

Interner Bericht
DESY F41-75/08
Dezember 1975

DESY-Bibliothek
6. FEB. 1976

Valenzanregung in reinem und dotiertem festen Neon:
Optische Eigenschaften und Photoelektronenausbeute

von

Dieter Pudewill



Valenzanregung in reinem und dotiertem festen Neon:
Optische Eigenschaften und Photoelektronenausbeute

Experimentelle physikalische Diplomarbeit
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Dieter Pudewill

Hamburg 1975

Inhalt

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Allgemeine Grundlagen	5
2.1 Bändermodell	5
2.2 Exzitonen	6
2.3 Optische Konstanten	9
2.4 Photoemission	11
3. Aufbau und Durchführung der Experimente	13
3.1 Synchrotron als Lichtquelle	13
3.2 Experimenteller Aufbau	14
3.3 Simultane Messung von Reflexion und Photoelektronenausbeute	15
3.4 Probenpräparation	17
3.5 Aufladungseffekte	18
3.6 Interferometrische Schichtdickenmessung	19
3.7 Auswertung der Meßspektren	21
4. Reflexion: Meßergebnisse und Diskussion	22
4.1 Meßergebnisse	22
4.1.1 Reines Ne	22
4.1.2 Edelgasdotiertes Ne	24
4.2 Diskussion	25
4.2.1 Exzitonische Anregungen der 2p-Valenzbandelektronen von Ne	25
4.2.2 Modellrechnungen zur Reflektivität der Ne-Exzitonen	30
4.2.3 Exzitonische Anregungen von Ar, Kr und Xe als Gastatom in einer Ne-Matrix	33
5. Photoelektronenausbeute: Meßergebnisse und Diskussion	39
5.1 Meßergebnisse	39
5.1.1 Reines Ne	39
5.1.2 Edelgasdotiertes Ne	40
5.2 Einfluß der Reflexionskorrektur auf die Meßspektren	41
5.3 Diskussion	44
5.3.1 Einleitung	44
5.3.2 Beitrag des Goldsubstrats zur Photoausbeute - Austrittstiefe der Elektronen	45

	<u>Seite</u>
5.3.3 Exzitonenzerfallsprozeß in reinem Ne	47
5.3.4 Direkte Photoemissionseinsätze - Elektronenaffinität in festem Ne	49
5.3.5 Intercenter - Augerprozeß	52
5.3.6 Energieübertragungsprozeß von Wirtsexzitonen auf die Gastatome - Diffusion von "freien" Exzitonen	55
6. Zusammenfassung	66
7. Anhang: Kramers-Kronig-Analyse	68
Literaturverzeichnis	

1. Einleitung

Feste Edelgase sind sehr einfach aufgebaute Festkörper. Wegen ihrer abgeschlossenen Elektronenschalen werden die Atome im Kristallverband nur durch die relativ schwachen ungerichteten van der Waal'schen Kräfte gebunden und kristallisieren in dichtester Kugelpackung.¹ Die sehr hohe Ionisierungsenergie der Atome führt im Festkörper zu den größten beobachtbaren Energielücken (z.B. Ne ~ 21 eV) zwischen den vollbesetzten Valenzbändern und den leeren Leitungsbändern. Feste Edelgase sind damit die ausgeprägtesten Vertreter der Isolatoren. Die experimentelle Untersuchung der Elektronenstruktur ist daher geeignet, daß Verständnis der Festkörpereigenschaften im Vergleich mit theoretischen Berechnungen (z.B. Bandstruktur, Exzitonenmodelle) zu vertiefen.

Die optische Untersuchung der festen Edelgase erfolgte jedoch erst in jüngster Zeit, da diese Messungen einen hohen apparativen Aufwand erfordern. Einerseits sind Tieftemperaturanlagen in Ultrahoch-Vakuum-Ausführung erforderlich, um die Proben bei den zur Kondensation notwendigen tiefen Temperaturen rein zu halten, andererseits werden Lichtquellen im Vakuum-Ultraviolett-Bereich benötigt, da die optische Absorption erst bei hohen Photonenenergien einsetzt (Xe ~ 8 eV, Kr ~ 10 eV, Ar ~ 12 eV, Ne ~ 17 eV). Für diesen Photonenenergiebereich hat sich die Ultraviolett-Strahlung von einem Elektronensynchrotron oder Speicherring als ausgezeichnete Lichtquelle herausgestellt.² Sie lieferte die Voraussetzung für die systematische Untersuchung der optischen Eigenschaften der festen Edelgase über einen weiten Energiebereich, der neben den Anregungen der stark gebundenen Valenzelektronen auch die der Rumpfelektronen umfaßt.

Innerhalb der letzten Jahre wurden mit Reflexions- und Absorptionsmessungen im geringen Umfang auch durch Energieverlustmessungen schneller Elektronen, die optischen Konstanten der festen Edelgase bestimmt.³ Die hieraus gewonnenen

Aussagen über die elektronische Struktur, wie die effektive Elektronenmasse, die Energie des Leitungsbandbodens und die kombinierte Zustandsdichte der Valenz- und Leitungsbander bildeten die Grundlage für den Vergleich mit Bandstrukturberechnungen.⁴ Die dominierenden Linienstrukturen, die den Einsatz der Absorption in den optischen Spektren kennzeichnen, werden jedoch nicht durch die Einteilchen-Näherung des Bändermodells erfaßt. Es handelt sich hierbei um Zwei-Teilchen-Effekte, sogenannte Exzitonen, bei denen das angeregte Elektron durch nur wenig abgeschirmte Coulombkräfte an sein Loch gebunden bleibt. Die Endzustände dieser exzitonischen Anregungen liegen energetisch innerhalb der Bandlücke und bilden Serien, die gegen den Leitungsbandboden konvergieren. Die Ausdehnung der spektroskopischen Untersuchungen auf sekundäre elektronische Prozesse, wie Lumineszenz und Photoemission ermöglichten ergänzende Aussagen über die energetische Lage von Elektronenniveaus und lieferten Aufschlüsse über strahlungslose Energietransferprozesse in festen Edelgasen, wobei durch geeignete Dotierungen diese Prozesse gezielt studiert werden können.^{5,6}

Die vorliegende Arbeit, in der über die experimentellen Untersuchungen an reinem festem Ne und an Ar, Kr und Xe als Gastatome in festem Ne berichtet wird, ist in zwei wesentliche Teile gegliedert. Ein optischer Teil, dem die Ergebnisse aus Reflexionsmessungen zugrunde liegen, befaßt sich mit den exzitonischen Anregungen in reinem Ne und den Energieniveaus von Gastatomen in der festen Ne-Matrix. Der sich anschließende Teil behandelt das dynamische Verhalten der Exzitonen, die Elektronenaffinitäten und die Transporteigenschaften von festem Ne für freie Elektronen. Die Grundlage hierfür bilden zum Teil die optischen Daten und die Ergebnisse aus Messungen der Photoelektronenausbeute. Das Ziel der experimentellen Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit war:

I. Untersuchung der optischen Anregung bei verbesserten Präparationsmethoden und einer neuen empfindlichen Methode zur Absorptionsmessung an dünnen Schichten in einer Reflexionsgeometrie. Durch Beobachtung von höheren exzitonischen Anregungen in reinem Ne sollten die bisherigen Ergebnisse³, wie Bandlücke und Bindungsenergie der Exzitonen überprüft werden. Die Messungen an dotiertem Ne sollten klären, wie stark die Einfluß der Matrix-Eigenschaften auf die Gastatome ist, um dadurch eine zuverlässige Aussage zu gewinnen, ob das Wannier-Modell eine adäquate Beschreibung der exzitonischen Anregungen der Gastatome liefert. Über die Anregungszustände von Ar, Kr und Xe Atome in einer festen Ne-Matrix lagen bisher nur experimentelle Daten von Baldini⁷ vor. Gedanken et al.⁸ haben diese Experimente auf molekulare Verunreinigungen, wie Benzol und Äthylen in festem Ne ausgedehnt. Durch den nur begrenzt zur Verfügung stehenden Photonenenergiebereich in dem Baldini-Experiment und die Überlagerung von Vibrationsstrukturen bei den molekularen Verunreinigungen wurde jedoch die Beobachtung von mehr als zwei Mitgliedern einer Serie erschwert. Eine zuverlässige Aussage über das Rydberg-Verhalten der Anregungszustände der Gastatome und damit über Seriengrenze, Bindungsenergie und "Centrell Cell Correction" konnte somit nicht gegeben werden, da insbesondere der erste Anregungszustand durch die geringe Überlappung mit dem umgebenden Medium sehr stark von einer möglichen Wannier-Serie abweichen kann.

II. Aus der Untersuchung der Photoelektronenausbeute sollen Aussagen über die dynamischen Eigenschaften der Exzitonen in festem Ne gewonnen werden. Aus Lumineszenzmessungen ist bekannt, daß die Exzitonen der Edelgase ihre Energie sehr effektiv auf Gastatome übertragen können. Die kürzliche Erweiterung dieser Untersuchungen durch Photoelektronenausbeute-Messungen von Ophir et al.⁶ an Edelgas- und Benzol-Verunreinigungen in festem Ar, Kr und Xe ermöglichten detaillierte Angaben über den Mechanismus dieses Energieübertragungsprozesses.

Die hieraus entwickelten Modellvorstellungen über Diffusionsprozesse der Exzitonen sollen an dotiertem Ne überprüft und aus Linienform und Schichtdickenabhängigkeit der Exzitonenausbeute Parameter für die Exzitonendynamik gewonnen werden, wie Diffusionslänge, Diffusionskonstante und Ionisierungswahrscheinlichkeit der Gastatome.

2. Allgemeine Grundlagen

2.1 Bändermodell

Bei der Beschreibung von Elektronenzuständen im Festkörper geht man allgemeine von der sogenannten "Einelektronennäherung" aus. Die Grundlage bildet dabei die Schrödingergleichung für ein Elektron in einem gitterperiodischen Potential $V(\vec{r})$:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

Die wesentlichen Eigenschaften des Bändermodells⁹ lassen sich hieraus allein aus Symmetriebetrachtungen gewinnen. Aus der Translationsinvarianz ergibt sich eine \vec{k} -Abhängigkeit der Wellenfunktion (Blochsches Theorem). Da diese Wellenfunktionen $\psi_n(\vec{k}, \vec{r})$ gleichzeitig Eigenfunktionen des Hamilton-Operators sind, hängen auch die Energieeigenwerte E_n vom \vec{k} -Vektor ab. Zur Beschreibung der Energieabhängigkeit genügt ein Periodizitätsvolumen des \vec{k} -Raumes. Dazu wählt man zweckmäßig die Brillouinzone des reziproken Gitters. In der Brillouinzone gibt $E_n(\vec{k})$ für jeden Vektor \vec{k} ein diskretes Energiespektrum an. Die \vec{k} -Abhängigkeit der Energie bei festgehaltenem n wird als ein "Band" bezeichnet. Die Funktion $E_n(\vec{k})$ heißt dementsprechend Bandstruktur. Aus weiteren Symmetriebetrachtungen lassen sich mit gruppentheoretischen Hilfsmitteln qualitative Aussagen über die möglichen Bänder, ihre Entartung und Aufspaltung in Teilbänder gewinnen. Benutzt werden hierzu sogenannte Verträglichkeitsrelationen in Charaktertafeln (enthalten die irreduziblen Darstellungen zu einem \vec{k}) der jeweiligen Gruppen für Punkte und Linien hoher Symmetrie in der Brillouinzone.

Für eine numerische Berechnung der Energieeigenwerte und der zugehörigen Eigenfunktionen liegen zahlreiche Näherungsverfahren vor ("tight-binding-, OPW-, APW-, KKR-Methode).¹⁰ Die Auswahl ist im wesentlichen durch die Stärke und Art des Kristallfeldes und dem Umfang der Überlappung der Atomeigenfunktionen im betreffenden Festkörper festgelegt. Das Ergebnis einer Berechnung der Energiebandstruktur für festes Ne nach der Methode der Green'schen Funktionen von

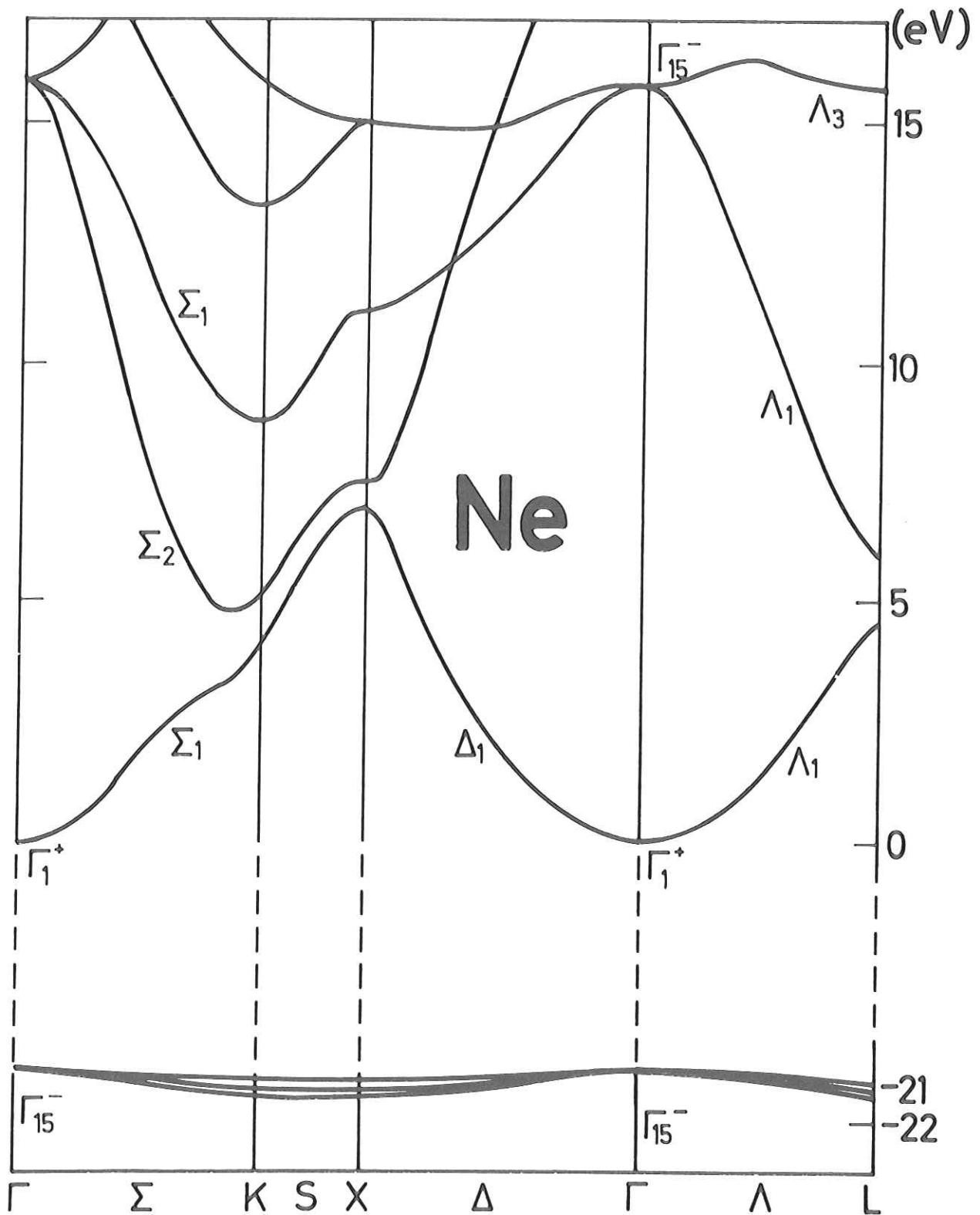


Abb. 1 Valenz- und Leitungsbänder von Ne für ausgezeichnete Richtungen im k-Raum. L, X und K sind hochsymmetrische Punkte am Rande der Brillouinzone, Γ der Mittelpunkt der Brillouinzone (nach Rößler Ref. 11).

Rößler¹¹ ist in Abb. 1 dargestellt. Die Rechnung ist nichtrelativistisch durchgeführt, d.h. ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung. Die $E(\vec{k})$ -Abhängigkeit ist entlang bestimmter ausgezeichnete Richtungen in der ersten Brillouinzone des Kristalls angegeben. Die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband liegt, wie bei allen anderen Edelgasen, im Mittelpunkt der Brillouinzone Γ . Charakteristisch für die festen Edelgase ist das flache Valenzband. Wegen der abgeschlossenen Schalen sind die Valenzelektronen stark an den Kern gebunden und die atomaren Niveaus spalten daher im Festkörper nur wenig auf. Der parabolische Verlauf des unteren Leitungsbandes weist auf ein nur leicht gestörtes Energieband eines freien Elektrons hin und drückt den nur geringen Einfluß des Gitterpotentials aus.

2.2 Exzitonen

In den optischen Spektren und Elektronenenergieverlustspektren der Isolatoren und Halbleiter treten vor dem Einsatz der Interbandübergänge ausgeprägte Linienstrukturen auf. Diese Banden sind nicht im Rahmen der Einelektronen-Näherung des Bändermodells erklärbar und werden auf gebundene Elektron-Loch-Paare zurückgeführt, die als Exzitonen bezeichnet werden.¹²

Bei der theoretischen Beschreibung der Exzitonen lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden. In der "tight-binding"-Näherung nach Frenkel¹³ sind Elektron und Loch an einem Gitteratom lokalisiert. Die Bindung des angeregten Elektrons an sein Loch ist hierbei sehr groß und damit der Radius des umlaufenden Elektrons so klein, daß der Einfluß der benachbarten Atome vernachlässigbar ist. Dieser lokalisierte Anregungszustand stimmt in seiner Energielage und Oszillatorstärke praktisch mit der korrespondierenden Anregung in der Gasphase überein, kann aber im Kristall von Atom zu Atom wandern.

Der entgegengesetzte Grenzfall liegt bei der Effektiven-Massen-Näherung nach Wannier¹⁴ vor. Elektron und Loch sind mehrere Gitterkonstanten voneinander entfernt. Die Ladungsträger können hierbei als Teilchen der effektiven Masse m^* in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ angesehen werden, die sich um einen gemeinsamen Schwerpunkt bewegen. Die Grundlage für die Beschreibung dieses Exzitons bildet deshalb häufig die Zweiteilchen-Schrödingergleichung mit einem abgeschirmten Coulomb-Potential:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \Delta_h - \frac{e^2}{\epsilon} \frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right\} \Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = E \Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$$

Dabei bezeichnen die Indizes e und h die jeweiligen Parameter des Elektrons und des Lochs. Die von den Koordinaten beider Teilchen abhängige Wellenfunktion kann als geeignete Kombination der beiden Bloch-Funktionen von Elektron und Loch angesetzt werden. Analog zum wasserstoffähnlichen Zweiteilchenproblem ergibt sich für die Gesamtenergie des Exzitons:

1. ein kontinuierliches Spektrum für die Schwerpunktsbewegung des Exzitons in Abhängigkeit vom Gesamtausbreitungsvektor $\vec{K} = \vec{k}_e + \vec{k}_h$
2. ein diskretes Linien-Spektrum für die möglichen Bindungszustände von Elektron und Loch

Für die optisch anregbaren direkten Exzitonübergänge ($\vec{K}=0$) liefert das Modell eine gegen den Bandabstand E_g konvergierende Serie von Linien

$$E_k = E_g - \frac{B}{n^2} \tag{1.1}$$

Die Hauptquantenzahl n kennzeichnet die Serienglieder und B ist die Bindungsenergie des n=1 Exzitons

$$B = m^* \frac{1}{\epsilon^2} B_H \tag{1.2}$$

Hierbei ist $B_H = \frac{m_e e^4}{2h^2} = 13.60 \text{ eV}$ die Rydbergenergie des Wasserstoffatoms und m^* die reduzierte effektive Masse des Exzitons, die gemäß

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (1.3)$$

mit den durch die Bandkrümmung festgelegten effektiven Massen von Elektron m_e^* und Loch m_h^* zusammenhängt.

Analog zum Wasserstoffmodell läßt sich ein Exzitonradius r_n definieren

$$r_n = \frac{1}{m^*} \varepsilon r_H n^2 \quad (1.4)$$

mit dem Bohrschen Radius $r_H = 0.53 \text{ \AA}$.

Für die in der Dipolnäherung erlaubten direkten Übergänge nimmt die Oszillatorstärke mit n^{-3} ab. Ist der direkte Übergang in der Dipolnäherung verboten, erfolgt eine Abnahme der Oszillatorstärke mit $(n^2-1) n^{-5}$. Bei "verbotenen" Exzitonen tritt also das erste Glied der Serie nicht auf.

Für die optisch nicht anregbaren indirekten Exzitonübergänge ($\vec{k} \neq 0$) ist die kinetische Energie der Schwerpunktsbewegung $\frac{h^2 \vec{k}^2}{2(m_e^* + m_h^*)}$ mit zu berücksichtigen. An Stelle der diskreten Linien bei direkten Übergängen erhält man eine Serie von Kantenenergien, oberhalb derer jeweils ein neuer Beitrag zum Exzitonenspektrum hinzukommt.

Bei der Deutung der im Fundamentalabsorptionsbereich der festen Edelgase auftretenden Exzitonenserien zeigt sich, daß die höheren Linien $n \geq 2$ gut als Wannier-Exzitonen beschrieben werden können. Die Lage der ersten Exzitonelinie kann jedoch zum Teil beträchtlich von dem $n=1$ Wannier-Zustand abweichen. ($\Delta E(\text{Ne}) \approx 1 \text{ eV}$, $\Delta E(\text{Ar}) \approx 0,3 \text{ eV}$, $\Delta E(\text{Xe}) \approx 0,1 \text{ eV}$, $\Delta E(\text{Kr}) \approx -0,1$)³. Im Rahmen des Wannier-Bild läßt sich diese Verschiebung auf Grund einer sogenannten "central cell correction" nach Hermanson und Phillips¹⁵ verstehen, die bei starker

Lokalisierung der Wellenfunktion des angeregten Elektrons auf die Elementarzelle zu berücksichtigen ist und aus den drei folgenden Korrekturen besteht:

1. Die parabolischen Bänder der Effektiven-Massen-Näherung sind durch die wirkliche Bandstruktur zu ersetzen.
2. Die Austauschwechselwirkung ist bei kleinen Abständen, bei denen sich die Wellenfunktionen von Elektron und Loch bereits merklich überlappen können, nicht mehr vernachlässigbar.
3. Die Annahme einer statischen Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 ist bei kleinem Exzitonenradius nicht mehr gerechtfertigt und es muß die explizite Abhängigkeit vom Abstand Elektron-Loch berücksichtigt werden.

2.3 Optische Konstanten

In der makroskopischen Kontinuumsbeschreibung wird die Ausbreitung des Lichts allgemein durch den komplexen elektrischen Suszeptibilitätstensor $\chi(\omega, \vec{k})$ erfaßt, dessen Komponenten normalerweise frequenzabhängig (ω) und im Prinzip auch wellenvektorabhängig (\vec{k}) sind. Der Tensor beschreibt die lineare Abhängigkeit zwischen Feld \vec{E} und Polarisation \vec{P} :

$$\vec{P} = \chi \vec{E}$$

Im Falle eines optisch isotropen oder kubischen Kristalls geht dieser Tensor in die äquivalente Dielektrizitätskonstante (DK) über¹⁶

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (1.5)$$

Die komplexe DK ist über die Maxwell'sche Beziehung $n^2 = \epsilon$ mit dem komplexen Brechungsindex

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (1.6)$$

verknüpft. Die hieraus folgenden Beziehungen lauten

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2 &= 2nk\end{aligned}\tag{1.7}$$

(n = realer Brechungsindex und k = Absorptionskonstante)

Die Reflektivität einer ebenen Welle an der Grenzfläche zweier dielektrischer Medien wird durch die aus den optischen Konstanten berechneten Fresnelschen Reflexionskoeffizienten

$$r_{ij} = \frac{g_i - g_j}{g_i + g_j}\tag{1.8}$$

beschrieben. Bei p-Polarisation des einfallenden Lichts gilt

$$g_j = \frac{\cos \theta_j}{\tilde{n}_j} \quad j = 1, 2\tag{1.9}$$

Für eine Schicht (2) der Dicke d auf einer Unterlage (9) folgt aus der Theorie der Mehrfachreflexion¹⁷

$$R = |r|^2 = \left| \frac{r_{12} + r_{23} r^{i\beta}}{1 + r_{12} r_{23} e^{i\beta}} \right|^2\tag{1.10}$$

mit $\beta = (4\pi d/\lambda) \tilde{n}_2 \cos \theta_2$

Für die Reflektivität R_0 einer Grenzfläche Medium - Vakuum ergibt sich daraus bei Vernachlässigung der Unterlage und senkrechtem Lichteinfall ($\theta=0$) folgender Ausdruck

$$R_0 = \left| \frac{n+ik-1}{n+ik+1} \right|^2\tag{1.11}$$

Die Abschwächung der Lichtintensität I_0 in einer Schicht bei senkrechtem Einfall und Vernachlässigung des von der Rückseite reflektierten Lichtes ist durch

$$I_0 = I_0 (1 - R_0) \exp(-\mu d)\tag{1.12}$$

gegeben. μ ist der Absorptionskoeffizient, der nach

$$\mu = \frac{4\pi}{\lambda} k\tag{1.13}$$

über die Wellenlänge λ mit der Absorptionskonstanten k verknüpft ist. Der reziproke Wert von μ gibt die Eindringtiefe des Lichtes an, bei der die Absorption auf den 1/e-Teil abgesunken ist.

2.4 Photoemission

Die im Festkörper angeregten Photoelektronen unterliegen bis zur Emission im Vakuum den verschiedensten Wechselwirkungsprozessen mit dem Kristall. Unter bestimmten Voraussetzungen läßt sich der Photoemissionsprozeß vereinfacht nach einem 3-Stufen-Modell zerlegen¹⁸:

1. Absorption des Lichtes und Anregung von Elektronen in energetisch höhere Zustände
2. Bewegung der Elektronen vom Anregungsort zur Oberfläche mit möglichem Energieverlust durch Streuprozesse an Elektronen, Phononen, Störstellen, Plasmonen usw.
3. Austritt der Elektronen ins Vakuum, die eine Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche besitzen und deren kinetische Energie ausreicht, die Potentialbarriere an der Oberfläche zu überwinden.

Bei den ins Vakuum austretenden Photoelektronen kann sowohl deren Energieverteilung bei konstanter Photonenenergie (EDC-Messung) als auch die Quantenausbeute als Funktion der Photonenenergie (Ausbeute-Messung) gemessen werden. Für die Photoelektronenausbeute Y ergibt sich, ausgehend von dem exponentiellen Ansatz $\exp(-\mu x)$ für die im Abstand x von der Oberfläche absorbierten Photonen¹⁸:

$$Y(h\nu) = A \cdot B(h\nu) (1-R(h\nu)) \mu \frac{1}{\mu+1/L} \quad (1.15)$$

Die Schichtdicken müssen dabei ausreichend dick sein, um alle Photonen zu absorbieren. Damit entfallen auch die Interferenzterme der reflektierenden Unterlage. Der Term A berücksichtigt den Anteil der sich zur Oberfläche bewegenden Elektronen. Bei einem halbumendlichen Festkörper und isotroper Anregung ist $A = 1/2$. $B(h\nu)$ beschreibt die Austrittswahrscheinlichkeit der Elektronen. Für Anregungsenergien kleiner als die entsprechende Einsatzenergie (Vakuumniveau) der Photoemission gilt trivialerweise: $B=0$. Die sehr stark durch die möglichen Streuprozesse bestimmte Austrittstiefe der Elektronen ist durch L

charakterisiert. Mit dem Ausdruck $(1-R)$ wird die Reflektivität des Lichtes an der Oberfläche berücksichtigt. Für die Quantenausbeute der emittierten Elektronen pro absorbiertes Photon ist der obige Ausdruck durch $(1-R)$ zu dividieren. Angeregte Zustände, die unterhalb des Vakuumniveaus liegen, können nicht direkt zur Photoemission beitragen. Dies gilt besonders für die energetisch unterhalb des Leitungsbandbodens liegenden Exzitonen-Zustände. Die endliche Lebensdauer der Exzitonen weist aber auf Zerfallsmechanismen hin, so daß durch Sekundäreffekte (z.B. Zerfall und Energieübertrag auf Störstellen) Elektronen in Zustände oberhalb des Vakuumniveaus angeregt werden können. Aus Photoemissionsmessungen läßt sich die Endenergie der Elektronen entnehmen. Sie eignen sich deshalb besonders gut für das Studium dieser Sekundärprozesse und ihre Ergebnisse ermöglichen eine Aussage über die Dynamik dieser Prozesse.

Die Elektron-Elektron-Streuung, die in Metallen wegen der sich überlappenden Valenz- und Leitungsbänder immer dominierend ist, tritt bei Isolatoren, d.h. auch bei den festen Edelgasen, erst bei relativ großen kinetischen Energien der angeregten Photoelektronen auf. Da nach dem Streuprozeß die beiden Elektronen erlaubte Zustände erreichen müssen, ist diese inelastische Streuung erst möglich, wenn die Photonenenergie größer ist als die Summe aus Bandabstand und erstem Exzitonenzustand. Für Energien, die diese Bedingung erfüllen, überdeckt die Elektron-Elektron-Streuung alle anderen Prozesse. Die Streuweglängen der Elektronen fallen bei den festen Edelgasen mit dem Einsatz dieser Elektron-Elektron-Streuung sehr rasch von über 1000 \AA auf mit anderen Substanzen vergleichbaren Werten von etwa 10 \AA ab.¹⁹

3. Aufbau und Durchführung der Experimente

3.1 Synchrotron als Lichtquelle

Ein Elektronen-Synchrotron oder Speicherring stellt heute eine vorteilhafte Lichtquelle zur spektroskopischen Untersuchung der Wechselwirkung extrem ultravioletter Strahlung ($10 \text{ \AA} - 1000 \text{ \AA}$) mit Materie dar. Die Verluststrahlung (Synchrotronstrahlung) der hochrelativistischen Elektronen, die bei der radialen Beschleunigung in den Bahnführungsmagneten entsteht, wird in starker Vorwärtsbündelung tangential zur Elektronenbahn emittiert und zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:^{20,21}

1. kontinuierliche Überdeckung des gesamten Spektralbereichs vom Ultraroten bis ins weiche Röntgengebiet
2. starke Intensität im Vergleich mit anderen Kontinuumslichtquellen im Vakuum-UV
3. totale Polarisierung in der Synchrotronebene
4. theoretische Berechenbarkeit der Winkel- und Spektralverteilung aus bekannten Beschleuniger-Parametern
5. definierte Pulsstruktur im Nanosekundenbereich
6. die Strahlung entsteht bereits im Hochvakuum des Beschleunigers, so daß die Meßapparaturen ohne Verwendung von Fenstern oder Druckstufen direkt mit der Strahlungsquelle verbunden werden können.

Die in dieser Arbeit dargestellten Experimente wurden im Rahmen der spektroskopischen Untersuchung des festen Edelgase am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY durchgeführt.²² Hierbei wurde insbesondere die starke Lichtintensität im UHV-Bereich und der Vorteil der bereits im Hochvakuum entstehenden Strahlung ausgenutzt.

3.2 Experimenteller Aufbau

Die experimentelle Anordnung umfaßt das Synchrotron als Vakuum-UV Lichtquelle, einen Monochromator mit nahezu senkrechtem Lichteinfall zur Zerlegung des Lichtes in den erforderlichen Spektralbereich (5 - 35 eV) und eine UHV-Probenkammer mit einem He-Verdampferkryostaten. Einen Überblick über den gesamten Aufbau gibt Abb. 2. Die tangential zur Elektronenbahn emittierte Synchrotronstrahlung wird hierbei durch ein 40 m langes Vakuumrohr auf einem goldbedampften Planspiegel geleitet. Die nahezu parallele Strahlung wird unter streifendem Einfall aus der Synchrotronebene gespiegelt und fällt auf das Konkavgitter eines Monochromators in modifizierter Wadsworth-Montierung mit vertikaler Dispersionsebene.²³ Je nach Stellung des Gitters, das um eine exzentrische Drehachse bewegt wird, gelangt Licht eines begrenzten Wellenlängenbereichs durch den feststehenden Austrittsspalt (im Fokus des Gitters) in die Probenkammer. Ein unter Vakuumbedingungen beweglicher Gitterwechselhalter mit zwei Replikagittern (Blaze-Wellenlänge: 600 Å und 1200 Å) erlaubt die kontinuierliche Überdeckung des Spektralbereichs von 300 Å bis 2500 Å. Die typische Auflösung des Monochromators für ein Gitter mit 1200 Linien/mm beträgt 1,5 Å bis 2 Å über den gesamten Wellenlängenbereich (z.B. 0,05 eV bei 18 eV). Im Strahlengang zwischen Gitter und Austrittsspalt kann zur Unterdrückung von Licht zweiter Ordnung ein LiF-Filter (transparent für $h\nu \lesssim 11,5$ eV) eingeschoben werden.

