deren Gestalt weitgehend unabhängig von der Photonenenergie ist. Diese Struktur, vor allem die Aufspaltung in 2 Maxima bei Xe, Kr und Ar wird den Valenzbändern zugeschrieben. Für Xe und Kr werden daraus Valenzbänder abgeleitet.

Der Einfluß der Leitungsbänder zeigt sich in der Änderung der Spektren mit der Photonenenergie. Aus der Abhängigkeit der relativen Höhen der Maxima und teilweise auch ihrer Gestalt von der Anregungsenergie ist es möglich, den Beginn hoher Zustandsdichte im ersten Leitungsband am Rand der Brillouinzone festzulegen. Für einen weitergehenden Vergleich sollten neue Rechnungen der kombinierten Zustandsdichte durchgeführt werden. Dabei sollten Valenzbänder benutzt werden, die mit unseren Messungen im Einklang sind bzw. daraus entnommen werden.

### 5.2 Messungen an Xe, Vergleich mit Bandberechnungen

Für Xe gibt es zwei Bandberechnungen, eine von Rössler und eine von Reilly. Sie werden in den Abb. 13, 14 und 15 gezeigt. Die Valenzbänder (Abb. 13) und die unteren Leitungsbänder (Abb. 14 und 15) stimmen gut überein. Abweichungen treten bei den höheren Leitungsbändern auf.

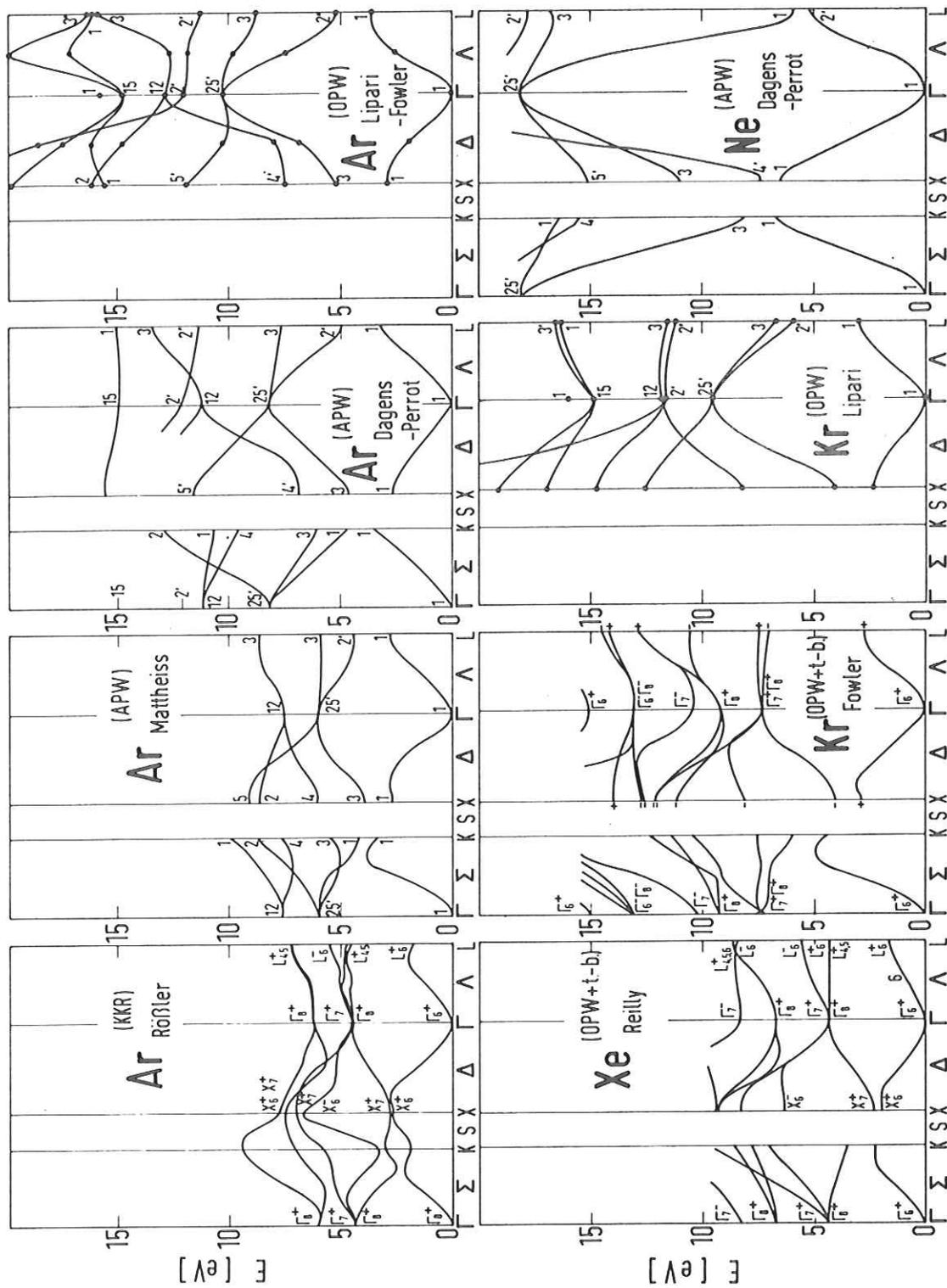


Abb. 14: Ar- sowie weitere Xe-, Kr und Ne-Leitungsbandberechnungen. Zum leichteren Vergleich sind sie entsprechend den Darstellungen von U. Rössler umgezeichnet worden. Die Notierungen wurden nicht verändert (Referenzen s. Tabelle 6).

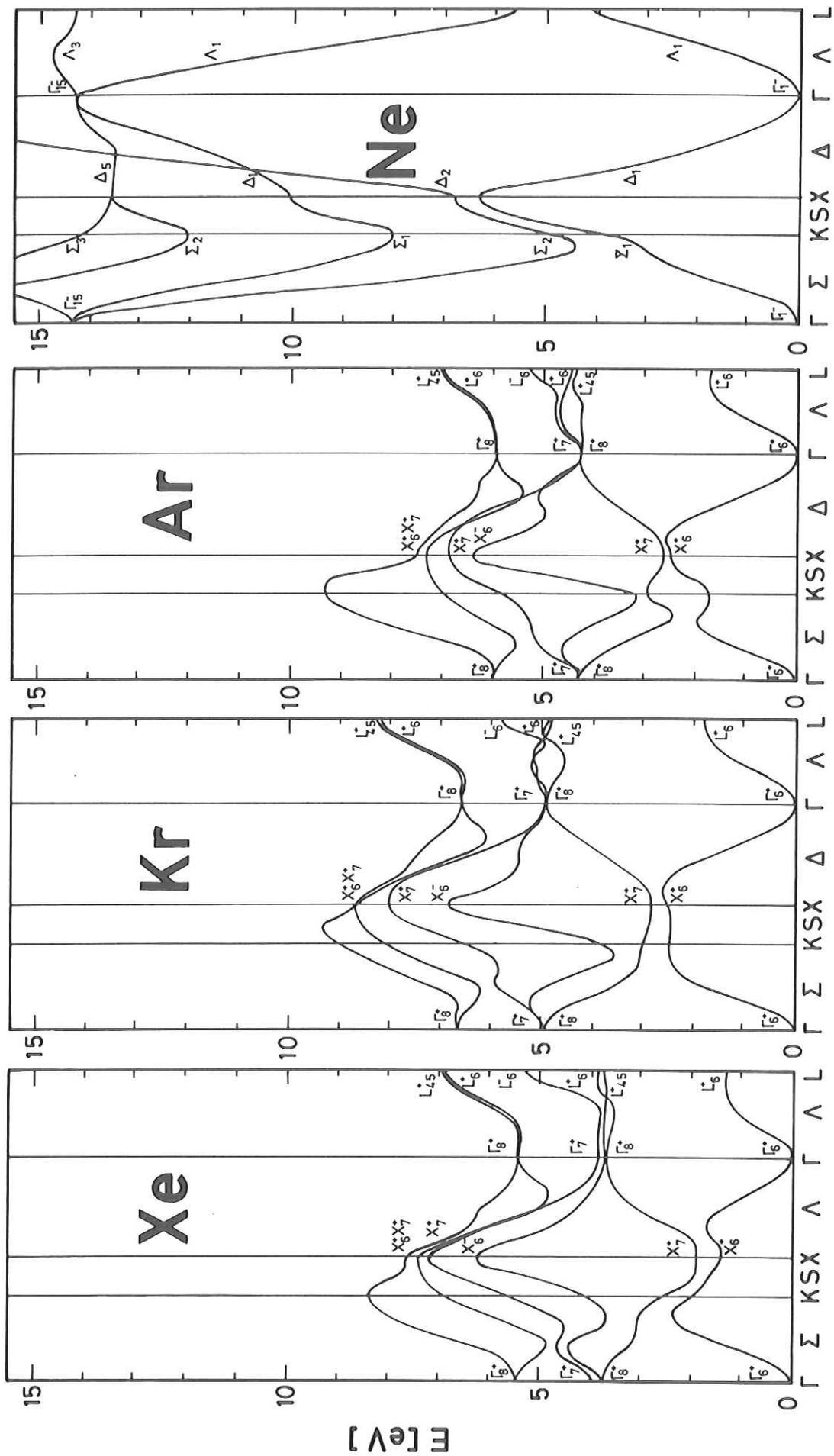


Abb. 15: Leitungsbänder der Edelgase nach U. Rössler<sup>41</sup>

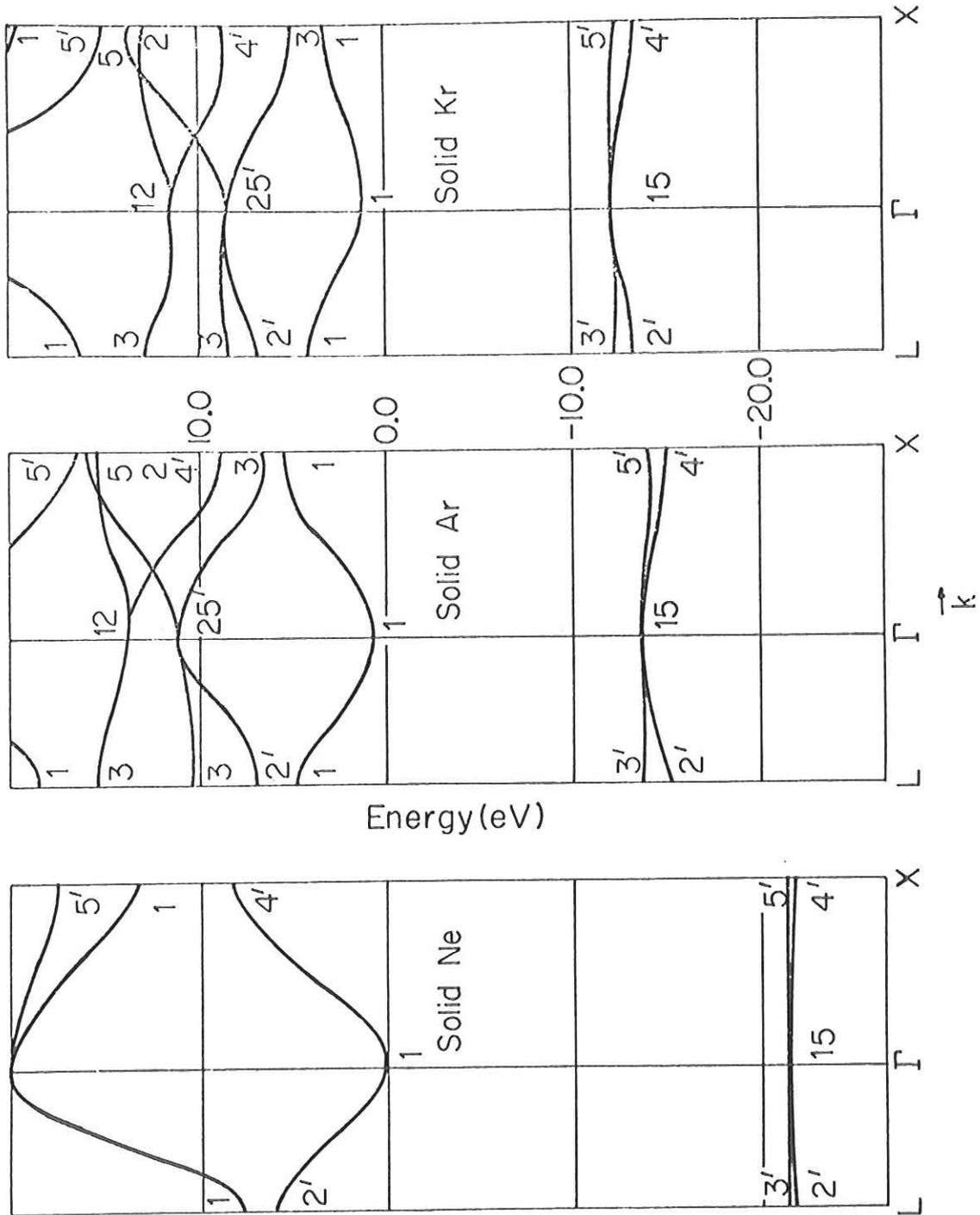


Abb. 16: Von A.B. Kunz und D.J. Mickish berechnete Bandstrukturen von festem Ne, Ar und Kr unter Berücksichtigung von Polarisations- und Korrelationskorrekturen (Abb. 4 von Ref. 43)

Rössler berechnete aus seinen Bandstrukturen nach Gleichung (2.3) die kombinierte Zustandsdichte<sup>53</sup> für verschiedene Photonenenergien. Diese Spektren werden in Abb. 17 gemessenen Energieverteilungskurven gegenübergestellt. Die Auftragung entspricht der Abb. 12. Sowohl die Rechnung wie das Experiment ergeben drei Maxima mit wechselnden relativen Höhen. Die berechneten Spektren sind jedoch alle zu schmal und das Verhältnis des Maximums bei (-1 eV) Bindungsenergie zu dem bei (-3 eV) Bindungsenergie zeigt für Photonenenergien über 16,5 eV ein zur Messung entgegengesetztes Verhalten. Die Abhängigkeit der gerechneten und gemessenen Spektren von der eingestrahlten Photonenenergie weist darauf hin, daß für die genaue Gestalt die Integration über die Valenz- und Leitungsbänder notwendig ist. Die Grundstruktur der Valenzbänder bleibt jedoch in allen Spektren erhalten, die relativen Intensitäten und die Schärfe der Strukturen wird durch die Leitungsbänder modifiziert.

#### 5.2.1 Diskussion der Xe Valenzbänder

Die Maxima A und B der gerechneten und auch der gemessenen Energieverteilungskurven von Abb. 18 werden Anregungen von den oberen Valenzbändern ( $j = 3/2$ ) zugeordnet. Das dritte, klar getrennte Maximum gehört zum unteren Valenzband ( $j=1/2$ ). Die Hauptbeiträge stammen von den flachen Bereichen nahe dem Rand der Brillouinzone.

Der Abstand zwischen dem Maximum A und C ist um 0,6 eV, d.h. um etwa 30 % und die gesamte Breite um 1 eV also ebenfalls um 30 % in der gemessenen Energieverteilungskurve größer als in der Rechnung. Dieser Unterschied wird weder durch eine andere (größere) Spin-Bahn-Aufspaltung noch durch Sekundärprozesse, wie Elektron-Phonon-Streuung verursacht. Um diese Aussage experimentell zu begründen, führten wir Energieverteilungsmessungen an Xe-Atomen in Ar und Ne-Matrizen durch.

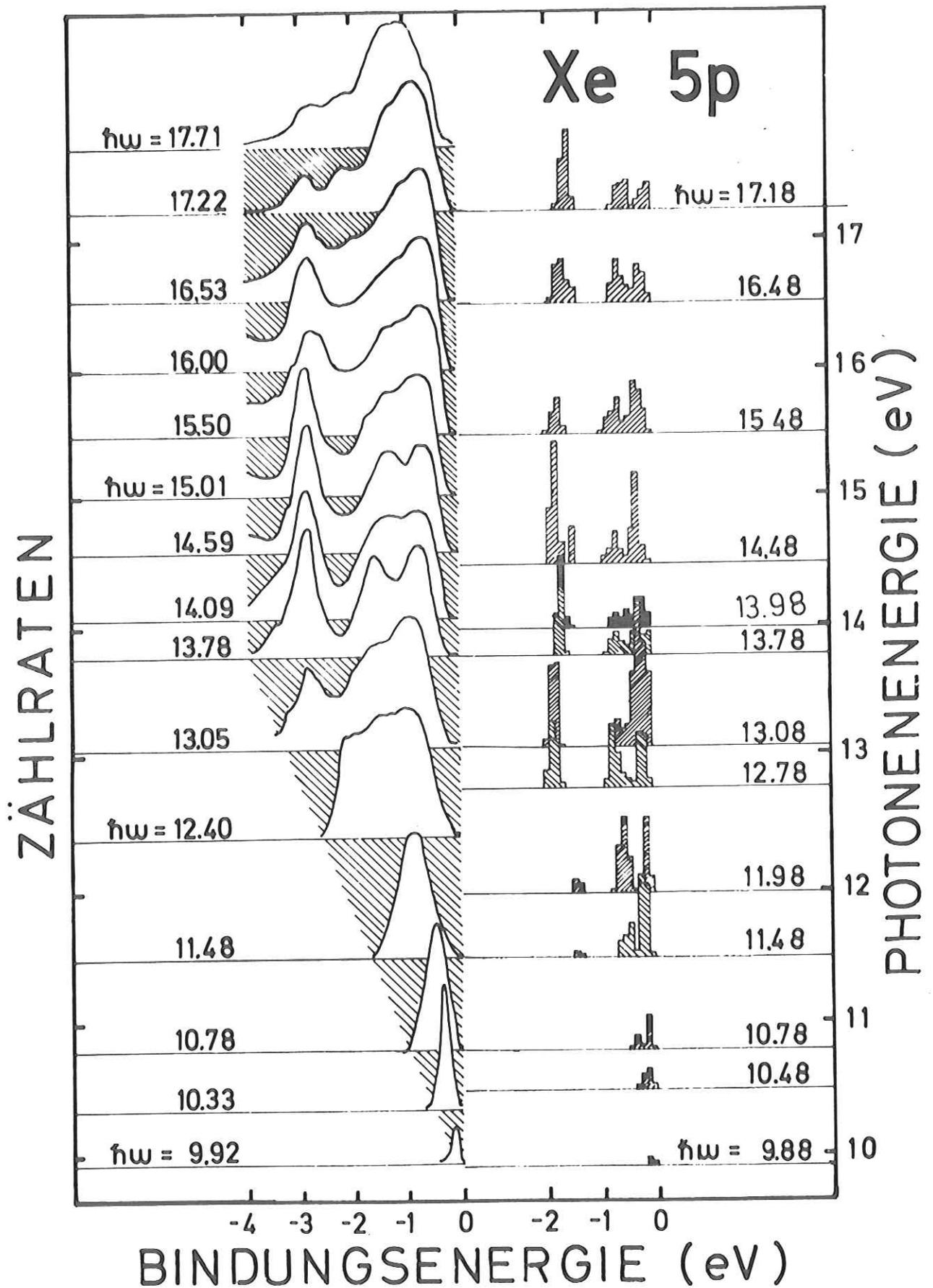


Abb. 17: Vergleich von gemessenen (linke Seite) und berechneten<sup>53</sup> (rechte Seite) Energieverteilungskurven. Darstellung wie in Abb. 12

### Spin-Bahn-Aufspaltung:

Für geringe Xe Konzentrationen ergeben sich sowohl für Xe-Atome in Ar Umgebung als auch für Xe-Atome in Ne Umgebung zwei durch die Spin-Bahn-Aufspaltung des Xe 5p Niveaus getrennte Maxima (Abb. 18). Der Wert der Aufspaltung beträgt in beiden Mischungen 1,3 eV in guter Übereinstimmung mit der Aufspaltung der 1s Exzitonen in reinem Xe und der Spin-Bahn-Aufspaltung der atomaren Linien (Abb. 18). Die von Rössler (1,43 eV) und Reilly (1,37 eV) berechnete Spin-Bahn-Aufspaltung paßt gut zu den gemessenen Werten.

### Sekundärprozesse:

Man kann annehmen, daß Photoelektronen, wenn sie an reinem Xe oder an Xe in einer Neon- bzw. Argon-Matrix angeregt wurden, ähnlichen Streuprozessen unterliegen. Da wir für den Fall isolierter Xe Atome in einer Edelgasmatrix die erwartete Spin-Bahn-Aufspaltung in den Energieverteilungskurven messen, folgt, daß der Abstand von Maxima in den Energieverteilungskurven von reinem Xe ebenfalls durch Sekundärprozesse nicht vergrößert wird.

Der Vergleich der Energieverteilungskurven der Mischungen von Xe in Ar bzw. Xe in Ne mit reinem Xe (Abb. 18) zeigt also direkt den Einfluß der Gitterperiodizität und die Bildung breiter Valenzbänder in reinem festem Xenon. Der Unterschied zwischen der gemessenen Aufspaltung der Maxima A und C (2,1 eV) und der berechneten (1,5 eV) kann nur auf wesentlich breiteren Teilbändern beruhen. Das gleiche gilt für den Widerspruch zwischen experimentell beobachteter (3 eV) und berechneter Valenzbandbreite (1,8 eV). Im  $\Gamma$ -Punkt beträgt der Abstand zwischen oberem und unterem Valenzband ungefähr 1,3 eV (Spin-Bahn-Aufspaltung). Die Breite des unteren ( $j=1/2$ ) Valenzbandes, bedingt durch die  $\vec{k}$ -Dispersion, wurde in unserem Experiment zu 1,7 eV bestimmt, statt der von Rössler und Reilly berechneten 0,5 eV.

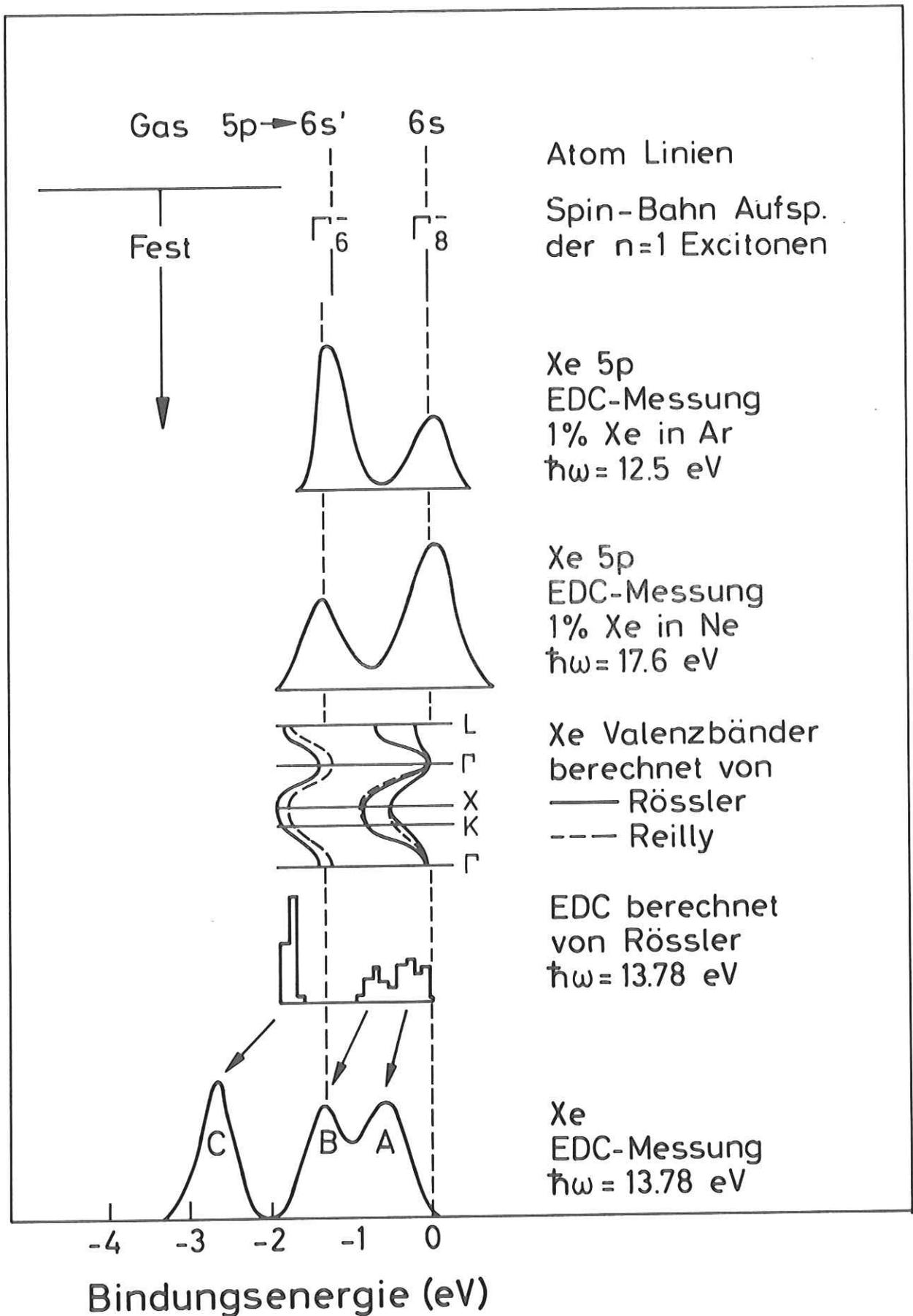


Abb. 18: Vergleich einer typischen Energieverteilungskurve ( $\hbar\omega = 13,78$  eV) von festem Xe mit der von Rössler aus seiner Bandstruktur (zusammen mit der Bandstruktur von Reilly dargestellt) berechneten kombinierten Zustandsdichte. Die Spin-Bahn-Aufspaltung des Xe 5p-Niveaus entspricht dem Abstand der Maxima in den Energieverteilungsmessungen von Xenon in einer Neon bzw. Argon Matrix. Sie stimmt mit der Aufspaltung der n=1 Exzitonen in festem Xe sowie der ersten Gaslinien überein.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß beide vorhandenen Rechnungen unbefriedigende Valenzbänder ergeben. Aus diesem Grund wurde aus den Meßergebnissen ein Valenzband für den Weg von  $\Gamma$  nach X bzw. L "konstruiert" (siehe Abb. 13). Die Spin-Bahn-Aufspaltung von 1,3 eV wurde beibehalten und auch der qualitative Verlauf der Bänder von den Rechnungen übernommen. Die Breiten der oberen 3/2 Bänder und die des unteren  $j=1/2$  Bandes wurden getrennt gedehnt, bis die flachen Bereiche an den Rändern der Brillouinzone mit den Maxima A, B und C der gemessenen Energieverteilungskurven übereinstimmten. Das Resultat wird in Abb. 13 den berechneten Valenzbändern gegenübergestellt. Dieses einfache Bild ist für ein qualitatives Verständnis ausreichend.

Tabelle 7 Übersicht über gemessene und berechnete Abstände der Energieniveaus von festem Xe

		Valenzbandbreite	Abstand		Spin-Bahn-Aufsp.	Breite des Valenzbandes			Breite des ersten Leitungsbandes
			A-B	A-C		$j=1/2$	oberen 3/2	unteren 3/2	
Energieverteilungsmessungen	Xe in Ne <sup>a</sup>				1,3				
	Xe in Ar <sup>a</sup>				1,3				
	festes Xe <sup>a</sup>	3,0	0,8	2,1		1,6	0,5-0,9	1,6	1,1-1,9
optische Messungen	Exzitonen <sup>b</sup>				1,11				
	Atomlinien				1,14				
Bandstruktur Rechnung	Reilly <sup>c</sup>	1,7			1,37	0,5	0,4	0,8	1,5
	Rössler <sup>d</sup>	1,8	0,5	1,5	1,43	0,5	0,4	0,7	1,3

a) eigene Messungen

b) Ref. 2

c) Ref. 50

d) Ref. 41 und 53

Stellvertretend für die übrigen Edelgase wurde für Xe gezeigt, daß die gemessenen Abstände in den Energieverteilungsspektren nicht durch Sekundärprozesse verfälscht werden. Auch die Breite der Valenzbänder wird zuverlässig wiedergegeben. Sie ist nicht durch die Auflösung bestimmt, wie die Spektren für Photonenenergien knapp über dem Vakuumniveau zeigen (Abb. 12).

Bei den Energieverteilungsspektren von Xe in Ar bzw. Ne Matrizen wurden durch die eingestrahlt Photonen Exzitonen der Wirtssubstanz (Ar bzw. Ne) wegen der verwendeten Wellenlänge (Abb. 18) angeregt. Diese Exzitonen diffundieren zu den Xe-Gastatomen, übertragen ihre Energie und ionisieren dadurch die Gastatome (siehe Kapitel 7). Dabei besteht die Möglichkeit, daß die Exzitonen vor dem Energieübertrag teilweise relaxieren und deshalb unterschiedliche Energien abgeben. Diese Relaxation ist wohl für die gemessene Breite der Linien in den Energieverteilungskurven verantwortlich. Selbst dieser im Vergleich zu reinem Xe zusätzliche Streumechanismus ändert die erwartete Aufspaltung nicht. Von diesen gemessenen Spektren wurde ein Untergrund von Elektronen aus anderen Zerfallskanälen der Exzitonen abgezogen (z.B. Goldunterlage, siehe Kapitel 7), so daß das wiedergegebene Intensitätsverhältnis verzerrt sein kann. Der Abstand bleibt von dieser Korrektur jedoch unbeeinflusst.

#### 5.2.2 Diskussion der Xe Leitungsbänder

Aus den Änderungen der Spektren mit der Photonenenergie sollen im folgenden Schlüsse bezüglich der Leitungsbänder gezogen werden. Wir haben gesehen, daß die gerechneten Valenzbänder merklich von den Messungen abweichen. Dann können wir nicht erwarten, daß die Details der gerechneten Spektren mit den Messungen vergleichbar sind, da nach Gleichung (2.3) selbst wenn die Leitungsbänder richtig sind, über falsche Ausgangszustände integriert wird.

Wir können jedoch das Verhältnis der Beiträge von Übergängen aus dem unteren und aus dem oberen Valenzband diskutieren. Experiment und Rechnung zeigen ein Maximum dieses Quotienten zwischen 14 und 15 eV (Abb. 17). Oberhalb von 16,5 eV nimmt in den experimentellen Daten dieses Verhältnis stark ab, während in der Rechnung der Quotient ein Maximum zeigt. Die Zustandsdichte wird in der Rechnung in den höheren Leitungsbändern zu gering angesetzt, wohl weil die Rechnung abgebrochen wurde und höhere Leitungsbänder nicht mehr berücksichtigt werden.

Wir versuchen, den Abstand im Leitungsband zwischen  $X_6^+ - \Gamma_6^+$  bzw.  $L_6^+ - \Gamma_6^+$  aus der Messung zu entnehmen. Die Höhe des Anteils des unteren Valenzbandes an der Energieverteilung spricht dafür, daß Übergänge vom unteren Leitungsband in Bereiche hoher Leitungsbandzustandsdichte bei  $L_6^+$  und  $X_6^+$  bereits vor  $\hbar\omega = 13,8$  eV, d.h. zwischen 13 eV und 13,8 eV erfolgen. Der Abstand des Zustandsdichtemaximums des unteren Valenzbandes von der Oberkante beträgt nach den experimentellen Daten 2,6 eV, die Bandlücke 9,3 eV. Der gesuchte Abstand  $X_6^+(L_6^+) - \Gamma_6^+$  liegt also nach unseren Messungen zwischen  $13,0 - 9,3 - 2,6 = 1,1$  eV und  $13,8 - 9,3 - 2,6 = 1,9$  eV. Nach dem Vergleich in Tabelle 7 stimmen diese Werte sowohl mit der Rechnung von Rössler als auch mit der von Reilly überein.

### 5.3 Messungen an Kr, Vergleich mit Bandstrukturrechnungen

Kunz et al.<sup>54</sup> berechneten nach Gleichung (2.3) aus der Bandstruktur von Kunz und Mickish<sup>43</sup> Energieverteilungsspektren für festes Kr über einen größeren Photonenenergiebereich. Die berechneten Spektren sind wesentlich schmaler als die gemessenen Energieverteilungskurven (siehe Abb. 22 links). Dies läßt sich bereits aus dem Vergleich der Valenzbänder in Abb. 13 mit den Messungen folgern. Der Grund liegt in der verwendeten Näherung für die Bandstrukturrechnung. Sie wurde nichtrelativistisch durchgeführt, so daß in den Valenzbändern die doch beträchtliche Spin-Bahn-Aufspaltung von etwa 0,7 eV fehlt. Deshalb helfen die gerechneten Energieverteilungsspektren nicht weiter und es werden wieder die Valenz- und Leitungs-bänder getrennt behandelt.

#### 5.3.1 Diskussion der Kr Valenzbänder

Für Photonenenergien über 17 eV ändert sich die Gestalt der gemessenen Energieverteilungskurven nicht mehr wesentlich (Abb. 12). Ein für die Valenzbänder repräsentatives Spektrum wird in Abb. 13 mit den vier vorhandenen Bandberechnungen verglichen. Der Abstand der Maxima (1,2 eV) übertrifft die Spin-Bahn-Auf-

spaltung um einen Faktor 2 (Tabelle 5). Die Maxima entsprechen daher Maxima der Zustandsdichte des oberen und unteren Valenzbandes am Rand der Brillouinzone und nicht der Spin-Bahn-Aufspaltung im  $\Gamma$ -Punkt.