Die bei der Kondensation der Edelgase notwendigen tiefen Temperaturen erfordern ein extrem gutes Vakuum, um ein Aufwachsen von Deckschichten zu vermeiden. Schon bei Drücken von 10^{-8} Torr bilden sich in wenigen Minuten monoatomare Deckschichten adsorbierter Restgase (N_2 , O_2 , H_2O)²⁴. Das bis auf 300° C mit voll ausheizbaren Komponenten versehene Ultrahochvakuumsystem erfüllt diese Vakuumbedingung zur Erreichung der Oberflächenreinheit von in "situ" aufgedampften Schichten¹⁹. Durch den als Druckstufe ausgebildeten Austrittsspalt des Monochromators läßt sich in der Probenkammer ohne Verwendung von Fenstern ein Druck

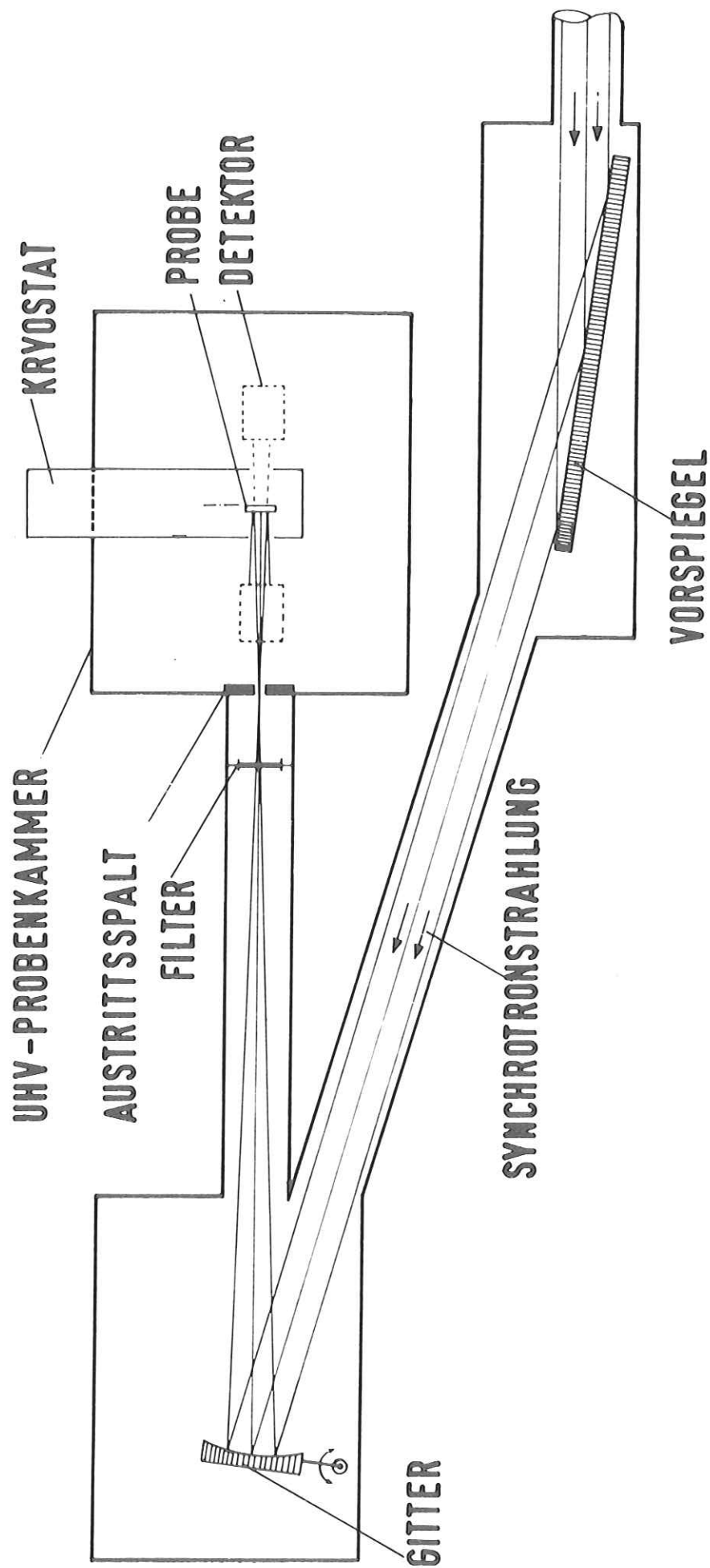


Abb. 2 Lichtquelle, Vorspiegel, Monochromator und Probenkammer, Schnitt senkrecht zur Synchrotronebene

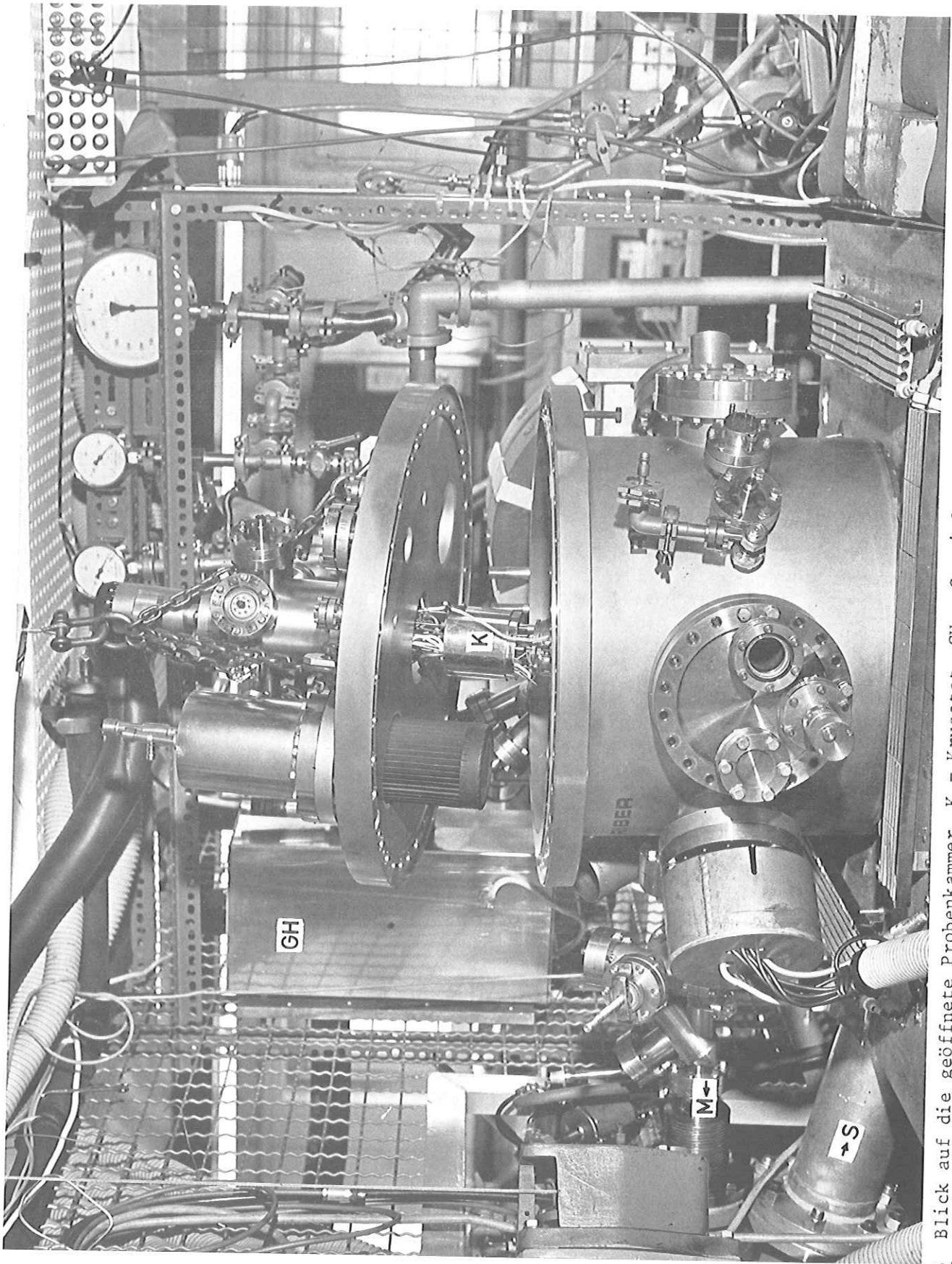


Abb. 3 Blick auf die geöffnete Probenkammer. K = Kryostat, GH = Gaseinlaßsystem, M ← zum Monochromator, → S zum Synchrotron

von 5×10^{-11} Torr gegenüber dem Druck von 10^{-8} Torr im Monochromator aufrecht erhalten. Abbildung 3 zeigt die geöffnete Probenkammer mit den ebenfalls bis auf 300° ausheizbaren Verdampferkryostaten (Leybold).

Am Kryostaten läßt sich durch Regulierung des Heliumflusses und einer Heizung am Kühlblock jede Temperatur zwischen 4° K und 300° K einstellen. Für die Messungen wurde ein goldbedampfter Cu-Probenhalter mit einer Zwischenlage aus Indiumfolie an den zylinderförmigen Verdampferblock befestigt. Auf dem Probenhalter wurde ein dünnes poliertes Quarzplättchen (0,3 mm dick) mit einer goldbedeckten Oberfläche (500 \AA) isoliert montiert, um einerseits möglichst glatte Oberflächen für die Reflektionsmessungen zu erreichen und gleichzeitig das Au-Substrat bei den Photoemissionsmessungen von der Probenunterlage elektrisch zu isolieren, ohne die Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen zu beeinträchtigen. In dieser Montierung konnten Aufdampfschichten bis zu 6000 \AA Dicke hergestellt werden, ein weiteres Zudampfen führte zu einem Gleichgewichtszustand zwischen abdampfenden und auffrierenden Edelgasschichten der oberen Decklagen. Mit Hilfe eines einfach aufgebauten Kryostaten (Thor Cryogenics), bei dem der Verdampferblock direkt als Probenhalter verwendet werden konnte, ließen sich wesentlich dickere Aufdampfschichten bis über 10.000 \AA herstellen.

3.3 Simultane Messung von Reflexion und Photoelektronenausbeute

Da die Photoemissionsspektren maßgeblich durch die Intensität des in die Probe eindringenden Lichtes bestimmt werden, ist die Kenntnis des reflektierten Anteils notwendig, um quantitative Aussagen über die gemessene Photoausbeute zu gewinnen. Bei kleiner Reflektivität kann auf eine entsprechende Reflektionskorrektur verzichtet werden. Die hohen Reflektivitäten von ca. 20 - 70 % im Exzitonenbereich der Edelgase machen jedoch eine Reflexionskorrektur unumgänglich. Die starke Schichtdickenabhängigkeit der Reflektivität bei dünnen Edelgasschichten ($\approx 400 \text{ \AA}$) bedeutet, daß eine Korrektur der gemessenen Ausbeute-

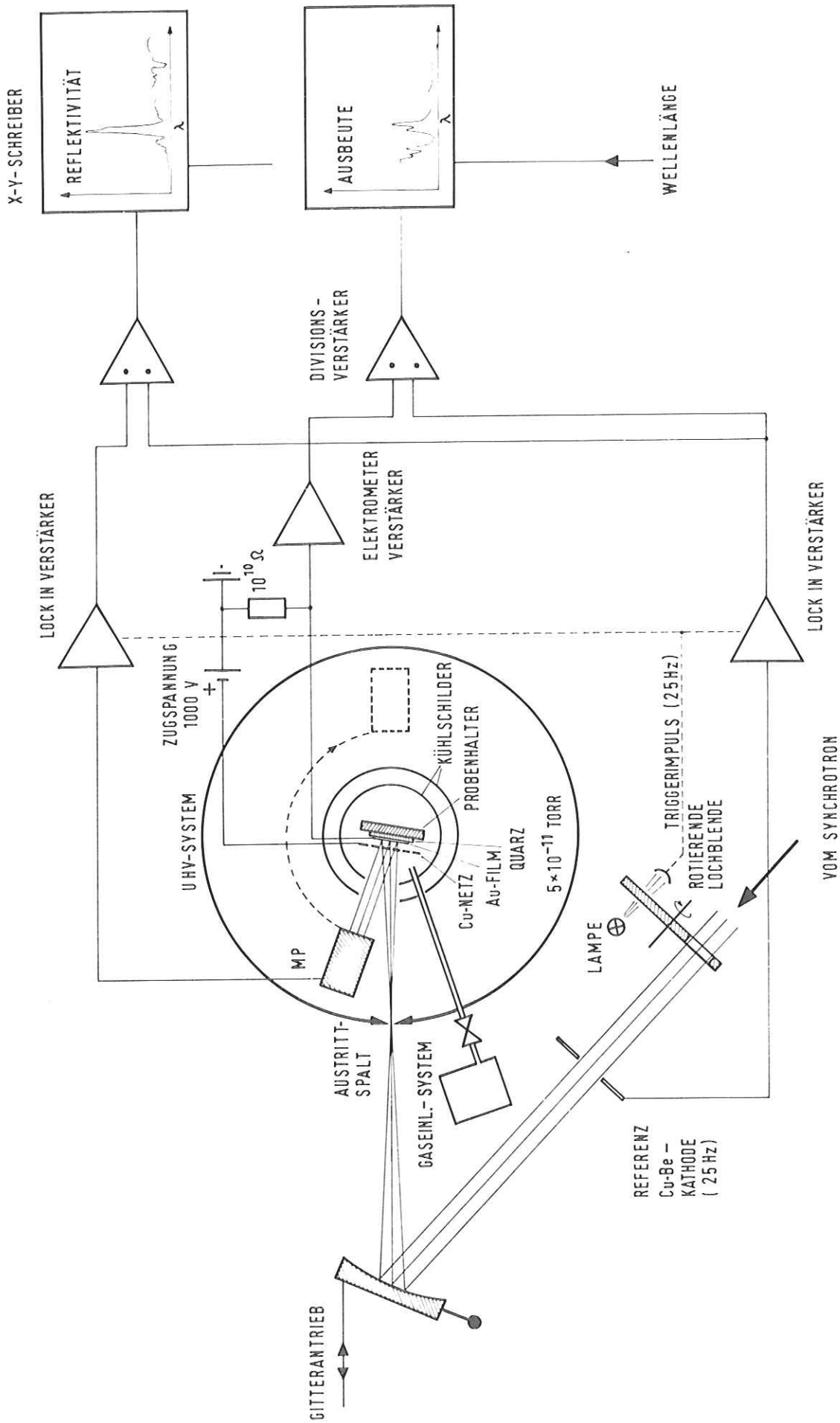


Abb. 4 Schematische Darstellung der simultanen Messung von Reflexion und Photoelektronenausbeute

spektren auf die Zahl der eindringenden Photonen nur sinnvoll durchzuführen ist, wenn Reflexion und Photoausbeute von ein und derselben Schicht bekannt sind.²⁵

Die Reflexions- und Photoelektronenausbeutemessungen wurden deshalb in der schematisch gezeigten Anordnung (Abb. 4) simultan durchgeführt. Das spektral zerlegte Synchrotronlicht fällt durch den Austrittsspalt des Monochromators unter einem Einfallswinkel von $7,5^\circ$ zur Oberflächennormalen auf das goldbedeckte Quarzplättchen mit der aufgedampften Edelgasschicht. Dieses nahezu unter "normal incidence" Bedingungen reflektierte Licht wird von einem offenen elektrostatischen Photomultiplier (Johnston MM2) registriert. Dieser Detektor wird auch, in den direkten Strahl gedreht, zur Messung der spektralen Verteilung der einfallenden Strahlung benutzt. Hierdurch lassen sich absolute Werte für die gemessene Reflektivität bestimmen. Das vom Photomultiplier kommende Meßsignal durchläuft einen phasempfindlichen Verstärker und steuert nach elektronischer Division durch ein Referenzsignal den Y-Eingang eines X-Y-Schreibers. Auf den X-Eingang des Schreibers wird eine zur Wellenlänge proportionale Spannung gelegt.

Die Photoelektronenausbeute konnte, da die Intensität dazu ausreichte, analog gemessen werden. Dazu wurde der emittierenden Photokathode ein isolierter Elektronenaufhänger gegenübergestellt und der zur Probe nachfließende Strom absolut mit einem empfindlichen Gleichstrommeßgerät bestimmt. Zur simultanen Messung der Photoausbeute besteht der Elektronenaufhänger aus einem feinmaschigen Cu-Netz mit einer optischen Transmission von 75 %. An diesem Cu-Netz, das im Abstand von 2 mm von der Probenunterlage isoliert montiert ist, wird eine Zugspannung von 1 kV gelegt und die Elektronen mit dem ebenen Feld von 5 kV/cm abgesaugt. Die hohe Zugspannung ist notwendig, um bei dickeren Edelgasschichten trotz Aufladungen der Probe, die Elektronen abzuziehen. Die hohe Feldstärke hatte keinen nachweisbaren Einfluß auf den Edelgasfestkörper gegenüber dem ungestörten Zustand. Der

zur isolierten Goldunterlage nachfließende Strom wurde durch Bestimmung des Spannungsabfalls über einem Widerstand von $10^{10} \Omega$ mit einem Schwingungskondensator-Elektronenverstärker (Carry) gemessen. Die gemessenen Ströme lagen im Bereich von $10^{-10} - 10^{-14}$ A. Das Meßsignal des Elektrometerverstärkers steuert nach Division des Referenzsignals den Y-Eingang eines zweiten X-Y-Schreibers.

Das Referenzsignal von einer als Blende ausgebildeten Cu-Be-Kathode im Strahlengang zwischen Monochromator und Synchrotron dient zur Kompensation der Intensitätsschwankungen der Synchrotronstrahlung (die Zahl der in einem Bunch pro Zyklus beschleunigten Elektronen kann nicht genau konstant gehalten werden). Zur Unterdrückung der 50 Hz-Störsignale des Wechselstromnetzes und des Beschleunigers befindet sich im Strahlengang eine synchron zur Netzfrequenz rotierende geschlitzte Scheibe, die jeden zweiten Lichtpuls unterdrückt. Durch diese rotierende Scheibe wird gleichzeitig mit dem Licht einer Glühbirne eine Photodiode im entsprechenden Rhythmus beleuchtet. Dieses 25 Hz Signal wird zur Triggerung der beiden phasenempfindlichen Verstärker benutzt.

Die Messung der spektralen Verteilung der Licht-Intensität, zur Reduktion der Ausbeutespektren, erfolgte durch einen mit Natrium-Salicylat präparierten Photomultiplier (Emi). Na-Salizylat konvertiert das UHV-Licht in sichtbares Licht einer konstanten Wellenlänge und liefert im Bereich von 300 \AA bis 2000 \AA eine konstante Quantenausbeute²⁶. Mit dieser Methode wird eine Verfälschung der Ergebnisse durch die Multipliercharakteristik verhindert.

3.4 Probenpräparation

Die untersuchten Proben der Edelgase von L'Air Liquide und Matheson research hatten Reinheitsgrade von $\geq 99,995$ % für Ne, $99,9997$ % für Ar, $99,9995$ % für Kr und $99,997$ % für Xe. Diese hochreinen Edelgase wurden in ein Gaseinlaßsystem in UHV-Ausführung entspannt und über ein Nadelventil und ein bis zur

Probe führendes dünnes V2A-Röhrchen auf das gekühlte Au-Quarz-Substrat kondensiert. Für die Mischungsexperimente bezieht sich die Angabe der Zusammensetzung auf die relativen Partialdrucke bei einem Gesamtdruck von 1000 Torr im Gaseinlaßsystem. Diese Konzentrationsangabe der in situ aufgedampften Schichten gibt nur eine untere Grenze an. Auf Grund der verschiedenen Kondensationstemperaturen der Edelgase kann die wirkliche Konzentration der Gastatome um einen beträchtlichen Faktor (bis zu 10) größer sein.²⁷ Die Temperatur der aufgedampften Edelgasschichten wurde nicht direkt bestimmt. Aus der Dampfdruckkurve von festem Ne ergibt sich bei einem Vakuum von 10^{-11} Torr die zur Sublimation erforderliche Temperatur von 7 K²⁸. Mit der am Verdampferblock gemessenen Temperatur von 3,5 K folgt unter Berücksichtigung des Wärmegradientens zur Probenlage eine minimale Temperatur von ~ 5 K.

3.5 Aufladungseffekte

Bei Photoemissionsmessungen werden Elektronen nachgewiesen, die so hoch angeregt werden, daß sie die Probe verlassen können. In Isolatoren bauen die zurückbleibenden positiven Löcher eine Potentialbarriere auf. Dadurch werden ins Leitungsband angeregte Elektronen mit nicht mehr ausreichender kinetischer Energie daran gehindert, die Probe zu verlassen. Die Lebensdauer der Löcher und damit die Höhe der Aufladung hängt von der Schichtdicke ab. Bei extrem dünnen Edelgasschichten ($\lesssim 100 \text{ \AA}$) können durch Rekombination der Löcher mit den Elektronen der leitenden Unterlage die Löcher neutralisiert werden. Mit zunehmender Schichtdicke kann aber wegen der geringen Beweglichkeit der Löcher und bei einem großen Elektronenfluß aus der Probe durch intensive Bestrahlung die Aufladung stark ansteigen.

Abbildung 5 zeigt, wie sich die Probenaufladungen auf die gemessenen Ausbeutespektren auswirken können. Die durchgezogene Kurve zeigt das mit 1 kV Zug-

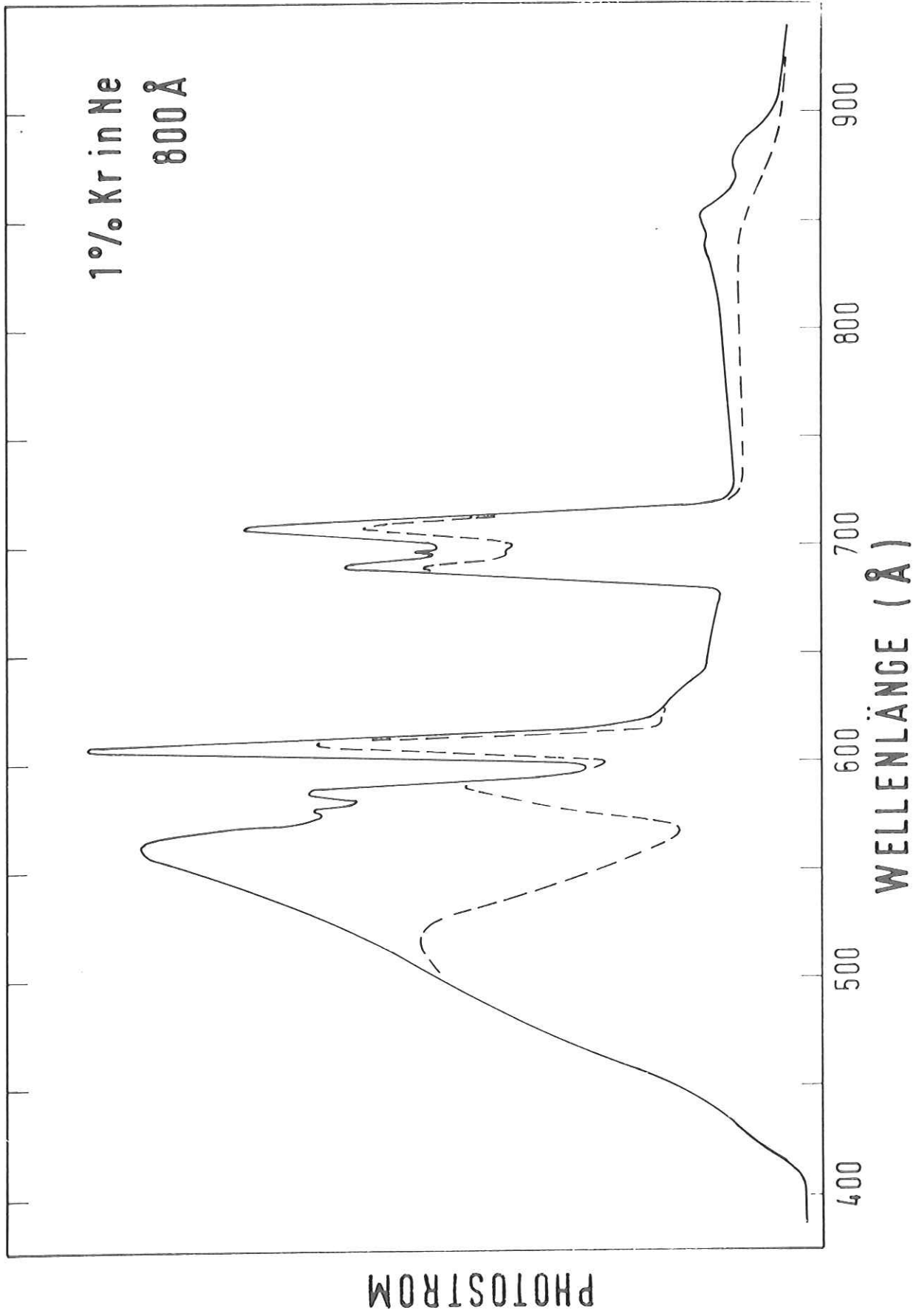


Abb. 5 Einfluß der Probenaufladung auf die gemessenen Ausbeutespektren. Ohne Aufladung (durchgezogene Kurve) und mit Aufladung (gestrichelte Kurve) bei erneuter Messung nach mehreren Minuten ($\lambda = 450 \text{ \AA}$).

spannung aufgenommene Ausbeutespektrum einer 800 \AA dicken dotierten Ne-Schicht ohne Aufladungseffekt (die Meßkurve ist noch nicht auf die einfallende Intensitätsverteilung des Lichtes korregiert). Nach Aufzeichnung des Spektrums wurde die Probe mehrere Minuten mit Licht einer Wellenlänge $\lambda \approx 450 \text{ \AA}$ bestrahlt. Die gestrichelte Kurve zeigt das Ergebnis einer erneuten spektralen Aufnahme des Photostroms. Im Bereich des Einsatzes der Interbandübergänge und der direkten Ionisation der Gastatome ist die Ausbeute empfindlich reduziert. Die Aufladungen der Probe wirken sich für die nur knapp über den Leitungsbandboden angeregten Elektronen sehr stark aus, da die kinetische Energie dieser Elektronen gering ist. Die durch Sekundäreffekte angeregten Elektronen im Exzitonbereich der Wirtsmatrix werden hoch ins Leitungsband angeregt und können genügend kinetische Energie besitzen, um die von den positiven Ladungen aufgebaute Potentialbarriere zu überwinden. Die Aufladungseffekte ließen sich auch bei einer Erhöhung der Zugspannung von 1 kV auf über 2,5 kV (Feldstärke 10 kV/cm) nicht nennenswert kompensieren. Zur Vermeidung der Probenaufladung werden deshalb die Messungen

- a) bei dünnen Schichten
- b) bei geringer Intensität
- c) bei nur geringer Beleuchtungsdauer

durchgeführt. Hierdurch ließen sich brauchbare Ausbeutemessungen bis zu Schichtdicken von $d \sim 4000 \text{ \AA}$ erzielen.

3.6 Interferometrische Schichtdickenmessung

Bei der interferometrischen Schichtdickenmessung^{7,29} wird die Reflektivität während des Auffrierens der Edulgasschicht in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit gemessen. Die Aufzeichnung erfolgt bei fester Wellenlänge λ in einem Photonenenergiebereich, in der die Probe transparent ist oder nur wenig absorbiert. Die an der Probenoberfläche und an der Substratunterlage reflektierten Wellenfronten interferieren miteinander und modulieren das Reflexionssignal entsprechend der

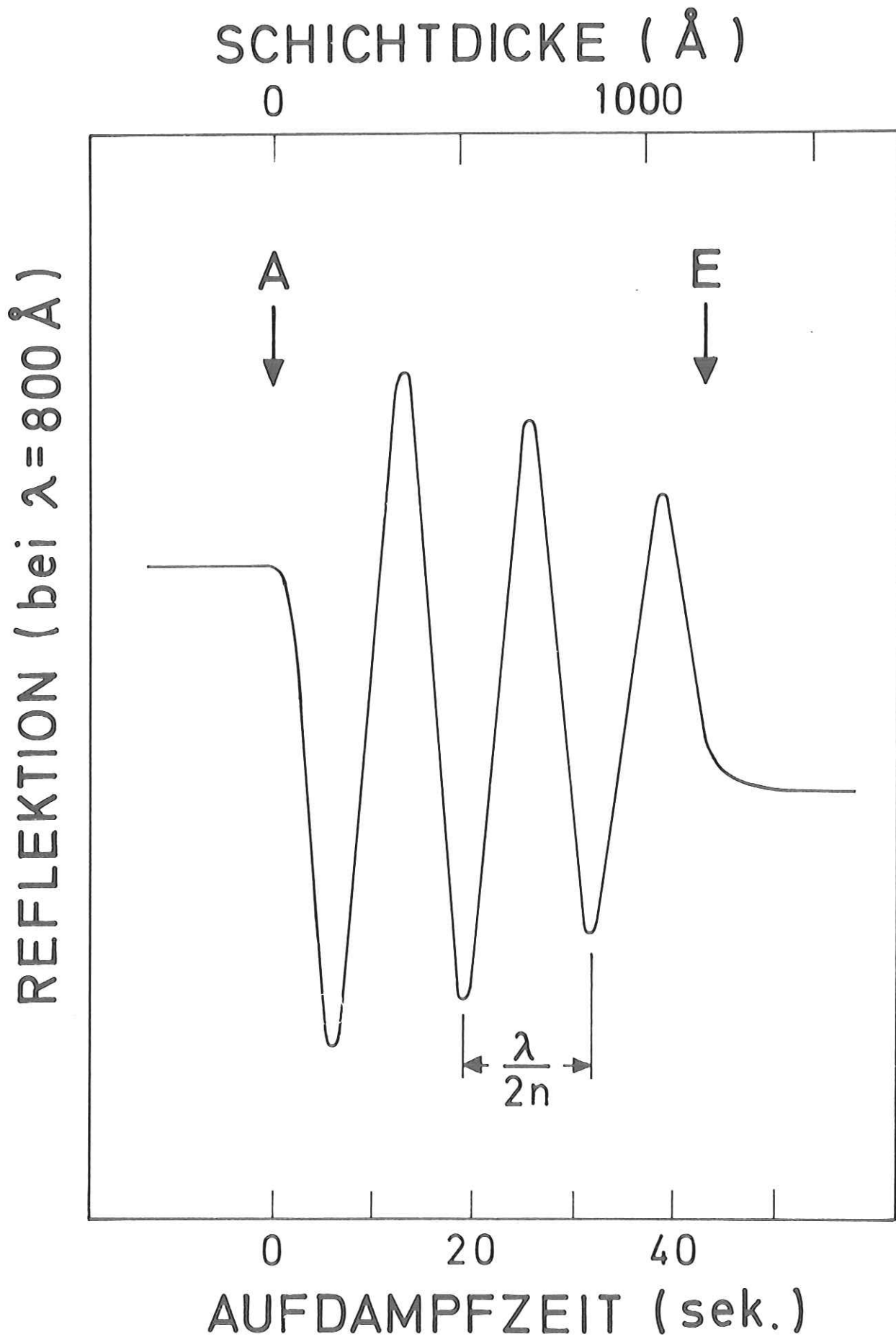


Abb. 6 Typische Interferenzstrukturen während des Aufdampfens einer Ne-Schicht. Die Intensität des reflektierten Lichtes konstanter Wellenlänge ($\lambda=800 \text{ \AA}$) ist in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit gemessen. Anfang (A) und Ende (E) des Aufdampfprozesses sind markiert.

sich periodisch ändernden Phase bei zunehmender Schichtdicke. Durch Auszählen der Oszillationen m läßt sich die Schichtdicke d bestimmen:

$$d = m \frac{\lambda}{2} (n^2 - \sin^2 \Theta)^{-1/2} \quad (3.1)$$

n ist hierbei der Brechungsindex der Deckschicht und Θ der Einfallswinkel.

Die Reflexionsmessungen während des Aufdampfens erfolgten jeweils im niederenergetischen Ausläufer des $n=1$ Ne-Exzitons bei einer Wellenlänge $\lambda = 800 \text{ \AA}$.

Für den Brechungsindex von festem Ne im UHV-Bereich liegen durch Kramers-Kronig-Analyse aus dem Absorptions- und Reflexionsverlauf errechnete Werte vor.³⁰ Für die gewählte Wellenlänge ergibt sich ein Wert von $n(\lambda = 800 \text{ \AA}) = 1,30$. Zusammen mit $\Theta = 7,5^\circ$ folgt somit für die Schichtdicke der aufgedampften Ne-Schicht in Abhängigkeit von der Anzahl der Oszillationen

$$d = m \cdot 310 \text{ \AA} \quad (3.2)$$

Mit dieser Methode lassen sich die Schichtdicken bis auf einen relativen Fehler von 10 % genau angeben.

Abbildung 6 zeigt ein sogenanntes "Aufdampfprotokoll" von einer reinen Ne-Schicht zur Bestimmung der Schichtdicke mit den typischen Interferenzeffekten in der Intensität des reflektierten Lichtes ($\lambda = 800 \text{ \AA}$), das in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit gemessen wurde. Die beiden Pfeile markieren Anfang (A) und Ende (E) des Aufdampfprozesses. Das zunächst konstante Signal fällt mit dem Auffrieren der Edelgasschicht ab und erreicht ein Minimum, wenn die Schichtdicke ein Viertel der Wellenlänge beträgt, bei Verdopplung der Dicke entsteht ein Maximum, dann ein weiteres Minimum usw. mit sinusähnlichen Oszillationen als Funktion der Schichtdicke bis der Aufdampfprozeß abgebrochen wird.

3.7 Auswertung der Meßspektren

Die Auswertung der von den X-Y-Schreibern aufgezeichneten Spektren erfolgte mit Hilfe eines Datenverarbeitungssystems, das aus einer in "on-line" Verbindung zur Großrechenanlage des DESY Rechenzentrums (IBM 370/168) stehenden PDP 8/e Rechners besteht.³¹

Nach Digitalisierung der Schreiberkurven mit einem Kurvenfolger (Haropen) wurden die Daten in den PDP-Rechner eingegeben und mit vorhandenen Standardprozeduren nach Datentransfer zur IBM alle notwendigen Datenmanipulationen durchgeführt, wie Umrechnung der Spektren von Wellenlängen in Photonenenergien, Division der Meßspektren durch die Referenzspektren und Reflexionskorrektur der Ausbeutespektren.

Ein vorhandenes Plotterprogramm erlaubte die beliebige Formatwahl für die graphische Darstellung der Spektren, die als Kopien solcher Plotterausgaben in den gezeigten Abbildungen wiedergegeben sind.

4. Reflexion: Meßergebnisse und Diskussion

4.1 Meßergebnisse

Die in den folgenden Abb. 8-14 gezeigten Reflexionsspektren sind auf die spektrale Verteilung der Intensität D_0 des einfallenden Lichtes korrigiert. Da die Reflektivität R und das Spektrum D_0 mit demselben Photomultiplier aufgenommen wurde, fällt bei der Korrektur der Meßspektren auf die spektrale Verteilung der einfallenden Lichtintensität R/D_0 die Multipliercharakteristik heraus. Es lassen sich dadurch absolute Werte für die Reflektivität mit einem relativen Fehler von $\pm 5\%$ angeben. Durch die Transmission des als Elektronenauffänger dienenden Cu-Netzes von ca. 75 %, das zur simultanen Messung der Photoelektronenausbeute notwendig war und bei der Absolutangabe der Reflektivität mit zu berücksichtigen ist, wird die Genauigkeit der angegebenen Werte auf etwa $\pm 0,15\%$ begrenzt.

Die erhaltenen Meßspektren zeigen die kombinierte Reflektivität des Edelgas-Gold-Systems, wie dies schematisch in Abb. 7 dargestellt ist. Außerhalb des Bereichs vollständiger Absorption in der Probe ist die Reflektivität dieses Schichtpakets durch die Überlagerung der reflektierten Wellen an der Grenzschicht Vakuum-Edelgas und Edelgas-Gold gegeben. Die Reflektivität ist hierbei empfindlich von dem Anteil des Lichtes abhängig, der von der Goldunterlage kommt. Wird durch Absorption in der Edelgasschicht dieser Anteil verringert, so treten in der Reflektivität scharfe Strukturen auf, die mit Absorptionsstrukturen vergleichbar sind. Damit konnte die Energielage der exzitonischen Anregungen mit kleiner Oszillatorstärke bestimmt werden.

4.1.1 Reines Ne

Abbildung 8 zeigt die Reflektivität einer 1300 \AA dicken Ne-Schicht auf einer Goldunterlage. Der Einsatz der optischen Anregungen der 2p-Valenzbandelektronen ist durch die dominierende Struktur (B) der ersten exzitonischen Anregung

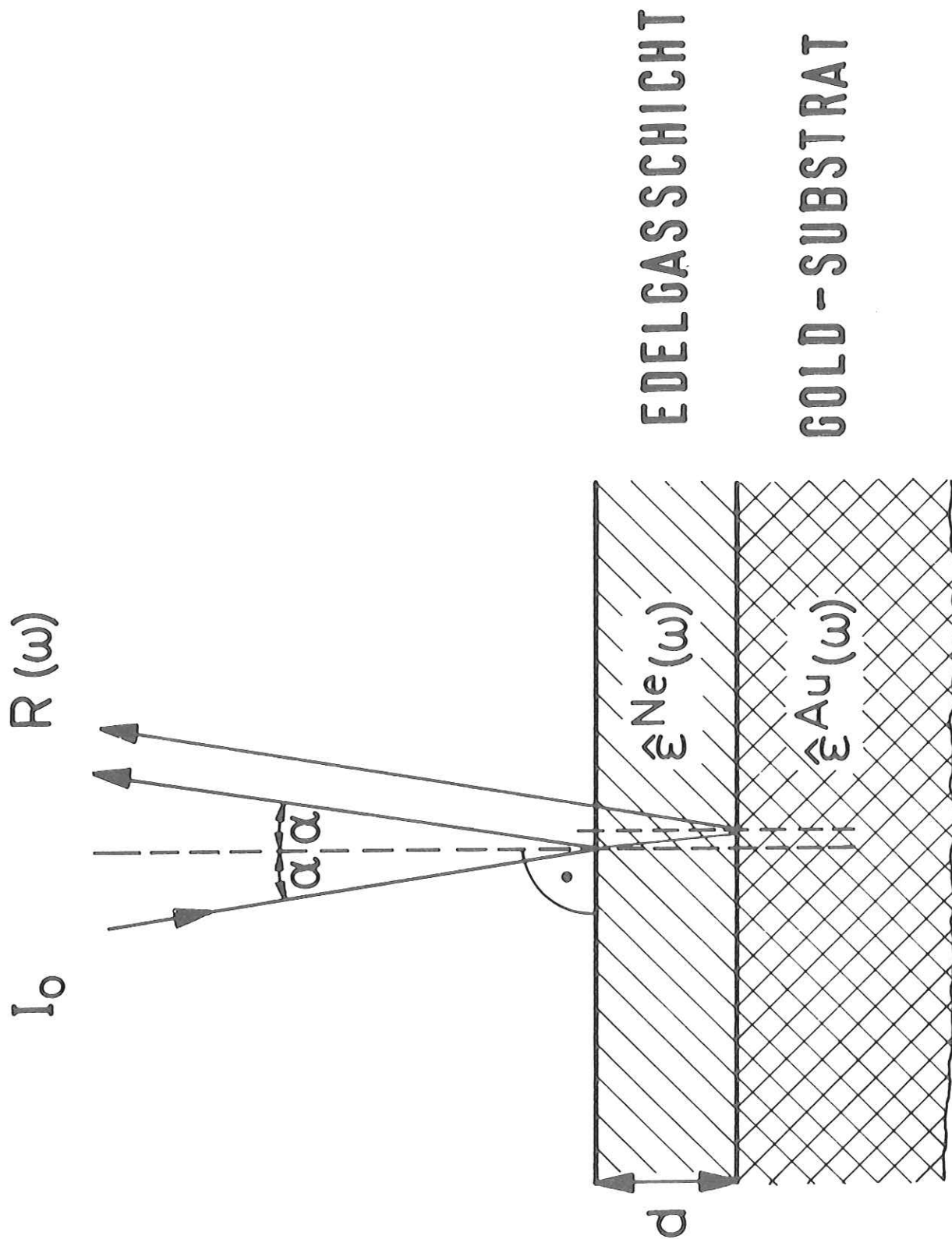


Abb. 7 Prinzip der Reflexionsmessung des Schichtpaketes Edelgas-Goldunterlage.
 I_0 einfallende Intensität, $R(\omega)$ reflektierte Intensität, α Einfallswinkel, d Schichtdicke.