In den relativistischen Bandberechnungen von Fowler und Rössler ist die Spin-Bahn-Aufspaltung enthalten. Trotzdem ergeben beide Rechnungen, wie der Vergleich mit der gemessenen Energieverteilung in Abb. 13 zeigt, zu schmale Valenzbänder (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8 Vergleich der Breite der Valenz- und Leitungsbänder für die verschiedenen Bandstrukturechnungen mit den gemessenen Werten für Kr

		Messung	Kunz et al.	Rössler	Fowler	Lipari
Spin-Bahn-Aufspaltung	S.B.A.	0,6-0,8 <sup>a</sup>		0,7	0,64	
Valenzbandbreite	ohne S.B.A.		1,6		1,3	2,8
	mit S.B.A.	2,3		1,6	1,5	
	S.B.A. ergänzt		2,3			3,5
Leitungsbandbreite		1,6-2,1	2,0	1,8	2,7	2,0

a) Ref. 2

Lipari und Kunz et al. haben nichtrelativistisch gerechnet, dadurch fehlt die Spin-Bahn-Aufspaltung. Das Valenzband von Lipari ist mit 2,8 eV zu breit. Nimmt man die Spin-Bahn-Aufspaltung hinzu, so wird die Übereinstimmung noch schlechter. Kunz und Mickish errechnen eine Valenzbandbreite von 1,6 eV. Fügt man, wie durch Kreise in Abb. 13 angedeutet, den Spin-Bahn-Partner mit einer Spin-Bahn-Aufspaltung von 0,7 eV hinzu, so stimmt die Breite ausgezeichnet mit der Messung überein (Tabelle 8). Bei dieser Ergänzung ist allerdings Vorsicht angebracht. In der Rechnung von Rössler bleibt die Spin-Bahn-Aufspaltung über den gesamten Bereich von  $\Gamma$ -K-X- $\Gamma$ -L ungefähr 0,7 eV und unsere Addition des Spin-Bahn-Partners scheint gerechtfertigt. Fowler erhält eine Spin-Bahn-Aufspaltung von 0,64 eV am  $\Gamma$ -Punkt,

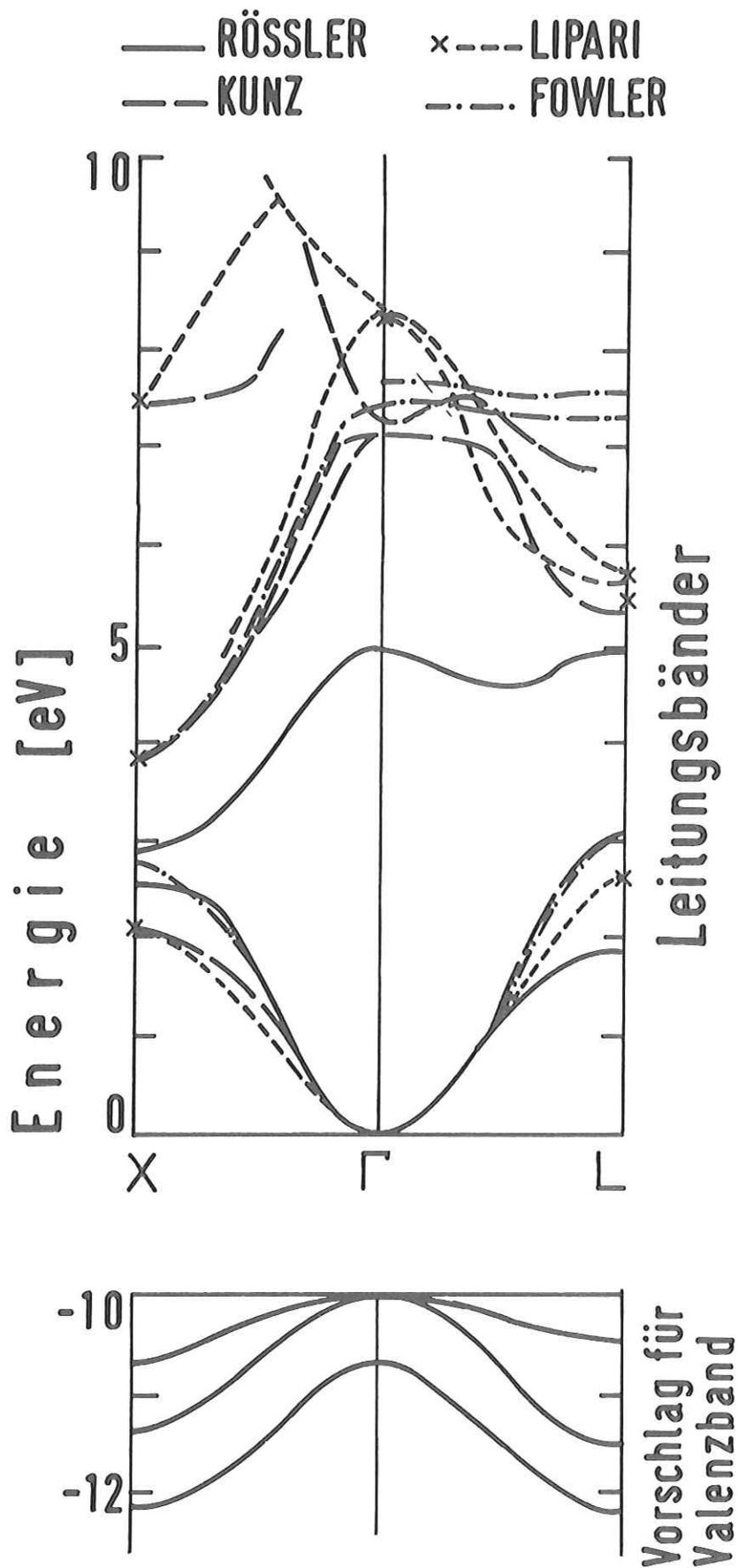


Abb. 19: Ergebnisse der Bandstrukturrechnungen für die Leitungsbänder von Kr für den Ausschnitt X- $\Gamma$ -L der Brillouinzone. Die Valenzbänder wurden, wie im Text beschrieben, aus den Energieverteilungsmessungen abgeleitet. Die Energien wurden in dieser Abbildung auf den Boden des Leitungsbandes bezogen.

die sich am L-Punkt auf ungefähr 1 eV erhöht. Auch dadurch würde unsere Näherung nicht wesentlich beeinträchtigt. Aber Fowler hat die Valenzbänder sowohl mit als auch ohne Spin-Bahn-Aufspaltung gerechnet. Danach erhöht sich die Valenzbandbreite mit Spin-Bahn-Aufspaltung nur von 1,3 eV auf 1,5 eV und nicht um 0,7 eV, da durch die relativistischen Effekte die Bänder zusätzlich gestaucht werden (Tabelle 8).

Trotz dieser Einschränkung kommt die Rechnung von Kunz und Mickish, wenn man die Spin-Bahn-Aufspaltung berücksichtigt, der Messung am nächsten, so daß sie als Grundlage für die Konstruktion der Kr-Valenzbänder dienen kann.

Zur Vereinfachung betrachten wir nur den Weg von X- $\Gamma$ -L. Mit der ergänzten Bandstrukturrechnung von Kunz et al. läßt sich die Breite des Valenzbandes erklären. Der Abstand der Maxima in der Messung entspricht dem Abstand der Schwerpunkte der Zustandsdichte der  $j=3/2$  und  $j=1/2$  Valenzbänder. Die Breite des  $j=3/2$  Bandes stimmt mit der des obersten Maximums ebenfalls gut überein. Gehen wir davon aus, daß die Aufspaltung in den Energieverteilungen für Photonenenergien  $\hbar\omega = 13,78$  eV bis  $\hbar\omega = 14,6$  eV (Abb. 20) durch Zustandsdichtemaxima nahe der X und L Punkte des kristallfeldaufgespaltenen oberen Valenzbandes verursacht wird (Abschnitt 5.3.2), so muß lediglich der oberste Zweig gegenüber der Rechnung von Kunz et al. an den X und L Punkten etwas gesenkt werden. Damit erhalten wir das in Abb. 19 unten gezeigte Valenzband. Zwischen X und L Punkt können wir nicht unterscheiden.

### 5.3.2 Diskussion der Kr Leitungsbänder

Wir wollen uns auf den Photonenenergiebereich bis 16 eV beschränken. Darüber sind nach Abb. 12 die Messungen weitgehend unabhängig von der Photonenenergie. In Abb. 19 sind zum Vergleich die gerechneten Leitungsbänder auf dem Weg von X über  $\Gamma$  nach L zusammengestellt. Bei einer Bandlücke von 11,6 eV können bis 16 eV Photonenenergie Elektronen in Leitungsbandzustände bis zu einer Energie von 4,5 eV über den Leitungsbandboden angeregt werden. Darüber nimmt die Zahl der Bänder (Abb. 14,

15, 16) stark zu. In den Energieverteilungsmessungen zeigt sich keine charakteristische Struktur mehr. Die Rechnungen ergeben unterhalb von 5 eV zwei parabolische Bänder mit Lücken am X und L Punkt. Die Ergebnisse der Rechnungen unterscheiden sich in der Breite der Lücken und ihrem Abstand vom Leitungsbandboden.

Abbildung 20 zeigt die experimentellen Ergebnisse in diesem Bereich von Photonenenergien. Zur Erleichterung der Diskussion wurde der Beitrag der aus der Goldunterlage stammenden Elektronen abgezogen. Mit zunehmender Photonenenergie wächst bei einer Bindungsenergie von -1,8 eV eine Schulter heraus. Zwischen 15 eV und 15,5 eV wird diese Schulter zu einem Maximum. Die beiden rechten Maxima (Bindungsenergie -0,5 eV bzw. -1,2 eV) vereinigen sich zu einem breiten Buckel. Bei noch höheren Photonenenergien ändert sich die Struktur nur noch unwesentlich.

Der Unterschied der Spektren für  $\hbar\omega = 14,6$  eV und  $\hbar\omega = 15,5$  eV erklärt sich daraus, daß die Endzustände der Anregung über die Lücke am X-Punkt hinwegwandern. Unter 15,0 eV entsprechen die beiden Maxima der Kristallfeldaufspaltung des oberen Valenzbandes ( $j=3/2$ ) am X und L Punkt. Das untere Valenzband ( $j=1/2$ ) trägt noch kaum bei und durch die Lücke in den Endzuständen kommt auch die Aufspaltung im oberen Valenzband zur Geltung. Unter 15 eV haben beide Maxima etwa gleiche Intensität. Dies stimmt mit der Annahme, daß die vier  $j=3/2$  Elektronen die beiden Zweige ungefähr zu je zweien besetzen, überein. Ab  $\hbar\omega = 15$  eV umfaßt das erste breite Maximum den gesamten oberen Valenzbandbereich  $j=3/2$  und das neugebildete Maximum bei einer Bindungsenergie von -1,8 eV entspricht dem Spin-Bahn-Partner  $j=1/2$ . Mit vier Elektronen im oberen und 2 Elektronen im unteren Valenzband ( $j=1/2$ ) ergibt sich ein Intensitätsverhältnis von 2:1, das auch in der Messung ungefähr zum Ausdruck kommt. Selbstverständlich soll dies nur eine qualitative Abschätzung der Intensitäten sein.

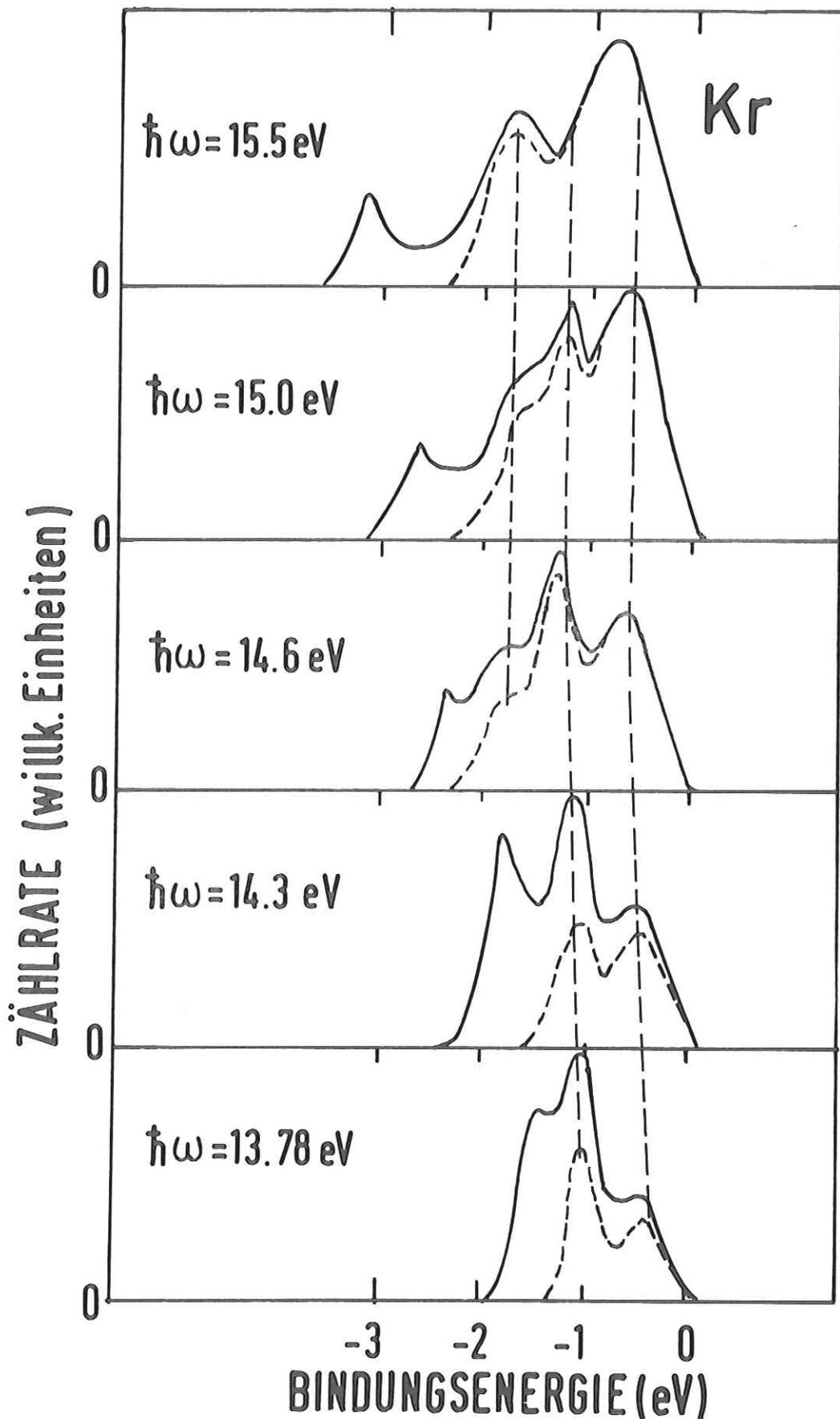


Abb. 20: Abhängigkeit der gemessenen Energieverteilungskurven (durchgezogene Linie) von der Photonenenergie für festes Kr. Für die gestrichelte Kurve wurde der Untergrund von Elektronen, die von der Unterlage stammen, abgezogen. Die senkrechten Linien bei  $-0,5 \text{ eV}$  und  $-1,2 \text{ eV}$  Bindungsenergie folgen Maxima, die Übergängen aus dem  $j=3/2$  Valenzband entsprechen. Die Linie bei  $-1,8 \text{ eV}$  Bindungsenergie bezeichnet Anregungen aus dem  $j=1/2$  Valenzband.

Zwischen  $\hbar\omega = 15$  eV und  $\hbar\omega = 15,5$  eV erreichen also Anregungen aus dem unteren Valenzband zum ersten Mal den Bereich hoher Zustandsdichte am X oder L Punkt. Damit ergibt sich ein Abstand von  $X_1-\Gamma_1$  oder  $L_1-\Gamma_1$  von 1,6 bis 2,1 eV. (Aus  $E_G = 11,6$  eV,  $\hbar\omega = 15$  bis 15,5 eV und einem Abstand des Schwerpunktes der Zustandsdichte des unteren Valenzbandes von der Valenzbandoberkante von 1,8 eV.) Dieser Wert stimmt nach Tabelle 8 mit den Rechnungen von Kunz, Rössler und Lipari überein und widerspricht Fowler.

Abbildung 21 soll die oben geführte Argumentation für vier verschiedene Photonenenergien veranschaulichen, ohne daß weitergehende Schlüsse gezogen werden. Die gerechneten Bandstrukturen liegen nur entlang von Symmetrielinien, d.h. in einer eindimensionalen Form, vor. Mögliche Übergänge ergeben sich in dieser Darstellung als Schnittpunkte der Leitungsbander mit den um die Anregungsenergie angehobenen Valenzbändern. Diese Schnittpunkte sind natürlich nur eine sehr beschränkte Repräsentation der im gesamten k-Raum möglichen Übergänge. Immerhin sind nach den Rechnungen die Bänder im betrachteten Energiebereich annähernd parabolisch, so daß sich die Gestalt auch außerhalb der Symmetrielinien nicht drastisch ändern wird. Der Schnittwinkel gibt dann einen Hinweis auf die kombinierte Zustandsdichte und damit die Intensität dieses Übergangs. Der Übergang ist um so stärker, je kleiner der Schnittwinkel ist, d.h. je flacher die Bänder zueinander laufen und je größer der k-Vektor des Schnittpunktes ist, da damit das zugehörige Volumen im k-Raum wächst. Unterhalb des Bereichs flacher Bänder tritt in den Rechnungen nur ein Leitungsband auf, so daß wir uns in der Abb. 21 auf den Weg von X über  $\Gamma$  nach L beschränken können. In Abb. 21 wurde das aus den Messungen abgeleitete Valenzband der Abb. 19 um die jeweilige Photonenenergie angehoben und die Schnittpunkte mit den Leitungsbandern der Rechnungen von Rössler, Kunz, Fowler und Lipari mit Kreisen bezeichnet. Diese Schnittpunkte entsprechen auf die Energieachse projiziert theoretischen Energieverteilungskurven für Übergänge an den Symmetrielinien. Sie werden gemessenen Energieverteilungskurven gegenübergestellt.

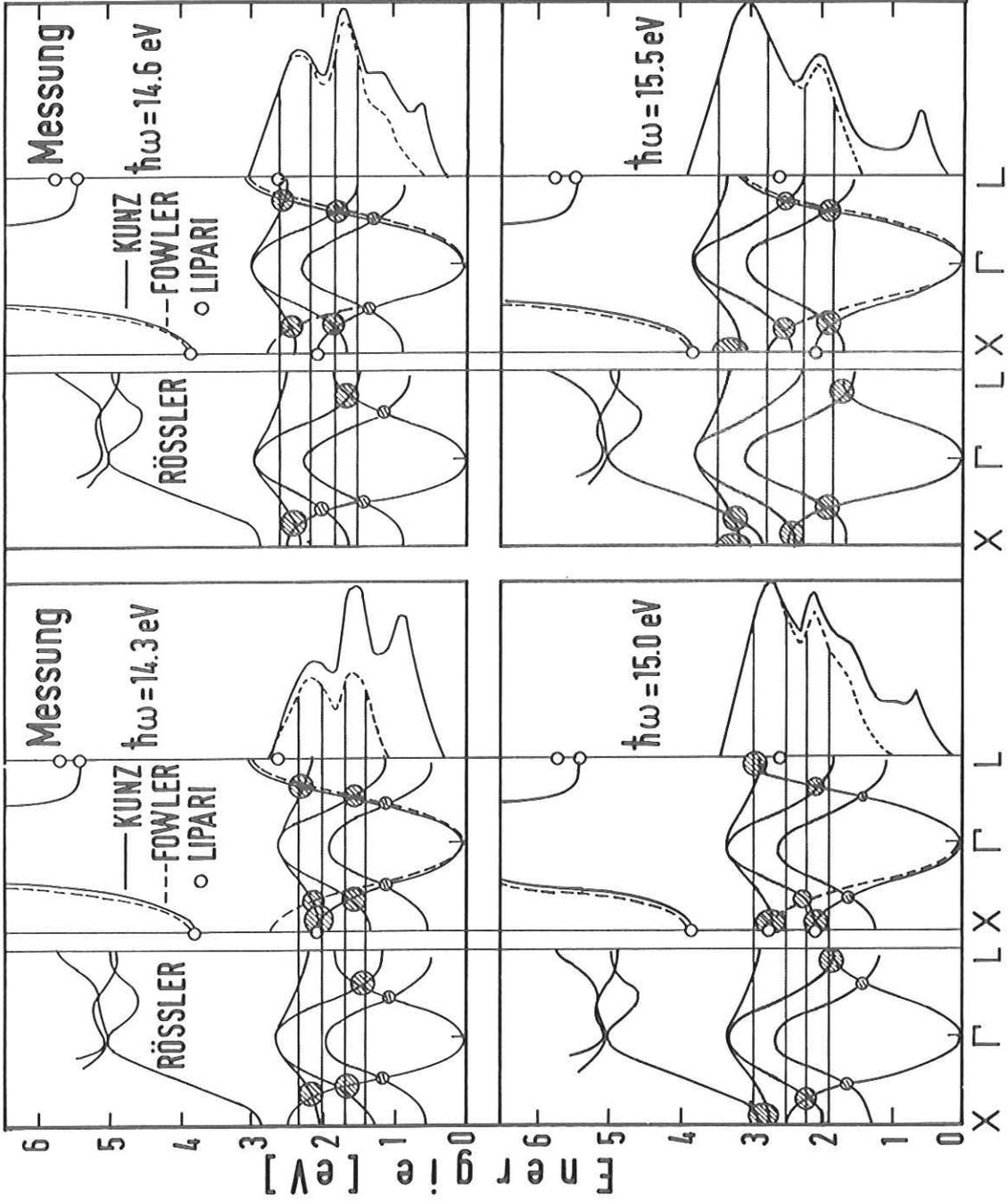


Abb. 21: Gegenüberstellung von Energieverteilungsmessungen und Bereichen großer Übergangswahrscheinlichkeiten in den verschiedenen gerechneten Leitungsbandern für vier Photonenenergien bei festem Kr. Die gemessenen Spektren stammen aus Abb. 20. Weitere Beschreibung im Text.

Diese wurden ebenfalls entsprechend der Photonenenergie angehoben und über der kinetischen Energie als Ordinate aufgetragen. Die Lage der Maxima in den gemessenen Kurven wird durch die schraffierten Bereiche mit den Schnittpunkten verglichen.

Für die Photonenenergie 14,3 eV liegen die Schnittpunkte mit den oberen Valenzbändern ( $j=3/2$ ) für alle vier Rechnungen innerhalb der schraffierten Bereiche, und bei allen Rechnungen finden sich Schnittpunkte in beiden Bereichen. Messung und Rechnungen stimmen überein. Die Schnittpunkte mit den unteren Valenzbändern  $j=1/2$  liegen außerhalb des schraffierten Bereiches. Die Schnittwinkel bei dem unteren Valenzband sind groß, deshalb geben diese Schnittpunkte keine ausgeprägte Struktur, sondern tragen nur zu dem Ausläufer der Messung bei. Sie sind deshalb nur durch kleine Kreise markiert.

Bei der Photonenenergie von 14,6 eV trifft die gleiche Beschreibung zu. In der niederenergetischen Schulter deuten sich Übergänge aus dem unteren Valenzband an. Die ungefähr gleiche Intensität beider Maxima wird durch die Rechnung von Fowler am schlechtesten wiedergegeben. Das obere der  $3/2$  Bänder schneidet wesentlich näher bei den flachen Bereichen bei X und L als das untere, so daß man ein stärkeres hochenergetisches Maximum erwarten würde. Die Aussagen der Rechnungen von Kunz et al. und Rössler sind bei dieser Betrachtung äquivalent, da das erste Leitungsband durch Vertauschen von X und L fast zur Deckung zu bringen ist.

Für  $\hbar\omega = 15$  eV stimmen die Rechnungen gut mit den Messungen überein. Auch das untere Valenzband  $j=1/2$  rückt den flachen Randbereichen der Leitungsbänder näher, die Schulter wird ausgeprägter. Lediglich in der Rechnung von Fowler kommt das untere Valenzband zu wenig zur Geltung.

Bei 15,5 eV ergeben Rösslers Rechnungen am L und die Rechnungen von Kunz und Mickish am X Punkt eine effektivere Überlappung des unteren Valenzbandes mit dem

Leitungsband , die für das neue Maximum in der Rechnung verantwortlich ist. In der Rechnung von Fowler reicht das erste Leitungsband bei X und L höher hinauf, die Überlappung ist zu gering. Die oberen Valenzbänder schneiden jetzt noch zusätzlich auf den Symmetrielinien nach  $k$ , so daß über den gesamten Bereich Übergänge möglich sind und das erste Maximum breit und ausgeschmiert wird.

#### 5.4 Messungen an Ar, Vergleich mit Bandstrukturrechnungen

Die Energieverteilungsspektren von Ar haben eine ähnliche Form wie die von Kr. Sie sind etwas schmaler und weniger strukturiert, doch scheint auch die Abhängigkeit von der Photonenenergie vergleichbar. Im Unterschied zu Kr spielen bei Ar relativistische Effekte eine geringere Rolle, so daß die Spin-Bahn-Aufspaltung bei Ar nur 0,2 eV im Vergleich zu 0,7 eV bei Kr beträgt. Aus diesem Grund könnten auch die nichtrelativistischen Rechnungen die experimentellen Energieverteilungskurven wiedergeben.

Von Kunz et al.<sup>54</sup> stehen nach Gleichung (2.3) gerechnete Energieverteilungsspektren basierend auf der nichtrelativistischen Bandstruktur von Kunz und Mickish für einige Photonenenergien zur Verfügung. Abbildung 22 zeigt, daß für Ar die berechnete Valenzbandbreite erfreulich mit den gemessenen Spektren übereinstimmt. Addiert man noch die Spin-Bahn-Aufspaltung von 0,2 eV, so kommen die gerechneten Kurven den Messungen noch näher. Für die Photonenenergie von 19 eV werden auch die relativen Intensitäten in der Rechnung befriedigend wiedergegeben. Bei den übrigen Photonenenergien zeigen sich jedoch deutliche Abweichungen. Bemerkenswert ist dabei, daß von  $\hbar\omega = 19$  eV an die Gestalt der gemessenen Energieverteilungen sich nur noch wenig ändert, während in den gerechneten Spektren noch erhebliche Verschiebungen der relativen Intensitäten auftreten. Außerdem fällt auf, daß der Anstieg in der Nähe der Valenzbandoberkante steiler als in der Messung ist. Dies deutet darauf hin, daß das oberste 3/2 Band stärker gekrümmt sein sollte, wie dies auch bei den übrigen berechneten Bandstrukturen der Fall ist (siehe Abb. 13).

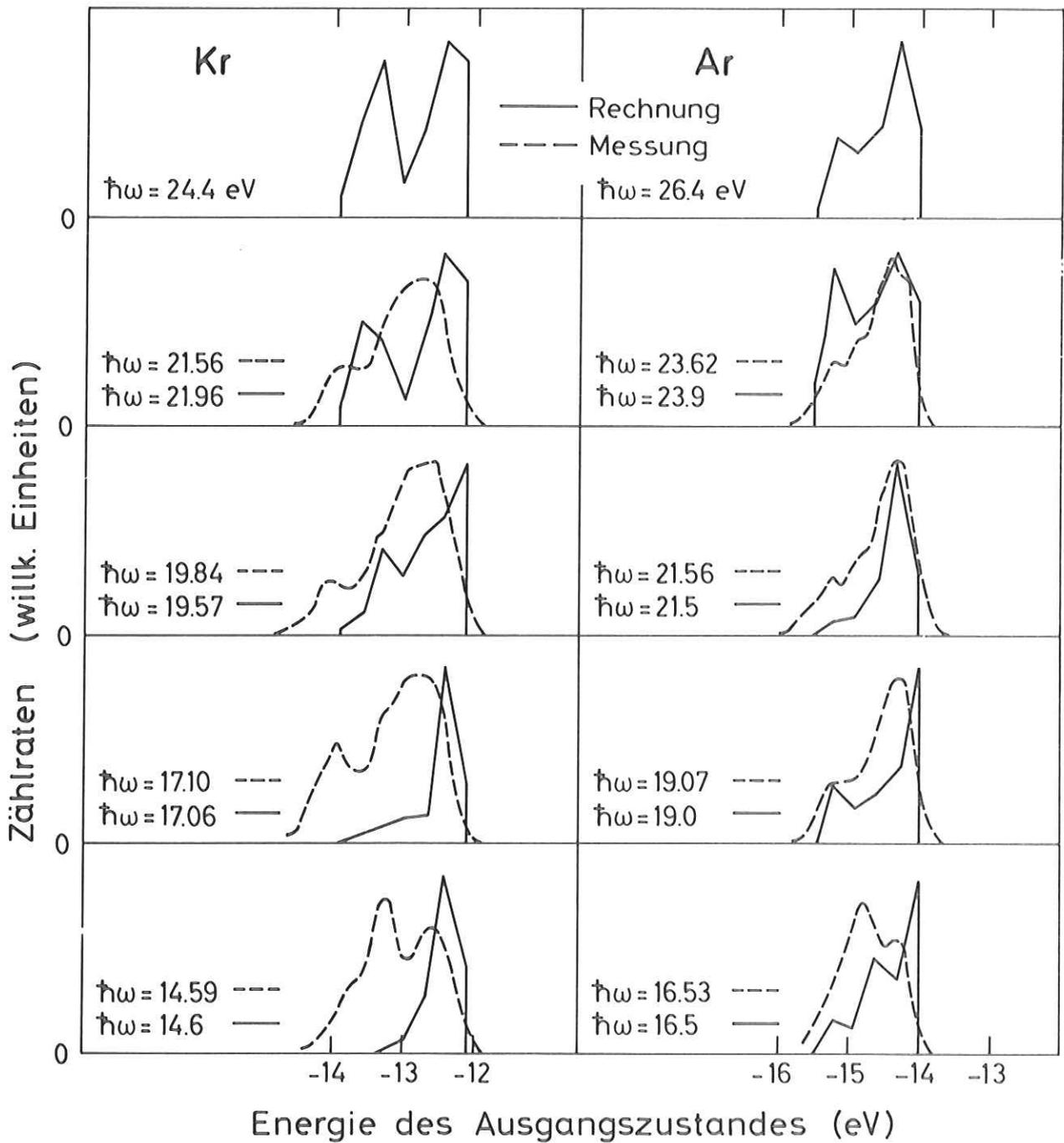


Abb. 22: Vergleich von gemessenen und berechneten Energieverteilungsspektren für festes Kr und Ar. Die Rechnung wurde von Kunz et al.<sup>54</sup> nach Gleichung (2.3) auf der Basis der Bandstruktur von Kunz und Mickish durchgeführt. Entgegen der sonst verwendeten Auftragung wird die Energie der Ausgangszustände vom Vakuumniveau abgerechnet, da in der Rechnung die Lage der Strukturen darauf bezogen wurde.

### 5.4.1 Diskussion der Ar Valenzbänder

Auf Grund der kleinen Spin-Bahn-Aufspaltung wird die Breite der gemessenen Spektren vor allem durch die Kristallfeld-Aufspaltung am Rand der Brillouinzone bestimmt. Nach den obigen Ausführungen wird die Breite der Valenzbänder durch die Rechnung von Kunz und Mickish befriedigend wiedergegeben.

In Abb. 13 und Tabelle 9 sind auch die Ergebnisse der übrigen Rechnungen zusammengestellt. Danach ist die Rechnung von Dagens und Perrot ebenfalls im Einklang mit dem Experiment. Die Rechnungen von Lipari und Fowler sowie die neueren Rechnungen von Lipari ergeben zu breite Valenzbänder. Aus den übrigen Rechnungen einschließlich der einzigen relativistischen Rechnung (Rössler) folgen zu schmale Valenzbänder.

Tabelle 9 Vergleich der gerechneten Bandstrukturen mit den Energieverteilungsmessungen für festes Ar (Referenzen siehe Tabelle 6)

	Valenzband- breite	gemittelte Kristallfeld- aufspaltung	Spin-Bahn- Aufspaltung	Leitungs- bandbreite
Messung	1,7	0,7	0,2 <sup>a</sup>	2,5-3,5
Kunz und Mickish	1,3	1,0		3,0
Dagens und Perrot	1,2	0,8		2,5
Rössler	1,0	0,3	0,2	1,7
Lipari	2,6	1,8		2,9
Lipari und Fowler	2,3	1,8		2,8
Mattheis	0,6	0,4		2,5
Knox und Bassani	0,6	0,4		0,6
Ramirez und Falicov <sup>fcc</sup>	2,0	1,7		1,7
hcp	3,2			0,7

a) Ref. 2

In Abb. 13 sind die Rechnungen von Ramirez und Falicov nicht enthalten. Sie berechneten Bandstrukturen sowohl für das fcc Gitter als auch das hcp Gitter. Der Vergleich der daraus berechneten Zustandsdichte mit einer gemessenen Energiever-

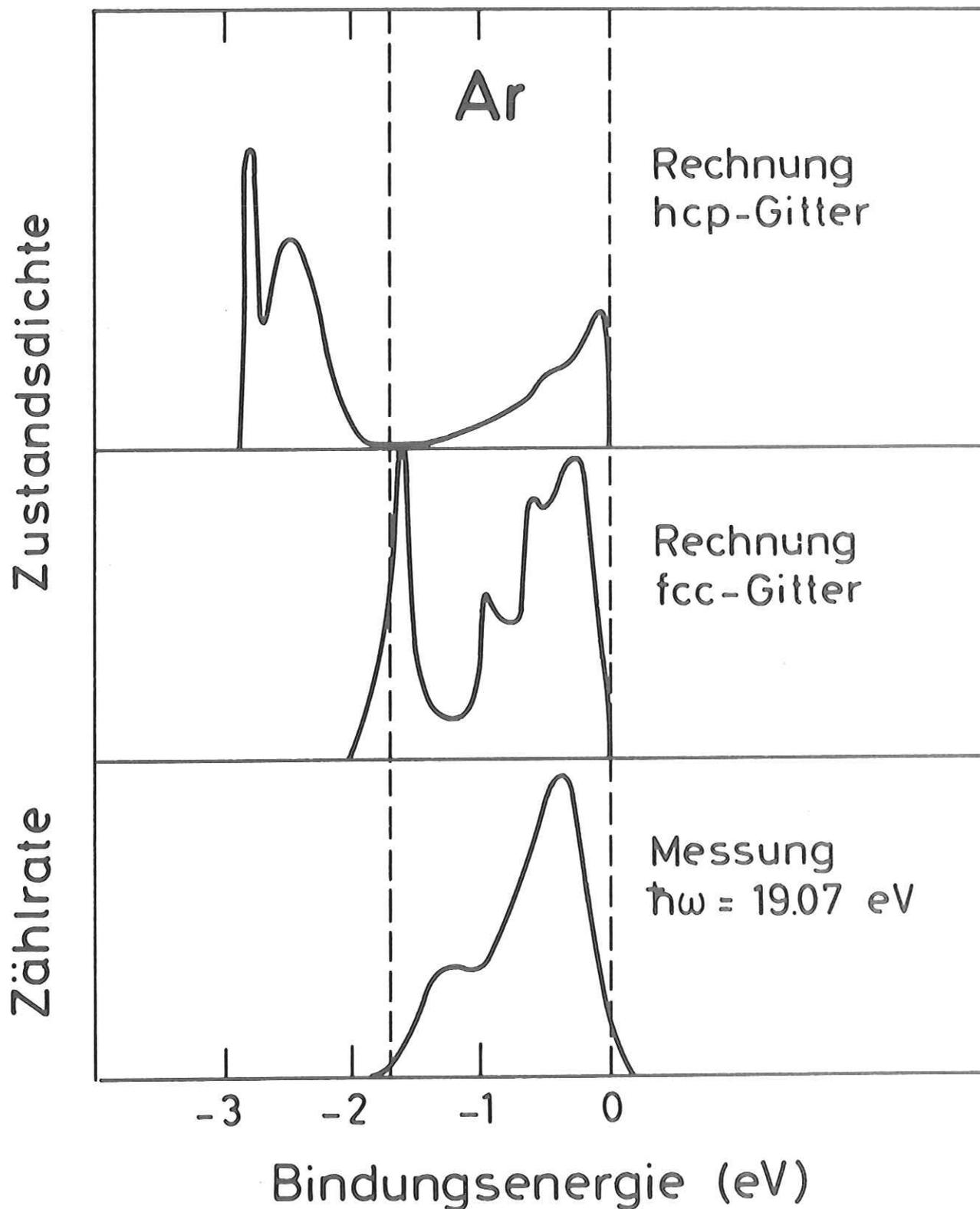


Abb. 23: Vergleich der von Ramirez und Falicov<sup>51</sup> berechneten Zustandsdichte für das fcc und das hcp Gitter von Ar mit einer repräsentativen gemessenen Energieverteilungskurve.

teilung in Abb. 23 zeigt, daß die Valenzbänder für das hcp Gitter wesentlich breiter sind. Die für das fcc Gitter berechnete Zustandsdichte stimmt befriedigend mit der Messung überein. Bei hohen Temperaturen und bei Beimischung von Sauerstoff erhält man Ar in der hcp Kristallstruktur.<sup>1b</sup> Es wäre interessant zu untersuchen, ob nicht die dafür gemessene Energieverteilung der Vorhersage der Rechnung entspricht. Allerdings kann sich der Sauerstoff störend auf die Messung auswirken.