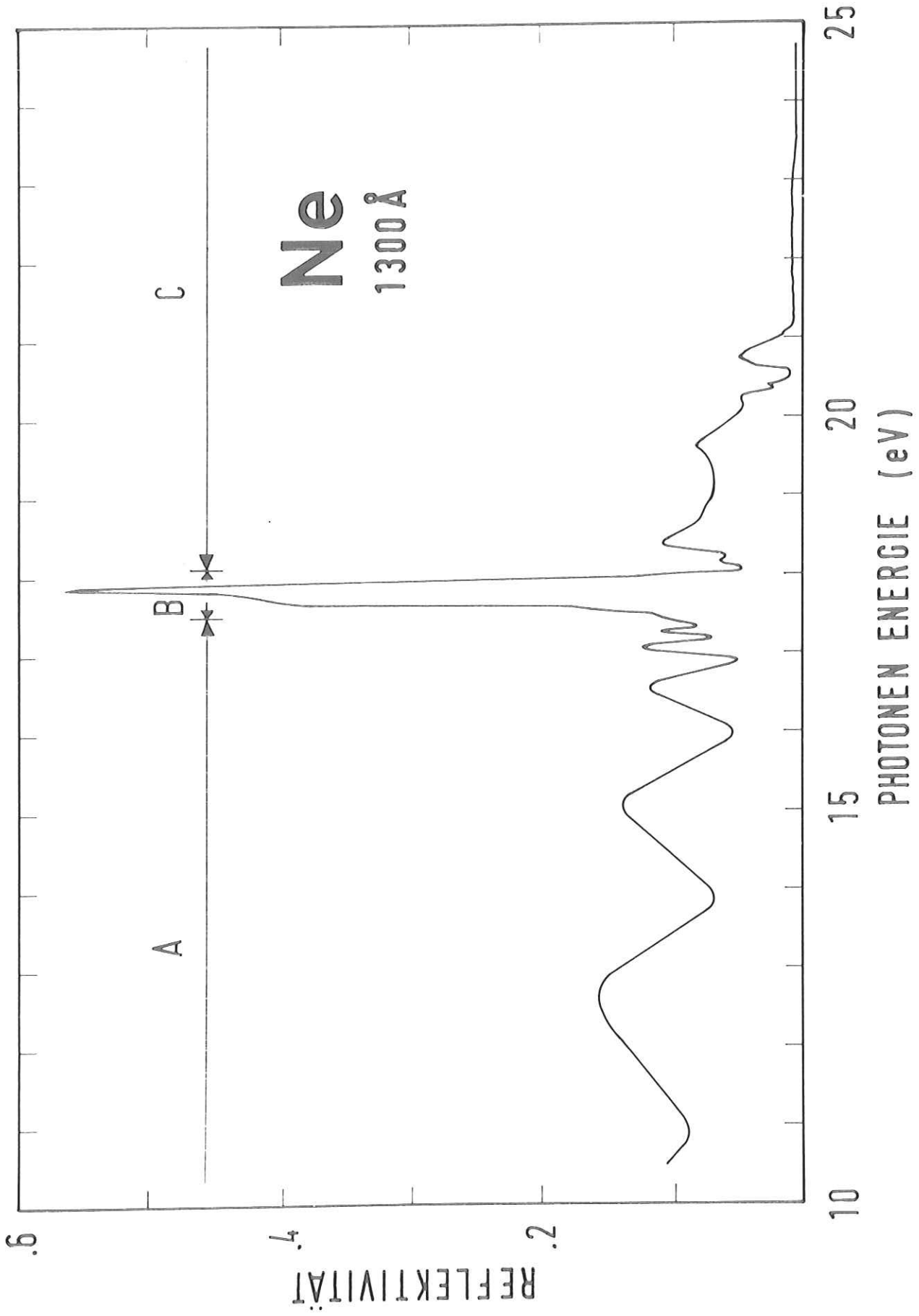


Abb. 8 Reflektivität einer 1300 Å dicken Ne-Schicht auf einer Goldunterlage im Photonenenergiebereich von 10 - 25 eV

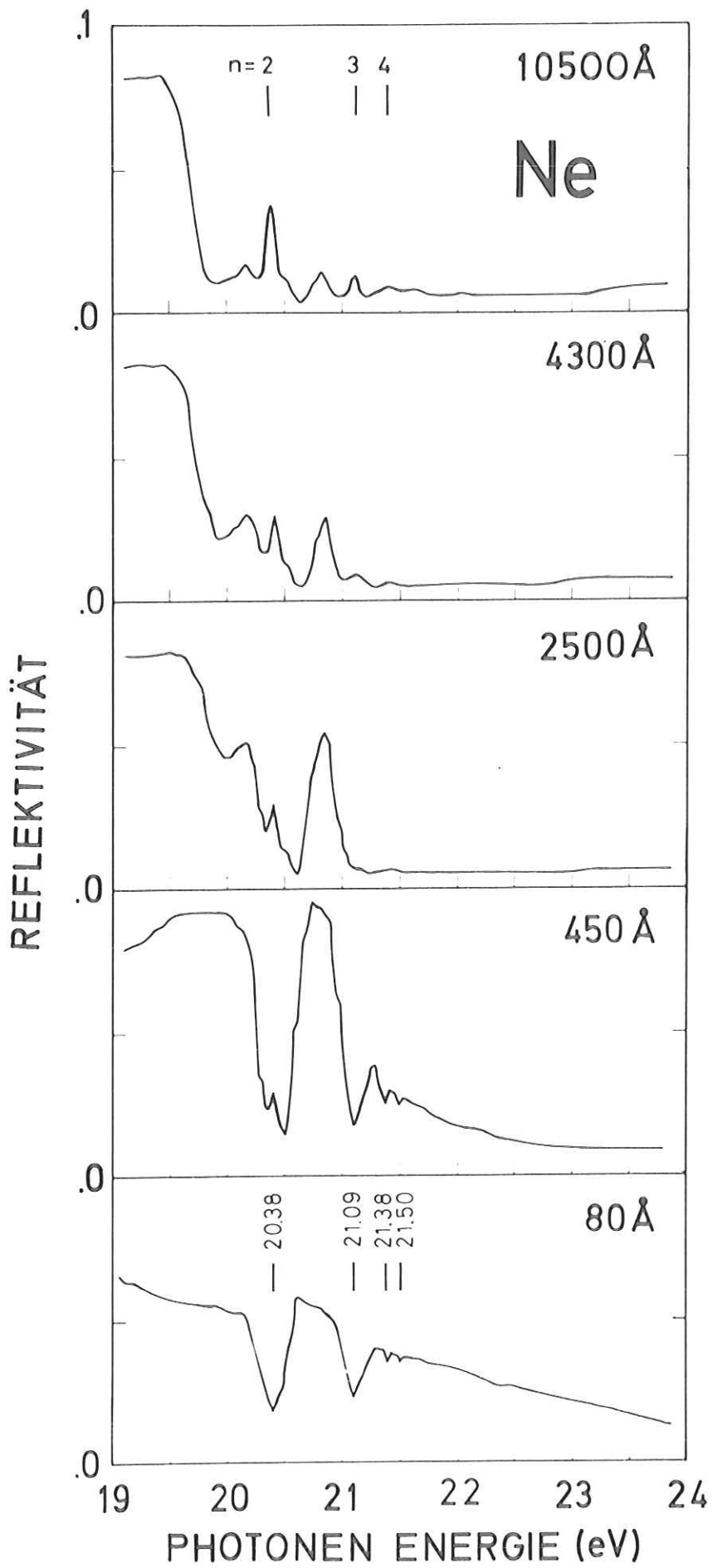


Abb. 9 Schichtdickenabhängigkeit der Reflektivität von festem Ne auf einer Goldunterlage im Bereich der exzitonischen Anregungen mit $n \leq 2$.

bei 17,8 eV gekennzeichnet, die mit einer Reflektivität von ca. 60 % das gesamte Spektrum überragt. Der transparente Spektralbereich A ist durch typische Oszillationsstrukturen charakterisiert, die durch die wellenlängenabhängigen Interferenzen in dem von der Ober- und Unterseite der Schicht reflektierten Licht entstehen. Wegen der geringen Oszillatorstärke der höheren Exzitonen sind auch die Strukturen des Spektralbereichs C im wesentlichen durch die kombinierte Reflektivität des Ne-Au-Systems bestimmt. Selbst bei relativ dicken Ne-Schichten von 10000 Å zeigt sich in diesem Bereich noch ausgeprägt der Anteil des von der Au-Unterlage reflektierten Lichtes, insbesondere geht dieser Anteil zwischen dem n=1 und n=2 Exziton bei zunehmender Schichtdicke kaum zurück.

Die Ergebnisse einer detaillierten Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit der Reflektivität im Spektralbereich C sind in Abb. 9 dargestellt. Mit zunehmender Schichtdicke zeigt sich eine drastische Änderung in der Linienform der gemessenen Reflektivität. Die sich bei der 10500 Å dicken Schicht zeigenden Reflexionsmaxima der Exzitonen sind markiert. Das n=2 und n=3 Exziton ist deutlich ausgeprägt, während das n=4 Exziton nur noch als schwache Struktur erkennbar ist. An Stelle dieser Reflexionsmaxima treten bei extrem dünnen Schichten scharfe Absorptionen im Reflexionsverlauf auf. Die 80 Å dicke Schicht zeigt vier Minima, die dem n=2, n=3, n=4 und n=5 Exziton zuzuordnen sind. Wird die Schichtdicke größer als die Eindringtiefe des Lichtes für einen bestimmten Anregungszustand, bildet sich in dem Absorptionsminimum ein Reflexionspeak heraus. Dieses Verhalten ist am eindrucksvollsten mit zunehmender Schichtdicke für das n=2 Exziton verfolgbar, während gleichzeitig der zwischen den Exzitonen "durchscheinende" Golduntergrund zurückgedrängt wird.

Durch die scharf ausgeprägten Absorptionen bei dünnen Schichten lassen sich die Energielagen der höheren exzitonischen Anregungen bis zum n=5 Zustand sehr genau

ermitteln. Deutlich zeigt sich hierbei der Vorteil gegenüber einer Bestimmung der Energielagen aus den Reflexionsmaxima bei dicken Schichten, die nur eine zuverlässige Angabe bis zum $n=3$ Exziton erlaubt.

4.1.2 Edelgasdotiertes Ne

Einen Überblick über den Einfluß der Anregungszustände der Gastatome auf die Reflexionsspektren im Vergleich zum reinen Ne-Spektrum vermittelt Abb. 10. Dargestellt ist die Reflektivität einer mit 1 % Kr dotierten Ne-Schicht von 1800 Å Schichtdicke auf einer Au-Unterlage. Der Energiebereich von 10 bis 30 eV umfaßt die Anregungen der Kr-Gastatome und der 2p-Valenzbandelektronen von Ne. Im transparenten Spektralbereich A (siehe Abb. 8) mit den typischen Interferenzstrukturen treten jetzt zusätzlich scharfe Minima im Reflexionsverlauf auf. Sie entsprechen Absorptionen in den Kr-Gastatomen. Sie sind eindeutig von den Interferenzminima im reflektierten Licht unterscheidbar, da der Abstand der Interferenzstrukturen schichtdickenabhängig ist.

Der Anregungsbereich der Gastatome Ar, Kr und Xe in der festen Ne-Matrix ist in den folgenden Abb. 11 bis 13 gedehnt wiedergegeben. Die Anregungszustände der Gastatome sind mit ihren Energielagen markiert. Sie sind in zwei Serien aufteilbar, die sich der Spin-Bahn-Aufspaltung des Gastatoms zuordnen lassen. Die Größe (SB) dieser Aufspaltung entspricht der im freien Gasatom. Der Abstand der ersten beiden Anregungszustände beträgt: $SB(\text{Ar/Ne}) = 0,21 \text{ eV}$ (Gas: 0,20 eV), $SB(\text{Kr:Ne}) = 0,61 \text{ eV}$ (Gas: 0,61 eV), $SB(\text{Xe/Ne}) = 0,99 \text{ eV}$ (Gas: 1,14 eV). Die Werte für die Aufspaltung der entsprechenden Resonanzlinien im freien Gasatom sind der Moor'schen Tabelle³² entnommen. Von dieser Aufspaltung ausgehend sind auch die übrigen schwächer ausgeprägten Anregungen zuordbar.

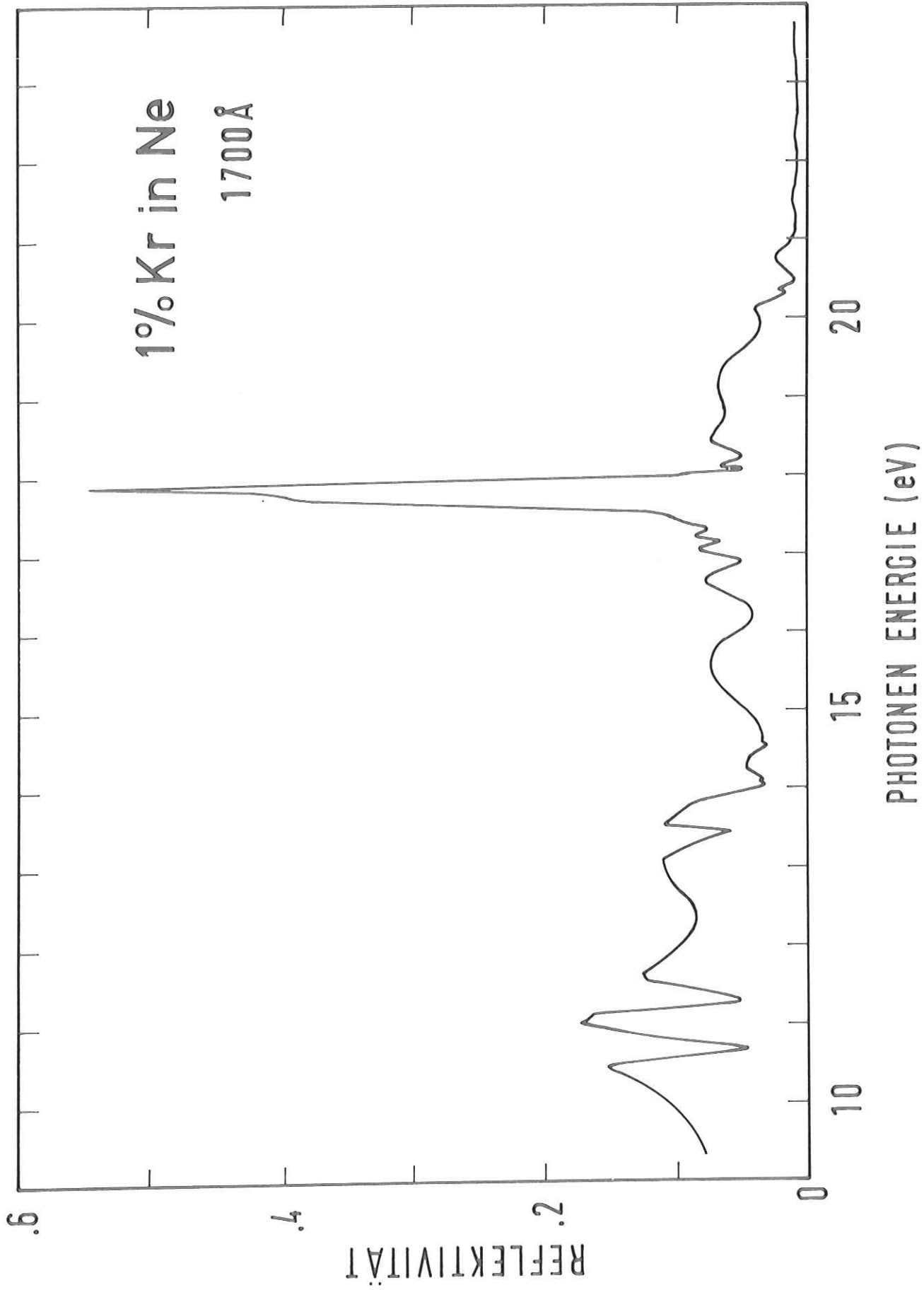


Abb. 10 Reflektivität einer mit 1 % Kr dotierten Ne-Schicht von 1700 Å Schichtdicke auf einer Goldunterlage

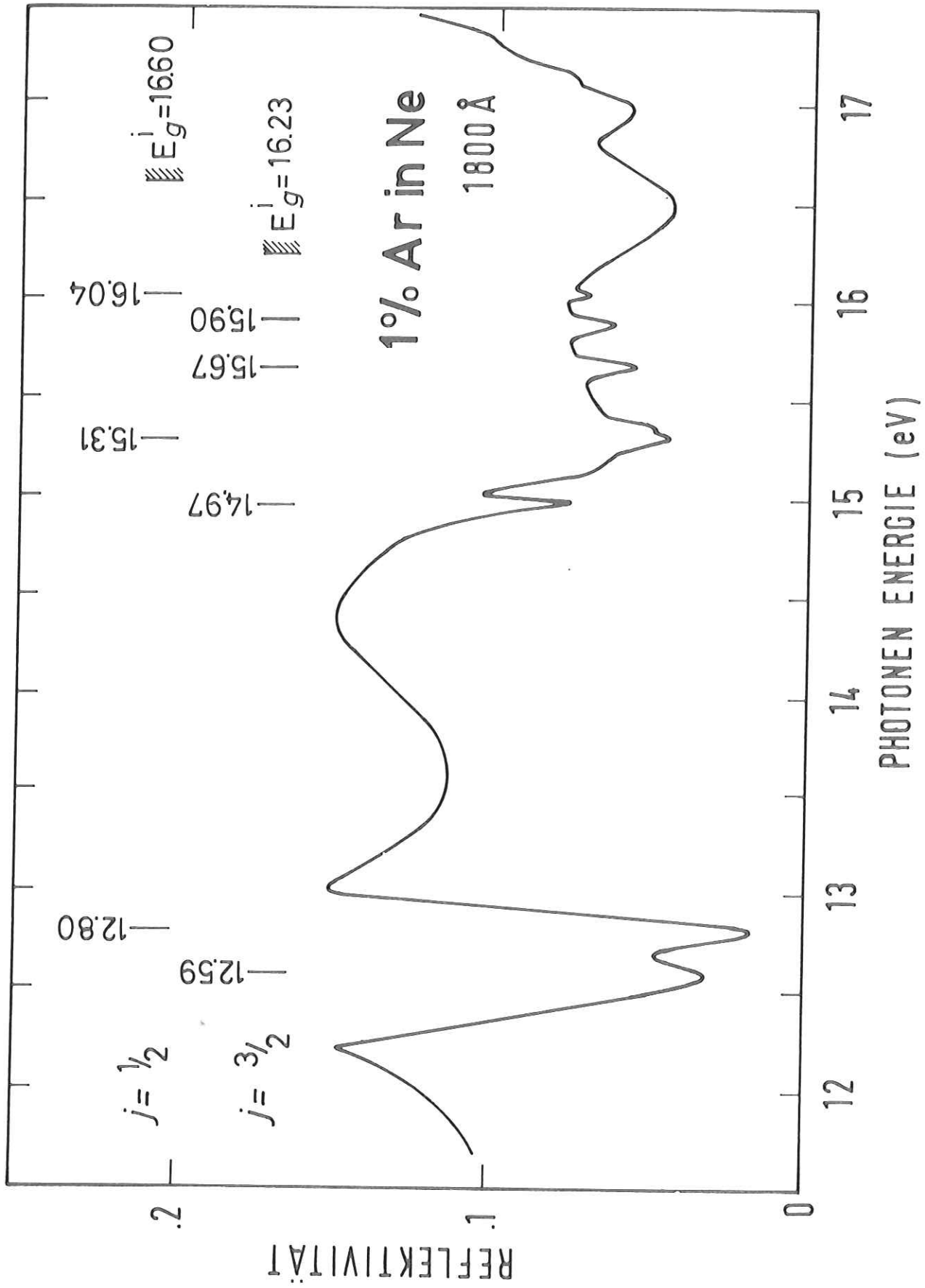


Abb. 11 Reflektivität von 1 % Ar in Ne ($d=1800 \text{ \AA}$) auf einer Au-Unterlage. Die Spin-Bahn aufgespaltenen Exzitonenenergien der Gastatome sind markiert.

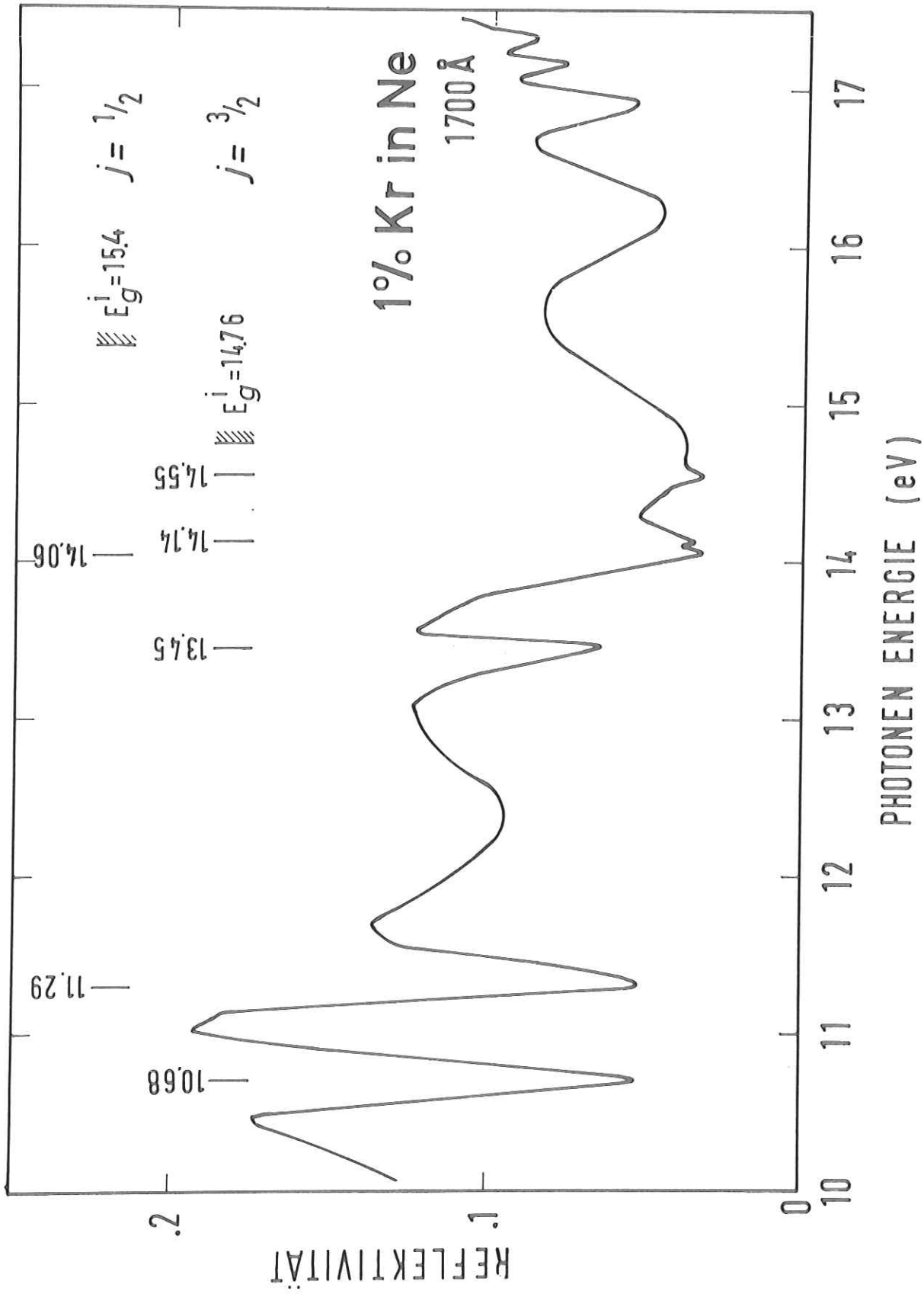


Abb. 12 Reflektivität von 1 % Kr in Ne ($d=1700 \text{ \AA}$) auf einer Au-Unterlage. Die Spin-Bahn aufgespaltenen Exzitonenserien der Gastatome sind markiert.

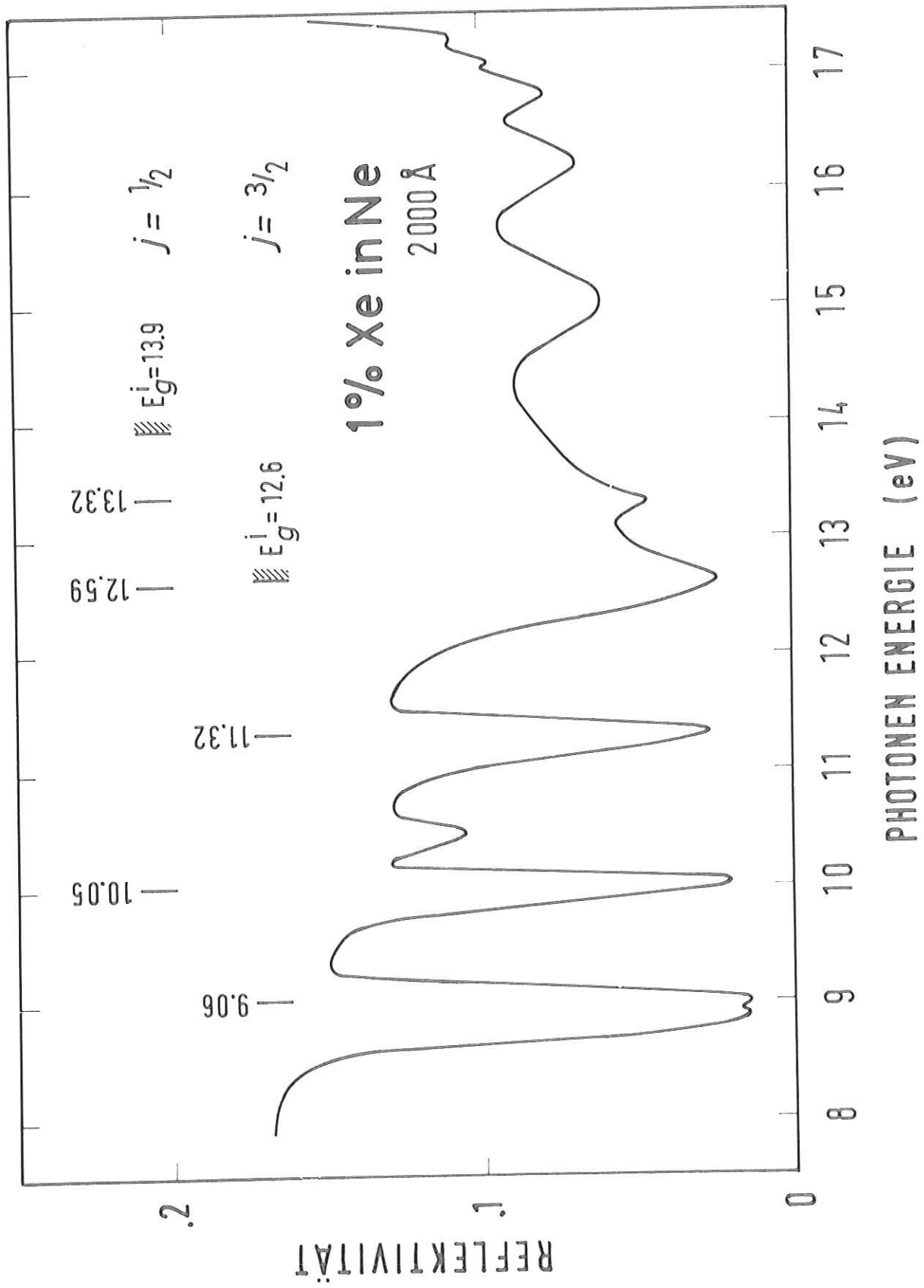


Abb. 13 Reflektivität von 1 % Xe in Ne ($d=2000 \text{ \AA}$) auf einer Au-Unterlage. Die Spin-Bahn aufgespaltenen Exzitonenserien der Gastatome sind markiert.

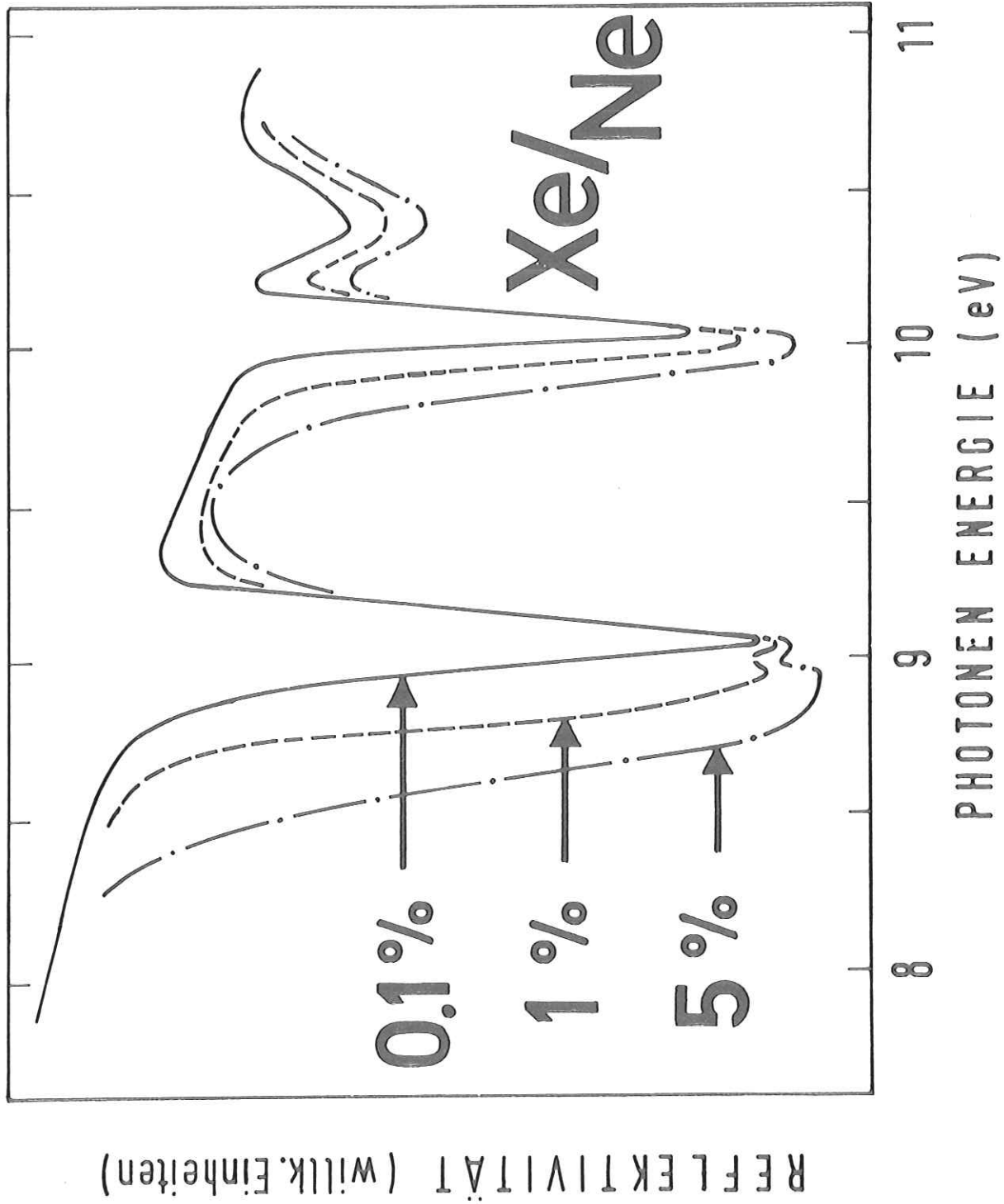


Abb. 14 Reflektivität von Xe in Ne auf einer Au-Unterlage für drei verschiedene Konzentrationen im Bereich des $n=1$ Gastatomzustandes. Die Schichtdicke beträgt jeweils 2000 Å. Die Kurven sind nicht aufeinander normiert.

Im Vergleich zur Linienbreite der freien Gasatome sind die Absorptionsbanden jedoch ziemlich breit. In Abb. 14 ist der Einfluß der Gastatomkonzentration auf die Linienprofile für drei verschiedene Dotierungen von Xe in Ne wiedergegeben. Mit zunehmender Konzentration zeigt sich eine stetige Verbreiterung des Absorptionsprofils auf der niederenergetischen Seite. In der $\Gamma(3/2) n=1$ Bande tritt sogar eine Aufspaltung in zwei Teilbänder auf. Dieses Ergebnis zeigt, daß auch schon bei den anderen Verunreinigungen von 1 % (Ar, Kr in Ne) eine Verbreiterung der Absorptions-Bande durch Molekülbildung der Gastatome wahrscheinlich ist.

4.2 Diskussion

4.2.1 Exzitonische Anregungen der 2p-Valenzbandelektronen von Ne

Der Einsatz der Übergänge in reinem festem Ne ist durch eine Reihe scharfer Banden zwischen 17 eV und 22 eV gekennzeichnet (Abb. 8 und 9). Diese Anregungen lassen sich als Wannier-Exzitonenserie deuten, die im Mittelpunkt der Brillouinzone (Γ -Punkt) gegen das Leitungsbandminimum konvergiert (siehe Abb. 1).

In Abb. 15 sind die beobachtbaren Anregungen E_n der Exzitonen (Tabelle 1) gegen $1/n^2$ aufgetragen. Die sehr gute lineare Abhängigkeit für die höheren Exzitonen ($n \geq 1$) zeigt, daß sie sich adäquat durch eine Rydbergformel (1.1) beschreiben lassen. Aus der Konvergenz dieser Serie ergibt sich somit eine zuverlässige Bestimmung der Seriengrenze $E_g = 21,69$ eV und der Bindungsenergie $B = 5,24$. Die aus den experimentellen Daten nach Gl. 1.1, 1.2 und 1.4 mit Hilfe der statischen DK $\epsilon_0 = 1,25^{11}$ errechneten Radien der Exzitonen sind in der Tabelle 1 mit angegeben.

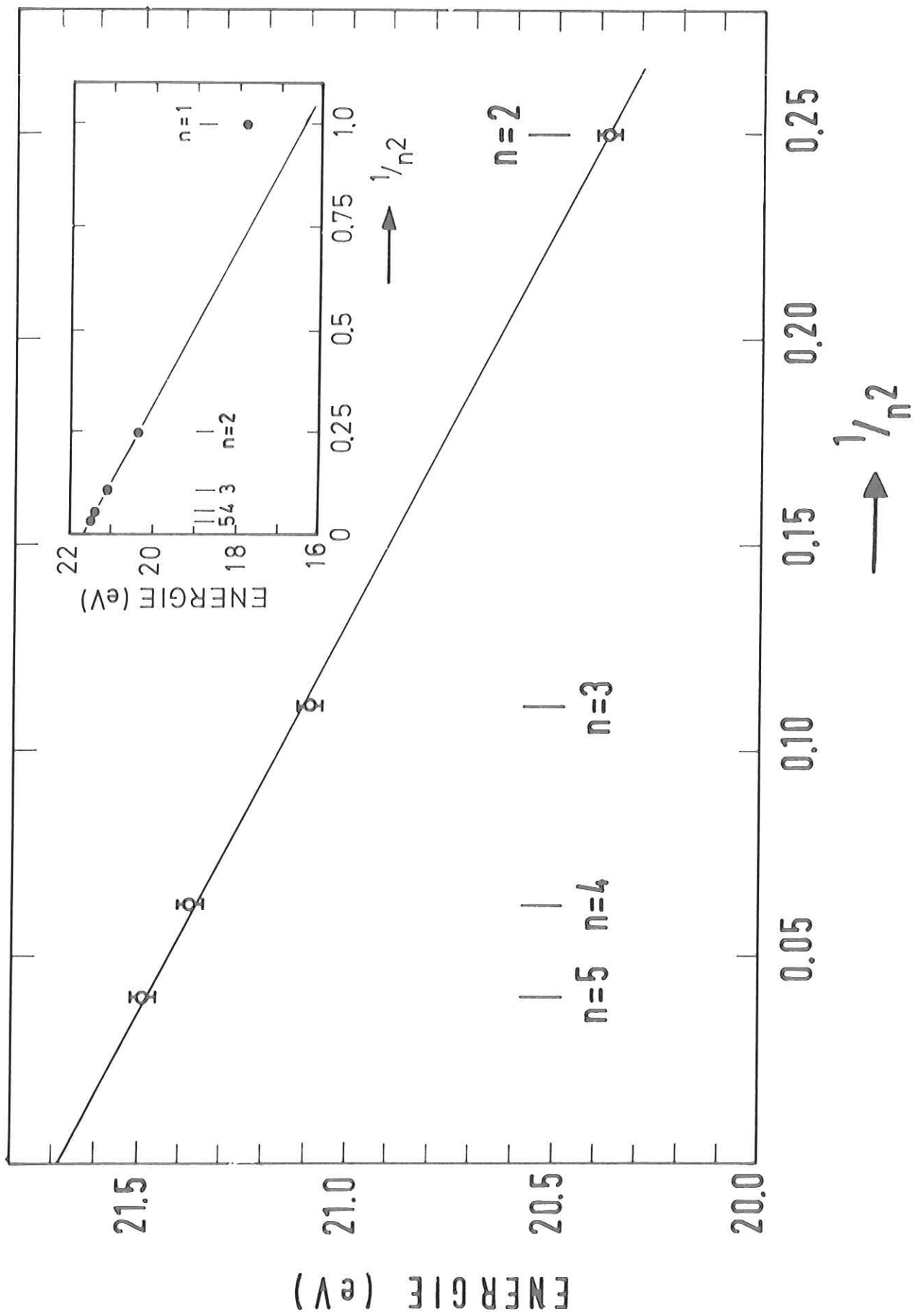


Abb. 15 Darstellung der Anregungsenergien der Ne-2p-Exzitonen in Abhängigkeit von $1/n^2$ entsprechend dem Wannier-Modell.

Tabelle 1: Energielagen und Radien der Ne-2p-Exzitonen und Energielagen der atomaren Übergänge $2p^6 \rightarrow 2p^5(^2P_{3/2})ns$ bzw. $2p^6 \rightarrow 2p^5(^2P_{1/2})ns$

2p-Exzitonen			2p \rightarrow ns Gaslinien (Ref. 30)	
			spin 3/2	spin 1/2
	E* (eV)	r (Å)		E (eV)
n=1	17,83 ^{a)}	1,28	3s	16,67
n=2	20,38	4,39	4s	19,69
n=3	21,09	11,53	5s	20,57
n=4	21,38	18,60	6s	20,94
n=5	21,50	28,83	7s	21,15
Seriengrenze 21,59				21,66

a) Maximum der Reflexionsbande; das Maximum der ϵ_2 -Kurve ist bei 17,59 eV

Der Vergleich mit der Gitterkonstanten von $4,46 \text{ \AA}^1$ zeigt, daß das n=1 Exziton mit einem Radius von $1,28 \text{ \AA}$ deutlich auf den Bereich innerhalb der ersten Elementarzelle beschränkt ist. Auch unter Berücksichtigung der Problematik in der Bestimmung des Exzitonradius mit einer statischen DK zeigt sich, daß das Wannier-Modell nicht mehr ohne weiteres für das n=1 Exziton gerechtfertigt ist und die von Hermanson und Phillips¹⁵ beschriebene Central Cell Correction notwendig wird. Die starke Blauverschiebung ($\sim 1 \text{ eV}$) des ersten Exzitons gegenüber dem erwarteten n=1 Wannier-Zustand weist darauf hin, daß der entscheidende Beitrag durch die Austauschwechselwirkung zwischen Elektron und Loch bedingt ist. Dies ist auch in Übereinstimmung mit der anschaulichen Vorstellung, daß bei einem Radius, der wesentlich kleiner als die Gitterkonstante ist, die elektrische Polarisation fortfällt und die optische DK $\epsilon=1$ wird. In diesem Fall ist aber das repulsive Potential des Rumpfes nicht mehr vernachlässigbar. Der Einfluß der Dispersion der DK ist also nur noch gering. Er würde zusammen mit der Korrektur für die effektive Masse bei

Berücksichtigung der wirklichen Bandstruktur eine spektrale Rotverschiebung des $n=1$ Wannier-Zustandes hervorrufen.

Die Tabelle 1 enthält außerdem die Energielagen der erlaubten Übergänge $2p^6 \rightarrow 2p^5(^2P_{1/2})ns$ bzw. $2p^6 \rightarrow 2p^5(^2P_{3/2})ns$ des Ne-Atoms. Durch die enge Korrelation zwischen den Anregungsenergien im gasförmigen und festen Ne lassen sich die Exzitonlinien eindeutig den Spin-Bahn aufgespaltenen Gaslinien zuordnen, wobei jedoch die Exzitonlinien im Vergleich zu den entsprechenden Gaslinien zu höheren Energien verschoben sind. Die Abweichung beträgt gegenüber der Gasserie ($^2P_{1/2}$) für das erste Exziton 0,98 eV, die Werte für die nächst höheren Anregungen betragen 0,60 eV, 0,43 eV, 0,34 eV und 0,25 eV. Die Blauverschiebung der Exzitonlinien nimmt also mit zunehmender Quantenzahl kontinuierlich ab, so daß die Seriengrenzen im Gas und im Festkörper nur noch geringfügig abweichen. Die Serie im festen Ne läßt sich hiernach auch als eine Folge von Frenkel-Exzitonen interpretieren, die nach Weber et al.³⁸ gegen die korrespondierenden atomaren Anregungen etwas zu höheren Energien verschoben sind.

Auf Grund der Spin-Bahn-Aufspaltung der Gaslinien erwartet man analog zu den übrigen Edelgasen auch im festen Ne zwei getrennte Exzitonenserien vom Spin-Bahn aufgespaltenen Valenzband ($j=3/2$ und $j=1/2$). In den veröffentlichten Daten³ konnte diese Aufspaltung bisher nicht beobachtet werden. Dies wurde damit begründet, daß die einzelnen Linien im Festkörper gegenüber den Gaslinien stark verbreitert sind und bei der zu erwartenden kleinen Aufspaltung trotz ausreichender Auflösung sich nicht mehr trennen lassen. Die Spin-Bahn-Aufspaltung für die erste Gaslinie beträgt 0,17 eV und 0,10 eV für die zweite Gaslinie (Tabelle 1). Bei einer Auflösung von 0,05 eV bei 18 eV sollte zumindestens in der Bande des $n=1$ Exzitons diese Aufspaltung beobachtbar sein. Unsere besseren Meßbedingungen erlauben eine Aufspaltung in der ersten Exzitonbande zu sehen.

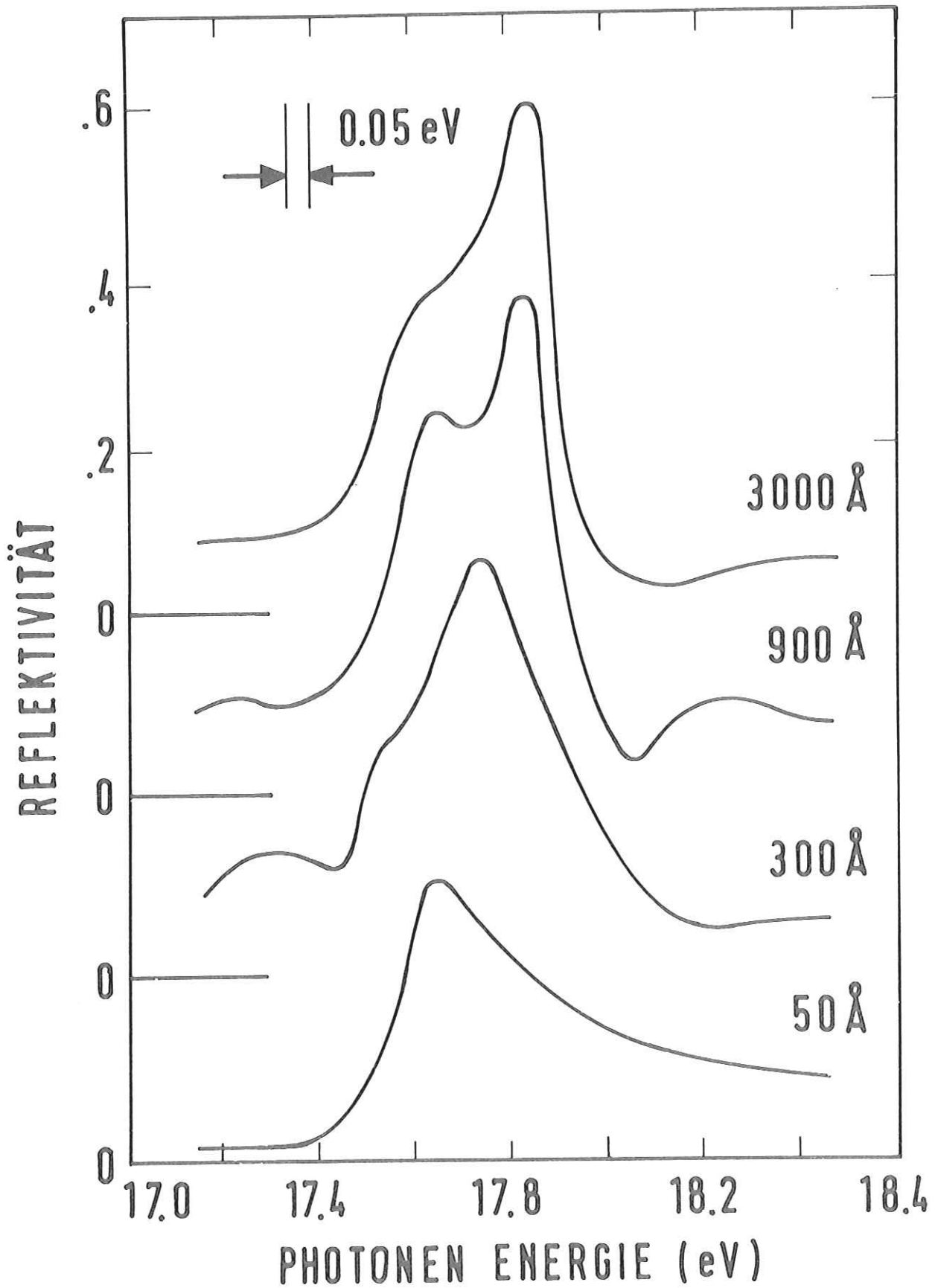


Abb. 16 Reflektivität von Ne auf einer Au-Unterlage für vier verschiedene Schichtdicken im Bereich des $n=1$ Exzitons.

Abbildung 16 zeigt für verschiedene Schichtdicken die Reflexionsbande des $n=1$ Exzitons. Zunächst verschiebt sich bei sehr dünnen Schichten das Maximum der Bande zu höheren Energien auf seine endgültige Lage von 17,83 eV bei Schichtdicken $d \gtrsim 500 \text{ \AA}$. Bei diesen Schichtdicken ist auch die maximale Reflektivität auf ca. 60 % angewachsen. In der Reflexionsbande zeigt sich jetzt allgemein bei einer Halbwertsbreite von 0,30 eV - 0,35 eV eine deutlich ausgeprägte Schulter auf der niederenergetischen Flanke. In einigen Spektren (z.B. $d = 900 \text{ \AA}$) ist eine echte Aufspaltung in zwei Teilbänder ($\Gamma(3/2)$:17,65 eV und $\Gamma(1/2)$:17,83 eV) beobachtbar. Es ist jedoch eine gewisse Vorsicht anzuwenden, diesen Effekt eindeutig auf die Spin-Bahn-Aufspaltung des Valenzbandes zurückzuführen, da ausgeprägte Nebenmaxima in den Exzitonstrukturen auch bei den übrigen Edelgasen auftreten können, die nicht mit dem einfachen Wannier-Bild vereinbar sind. So treten Doppelmaxima in festem Kr³⁵ auf und auch die zweite Linie ($\Gamma(1/2)$) im Ar-Spektrum²⁹ zeigt eine ausgeprägte Aufspaltung.

Aus der Bindungsenergie und der statischen DK ϵ_0 kann nach Gl. 1.2 die reduzierte Exzitonmasse bestimmt werden, die direkt mit den aus Bandberechnungen ermittelten Werten verglichen werden kann. In Tabelle 2 sind die aus den experimentellen Daten gewonnenen Werte für die reduzierte Exzitonmasse und die errechnete effektive Elektronenmasse im Leitungsbandboden gegenübergestellt. Für einen groben Vergleich dieser Werte braucht der Einfluß der Lochmasse nicht berücksichtigt zu werden. Durch das extrem flache Valenzband ist die effektive Masse des Loches so groß, daß dieser Beitrag zur effektiven reduzierten Exzitonmasse sehr klein ist ($\sim 5 \%$).

Tabelle 2: Experimentelle Werte für die reduzierte Exzitonenmasse (a,b) und aus Bandberechnungen ermittelte effektive Massen (c,d) der Elektronen im Leitungsbandboden

	a	b	c	d
μ/m_e	0,60	0,52	0,80	0,83

a) eigener Wert, b) Haensel et al. Ref. 34 c) Kunz und Mickish Ref. 36

d) Rößler Ref. 11

In Tabelle 3 sind die Anregungsenergien der Ne-2p-Exzitonen aus verschiedenen Meßmethoden und hieraus gewonnene Werte für die Seriengrenze und Bindungsenergie zusammengestellt. Zusätzlich sind die aus einer Kramers-Kronig-Analyse der optischen Daten errechneten Werte für die Maxima im ϵ_2 -Verlauf mit angegeben. Der Vergleich der Anregungsenergien in allen Messungen zeigt eine vernünftige Übereinstimmung. Die Abweichung der n=1 Reflexionsbande gegenüber der ersten Anregung in den Absorptionsmessungen ist physikalischer Natur. Das Absorptionsmaximum wird durch den ϵ_2 -Verlauf bestimmt, während die Breite der Reflexionsbande durch die beiden Nulldurchgänge des ϵ_1 -Verlaufs festgelegt ist (Abb. 42). Gegenüber den früheren Messungen zeigt sich, daß die modifizierte Absorptionsmessung in einer Reflexionsgeometrie bedeutend empfindlicher ist und die Bestimmung der Energielagen bis zum n=5 Exziton erlaubt.

Tabelle 3: Anregungsenergien der Ne-2p-Exzitonen aus verschiedenen Meßmethoden und hieraus abgeleitete Werte für Seriegrenze und Bindungsenergie

	Reflexion		Absorption		Elektronenenergie- verlust		Elektronen- ausbeute	ϵ_2
	a)	b)	b)	c)	d)	e)	a)	f)
n=1	17,83	17,80	17,4	17,48	17,74	17,75	17,58	17,59
n=2	20,38*	20,24	20,4	20,22	20,36	20,30	20,35	20,38
n=3	21,09*	20,87	21,1	20,90	21,02	20,98	21,12	21,09
n=4	21,38*	21,30	21,5			21,25	21,40	21,38
n=5	21,50*							
Serien- grenze	21,69	21,43	21,6	21,42	21,8	21,55	21,7	
Bindungs- energie	5,24	4,3	5	4,9	5	5,04	5,3	

a) eigene Werte b) Haensel et al. Ref. 34 c) Boursey et al. Ref. 37
d) Daniel und Krüger Ref. 38 e) Schmidt Ref. 39 f) ϵ_2 aus KKA (Kap. 7)

* modifizierte Absorptionsmessung in einer Reflexionsgeometrie

4.2.2 Modellrechnungen zur Reflektivität der Ne-Exzitonen

Für die weitere Auswertung der Reflexionsdaten wurden Modellrechnungen zur Reflektivität durchgeführt und an den experimentell bestimmten Reflexionsverlauf angepaßt. Hierzu wurde das von V. Saile⁴⁰ entwickelte Computerprogramm benutzt, das die optischen Eigenschaften von Modelloszillatoren berechnet. Zum Vergleich mit der experimentell beobachteten Reflexionsbande der Exzitonen wurde die Reflektivität einer Schicht mit zwei Oszillatoren (Spin-Bahn-Aufspaltung) auf einer Au-Unterlage errechnet. Die Grundlagen dieser Modellrechnungen sollen kurz dargestellt werden:

Die Reflektivität für ein Zwei-Schichtenproblem (Abb. 7) ergibt sich aus (siehe auch Gl. 1.10):

$$R(\omega) = \left| \frac{r_{12} + r_{23} \frac{i\beta}{1 + r_{12} r_{23}}}{1 + r_{12} r_{23} \frac{i\beta}{1 + r_{12} r_{23}}} \right|^2 \quad (4.1)$$

Die Fresnelschen Koeffizienten der Grenzschicht Vakuum-Ne (r_{12}) und Ne-Au (r_{23}) sind Funktionen der entsprechenden Dielektrizitätskonstanten:

$$\begin{aligned} r_{12} &= r_{12}(\tilde{\epsilon}(\text{Vakuum}), \tilde{\epsilon}(\text{Ne})) \\ r_{23} &= r_{23}(\tilde{\epsilon}(\text{Ne}), \tilde{\epsilon}(\text{Au})) \end{aligned} \quad (4.2)$$

und das komplexe Argument β der e-Funktion ist von den drei Dielektrizitätskonstanten sowie der Schichtdicke d abhängig:

$$\beta = \beta(\tilde{\epsilon}(\text{Vakuum}), \tilde{\epsilon}(\text{Ne}), \tilde{\epsilon}(\text{Au}), d) \quad (4.3)$$

Für die Dielektrizitätskonstante von Ne wird ein einfaches Oszillatormodell benutzt

$$\tilde{\epsilon}(\text{Ne}) = \epsilon_0 + \omega_p^2 \sum_{j=1}^2 \frac{f_j}{\omega^2 - \omega_{oj}^2 + i\Gamma_j \omega} \quad (4.4)$$

mit der Plasmafrequenz $\omega_p = \left(\frac{4\pi N e^2}{m}\right)^{1/2}$ und der statischen DK ϵ_0

In den Modellrechnungen sind die Resonanzfrequenzen der beiden Oszillatoren so gewählt, daß sie entsprechend der Spin-Bahn-Aufspaltung des Ne-2p-Niveaus in der Gasphase um 0,10 eV³² auseinanderliegen. Weiterhin wird wie im festen Ar²⁹ beobachtbar, ein intermediärer Kopplungsfall angenommen, bei dem beide Spin-Komponenten gleiche Oszillatorstärke besitzen. Durch Variation der Oszillatorstärke wurde die errechnete Reflektivität (normal incidence) an den experimentellen Reflexionsverlauf angepaßt. Die Ergebnisse solcher Modellrechnungen sind in Abb. 17 und 18 dargestellt. Abbildung 17 zeigt die berechneten Reflexionsspektren im Bereich des n=1 Exzitons für eine Schichtdicke von 5000 Å. Für die beiden Oszillatoren mit Resonanzfrequenzen bei 17,48 eV und 17,58 eV wurde jeweils eine Halbwertsbreite von 0,05 eV angenommen, entsprechend der Halbwertsbreite der korrespondierenden Übergänge in festem Argon²⁹. Der Vergleich mit Abb. 16 zeigt, daß eine Oszillatorstärke von $f_1=f_2=0,11$ eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefert, wie die absolute Reflektivität (~60 %),

der Differenz der beiden Maxima ($\approx 0,18$ eV) und der gesamten Breite der Reflexionsbande (≈ 30 eV). Das Ergebnis dieser Anpassung mit zwei Spin-Komponenten gleicher Oszillatorstärke zeigt, daß im festen Ne eine reine LS-Kopplung mit verschwindender spin ($3/2$)-Komponente wie in der Gasphase nicht realisiert ist. Eine reine JJ-Kopplung kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, da auch die Rechnung mit einem Oszillatorstärkenverhältnis von 2:1 noch geeignet ist, die experimentell beobachtete Aufspaltung in der Reflexionsbande zu beschreiben. Das wahre Verhältnis kann somit zwischen einem intermediären Kopplungsfall von 1:1 und der reinen JJ-Kopplung mit einem Oszillatorstärkenverhältnis von 2:1 liegen. Die Gesamtooszillatorstärke $f=f_1+f_2$ bleibt jedoch gleich.

Für die Modellrechnung der höheren Mitglieder ($n \geq 2$) der Exzitonenserie wurde die Oszillatorstärke so gewählt, daß mit zunehmender Schichtdicke bei $d \approx 1/\mu$ in der Absorptionsstruktur ein Reflexionspeak herausgebildet wird, wie dies experimentell beobachtbar ist (Abb. 9). Die Halbwertsbreite der Oszillatoren wurde aus der Breite der Absorptionsbande in den gemessenen reduzierten Reflexionsspektren (Abb. 9) bei Schichtdicken von $d \approx 80 \text{ \AA}$ abgeschätzt : 0,15 eV für die Komponenten des $n=2$ und 0,10 eV für die Komponenten des $n=3$ Exzitons. Das Ergebnis der Modellrechnung für den Bereich des $n=2$ Exzitons zeigt Abb. 18. Bei konstant gehaltener Resonanzfrequenz, Halbwertsbreite und Oszillatorstärke ist die Schichtdicke variiert. Im Reflexionsverlauf ist deutlich die Umkehrung des Minimums in ein Maximum mit zunehmender Schichtdicke erkennbar. Auch in der Modellrechnung wird die Reflexionsbande der beiden Oszillatoren analog zum experimentellen Ergebnis nicht mehr getrennt. Durch eine analoge Anpassung wurde auch die Oszillatorstärke für das $n=3$ Exziton abgeschätzt. Die ermittelten Oszillatorstärken $f=f_1+f_2$ sind in Tabelle 4 zusammengestellt und mit den Werten für die korrespondierenden Übergänge $2p \rightarrow ns$ in der Gasphase verglichen.

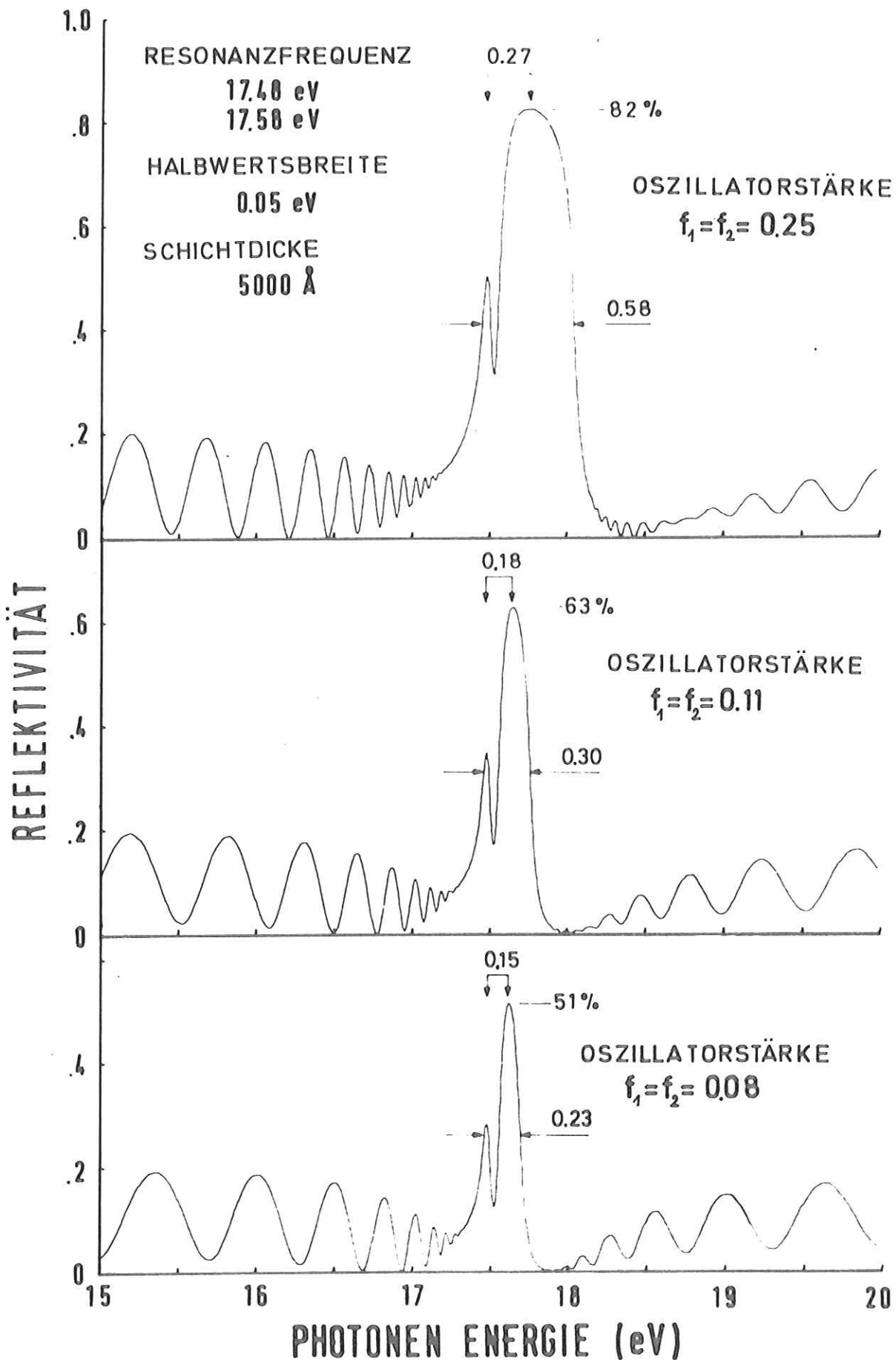


Abb. 17 Modellrechnung zur Reflektivität von Ne auf einer Au-Unterlage im Bereich des $n=1$ Exzitons für drei verschiedene Oszillatorstärken. Die verwendeten Parameter sind: Resonanzfrequenz $h\omega = 17,48$ und $17,58$ eV, Halbwertsbreite $0,05$ eV, Schichtdicke $d = 5000$ Å.

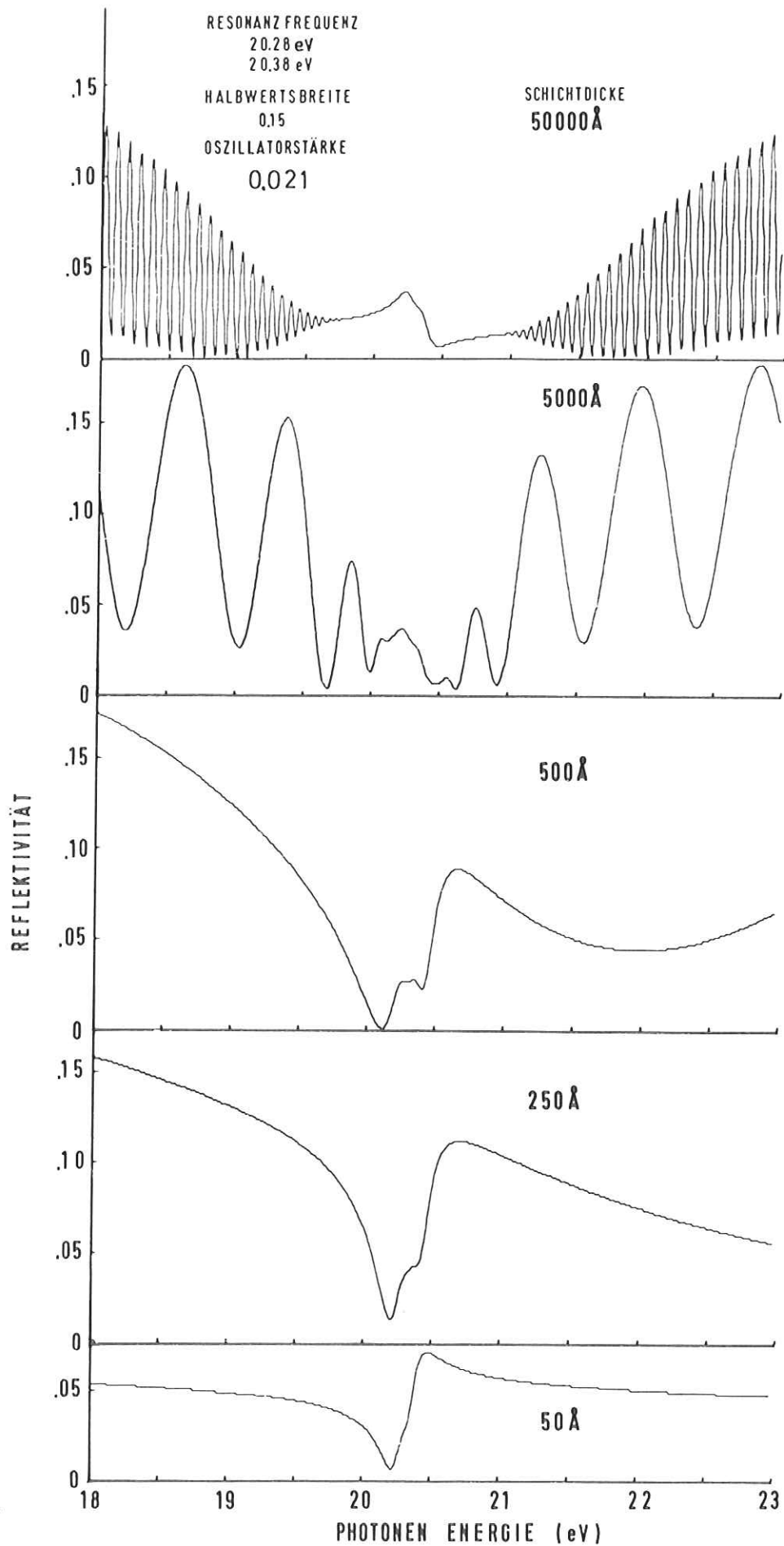


Abb. 18 Modellrechnung zur Reflektivität von Ne auf einer Au-Unterlage im Bereich des $n=2$ Exzitons für verschiedene Schichtdicken $d = 50 - 50000 \text{ \AA}$. Die verwendeten Parameter sind: Resonanzfrequenz $h\omega = 20,28$ und $20,38$ eV, Halbwertsbreite $0,15$ eV, Oszillatorstärke $f_1=f_2=0,021$.

Tabelle 4: Oszillatorstärke $f=f_1+f_2$ der Ne-2p-Exzitonen und der korrespondierenden Übergänge $2p \rightarrow ns$ im Gas

	Festkörper		Gas (Ref. 21)
n=1	0,22	3s	0,139
n=2	0,042	4s	0,022
n=3	0,016	5s	0,008

4.2.3 Exzitonische Anregungen von Ar, Kr und Xe als Gastatom in einer Ne-Matrix
 In den Spektren der dotierten Ne-Schichten (Abb. 11, 12, 13) läßt sich eine Folge von angeregten Zuständen der Gastatome beobachten, die sich als zwei ineinandergeschachtelte Exzitonenserien interpretieren lassen. Diese Serien sind jeweils um die Spin-Bahn-Aufspaltung der Gastatome gegeneinander verschoben. Es zeigt sich damit ein ähnliches Verhalten wie in den optischen Spektren der reinen festen Edelgase³ mit zwei Exzitonenserien von Spin-Bahn aufgespaltenem Valenzband.

Die gemessenen Anregungsenergien der Gastatome Ar, Kr und Xe sind in Tabelle 5 zusammengestellt und mit den Werten aus früheren Absorptionsmessungen von Baldini⁷ verglichen. Die getroffene Zuordnung zu Spin-Bahn aufgespaltene Serien ist ebenfalls mit angegeben. Durch den begrenzten Photonenenergiebereich, der in den Messungen von Baldini zur Verfügung stand, konnten bis auf die Xe $\Gamma(3/2)$ -Serie nur die n=1 Serienmitglieder beobachtet werden. Die Beobachtung von höheren Anregungszuständen der Xe-Gastatome in dieser Arbeit erlaubt die Identifizierung der ersten drei Linien, die nur in Ref. 7 beobachtet werden konnten. Die dort getroffene Zuordnung $n=1(\Gamma 3/2):9,08$ eV, $n=1(\Gamma 1/2):11,28$ eV und $n=2(\Gamma 3/2):10,04$ eV ist entsprechend der in Tabelle 5 angegebenen zu korrigieren.

Tabelle 5: Anregungsenergien E_n in eV für Exzitonen in reinem Ne und Ar, Kr und Xe-Gastatomzuständen in einer Ne-Matrix. Zum Vergleich sind in Klammern die Werte von Baldini⁷ mit angegeben.

	Ne	Ar in Ne		Kr in Ne		Xe in Ne	
		$\Gamma(3/2)$	$\Gamma(1/2)$	$\Gamma(3/2)$	$\Gamma(1/2)$	$\Gamma(3/2)$	$\Gamma(1/2)$
n=1	17,83 ^(a)	12,59 (12,5)	12,80 (12,7)	10,68 (10,62)	11,29 (11,22)	9,06 (9,08)	10,05 (10,04)
n=2	20,38	14,97	15,31	13,45	14,06	11,32 (11,28)	12,59
n=3	21,09	15,67	16,04	14,14	-	-	13,32
n=4	21,38	15,90	-	14,55	-	-	-
n=5	21,50	-	-	-	-	-	-
E_G	21,69	16,23	16,60	14,78	-	-	13,91

(a) Maximum der Reflexionsbande; das Maximum der ϵ_2 -Kurve ist bei 17,59 eV

Die Anregungsenergien E_n^i der Gastatome für die Serienglieder $n \geq 2$ sind in Abb. 19 gegen $1/n^2$ aufgetragen. Die sehr gute lineare Abhängigkeit zeigt, daß sie sich analog zu Gl. 1.1 durch eine Rydbergformel beschreiben lassen:

$$E_n^i = E_g^i - \frac{B^i}{n^2} \quad (4.5)$$

Aus der Konvergenz dieser Serien erhält man somit als Seriengrenze die Bandlücke E_g^i des Gastatoms (Tabelle 5), d.h. die energetische Lage des Gastatoms bezüglich des Leitungsbandbodens der Ne-Matrix. Mit Hilfe der Bandlücke E_g^i sind die Termwerte

$$T_n^i = E_g^i - E_n^i \quad (4.6)$$

der angeregten Gastatomzustände bestimmbar. In Tabelle 6 sind diese Werte mit den Termwerten T_n der Exzitonen in reinem Ne verglichen.