#### 5.4.2 Diskussion der Ar Leitungsbänder

In Abb. 24 sind die Energieverteilungsspektren für Photonenenergien von 16 eV bis 19,84 eV zusammengestellt. Oberhalb dieser Photonenenergien ändert sich die Gestalt kaum noch. Die Abhängigkeit der Energieverteilungskurven von der Photonenenergie kann ähnlich wie im Fall von Kr diskutiert werden. Bei Energien unter  $\hbar\omega = 18,37$  eV trägt im wesentlichen nur das obere Valenzband ( $j=3/2$ ) zur Energieverteilung bei und die beiden Maxima entsprechen Bereichen hoher Zustandsdichte am Rand der Brillouinzone von den beiden kristallfeldaufgespaltenen Zweigen dieses Valenzbandes. Das Intensitätsverhältnis von ungefähr 1:1 spricht ebenfalls für diese Deutung. Die gemessene Aufspaltung beträgt 0,7 eV und stimmt gut mit den von Dagens und Perrot berechneten Werten überein (Tabelle 9). Die Krümmung des obersten Zweiges bei Kunz et al. ist zu gering und dadurch wird die gerechnete Aufspaltung etwas zu groß. Zwischen  $\hbar\omega = 18,37$  und  $\hbar\omega = 19,07$  erreicht man dann auch für Übergänge aus dem unteren Valenzband Bereiche im Leitungsband mit hoher Zustandsdichte. Die linke Schulter (Bindungsenergie -1,3 eV) und das neue Intensitätsverhältnis wird durch diese Übergänge aus dem  $j=1/2$  Valenzband bewirkt. Der Abstand  $X_1-\Gamma_1$  bzw.  $L_1-\Gamma_1$  liegt danach zwischen 2,5 eV und 3,5 eV. ( $18$  eV  $< \hbar\omega < 19$  eV, Bandlücke 14,2 eV, Abstand des unteren Valenzbandzustandsdichtemaximums von der Oberkante 1,3 eV.) In Tabelle 9 wird dieser Abstand mit den gerechneten Werten verglichen. Die Übereinstimmung ist gut, lediglich die Werte von Rössler und Falicov fallen heraus. Der Abstand  $X_1-\Gamma_1$  stimmt bei der Rechnung

von Rössler innerhalb der Meßgenauigkeit für Xe und Kr noch mit den experimentellen Werten überein, bei Ar fällt er deutlich zu niedrig aus. Unser Ergebnis stärkt also die von Kunz und Mickish getroffene Feststellung<sup>43</sup>, daß in der Rechnung von Rössler die Leitungsbänder bei Ar zu stark zusammengepreßt werden.

### 5.5 Messungen an Ne, Vergleich mit Bandstrukturrechnungen

Bei Ne sind die Elektronen am stärksten an die Atomrümpfe gebunden. Es hat dadurch die höchste Ionisierungsenergie bzw. im Festkörper die größte Bandlücke und die Valenzbänder sind die schmalsten. Außerdem ist die Spin-Bahn-Aufspaltung am kleinsten (ungefähr 0,1 eV), so daß sie für den Vergleich der gerechneten Bandstrukturen mit den Messungen keine Rolle spielt. An Ne kann deshalb besonders gut geprüft werden, ob die Rechnung die Dispersion der Valenzbänder im  $\vec{k}$ -Raum wiedergibt.

Allerdings waren bei Ne die experimentellen Probleme am größten. Es benötigt Temperaturen unter 8° K zum Verfestigen. Bei den erforderlichen hohen Photonenenergien geht die Transmission des Monochromators und damit die Zählrate stark zurück. Vor allem aber waren bei Ne die Aufladungseffekte am gravierendsten.

Das Ergebnis der Messungen zeigt Abb. 12. Die gemessene Valenzbandbreite beträgt 1,3 eV. Bei Photonenenergien nahe dem Vakuumniveau geht die Breite der gemessenen Spektren auf 0,2 eV zurück (Abb. 12). Die gemessene Breite ist also nicht durch unsere Auflösung bedingt und auch bei Berücksichtigung einer Verbreiterung durch Aufladungen hat das Valenzband von Ne nach unseren Messungen eine Breite von mindestens 1 eV. Bei  $\hbar\omega = 26,72$  eV deutet sich in der Energieverteilungskurve (Abb. 12) eine Schulter an. Eine weitere Abhängigkeit der Gestalt von der Photonenenergie wurde nicht gefunden.

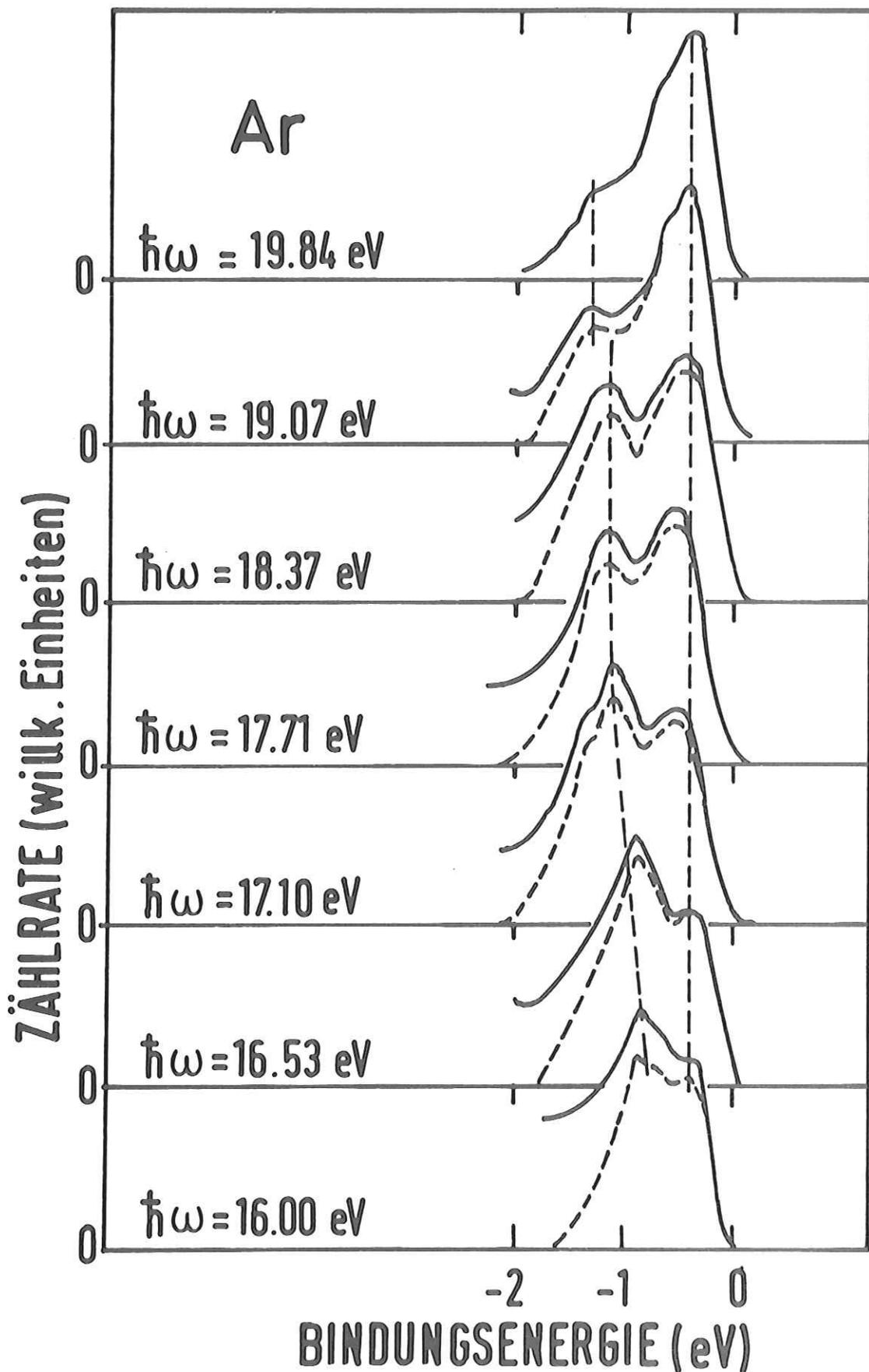


Abb. 24: Abhängigkeit der gemessenen Energieverteilungskurven (durchgezogene Linien) von der Photonenenergie für festes Ar. Für die gestrichelte Kurve wurde der Untergrund von Elektronen, die von der Goldunterlage stammen, abgezogen. Die senkrechten Linien bei  $-0,4$  eV und  $-1$  eV Bindungsenergie folgen Maxima, die Übergängen aus dem  $j=3/2$  Valenzband entsprechen. Die Linie bei  $-1,3$  eV (für  $\hbar\omega = 19,07$  eV,  $19,84$  eV) Bindungsenergie bezeichnet Anregungen aus dem  $j=1/2$  Valenzband.

In Abb. 13 und Tabelle 10 werden die Bandstrukturrechnungen der Messung gegenübergestellt. Die neueste Rechnung von Euwema et al. mit einer gerechneten Breite von 0,65 eV kommt der Messung am nächsten, doch ist der berechnete Wert noch deutlich zu klein. Alle anderen Rechnungen ergeben Valenzbandbreiten zwischen 0,4 und 0,5 eV, sind also noch schmaler.

Tabelle 10 Vergleich der gerechneten Valenzbänder mit unseren Energieverteilungsmessungen

	Messung	Euwenna et al.	Kunz und Mickish	Dagens und Perrot	Rössler
Valenzbandbreite	1,0-1,3	0,65	0,4	0,5	0,4

### 5.6 Zusammenfassung

Für festes Ne, Ar, Kr und Xe wurden Energieverteilungsmessungen für Photonenenergien vom Vakuumniveau bis zum Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung durchgeführt. Die Energieverteilungsmessungen ergeben die Breite der Valenzbänder, die Lage der Maxima der Zustandsdichte in den Valenzbändern und die Breite des untersten Leitungsbandes.

Die Breite der Valenzbänder ist wesentlich durch die Dispersion der Bänder in der Brillouinzone und durch die Kristallfeldaufspaltung am Rand der Brillouinzone sowie durch die Spin-Bahn-Aufspaltung bestimmt. Tabelle 6 und Abb. 25 zeigen die kontinuierliche Abnahme der die Valenzbandbreite bestimmenden Größen von Xe zum Ne und die Zunahme der Breite des ersten Leitungsbandes. Darin drückt sich einerseits die stärker werdende Bindung der Valenzelektronen an die Atome aus, während das Leitungsband sich mehr dem freier Elektronen nähert.

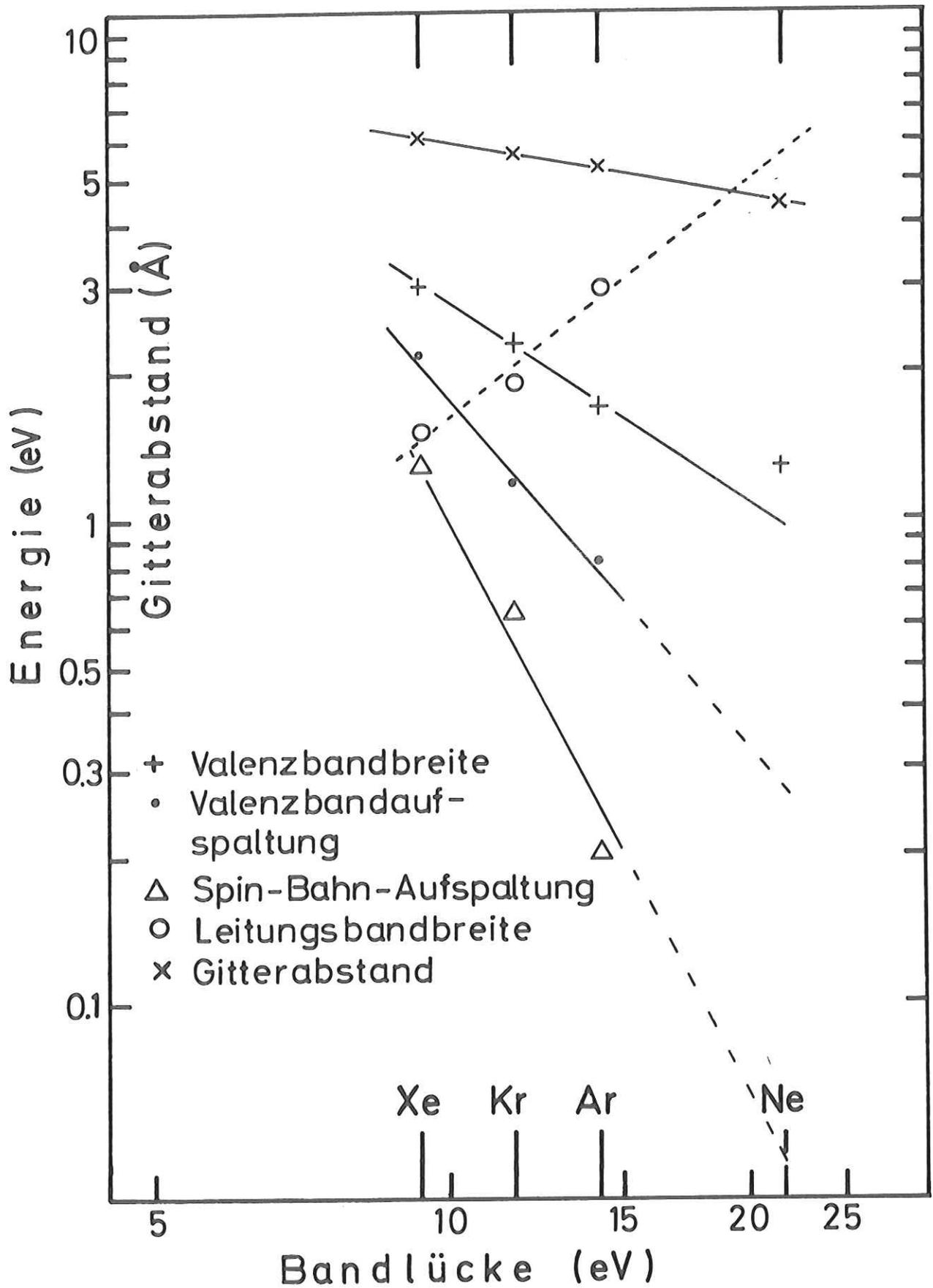


Abb. 25: Die Auftragung charakteristischer Größen der Valenz- und Leitungs-  
bänder über der Bandlücke zeigt für alle vier Edelgase den kontinuierlichen Übergang von Xe zu Ne.

Die Messungen werden mit den Bandstrukturrechnungen (Tabelle 6) im Detail verglichen (Tabellen 7, 8, 9, 10). Rössler führte für alle vier Edelgase relativistische Bandstrukturrechnungen durch. Ein Vergleich ist deshalb am ergiebigsten. Die Rechnung liefert für alle vier Edelgase zu schmale Valenzbänder. Auch die Leitungs- bänder sind zumindest im Fall des Ar zu schmal. Diese schlechte Übereinstimmung ist wohl auf das bei der Rechnung gewählte Potential (muffin-tin Potential) zurückzuführen.<sup>43,53</sup>

Weiter können wir unsere Messungen den selbstkonsistenten Hartree-Fock-Rechnungen von Kunz und Mickish für Kr, Ar und Ne gegenüberstellen. Da diese Rechnung nicht relativistisch durchgeführt wurde, ist Übereinstimmung nur bei Ar und Ne zu erwarten. Die Rechnung gibt für Ar die Messung befriedigend wieder. Bei Ne sind bemerkenswerterweise wie bei allen übrigen Bandstrukturen die gerechneten Valenz- bänder zu schmal. Addiert man bei Kr die Spin-Bahn-Aufspaltung zu der gerechneten Valenzbandbreite, so erhält man den gemessenen Wert für die gesamte Breite der Bänder.

Die von Dagens und Perrot für Ar und Ne berechneten Valenzbänder sind denen von Kunz und Mickish sehr ähnlich. Die Ergebnisse der übrigen Bandstrukturrechnungen sind unbefriedigend.

Aus diesem Grund wurden aus den Energieverteilungsmessungen für Xe und Kr Valenz- bänder abgeleitet.

6. Transport und Streuung von Photoelektronen

Streuungsprozesse erschweren die Interpretation von Energieverteilungsspektren. Man kann aber, wie in Kapitel 2 gezeigt, aus den Transporteigenschaften Information über die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Festkörper gewinnen. In unseren Messungen können wir die Streuung von Elektronen mit wesentlich höheren Energien untersuchen, als sie bei Beweglichkeitsmessungen<sup>56</sup> erreicht werden. Andererseits sind die Energien unserer Elektronen niedriger als sie für Energieverlustmessungen selbst langsamer Elektronen<sup>57</sup> benutzt werden. Die Energie der angeregten Elektronen bestimmt die Bedeutung der verschiedenen Streuprozesse. Übersteigt sie die Schwelle für einen neuen Streuprozess, so überdeckt er die übrigen. Mit den uns zur Verfügung stehenden Elektronenenergien überstreichen wir den Bereich der quasi-elastischen Elektronen-Phonon-Streuung und kommen auch über die Schwelle der inelastischen Elektron-Elektron-Streuung.

In Abb. 26 sind die vier bei den festen Edelgasen wesentlichen Stufen für unseren Photonenenergiebereich schematisch dargestellt.

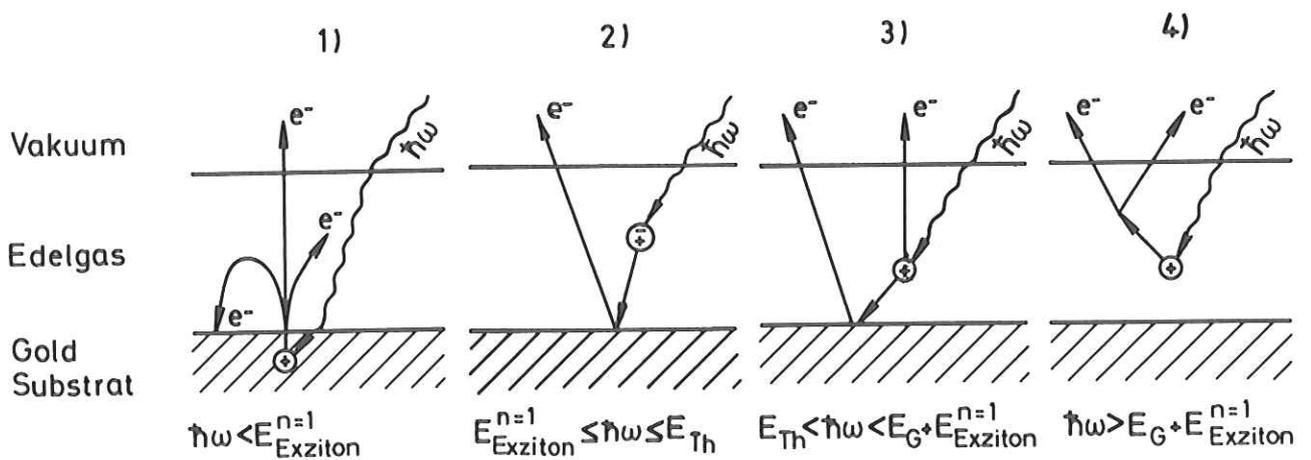


Abb. 26: Schematische Darstellung der möglichen Streuprozesse bei festen Edelgasen für verschiedene Photonenenergien

1. Ist die Photonenenergie kleiner als die Energie des 1. Exzitons, so ist die Edelgasschicht transparent und das Licht erzeugt Photoelektronen an der Goldunterlage, von denen ein Teil durch die Schicht ins Vakuum austritt. Die Energieverteilung der Elektronen ist typisch für die Unterlage, kann aber durch das Edelgas modifiziert sein.
2. Es werden Exzitonen in der Edelgasschicht angeregt. Ein Teil der Exzitonen diffundiert zur Goldunterlage und kann dort zerfallen. Dadurch werden Elektronen vom Gold durch die Edelgasschicht ins Vakuum emittiert. Dieser Bereich wird in Kapitel 7 eingehend behandelt.
3. Das Licht wird in der Edelgasschicht absorbiert. Die Photonenenergie reicht aus, um Elektronen über das Vakuumniveau zu heben, aber die angeregten Elektronen haben nicht genügend kinetische Energie für Elektron-Elektron-Streuung. Ein Teil der Elektronen verläßt ohne Energieverlust die Probe. Ihre Energieverteilung ist charakteristisch für die Edelgasschicht. Sie wurde in Kapitel 5 diskutiert. Elektronen gelangen auch zur Goldunterlage und können dort Sekundärelektronen auslösen, die ebenfalls mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit austreten. Sie haben im Mittel geringe kinetische Energie, die Energieverteilung ist vor allem durch die Unterlage bestimmt. Zur Diskussion der Edelgaseigenschaften wurde ihr Anteil in Kapitel 5 wenn nötig abgetrennt. Natürlich sind auch Streuprozesse wie in 1. möglich.
4. Die Energie des angeregten Elektrons reicht aus, um zusätzlich ein Exziton oder ein freies Elektron zu erzeugen. Der Energieverlust ist wegen der großen Bandlücke erheblich und gestreute und ungestreute Elektronen können leicht unterschieden werden. Die Streuweglänge ist stark energieabhängig.

## 6.1 Elektron-Gitter-Streuung

### 6.1.1 Messungen an Xe

Die Anregungsenergie des ersten Exzitons beträgt für Xe 8,4 eV (siehe Abb. 1). Die Photoausbeute von Xe auf einer Goldunterlage wurde in Abhängigkeit von der Dicke der Xe-Schicht für Photonenenergien von 7,70 eV, 7,85 eV und 8 eV, also im transparenten Bereich, gemessen (Abb. 27). Diese Messungen wurden in Tel Aviv im Rahmen einer Kooperation mit der Gruppe von Prof. J. Jortner durchgeführt. Die Nachweisgrenze für die Photoströme lag bei  $10^{-18}$  A.<sup>11a</sup> Durch die starke Elektron-Elektron-Streuung und durch die Austrittsarbeit von 4,5 eV bis 5 eV ist die Ausbeute von Gold gering. Je nach Vorgeschichte lag sie bei unseren Unterlagen zwischen 5 % und 10 % (s. auch Ref. 58). Mit steigender Xe-Schichtdicke nimmt die Ausbeute monoton ab. In der logarithmischen Darstellung der Abb. 27 liegen die Meßpunkte innerhalb der Meßgenauigkeit für die drei Photonenenergien bis zur dicksten Schicht auf einer Geraden.

Die Messungen lassen sich durch eine exponentielle Transportfunktion entsprechend Gleichung (2.7) beschreiben. Die Steigung der Geraden ergibt eine Austrittstiefe von 850 Å. Die Energie der beteiligten Elektronen läßt sich abschätzen. Die Photonenenergie betrug  $\approx 8$  eV, die Austrittsarbeit 4,5 eV, die schnellsten Elektronen hatten also eine kinetische Energie von 3,5 eV. Die Energieverteilung der Photoelektronen von Gold hat ihr Maximum nahe dem Vakuumniveau. Die mittlere Energie der Elektronen war also ungefähr 1 eV. Unsere Messung ergibt bei Xe für Elektronen mit einer kinetischen Energie von 1 eV eine Austrittstiefe von 850 Å.

Die Ausbeute reduziert sich bei der dünnsten Deckschicht von 40 Å um einen Faktor 0,7 im Vergleich zum ursprünglichen Goldwert. Man könnte vermuten, daß dieser sprunghafte Abfall durch eine Erhöhung der Austrittsarbeit verursacht wird. Die Energieverteilungsmessungen haben jedoch gezeigt, daß bei Edelgasschichten auf einer Goldunterlage das Vakuumniveau der Deckschicht sich dem der Unterlage anpaßt

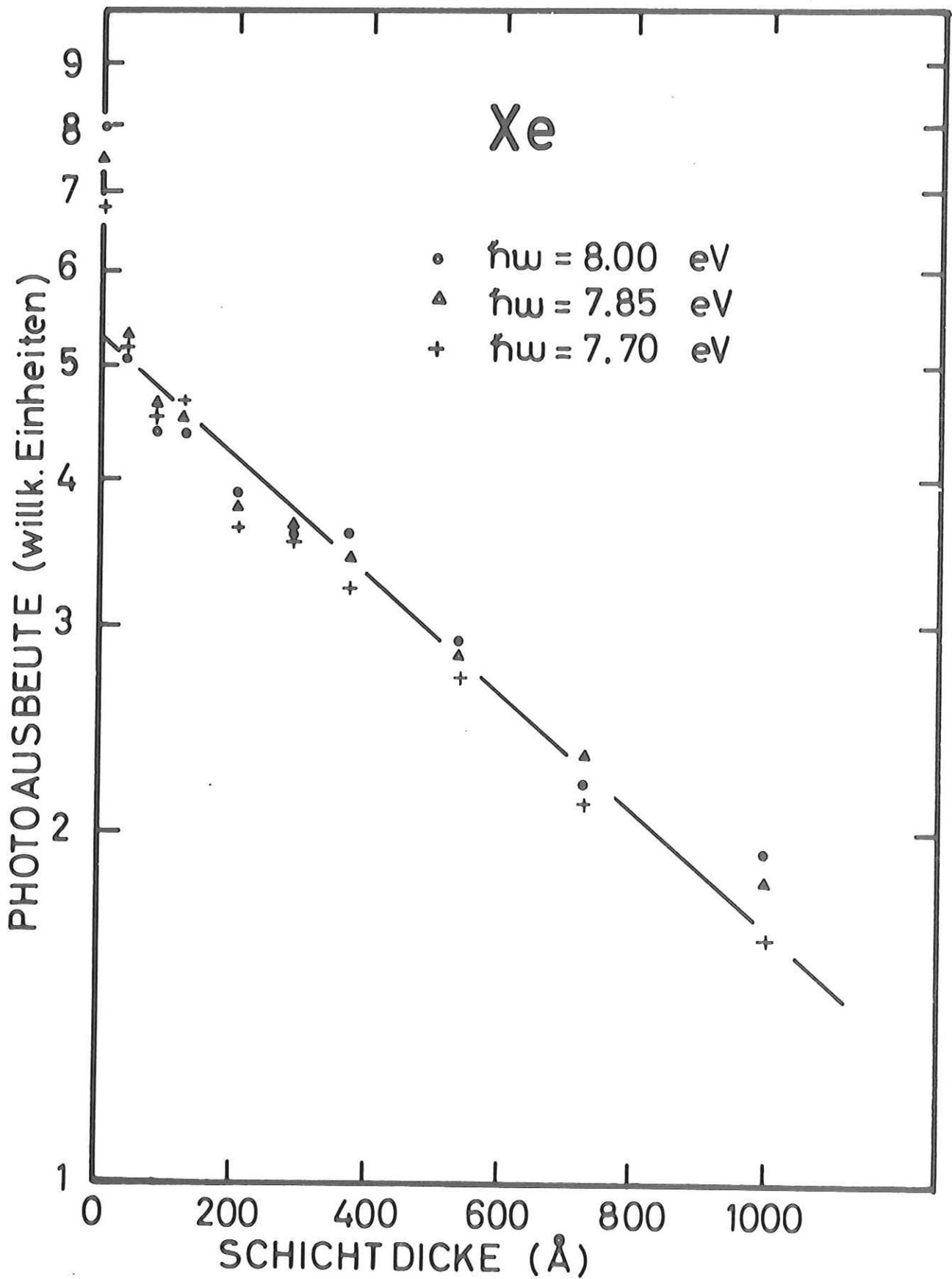


Abb. 27: Abhängigkeit der Photoausbeute der Goldunterlage von der Dicke der Xe-Deckschicht für drei Photonenenergien

und die Lage des Vakuumniveaus sich nicht verändert. Wahrscheinlich wird der Übergang der Elektronen vom Gold ins Xe durch Struktureffekte im Bereich der Grenzfläche gestört und die Ausbeute herabgesetzt.

Welche Streuprozesse sind für die Austrittstiefe von  $850 \text{ \AA}$  verantwortlich? Zwar wird diese Frage durch die Ausbeutemessungen nicht vollständig beantwortet, folgende Gesichtspunkte können jedoch angeführt werden:

- a) Die kinetische Energie ist so gering, daß Elektron-Elektron-Streuung ausgeschlossen werden kann.
- b) Elektronen werden durch Wechselwirkung mit dem Gitter an Phononen und Störstellen gestreut. Edelgase haben nur akustische Phononen mit einer maximalen Energie von ungefähr  $10 \text{ meV}$ . Übergehen wir alle Probleme von Vielfachstreuung und Winkelverteilung für eine grobe Abschätzung, so werden 100 Stöße gebraucht, um die mittlere kinetische Energie von  $1 \text{ eV}$  bei einem Energieverlust von  $10 \text{ meV}^{15}$  pro Phonon abzugeben und die Elektronen unter das Vakuumniveau zu streuen. Bei der gemessenen Austrittstiefe würde dies einer Streuweglänge von  $8,5 \text{ \AA}$  entsprechen.
- c) Elektronen können auch an Störstellen gestreut oder eingefangen werden. Die Energieverluste können dabei größer sein. Eine Abschätzung dafür liefert die Tiefe der Potentialmulde ( $0,5 \text{ eV}$ ) bei der Bildung von angeregten zweiatomigen Edelgasmolekülen im Edelgasfestkörperverband.<sup>59</sup> Bei Berücksichtigung von Streuung an Störstellen genügt somit eine geringere Anzahl von Streueignissen. Der starke Abfall der Ausbeute bei der ersten Deckschicht spricht dafür, daß in den ersten Atomlagen dieser Prozeß eine größere Rolle spielt.
- d) Durch Vielfachstreuung und durch dabei bevorzugt auftretende Streuwinkel können Elektronen in der Edelgasschicht umgelenkt werden und zur Goldunterlage zurückkehren. Dadurch wird ebenfalls die Ausbeute mit steigender Schichtdicke verringert.

Wir können durch unsere Messung zwischen diesen Prozessen nicht unterscheiden, können aber die Streuweglänge von  $8,5 \text{ \AA}$  als untere Grenze angeben. Doch wird der tatsächliche Wert höher liegen. Die Kopplung der akustischen Phononen der Edelgase an die Elektronen wird wesentlich schwächer sein, als die Wechselwirkung mit optischen Phononen bei Alkalihalogeniden. Sobald Berechnungen der Streuweglängen wie im Fall der Alkalihalogenide<sup>40</sup> vorliegen, können sie mit Hilfe von Modellrechnungen an Hand der gemessenen Austrittstiefe überprüft werden.

### 6.1.2 Messungen an Ar

Das erste Exziton von Argon hat eine Anregungsenergie von  $12,1 \text{ eV}$  (Abb. 1). Ähnlich wie für Xe wurde die Abhängigkeit der Goldausbeute von der Dicke der Argon Deckschicht für drei Photonenenergien gemessen (Abb. 28). Für dicke Schichten ( $d > 200 \text{ \AA}$ ) liegen die Meßpunkte in der logarithmischen Darstellung auf Geraden. Aus ihren Steigungen ergeben sich Austrittstiefen zwischen  $1300 \text{ \AA}$  und  $2000 \text{ \AA}$  für Photonenenergien von  $8 \text{ eV}$  bis  $9 \text{ eV}$ . Die Unterschiede in den Steigungen liegen innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit. Wegen des steileren Abfalls bei dünnen Schichten sollte für Schichtdicken unter  $600 \text{ \AA}$  ein "effektiver" Wert für die Austrittstiefe, der kleiner als  $1300 \text{ \AA}$  ist, verwendet werden.

Bei Ar liegt das Vakuumniveau  $0,4 \text{ eV}$  unterhalb des Leitungsbandbodens. Gestreute Elektronen sollten also immer ins Vakuum austreten können. Bei Xe liegt das Vakuumniveau über dem Boden des Leitungsbandes. Die Austrittstiefe bei Ar sollte größer sein. Tatsächlich erhält man bei einer Photonenenergie von  $8 \text{ eV}$ , d.h. einer mittleren kinetischen Energie der Elektronen von  $1 \text{ eV}$  für Ar eine Austrittstiefe von  $1300 \text{ \AA}$  im Vergleich zu  $850 \text{ \AA}$  bei Xe.

Wodurch werden aber die Elektronen im Argon überhaupt zurückgehalten? Bis zu einer Schichtdicke von  $200 \text{ \AA}$  lassen sich die Meßwerte durch eine Austrittstiefe von nur  $220 \text{ \AA}$  beschreiben. Dies ist ein Hinweis, daß bei Argon Störstellen in den ersten Schichten Elektronen streuen und dadurch die Austrittstiefe verringern.

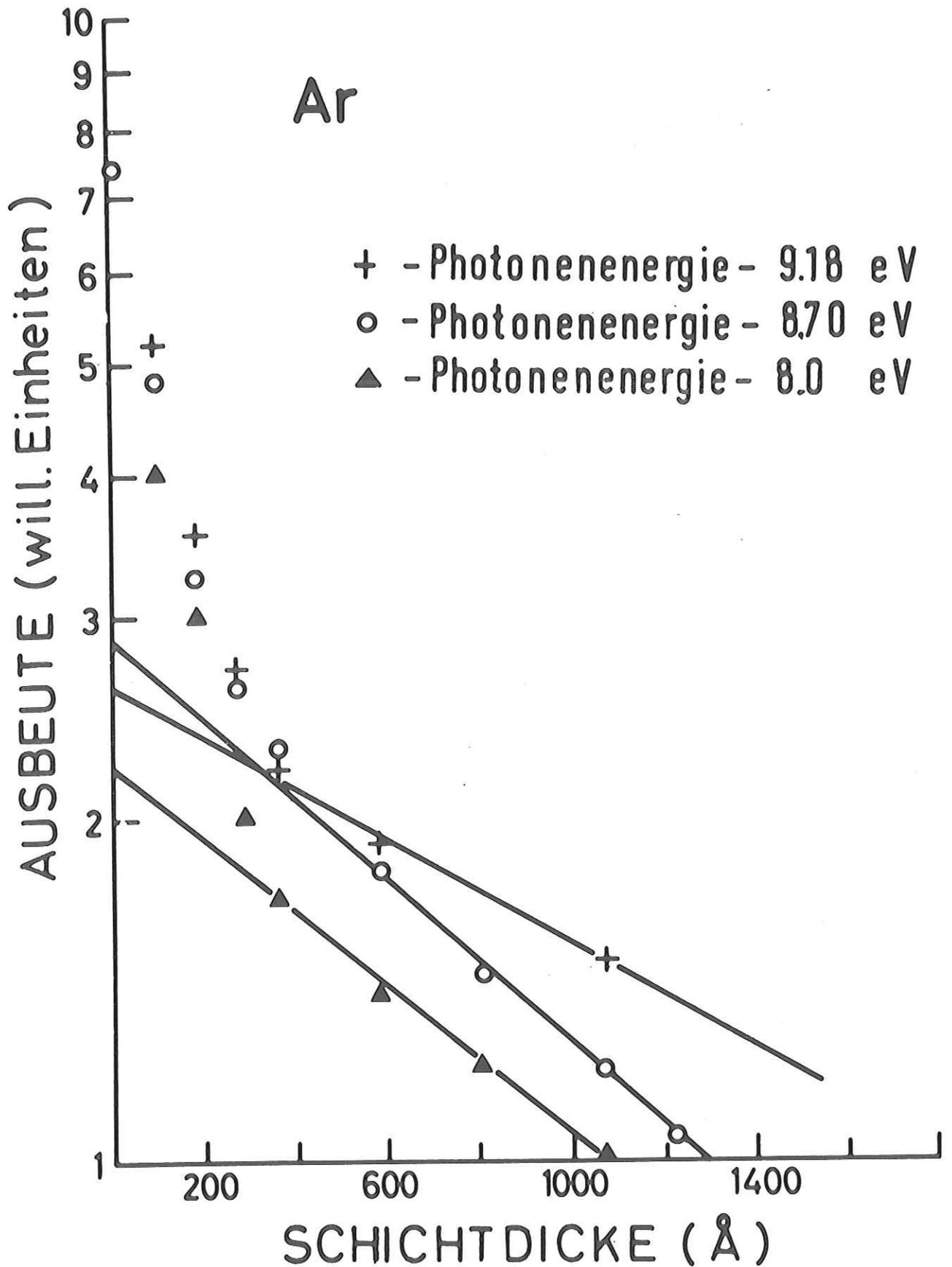


Abb. 28: Abhängigkeit der Photoausbeute der Goldunterlage von der Dicke der Ar Deckschicht für drei Photonenenergien

Dicke Schichten wachsen homogener und die Streuung geht auf einen Restwert zurück, dem die große Austrittstiefe entspricht.

An Aufdampfschichten von Alkalihalogeniden wurde ein ähnliches Verhalten gefunden.<sup>60</sup> Durch Tempern der Schichten ließen sich die Störstellen ausheilen und die Transmission von dünnen Schichten für Elektronen erreichte den Wert der dicken Schichten. In unserem Fall wurden die Ar-Schichten bei 20 K also relativ nahe dem Schmelzpunkt aufgefroren. Systematische Untersuchungen zu diesem Punkt scheinen lohnend.

### 6.1.3 Zusammenfassung

Für Elektronen mit einer mittleren kinetischen Energie von 1 eV wurden für Xe und Ar sehr große Austrittstiefen von 850 Å bis 2000 Å gefunden. Die Austrittstiefen nahmen von Xe zum Ar entsprechend der Lage des Vakuumniveaus zu. Bei dünnen Schichten machten sich verstärkt Streuprozesse bemerkbar.

Diese Messungen rechtfertigen die Vernachlässigung der Transportfunktion für die Energieverteilungsmessungen in Kapitel 5. Dort wurden Schichtdicken um 50 Å verwendet, wobei die kinetischen Energien von einigen eV bis zum Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung reichten.

### 6.2 Sekundärelektronenemission von der Unterlage

In diesem Abschnitt wird der Energiebereich vom Einsatz der Edelgasemission bis zum Beginn der Elektron-Elektron-Streuung behandelt. In den gemessenen Energieverteilungsspektren finden sich Elektronen, deren kinetische Energie zu gering ist, als daß sie unmittelbar von Anregungen aus dem Valenzband stammen können (z.B. Abb. 10, Untergrund in Abb. 20). Ihre Energieverteilung (Maximum am Vakuumniveau zu höheren kinetischen Energien eine starke Abnahme) erinnert an die Energieverteilung von Photoelektronen der Goldunterlage. Treffen Elektronen auf eine Goldschicht, so werden Sekundärelektronen ausgelöst. Die niederenergetischen Elektronen

in unseren Spektren können Sekundärelektronen sein. Sie werden durch in der Edelgasschicht angeregte Elektronen erzeugt, die auf die Goldunterlage treffen. Im folgenden soll durch eine quantitative Diskussion der Sekundärelektronenausbeute diese Erklärung bestätigt werden.

Die verwendeten Schichtdicken sind kleiner als  $100 \text{ \AA}$ . In diesem Fall setzt sich die gemessene Energieverteilung der Photoelektronen aus vier Beiträgen zusammen.

- a) Bei diesen Schichtdicken und bei Eindringtiefen des Lichts von  $100 \text{ \AA}$  bis  $200 \text{ \AA}$  in Edelgasen gelangen noch Photonen zur Goldunterlage. Sie tragen, wie in Abschnitt 6.1 diskutiert, jedoch um die Absorption verringert zur Photoemission bei.
- b) Die im Edelgas absorbierten Photonen regen Elektronen an. Vereinfachend nehmen wir an, daß eine Hälfte der Elektronen zur Oberfläche gelangt und austritt. Sie entspricht dem in Kapitel 5 besprochenen Anteil.
- c) Die zweite Hälfte trifft die Unterlage und löst Sekundärelektronen aus. Sie wird uns im weiteren beschäftigen. Abbildung 29 zeigt eine Messung der absoluten

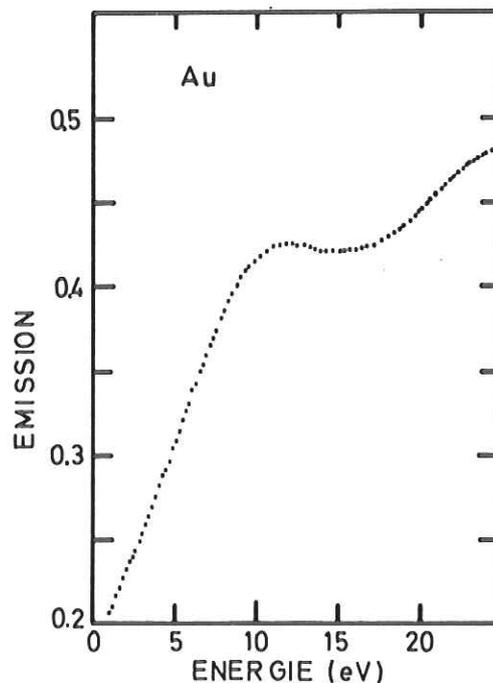


Abb. 29: Absolute Ausbeute der Sekundärelektronenemission von Gold nach Ref. 39.

Sekundärelektronenemission von Gold<sup>39</sup> in Abhängigkeit von der Energie der Primärelektronen. Die Emission steigt monoton auf 0,45 bei 10 eV an. Die Energieverteilung der Sekundärelektronenemission wurde ebenfalls für zahlreiche Metalle gemessen.<sup>61</sup> Sie ist hauptsächlich durch Elektron-Elektron-Streuung bestimmt und daher Energieverteilungsspektren von Photoelektronen sehr ähnlich. Ihr Maximum liegt knapp oberhalb des Vakuumniveaus, zu höheren kinetischen Energien nimmt die Emission schnell ab. Ihre Form ist bis auf den hochenergetischen Einsatz natürlich weitgehend unabhängig von der Energie der Primärelektronen.

- d) Auf ihrem Weg können alle Elektronen durch Wechselwirkung mit dem Gitter wie in Abschnitt 6.1 besprochen Energie verlieren. Die Schichtdicke ist klein, die Wege daher gegen die Austrittstiefe kurz.

Befassen wir uns mit Punkt c) am Beispiel des obersten Energieverteilungsspektrums von Abb. 31 für die Photonenenergie 20,66 eV. Elektron-Elektron-Streuung ist noch nicht möglich. Man sieht den Anteil der ungestreuten Elektronen (b) mit hoher kinetischer Energie und der Struktur des Valenzbandes. Für die Beiträge der Goldunterlage (a) und die der Sekundärelektronenemission (c) erwarten wir Energieverteilungen der Elektronen mit einem Maximum nahe dem Vakuumniveau. Die Gesamtzahl dieser Elektronen ist durch den schraffierten niederenergetischen Teil gegeben. Zum Vergleich ist gestrichelt das reine Goldspektrum gezeigt. Trotz der Absorption im Krypton nimmt der niederenergetische Beitrag nicht ab. Ein wesentlicher Teil davon sind Sekundärelektronen.

Für diese Diskussion können wir annehmen, daß von den in der Edelgasschicht angeregten Elektronen eine Hälfte zur Unterlage und die andere zur Oberfläche gelangt. Die Fläche  $F_{Kr}$  der ungestreuten Elektronen im gemessenen Energieverteilungsspektrum entspricht dann auch der Zahl der Elektronen, die auf die Unterlage treffen. Mit der Sekundärelektronenausbeute  $\gamma$  ergeben sich dann  $\gamma \cdot F_{Kr}$  Sekundärelektronen.

Ist A die Absorption der Photonen in der Edelgasschicht, so bleiben von der ursprünglichen Zahl  $F_{Au}$  der Goldelektronen noch  $(1-A) \cdot F_{Au}$  Elektronen über. Damit ergibt sich die Gesamtzahl der niederenergetischen Elektronen  $F_{Sek+Au}$  (in Abb. 31 schraffiert) zu

$$(1-A)F_{Au} + \gamma F_{Kr} = F_{Sek+Au} \quad (6.1)$$

Die Zahlen lassen sich der Abb. 31 oben ( $\hbar\omega = 20,66$  eV) entnehmen. Die Absorption der Photonen in der Kr-Schicht (aus Schichtdicke und Absorptionskoeffizient) beträgt 50 %. Die schraffierte Fläche  $F_{Sek+Au}$  ist so groß wie die Zahl der ursprünglichen Goldelektronen  $F_{Au}$  (gestrichelt), also gilt

$$\frac{1}{2} F_{Au} + \gamma F_{Kr} = F_{Au}$$

Weiter ist die Fläche  $F_{Kr}$  der ungestreuten Elektronen gleich der ursprünglichen Goldausbeute  $F_{Au}$ , d.h.  $F_{Kr}/F_{Au} = 1$  und damit

$$\frac{1}{2} F_{Au} + \gamma F_{Au} = F_{Au}$$

Die Sekundäremissionsausbeute beträgt also 0,5. Die kinetische Energie der Primärelektronen entspricht der mittleren Energie der ungestreuten Elektronen und ist nach Abb. 31 ungefähr 8 eV.

Wir erhalten also für 8 eV Elektronen eine Sekundäremissionsausbeute von 0,5 für eine Goldschicht mit Kr-Bedeckung. Dies stimmt in Anbetracht der groben Abschätzung gut mit dem Wert von 0,4 in Abb. 29 überein.

Die gleiche Diskussion können wir im Fall des Ar an Hand von Abb. 10 für die Schichtdicken von  $30 \text{ \AA}$  und  $85 \text{ \AA}$  durchführen. Bei den dickeren Schichten sind die Aufladungen so groß, daß die niederenergetischen Elektronen die Probe nicht mehr verlassen können.

Beim Auffrieren von Ar nimmt der niederenergetische Anteil gegenüber dem reinen Gold zu, nicht ab. Sekundäre Elektronenemission spielt also eine Rolle. Aus den Flächen der ungestreuten Elektronen  $F_{Ar}$ , der reinen Goldelektronen  $F_{Au}$  und der niederenergetischen Elektronen  $F_{Sek+Au}$  können wir wie im Fall des Krypton die Sekundärelektronenausbeute  $\gamma$  bestimmen. Die Absorption A in der Ar-Schicht wurde aus der Absorptionskonstanten  $K = 0,55$  bei 19 eV errechnet. Tabelle 11 enthält die aus Abb. 10 entnommenen Werte sowie die nach Gleichung (6.1) berechnete Sekundäremissionsausbeute  $\gamma$ .

Tabelle 11 Sekundäremission von Gold bedeckt mit Ar

Ar Schichtdicke	$F_{Ar}$	$F_{Au}$	$F_{Sek+Au}$	A	$\gamma$
0	-	4,7	-	-	-
30 Å	8,1	-	7	0,26	0,4
85 Å	16,2	-	7	0,57	0,3

Die mittlere kinetische Energie der ungestreuten Elektronen beträgt nach Abb. 10 ungefähr 4,5 eV. Die Sekundäremission sollte für reines Gold nach Abb. 29 0,3 sein. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Bis zum Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung setzen sich die niederenergetischen Elektronen aus Sekundäremissionselektronen und Photoelektronen vom Gold zusammen. Der Anteil von Elektronen, der durch Wechselwirkung mit dem Gitter (6.1) gestreut wurde, blieb unberücksichtigt. Die Abschätzung der Sekundärelektronenausbeute liefert vernünftige Werte.

Diese Elektronen haben ihr Maximum nahe dem Vakuumniveau und stören beim Vergleich von Energieverteilungskurven mit Zustandsdichterechnungen meistens nicht, da sie klar von den ungestreuten getrennt sind. In einigen Fällen wurde in Kapitel 5 ihr Beitrag zur Veranschaulichung abgezogen.

### 6.3 Elektron-Elektron-Streuung

Im folgenden wollen wir uns mit dem Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung, ihrer Energieabhängigkeit und ihrem Einfluß auf die Energieverteilungsspektren beschäftigen.

#### 6.3.1 Xe-Energieverteilungsspektren im Elektron-Elektron-Streubereich

Am Beispiel des Xe gibt Abb. 30 einen qualitativen Überblick. Die Höhe der Spektren wurde einheitlich normiert. Die Zählrate der ungestreuten Elektronen ist bei  $\hbar\omega = 24,8$  eV mit einem Faktor 10 multipliziert. Mit steigender Photonenenergie nimmt die kinetische Energie der ungestreuten Elektronen zu. Gleichzeitig steigt die Zahl der Elektronen im schraffierten Bereich nahe dem Vakuumniveau (kinetische Energie 0) im Vergleich zu den ungestreuten sehr stark an und übertrifft sie bei  $\hbar\omega = 24,8$  eV um mehr als einen Faktor 10. Elektronen, die aus dem Valenzband mit genügend großer Energie ins Leitungsband angeregt wurden, übertragen einen Teil ihrer kinetischen Energie an ein zweites Elektron. Das Resultat sind zwei Elektronen mit kleiner kinetischer Energie, die zur Zählrate im schraffierten Bereich beitragen. Bei höherer Photonenenergie nimmt die Zahl der gestreuten Elektronen zu, der Wirkungsquerschnitt für Elektronen-Elektron-Streuung wächst mit der Elektronenenergie. Die Zählrate der ungestreuten Elektronen aus dem oberen Valenzband  $j=3/2$  ist geringer als die aus dem unteren Valenzband  $j=1/2$ , im Gegensatz zum Verhältnis vor dem Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung (z.B.  $\hbar\omega=17,71$  eV). Die Elektronen aus dem  $3/2$  Valenzband haben größere kinetische Energie, die Streuung ist effektiver und durch den Transportprozeß wird das Verhältnis der Zustandsdichten scheinbar invertiert. Bei höherer Photonenenergie verteilen sich die gestreuten Elektronen auf einen größeren Energiebereich, da sich die beiden Streupartner eine größere kinetische Energie teilen können.

Neben der Gesamtzahl kann auch die beobachtete Struktur in der Energieverteilung der gestreuten Elektronen noch diskutiert werden. Für diese Struktur gibt es mehrere

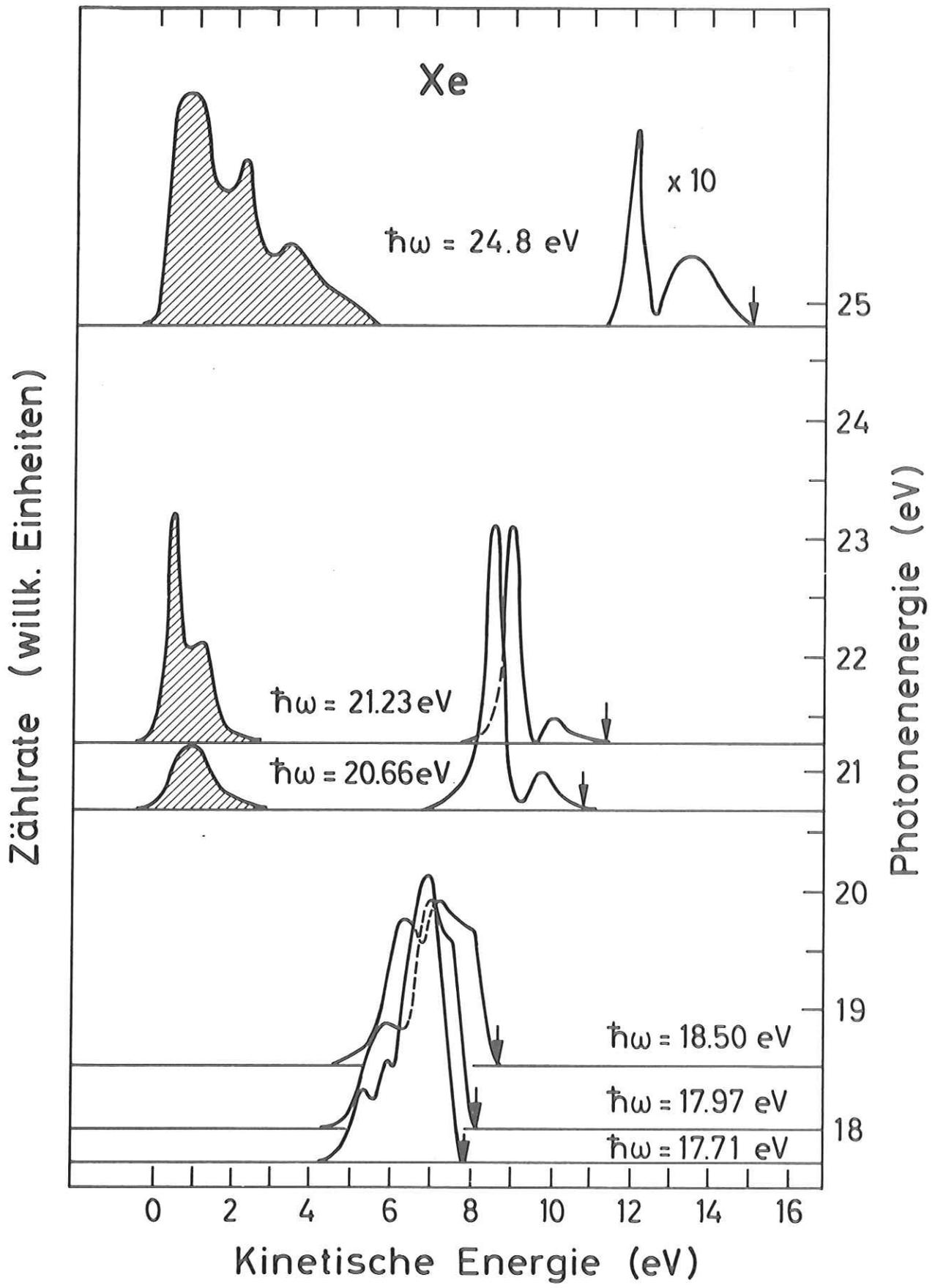


Abb. 30: Energieverteilungskurven von Xe im Bereich der Elektron-Elektron-Streuung aufgetragen gegen die kinetische Energie der Elektronen. Die Spektren sind entsprechend der Photonenenergie nach oben versetzt. Pfeile markieren die Valenzbandoberkante. Der Anteil der gestreuten Elektronen ist schraffiert.

Erklärungen. Sie kann durch unterschiedliche Zustandsdichte im Leitungsband, die sich auf die Verteilung der Endzustände auswirkt, verursacht sein. Die Elektronen müssen sich die Photonenenergie so teilen, daß beide Elektronen erlaubte Zustände erreichen und auch beide in Bereiche großer Leitungsbandzustandsdichte gelangen. Die Zustandsdichte der Valenzbänder wird ebenfalls zur Struktur beitragen. Zu diesem Punkt fehlen noch systematische Messungen, die eine genaue Zuordnung ermöglichen würden.

Die kontinuierliche Lichtquelle erlaubte es, den Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung genau zu untersuchen. Der untere Teil von Abb. 30 zeigt Energieverteilungsspektren von 17,7 eV bis 18,5 eV Photonenenergie. Im Maximum der oberen Valenzbandanregungen fehlen bei  $\hbar\omega = 18,5$  eV Elektronen im Vergleich zu  $\hbar\omega = 17,7$  eV. Bei 17,97 eV zeigt sich eben eine Einbuchtung bei Elektronen, die von der Valenzbandkante stammen. Der Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung liegt also bei 17,9 eV. Das angeregte Elektron kann nur bis zum Boden des Leitungsbandes, der 9,3 eV über der Valenzbandoberkante liegt, gestreut werden. Es kann eine Energie von maximal  $17,9 - 9,3 = 8,6$  eV übertragen. Das erste Exziton hat eine Energie von 8,45 eV. Das primär angeregte Elektron erzeugt ein Exziton und wird zum Leitungsbandboden gestreut. Bei  $\hbar\omega = 17,7$  eV und niedrigeren Energien tritt noch keine Elektron-Elektron-Streuung auf, da das erste Exziton der tiefste erlaubte Zustand in der Bandlücke ist.

Die Bildung von zwei Exzitonen bei der Streuung ist unwahrscheinlich, da das erste Elektron sich vor der Streuung als freies Elektron bereits von seinem Loch entfernt hat. Sie wird in unseren Energieverteilungsmessungen nicht beobachtet.

### 6.3.2 Elektron-Elektron-Streuweglängen für Kr

Am Beispiel von Kr sollen diese Beobachtungen vertieft werden. Abbildung 31 zeigt Energieverteilungsmessungen einer Kr-Deckschicht für Photonenenergien zwischen 20 und 30 eV. Das oberste Spektrum wurde bereits in Abschnitt 6.2 diskutiert. Es

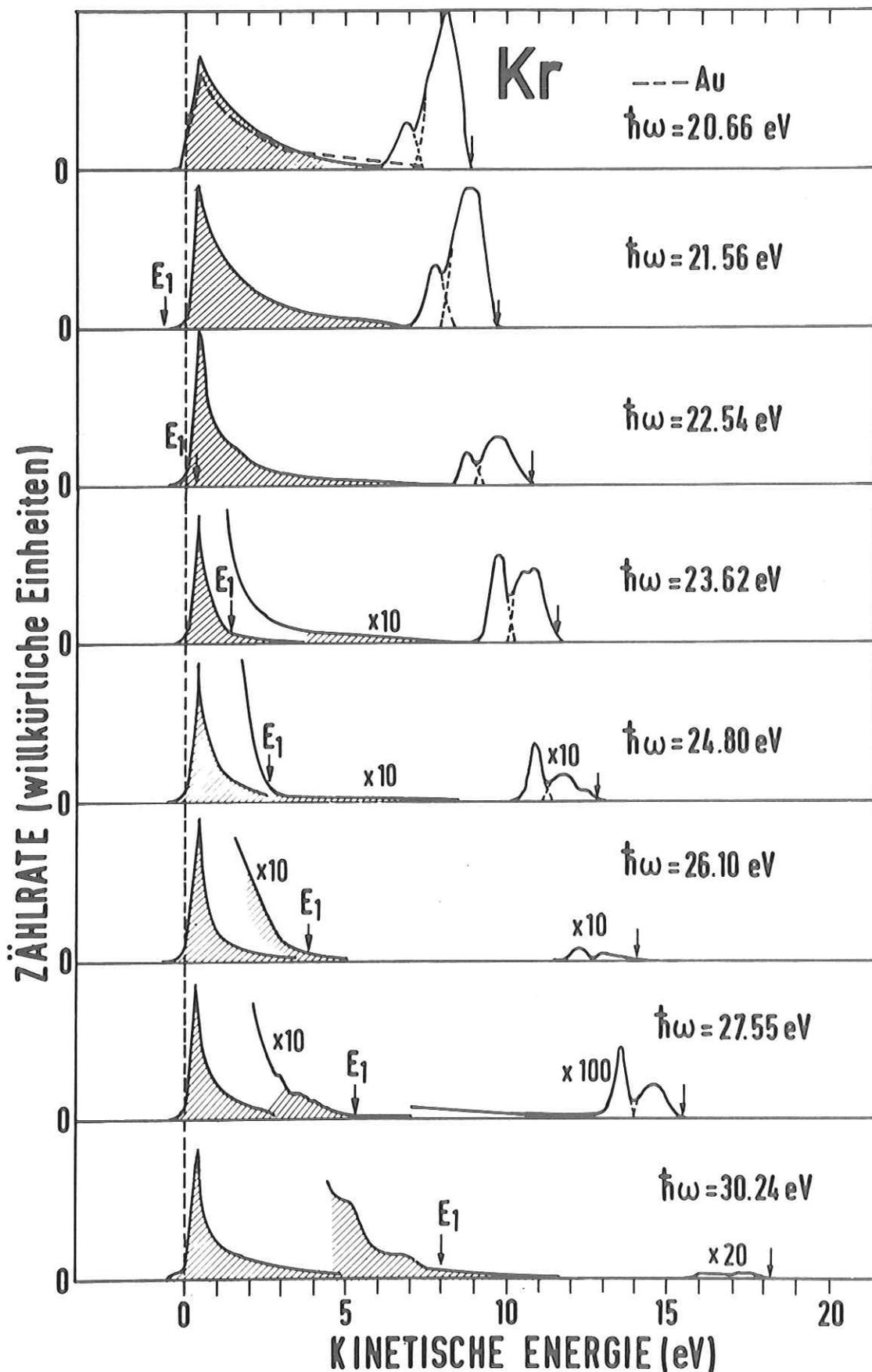


Abb. 31: Energieverteilungskurven für Kr im Bereich der Elektron-Elektron-Streuung. In dieser Abbildung nimmt die Photonenenergie von oben nach unten zu. Die höchste Zählrate wurde bei allen Spektren gleichgesetzt. Kurventeile sind mit den angegebenen Faktoren multipliziert. Pfeile markieren die Valenzbandoberkante und die gestrichelte Linie verbindet das gemeinsame Vakuumniveau. Von der Valenzbandoberkante wurde die Energie des ersten Exzitons nach links abgetragen und mit  $E_1$  bezeichnet. Der Anteil der gestreuten Elektronen ist schraffiert. Die Punkte zeigen die Zerlegung in den Beitrag des  $j=3/2$  und des  $j=1/2$  Valenzbandes an.

zeigt die ungestreuten vom Kr Valenzband angeregten Elektronen getrennt vom schraffierten Anteil der vom Gold stammenden Elektronen. Elektronen, die von der Valenzbandoberkante stammen und ein Exziton erzeugt haben, sind bei  $E_1$  zu finden. Wurden sie aus tieferen Valenzbandzuständen angeregt oder haben sie mehr Energie übertragen, so liegen sie links von der Energie  $E_1$ . Bei  $\hbar\omega = 22,54$  eV geht die Zahl der ungestreuten Elektronen zurück, die der niederenergetischen steigt.

Da die Summe aus Bandlücke und Energie des ersten Exzitons für Kr 21,85 eV beträgt, kann man folgern, daß die Änderung durch den Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung bewirkt wird. Die Energie  $E_1$  liegt bei  $\hbar\omega = 22,54$  eV bereits oberhalb des Vakuumniveaus, d.h. die gestreuten Elektronen können zum Teil die Probe verlassen. Mit steigender Energie nimmt die Elektron-Elektron-Streuung zu. Bei  $\hbar\omega = 23,62$  eV übersteigt der Anteil der gestreuten den der ungestreuten Elektronen bereits um das Zehnfache und bei  $\hbar\omega = 27,55$  eV um mehr als das Hundertfache. Außerdem wird der Beitrag der ungestreuten Elektronen, die aus dem oberen Valenzband angeregt wurden, durch die Energieabhängigkeit der Elektron-Elektron-Streuung unter den Anteil des unteren abgesenkt.

Die gestreuten Elektronen erstrecken sich für alle Photonenenergien zwischen der Energie  $E_1$  und dem Vakuumniveau, d.h. auch bei höheren Energien werden im Streuprozeß noch Exzitonen angeregt.

Aus Abb. 31 wurde die Fläche der ungestreuten Elektronen aus dem oberen Valenzband  $j=3/2$ , dem unteren  $j=1/2$  und die des schraffierten Bereiches entnommen und in Abb. 32 oben gegen die Photonenenergie abgetragen. Die Beiträge von  $j=3/2$  und  $j=1/2$  Valenzband wurden entlang der punktierten Linien getrennt. Die Wellenlängenabhängigkeit der Intensität des einfallenden Lichts sowie das richtige Verhältnis der Zählraten zueinander wurde dabei berücksichtigt.

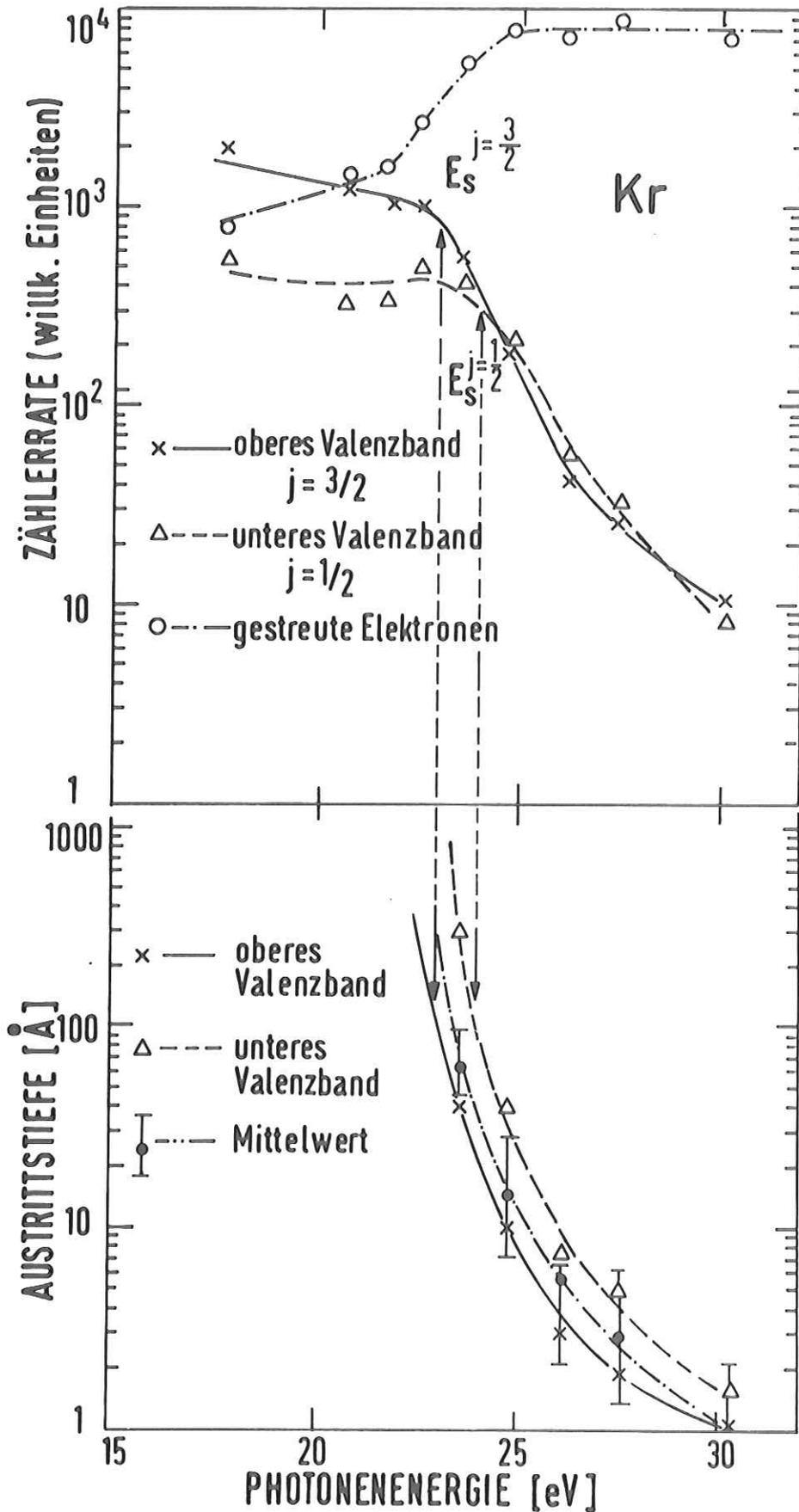


Abb. 32: Oben: Abhängigkeit der integrierten Zählraten der ungestreuten Elektronen vom oberen ( $j=3/2$ ) und unteren ( $j=1/2$ ) Valenzband sowie der gestreuten Elektronen (schraffierter Bereich in Abb. 31) von der Photonenergie. Unten: Daraus berechnete Energieabhängigkeit der Elektron-Elektron-Streulänge. Die Pfeile bezeichnen den Einsatz der Streuung für Elektronen aus dem oberen bzw. unteren Valenzband.

Wie auf Grund des Einsatzes der Elektron-Elektron-Streuung zu erwarten, knickt die Kurve der gestreuten Elektronen bei 22 eV nach oben, die der ungestreuten vom oberen Valenzband nach unten ab. Wegen der geringeren kinetischen Energie findet sich der Knick für das untere Valenzband ungefähr bei ein eV höherer Energie. Die Zahl der gestreuten Elektronen erreicht bald einen Sättigungswert, da Mehrfach-Streuung energetisch noch nicht möglich ist. In unseren willkürlichen Einheiten betrug die integrierte Zählrate bei 17 eV ungefähr  $2 \times 10^3$  für das obere Valenzband,  $6 \times 10^2$  für das untere und  $8 \times 10^2$  für den Goldbeitrag, zusammen  $3,4 \times 10^3$ . Mit einer Verdopplung durch die Streuung ergeben sich die gemessenen  $7 \times 10^3$ . Die Zählrate der ungestreuten Elektronen nimmt um mehr als einen Faktor 100 mit der Photonenenergie ab. Dabei wurde der Wellenlängenabhängigkeit der Absorption in der Schicht durch Verwendung der bekannten optischen Konstanten<sup>2,62</sup> Rechnung getragen. Diese Korrektur liegt unter 30 % und fällt in der logarithmischen Darstellung nicht ins Gewicht.

Mit den Gleichungen (2.4) und (2.5) wurde aus der Abnahme der integrierten Zählrate für das obere Valenzband, das untere Valenzband und den Mittelwert der gesamten Fläche unter dem Valenzband die Energieabhängigkeit der Elektron-Elektron-Streuweglänge bestimmt und in Abb. 32 unten aufgetragen. Als einzige Anpassung wurde die Streuweglänge für die Photonenenergie  $\hbar\omega = 21,56$ , d.h. vor dem Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung als  $1000 \text{ \AA}$  oder mehr angenommen. Dies ist nach Abschnitt 6.1 gerechtfertigt. Für den Mittelwert sind Fehlerbalken angegeben. Den größten Beitrag liefern Unsicherheiten in der Schichtdicke, für die ein Bereich zwischen  $20 \text{ \AA}$  und  $80 \text{ \AA}$  angenommen wurde. Fehler im Absorptionskoeffizienten bis zu einem Faktor 2 sind in der Fehlerangabe eingeschlossen.

Da die Werte aus einer Energieanalyse gewonnen wurden, geben sie eine Elektron-Elektron-Streuweglänge in Abhängigkeit von der Elektronenenergie an. Die Elektronenenergie wird in unserer Darstellung vom Mittelwert des Ausgangszustandes gemessen.

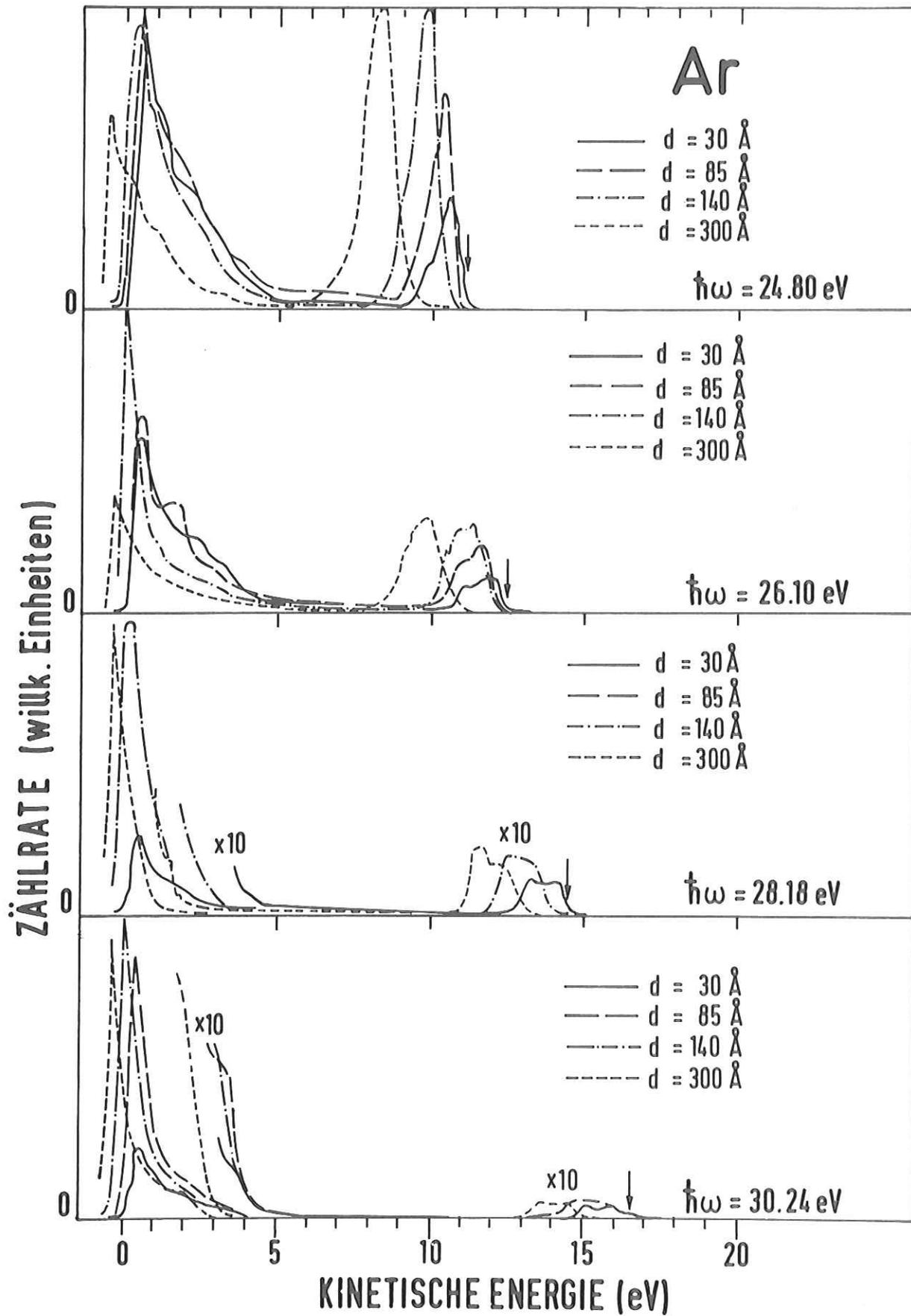


Abb. 33: Energieverteilungsspektren von Ar im Bereich der Elektron-Elektron-Streuung. Die Darstellung entspricht der Abb. 31. Zusätzlich wurde die Abhängigkeit der Energieverteilungen von der Schichtdicke für jede Photonenenergie gemessen.