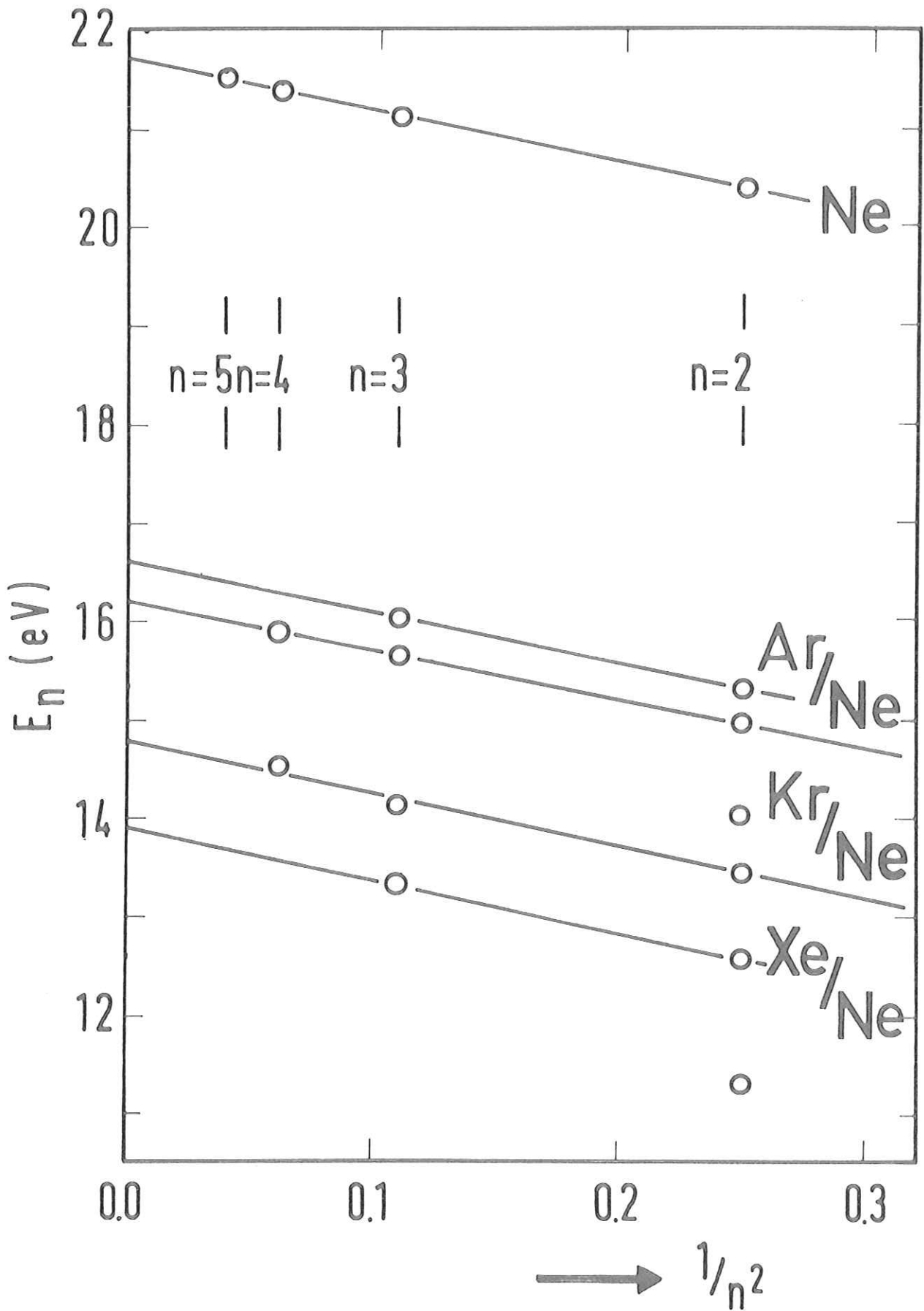


Abb. 19 Darstellung der Anregungsenergien ($n \geq 2$) der Exzitonen in reinem Ne und der Gastatomzustände von Ar, Kr und Xe in der Ne-Matrix gegen $1/n^2$ entsprechend dem Wannier-Modell.

Tabelle 6: Termwerte T_n , T_n^i in eV der Gastatomzustände und der Exzitonen in reinem Ne

	Ne	Ar/Ne		Kr/Ne	Xe/Ne
		$\Gamma(3/2)$	$\Gamma(1/2)$	$\Gamma(3/2)$	$\Gamma(1/2)$
n=1	4,20	3,64	3,80	4,10	3,85
n=2	1,31	1,26	1,29	1,33	1,31
n=3	0,60	0,56	0,56	0,64	0,58
n=4	0,31	0,33			

Die Termwerte T_n^i der Gastatomzustände sind innerhalb der Fehlergrenzen ($\pm 0,10$ eV) mit denen in reinem Ne identisch. Die Termwerte für das n=1 Exziton weichen bis zu 0,6 eV voneinander ab. Es zeigt sich also deutlich der Einfluß der individuellen Gastatome auf den ersten Anregungszustand, bei dem Elektron und Loch stark beim Atom lokalisiert sind. In den Abweichungen zeigt sich jedoch kein klarer Trend, der mit der Größe des Gastatoms korreliert. Aus der Übereinstimmung der T_n^i -Werte für $n \geq 2$ folgt, daß sich auch in den Fällen die Bandlücke E_g^i bestimmen läßt, in denen eine direkte Beobachtung von mehr als zwei Mitgliedern einer Serie nicht möglich war (Tabelle 7, 3. Spalte). Die aus der Differenz der entsprechenden Seriengrenzen bestimmte Spin-Bahn-Aufspaltung der Gastatome ($\Delta E_{SB}^i = E_g^i(1/2) - E_g^i(3/2)$) ist in Tabelle 7 angegeben. Die Größe dieser Spin-Bahn-Aufspaltung ist mit der im freien Atom (Ar:0,18 eV, Kr:0,67 eV, Xe:0,131 eV)³² vergleichbar. Einen Überblick über die Niveaulage der Spin-Bahn aufgespaltenen Gastatome innerhalb der Bandlücke zwischen Leitungs- und Valenzband der Ne-Matrix vermittelt das vereinfachte Energieschema in Abb. 27, in dem neben den exzitonischen Niveaus in reinem Ne auch die der Ar-Gastatome mit eingezeichnet sind.

Die lineare Abhängigkeit der höheren ($n \geq 2$) Serienmitglieder erlaubt die Bestimmung der Bindungsenergie B^i der Gastatomzustände in der Ne-Matrix, die nach Gl. 4.5 durch die Steigung der Geraden in dem funktionalen Auftrag E^i gegen $1/n^2$ (Abb. 19) fest-

gelegt ist. Wie schon aus den ermittelten Termwerten $T_n^i \geq 2$ ersichtlich, sind die ermittelten B^i -Werte (Tabelle 7) im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch mit der Bindungsenergie $B = 5.24$ eV der Ne-Exzitonen. Es zeigt sich somit zweifelsfrei, daß die Bindungsenergie und damit auch die reduzierte effektive Masse der Exzitonen der Gastatome wesentliche Eigenschaften der Ne-Matrix und nahezu unabhängig von der Art der Gastatome sind. Dieses Ergebnis bestätigt die grundlegende Annahme, daß die Anregungen von atomaren und molekularen Verunreinigungen in einer Wirtsmatrix keine Beziehung zu den Rydbergzuständen in der Gasphase bzw. in ihrer festen Phase zeigen. Die Gastatomzustände in festem Ne lassen sich adäquat durch das Wannier-Modell erfassen, bei dem der exzitonische Zustand entscheidend durch die Dielektrizitätskonstante ϵ des umgebenden Mediums der Matrix bestimmt wird.

Tabelle 7: Abgeleitete Parameter aus den Anregungsenergien der Exzitonen in reinem Ne und der Ar, Kr, Xe-Gastatomzustände in einer Ne-Matrix. E_g Bandlücke, B Bindungsenergie, ΔE_{SB}^i Spin-Bahn-Aufspaltung der Gastatomniveaus, ΔE_c Abweichung der ersten Anregungsenergie vom erwarteten $n=1$ Wannier-Zustand.

	Ne	Ar in Ne		Kr in Ne		Xe in Ne	
		$\Gamma(3/2)$	$\Gamma(1/2)$	$\Gamma(3/2)$	$\Gamma(1/2)$	$\Gamma(3/2)$	$\Gamma(1/2)$
E_g	21,69	16,23	16,60	14,78	-	-	13,91
$B (\pm 0, 3)$	5,24	5,27	5,18	5,32	-	-	5,28
$E_g = E_2 + \frac{B_{Ne}}{4}$	-	16,28	16,62	14,76	15,37	12,63	13,90
$\Delta E_{SB}^i = E_g(1/2) - E_g(3/2)$	-	0,34		0,61		1,27	
$\Delta E_c (\pm 0, 3)$	1,04	1,60	1,44	1,14	1,16	1,67	1,47

Die Bestätigung für die Interpretation der Gastatomzustände im Wannier-Bild erlaubt eine Abschätzung über den Einfluß der Lochmassen des Valenzbandes und der des Gastatomniveaus auf die Bindungsenergie B bzw. B^i . Innerhalb der effektiven Massennäherung wird die Bindungsenergie nach Gl. 1.2 nur durch die Dielektrizitätskonstante ϵ und der reduzierten effektiven Masse m^* bestimmt. Die reduzierte Masse m^* der Exzitonen ergibt sich nach Gl. 1,3 aus der effektiven Masse des Elektrons m_e und des Loches m_h im Mittelpunkt der Brillouinzone. Bei kleinen Konzentrationen kann die Störung des Gitters vernachlässigt werden und für Exzitonen mit einem Radius größer als der Atomabstand der nächsten Nachbarn ($n \geq 2$) kann für die Berechnung der Bindungsenergie B^i die Dielektrizitätskonstante $\epsilon_0 = 1,25^{11}$ von reinem Ne benutzt werden. Mit typischen Werten für $m_e = 0,8$ und $m_h \approx 10$ aus Bandstrukturberechnungen³⁶ ergibt sich für die Bindungsenergie der Ne-Exzitonen: $B \approx 6,5$ eV. Für die der Exzitonen der Gastatome folgt mit $m_h = \infty$: $B^i \approx 6,9$ eV. Der Einfluß der Lochmassen m_h auf die Bindungsenergie B bzw. B^i bedingt also nur eine sehr kleine Abweichung von etwa 5 %. Die Werte sind jedoch bedeutend größer als die experimentellen Werte für die Bindungsenergien $B \approx B^i \approx 5,3$ eV. Der Vergleich der effektiven Massen in Tabelle 2 zeigt, daß in den Bandberechnungen die Elektronenmassen im Γ -Punkt des Leitungsbandes zu groß ausfallen. Ausgehend von der experimentell ermittelten Exzitonenmasse $m^* = 0,60$ und unter Berücksichtigung des Verhältnisses von Elektron- und Lochmasse in der Bandberechnung ergibt sich mit $m_h \approx 10$ eine effektive Elektronenmasse von $m_e \approx 0,64$. Der sich hieraus ergebende Wert für die Bindungsenergie $B^i \approx 5,5$ eV ist mit den experimentell gewonnenen Werten aus den $n=2$, $n=3$, $n=4$ Anregungszuständen der $\Gamma(3/2)$ -Serie von Ar in Ne und Kr in Ne vergleichbar: $B(\text{Ar/Ne}) = 5,27$ eV und $B(\text{Kr/Ne}) = 5,32$ eV. Die experimentelle Sicherheit von 1 \AA ($\approx 0,03$ eV bei 20 eV) für die Anregungsenergien bedingt eine Unsicherheit von $\pm 0,3$ eV für die B^i -Werte. Die Abschätzung im Rahmen des Wannier-Modells für die Bindungsenergie der Gastatomzustände ($n \geq 2$) im festen Ne sind somit in ausge-

zeichneter Übereinstimmung mit dem Experiment. Wegen der großen Lochmasse im festen Ne konnte in diesen Messungen die Differenz in den Bindungsenergien der exzitonischen Anregungen vom Ne-Valenzband und vom Gastatomniveau nicht aufgelöst werden.

Die Bestimmung der Bindungsenergie aus den experimentellen Daten erfolgte jeweils nur unter Zugrundelegung der höheren Serienmitglieder ($n \geq 2$). Für den $n=1$ Anregungszustand ist das Wannier-Modell nicht mehr ohne weiteres anwendbar. Für die Gültigkeit der effektiven Massennäherung ist der Überlapp der Wellenfunktion des angeregten Elektrons mit dem Medium nicht mehr groß genug. Die notwendigen Korrekturen sind unter den Begriff Central Cell Correction zusammengefaßt (Kap. 2.2). Der Einfluß dieser Korrekturen drückt sich in der Verschiebung ΔE_c des ersten Anregungszustandes gegenüber dem erwarteten $n=1$ Wannier-Zustand aus. Gedanken, Raz und Jortner^{42,43} zeigten, daß sich die Verschiebung ΔE_c der niedrigsten Anregung eines Gastatoms in den verschiedenen Wirtssubstanzen als eine monoton zunehmende Funktion der Bindungsenergie darstellen läßt:

$$\Delta E_c = \alpha + \beta B^i \quad (4.7)$$

wobei die Konstanten α und β durch die Art des Gastatoms bestimmt sind. In Abb. 20 ist für verschiedene Matrizen (Kr, D₂, Ar, CF₂ und Ne) der Einfluß der Central Cell Correction (ΔE_c) auf den ersten Xe-Gastatomzustand dargestellt. Die gestrichelte Linie gibt die Darstellung aus Ref. 43 wieder. Unsere Werte $\Delta E_c(\Gamma 3/2) = 1,67$ eV und $\Delta E_c(\Gamma 1/2) = 1,47$ eV für Xe in Ne sind jedoch bedeutend niedriger als der Wert von 2,34 eV in Ref. 43. Dieser Wert beruht auf einer falschen Interpretation der begrenzt beobachtbaren Anregungen zu Spin-Bahn aufgespaltenen Seriengliedern, entsprechend der Zuordnung von Baldini⁷. Die lineare Beziehung (Gl. 4.7) ist bis zu Bindungsenergien von etwa 2 eV qualitativ im Einklang mit der theoretischen Abschätzung von Hermanson⁴⁴ (ausgezogene Kurve). In der Abb. 20 ist jedoch deutlich erkennbar, daß die lineare Beziehung für große Bindungsenergien beträchtlich gestört wird.

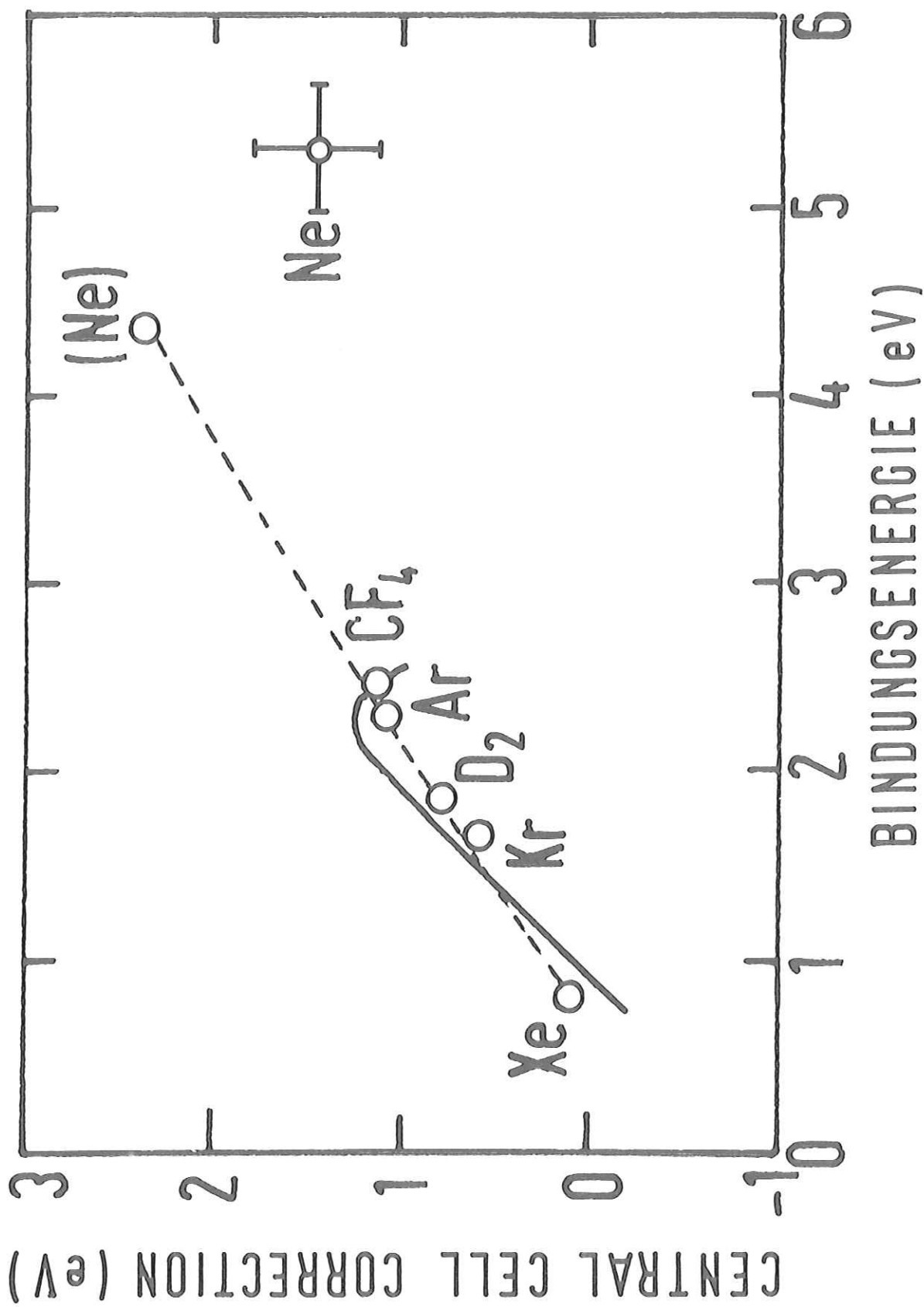


Abb. 20 Darstellung der Central Cell Correction ΔE für den $n=1$ Xe-Gastatomzustand in verschiedenen Matrizen in Abhängigkeit von der Bindungsenergie B^1 . Die gestrichelte Kurve ist der Ref. 43 entnommen, die ausgezogene Kurve gibt die theoretische Berechnung von Ref. 44 wieder. Der neue Wert für Xe in Ne aus dieser Arbeit ist mit seinen Fehlergrenzen angegeben.

5. Photoelektronenausbeute: Meßergebnisse und Diskussion

5.1 Meßergebnisse

Die dargestellten Meßergebnisse sind jeweils auf die spektrale Intensitätsverteilung des einfallenden Lichtes korrigiert.

Die vor Beginn jeder Messung bestimmte Ausbeute der Au-Probenunterlage lieferte ausreichend reproduzierbare Ergebnisse, so daß sich bei der Verwendung von Gold als Standard absolute Werte für die Photoelektronenausbeute abschätzen lassen. Als Grundlage für diese Abschätzung wurde die annähernd konstante Goldausbeute im Photonenenergiebereich von 15 eV bis 25 eV gewählt. Für diesen Bereich liegt eine detaillierte Absolut-Messung (bei $\lambda = 584 \text{ \AA}$) an aufgedampften Goldschichten ($d \approx 1000 \text{ \AA}$) von R.P. Madden⁴⁵ vor. Je nach Verschmutzung der Oberfläche durch atmosphärische Gase variiert die Ausbeute zwischen 0,05 bis 0,08 Elektronen pro einfallendes Photon. Durch eine Temperaturbehandlung bis auf 180° C (bei 10^{-6} Torr) läßt sich die Ausbeute einer verunreinigten Schicht wieder auf 5 % bis 6 % reduzieren. Da der Wert von 180° C der Ausheiztemperatur unserer Probenkammer entspricht, bei jedoch bedeutend besseren Vakuumbedingungen ($\sim 10^{-10}$ Torr) wurde als Goldstandard eine Ausbeute von 5 % gewählt. Die Absolutgenauigkeit des Goldstandards ist auf ± 20 % begrenzt. Dieser relative Fehler überträgt sich somit auch auf die angegebenen Werte für die absolute Ausbeute der Edelgase.

5.1.1 Reines Ne

Abbildung 21 zeigt die Photoelektronenausbeute von reinem Ne im Photonenenergiebereich von 15 eV bis 30 eV für verschiedene Schichtdicken $d = 40 - 4300 \text{ \AA}$. Die Photoelektronenausbeute der Au-Unterlage ist ebenfalls wiedergegeben. Die markanteste Struktur in den Spektren ($d \geq 750 \text{ \AA}$) ist der steile Anstieg der Photoemission bei $h\nu \approx 21,5 \text{ eV}$, der den Einsatz der Interbandübergänge kennzeichnet. Oberhalb dieses Einsatzes steigt die Photoausbeute bis auf ca. 0,5 Elektronen pro einfallendes Photon an.

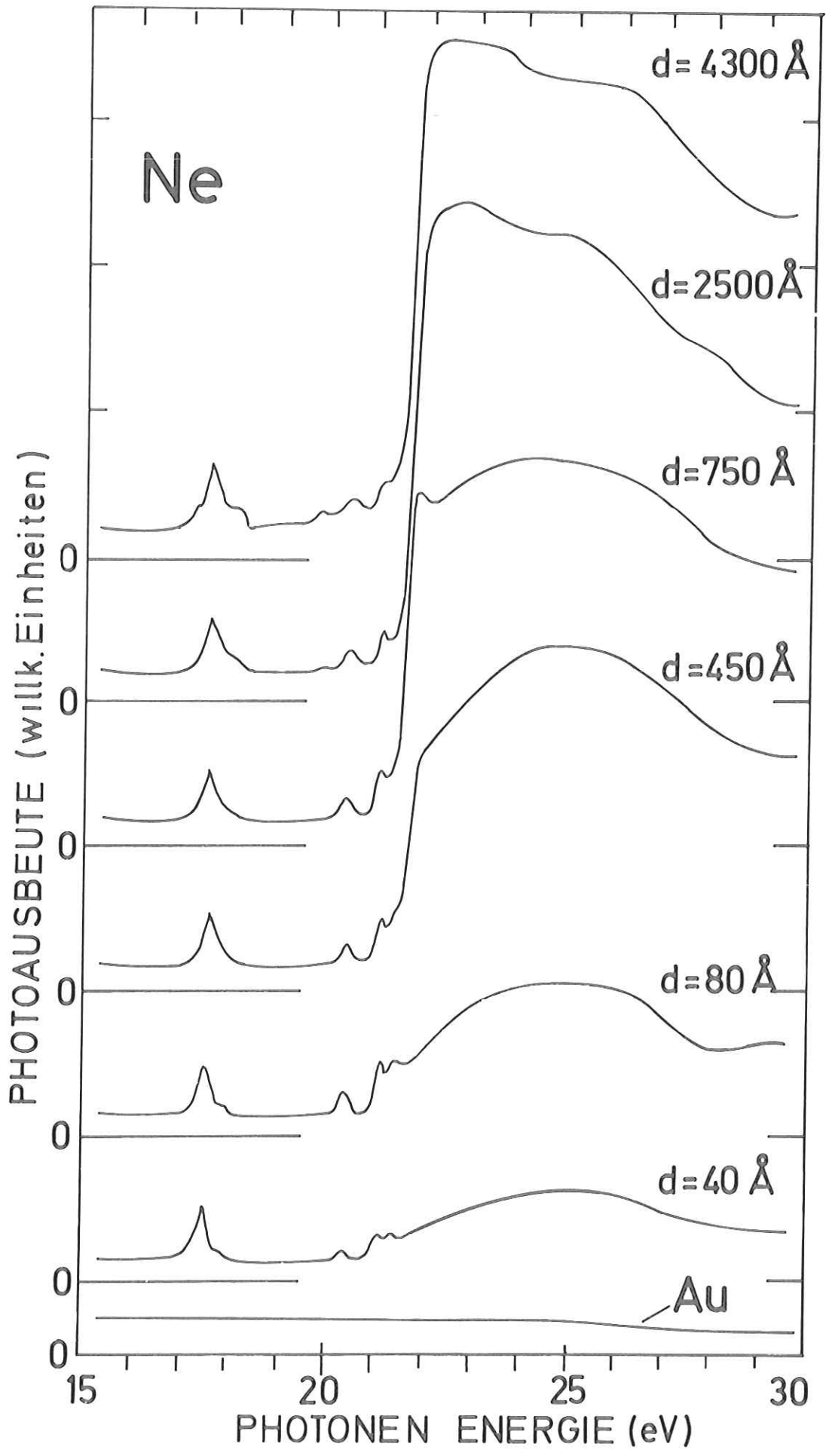


Abb. 21 Schichtdickenabhängigkeit der Photoelektronenausbeute von Ne auf einer Au-Unterlage. Die Spektren sind nicht auf den Hot-Electron-Beitrag vom Au und auf die simultan gemessene Reflektivität korrigiert. Die Photoausbeute der Au-Unterlage ist ebenfalls mit dargestellt.

Bemerkenswert sind die vor dem Einsatz der direkten Übergänge vom Valenzband in das Leitungsband auftretenden Strukturen. Da angeregte Zustände unterhalb des Leitungsbandes nicht direkt zur Photoemission beitragen können, weisen diese Strukturen auf Sekundärprozesse hin, durch die Elektronen in Zustände oberhalb des Vakuumniveaus angeregt werden. Diese Ausbeutestrukturen lassen sich mit den Exzitonenergien korrelieren. Das Maximum der ersten Struktur bei 17,58 eV entspricht dem Absorptionsmaximum des $n=1$ Exzitons, während die schwächer ausgebildeten Strukturen im Bereich von 20 eV bis 21,5 eV in ihrer energetischen Lage (Tabelle 3) mit den höheren Exzitonenzuständen ($n=2$, $n=3$ und $n=4$) zusammenfallen. Die geringe Ausbeute im Exzitonbereich (17 eV bis 21,5 eV) bleibt mit zunehmender Schichtdicke im Gegensatz zu dem Bereich der Interbandübergänge konstant. Im Energiebereich von 15 eV bis 17 eV bzw. zwischen den Exzitonem, in dem Ne optisch transparent ist, stammt der Beitrag zur Photoemission von Elektronen der Au-Unterlage, die die Edelgasdeckschicht durchwandern. Dieser Beitrag entspricht der Ausbeute vom Gold ($\sim 5\%$).

5.1.2 Edelgasdotiertes Ne

In den folgenden Abb. 22 bis 24 ist die Photoelektronenausbeute der Edelgasmischungen von Ar, Kr und Xe (Konzentration jeweils 1 %) in festem Ne im Energiebereich von 10 eV bis 30 eV für verschiedene Schichtdicken $d = 50 - 4000 \text{ \AA}$ wiedergegeben. In den Spektren ist ein konstanter Beitrag vom Au-Untergrund zur totalen Ausbeute abgezogen. Gegenüber den reinen Ne-Spektren (Abb. 21) zeigt sich mit zunehmender Schichtdicke in den dotierten Spektren vor dem Einsatz ($\hbar\omega \approx 21,5 \text{ eV}$) der Interbandübergänge eine starke Erhöhung der Ausbeute mit ausgeprägten Strukturen. Hierzu tragen zwei unterschiedliche Prozesse bei:

- I. In den optisch transparenten Bereich von Ne vor dem $n=1$ Exziton (17,5 eV) bzw. zwischen den Exzitonem rührt die Ausbeute von einer direkten Ionisierung der Gastatome durch Photonen her. Die Ionisationseinsätze der Gastatome

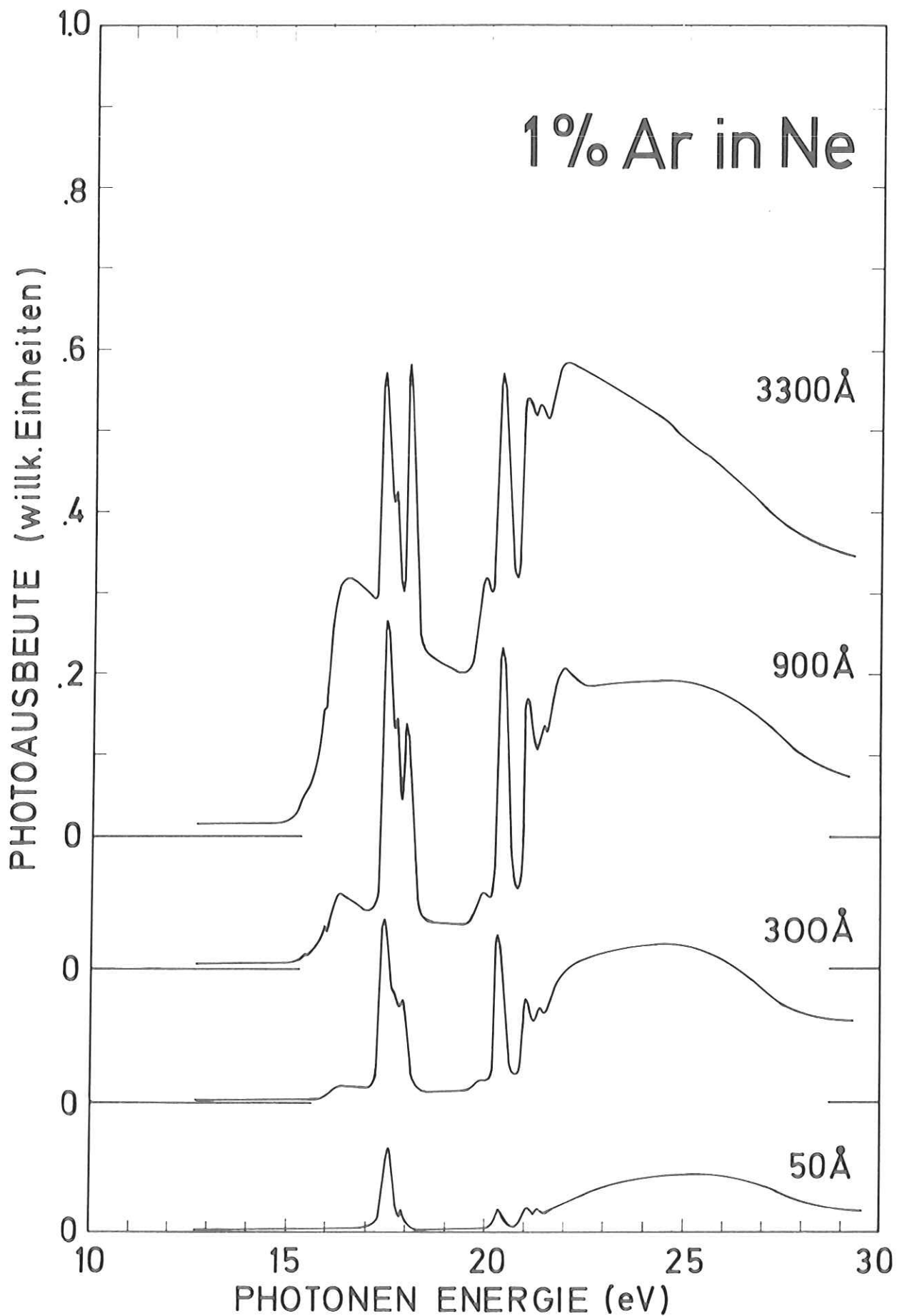


Abb. 22 Schichtdickenabhängigkeit der Photoelektronenausbeute von 1 % Ar in Ne. Die Spektren sind nicht auf die simultan gemessene Reflektivität korrigiert. Ein konstanter Beitrag von der Au-Unterlage zur totalen Ausbeute ist abgezogen.

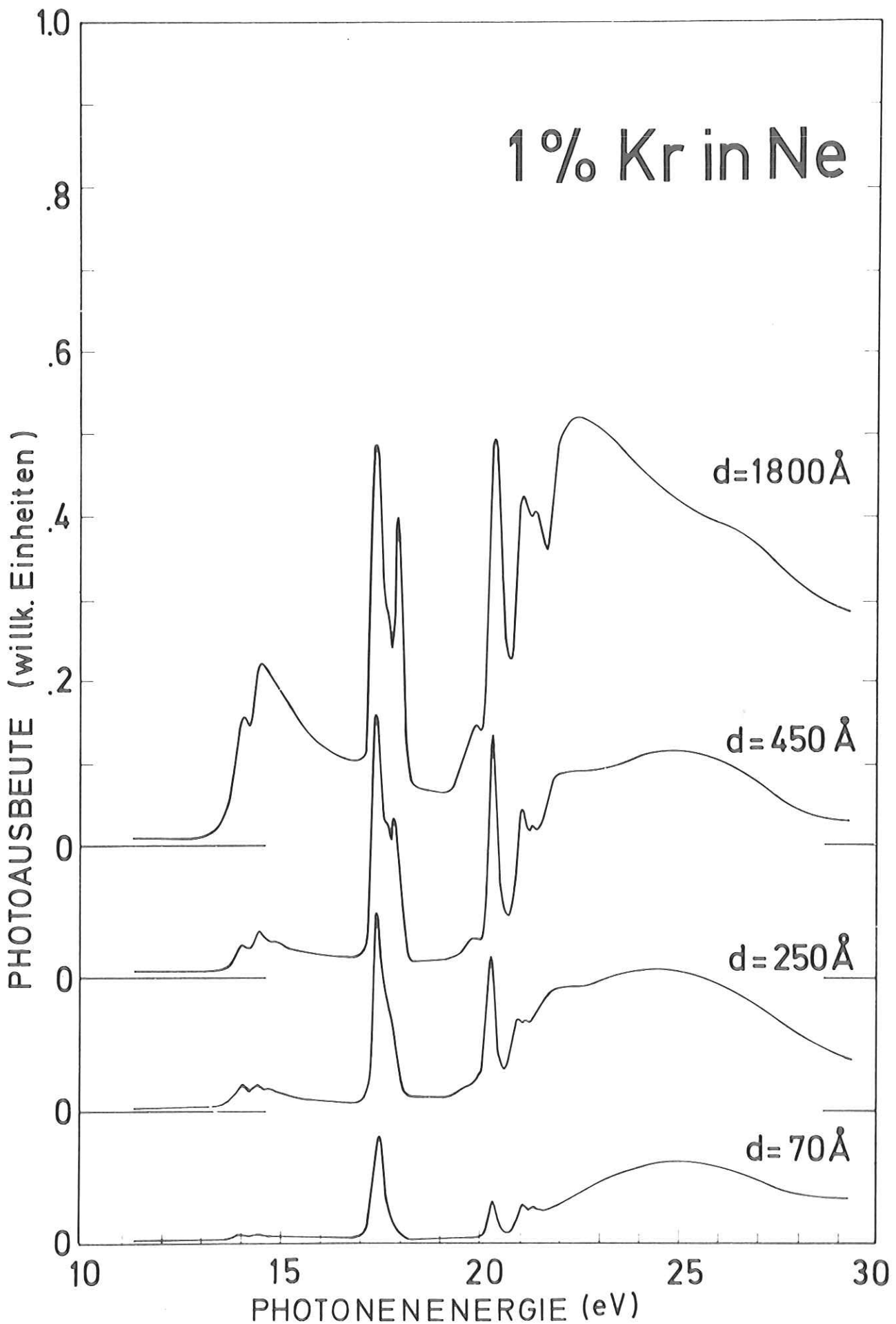


Abb. 23 Schichtdickenabhängigkeit der Photoelektronenausbeute von 1 % Kr in Ne. Die Spektren sind nicht auf die simultan gemessene Reflektivität korrigiert. Ein konstanter Beitrag von der Au-Unterlage zur totalen Ausbeute ist abgezogen.