Durch Subtraktion der Bindungsenergie, der Bandlücke und der Elektronenaffinität kann sie ohne weiteres auf die kinetische Energie der Elektronen umgerechnet werden.

Die Streuweglänge sinkt von  $100 \text{ \AA}$  bei 1 eV oberhalb des Einsatzes unter  $10 \text{ \AA}$  bei 8 eV über der Schwellenergie. Die Werte für das  $j=1/2$  Valenzband sind um ungefähr 1 eV zu höheren Energien im Vergleich zu den  $j=3/2$  Werten verschoben. Die mittlere kinetische Energie der aus dem unteren Valenzband angeregten Elektronen ist 1 eV niedriger, die Meßwerte sind also in sich konsistent. Der Mittelwert für das gesamte Valenzband liegt wie zu erwarten dazwischen. Der Fehler für den Absolutwert der Austrittstiefe ist größer als der Fehler im Verhältnis der Austrittstiefen für die beiden Valenzbänder zueinander.

### 6.3.3 Elektron-Elektron-Streuweglängen für Ar

Für Ar wurden die Messungen mit ähnlichem Ergebnis durchgeführt. Als weiterer Parameter wurde die Schichtdicke variiert. Abbildung 33 zeigt Energieverteilungskurven für Photonenenergien von 25 eV bis 30 eV. Bei jeder Photonenenergie wurden Spektren für Schichtdicken im Bereich von  $30 \text{ \AA}$  bis  $300 \text{ \AA}$  gemessen. Zur besseren Übersichtlichkeit sind für alle Photonenenergien die Spektren auf die maximale Zählrate normiert. Für eine Photonenenergie entsprechen die Zählraten den gemessenen Relationen.

Mit zunehmender Schichtdicke verringert sich die kinetische Energie der Elektronen durch Aufladung der Probe und die Spektren verschieben sich nach links (Abb. 10 siehe Abschnitt 3.4 zeigt die Anschlußspektren für  $\hbar\omega = 19,06 \text{ eV}$ ).

Die Abhängigkeit der Zählraten von der Photonenenergie ist analog zu den Ergebnissen für Xe und Kr und wurde dort ausführlich besprochen. Bei  $\hbar\omega = 26,10 \text{ eV}$  setzt die Elektron-Elektron-Streuung ein und die niederenergetischen Elektronen nehmen relativ zu den ungestreuten zu. Die Summe aus Bandlücke und erstem Exziton

beträgt  $14,2+12,1 = 26,3$  eV. Es ist nicht überraschend, daß bereits einige Zehntel eV früher die Streuung einsetzt, da 12,1 eV dem Maximum des ersten Exzitons entspricht, der Einsatz der Absorption aber bereits etwas früher beginnt. Bei höheren Photonenenergien nimmt die Streuwahrscheinlichkeit sehr schnell zu. Die Faktoren geben an, daß die Kurventeile mit 10 multipliziert wurden.

Die Zunahme der Zählrate mit der Schichtdicke bei einer Photonenenergie kann sowohl durch den Absorptionskoeffizienten als auch durch die Austrittstiefe bestimmt sein. Bei  $\hbar\omega = 24,80$  eV beträgt die Eindringtiefe der Photonen  $110 \text{ \AA}$  und Elektron-Elektron-Streuung ist nicht möglich. Die Zählrate nimmt proportional zur Absorption in der Ar Schicht von  $30 \text{ \AA} - 140 \text{ \AA}$  stark zu.

Anders bei  $\hbar\omega = 30,24$  eV. Zwar ist die Eindringtiefe der Photonen ebenfalls ungefähr  $110 \text{ \AA}$ , die Austrittstiefe ist aber sehr klein. Die Zählrate steigt nicht mit der Schichtdicke, da die tieferen Lagen nicht mehr beitragen.

Zur Auswertung wurde für jedes Spektrum das Integral über die ungestreuten Valenzelektronen genommen und gegen die Photonenenergie in Abb. 34 aufgetragen. Es ergeben sich drei Meßreihen für die drei Schichtdicken  $30 \text{ \AA}$ ,  $85 \text{ \AA}$  und  $140 \text{ \AA}$ . Der Knick entsprechend dem Einsatz der Streuung liegt bei allen drei Kurven ungefähr bei 25,5 eV.

Wir können die Auswertung analog wie bei Kr führen und aus der Abnahme der integrierten Zählrate mit Gleichung (2,5) die Energieabhängigkeit der Streuweglänge bestimmen. Die Streuweglänge bei 19,06 eV und 24,8 eV wurde entsprechend Abschnitt 6.1 größer als  $1000 \text{ \AA}$  angenommen. Der leichte Abfall der Zählrate von 19,06 eV zu 24,8 eV ist durch die Absorptionskonstante bedingt, bei  $140 \text{ \AA}$  Schichtdicke ist er bereits nicht mehr relevant. Die Austrittstiefen sind in Abb. 34 unten zu sehen. Bei jeder Energie ergeben sich für die drei Schichtdicken drei Werte. Sie liegen eng beisammen, die Auswertung ist in sich konsistent.

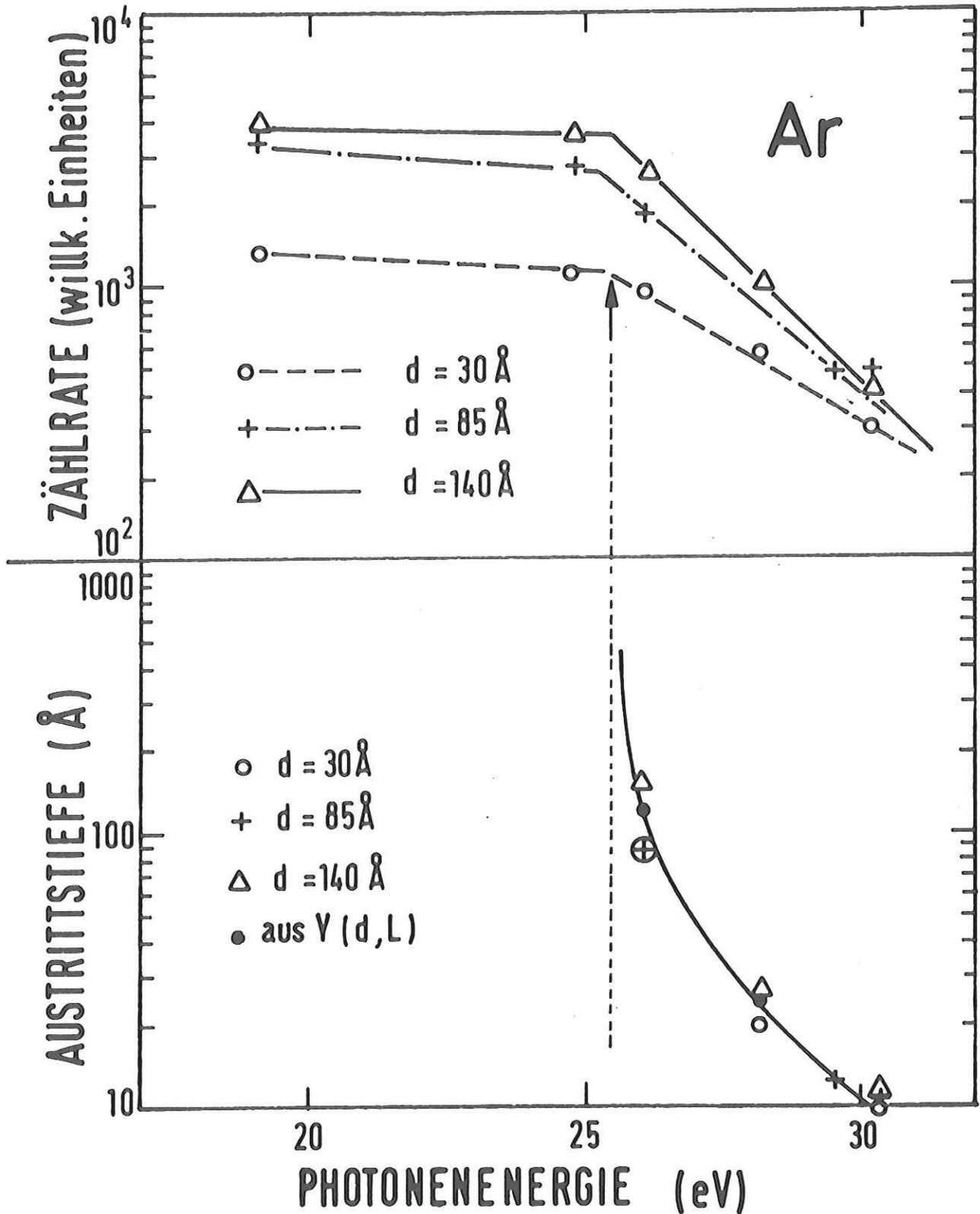


Abb. 34: Oben: Abhängigkeit der integrierten Zählrate der ungestreuten Elektronen von der Photonenenergie für drei verschiedene Schichtdicken. Unten: Daraus bestimmte Energieabhängigkeit der Elektron-Elektron-Streuweglänge.

Die Streuweglänge kann direkt aus der Schichtdickenabhängigkeit der Zählraten bestimmt werden. Die Energieabhängigkeit der Absorptionskonstanten<sup>2,8,62</sup> zwischen 25 eV und 30 eV ist vernachlässigbar. Aus Gleichung (2.5) läßt sich dann die integrierte Zählrate  $Y(d,L)$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke mit der Austrittstiefe  $L$  als Parameter berechnen (Abb. 35). Die Austrittstiefen reichen von  $L=5 \text{ \AA}$  bis  $L = 10\,000 \text{ \AA}$ . Bei großem  $L$  ist der Anstieg durch die Eindringtiefe, bei kleinem  $L$  durch die Streuweglänge festgelegt. Außerdem hängt die absolute Höhe durch den Faktor  $\alpha/(\alpha + 1/L)$  stark von  $L$  ab.

Aus den Messungen ergeben sich die Zählraten für die verschiedenen Photonenenergien und Schichtdicken relativ zueinander. Die Rechnung zeigt keinen wesentlichen Unterschied für  $L = 1000 \text{ \AA}$  und  $L = 10\,000 \text{ \AA}$ . Der Meßwert für  $\hbar\omega = 24,8 \text{ eV}$  (keine Streuung!) und die Schichtdicke  $300 \text{ \AA}$  wurde entsprechend Abschnitt 6.1 auf die Kurve für  $1000 \text{ \AA}$  gelegt. Damit liegen die Absolutwerte für alle anderen Meßpunkte fest. Sie wurden in Abb. 35 eingetragen und die Meßwerte für jede Photonenenergie mit einer gestrichelten Linie verbunden.

Für  $\hbar\omega = 24,8 \text{ eV}$  und  $d = 140 \text{ \AA}$  liegt der gemessene Punkt auf der gerechneten Kurve. Die Schichtdicken  $85 \text{ \AA}$  und  $30 \text{ \AA}$  ergeben etwas zu geringe Zählraten. Eine Unsicherheit in der Schichtdickenmessung von  $10 \text{ \AA}$  würde diese Diskrepanz erklären. Mit einer Ungenauigkeit in dieser Höhe müssen wir rechnen. Die Genauigkeit bei  $30 \text{ \AA}$  ist sogar erstaunlich, da dies bedeutet, daß die Schicht bereits weitgehend zusammenhängend und homogen ist. Die Meßwerte der übrigen Photonenenergien folgen für  $d = 140 \text{ \AA}$  und  $d = 300 \text{ \AA}$  ebenfalls dem Verlauf von gerechneten Kurven. Bei dünnen Schichten zeigen sie die gleiche Tendenz, die oben diskutiert wurde. Die so ermittelten Elektron-Elektron-Streuweglängen  $L$  finden sich als  $Y(d,L)$ -Werte ebenfalls in Abb. 34. Die durchgezogene Kurve wurde durch sie gelegt. Die Resultate der beiden Auswertungen stimmen erfreulich überein.

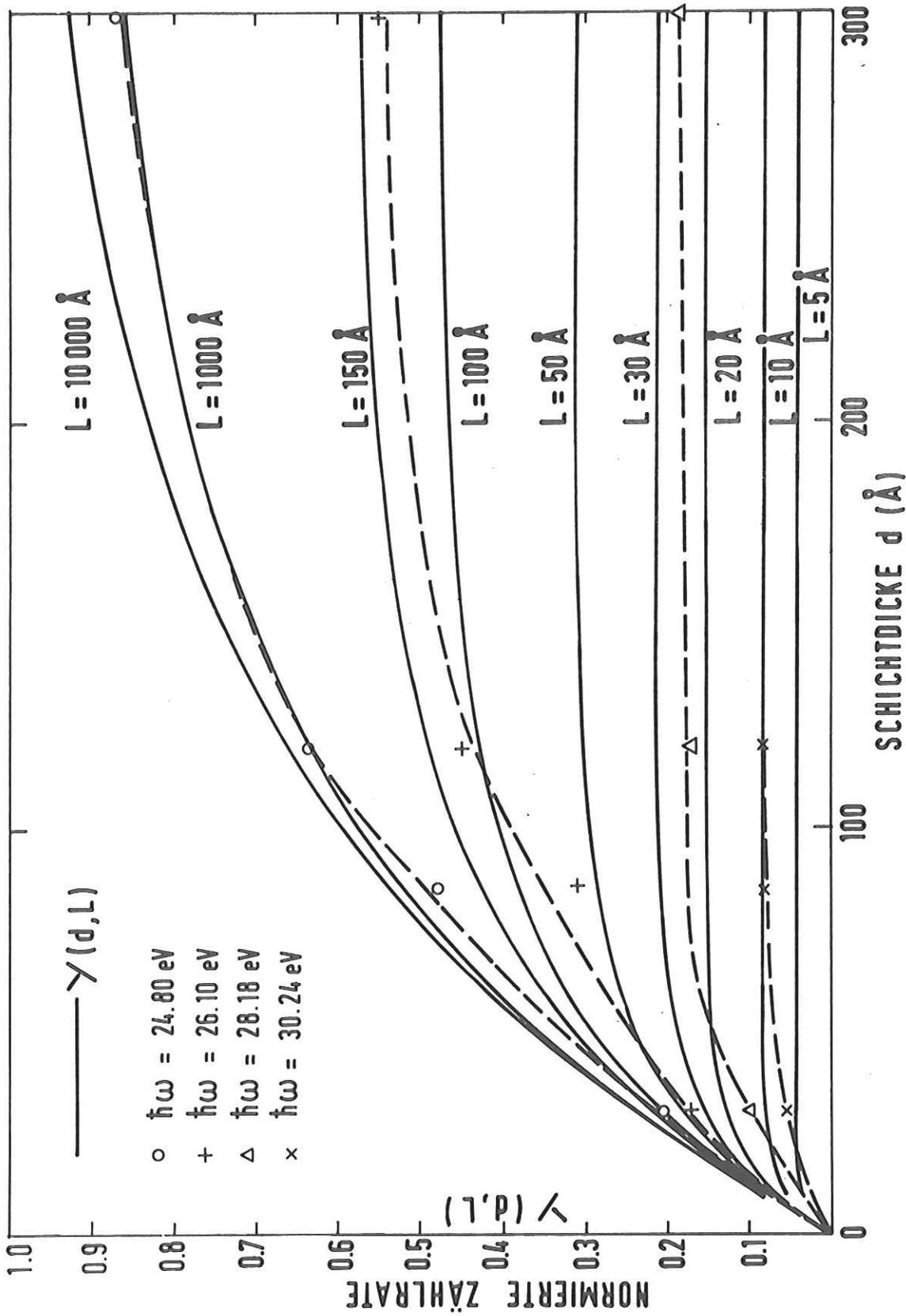


Abb. 35: Berechnete Schichtdickenabhängigkeit der ungestreuten Elektronen für die Absorptionskonstante von Ar mit verschiedenen Streuweglängen  $L$  als Parameter (durchgezogene Linien). Die gemessenen Zählraten für verschiedene Photonenenergien sind als Punkte eingetragen (siehe Abb. 34) und durch die gestrichelten Linien verbunden.

#### 6.3.4 Diskussion

Elektron-Elektron-Streuung setzt bei Energien, die der Summe aus Bandlücke und erstem Exziton entsprechen, ein. Die kleinste übertragene Energie bewirkt die Anregung eines Exzitons und diese Streuung bestimmt den hochenergetischen Einsatz der gestreuten Elektronen.

Der Streuquerschnitt nimmt schnell mit der Energie zu, die Energieabhängigkeit wurde für Kr und Ar ermittelt.

Elektronen aus verschiedenen Ausgangszuständen haben unterschiedliche kinetische Energie, durch unterschiedlich starke Streuung wird die Energieverteilung beim Transport verzerrt.

Bei der Auswertung wurde der mögliche Einsatz von Anregungen aus den tieferen s-Niveaus der Edelgase nicht diskutiert. Aus Absorptionsspektren folgt, daß ihr Beitrag in diesem Bereich gering ist. In den Energieverteilungsspektren wurde keine Struktur gefunden, die s-Anregungen zuzuschreiben ist.

Die theoretische Behandlung der Streuweglängen in Festkörpern bereitet ziemliche Schwierigkeiten. Trotzdem soll versucht werden, unsere Ergebnisse mit einem sehr vereinfachten Modell zu verstehen.

Für Elektronen mit kinetischen Energien zwischen 10 eV und 20 eV ist bei festen Edelgasen die Anregung von Valenzbandelektronen der wichtigste Streumechanismus. Auch die Anregung von Plasmonen kann eine Rolle spielen. Für die Ionisierung von freien Atomen durch Elektronenbeschuß hat Lotz<sup>63</sup> die Bethe'sche<sup>64</sup> Streuformel durch einen empirischen Korrekturfaktor für Elektronen geringer Energie modifiziert. Die Formel wurde für den Energiebereich unter 250 eV recht erfolgreich für die Austrittstiefe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  angewandt.<sup>65</sup> Da bei den hier diskutierten Elektronenenergien nur die 4p Schale bei Kr bzw. 3p Schale bei Ar mit jeweils 6 Elektronen angeregt wird, reduziert sich die Formel zu

$$\sigma(E) = 6a(1 - be^{-cE/E_I}) \ln(E/E_I) / E \cdot E_I \quad (6.2)$$

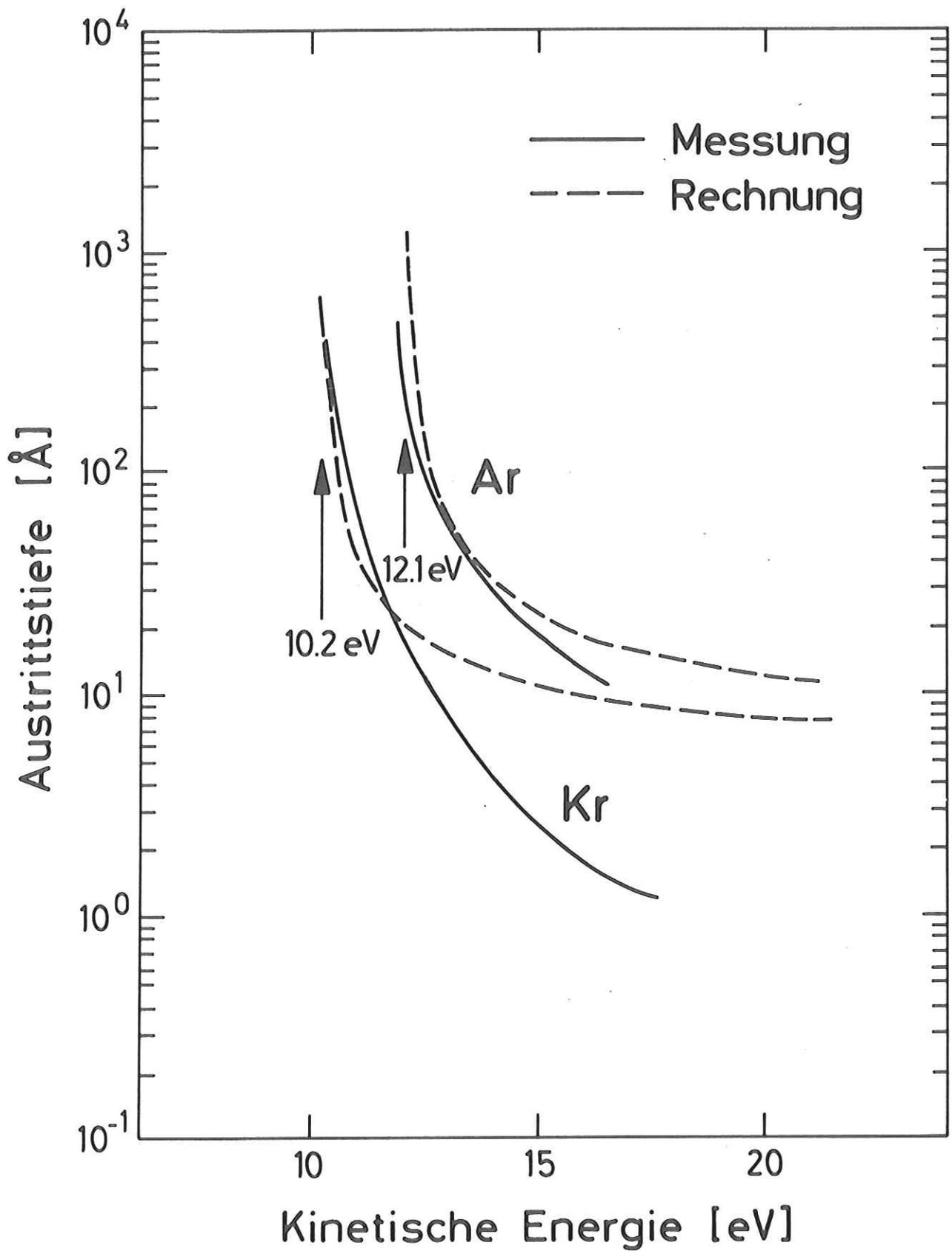


Abb. 36: Vergleich gemessener und gerechneter Elektron-Elektron-Streuweglängen für Ar und Kr

$E_I$  ist die Ionisierungsenergie der äußeren Schalen. Die empirischen Konstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$  sind der Arbeit von Lotz entnommen. Da die Experimente Elektron-Streuung bereits an Exzitonen ergaben, wurde statt der Ionisierungsenergie für  $E_I$  die Energie des ersten Exzitons eingesetzt. Die Streuweglänge  $L$  ergibt sich dann zu<sup>65</sup>:

$$L(E) = \frac{1}{N\sigma(E)} \quad (6.3)$$

$N$  = Zahl der Atome pro  $\text{cm}^3$

In Abb. 36 wurden die errechneten Werte mit den experimentellen verglichen. Die Energie der Elektronen wurde entsprechend den Verhältnissen bei Elektronenbeschuss auf das Vakuumniveau bezogen. Der Einsatz wird recht gut beschrieben. Die gerechneten Streuweglängen liegen bei größeren Energien zu hoch. Die Abweichung ist bei diesem einfachen atomaren Bild nicht überraschend, da die zusätzlichen Festkörpereigenschaften vernachlässigt werden. Durch die Verwendung nur einer Ionisierungsenergie wird sofort Streuung an allen 6 Elektronen betrachtet und die Struktur der Schalen (Exzitonzustände, Valenzbänder, Spin-Bahn-Aufspaltung) nicht berücksichtigt. Weiter wird ein ganzer Streuprozess nämlich die Anregung von Plasmonen außer acht gelassen. Dies kann die zu großen gerechneten Streuweglängen bei höheren Energien erklären.

In Abb. 37 werden unsere gemessenen Streuweglängen mit Messungen an anderen Substanzen, vor allem Metallen, verglichen.<sup>66</sup> Für die Darstellung wurde die Lage des Fermi-niveaus in der Mitte der Bandlücke angenommen. Die Elektron-Elektron-Streuweglängen von Ar und Kr sind bis zu 20 eV wesentlich größer als die aller übrigen untersuchten Substanzen. Dies ermöglichte uns, über einen großen Energiebereich die Energieverteilungskurven mit Bandstrukturrechnungen zu vergleichen, ohne Komplikationen durch Streuprozesse. Nach dem Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung fallen die Streuweglängen extrem schnell auf die üblichen kleinen Werte ab.

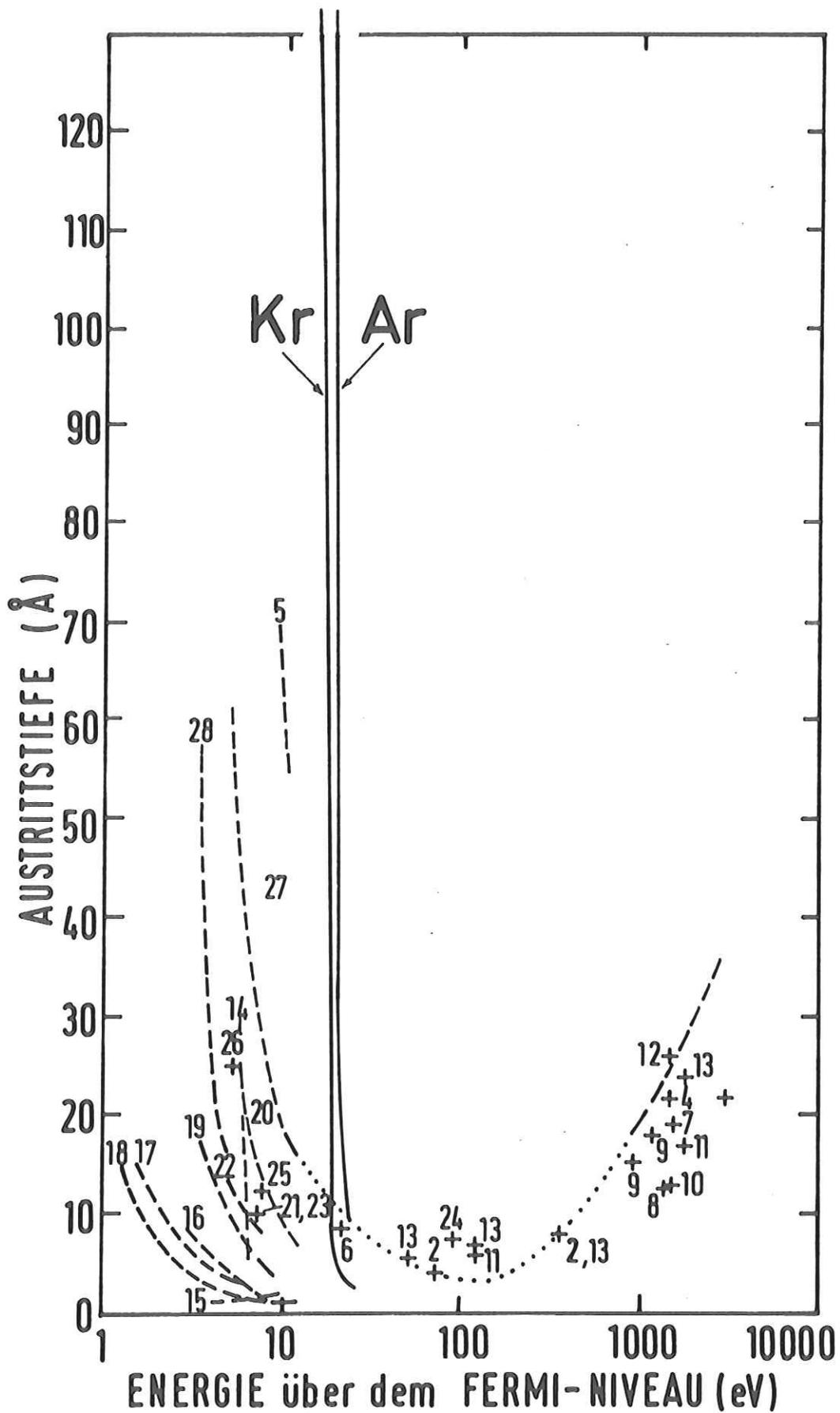


Abb. 37: Vergleich der von uns bestimmten Elektron-Elektron-Streuwelänge von Ar und Kr (durchgezogene Linie) mit Austrittstiefen anderer Substanzen. Die Referenzen zu den übrigen Werten finden sich in Ref. 66. Die Zahlen wurden von dieser Arbeit übernommen.

### 7. Photoemission im Exzitonenbereich

Bisher beschäftigte uns die Photoemission der festen Edelgase im transparenten Bereich und oberhalb des Einsatzes der Interbandübergänge. Im folgenden soll die Photoemission von reinen Edelgasen und von Edelgasmischungen im Exzitonenbereich behandelt werden.

Edelgase zeigen ausgeprägte Wannierserien von Exzitonen vor dem Einsatz der Interbandübergänge (Abb. 1). Ihre Bindungsenergie ist ähnlich wie beim Wasserstoffatom<sup>67</sup> durch

$$E_n = - \frac{m^* e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2} \quad n = 1, 2, 3, 4. \quad (7.1)$$

gegeben.  $\epsilon$  = statische Dielektrizitätskonstante. Die reduzierte effektive Masse setzt sich aus den effektiven Elektronen-  $m_E^*$  und Lochmassen  $m_L^*$  zusammen.

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_E^*} + \frac{1}{m_L^*} \quad (7.2)$$

Bei den  $n=1$  Exzitonen befinden sich Loch und Elektron am gleichen Atom. Sie stellen einen Übergang zu Frenkelexzitonen dar und die Bindungsenergie muß korrigiert werden.<sup>67,68</sup> Die Exzitonzustände liegen in der Bandlücke und konvergieren gegen das Leitungsbandminimum im Zentrum der Brillouinzone (Abb. 1). Durch ihre große Bindungsenergie befinden sich selbst bei den Edelgasen Ar und Ne, die eine negative Elektronenaffinität haben, die  $n=1$  Exzitonzustände unterhalb des Vakuumniveaus (Abb. 1, Tabelle 12).

Tabelle 12 Bindungsenergie der  $n=1$  Exzitonen im Vergleich zum Vakuumniveau  $E_V$

	$E_1^{(3/2)}$	$E_1^{(1/2)}$	$E_V$	$E_G$	$E_A$
Ne	17,8		20,3	21,7	-1,4
Ar	12,1	12,25	13,8	14,2	-0,4
Kr	10,25	10,89	11,9	11,6	0,3
Xe	8,45	9,56	9,8	9,3	0,5

$E_V, E_G, E_A$  siehe Tabelle 2 ;  $E_1^{(3/2)}, E_1^{(1/2)}$  siehe Ref. 2, 3, 8, 62

Die Exzitonen sollten daher nicht zur Photoemission beitragen. Die Ausbeutemessungen in Abb. 11 weisen jedoch bei allen vier Edelgasen typische Strukturen vor dem eigentlichen Einsatz  $E_{Th}$  auf, die eng mit den Exzitonenergien korreliert sind. Untersuchungen der Schichtdickenabhängigkeit der Ausbeute von reinen Edelgasen<sup>69,70</sup> und Experimente an Edelgasmischungen<sup>71</sup> führten uns zu einer Erklärung des Beitrags der Exzitonen.

### 7.1 Photoemission von Edelgasatomen in Edelgasmatrizen

Die Exzitonenzustände liegen unterhalb des Vakuumniveaus. Überträgt man die Energie der Exzitonen auf besetzte Zustände in der Bandlücke, so können diese, wenn sie genügend hoch über dem Valenzband liegen, ionisiert werden und dadurch zur Photoemission beitragen. Die gemessene Ausbeute ist dann ein Maß für die Effektivität des Energieübertragungsprozesses.

Diese Zustände in der Bandlücke können durch Gastatome gebildet werden. Wir mischten deshalb Edelgase mit kleiner Bandlücke als Gastatome in Edelgase mit großer Bandlücke in Konzentrationen von 50 ppm bis  $3 \times 10^4$  ppm, dies entspricht 3 %. Damit ergeben sich folgende Kombinationsmöglichkeiten:

Wirt	Xe	Kr	Ar	Ne
Gast		Xe	Xe,Kr	Xe,Kr,Ar

Im folgenden werden unsere Ausbeutemessungen von Xe in Kr, Xe in Ar und Kr in Ar behandelt. Die Messungen an Mischungen in Ne Matrizen werden zur Zeit ausgewertet. Eine vorläufige Sichtung der Ergebnisse zeigt, daß sie die Interpretation der Messungen an den übrigen Mischungen unterstützen.

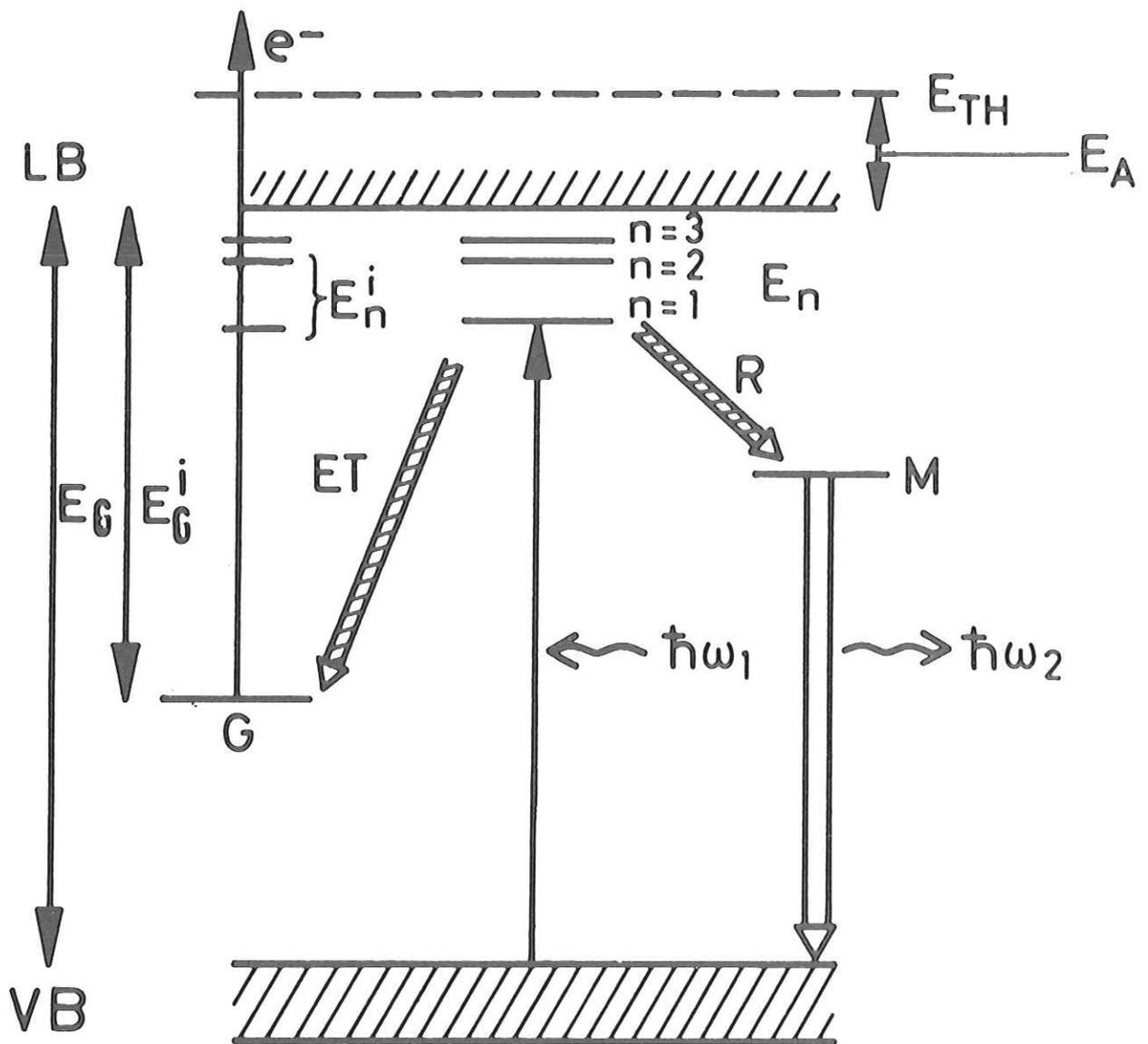


Abb. 38: Schema der an der Photoemission von dotierten Edelgasen beteiligten Energieniveaus. VB Valenzband, LB Leitungsband,  $E_n$  Exzitonenzustände des Wirts,  $E_n^i$  Exzitonenzustände der Gastatome, M relaxierte Exzitonenzustände des Wirts, G besetzte Energieniveaus der Gastatome. Die Pfeile entsprechen den im Text beschriebenen Übergängen.

### 7.1.1 Energieniveaus von Gastatomen

Abbildung 38 zeigt uns einen schematischen Überblick über die beteiligten Energieniveaus und die wichtigsten Prozesse. Valenzband VB und Leitungsband LB des Wirts sind schraffiert. Sie sind durch die Bandlücke  $E_G$  getrennt. Zum Leitungsbandboden konvergieren die Exzitonenserien  $E_n$  des Wirts. Die Exzitonen werden durch das einfallende Licht  $\hbar\omega_1$  angeregt. Sie können mit dem Gitter in zweifacher Weise wechselwirken, entweder über Phononen ohne Störung der Struktur des Gitters oder, und dieser Prozeß ist in diesem Zusammenhang wichtig, das angeregte Atom rückt mit einem Nachbaratom zusammen und bildet ein angeregtes zweiatomiges Molekül  $M_2^*$ <sup>72</sup> (trapped exciton). Diese Umordnung ist mit einer Relaxation R zu dem mit M (Abb. 38) bezeichneten Energieniveau verbunden. Von diesen relaxierten Zuständen wird Lumineszenz ( $\hbar\omega_2$ ) beobachtet.<sup>73</sup>

Die Energie des angeregten Exzitons kann über den Energietransferprozeß ET auch auf das Gastniveau G übertragen werden. Für die Diskussion der Gastenergieniveaus setzen wir kleine Gastkonzentrationen voraus. Das bedeutet, das Wirtsgitter soll ungestört sein und Wechselwirkung der Gastatome untereinander spielt keine Rolle. Angeregte freie Elektronen werden durch die wenigen Gastatome nicht mehr beeinflusst, d.h. sie befinden sich im Leitungsband des Wirts, unabhängig davon, ob sie von einem Wirts- oder Gastatom stammen. Die Energie, die nötig ist, um ein Elektron ins Leitungsband zu heben, ist dagegen bei Elektronen des Wirts anders als bei Elektronen des Gastatoms. Der Abstand  $E_G^i$  zwischen dem gemeinsamen Leitungsband und dem Gastniveau G ist, verwendet man die Näherung von Gleichung (4.2), durch die atomare Ionisationsenergie  $I_G^i$  und durch die Polarisation von Loch  $P_+^i$  und Elektron  $E_A$  gegeben.

$$E_G^i = I_G^i + P_+^i - E_A \quad (7.3)$$

Die Elektronenaffinität  $E_A$  von Gast und Wirt stimmt überein, da sich die freien Elektronen im Leitungsband des Wirts bewegen. Auch die Bindungsenergien der höheren Exzitonen  $n \geq 2$  sind in guter Näherung<sup>1b,68</sup> für Gast und Wirt gleich. Die Dielektrizitätskonstante von Gleichung (7.1) ist durch den Wirt bestimmt, da der Radius der höheren Exzitonen größer als der Abstand nächster Nachbarn wird. Die effektive Masse des Elektrons ist bei Wannierexzitonen durch die Krümmung des Leitungsbandes festgelegt und damit für beide dieselbe. Das Gastatom ist lokalisiert, die effektive Masse des Loches sehr groß. Die effektive Masse des Loches im Valenzband des Wirts ist, wegen der flachen Bänder wesentlich größer als die des Elektrons. Ihr Beitrag zur reduzierten effektiven Masse also ebenfalls zu vernachlässigen. Für Gast und Wirt ergeben sich gleiche reduzierte effektive Massen und dadurch gleiche Bindungsenergien. Eine Ausnahme bildet wieder wegen des kleinen Radius das  $n=1$  Exziton.

### 7.1.2 Einteilung der Photoausbeute in drei Bereiche

Bei den Ausbeutemessungen an dotierten Edelgasen beobachtet man im wesentlichen drei Photoemissionsprozesse.

a) Direkte Anregung eines Elektrons vom Gast über den Einsatz  $E_{Th}^i$  der Gastemission

$$E_{Th}^i = E_G^i + E_A \quad (7.4)$$

b) Anregung eines Wirtsexzitons, Energieübertrag auf ein Gastatom, Ionisierung des Gastatoms und Elektronenemission

c) Direkte Anregung eines Wirtselektrons über den Einsatz  $E_{Th}$  der Wirtsemission (siehe Gleichung (4.1)  $E_{Th} = E_G + E_A$ )

Die Werte für die Bandlücke  $E_G$  und auch der Abstand des obersten besetzten Gastniveaus  $E_G^i$ <sup>73a,74</sup> vom Leitungsbandminimum sind aus optischen Absorptions- und Reflektionsmessungen bekannt. Damit kann mit Gleichung (4.1) und (7.4) aus dem

Einsatz  $E_{Th}$  bzw.  $E_{Th}^i$  in Ausbeutemessungen unabhängig die Elektronenaffinität bestimmt werden. Dabei ist die in Kapitel 4 gemachte Einschränkung bei negativen Elektronenaffinitäten zu beachten.

Der Energieübertrag freier Wirtsexzitonen an Gastatome (Prozeß b) bildet eine sehr vielversprechende Möglichkeit, die Exzitonendynamik in festen Edelgasen durch Photoemissionsmessungen zu studieren. Kenntnisse über die Dynamik der Exzitonen in einfachen Isolatoren sind von beträchtlichem Interesse<sup>67</sup>. Die VUV Lumineszenzspektren von reinem Ar, Kr und Xe zeigen Emission von elektronisch angeregten und durch Schwingungen relaxierten zweiatomigen Molekülen, die durch eine sehr wirkungsvolle Relaxation der Exzitonen entstehen<sup>72</sup> und dem Energieniveau M in Abb. 38 entsprechen. Störungen der Molekülemission durch die Umgebung sind gering.<sup>72,73</sup> Emission durch den direkten Zerfall der Exzitonen konnte in diesen Festkörpern nicht beobachtet werden.<sup>73</sup> Aus der Lebensdauer  $\tau_r = 10^{-9}$  s der Exzitonen gegenüber Rekombination (aus der integrierten Oszillatorstärke abgeschätzt) folgt, daß Exzitontrapping innerhalb einer Zeit  $\tau_o < \frac{\tau_r}{100} = 10^{-11}$  s erfolgt.

Photoemissionsmessungen liefern zusätzliche Information über Prozesse vor der Emission. Wesentlich ist, daß man durch geschickte Wahl der Gastatome die Energie  $E_{Th}^i$ , d.h. den Abstand des Gastniveaus vom Vakuumniveau, so legen kann, daß sie kleiner als die Energie  $E_1$  des ersten Exzitons ist, aber größer als  $E_M$ , die Energie des zum Molekül relaxierten Exzitons. Die Energie  $E_M$  reicht dann nicht aus, um das Gastatom zu ionisieren. Trotzdem beobachtet man aber eine drastische Erhöhung der Ausbeute im Exzitonbereich bei Mischungen. Die Ionisierung kann dann nur durch "Kollision" eines freien Exzitons (unrelaxiert) mit dem Gastatom erfolgen. Der Energieübertrag findet vor der Relaxation zum Molekül statt und ist damit schneller als  $10^{-11}$  s. Dieses Ergebnis korrigiert eine frühere Deutung<sup>73a,b</sup>, die nur auf Lumineszenzmessungen beruhte. Aus der photoelektrischen Ausbeute lassen sich durch diesen Prozeß Diffusionslängen für die freien Exzitonen bestimmen.

Ist die Energie  $E_{n=1}$  des ersten Exzitons größer als der Einsatz  $E_{Th}^i$  der Gastemission, so läßt sich im Energiebereich  $E_{Th}^i \leq E \leq E_{n=1}$  direkte Photoemission aus den Gastzuständen (Prozeß a)) beobachten. Xe in Ar ist dafür ein Beispiel. Bei höheren Energien werden Wirtsexzitonen angeregt.

Ist  $E_{n=1} \leq E_{Th}^i$  so kann direkte Emission der Gastatome nicht gemessen werden. Beispiele sind Xe in Kr und Kr in Ar.

### 7.1.3 Ausbeutemessungen von atmosphärischen Gasen ( $O_2$ , $N_2$ , $CH_4$ ) in Edelgasmatrizen und Durchführung der Messungen

Wir verwendeten möglichst hochreine Substanzen mit Restverunreinigungen im ppm-Bereich (Abschnitt 3.5) und präparierten sie im Ultrahochvakuum. Um Einwänden gegen die Reinheit der Gase zu begegnen, haben wir gezielt die bei der Herstellung und Präparation wahrscheinlichsten Verunreinigungen in Edelgasmatrizen eingebaut. Die Beimischung von 1 %  $N_2$ ,  $O_2$  bzw.  $CH_4$  änderte die Ausbeute im Exzitonenbereich von Ar nicht. Für ihre hohe Ionisationsenergie reicht die Energie der Exzitonen nicht zur Erzeugung freier Elektronen. Verunreinigungen durch diese Gase sind also nicht für die Photoemission im Exzitonenbereich verantwortlich.

Die Photoausbeute und die Reflektivität R wurde simultan gemessen. Von den Ausbeutespektren wurde ein strukturloser Untergrund, verursacht durch Licht 2. Ordnung, abgezogen. Durch Division der Spektren mit (1-R) wurde die Ausbeute auf die Intensität des eindringenden Lichts normiert. Damit wurde die triviale spektrale Abhängigkeit der Ausbeute durch unterschiedliche Reflektivität (bis 60 % im n=1 Exziton von Ar) eliminiert. Schließlich wurde noch der Anteil der Photoemission des Goldsubstrats abgezogen. All diese Korrekturen beeinflussten jedoch den spektralen Verlauf nur hinsichtlich der quantitativen Relation. Die Strukturen blieben unberührt.

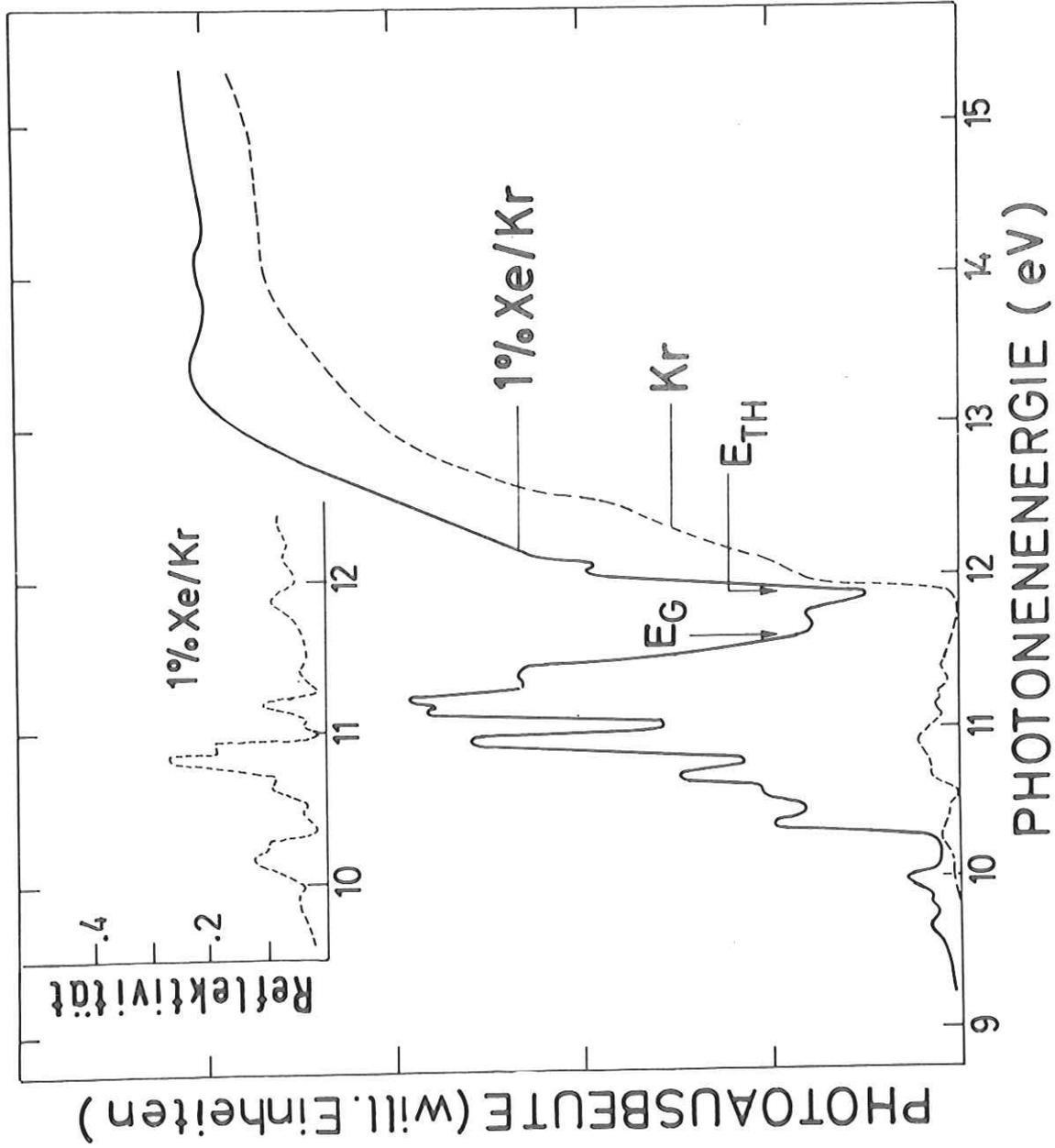


Abb. 39: Photoelektronenausbeute von 1 % Xe in Kr (ausgezogene Kurve) und von reinem Kr (gestrichelte Kurve) bezogen auf die Zahl der in die Probe eindringenden Photonen. Der Einschub zeigt die simultan gemessene Reflektivität der Probe.

#### 7.1.4 Photoelektronenausbeute von Xe in Kr

Abbildung 39 zeigt das Ausbeutespektrum von 1 % Xe in Kr. Die Bandlücke  $E_G$  und der Einsatz der Photoemission des Wirts  $E_{Th}$  sind markiert. Oberhalb 13 eV erreicht die Ausbeute 0,5 Elektronen pro Photon. Der Einsatz der Gastemission liegt bei  $E_{Th}^i = 10,3$  eV und ergibt mit der Bandlücke  $E_G^i = 10,1$  eV eine Elektronenaffinität  $E_A = 0,2 \pm 0,1$  eV (Tabelle 13).

Die schwache Photoemission unterhalb 10,25 eV kann durch Wanderung der Xe-Anregung zur Unterlage und Energieübertrag an das Substrat verbunden mit Elektronenemission verursacht sein.

Bemerkenswert ist die starke Überhöhung der Ausbeute von Xe/Kr im Exzitonbereich unterhalb  $E_{Th}$  gegenüber reinem Kr. Mit Werten von bis zu 40 % übersteigt die Ausbeute von Xe in Kr die Emission von reinem Kr um eine Größenordnung im Bereich von 10,3 eV und 11,9 eV. Dort absorbiert die Kr-Matrix stark, das erste Exziton liegt bei 10,17 eV. In diesem Bereich wird die Ausbeute durch Ionisierung von Gastatomen durch Wirtsexzitonen erzeugt. Interessant ist, daß das  $n=1$  (3/2) Exziton von Kr bei 10,17 eV, d.h. unterhalb  $E_{Th}^i$ , keine Elektronen liefert, während das  $n=1$  (1/2) Exziton knapp oberhalb von  $E_{Th}^i$  zur Ausbeute stark beiträgt. Wir schließen daraus, daß die Relaxation des Krypton Exzitons  $n=1$  (1/2)  $\rightarrow$   $n=1$  (3/2) langsam im Vergleich zum Energieübertrag des freien Exzitons sein muß.

Maxima in der Absorption der  $n=1$  (1/2) und  $n=2$  (3/2) Exzitonen entsprechen Minima in der Ausbeute. Diese Linienstruktur wird für Xe in Ar ausführlich behandelt.

#### 7.1.5 Photoausbeute von Kr in Ar

Die Ausbeute einer mit 1 % Kr dotierten Ar-Schicht wird mit reinem Ar (Abb. 40) verglichen. Der Einsatz für reines Ar  $E_{Th} = 13,9$  und die Bandlücke  $E_G = 14,2$  werden durch Pfeile angezeigt. Sie ergeben eine Affinität  $E_A = -0,3$  eV. Aus dem Einsatz von Kr in Ar bei 12,2 eV und dieser Affinität wird die, aus optischen Messungen noch

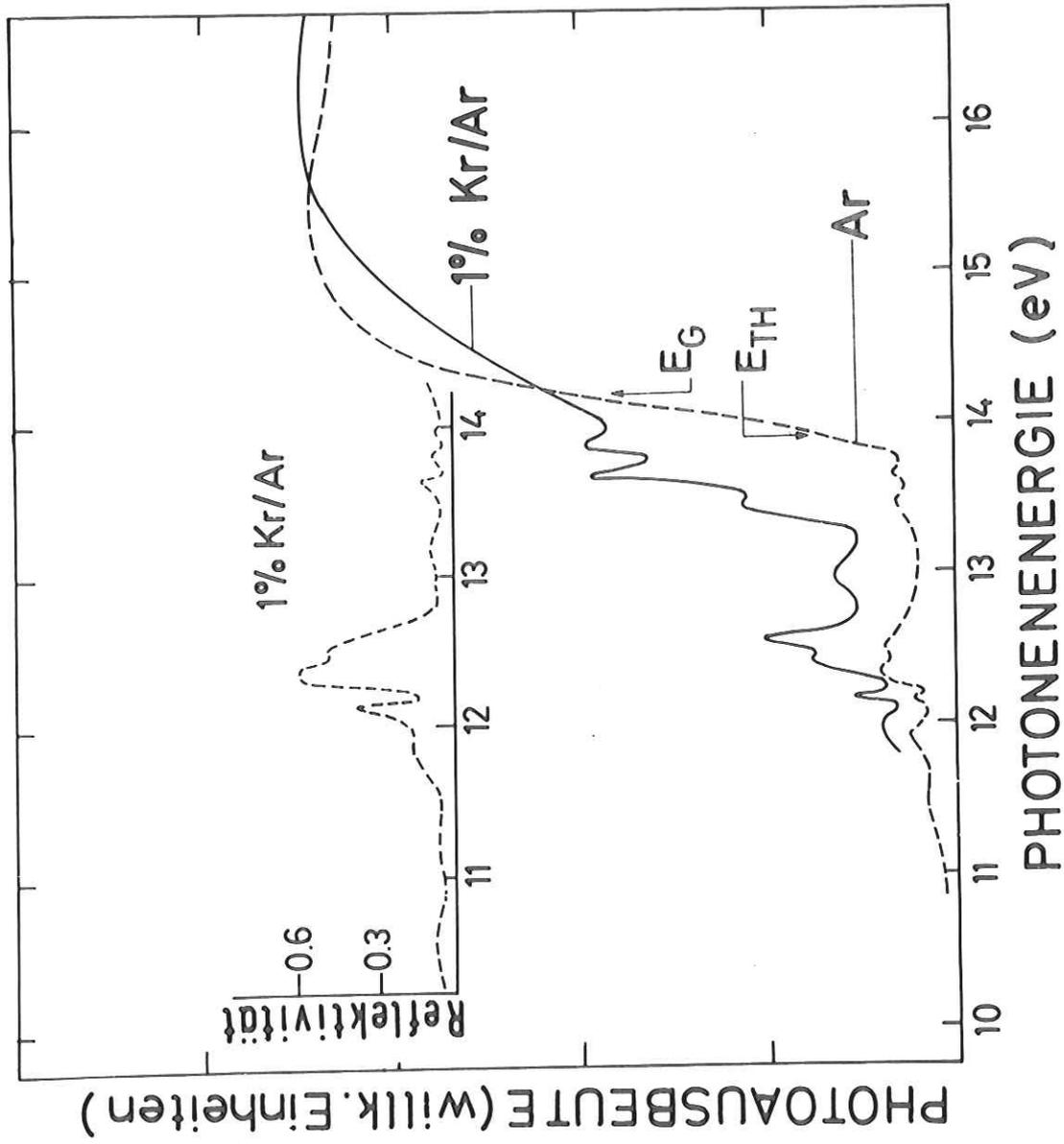


Abb. 40: Photoelektronenausbeute von 1 % Kr in Ar (ausgezogene Kurve) und reinem Ar (gestrichelte Kurve) bezogen auf die Zahl der in die Probe eindringenden Photonen. Der Einschub zeigt die simultan gemessene Reflektivität der Probe.

nicht bekannten Bandlücke für Kr/Ar zu  $E_G^i = 12,5$  eV abgeschätzt (Tabelle 13). Verglichen mit reinem Ar ist die Ausbeute der Mischung zwischen 12,2 eV und 13,8 eV angehoben. Dieser Bereich überlappt mit den Wirtsexzitonen. Die hohe Ausbeute bei diesen Photonenenergien wird wieder der Ionisierung von Gastatomen durch Exzitonen zugeschrieben.

Wie im Fall des Xe in Kr tragen die  $n=1$  (1/2), nicht aber die  $n=1$  (3/2) Exzitonen, die vor dem Einsatz  $E_{Th}^i$  liegen, zur Ausbeute bei. Für die verwendete Konzentration ist die Relaxation des  $n=1$  (1/2) Zustandes zu  $n=1$  (3/2) langsam verglichen mit dem Energieübertrag vom Wirtsexziton auf die Gastatome.

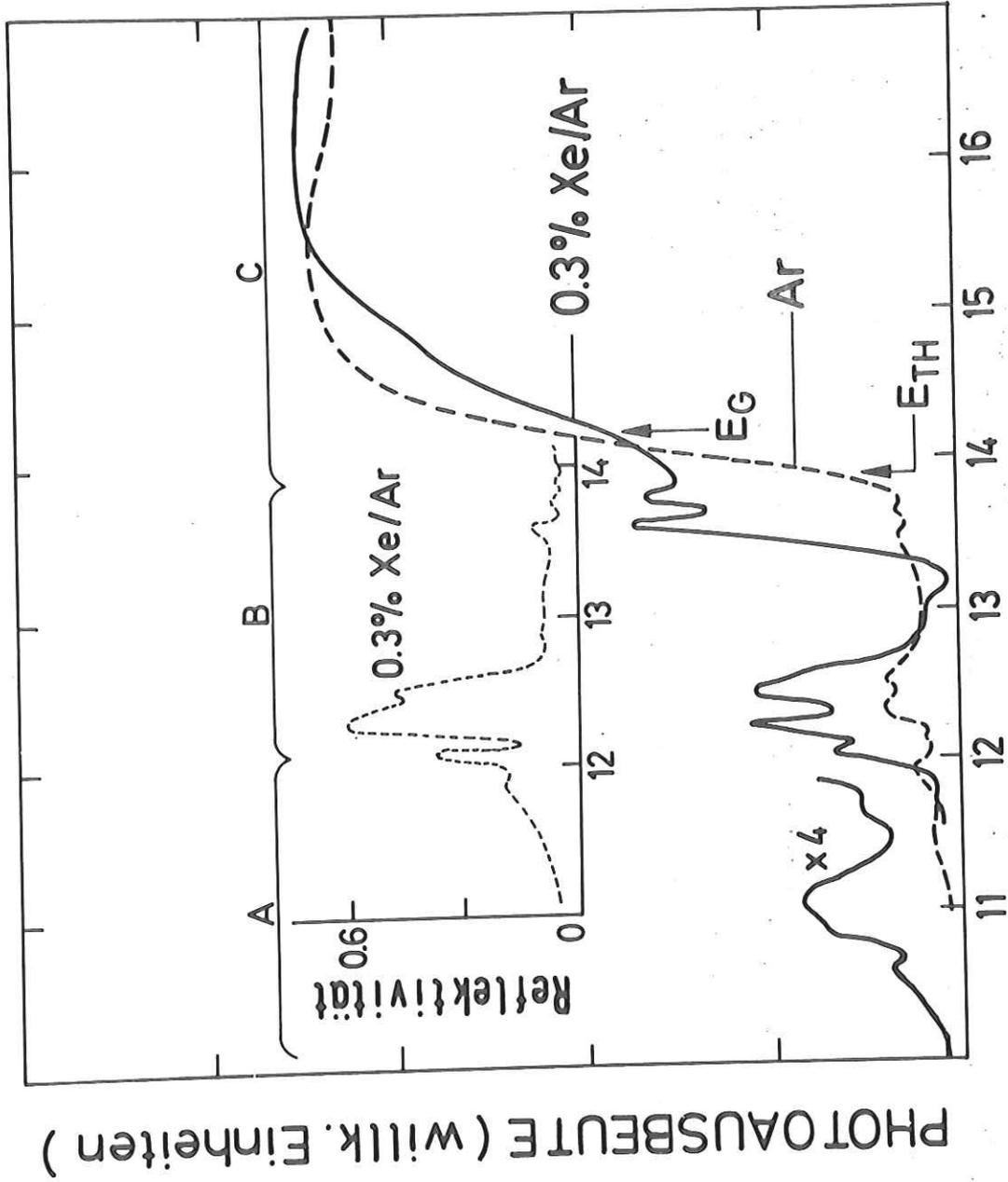
Die Ausbeute der höheren  $\Gamma(1/2)$  Exzitonen nimmt zu. Auch hier ist also die Relaxation zu den  $n=1$  (1/2) Exzitonen keineswegs schneller als der Energieübertrag. Elektronen von Gastatomen, die durch höhere Exzitonen angeregt wurden, haben größere kinetische Energie. Die Energieabhängigkeit der Austrittstiefe kann zur verstärkten Ausbeute beitragen. Allerdings ist es auch möglich, daß die verschiedenen Exzitonen unterschiedliche Ionisierungsquerschnitte und Diffusionslängen haben.

#### 7.1.6 Photoausbeute von Xe in Ar

Die Messungen von Xe in Ar werden im Rahmen dieser Arbeit sehr ausführlich diskutiert. Es werden sowohl die gemessene Schichtdickenabhängigkeit als auch die Konzentrationsabhängigkeit der Ausbeute mit Modellrechnungen verglichen und interpretiert.

In Abb. 41 wird die Ausbeute einer Probe mit 0,3 % Xe in Ar der Ausbeute von reinem Ar gegenübergestellt. Der Einsatz  $E_{Th}^i$  der Gastemission liegt bei 10,2 eV bei einer Bandlücke  $E_G^i = 10,54$  eV. Damit ergibt sich in Übereinstimmung mit den übrigen Werten (Tabelle 1) eine Affinität  $E_A = -0,34$  eV für Ar.

Zur Ausbeute vor 13,9 eV tragen bei Xe in Ar zwei unterschiedliche Prozesse bei. Unterhalb des  $n=1$  (3/2) Exzitons ist Ar transparent. Die Ausbeute zwischen 10,2 eV und 11,9 eV rührt von einer direkten Ionisierung der Xe Gastatome durch Photonen



## PHOTONENENERGIE (eV)

Abb. 41: Photoelektronenausbeute von 0,3 % Xe in Ar (ausgezogene Kurve) und reinem Ar (gestrichelte Kurve) bezogen auf die Zahl der in die Probe eindringenden Photonen. Der Einschub zeigt die simultan gemessene Reflektivität der Probe. A, B und C bezeichnen die im Text beschriebenen drei Bereiche der Photoemission.

her. Zwischen 11,9 und 13,9 eV wird die Ausbeute durch Energieübertrag der Wirts-exzitonen an die Gastatome verursacht, während oberhalb 13,9 eV der Wirt direkt ionisiert wird.

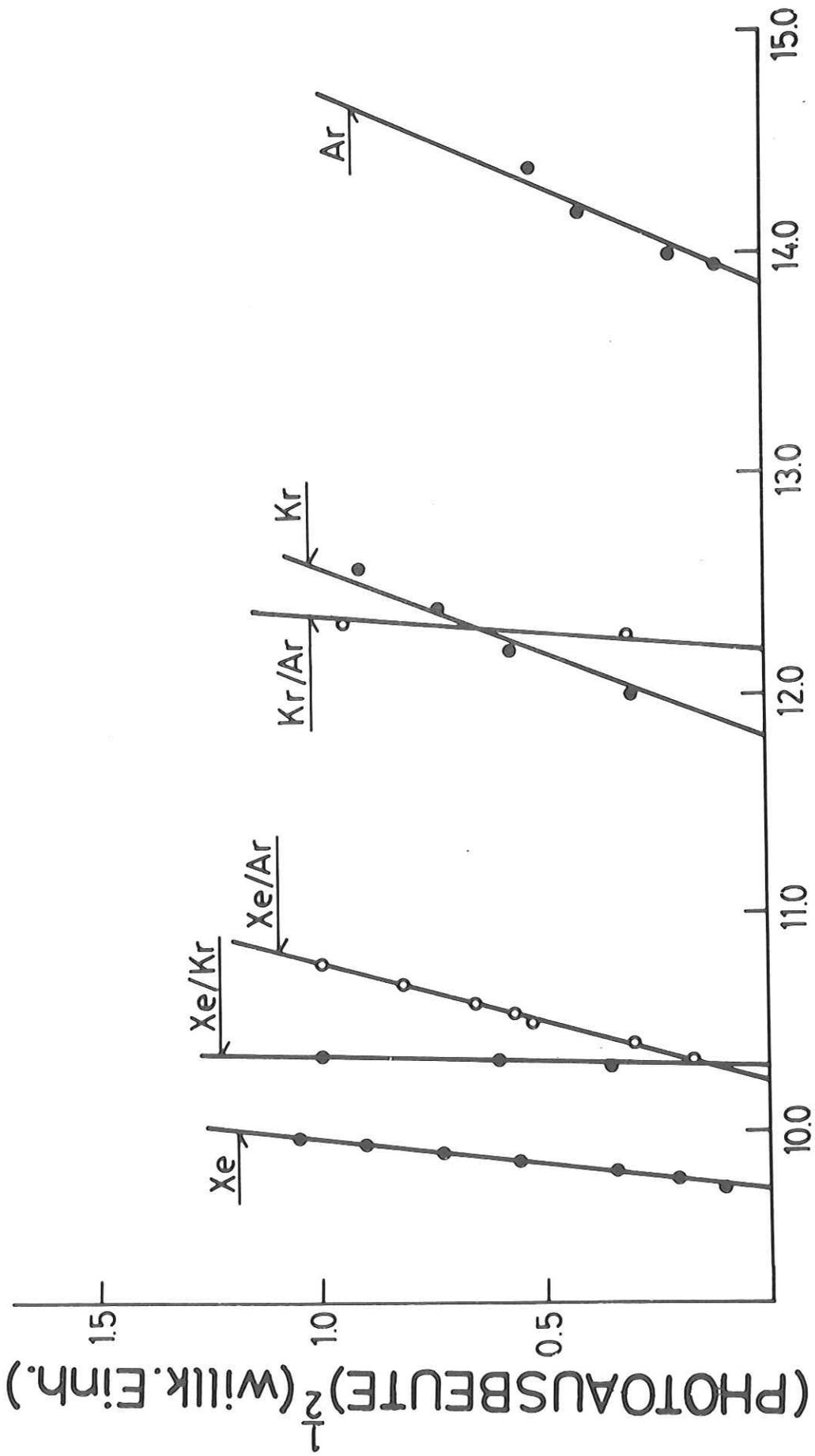
Für verschiedene Schichtdicken ändert sich die Linienform der Ausbeute drastisch. Das Ergebnis der Messung ist in Abb. 44 dargestellt (durchgezogene Linien). Dort ist auch die Absorptionskonstante  $k$  von festem Ar angegeben (unten). Die Ausbeutekurven zeigen vier wesentliche Details:

- a) Bei großen Schichtdicken treten Minima bei 12,1, 12,25 und 13,6 eV auf. Bei diesen Energien liegen die Maxima der  $n=1$  ( $3/2$ ),  $n=1$  ( $1/2$ ) und  $n=2$  ( $3/2$ ) Ar-Exzitonen.
- b) Das  $n=2$  ( $1/2$ ) Exziton fällt bei allen Schichtdicken mit einem Ausbeutemaximum zusammen.
- c) Mit abnehmender Schichtdicke geht das Minimum bei 13,6 eV in ein Maximum über, entsprechend dem  $n=2$  ( $3/2$ ) Absorptionsmaximum.
- d) Für sehr dünne Filme ( $d \approx 90 \text{ \AA}$ ) treten auch bei 12,1 eV und 12,25 eV statt der Minima Maxima in der Ausbeute auf, die mit der Lage der  $n=1$  ( $3/2$ ) und  $n=1$  ( $1/2$ ) Exzitonen zusammenfallen.

#### 7.1.7 Diskussion der Photoelektronenausbeute von Edelgasmischungen

Bei der Diskussion der Ausbeutemessungen erinnern wir an die Einteilung in drei Spektralbereiche (siehe auch Abb. 41).

- a) Bereich direkter Ionisierung der Gastatome. Die Linienform ist praktisch unabhängig von Schichtdicke und Konzentration und entspricht der Emission von reinen Substanzen.
- b) Exzitonenbereich des Wirts. Die hohe Ausbeute wird durch Energieübertrag der Exzitonen des Wirts an die Gastatome bewirkt. Sie zeigt eine typische Schichtdicken- und Konzentrationsabhängigkeit.



## PHOTONENERGIE(eV)

Abb. 42: Die Einsätze von starker Photoelektronenausbeute für reine Edelgase und Edelgasmischungen

c) Direkte Ionisierung des Wirts. Die Schichtdicke und die Konzentration haben nahezu keinen Einfluß auf Linienform.