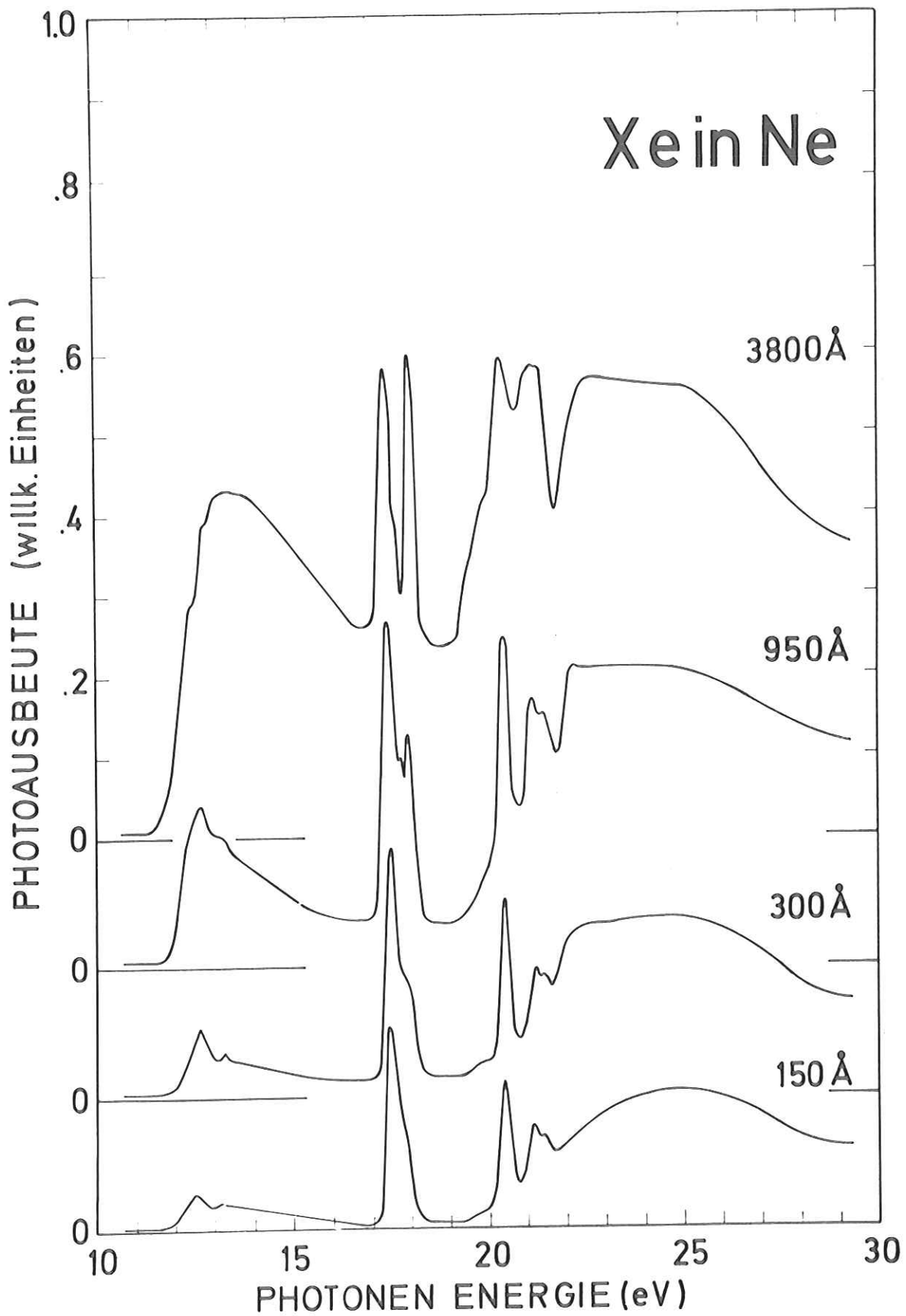


Abb. 24 Schichtdickenabhängigkeit der Photoelektronenausbeute von 1 % Xe in Ne. Die Spektren sind nicht auf die simultan gemessene Reflektivität korrigiert. Ein konstanter Beitrag von der Au-Unterlage zur totalen Ausbeute ist abgezogen.

kennzeichnen jeweils den Beginn der Photoausbeute in den Spektren: (Ar/Ne: ~ 15 eV, Kr/Ne: ~ 13 eV, Xe/Ne: ~ 11 eV). Bei einer Erhöhung der Schichtdicke steigt dieser Beitrag monoton durch die absolut zunehmende Zahl der Gastatome in der Ne-Matrix an. Diesen Ionisationseinsätzen sind zusätzliche Strukturen überlagert, die mit bestimmten exzitonischen Anregungen der Gastatome zusammenfallen (z.B. Ar/Ne: $15,35 \text{ eV} \hat{=} n=2 \Gamma(1/2)$, Kr/Ne: $14,04 \hat{=} n=2 \Gamma(1/2)$, Xe/Ne: $12,62 \hat{=} n=2 \Gamma(1/2)$).

II. Die starken Ausbeutespektren im Bereich von 17 eV bis 21,5 eV lassen sich analog den entsprechenden Strukturen in reinem Ne (Abb. 21) mit den Exzitonenergien korrelieren. Gegenüber dem konstant bleibenden Beitrag in reinem Ne steigt die Ausbeute mit zunehmender Schichtdicke um eine Größenordnung bis auf Werte von ca. 0,5 Elektronen pro einfallendes Photon an. Dieses Verhalten kennzeichnet einen sehr effektiven Sekundärprozeß, bei dem die Wirtsexzitonen ihre Anregungsenergie auf die Gastatome übertragen. Während in der Ausbeutestruktur der höheren Exzitonen ($n=2$, $n=3$ und $n=4$) bei allen Schichtdicken ein Maximum beobachtbar bleibt, zeigt sich für das $n=1$ Exziton eine starke Änderung in der Linienform mit zunehmender Schichtdicke: eine Aufspaltung und Verbreiterung der Struktur bei steigender Ausbeute. Diese Aufspaltung ist im wesentlichen durch das scharf ausgeprägte Minimum bei 17,8 eV charakterisiert. Die Ursache ist die hohe Reflektivität (~ 60 %) des $n=1$ Exzitons, wodurch die Ausbeute beträchtlich reduziert wird.

5.2 Einfluß der Reflexionskorrektur auf die Meßspektren

Durch die Reflektivität $R(\hbar\omega)$ wird das in die Probe eindringende Licht entsprechend dem Faktor $(1-R(\hbar\omega))$ reduziert (siehe Gl. 1.15). Um qualitative Werte für die Photoausbeute der Proben zu erhalten (Ausbeute der emittierten

Elektronen pro eindringende Photonen) ist durch Division mit $(1-R(\hbar\omega))$ die Ausbeute auf das eindringende Licht zu normieren. Weiterhin ist der Photoemissionsbeitrag vom Goldsubstrat zu eliminieren. Durch die in der Probe nicht absorbierten Photonen werden Goldelektronen ("hot electrons") angeregt, die nach Durchwandern der Edelgasdeckschicht ins Vakuum austreten können. Die Meßspektren Y_m wurden somit bezüglich der simultan gemessenen Reflexionsspektren R korrigiert und von dem "hot electron" Beitrag des Goldsubstrats separiert:

$$Y = \frac{Y_m}{1-R} - Y_{Au} \quad (5.1)$$

Für Y_{Au} wurde die gemessene Goldausbeute Y_{Au}^0 unter Berücksichtigung der simultan gemessenen Reflektivität benutzt, jedoch unter Vernachlässigung der Absorption innerhalb der Probe. Bei der geringen Goldausbeute von ca. 5 % hat die Absorption in der Probe ($Y_{Au}^0 \exp(-d(\mu + \frac{1}{L}))$) keinen Einfluß auf die wesentlichen Ausbeutestrukturen.

In Abb. 25 ist die nach Gl. 5.1 korrigierte Ausbeute von reinem Ne wiedergegeben. Im Vergleich mit den unkorrigierten Spektren in Abb. 21 zeigt sich, abgesehen von der Eliminierung des Beitrags der Goldunterlage im transparenten Bereich, nur eine Veränderung in der Ausbeutestruktur des $n=1$ Exzitons. Nur sehr hohe und markante Reflexionsstrukturen, wie die Bande des $n=1$ Ne-Exzitons ($R \sim 60\%$) wirken sich auf die Linienform der gemessenen Ausbeutespektren aus. Für den mehr oder minder strukturierten Bereich mit Reflektivitäten unter 15 % kann der Einfluß der Reflexionskorrektur vernachlässigt werden. Der Einfluß der Korrektur (Gl. 5.1) auf die gemessene Ausbeutestruktur des $n=1$ Ne-Exzitons in den dotierten Ne-Spektren ist im einzelnen für verschiedene Schichtdicken ($d = 70 - 1800 \text{ \AA}$) am Beispiel von Kr/Ne in Abb. 26 dargestellt. Dabei sind aufgetragen die gemessene Photoausbeute nach Subtraktion eines konstanten Beitrages vom Golduntergrund (gestrichelte Linie), die nach Korrektur gewonnene

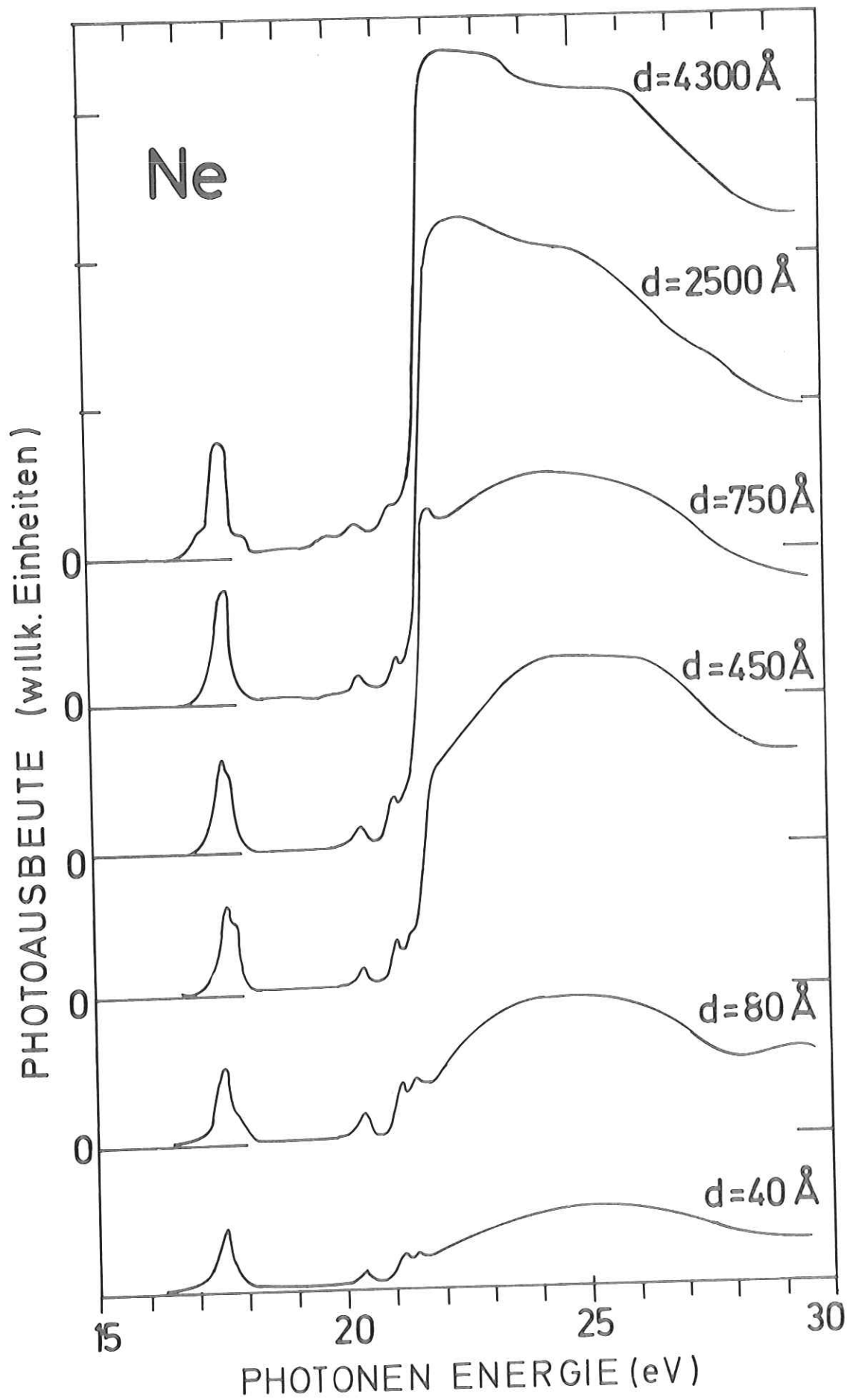


Abb. 25 Schichtdickenabhängigkeit der Photoelektronenausbeute von reinem Ne. Die Spektren sind auf den Hot-Electron-Beitrag von der Au-Unterlage und auf die simultan gemessene Reflektivität korrigiert.

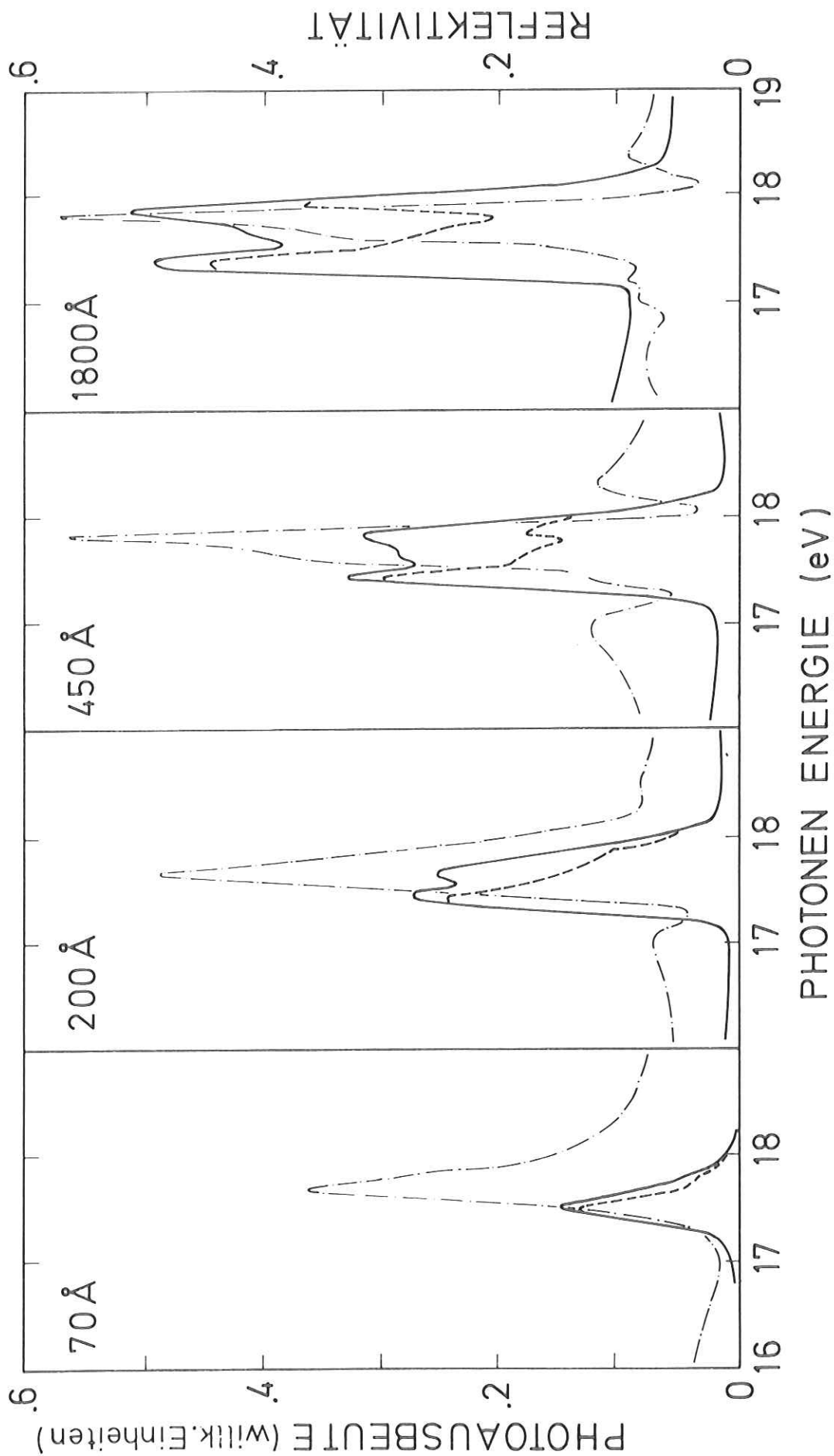


Abb. 26 Einfluß der Korrektur nach Gl. 5.1 auf die gemessene Ausbeutestruktur des $n=1$ Ne-Exzitons am Beispiel von 1 % Kr in Ne. Die gemessene Photoausbeute (nach Subtraktion eines konstanten Beitrages vom Au-Untergrund) ist gestrichelt, die simultan gemessene Reflektivität ist strichpunktiert und die nach Korrektur gewonnene Ausbeute ist durch die durchgezogene Kurve dargestellt.

Ausbeute pro absorbiertes Photon (durchgezogene Linie) und die simultan gemessene Reflektivität (strichpunktierte Linie). Da auch die Reflektivität in ihrer Struktur und Größe ein schichtdickenabhängiges Verhalten zeigt, wirkt sich die Reflexionskorrektur bei extrem dünnen Schichten ($\lesssim 100 \text{ \AA}$) nicht wesentlich aus. Ab 500 \AA wird die Reflexionsbande extrem schmal ($\sim 0,3 \text{ eV}$) mit einer sehr steilen Flanke auf der hochenergetischen Seite. Dem entsprechend ist auch die hierdurch hervorgerufene Linienform in der um $0,8 \text{ eV}$ breit werdenden Ausbeutestruktur sehr scharf ausgeprägt. Die hierbei durch die Form der Reflexionsbande sehr empfindlich wirkende Korrektur bewirkt, daß ein Minimum in der Ausbeutestruktur mit annähernd symmetrischer Linienform bei $17,5 \text{ eV}$ ausgebildet wird. Es ist bemerkenswert, daß die Aufspaltung der Ausbeutestruktur des $n=1$ Exzitons bei der Korrektur nicht verschwindet.

Die auf die Reflektivität und der Photoemission vom Goldsubstrat nach Gl. 5.1 korrigierten Ausbeutespektren für die Dotierungen von 1 % Ar, Kr und Xe in festem Ne sind in Abb. 35 bis 37 wiedergegeben. Es läßt sich jeweils ein identisches schichtdickenabhängiges Verhalten beobachten, dessen charakteristische Merkmale kurz zusammengefaßt werden sollen:

1. Bei Schichtdicken von $d > 100 \text{ \AA}$ zeigt sich ein Minimum bei $17,5 \text{ eV}$, das mit dem Absorptionsmaxima des $n=1$ Ne-Exzitons korreliert ist.
2. Bei dünnen Schichten $d < 100 \text{ \AA}$ ist das Minimum bei $17,5 \text{ eV}$ durch ein Maximum ersetzt.
3. Bei allen Schichtdicken zeigen sich Maxima bei den Anregungsenergien der höheren Exzitonen $n=2$, $n=3$ und $n=4$ ($20,3 \text{ eV}$, $21,1 \text{ eV}$ und $21,4 \text{ eV}$).

5.3 Diskussion

5.3.1 Einleitung

Die Ausbeutespektren kann man mit steigender Photonenenergie in vier Bereiche unterteilen, die den verschiedenen zur Ausbeute beitragenden Photoemissionsprozessen entsprechen:^{6,19}

- I. Optisch transparenter Bereich: Elektronenbeitrag vom Goldsubstrat ("hot electrons")
- II. Direkter Ionisierungsbereich der Gastatome: Einsatz dieses Beitrags, wenn die Anregungsenergie ausreicht, Elektronen oberhalb des Vakuumniveaus anzuregen.
- III. Exzitonenbereich der Wirtssubstanz: Durch einen sehr effektiven Energieübertragungsmechanismus der angeregten Wirtsexzitonen auf die Gastatome werden diese ionisiert. Bei der undotierten Wirtssubstanz trägt der Zerfall der Exzitonen an der Au-Grenzschicht zur Ausbeute bei.
- IV. Bereich der Interbandübergänge: Direkte Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband.

Einen schematischen Überblick über die bei diesen Prozessen beteiligten Energieniveaus der edelgasdotierten Ne-Matrix liefert das vereinfachte Energieschema in Abb. 27. Innerhalb der direkten Energielücke von Valenzband VB und Leitungsband CB liegen die Spin-Bahn aufgespaltenen Niveaus der Gastatome. Aus diesen Niveaus werden durch den Energietransfer E_T von angeregten Exzitonzuständen der Ne-Matrix Elektronen in das Leitungsband gehoben (Kap. 5.3.6). Die exzitonischen Übergänge A_1 bzw. B_1 der Gastatome sind im wesentlichen nur in den optischen Spektren (Kap. 4) beobachtbar. Aus den Seriengrenzen dieser Anregungen ließen sich die Energieniveaus der Gastatome ermitteln (Kap. 4.2.3). $-V_O \equiv E_A$ kennzeichnet die negative Elektronenaffinität von Ne mit dem unterhalb des Leitungsbandes liegenden Vakuumniveau E_{TH} (Kap. 5.3.4).

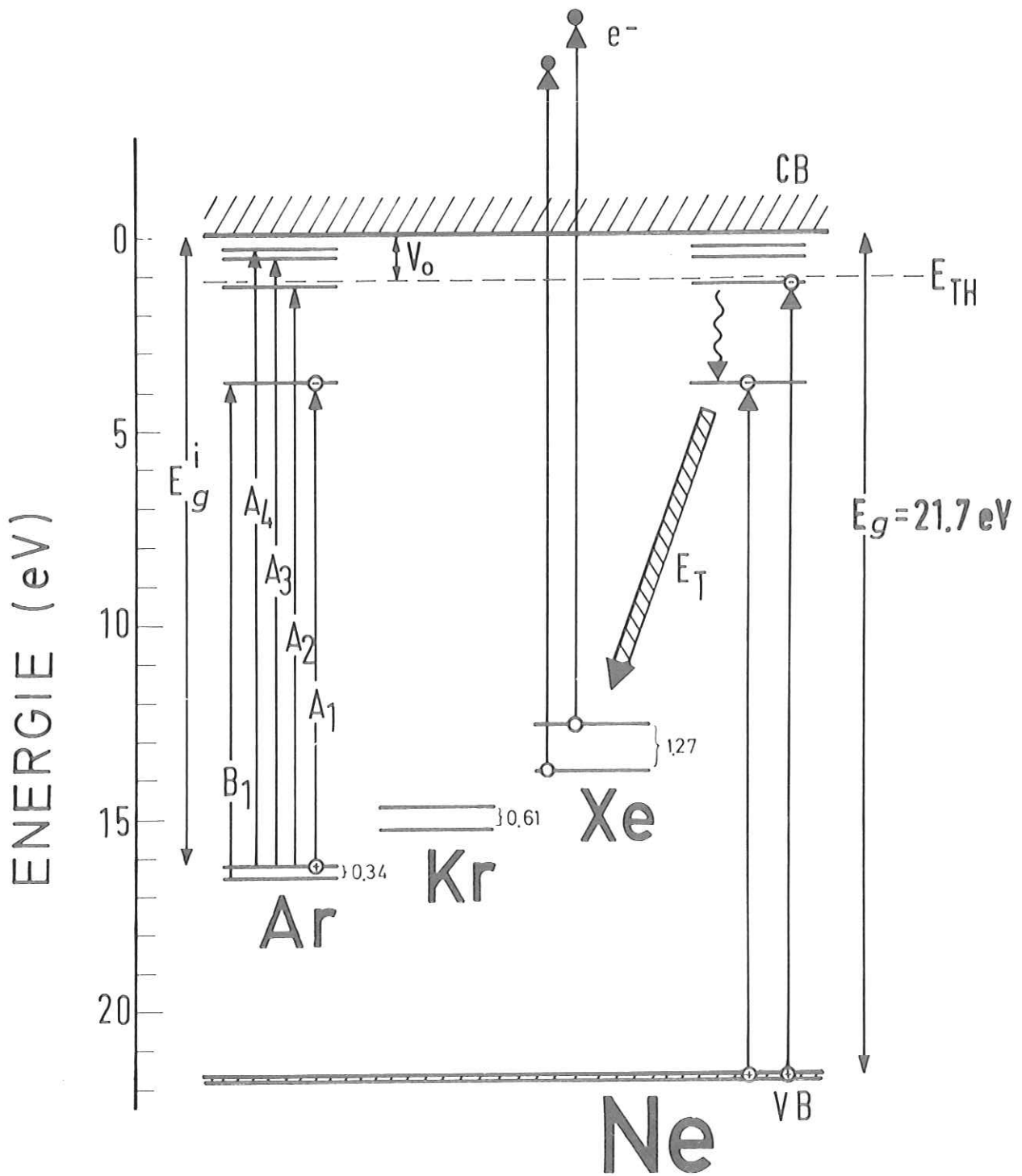


Abb. 27 Energieniveauschema der Ne-Matrix mit den Exzitonenniveaus und den Spin-Bahn aufgespaltenen Gastniveaus von Ar, Kr und Xe.

VB Valenzband, CB Leitungsband, E_{TH} Vakuumniveau, $-V_o = E_A$ Elektronenaffinität, A_i und B_i Anregungsenergien der Gastatome, E_T Energietransfer von freien Exzitonon auf die Gastatome.

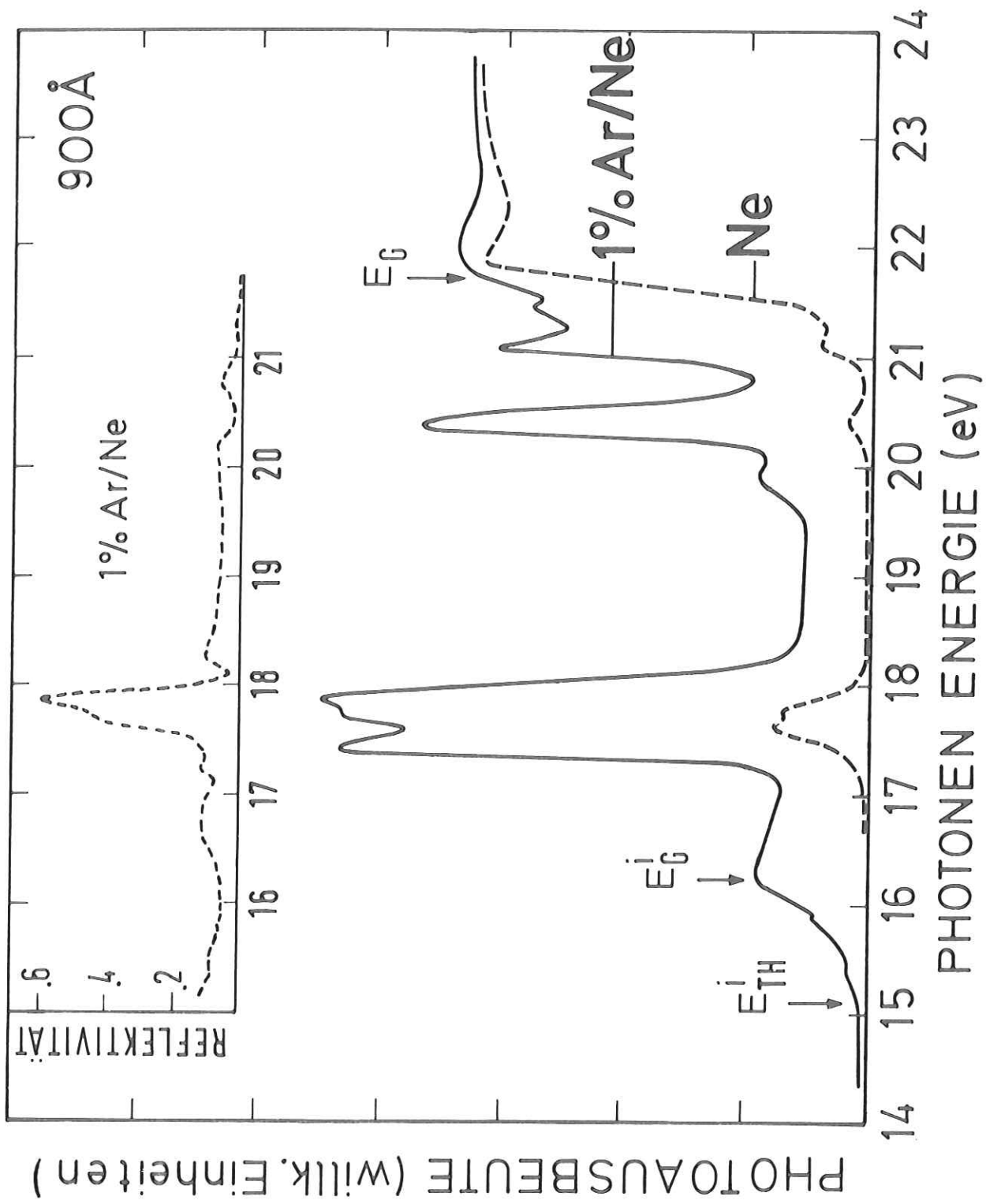


Abb. 28

Photoelektronenausbeute von 1 % Ar in Ne (durchgezogene Kurve) und von reinem Ne (gestrichelte Kurve) bei einer Schichtdicke von jeweils $d = 900\text{\AA}$. Der Einschub zeigt die simultan gemessene Reflektivität der Probe von 1 % Ar/Ne.

Bevor in den nächsten Kapiteln auf die verschiedenen zur Photoemission beitragenden Prozesse näher eingegangen wird, sollen in Abb. 28 durch den Vergleich der gemessenen Ausbeute einer reinen und einer dotierten Ne-Schicht die wesentlichen Merkmale zusammengefaßt werden. Dabei zeigt sich auch, wie stark die einzelnen Prozesse zur Ausbeute beitragen. Die Bandlücke E_g und der energetische Abstand E_g^i des Gastniveaus vom Leitungsbandboden der Ne-Matrix sowie der Ionisationseinsatz des Gastatoms E_{TH}^i sind markiert. Im Gegensatz zur dotierten Ne-Schicht sind die mit den Anregungsenergien der Ne-Exzitonen korrelierenden Strukturen bei der reinen Ne-Schicht nur schwach ausgeprägt. Der Photoemissionsbeitrag durch Zerfall der Exzitonen an der Au-Grenzschicht ist in der Größenordnung der Goldausbeute. In der dotierten Ne-Schicht zeigt sich bei den Exzitonenenergien eine drastische Zunahme der Ausbeute durch den Energieübertrag der Wirtsexzitonen auf die Gastatome. Durch diesen Sekundäreffekt wird die Ausbeute in den Exzitonenstrukturen außerordentlich hoch und erreicht wie im Bereich der Interbandübergänge Absolutwerte von $\sim 0,5$ Elektronen pro absorbiertes Photon.

5.3.2 Beitrag des Goldsubstrats zur Photoausbeute - Austrittstiefe der Elektronen

Im transparenten Bereich der Edelgase, insbesondere vor dem ersten Exziton, beobachtet man Photoemission in der Größenordnung der Goldausbeute. Die in der Edelgasdeckschicht nicht absorbierten Photonen regen Elektronen in der Goldunterlage an. Durch Angleichung der Vakuumniveaus vom Goldsubstrat und der Probe gelangt ein Teil von ihnen in die Leitungsbänder der Edelgase und verlassen so die Probe. Dieser Beitrag von Elektronen der Goldunterlage ("hot electrons") liefert Informationen über die Austrittstiefe bzw. Streuweglänge der Elektronen in den festen Edelgasen.¹⁹

Verfolgt man die Ausbeute von reinem Ne (Abb. 21) im Bereich $\hbar\omega > 17$ eV als Funktion der Schichtdicke, so ist selbst bei der größten untersuchten Schicht-

dicke $d = 4300 \text{ \AA}$ keine Verringerung der Photoemission feststellbar. Es zeigt sich sogar eine leichte Zunahme bei dickeren Schichten. Dieser Effekt ist jedoch durch den in diesem Energiebereich noch wirkenden Einfluß von Licht 2. Ordnung bedingt. Eine detaillierte Auswertung mit Hilfe der Beziehung $I = I_0 \exp(-d/L)$ für den injizierte Photostrom I von der Au/Ne-Grenzschicht ist nicht möglich. Eine grobe Abschätzung unter Berücksichtigung des Lichtes 2. Ordnung ($\approx 5\%$ gegenüber der 1. Ordnung) liefert eine Austrittstiefe von $L \approx 1000 \text{ \AA}$.

Bei kleiner Absorption ($\mu^{-1} \approx 1000 \text{ \AA}$) dringt das Licht tief in den Kristall hinein. Für die angeregten Elektronen nimmt die Wahrscheinlichkeit von inelastischen Streuprozessen mit Phononen, Elektronen, Störstellen, Plasmonen usw. zu, bevor sie bei noch ausreichender kinetischer Energie ins Vakuum austreten können. Bei großen Schichtdicken und geringer Absorption in der Probe haben somit kleine Streuweglängen der Elektronen einen großen Einfluß auf die gemessene Ausbeute. Im Bereich der Interbandübergänge läßt sich die Ausbeute für eine Schichtdicke d durch folgenden Ausdruck halb-quantitativ mit einer mittleren Austrittstiefe L erfassen.⁴⁶

$$Y = \frac{1}{2} \frac{\mu L}{\mu L + 1} (1 - \exp(-d(\mu + \frac{1}{L}))) \quad (5.2)$$

Abbildung 29 zeigt die berechnete Schichtdickenabhängigkeit der Ausbeute (durchgezogene Linien) für den Absorptionskoeffizienten $\mu = 0,0019 \text{ \AA}^{-1}$ von Ne bei 25 eV. Hierbei wurde die Austrittstiefe L der Elektronen variiert. Für die gemessene Schichtdickenabhängigkeit von reinem Ne (Punkte) ergibt sich als beste Anpassung an die gerechneten Werte eine Austrittstiefe von $L \approx 3500 \text{ \AA}$. Berücksichtigt man die Unsicherheit für die absolute Ausbeute von $\pm 20\%$ durch den gewählten Goldstandard, so läßt sich zuverlässig eine untere Grenze von $L \geq 1500 \text{ \AA}$ angeben. Die Austrittstiefe der Elektronen nimmt somit in der

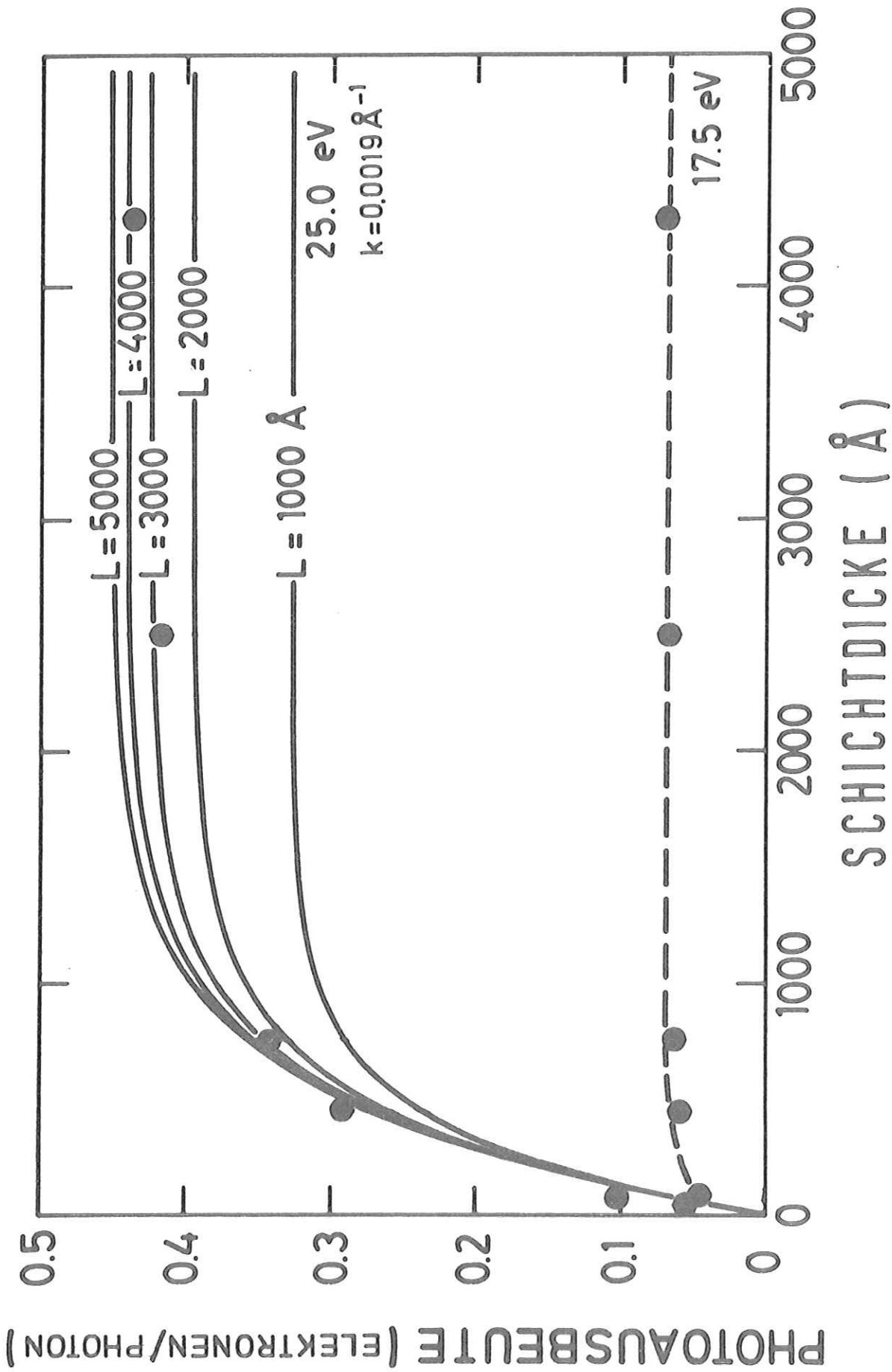


Abb. 29 Gemessene (Punkte) und gerechnete (durchgezogene Kurven) Schichtdickenabhängigkeit der Photoelektronenausbeute von reinem Ne für $h\nu = 25 \text{ eV}$ ($\mu = 0,0019 \text{ \AA}^{-1}$) für verschiedene Austrittstiefen L der Elektronen. Gestrichelte Kurve: gemessene Schichtdickenabhängigkeit im Absorptionsmaximum ($h\nu = 17,5 \text{ eV}$) des $n=1$ Exzitons.

Reihenfolge von Xe zum Ne zu ($L(\text{Xe}) = 850 \text{ \AA}$, $L(\text{Ar}) = 1200 \text{ \AA}$)¹⁹. Diese hohen Austrittstiefen sind typisch für Substanzen mit ausgeprägter Energielücke, bei denen bis zu einer verhältnismäßig hohen Schwellenenergie keine inelastische Elektron-Elektron-Streuung möglich ist. Da beide Elektronen nur in erlaubte Zustände gestreut werden können, ist die Schwellenenergie durch die Bandlücke E_g und den ersten Exzitonenzustand $T_{n=1}$ festgelegt (bei Ne: $E_g + T_{n=1} \approx 40 \text{ eV}$). Unterhalb dieser Schwellenenergie wird die Austrittstiefe in den Edelgasen nur durch die sehr schwache Elektron-Phonon-Streuung und die Wechselwirkung mit eventuellen Störstellen des Gitters bestimmt.

5.3.3 Exzitonenzzerfallsprozeß in reinem Ne

Die reinen Edelgase zeigen für Anregungsenergien kleiner als die Bandlücke, d.h. im Bereich der Exziton, ebenfalls Photoemission^{47,48}. Die Ausbeute in diesen Strukturen ist jedoch nur gering. In festem Ne liegen nur die $n=1$ und $n=2$ Exzitonenzustände unterhalb des Vakuumniveaus als Folge der großen negativen Elektronenaffinität (siehe Kap. 5.3.4). Ein direkter Zerfall der $n=1$ und $n=2$ Exziton ins Vakuum ist nicht möglich. Die Photoemission bei diesen exzitonischen Anregungsenergien weist aber auf einen Zerfallsprozeß der Exziton hin, wobei Elektronen in Zustände oberhalb des Vakuumniveaus angeregt werden. Hierfür bieten sich drei mögliche Sekundäreffekte an:

- a) Ionisierung von Verunreinigungen durch Energieübertrag der Exziton auf diese Gastatome
- b) Exzitonenzzerfall an der Vakuum-Grenzfläche (Oberflächeneffekte)
- c) Zerfall von Exziton an der Gold-Grenzfläche und dadurch bedingte Emission von "hot electrons".

Bei den Messungen im Rahmen dieser Arbeit an reinem Ne zeigte sich bis zu den größten untersuchten Schichtdicken ($d \approx 4000 \text{ \AA}$) eine annähernd konstante Ausbeute im Bereich der Exziton (Abb. 21, 25). Die gemessene Ausbeute im Maximum

des $n=1$ Exzitons bei 17,5 eV ist als Funktion der Schichtdicke in Abb. 29 wiedergegeben. Die Ionisation von Verunreinigungen durch den Energieübertrag der Exzitonen auf die Gastatome liefert somit nicht den Hauptbeitrag, da dieser Prozeß eine starke Zunahme der Ausbeute mit der Schichtdicke bedingt (siehe Kap. 5.3.6). Ein Zerfall der Exzitonen an der Vakuumgrenzschicht über einen Oberflächenzustand kann nach diesen Messungen nicht ausgeschlossen werden, da gerade dieser Effekt, wenn eine gewisse minimale Schichtdicke erreicht ist, schichtdickenunabhängig sein sollte. Die Messungen an reinem Ne in Ref. 47 zeigen jedoch eine deutliche Abnahme der Ausbeute im Exzitonbereich bei sehr dicken Schichten $d \gtrsim 4000 \text{ \AA}$. Diese Schichtdicke wurde durch Vergleich der Linienform der Ausbeutestrukturen mit den Spektren dieser Arbeit abgeschätzt. Als wesentlicher Prozeß ist somit der Zerfall von Exzitonen an der Au-Grenzschicht anzunehmen. Durch den Energieübertrag der Exzitonen auf das Au-Substrat werden "hot electrons" in die Edelgasdeckschicht injiziert, die nach Durchwandern der Probe ins Vakuum austreten können. Eine genaue Untersuchung dieses Phenomens an reinem Xe zeigt, daß sich der Energieübertrag auf das Au-Substrat quantitativ durch Diffusion der Exzitonen zur Goldunterlage erfassen läßt.¹⁹ Der Energieübertrag durch langreichweitige Dipolwechselwirkung (Förster-Dexter-Mechanismus⁴⁹) kann hierbei als dominierender Prozeß ausgeschlossen werden. Durch die starke Absorption des ersten Ne-Exzitons (Abb. 42) ist die Eindringtiefe des Lichtes sehr klein ($\mu^{-1} \approx 30 \text{ \AA}$). Die in dieser Oberflächenschicht angeregten Exzitonen müssen somit fast die gesamte Edelgasschicht durchwandern, bevor sie an der Au-Grenzschicht zerfallen. Da sich dieser Effekt noch unvermindert bei Schichtdicken von $d \approx 3000 - 4000 \text{ \AA}$ zeigt, läßt sich hieraus eine Diffusionslänge von mindestens $\lambda_0 \gtrsim 3000 \text{ \AA}$ abschätzen. Die große Austrittstiefe $L \sim 3500 \text{ \AA}$ der Elektronen in festem Ne (siehe Kap. 5.3.2) ermöglicht die uneingeschränkte Beobachtung dieses Prozesses bis zu größten untersuchten Schichtdicken ($d \sim 4000 \text{ \AA}$).

5.3.4 Direkte Photoemissionseinsätze - Elektronenaffinität in festem Ne

Der Einsatz der Photoemission kennzeichnet allgemein den Beginn von Übergängen in einen Leitungsbandzustand oberhalb des Vakuumniveaus. Aus dem Anstieg dieser Ausbeutestruktur läßt sich durch Extrapolation die energetische Lage des Vakuumniveaus E_v mit Hilfe einer einfachen Potenzdarstellung gewinnen.⁵⁰ Sie beschreibt den funktionalen Zusammenhang zwischen Ausbeute Y und Photonenenergie im Bereich des Einsatzes $E_{TH} = E_v$:

$$Y(\hbar\omega) = \text{const}(\hbar\omega - E_{TH})^\alpha \quad (5.3)$$

Der Exponent α charakterisiert hierbei die Art der Übergänge in der Brillouinzone und die Auswahl der möglichen Streuprozesse. Aus dem Einsatz E_{TH} ergibt sich zusammen mit der spektroskopisch gewonnenen Energie der Bandlücke E_g die Elektronenaffinität E_A aus der Beziehung

$$E_{TH} = E_v = E_g + E_A \quad (5.4)$$

Die Elektronenaffinität eines Isolators als Abstand des Vakuumniveaus zum Leitungsband entspricht der Austrittsarbeit bezüglich des Fermi-niveaus bei Metallen. Die durch das Vakuumniveau festgelegten Elektronenaffinitäten der Edelgase sind im Vergleich zu den Austrittsarbeiten in Metallen sehr klein. Sie liegen in der Größenordnung der Alkalihalogenide mit abnehmbarer Tendenz in der Reihenfolge vom Xe zum Ne: $E_A(\text{Xe}) = 0,4 \text{ eV}$, $E_A(\text{Kr}) = 0,3 \text{ eV}$, $E_A(\text{Ar}) = -0,3 \text{ eV}$ und $E_A(\text{Ne}) = -1,4 \text{ eV}$.^{19,47} Bemerkenswert ist die negative Affinität bei Ar und Ne, bei denen das Vakuumniveau bereits unterhalb des Leitungsbandbodens liegt, eine Eigenschaft, die bisher nur noch bei KF ($E_A = -0,5 \text{ eV}$)⁵¹ beobachtet worden ist.

Bei reinem Ne (Abb. 21, 28) zeigt sich der Einsatz der direkten Interbandübergänge als markante Struktur mit extrem steilem Anstieg bei einer Photonenenergie, die nahezu identisch mit der Bandlücke $E_g = 21,7 \text{ eV}$ ist. Eine Anpassung unter

Berücksichtigung des Fußes dieser Einsatzstruktur nach Gl. 5.3 ist jedoch nicht durchführbar. Der Einsatz der direkt Photoelektronen liefernden Exzitonenzustände oberhalb des Vakuum-Niveaus wird durch die Emissionsbeiträge des Sekundärprozesses der am Au-Substrat zerfallenden Exzitonen überlagert. Die sich zur Abschätzung anbietende lineare Extrapolation der sehr steilen Einsatzstruktur liefert einen Wert von $E_{TH} = 21,4$ eV in Übereinstimmung mit Ref. 48 und erlaubt die eindeutige Angabe einer oberen Grenze für die Elektronenaffinität $E_A \leq -0,3$ eV vom Ne.

Da die Elektronenaffinität allein durch die Wirtssubstanz bestimmt ist, liefern auch die Ionisationseinsätze E_{TH}^i der Gastatome und die aus den optischen Daten ermittelten Bandlücken E_g^i (Tab. 7) analog zu Gl. 5.4 eine Aussage über die Elektronenaffinitäten:

$$E_{TH}^i = E_v = E_g^i + E_A \quad (5.5)$$

Diese Ionisationseinsätze zeichnen sich in den Spektren (Abb. 22 bis 24) klar ab. Ihnen sind im Gegensatz zu dem Einsatz der Interbandübergänge keine weiteren Ausbeutestrukturen überlagert. Hierfür gibt es eine einfache Erklärung, die in der unterschiedlichen Dynamik der Exzitonen der Gastatome und der Wirtsexzitonen begründet ist. Die exzitonischen Zustände der Gastatome sind als lokalisierte Anregungen an ihren Gitterplatz gebunden und können im Vergleich zu den freien Ne-Exzitonen wesentlich schlechter zur Goldunterlage diffundieren. Der Sekundärprozeß mit Emission von Au-Elektronen bei Photonenenergien, die mit den Exzitonenzuständen korreliert sind, fällt bei den Exzitonenanregungen der Gastatome fort. Aus dem monotonen Anstieg im Bereich der Ionisationseinsätze E_{TH}^i läßt sich jetzt eine Auswertung nach Gl. 5.3 durchführen. Es zeigt sich, daß eine hieraus resultierende Extrapolation mit dem Exponenten $\alpha = 1/2$ (Abb. 30) sinnvoll ist. Die ermittelten Werte E_{TH}^i sind in Tabelle 8 angegeben. Die nach Gl. 5.5 gewonnenen Werte für die Elektronenaffinität E_A bei den verschiedenen Dotierungen variieren

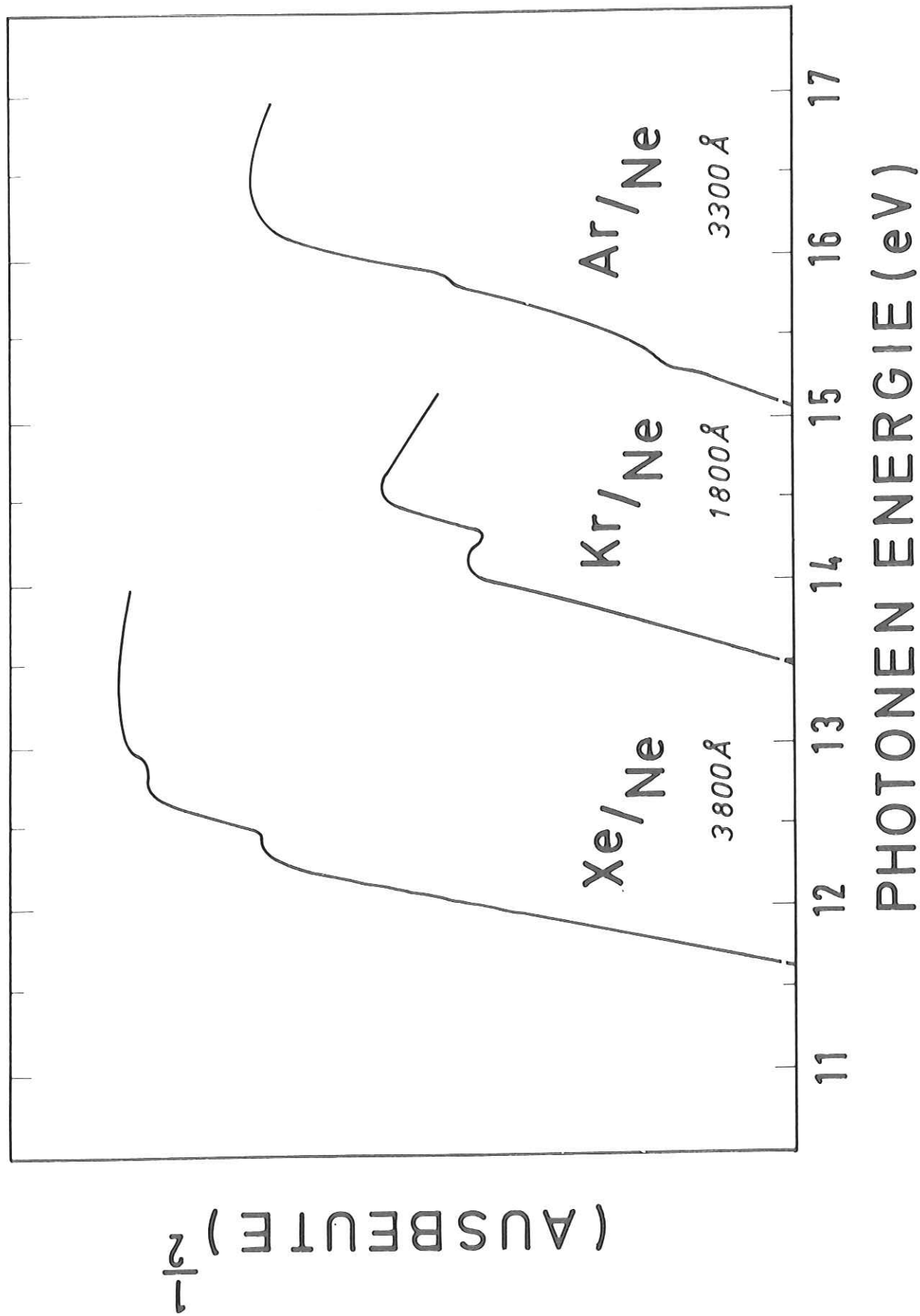


Abb. 30 Einsätze der Photoelektronenausbeute von den Gastatomen Ar, Kr und Xe in einer festen Ne-Matrix.

innerhalb der Fehlergrenzen um einen Mittelwert von $E_A = -1,2 \pm 0,2$ eV. Ein Vergleich mit den aus EDC-Messungen bestimmten Wert von $E_A = -1,4 \pm 0,2$ eV⁵² zeigt, daß sich die Ergebnisse innerhalb der Genauigkeit beider Messungen nicht widersprechen. Die experimentell gewonnenen Werte sind etwa um einen Faktor 2 im Absolutbetrag größer als der aus einer halbempirischen Abschätzung von Raz und Jortner errechnete Wert von $E_A = -0,68$ eV⁵³. Dieser Wert wurde mit Hilfe der Beziehung

$$E_g + E_A = E_{TH} = I_g + P_+ \quad (5.6)$$

unter Verwendung der Bandlücke $E_g = 21,42$ eV³⁴, der Ionisationsenergie $I_g = 21,56$ ³² des freien Atoms und der klassisch berechneten Selbstenergie P_+ des Loches durch Polarisation des umgebenden Mediums gewonnen. Das nach dieser Abschätzung die Affinität E_A zu hoch ausfällt, liegt an dem berechneten Wert für die Polarisationskorrektur P_+ , der in dem Modell punktförmiger Atome nur den langreichweitigen Anteil der Wechselwirkung enthält. Dies zeigt, daß kurzreichweitige Korrelationseffekte und Van der Waals-Wechselwirkung mit berücksichtigt werden müssen. Mit der Näherung der Gl. 5.6 läßt sich aus den experimentellen Werten für die Photoemissionseinsätze E_{TH}^i und der atomaren Ionisierungsenergie I_g der Edelgase die Polarisation durch das ionisierte Gastatom P_+^i berechnen. Die ermittelten P_+^i -Werte für Ar, Kr und Xe in festem Ne sind in Tabelle 8 angegeben. Diese Polarisationsenergien P_+^i sind im Absolutbetrag kleiner als die Werte für Kr und Xe in festem Ar (P_+^i (Kr/Ar) = -1,8, P_+^i (Xe/Ar) = 1,93) und Xe in festem Kr (P_+^i (Xe/Kr) = -1,83).⁶

Tabelle 8 Werte für die Bandlücke E_g , E_g^i , der Ionisationsenergie in der Gasphase I_g , der Photoemissionseinsätze E_{TH} , E_{TH}^i , Werte für die Elektronenaffinität E_A und der Polarisationsenergie P_+ , P_+^i

	$E_g (E_g^i)$	I_g ^{a)}	$E_{TH} (E_{TH}^i)$	E_A	$P_+ (P_+^i)$
reines Ne	21,69	21,56	20,3 ^{b)}	-1,4 ^{b)}	-1,3 ^{b)}
Ar/Ne	16,23	15,68	15,05	-1,18	-0,63
Kr/Ne	14,78	13,92	13,48	-1,30	-0,44
Xe/Ne	12,63	12,08	11,60	-1,03	-0,48

a) C. Moore³²

b) N. Schwentner et al.⁵²

5.3.5 Intercenter - Augerprozeß

In den Ausbeutespektren (Abb. 22 bis 24) beobachtet man im Bereich der Ionisationseinsätze der Gastatome, daß diesen Einsätzen E_{TH}^i zusätzliche Strukturen folgen. Diese Beiträge werden mit zunehmender Schichtdicke durch das monotone Anwachsen der direkten Ionisationsausbeute unterdrückt. Der entsprechende Energiebereich ist in Abb. 31 für die Xe, Kr und Ar-Gastatome im festen Ne gedehnt wiedergegeben. Die Schichtdicke wurde so gewählt, daß dieser Effekt am markantesten auftritt. Die aus den Reflexionsspektren bekannte Anregungsenergie E^i (Tabelle 5) für den n=2 und n=3 Wannier-Zustand und deren jeweilige Seriengrenzen E_g^i (Tabelle 7) sind markiert. Der Vergleich liefert folgende experimentellen Befunde:

1. Die n=1(3/2), n=2(3/2) und n=1(1/2) Zustände liefern keinen Beitrag zur Ausbeute, da sie in allen Fällen unterhalb E_{TH}^i liegen.
2. Die zum Teil beobachteten n=3(1/2) und n=3(3/2) Zustände liegen bereits oberhalb des Vakuumniveaus. Sie sind somit schon metastabil bezüglich der Autoionisation ins Vakuum.
3. Der in seiner Anregungsenergie oberhalb von E_{TH}^i liegende n=2(1/2) Zustand trägt zur Ausbeute bei (in Ar/Ne nur noch schwach ausgeprägt). In Tabelle 9

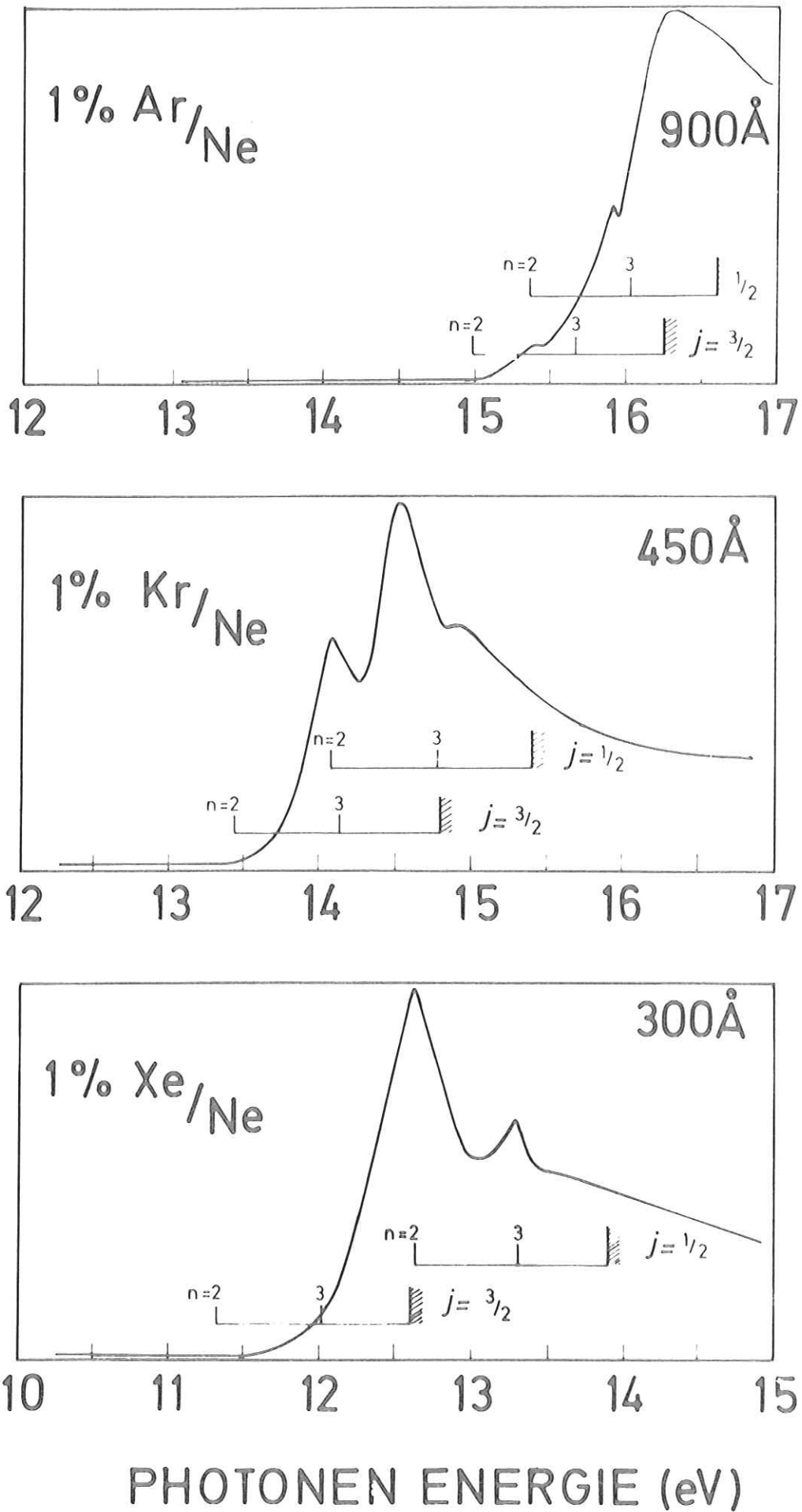
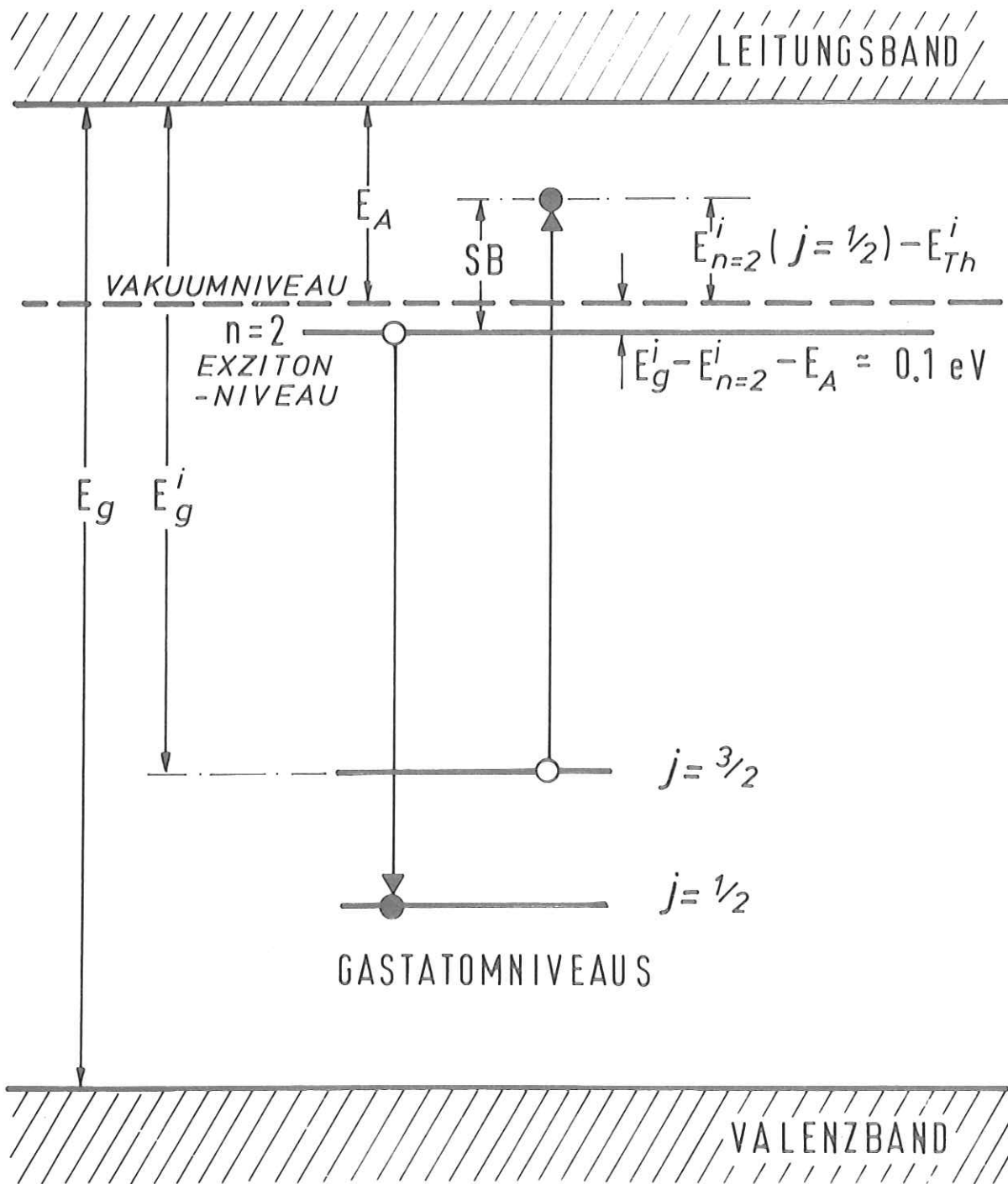


Abb. 31 Photoelektronenausbeute von 1 % Ar in Ne, 1 % Kr in Ne und 1 % Xe in Ne im Bereich der Ionisationseinsätze der Gastatome. Die Anregungsenergien der Gastatomzustände und deren Seriengrenzen sind markiert.

sind die Energielagen den $n=2(1/2)$ Ausbeutemaxima mit den Anregungsenergien in den Reflexionsspektren verglichen.

Das letzte Ergebnis ist von besonderer Bedeutung, da es Informationen über einen Auger-artigen Autoionisationsprozeß im Gastatom liefert. Der $n=2$ Exzitonenzustand liegt energetisch unterhalb des Vakuumniveaus $E_V = E_{TH}$. Ein direkter Zerfall des $n=2(1/2)$ Exzitons ins Vakuum ist nicht möglich. Es tritt somit ein Sekundärprozeß auf, bei dem ein Elektron mindestens bis zum Vakuumniveau angeregt wird. Eine energetische Betrachtung zeigt, daß folgender Energieübertragungsmechanismus auftritt: Das angeregte gebundene Elektron rekombiniert mit seinem Loch im $spin(1/2)$ - Gastatomniveau und überträgt seine Anregungsenergie auf das energetisch höher liegende $spin(3/2)$ - Niveau. Da das Vakuumniveau nur um etwa 0,1 eV oberhalb des $n=2$ Exzitonenniveaus liegt, reicht die Anregungsenergie der $n=2(1/2)$ Zustände bei allen Dotierungen (Ar/Ne, Kr/Ne und Xe/Ne) aus, das $spin(3/2)$ - Gastatomniveau zu ionisieren. Dieser "Intercenter Augerprozeß" ($n=2(1/2) \rightarrow M^+(3/2) + e$) ist schematisch in Abb. 32 dargestellt. Ein ähnlicher Prozeß ist auch bei den Alkalihalogeniden beobachtet worden, bei dem das angeregte Elektron eines exzitonischen Zustandes mit dem Loch im Rumpfniveau rekombiniert und die freiwerdende Energie auf ein Valenzbandelektron überträgt.⁵⁴ Bei dem Intercenter Augerprozeß besitzen wegen der großen Spin-Bahn-Aufspaltung der Xe-Atome die angeregten Xe-Elektronen bezüglich des Vakuumniveaus mehr "kinetische Energie" (~ 1 eV) als die durch diesen Prozeß vom $Ar^+(3/2)$ angeregten Elektronen ($\sim 0,2$ eV). Dies wirkt sich in der unterschiedlichen Stärke der Ausbeute in den $n=2(1/2)$ Zuständen mit abnehmender Tendenz vom Xe zum Ar (Abb. 22 bis 24) aus.



Ne

Abb. 32 Intercenter Augerprozeß ($n=2(1/2) \rightarrow M^+(3/2) + e$) in einem Gastatom der Ne-Matrix. E_g , E_g^i Bandlücke, $E_A = -V_0$ Elektronenaffinität, E_{TH}^i Ionisationseinsatz der Gastatome, $E_{n=2}^i(1/2)$ Anregungsenergie des $n=2(1/2)$ Wannier-Zustandes der Gastatome, SB Energiedifferenz der Spin-Bahn aufgespaltenen Gastatomniveaus.

Tabelle 9 Anregungsenergien für die $n=2$ (Γ 1/2) Gastatomniveaus in den Ausbeutespektren und in Klammern die Werte in den Reflexionspektren sowie deren Abstand vom Ionisationseinsatz E_{TH}^i .
SB Spin-Bahn-Aufspaltung der Gastatome.

	$E_{n=2}^i$ (Γ 1/2)	$E_{n=2}^i$ (Γ 1/2) - E_{TH}^i	SB
Ar/Ne	15,35 (15,31)	0,30	0,34
Kr/Ne	14,09 (14,06)	0,61	0,61
Xe/Ne	12,62 (12,59)	1,03	1,27

Für den $n=2(1/2)$ Zustand existieren somit zwei konkurrierende nichtstrahlende Zerfallskanäle:

- a) Elektronische Relaxation von $n=2(1/2)$ -Zustand auf den $n=1(1/2)$ -Zustand.⁵⁵
Dieser Prozeß ist gegenüber Autoionisation im Vakuum stabil.
- b) Auger'artige Ionisation der Gastatome durch Rekombination des $n=2(1/2)$ -Zustands mit Energieübertrag auf das spin (3/2)-Niveau.

Da eine hohe Ausbeute erreicht wird, ist die Relaxationszeit für den Augereffekt kürzer als der strahlende Zerfall. Aus den experimentellen Daten kann jedoch geschlossen werden, daß der Zerfallskanal (b) wenigstens so schnell ist wie der Zerfallskanal (a), d.h. $\tau(n=2 \rightarrow n=1) \geq \tau(\text{Auger})$. Denn der Auger-Prozeß kann nur dann beobachtet werden, wenn er nicht langsamer ist als der Relaxationsprozeß $n=2(1/2) \rightarrow n=1(1/2)$. Eine theoretische Berechnung von Webmann⁵⁶ für die Multiphonon-Relaxationsprozesse zwischen den Wannier-Zuständen der Gastatome ergibt $\tau(n=2 \rightarrow n=1) \approx 5 \times 10^{-13}$ sec für die $n=2 \rightarrow n=1$ Relaxation in festem Ne. Für die Relaxationszeit des Intercenter Augerprozesses folgt somit $\tau(\text{Auger}) \leq 10^{-13}$ sec.

5.3.6 Energieübertragungsprozeß von Wirtsexzitonen auf die Gastatome -

Diffusion von "freien" Exzitonen

Der sehr effektive Prozeß der Energieübertragung von angeregten Wirtsexzitonen auf die Gastatome, der sich in einer drastischen Erhöhung der Ausbeute im Exzitonenbereich der edelgasdotierten Ne-Matrix (Abb. 22 bis 24) äußert, tritt allgemein bei dotierten Edelgasen auf⁶⁻¹⁹. Dieser Prozeß hat große Ähnlichkeit mit Penning Ionisation⁵⁷ in der Gasphase und mit den bereits häufig untersuchten Verhältnissen in organischen Kristallen, bei denen Exzitonenstöße und anschließende Ionisation durch Augerprozesse beobachtet werden.

In den festen Edelgasen Ar, Kr und Xe zeigt sich ein effektiver Exziton-Trapping-Prozeß, bei dem ein exzitonic angeregtes Atom durch eine starke Deformation des Kristallgitters mit einem Nachbaratom zusammen rückt und ein zweiatomiges Molekül M_2^* (trapped exciton) bildet.⁵ Diese Umordnung ist weiterhin mit einer Relaxation zu einem Energieniveau M_2^* ($1,^3 \Sigma_u$) verbunden, von dem dann die Emission beobachtet wird.^{58,59} Mit dem aus der integrierten Oszillatorstärke der Lumineszenzlinien abgeschätzten Werte für die strahlende Rekombination $\tau_r \approx 10^{-9}$ sec folgt, daß der Trapping-Prozeß in einer Zeit $\tau \approx 10^{-2} \tau_r = 10^{-11}$ sec erfolgen muß. Von dem relaxierten Molekülzustand erfolgt jedoch kein Energieübertrag auf die Gastatome, dies konnte eindeutig durch energetische Betrachtungen an Hand geeigneter Dotierungen geklärt werden, bei denen nur die Energie der unrelaxierten Exzitonen ausreichte, die Gastatome zu ionisieren.¹⁹ Damit ließ sich zeigen, daß der Energieübertrag durch die freien Exzitonen erfolgt und somit schneller ist als die Relaxation zum Molekül, d.h. $\tau_{ET} \lesssim 10^{-11}$ sec. In festem Ne wird das dynamische Verhalten der Exzitonen jedoch nicht durch den Trapping-Prozeß beeinflusst, da die vibronische Relaxation der zweiatomigen Moleküle M_2^* sehr langsam erfolgt und in der Größenordnung des strahlenden Zerfalls liegt ($\tau_0 \sim 10^{-8}$ sec)⁶⁰. Die freien Ne-Exzitonen werden nur durch eine mitlaufende

Deformation des Kristallgitters an Phononen gekoppelt. Die Lebensdauer dieser "freien" Exzitonen ist dementsprechend relativ groß: $\tau \approx 10^{-9}$ sec. Es ist somit zu erwarten, daß die Diffusionslänge der Exzitonen in reinem Ne um ein bis zwei Größenordnungen höher ist als die kürzlich bestimmten Werte für die Diffusionslänge in Ar und Xe ($\lambda_0(\text{Ar}) = 120 \text{ \AA}$, $\lambda_0(\text{Xe}) = 300 \text{ \AA}$)¹⁹.

Nach der Exziton-Phonon-Kopplungstheorie von Toyozawa⁶¹ können die höheren ($n > 1$) Exzitonenzustände durch Multi-Phonon-Prozesse strahlungslos auf den $n=1$ Zustand relaxieren. Dieser Prozeß ließ sich kürzlich durch Messung der Energieverteilung der Photoelektronen beobachten.⁵⁵ Unabhängig von der eingestrahltten Anregungsenergie für den $n=1$ und $n=2$ Exzitonenzustand ist die Energieverteilung der Elektronen von den Spin-Bahn aufgespaltenen Gastniveaus immer identisch und entspricht stets der Anregung durch den $n=1$ Zustand. Würde der Energieübertrag auf die Gastatome direkt aus den $n=2$ Zustand erfolgen, müßte die kinetische Energie der ins Vakuum austretenden und nachgewiesenen Photoelektronen entsprechend größer sein. Da die Relaxation $n=2 \rightarrow n=1$ eindeutig noch vor dem im Vergleich zur effektiven Lebensdauer der Exzitonen schon schnellen Energietransfer erfolgt, handelt es sich somit bei diesem beobachteten Mechanismus um einen ultraschnellen Prozeß mit $\tau \ll 10^{-11}$ sec. Dies ist auch in Übereinstimmung mit der Relaxationszeit $\tau(n=2 \rightarrow n=1) \approx 10^{-13}$ sec aus einer theoretischen Berechnung⁵⁶ der Multi-phonon-Relaxationsprozesse zwischen Wannier-Zuständen der Gastatome in festem Ne.