Elektronenaffinitäten:

In den Bereichen a) und b) läßt sich, wie bei den einzelnen Messungen bereits besprochen, aus dem Einsatz das Vakuumniveau des Wirts bestimmen und mit der entsprechenden Bandlücke aus optischen Messungen die Elektronenaffinität bestimmen. In Abb. 42 sind die verschiedenen Einsätze für Gastatom und Wirt zusammengestellt. Aufgetragen ist die Wurzel aus der Ausbeute gegen die Photonenenergie. Zwar gibt es keinen allgemeinen theoretisch fundierten funktionalen Zusammenhang zwischen Ausbeute und Photonenenergie für Isolatoren im Bereich des Einsatzes, doch gibt es Abschätzungen, die einfache Potenzdarstellungen rechtfertigen.<sup>75</sup> Eine Extrapolation mit der Wurzel ist vernünftig, wie Abb. 42 zeigt. Die Elektronenaffinitäten sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Sie werden mit den aus Energieverteilungsmessungen und Ausbeutemessungen an reinen Substanzen gewonnenen Werten verglichen. Es ergibt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Außerdem wurde aus Gleichung (7.3) die Polarisation durch das ionisierte Gastatom  $P_+^i$  berechnet.

Tabelle 13: Vergleich der Elektronenaffinitäten  $E_A$  und der  $P_+^i$ -Werte

Matrix	System	$E_G^a$	$E_{Th}^b$	$E_G^i$	$E_{Th}^{i b}$	$E_A$	$E_A^d$	$P_+^i$
Ar	Ar rein	14,2	13,9			-0,3	-0,4	
Ar	Kr in Ar			12,5 <sup>b</sup>	12,2	-0,3		-1,8
Ar	Xe in Ar			10,54 <sup>a</sup>	10,23	-0,3		-1,93
Kr	Kr rein	11,6	11,9			0,3	0,3	
Kr	Xe in Kr			10,1 <sup>c</sup>	10,3	0,2		-1,83

a) siehe Tabelle 2

b) eigene Werte

c) Ref. 74

d)  $E_A$  aus Energieverteilungsmessungen siehe Tabelle 2

Energieübertrag durch Exzitonen

Der Prozeß der Energieübertragung von Exzitonen auf Gastatome hat große Ähnlichkeit mit Penning Ionisation<sup>76</sup> in der Gasphase und mit den bereits häufig untersuchten Verhältnissen in organischen Kristallen, bei denen Exzitonenstöße und anschließende Ionisation durch Augerprozesse beobachtet werden. Unsere Messungen zeigen, daß dieser Energieübertragungsprozeß bei Edelgasen allgemein auftritt. Aus dem Einsatz der Photoelektronenemission der Gastatome  $E_{Th}^i$  und den Lumineszenzdaten<sup>73</sup> für die festen Edelgase folgt eindeutig, daß bei dem von uns beobachteten Prozeß die Energie nicht von den getrappten Exzitonen  $E_M$  (zweiatomige Molekülniveaus) übertragen wird. Nur die Energie der unrelaxierten höheren Exzitonen (Xe/Kr, Kr/Ar) und bei kleinem  $E_{Th}^i$  auch der ersten Exzitonen (Xe/Ar) reicht aus, um die Gastatome zu ionisieren (Tabelle 14). Bei diesen Prozessen liefern also die freien unrelaxierten Exzitonen die Energie.

Tabelle 14: Energieniveaus bei der Energieübertragung

System	$E_I^{(3/2)}$ a)	$E_{Th}^i$	$E_M^{\pm\Delta}$ b) c)	$E_I^{(3/2)}$ d)
Xe/Ar	12,1 (0,3)	10,2	9,93±0,53	+
Xe/Kr	10,17 (0,15)	10,3	8,35±0,39	-
Kr/Ar	12,1 (0,3)	12,2	9,93±0,53	-

- a) Zahlen in Klammern bezeichnen die Breite der Linien (Ref. 2,3,68)
- b)  $E_M$ : Lage des Maximums der Lumineszenz von zweiatomigen Molekülen (Ref. 73a)
- c)  $\Delta$ : Linienbreite der Lumineszenz (Ref. 73a)
- d) + bedeutet, Energieübertrag von  $E_I^{(3/2)}$  Exzitonen findet statt

Bei der Untersuchung der Frage, wie der Übertragungsmechanismus aussieht, bieten sich zwei verschiedene Modelle an:

- 1) Energieübertrag durch langreichweitige Dipol-Wechselwirkung zwischen dem unbeweglichen Anregungszentrum und den Gastatomen.
- 2) Diffusion der Exzitonen zu den Gastatomen.

Im folgenden sollen die Aussagen beider Ansätze den Experimenten gegenübergestellt werden.

1) Unbewegliche Exzitonen:

Den konkurrierenden Zerfallskanälen, der Bildung angeregter Edelgasmoleküle oder dem Energieübertrag von unbeweglichen Exzitonen auf homogen verteilte Gastatome entspricht im einfachsten Fall folgende Differentialgleichung:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \alpha I_0 e^{-\alpha x} - \frac{n(x,t)}{\tau_0} - S(R)n(x,t) \quad (7.5)$$

Dabei ist  $n(x,t)$  die Dichte der unrelaxierten Exzitonen im Abstand  $x$  von der Oberfläche,  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient,  $I_0$  die Intensität des einfallenden Lichts und  $S$  die Ionisierungswahrscheinlichkeit für das Gastatom,  $(R)$  die Konzentration der Gastatome und  $\tau_0$  die Lebensdauer der freien Exzitonen.

Die Lösung dieser Gleichung für die Ausbeute<sup>69</sup> beschreibt nicht die spektrale Abhängigkeit und die Schichtdickenabhängigkeit der Ausbeute der Xe/Ar Mischungen. Vor allem die Minima in den Ausbeutekurven bei dicken Schichten, welche mit Maxima in der Absorption zusammenfallen, können nicht erklärt werden, da nach dieser Lösung die Ausbeute mit der Absorptionskonstanten monoton steigt.

2) Bewegliche Exzitonen

Demnach widersprechen die experimentellen Daten einem Modell mit unbeweglichen Exzitonen. Aus diesem Grund wird Gleichung (7.5) verallgemeinert, um bewegliche Exzitonen bei den konkurrierenden Prozessen zu berücksichtigen. Die Dichte  $n(x,t)$  freier beweglicher Exzitonen folgt dann folgender Differentialgleichung:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} + \alpha I_0 \exp(-\alpha x) - \frac{n(x,t)}{\tau_0} - S(R)n(x,t) \quad (7.6)$$

mit  $D$  als Diffusionskoeffizient. Im Gleichgewicht ergibt sich folgende Lösung:

$$n(x) = \frac{\alpha \cdot \tau \cdot I_0}{\alpha^2 \ell^2 - 1} \{ A \exp(-x/\ell) + B \exp(x/\ell) - \exp(-\alpha x) \} \quad (7.7)$$

und 
$$\tau = (1/\tau_0 + S(R))^{-1} \quad (7.8)$$

Mit den Grenzbedingungen an Oberfläche  $x=0$  und Rückseite  $x=d$  bei endlicher Schichtdicke  $d$

$$n(0) = 0 \quad \text{und} \quad n(d) = 0 \quad (7.9)$$

ergeben sich für A und B folgende Ausdrücke

$$A = \frac{\exp(-\alpha d) - \exp(d/\ell)}{\exp(-d/\ell) - \exp(d/\ell)} \quad (7.10)$$

$$B = \frac{\exp(-d/\ell) - \exp(-\alpha d)}{\exp(-d/\ell) - \exp(d/\ell)} \quad (7.11)$$

Unter Vernachlässigung der Austrittsfunktion gilt für die Photoausbeute Y

$$Y = \frac{S(R)}{I_0} \int_0^d e^{-x/L} n(x) dx \quad (7.12)$$

Dies führt zu

$$Y = \frac{S(R) \cdot \tau \cdot \alpha}{\alpha^2 \ell^2 - 1} \left\{ \frac{A \cdot L \cdot \ell}{L + \ell} (1 - \exp(-d/\ell - d/L)) + \right. \\ \left. + \frac{B \cdot L \cdot \ell}{\ell - L} (1 - \exp(d/\ell - d/L)) - \frac{L}{\alpha L + 1} (1 - \exp(-\alpha d - d/L)) \right\} \quad (7.13)$$

mit der Exzitonlebensdauer  $\tau$  aus (7.8) und der konzentrationsabhängigen Exzitonendiffusionslänge  $\ell$  für die dotierte Probe von

$$\ell = (D(1/\tau_0 + S(R)^{-1}))^{1/2} \quad (7.14)$$

Der Zusammenhang mit der Diffusionslänge  $\ell_0$  im reinen Kristall

$$\ell_0 = (D \cdot \tau_0)^{1/2} \quad (7.15)$$

ist durch

$$\ell = \ell_0 (1 + S \tau_0 (R))^{-1/2} \quad (7.16)$$

gegeben.

Für sehr kleine Diffusionslängen  $\ell \rightarrow 0$  und dicke Schichten gilt

$$Y \approx \alpha L (\alpha \cdot L + 1)^{-1} \quad (7.17)$$

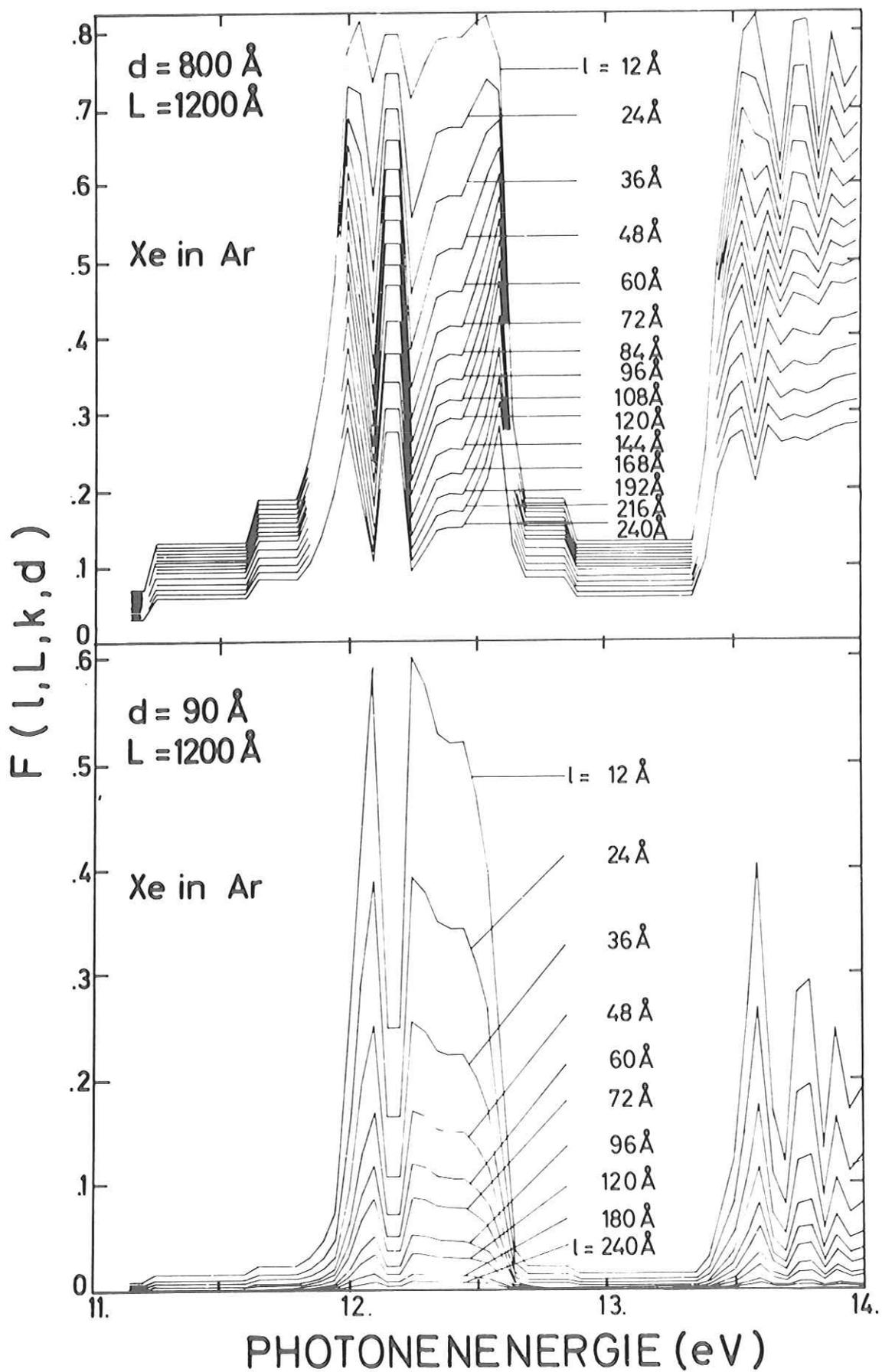


Abb. 43: Berechnete Photoelektronenausbeutespektren für das Diffusionsmodell (Gleichung (7.19)) bei Schichtdicken  $d=90 \text{ \AA}$  und  $d=800 \text{ \AA}$ . Die Diffusionslänge  $l$  wurde zwischen  $12 \text{ \AA}$  und  $240 \text{ \AA}$  variiert.

Y steigt monoton mit dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ . Damit können die Minima in den Absorptionsmaxima der  $n=1$  ( $3/2$ ),  $n=1$  ( $1/2$ ) und  $n=2$  ( $3/2$ ) Exzitonen von Ar nicht erklärt werden. Die Experimente fordern also eine endliche Diffusionslänge und damit bewegliche Exzitonen.

Zur Auswertung der Daten für Xe in Ar wurden folgende vereinfachende Annahmen gemacht:

- a) Die Exzitonendiffusionslänge  $\ell$  ist für eine gegebene Gastkonzentration unabhängig von der Anregungsenergie, d.h. für alle Exzitonen die gleiche.
- b) Die Austrittstiefe L ist für den untersuchten Energiebereich von 11 - 14 eV unabhängig von der Energie. Dies scheint nach Abschnitt 6.2 gerechtfertigt. Änderungen der Austrittstiefe um einige 100 Å würden das Endergebnis nicht wesentlich beeinflussen.
- c) Zwischen 11 und 11,5 eV reicht die Exzitonenergie nur aus, um das Xe ( $2P_{3/2}$ ) Gastniveau zu ionisieren, nicht aber für das tiefer liegende Xe ( $2P_{1/2}$ ) Niveau. Dieser Effekt wurde vernachlässigt, so daß in diesem niederenergetischen Bereich unsere Rechnungen zu hohe Werte für die Ausbeute fordern.

Gleichung (7.13) wurde in zwei Faktoren zerlegt: einen kinetischen Term  $S\tau(R)$  und einen Term F für Diffusion der Exzitonen und Elektronentransport

$$Y(\hbar\omega) = S\tau(R) \cdot F(\ell(R), L, \alpha(\hbar\omega), d) \quad (7.18)$$

Für hohe Konzentration geht  $S\tau(\text{Xe}) \rightarrow 1$

und 
$$Y(\hbar\omega) = F(\ell, L, \alpha(\hbar\omega), d) \quad (7.19)$$

Wir haben nun  $Y(\hbar\omega)$  mit dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  für Ar für die gemessenen Schichtdicken über einen weiten Bereich der Parameter für die Diffusionslänge  $\ell$  und die Austrittstiefe L ausgerechnet.

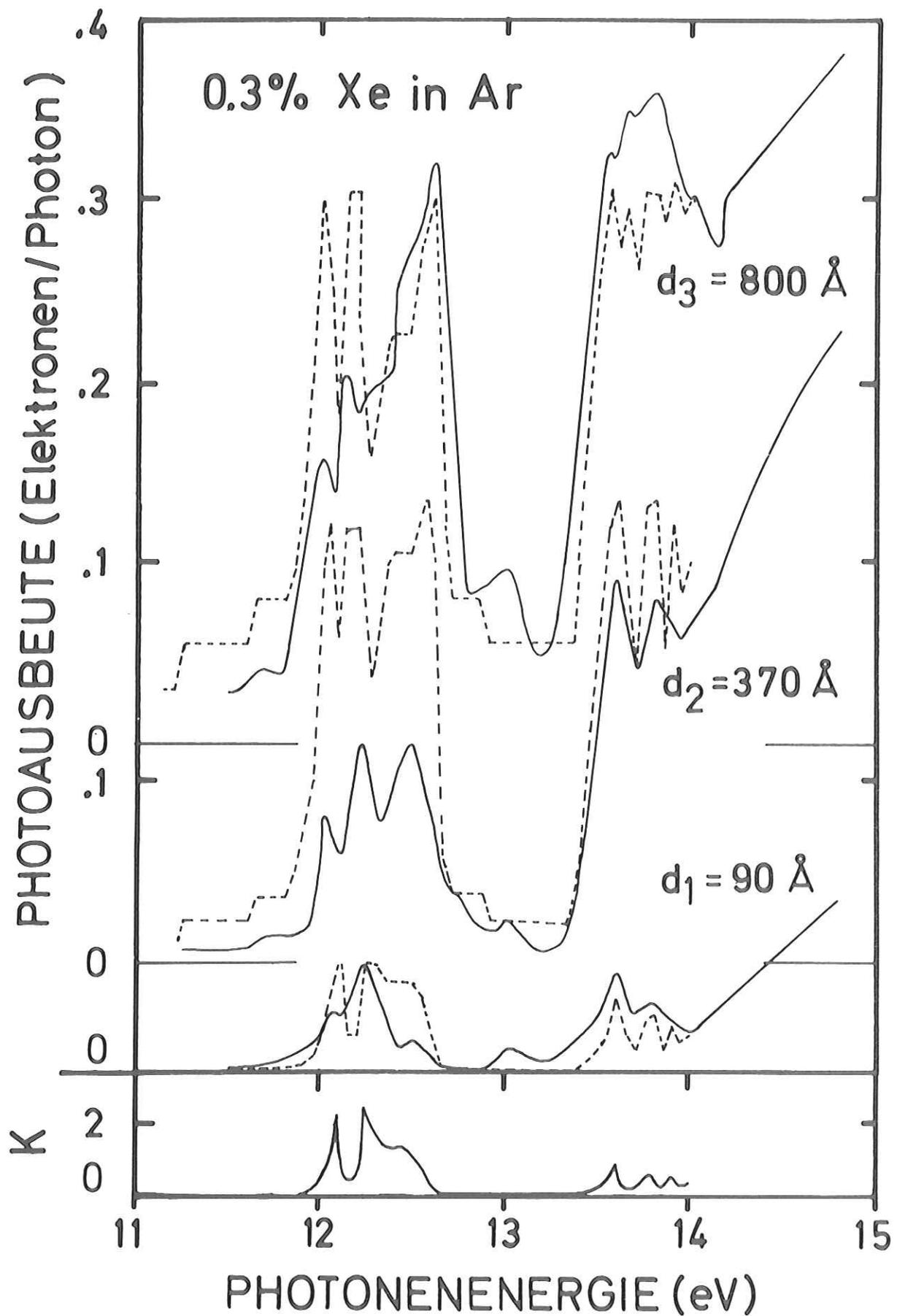


Abb. 44: Vergleich von gemessenen (ausgezogene Linien) und gerechneten Photoelektronenausbeutespektren für 0,3 % Xe in Ar bei drei verschiedenen Schichtdicken ( $d_1=90 \text{ \AA}$ ,  $d_2=370 \text{ \AA}$ ,  $d_3=800 \text{ \AA}$ ). Für die Rechnung wurde eine Diffusionslänge  $\lambda=60 \text{ \AA}$ , eine Austrittstiefe  $L=1200 \text{ \AA}$ , der ebenfalls gezeigte Absorptionskoeffizient  $k$  und  $S_T \cdot (Xe)=1$  benutzt.

Für zwei Schichtdicken  $d = 800 \text{ \AA}$  und  $d = 90 \text{ \AA}$  sowie eine Austrittstiefe  $L = 1200 \text{ \AA}$  zeigt Abb. 43 Ergebnisse für verschiedene Diffusionslängen. Um die Aufspaltung der experimentellen Photoausbeute in den  $n=1 (3/2)$  und  $n=1 (1/2)$  und  $n=2 (3/2)$  Exzitonen zu erhalten, muß sowohl  $L > 800 \text{ \AA}$  als auch  $\ell > 24 \text{ \AA}$  sein. In Abschnitt 6.2 wurde die Austrittstiefe unabhängig gemessen. Danach ist für die hier untersuchten Schichtdicken (dünner als  $1000 \text{ \AA}$ ) die mittlere Austrittstiefe kleiner als  $1300 \text{ \AA}$ . Sie liegt zwischen  $800 \text{ \AA}$  und  $1300 \text{ \AA}$ . Für die im folgenden quantitativ diskutierten dicken Schichten ( $800 \text{ \AA}$ ,  $370 \text{ \AA}$ ) beträgt die mittlere Austrittstiefe  $1200 \text{ \AA}$ . Damit läßt sich die Diffusionslänge  $\ell$  festlegen.

Durch Vergleich der berechneten und gemessenen absoluten Ausbeutespektren in den Exzitonenmaxima und durch Wahl der richtigen Parameter für die Aufspaltung kann sowohl  $\ell$  als auch  $L$  bestimmt werden.

Die Auswertung nach beiden Methoden für die verschiedenen Schichtdicken ergibt unabhängig voneinander:

$$L = 1200 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad \ell/L = 0,05 \quad \text{also} \quad \ell = 60 \text{ \AA}$$

Abbildung 44 zeigt einen Vergleich der experimentellen und gerechneten Linienform sowie der absoluten Werte für drei Schichtdicken. Dabei wurden die gerechneten Kurven mit einem Faktor  $1/2$  multipliziert, da nur die Hälfte der Elektronen eine Impulskomponente in Richtung zur Oberfläche haben wird. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Schließlich wurde aus der Konzentrationsabhängigkeit der Ausbeutespektren der Parameter  $\sigma_{T_0}$  bestimmt. Abbildung 45 zeigt die Zunahme der Ausbeute in den Ar-Exzitonen mit steigender Xe Konzentration für dünne Schichten. Zur quantitativen Auswertung sind dickere Schichten besser geeignet. Deshalb wurden zwei Schichtdicken  $d=370 \text{ \AA}$  und  $d=700 \text{ \AA}$  im Energiebereich der  $n=2$  und  $n=3$  Exzitonen von Ar verwendet. In Abb. 46 wird die experimentelle Konzentrationsabhängigkeit (Kreuze) mit aus dem Diffusionsmodell errechneten Werten (Kurven) verglichen. Die durchgezogene Kurve entspricht

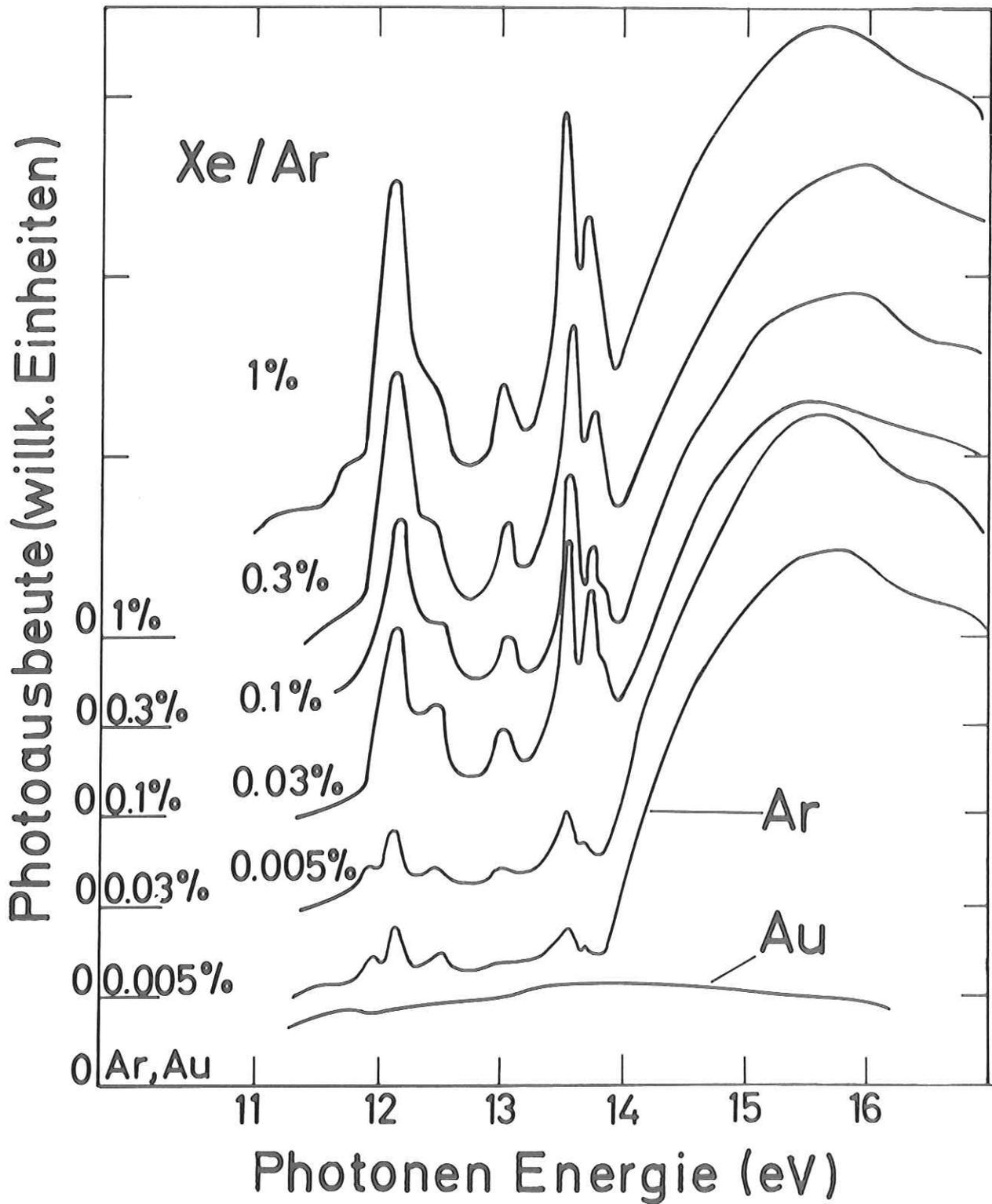


Abb. 45: Gemessene Konzentrationsabhängigkeit der Photoelektronenausbeute von Xe in Ar für 90 Å dicke Schichten. Zum Vergleich ist die Ausbeute von reinem Ar und von der Goldunterlage eingetragen.

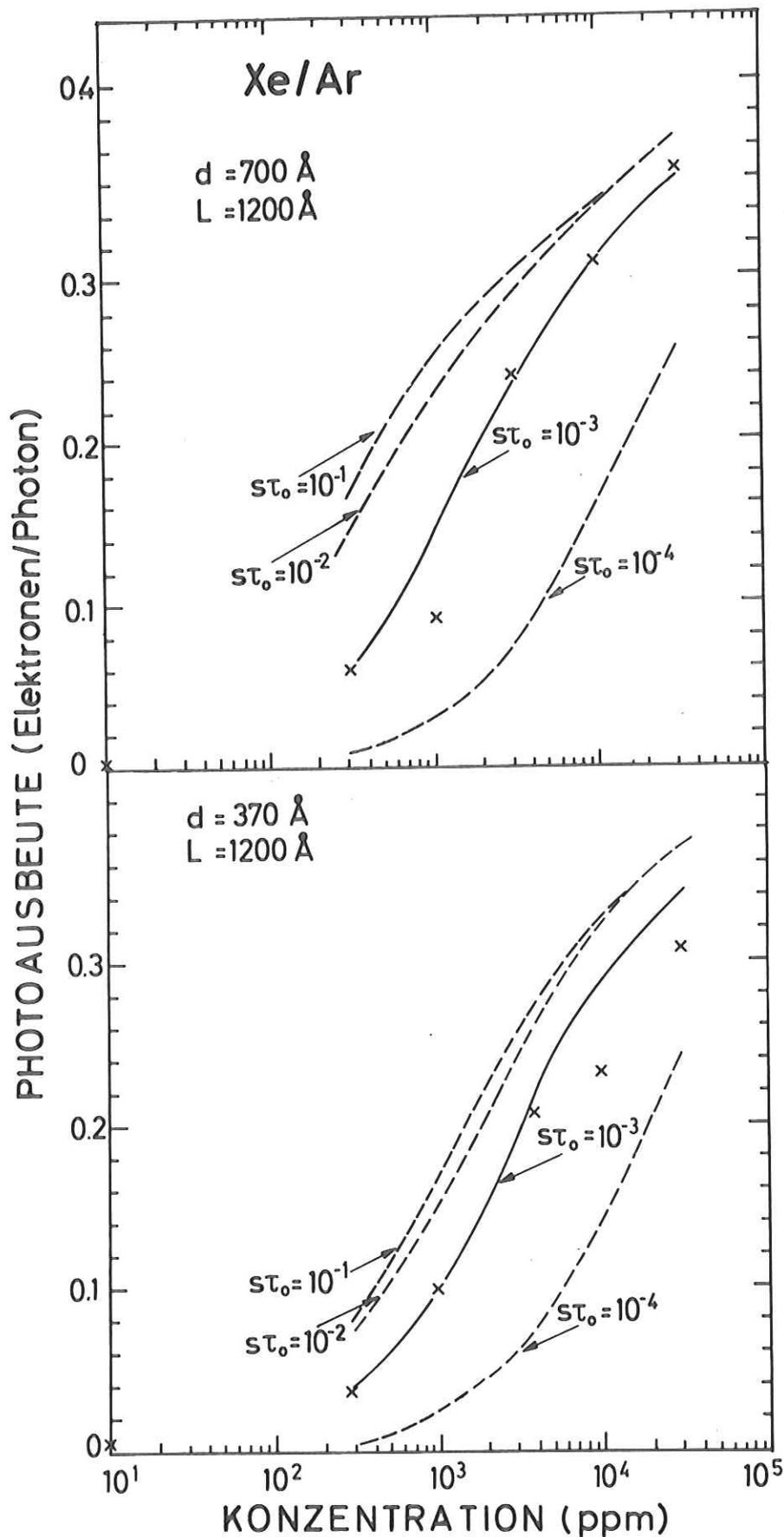


Abb. 46: Gemessene (Kreuze) und gerechnete Konzentrationsabhängigkeit der Photoelektronenausbeute von Xe/Ar Mischungen für die Schichtdicke  $d=700 \text{ \AA}$  und  $d=370 \text{ \AA}$ . Die Ausbeute wurde für verschiedene Parameter  $st_0$  (gestrichelte Kurve) berechnet (Gleichung (7.18)). Die ausgezogene Kurve zeigt die beste Anpassung für  $st_0 = 10^{-3} \text{ (ppm}^{-1}\text{)}$ .

der besten Anpassung für beide Schichtdicken mit  $S\tau_0 = 10^{-3} \text{ (ppm)}^{-1}$  oder  $S\tau_0 = 6 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$ . Mit der Diffusionslänge von  $\ell = 60 \text{ \AA}$  für 0,3 % Xe ergibt sich aus Gleichung (7.16) eine Diffusionslänge von  $\ell_0 = 120 \text{ \AA}$  für Ar. Der Wert stimmt mit der Diffusionslänge für Xe (Abschnitt 7.2) recht gut überein.

Im folgenden sollen noch die Grenzbedingungen (Gleichung (7.9)) diskutiert werden. Abbildung 47 zeigt die berechnete Dichte  $n(x)$  der freien beweglichen Exzitonen in Abhängigkeit vom Abstand  $x$  von der Oberfläche für verschiedene Absorptionskoeffizienten  $k$ . Die Dichte an der Oberfläche ist 0 entsprechend  $n(0) = 0$  und erreicht im Bereich um  $50 \text{ \AA}$  ein Maximum. Zu tieferen Schichtlagen hin fällt  $n(x)$  mit  $\exp(-4\pi kx/\lambda)$  ab. Bei starker Absorption erzeugt diese Verteilung in unserer Modellrechnung Minima in der Ausbeute, da dann ein großer Anteil der nahe der Oberfläche erzeugten Exzitonen für die Photoemission verloren ist. Durch die Grenzbedingung  $n=0$  für  $d=0$  tragen nämlich Exzitonen, welche innerhalb der Diffusionslänge erzeugt wurden und die Oberfläche erreichen, nicht mehr zur Ausbeute bei.

Inwieweit sind die Grenzbedingungen  $n(0)=0$  und  $n(d)=0$  notwendig und vertretbar. Die Forderung  $n(d)=0$  ist sicher gerechtfertigt, da die Exzitonen an der Goldgrenzfläche zerfallen und dort Elektronen anregen können.<sup>69,77</sup> Außerdem ist bei dicken Schichten dort die Exzitonendichte im absorbierenden Bereich ohnehin gering. Die Bedingung  $n(0)=0$  ist wesentlich einschneidender. Für einen bis zur Grenzfläche  $x=0$  idealen Kristall ist die von Simpson<sup>77</sup> benutzte Forderung

$$D \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad \text{plausibel.}$$

Sie impliziert, daß der Exzitonfluß durch die Oberfläche verschwindet. Mit dieser Bedingung läßt sich aber die gemessene spektrale Abhängigkeit nicht erklären. Außerdem sind, wie U. Fano<sup>78</sup> gezeigt hat, bei einem realen Kristall an der Oberfläche verstärkt Relaxation und strahlungsloser Zerfall zu erwarten. Über diese Prozesse ist allerdings für einfache Isolatoren wenig bekannt.

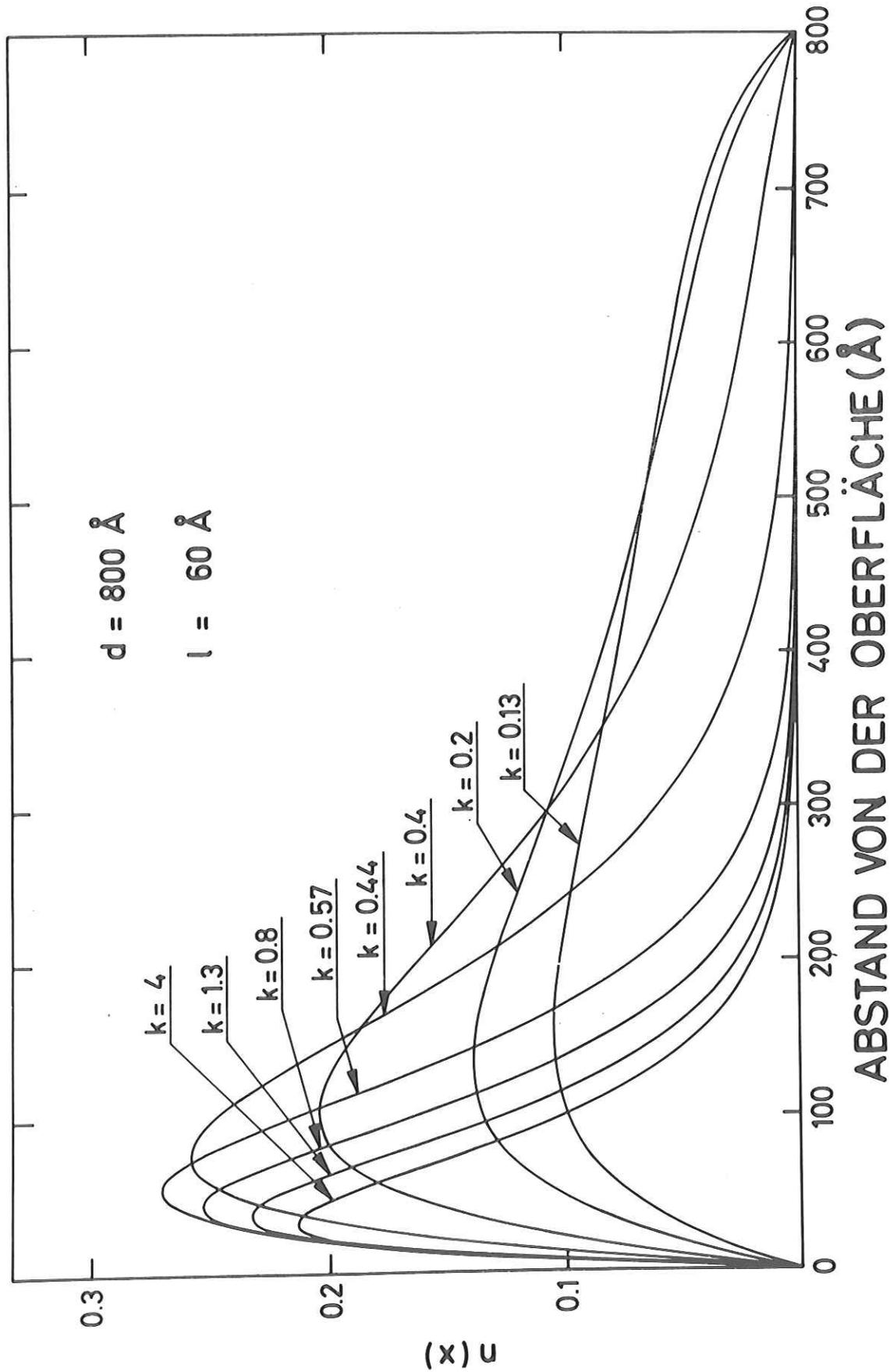


Abb. 47: Nach dem Diffusionsmodell (Gleichung (7.7)) berechnete Zahl  $n(x)$  der freien beweglichen Exzitonen im Abstand  $x$  von der Oberfläche für verschiedene Absorptionskoeffizienten  $k$ . Die Exzitonen Diffusionslänge beträgt  $l=60 \text{ \AA}$  und die Schichtdicke  $d=800 \text{ \AA}$ .

Die von uns benutzte Randbedingungen hat für die Exzitonenverteilung eine formale Ähnlichkeit mit einem von Hebb<sup>79</sup> vorgeschlagenen "dead layer" Modell, mit dem er die von Exzitonen erzeugte Emission von F-Zentren zu erklären versuchte. Danach wird der Anstieg der Dichte der Exzitonen nahe der Oberfläche durch eine Stufenfunktion angenähert. Die Annahmen von Hebb sind:

$$\begin{aligned} n(x) &= 0 & x < h \\ n(x) &= \alpha \exp(-\alpha x) & x \geq h \end{aligned} \quad (7.20)$$

h sei die Dicke des "dead layer"

Die Ausbeute Y ergibt sich dann zu

$$Y = S_{\tau}(R) \frac{\alpha L}{\alpha L + 1} \left\{ \exp\left(-\frac{h}{L}(\alpha L + 1)\right) - \exp\left(-\frac{d}{L}(\alpha L + 1)\right) \right\} \quad (7.21)$$

Die experimentellen Werte für dicke Schichten lassen sich mit einem "dead layer" von  $h = 30 \text{ \AA}$  vernünftig beschreiben. Bei dünnen Schichten ergeben sich in diesem Modell zu hohe rechnerische Ausbeuten (Faktor 2). Dafür wäre also ein größerer "dead layer" erforderlich. Im Diffusionsmodell hängt die Lage des Maximums der Exzitondichte von der Absorptionskonstanten ab (Abb. 47), so daß die Ergebnisse für dünne Schichten besser mit dem Experiment übereinstimmen.

Das Diffusionsmodell ist aus drei Gründen vorzuziehen:

- 1) Die Ursache für einen "dead layer" kann auf den Einfluß der Oberfläche auf die lokale Konzentration der freien Exzitonen nahe der Grenzfläche zurückgeführt werden. Es genügt anzunehmen, daß freie Exzitonen nur im Bereich der obersten Deckschicht nicht existieren. Im anderen Modell muß ein dead layer von  $20 \text{ \AA}$  bis  $50 \text{ \AA}$  gefordert werden.
- 2) Das Diffusionsmodell erfordert nur eine geringe Modifikation der Volumeneigenschaften direkt an der Oberfläche. Bei einem durch die Oberfläche bedingten dead layer von  $20 \text{ \AA}$  bis  $50 \text{ \AA}$  und einer Eindringtiefe der Photonen von nur  $30 \text{ \AA}$  im  $n=1$  ( $1/2$ ) Maximum müßten die optischen Konstanten stark beeinflusst werden.

3) Es kann eine physikalische Erklärung für die Ausdehnung der Verarmungsschicht der Exzitonen gegeben werden. Das Modell erlaubt, aus Photoausbeuten Information über die Dynamik von Exzitonen zu gewinnen.

#### 7.1.8 Zusammenfassung

Die Photoausbeute von Mischungen von Xe in Kr, Xe in Ar und Kr in Ar wurde von 5 eV bis 15 eV für verschiedene Schichtdicken und Konzentrationen gemessen.

Neben zusätzlichen Aussagen über die Elektronenaffinität und die Lage von Energieniveaus der Gastatome wurde ein für die Photoausbeute sehr effektiver Übertrag der Wirtsexzitonenenergie auf die Gastatome gefunden. Dieser Übertrag muß aus energetischen Gründen vor der Relaxation der Exzitonen stattfinden, d.h. innerhalb von  $10^{-11}$  -  $10^{-12}$  s. Erste Energieverteilungsspektren der Photoelektronen von Xe Gastatomen in Ar und Ne-Matrizen (Abschnitt 5.2, Abb. 18) vertiefen diese Aussage. Die Spin-Bahn-Aufspaltung der Xe Gastniveaus konnte aus diesen Energieverteilungsmessungen bestimmt werden. Weitere Messungen würden es erlauben, die Rolle der Relaxationsprozesse beim Energieübertrag genauer auf Grund der Energieanalyse der Photoelektronen zu studieren. Information über die Besetzungsdichte der Gastatomzustände und vielleicht über die Leitungsbandzustandsdichte des Wirts könnten durch direkte optische Anregung der Gastatome bei Ne Matrizen zu gewinnen sein.

Aus dem Einfluß der Schichtdicke und der Konzentration der Gastatome auf die Linienform und die absolute Ausbeute im Bereich der Wirtsexzitonen konnte über ein Diffusionsmodell die Diffusionslänge der freien beweglichen Ar Exzitonen zu  $120 \text{ \AA}$  abgeschätzt werden.

Aus der Diffusionskonstanten  $D$  der Exzitonen läßt sich die Streuweglänge  $\Lambda$  für Wannier-Exzitonen ableiten. Aus  $D = \Lambda \langle v^2 \rangle^{1/2}$  und  $\langle v^2 \rangle^{1/2} = M a / \hbar$  folgt  $\Lambda = \hbar D / M a$ .  $\langle v^2 \rangle^{1/2}$  ist die mittlere Gruppengeschwindigkeit,  $M \sim 0,1$  bis  $0,5$  eV die Breite

des Exzitonenbandes und  $a = 5 \text{ \AA}$  der Gitterabstand. Aus obiger Diffusionslänge der Exzitonen und einer Lebensdauer der freien unrelaxierten Exzitonen von  $10^{-12} \text{ s}$  ergibt sich nach Gleichung (7.14) die Diffusionskonstante zu  $D = 1 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ . Die Streuweglänge  $\Lambda = 2,4 - 12 \text{ \AA}$  ist in der Größenordnung des Gitterabstands. Die Bewegung der Exzitonen ist diffus und nicht kohärent.

## 7.2 Schichtdickenabhängigkeit der Photoausbeute von Xe im Exzitonenbereich

Auf Grund unserer Ergebnisse an Edelgasmischungen lag es nahe, auch die Emission der reinen Edelgase im Bereich der Exzitonenanregungen durch Exzitonen Diffusion<sup>69</sup> zu erklären. Für die Emission benötigt man einen Sekundärprozeß, da beim Zerfall zumindest der ersten Exzitonen die Energie nicht ausreicht, um Elektronen über das Vakuumniveau zu heben.

Mögliche Sekundärprozesse sind:

- a) Ionisierung von Verunreinigungen (Gastatomen). Für unsere Schichten können wir, speziell nach den im Abschnitt 7.1.3 gemachten Erfahrungen, eine entsprechende Verunreinigung ausschließen.
- b) Nichtlineare Prozesse. Die Wechselwirkung zwischen Exzitonen<sup>80</sup> ist bei unseren Lichtintensitäten unwahrscheinlich. Ferner wurde experimentell bestätigt, daß die Ausbeute proportional zur Lichtintensität ist.

Nach dem Gesagten erscheinen Volumenprozesse zur Interpretation der Experimente nicht auszureichen. Es bleiben noch Einflüsse der Grenzflächen.

- c) Ionisierung von Exzitonen an der Oberfläche. Die Kenntnisse über Oberflächenzustände bei Isolatoren sind gering. Doch sollte, wenn eine gewisse minimale Dicke (einige Atomlagen) erreicht ist, dieser Mechanismus unabhängig von der Schichtdicke sein. Die Experimente zeigen eine Abnahme bei dicken Schichten. Dieser Prozeß allein ist zur Erklärung also nicht ausreichend.

d) Die Exzitonen können ihre Energie auf das Goldsubstrat übertragen. Dort werden Elektronen emittiert, die nach Durchtritt durch die Edelgasschicht ins Vakuum gelangen können.

Bei diesem letzten Prozeß kann der Energieübertrag entweder von unbeweglichen Exzitonen durch langreichweitige Dipolwechselwirkung<sup>81</sup> oder durch Diffusion von beweglichen Exzitonen zur Goldunterlage erfolgen. Nach unseren Ergebnissen bei den Mischungsexperimenten ist die Diffusion von Exzitonen wohl der entscheidende Beitrag. Durch die langreichweitige Dipolwechselwirkung kann der Energieübertrag bereits vor Erreichen der Grenzfläche erfolgen und die wirkliche Diffusionslänge wird verkürzt.

Abbildung 48 zeigt das experimentelle Ergebnis. Aufgetragen ist die Photoelektronenausbeute  $Y_e$  von Xe im  $n=1$  ( $3/2$ ) Exziton in Abhängigkeit von der Xe Schichtdicke. Der triviale Beitrag der direkten Emission vom Goldsubstrat  $Y_{Au}$  wurde auf folgende Weise unter Berücksichtigung der Absorption des Lichts und der Elektronen in der Xe-Deckschicht abgezogen

$$Y_e = Y - Y_{Au} \exp(-d(\alpha+1/L)) \quad (7.22)$$

$Y$  ist die gemessene Ausbeute,  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient und  $L$  die Austrittstiefe der Elektronen ( $L = 850 \text{ \AA}$ , vergleiche Abschnitt 6.1). Die Wahrscheinlichkeit  $T$  für den Energieübertrag eines unbeweglichen Exzitons im Abstand  $(d-x)$  von der Unterlage ist durch

$$T(d-x) = \frac{\eta}{(d-x)^4} \quad \text{gegeben} \quad (7.23)$$

Der Koeffizient  $\eta$  ist der Theorie von Förster<sup>81</sup> zu entnehmen. Die Ausbeute  $Y_e$  folgt zu

$$Y_e = \int_0^d \frac{T(d-x)}{T(d-x) + \tau_f^{-1}} \alpha \exp(-\alpha x) \exp(-d/L) dx \quad (7.24)$$

$\tau_f$  = Lebensdauer des relaxierten Exzitons.

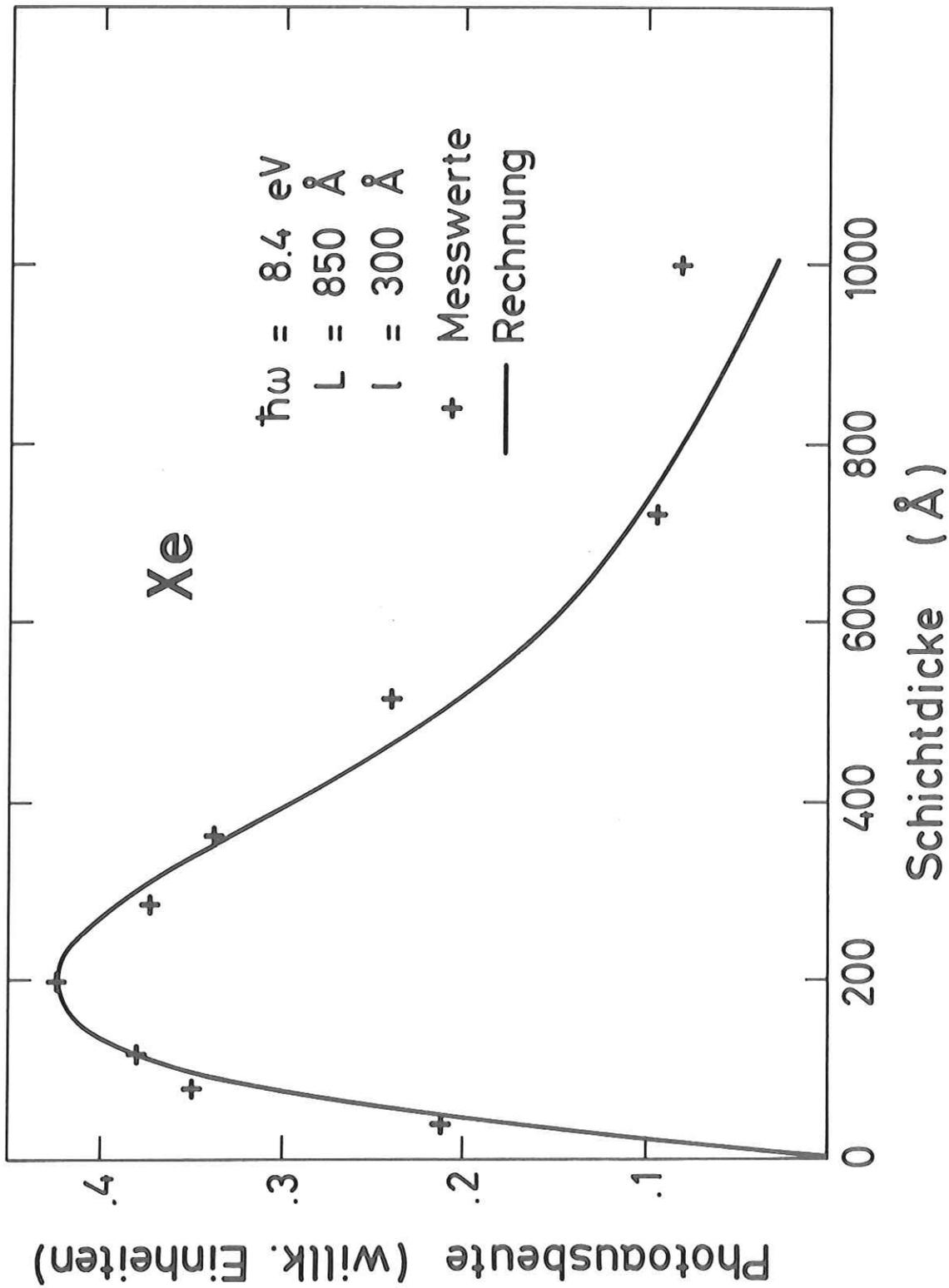


Abb. 48: Photoelektronenausbeute  $Y_e$  von Xe in Abhängigkeit von der Schichtdicke (der Anteil der Goldunterlage wurde abgezogen.) Eingestrahlt wurde mit der Energie des ersten Xe Exzitons bei 8,4 eV. Zum Vergleich wurde die Ausbeute nach dem Diffusionsmodell (Gleichung (7.28)) für eine Diffusionslänge der Exzitonen von 300 Å und eine Austrittstiefe der Elektronen von 850 Å berechnet (durchgezogene Linie).

Setzt man als effektiven Transferradius

$$d_o = (\eta\tau_f)^{1/4} \quad (7.25)$$

so ist

$$Y_e = \alpha \exp(-d/L) \int_0^d \frac{\exp(-\alpha x)}{1 + ((d-x)/d_o)^4} dx \quad (7.26)$$

Es zeigt sich, daß sich die experimentellen Werte der Abb. 48 nicht mit einem einheitlichen  $d_o$  für den gesamten Schichtdickenbereich anpassen lassen. Für Schichtdicken  $d$  kleiner als  $200 \text{ \AA}$  paßt  $d_o = 150 \text{ \AA}$ , für größere Schichtdicken  $d_o = 300 \text{ \AA}$ .

Der überwiegende Beitrag kommt also von beweglichen Exzitonen, die zur Unterlage diffundieren. Zur Beschreibung benutzen wir die Diffusionsgleichung (7.6) und setzen lediglich die Konzentration der Gastatome gleich 0. Wenn wir sie mit den gleichen Randbedingungen lösen, so entspricht  $Y_e$  dem Exzitonenfluß an der Unterlage  $x=d$  und es gilt

$$Y_e = \frac{1}{I_o} \left( -D \frac{\partial n}{\partial x} \right)_{x=d} \exp(-d/L) \quad (7.27)$$

also

$$Y_e = \frac{\alpha \ell}{\alpha^2 \ell^2 - 1} \left\{ \frac{2 - \exp(-\alpha d) (\exp(-d/\ell) + \exp(d/\ell))}{\exp(d/\ell) - \exp(-d/\ell)} - \alpha \ell \exp(-\alpha d) \right\} \exp(-d/L) \quad (7.28)$$

Die Anpassung an die experimentellen Daten ergibt eine Diffusionslänge  $\ell$  der Exzitonen von  $\ell = 300 \text{ \AA}$ . Die gerechnete Kurve ist in Abb. 48 eingetragen. Die Übereinstimmung ist gut. Die Ausbeute im Exzitonenbereich der festen reinen Edelgase läßt sich durch den Zerfall von Exzitonen an der Goldunterlage erklären. Ausbeute- und vor allem Energieverteilungsmessungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei Ar legen die gleiche Interpretation nahe.

Vergleichen wir die Diffusionslänge von  $\ell = 300 \text{ \AA}$  für Xe mit dem Wert von  $\ell = 75$  aus Referenz 11a, so ist zu bedenken, daß jene Messung empfindlich vor allem für das Verhältnis von  $L/\ell$  war und die Austrittstiefe  $L$  mit  $475 \text{ \AA}$  um einen

Faktor 2 zu klein abgeschätzt war. Es steht also unserem  $\ell = 300 \text{ \AA}$  ein Wert von  $\ell = 150 \text{ \AA}$  gegenüber. Der Beitrag des Förster-Dexter-Mechanismus würde, da die Exzitonen sich der Unterlage nur zu nähern brauchen, unsere Diffusionslänge reduzieren. Innerhalb der erreichten Genauigkeit beider Messungen widersprechen sich die Ergebnisse also nicht. Weiter ergeben sich für Xe und für Ar recht ähnliche Diffusionslängen der Exzitonen. Beim Vergleich der Diffusionslängen mit Werten für andere Molekulkristalle ist die kurze Lebensdauer der freien Exzitonen von Edelgasen zu bedenken.

Tabelle 15: Lebensdauern  $\tau_0$  und Diffusionslängen  $\ell_0$  von Exzitonen in Molekulkristallen

Kristall	Exziton	$\tau_0$ (sec)	$\ell_0$ ( $\text{\AA}$ )	Referenz
Anthrazen	Singlet	$25 \times 10^{-9}$	150	a)
Anthrazen	Triplet	$25 \times 10^{-3}$	$10^5$	b)
Xenon	$n=1(3/2)$	$10^{-13}-10^{-11}$	300	) eigene
Argon	$n=1(3/2)$	$10^{-13}-10^{-11}$	120	) Werte

a) O.H. Simpson, Proc.Roy.Soc. A238, 402 (1957)

b) M. Levine, A. Szoke und J. Jortner, J.Chem.Phys. 45, 1591 (1966)

## 8. Zusammenfassung

Die Photoelektronenemission der festen Edelgase wurde im Photonenenergiebereich von 5 eV bis 30 eV untersucht und weitgehend erklärt. Erstmals konnten Energieverteilungsmessungen der Photoelektronen durchgeführt werden. Ihnen konnte die Struktur der Valenzbänder, die Breite der untersten Leitungsbänder und die Energieabhängigkeit der Austrittstiefe der Photoelektronen entnommen werden.

Ausbeutemessungen von Photoelektronen ergaben eine Aussage über das dynamische Verhalten der Exzitonen, nämlich ihre Diffusionslänge (125 Å für Ar, 300 Å für Xe). Durch die bei dotierten Edelgasen (Mischungen) beobachtete starke Zunahme der Photoausbeute im Exzitonenbereich konnte gezeigt werden, daß die Energie der Exzitonen vor ihrer Relaxation (d.h. in  $\approx 10^{-12}$  s) auf die Gastatome übertragen wird.

Die gemessene Breite der Valenzbänder (1,3 eV bei Ne, 1,7 eV bei Ar, 2,3 eV bei Kr, 3 eV bei Xe) schließt lokale Modelle zu ihrer Beschreibung aus. Für Ar stimmt die Bandstruktur von Kunz und Mickish gut mit der Messung überein. Für Ne, Kr und Xe sind alle berechneten Valenzbänder zu schmal, deshalb wurden aus den Messungen Valenzbänder abgeleitet. Die gemessenen Strukturen der Valenzbänder (3 Maxima bei Xe, 2 Maxima bei Kr und Ar) stimmen zwar qualitativ mit den Resultaten von Bandstrukturrechnungen überein, aber nur bei Ar ergibt die Bandstruktur von Kunz und Mickish die richtigen Abstände der Maxima. Diese Abstände sind wesentlich größer als die Spin-Bahn-Aufspaltung im Zentrum der Brillouinzone. Die Maxima entsprechen also Bereichen hoher Zustandsdichte am Rand der Brillouinzone. Die Aufspaltung wird durch eine starke Dispersion der Bänder in der Brillouinzone und durch eine Kristallfeldaufspaltung bewirkt. Beide sind größer als von den meisten Bandstrukturrechnungen vorher gesagt wird.

Die Transporteigenschaften der festen Edelgase für freie Elektronen sind stark energieabhängig. Für Elektronen im Leitungsband mit kinetischen Energien kleiner als die Energie des ersten Exzitons wurden Austrittstiefen von 1000 Å und mehr gefunden. Diese Austrittstiefen sind größer als alle bisher bei anderen Substanzen gemessenen Werte und sie bleiben über einen weiten Energiebereich ( $\approx 10$  eV) so hoch.

Reicht die Energie des Elektrons aus, um ein Exziton anzuregen, so beobachtet man Elektron-Elektron-Streuung. Nach dem Einsatz fällt die Streuweglänge innerhalb fünf eV von über 1000 Å auf weniger als 10 Å. Diese kleinen Werte sind vergleichbar mit anderen Substanzen.

Literaturverzeichnis

1. a) C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenbourg Verlag, München - Wien 1968, S. 111 ff  
b) J. Hingsammer und E. Lüscher, *Helvetica Physica Acta* 41, 914 (1968)
2. a) Überblick: B. Sonntag and R. Haensel: Dielectric and Optical Properties in : Rare Gas Solids, Ed. M.L. Klein and J.A. Venables, Academic Press, im Druck  
b) M. Skibowski, Habilitationsschrift Universität München 1974 und Interner DESY Bericht F41-74/7
3. a) R. Haensel, G. Keitel, E.E.Koch, M. Skibowski, and P. Schreiber, *Phys.Rev. Letters* 23, 1160 (1969)  
b) R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, M. Skibowski, and P. Schreiber, *Optics Comm.* 2, 59 (1970)  
c) R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, N. Kosuch, and M. Skibowski, *Phys.Rev.Letters* 25, 1281 (1970)  
d) Für Ne: D. Pudewill, Diplomarbeit Universität Hamburg, 1975
4. a) H. Fröhlich, in International Conference of Theoretical Physics (Science Council of Japan, Tokyo, 1954) S. 805  
b) J.M. Ziman: *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge U.P., Cambridge, England 1964)
5. V. Saile, N. Schwentner, M. Skibowski, W. Steinmann and W. Zierau, *Phys.Letters* 46A, 245 (1973)
6. a) S.P. Kowalczyk, F.R. McFeely, L. Ley, R.A. Pollak, and D.A. Shirley, *Phys.Rev.* B9, 3573 (1974)  
b) A.D. Baer and G.J. Lapeyre, *Phys.Rev. Letters* 31, 304 (1973)  
c) T.H. DiStefano and W.E. Spicer, *Phys.Rev.* 137, 1554 (1973)  
d) Hideo Onuki: Photoelectric Emission from Alkali Halides, wird veröffentlicht  
e) H.W. Rudolf, Diplomarbeit Universität München (1972)  
f) W. Gudat, C. Kunz, and H. Petersen, *Phys.Rev. Letters* 32, 1370 (1974)  
g) D. Blechschmidt, M. Skibowski, and W. Steinmann, *phys.stat.sol.* 42, 61 (1970)
7. J.F. O'Brien and K.J. Teegarden, *Phys.Rev.Letters* 17, 919 (1966)
8. a) N. Schwentner, M. Skibowski, and W. Steinmann, *Phys.Rev.* B8, 2965 (1973)  
b) E.E. Koch, V. Saile, N. Schwentner, and M. Skibowski, *Chem.Phys.Letters* 28, 562 (1974)

9. I.T. Steinberger, E. Pantos, I.H. Munro, and U. Asaf, in Vacuum Ultra-violet Radiation Physics, Pergamon/Vieweg 1974
10. a) W.E. Spicer in "The Optical Properties of Solids edited by F. Abelès (North-Holland, Amsterdam, 1972) S. 791 und darin enthaltene Referenzen  
b) P. Görlich and K. Sumi, phys.stat.sol. (a) 2, 427 (1970)
11. a) Z. Ophir, B. Raz, and J. Jortner, Phys.Rev.Letters 33, 415 (1974)  
b) J.G. Angus and G.C. Morris, Mol.Cryst.Liq.Cryst. 11, 309 (1970)
12. N.W. Ashcroft, in Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Pergamon/Vieweg 1974
13. a) W.E. Spicer, Phys.Rev. 112, 114 (1958)  
b) A.J. Blodgett and W.E. Spicer, Phys.Rev. 146, 390 (1966)
14. S.V. Pepper, J.Opt.Soc.Am. 60, 805 (1970)
15. a) W.B. Daniels, G. Shirane, B.C. Frazer, H. Umebayahi and J.A. Leake, Phys.Rev. Lett. 18, 548 (1967)  
b) T. Högberg, L. Bohlin, Sol.State Com. 5, 951 (1967)  
c) G.O. Jones und M. Woodfine, Proc.Phys.Soc. 86, 101 (1965)
16. a) E.O. Kane, Phys.Rev. 147, 335 (1966)  
b) G.A. Baraff, Phys.Rev. 135, A528 (1964)  
c) S.W. Duckett und P.H. Metzger, Phys.Rev. 137, A953 (1965)
17. a) R. Stuart, F. Wooten, and W.E. Spicer, Phys.Rev. 135, A495 (1964)  
b) E. Cashwell and C. Everett, Monte Carlo Methods for random walk, Pergamon Press 1959
18. Ref. 1a) S. 289
19. E. Spenke, Elektronische Halbleiter, Springer 1965, S. 519 ff
20. S. Kurtin, T.C. McGill, und C.A. Mead, Phys.Rev.Letters 22, 1433 (1969)
21. P.H. Citrin, T.D. Thomas, J.Chem.Phys. 57, 4446 (1972)
22. a) B. Halpern, J. Lekner, S.A. Rice und R. Gomer, Phys.Rev. 156, 351 (1967)  
b) R. Gomer, Australian J. Phys. 13, 391 (1960)  
c) J.C.P. Mignolet, J.Chem.Phys. 21, 1298 (1953)
23. E.E. Koch und M. Skibowski, Chem.Phys.Letters 9, 429 (1971)
24. A. Harmsen, E.E. Koch, V. Saile, N. Schwentner, and M. Skibowski, in Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Pergamon/Vieweg 1974
25. E.E. Koch, A. Otto, V. Saile, N. Schwentner, in Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Pergamon/Vieweg 1974

26. R.P. Godwin, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 51 (1969)
27. J.A.R. Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy (Wiley, New York 1967) S. 267
28. U. Backhaus, Diplomarbeit Universität Hamburg 1973
29. A. Harmsen, Diplomarbeit Universität Hamburg 1974
30. D.E. Golden and A. Zecca, Rev.Sci.Instr. 42, 210 (1971)
31. a) M.F. Ebel and H. Ebel, J. Electron Spectrosc. 3, 169 (1974)  
b) G. Johannson, J. Hedman, A. Berndtson, M. Klasson and R. Nilsson, J. Electron Spectrosc. 2, 295 (1973)  
c) T. Dickinson, A.F. Povey and P.M.A. Sherwood, J. Electron Spectrosc. 2, 441 (1973)
32. D.J. Ball and J.A. Venables, J.Vac.Sci. Technol. 6, 468 (1969)
33. J.A.R. Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy (Wiley, New York 1967) S. 215
34. U. Nielsen, Anleitung zur Benutzung des Programmsystems Moses, Interner DESY Bericht F41-74/3 (1974)
35. J.E. Ely, K.J. Teegarden und D.B. Dutton, Phys.Rev. 116, 1099 (1959)
36. B. Raz und J. Jortner, Chem.Phys.Letters 9, 222 (1971)
37. W.B. Fowler, Phys.Rev. 151, 657 (1966)
38. W. Gudat and C. Kunz, Phys.Rev. Letters 29, 169 (1972)
39. R.L. Petry, Phys.Rev. 28, 362 (1926)
40. J. Llacer und E.L. Garwin, J.Appl.Phys. 40, 2766 (1969)
41. U. Rößler, phys.stat.sol. (b) 42, 345 (1970)
42. L. Dagens and F. Perrot, Phys.Rev. B5, 641 (1972)
43. A.B. Kunz and D. Mickish, Phys.Rev. B8, 779 (1973)
44. R.S. Knox and E. Bassani, Phys.Rev. 124, 652 (1961)
45. L.F. Mattheis, Phys.Rev. A 133, 1399 (1964)
46. N.O. Lipari and W.B. Fowler, Phys.Rev. B2, 3354 (1970)
47. N.O. Lipari, Phys.Rev. B6, 4071 (1972)
48. W.B. Fowler, Phys.Rev. 132, 1591 (1963)
49. N.O. Lipari, phys.stat.sol. 40, 691 (1970)
50. M.H. Reilly, J.Phys.Chem. Solids 28, 2067 (1967)

51. R. Ramirez and L.M. Falicov, Phys.Rev. B1, 3464 (1970)
52. R.N. Euwema, G.G. Wepfer, G.T. Surratt, and D.L. Wilhite,  
Phys.Rev. B9, 5249 (1974)
53. U. Rößler, private Mitteilung
54. A.B. Kunz et al., private Mitteilung
56. a) J. Lekner, Phys.Rev. 158, 130 (1967)  
b) L.S. Miller, S. Howe, und W.E. Spear, Phys.Rev. 166, 871 (1968)
57. H.H. Farrell, M. Strongin und J.M. Dickey, Phys.Rev. B6, 4703 (1972)
58. R.B. Cairns und J.A.R. Samson, J.Opt.Soc.Am. 56, 1568 (1966)
59. M. Martin, J.Chem.Phys. 54, 3289 (1971)
60. H.-W. Rudolf, Doktorarbeit Universität München, 1975
61. R. Kollath, Handbuch der Physik, S. Flüge, Springer Verlag Berlin,  
Band 21, S. 234
62. a) R. Haensel, E.E. Koch, U. Nielsen und M. Skibowski, III. Int. Conf. on  
Vac. Ultrav. Rad. Phys. Tokyo 1971, 1a A2-3  
b) M. Skibowski et al., noch unveröffentlicht
63. W. Lotz, Z. Physik 206, 205 (1967)
64. H. Bethe, Ann. Phys. (Leipzig) 5, 325 (1930)
65. F.L. Battye, J.G. Jenkin, J. Liesegang, and R.C.G. Leckey,  
Phys.Rev. B9, 2887 (1974)
66. I. Lindau and W.E. Spicer, J. Electron Spectrosc. 3, 409 (1974)
67. R.S. Knox, Theory of Excitons, Academic Press 1963, S. 38
68. A. Gedanken, B. Raz, and J. Jortner, J.Chem.Phys. 58, 1178 (1973)
69. E.E. Koch, V. Saile, N. Schwentner, M. Skibowski, W. Steinmann, and B. Raz,  
Jap. J. Appl. Phys. (im Druck) und Vorabdruck DESY SR-73/11 (1973)
70. Z. Ophir, N. Schwentner, B. Raz, M. Skibowski, and J. Jortner,  
wird veröffentlicht
71. Z. Ophir, B. Raz and J. Jortner, V. Saile, N. Schwentner, E.E. Koch,  
M. Skibowski and W. Steinmann, J.Chem.Phys., 15. Januar 1975
72. J. Jortner, L. Meyer, S.A. Rice, and E.G. Wilson, J.Chem.Phys. 42, 4250 (1965)

73. a) A. Gedanken, B. Raz, and J. Jortner, *J.Chem.Phys.* 59, 5471 (1973)  
b) O. Chesnovsky, B. Raz, and J. Jortner, *J.Chem.Phys.* 57, 4628 (1972)  
c) R. Brodmann, R. Haensel, U. Hahn, U. Nielsen und G. Zimmerer,  
*Chem.Phys. Letters*, im Druck
74. G. Baldini, *Phys.Rev.* 137, A508 (1965)
75. a) E.O. Kane, *Phys.Rev.* 127, 131 (1962)  
b) J.M. Ballantyne, *Phys.Rev.* B6, 1436 (1972)
76. W.H. Miller, *J.Chem.Phys.* 52, 3563 (1970)
77. O. Simpson, *Proc.Soc.* A238, 402 (1957)
78. U. Fano, *Phys.Rev.* 58, 544 (1940)
79. M. Hebb, *Phys.Rev.* 81, 702 (1951)
80. a) S.I. Choi and S.A. Rice, *J.Chem.Phys.* 38, 366 (1963)  
b) E. Comtres, A. Bergman, and J. Jortner, *Phys.Rev.* 156, 948 (1967)
81. a) Th. Förster, *Ann. Phys. (Leipzig)* 2, 55 (1943)  
b) D.L. Dexter, *J.Chem.Phys.* 21, 836 (1953)

Die vorliegende Arbeit entstand am Deutschen Elektronen-Synchrotron in Hamburg innerhalb der Forschungsgruppe F 41 in den Jahren 1972 bis 1974.

Herrn Prof. Dr. W. Steinmann danke ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit.

Wesentlich bei der Durchführung der Arbeit war die enge und freundschaftliche Zusammenarbeit innerhalb der Münchner Teilgruppe. Deshalb gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. M. Skibowski, Herrn Dr. E.E. Koch, Herrn Dipl.-Phys. V. Saile, Herrn Dipl.-Phys. F.-J. Himpfel und Herrn A. Harmsen, die mich beim Aufbau der Apparatur, der Durchführung der Experimente und in zahlreichen Diskussionen mit Rat und Tat unterstützten.

Die Kooperation mit der Gruppe von Herrn Prof. J. Jortner brachte viele Anregungen, insbesondere wurde durch sie der Anstoß zu den Mischungsexperimenten gegeben. Für die Diskussionen die gute Zusammenarbeit bei den Experimenten und die freundliche Aufnahme in Tel Aviv möchte ich Herrn Prof. J. Jortner, Herrn Dr. B. Raz und Herrn Z. Ophir danken.

Den Mitgliedern der Gruppe F41, besonders Herrn Dr. U. Nielsen danke ich für ihre Hilfe.

Bei der Fertigstellung der Arbeit hat Frau E. Thumann die mühevollen Schreibarbeit durchgeführt. Frau V. Fischer, Herr W. Knaut, Fräulein K. Köhler, Fräulein D. Stanusch und Herr J. Schmidt haben Abbildungen und Photographien angefertigt. Dafür möchte ich ihnen herzlich danken.