Für den Energieübertrag der Exzitonen auf die Gastatome bieten sich zunächst die beiden folgenden Modellvorstellungen an:

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

Eine detaillierte Untersuchung der dotierten Edelgase Ar und Kr von Ophir et al.⁶ zeigte, daß durch ein Modell mit unbeweglichen Exzitonen die spektrale Abhängigkeit und Schichtdickenabhängigkeit der Ausbeute nicht erfaßt werden kann. Eine Erweiterung auf ein dynamisches Verhalten der Exzitonen zum sogenannten "Diffusionsmodell" lieferte eine adäquate Beschreibung der experimentellen Daten. Ausgangspunkt für dieses Diffusionsmodell ist eine einfache kinetische Betrachtung, die eine Differentialgleichung mit einem Erzeugungsterm und zweier Terme für das konkurrierende Verhalten zwischen Energietransfer von Exzitonen auf die homogen verteilten Gastatome und dem Zerfall von "freien" Exzitonen liefert. Durch die Einführung eines die Diffusion beschreibenden Terms wird die Verallgemeinerung auf freie bewegliche Exzitonen berücksichtigt:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} + \mu I_0 \exp\{-\mu x\} - \frac{n(x,t)}{\tau_0} - SRn(x,t) \quad (5.7)$$

Hierbei ist $n(x,t)$ die Dichte der freien beweglichen Exzitonen im Abstand x von der Oberfläche, μ der Absorptionskoeffizient, I_0 die Intensität des einfallenden Lichtes, S die Ionisierungswahrscheinlichkeit für die Gastatome, R die Konzentration der Gastatome, τ_0 die Lebensdauer der freien Exzitonen gegenüber strahlender Rekombination, D der Diffusionskoeffizient.

Im Gleichgewicht ergibt sich mit den Randbedingungen

$$n(0) = 0 \quad \text{und} \quad n(d) = 0 \quad (5.8)$$

einer verschwindenden Exzitonendichte an der Oberfläche und der Rückseite bei endlicher Schichtdicke d folgende Lösung:

$$n(x) = \frac{\mu \cdot \tau \cdot I_0}{\mu^2 \ell^2 - 1} \{A \exp(-x/\ell) + B \exp(x/\ell) - \exp(-\mu x)\} \quad (5.9)$$

$$\text{mit } A = \frac{\exp(-\mu d) - \exp(d/\ell)}{\exp(-d/\ell) - \exp(d/\ell)}$$

$$B = \frac{\exp(-d/\ell) - \exp(-\mu d)}{\exp(-d/\ell) - \exp(d/\ell)}$$

wobei τ die effektive Lebensdauer darstellt

$$\tau = (1/\tau_0 + SR)^{-1} \quad (5.10)$$

und für die konzentrationsabhängige Exzitonendiffusionslänge ℓ im dotierten Kristall gilt

$$\ell = \{ D(1/\tau_0 + SR)^{-1} \}^{1/2} \quad (5.11)$$

deren Zusammenhang mit der Exzitonendiffusionslänge im reinen Kristall

$$\ell_0 = (D \cdot \tau_0)^{1/2} \quad (5.12)$$

durch

$$\ell = \ell_0 (1 + S\tau_0 R)^{-1/2} \quad (5.13)$$

gegeben ist.

Da für die Photoausbeute Y unter Vernachlässigung der Austrittsfunktion gilt

$$Y = \frac{SR}{I_0} \int_0^d e^{-x/L} n(x) dx \quad (5.14)$$

ergibt sich mit Gl. 5.9 der Ausdruck

$$Y = \frac{S \cdot R \cdot \tau \cdot \mu}{\mu^2 \ell^2 - 1} \left\{ \frac{A \cdot L \cdot \ell}{L + \ell} (1 - \exp(-d/\ell - d/L)) + \frac{B \cdot L \cdot \ell}{\ell - L} (1 - \exp(d/\ell - d/L)) - \frac{L}{\mu L + 1} (1 - \exp(-\mu d - d/L)) \right\} \quad (5.15)$$

Mit den beiden folgenden Bedingungen:

1. "konstante Exzitonendiffusionslänge für alle Exzitonen bei gegebener Gastkonzentration". Dies ist gerechtfertigt, da der Energietransfer erst nach Relaxation der höheren Exzitonen auf den $n=1$ Zustand erfolgt.

2. "die Austrittstiefe ist unabhängig von der Energie".

Dies bedeutet für den untersuchten Energiebereich 17 - 23 eV

keine wesentliche Einschränkung

läßt sich die Gl. 5.15 in einen kinetischen Term $S\tau_R$ und einen Term für die Diffusion der Exzitonen und Elektronentransport zerlegen:

$$Y(h\omega) = S\tau_R \cdot F(\ell(R), L, \mu(h\omega), d) \quad (5.16)$$

Dieser Ausdruck läßt sich, da für hohe Konzentration $S\tau_R \rightarrow 1$ geht, weiter vereinfachen

$$Y(h\omega) = F(\ell(R), L, \mu(h\omega), d) \quad (5.17)$$

Für die Modellrechnungen werden die aus einer Kramers-Kronig-Analyse der optischen Daten gewonnene Absorptionswerte für den Ne-Fundamentbereich benutzt (Kap. 7). Weiterhin wird entsprechend Kap. 5.3.2 für die Austrittstiefe der Elektronen $L = 3500 \text{ \AA}$ gesetzt.

In Abb. 33 sind für drei charakteristische Schichtdicken ($d = 70, 300, 3300 \text{ \AA}$) die Ergebnisse der Modellrechnung (Gl. 5.17) mit verschiedenen, jeweils um 10 \AA variierenden Diffusionslängen wiedergegeben. Die Linienform der Ausbeutekurven bei $d = 70 \text{ \AA}$ spiegelt im wesentlichen den Absorptionsverlauf (Abb. 42) wieder. In der $d = 300 \text{ \AA}$ dicken Schicht zeigt sich für alle Diffusionslängen eine Aufspaltung der Ausbeutestruktur des $n=1$ Exzitons (17,5 eV) mit einem Minimum an der Stelle maximaler Absorption. In der Ausbeutestruktur des $n=2$ Exzitons (20,4 eV) tritt diese Aufspaltung auf Grund der geringen Absorption erst bei $d = 3300 \text{ \AA}$ und $\ell \geq 50 \text{ \AA}$ auf. Abbildung 34 zeigt die berechneten Ausbeutespektren bei konstant gehaltener Diffusionslänge $\ell = 20 \text{ \AA}$ und variiertes Schichtdicke ($d = 50 - 3200 \text{ \AA}$), in der besonders der grundsätzliche Verlauf der Herausbildung eines Minimums an der Stelle maximaler Absorption deutlich wird. Zwischen $d = 100 \text{ \AA}$ und $d = 200 \text{ \AA}$ spaltet die Ausbeutestruktur des $n=1$ Exzitons auf.

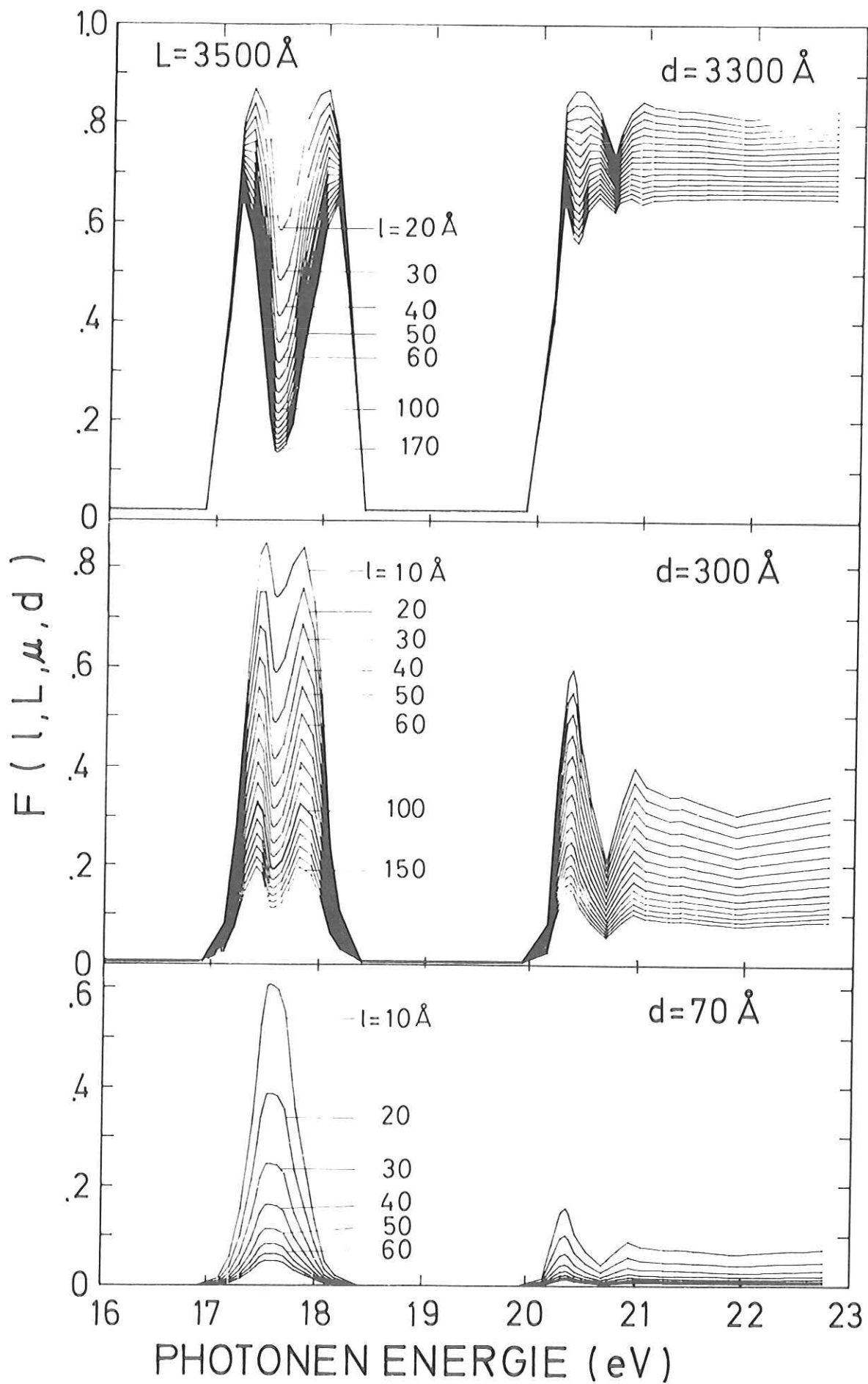


Abb. 33 Berechnete Photoelektronenausbeutespektren für drei charakteristische Schichtdicken bei Variation der Exzitonendiffusionslänge um jeweils 10 \AA . Austrittstiefe der Elektronen $L = 3500 \text{ \AA}$ und $\sigma_{\tau R} = 1$.

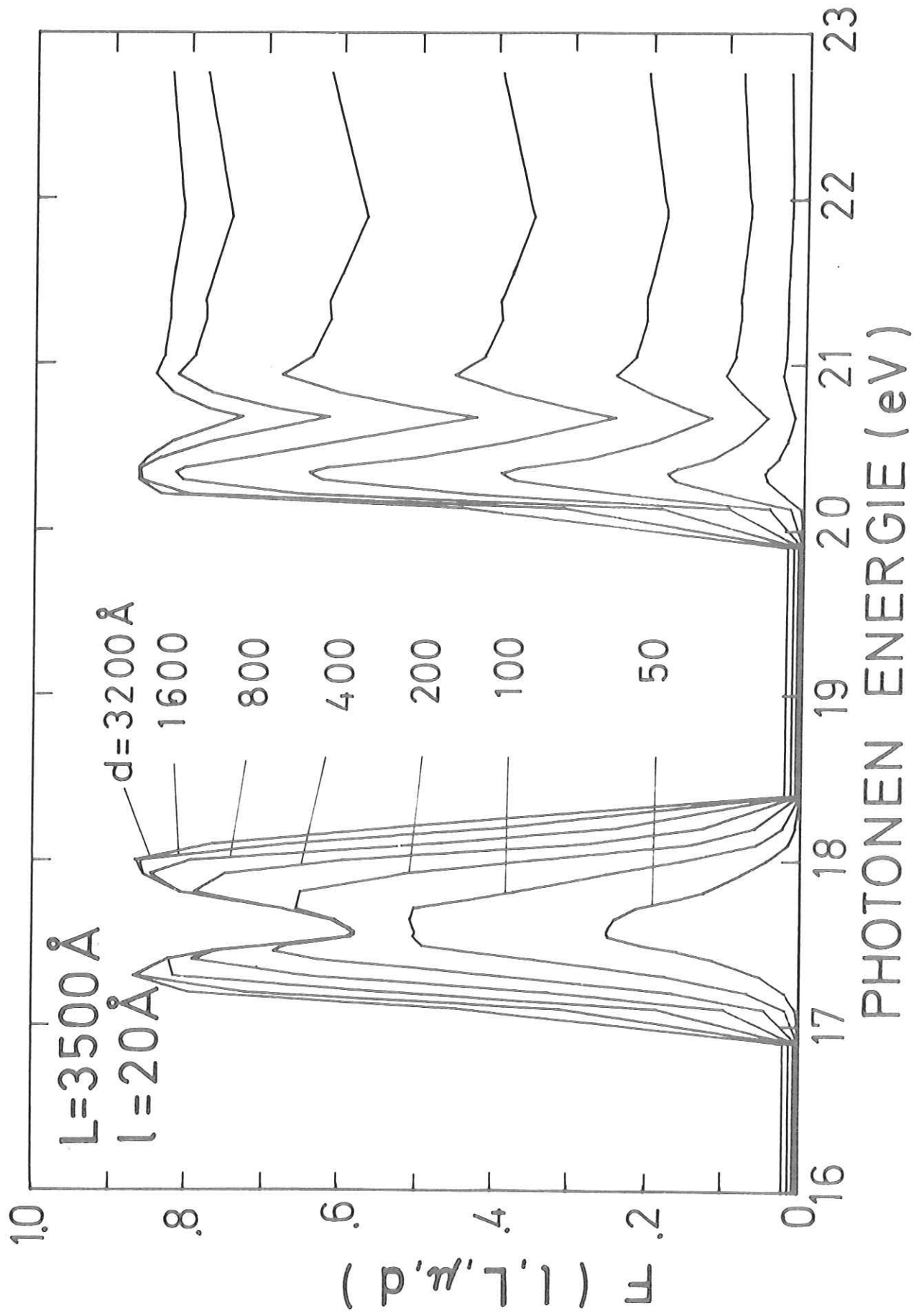


Abb. 34 Berechnete Photoelektronenausbeutespektren für verschiedene Schichtdicken $d = 50 - 3200 \text{ \AA}$. Exzitonendiffusionslänge $\lambda = 20 \text{ \AA}$, Austrittstiefe der Elektronen $L = 3500 \text{ \AA}$ und $\sigma_{TR} = 1$.

Dieser Effekt wird mit zunehmender Schichtdicke immer ausgeprägter, da die Ausbeute im Absorptionsmaximum nicht mehr zunimmt, während in den Flanken der entsprechenden Absorptionsstruktur die Ausbeute noch weiterhin stark anwächst. Die Ausbeutestruktur des $n=2$ Exzitons zeigt nur ein monotones Anwachsen. Oberhalb von $d \sim 1000 \text{ \AA}$ sind die Änderungen im absoluten Verlauf der Linienform nur noch sehr gering. Schichtdicken von $d \sim 3000 \text{ \AA}$ spiegeln bereits den Ausbeuteverlauf für $d = \infty$ wieder.

Durch Vergleich der berechneten und gemessenen absoluten Ausbeutespektren läßt sich insbesondere bei richtiger Wahl des Parameters für die Aufspaltung in den Exzitonmaxima die Diffusionslänge bestimmen. Die Abb. 35 bis 37 zeigen den Vergleich der experimentellen (ausgezogene Linien) und gerechneten (gestrichelte Linien) Ausbeutespektren von 1 % Ar in Ne, 1 % Kr in Ne und 1 % Xe in Ne für jeweils vier verschiedene Schichtdicken. Dabei wurden die gerechneten Kurven mit einem Faktor $1/2$ multipliziert, da nur die Hälfte der Elektronen eine Impulskomponente in Richtung zur Oberfläche besitzt. Diese Annahme scheint jedoch für relativ dicke Schichten über 1000 \AA nicht mehr zutreffend zu sein. Offenbar findet in einer Art Diffusion der angeregten Elektronen eine Impulsumkehr in Richtung zur Oberfläche statt, die sich unter Beteiligung von Phononen abspielen dürfte. Nur so lassen sich im Energiebereich unterhalb der inelastischen Elektron-Elektron-Streuprozesse Ausbeuten von über 0,5 erklären, in der ein sich ursprünglich von der Oberfläche wegbewegendes Elektron doch noch die Probe verlassen kann. Eine eindeutige Aussage ist jedoch durch die bedingte Unsicherheit der Absolutausbeute von $\pm 20 \%$ auf Grund des gewählten Goldstandards nicht möglich. Der Untergrund im transparenten Bereich wird durch das Diffusionsmodell nicht erfaßt. Dieser Photoemissionsbeitrag ist eine Folge der unmittelbaren Ionisation der Gastatome durch die Photonen. Für die verschiedenen Gastatome (1 % Ar/Ne, 1 % Kr/Ne, 1 % Xe/Ne) zeigt sich eine gute

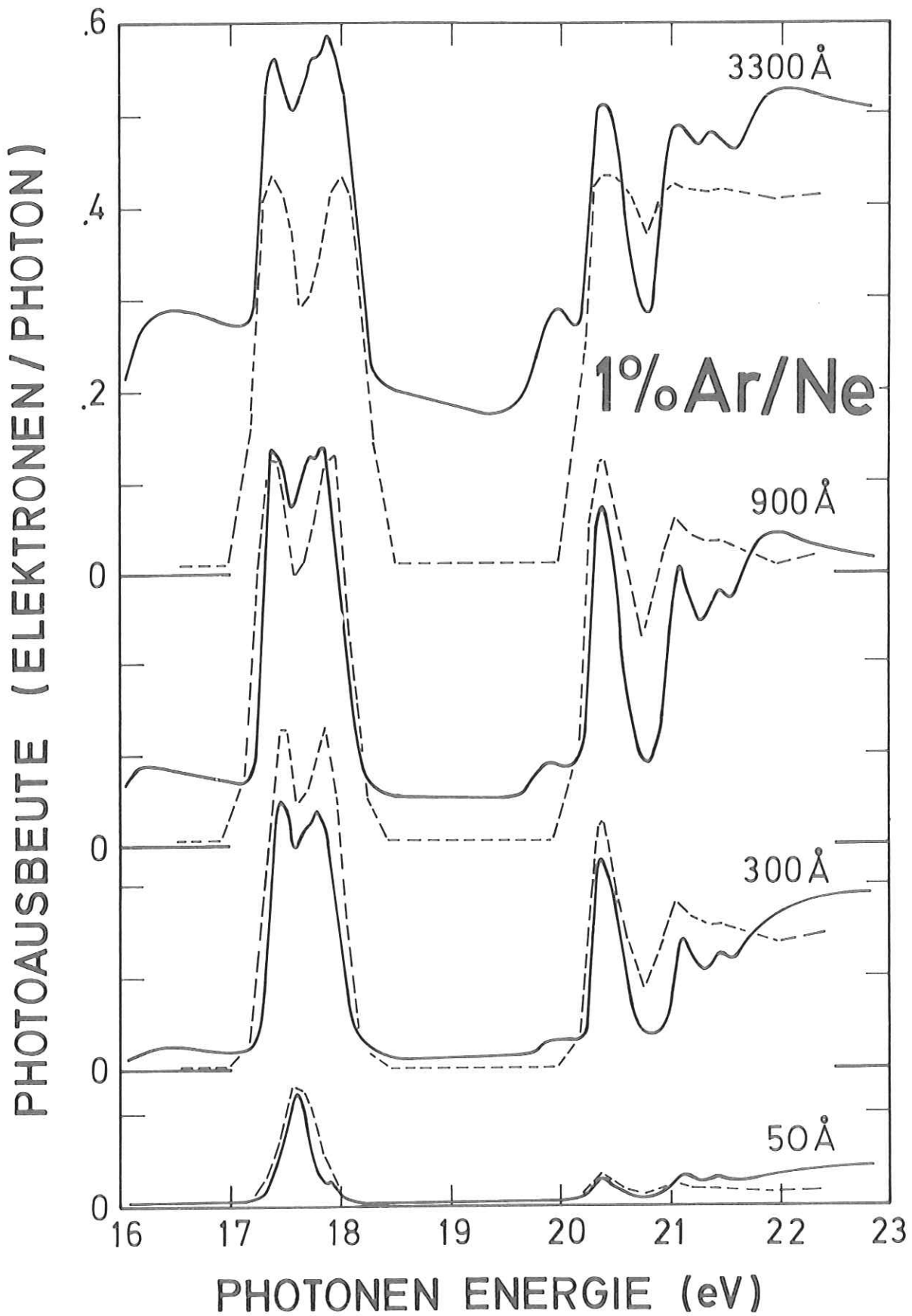


Abb. 35 Vergleich der gemessenen (ausgezogenen Kurven) und gerechneten Photoelektronenausbeutespektren (gestrichelte Kurven) für 1 % Ar in Ne bei verschiedenen Schichtdicken. Für die Rechnungen wurde eine Exzitondiffusionslänge $\lambda = 20 \text{ \AA}$, eine Austrittstiefe der Elektronen $L = 3500 \text{ \AA}$ und $S_{\text{TR}} = 1$ benutzt.

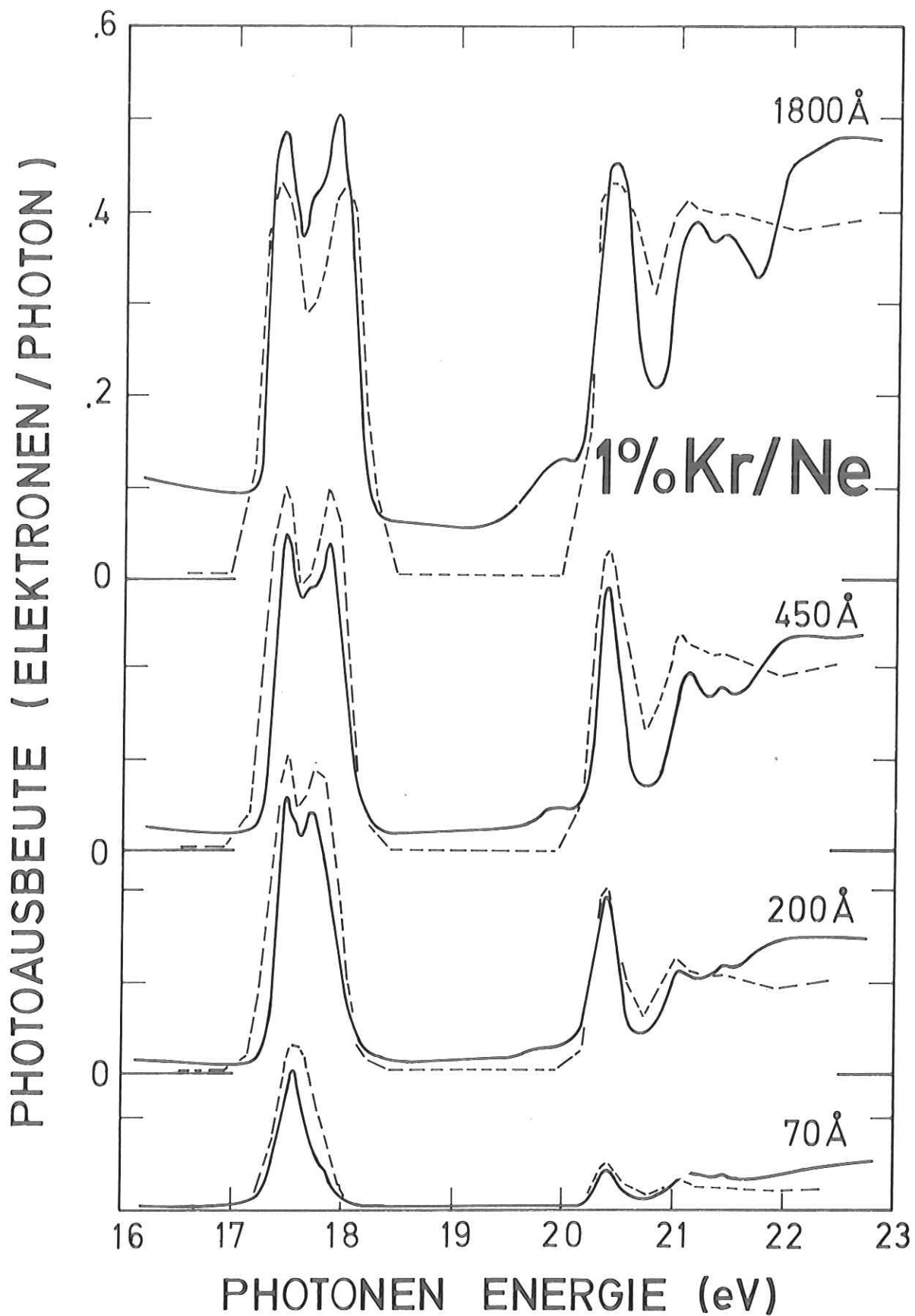


Abb. 36 Vergleich der gemessenen (ausgezogenen Kurven) und gerechneten Photoelektronenausbeutespektren (gestrichelte Kurven) für 1 % Kr in Ne bei verschiedenen Schichtdicken. Für die Rechnungen wurde eine Exzitonen-diffusionslänge $\lambda = 20 \text{ \AA}$, eine Austrittstiefe der Elektronen $L = 3500 \text{ \AA}$ und $S_{TR} = 1$ benutzt.

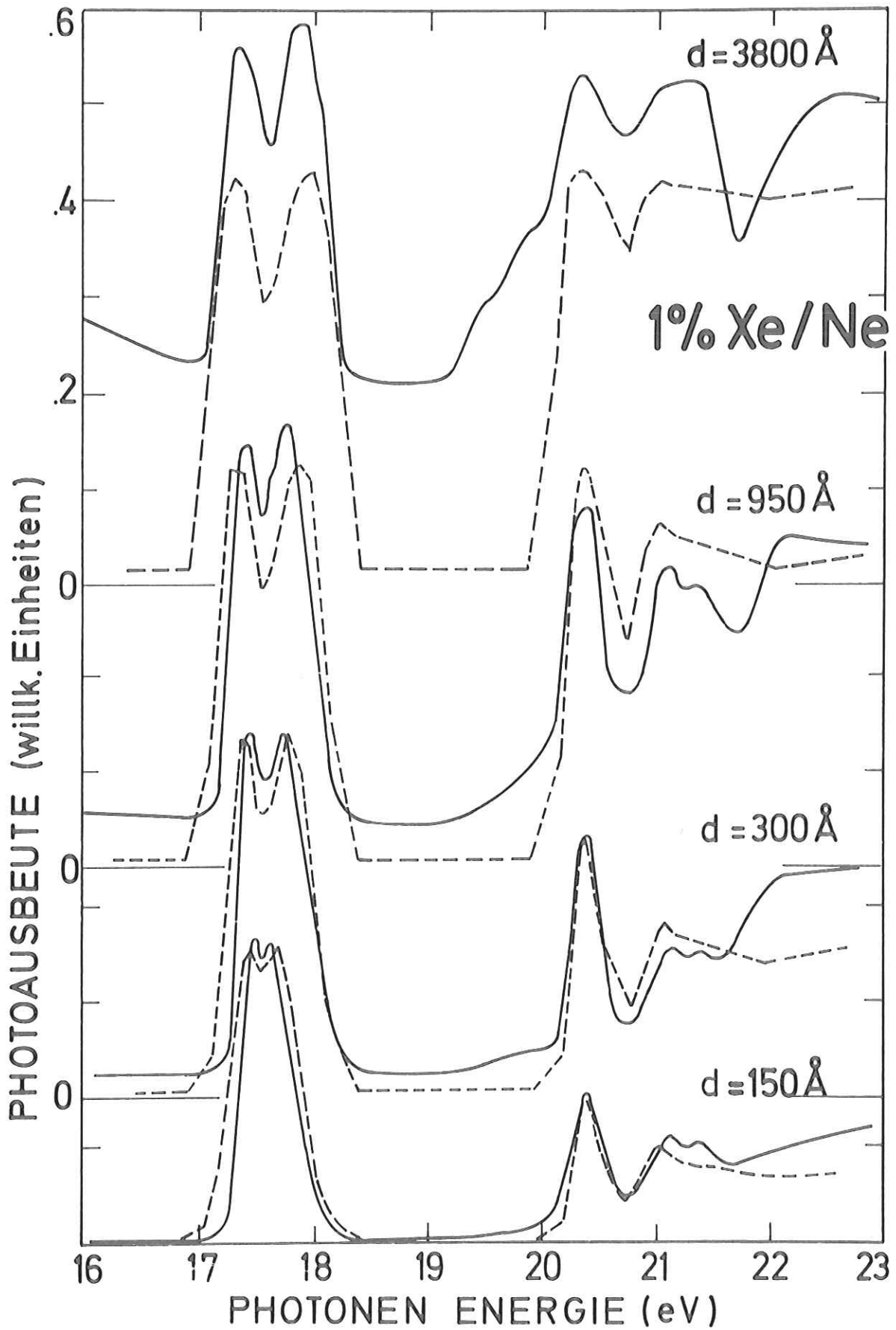


Abb. 37 Vergleich der gemessenen (ausgezogenen Kurven) und gerechneten Photoelektronenausbeutespektren (gestrichelte Kurven) für 1 % Xe in Ne bei verschiedenen Schichtdicken. Für die Rechnungen wurde eine Exzitonen-diffusionslänge $\lambda = 20 \text{ \AA}$, eine Austrittstiefe der Elektronen $L = 3500 \text{ \AA}$ und $S\tau R = 1$ benutzt.

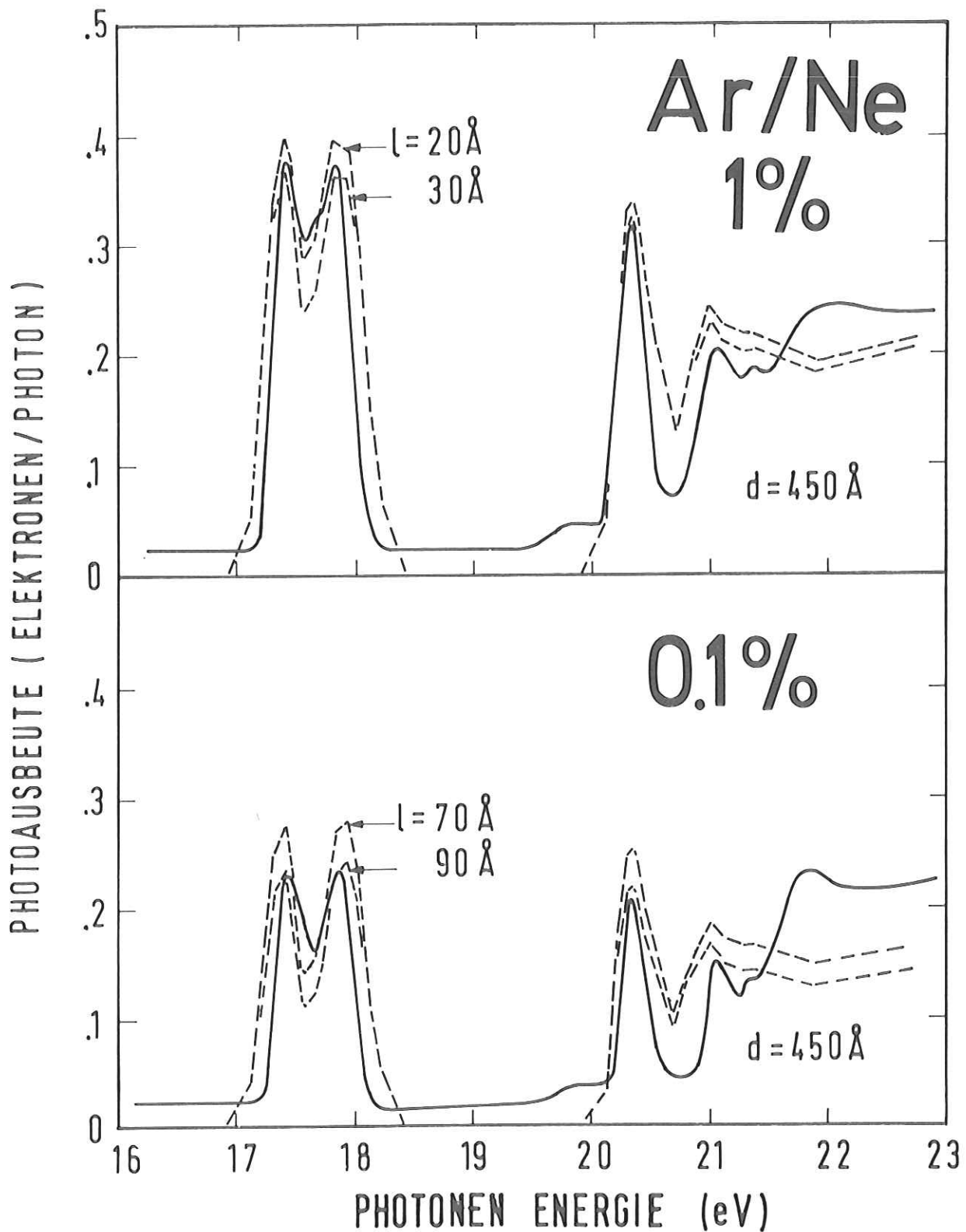


Abb. 38 Vergleich der gemessenen (ausgezogenen Linien) und gerechneten Photoelektronenausbeutespektren (gestrichelte Linien) für 1 % und 0,1 % Ar in Ne für eine Schichtdicke von jeweils 450 \AA . Für die Rechnungen wurde eine Austrittstiefe von $L = 3500 \text{ \AA}$, $S_{\tau R} = 1$ und eine Diffusionslänge $\ell = 20$ und 30 \AA bei 1 % und $\ell = 70$ und 90 \AA bei 0,1 % gewählt.

Übereinstimmung in der Linienform der experimentellen und gerechneten Ausbeutespektren bei einer einheitlichen Diffusionslänge von $\lambda\{1\% \} = 20 - 30 \text{ \AA}$.

In Abb. 38 ist die Konzentrationsabhängigkeit von Ar/Ne bei einer Schichtdicke $d = 450 \text{ \AA}$ wiedergegeben. Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment liefert bei einer Konzentration von 0,1 % die Diffusionslänge von $\lambda\{0,1\% \} = 70 - 90 \text{ \AA}$.

Die sehr stark eingehende Reflexionskorrektur in der gemessenen Ausbeutestruktur des $n=1$ Exzitons bedingt eine gewisse Unsicherheit der Quantenausbeute im Absorptionsmaxima. Für die Abschätzung des Parameters $S\tau_0$ wurde deshalb die Ausbeute im Maximum des $n=2$ Exzitons gewählt. Die nach Gl. 5.15 berechnete Konzentrationsabhängigkeit der Ausbeute für $\mu = 0,0034 \text{ \AA}^{-1}$ im Maximum des $n=2$ Exzitons ist in Abb. 39 bei Variation des Parameters $S\tau_0$ dargestellt. In der linken Abbildung wurde als festgehaltener Parameter die Diffusionslänge von $\lambda = 30 \text{ \AA}$ bei einer Konzentration von 10^4 ppm ($\hat{=} 1\%$) gewählt, entsprechend der besten Anpassung in $n=2$ Exziton (Abb. 38). Die hieraus resultierende Kurvenschar rückt mit größer werdenden Werten für $S\tau_0$ immer näher zusammen. Die Quantenausbeute bei verschiedenen Konzentrationen ist nahezu unabhängig von $S\tau_0$, wenn dieser Wert größer als $10^{-2} (\text{ppm})^{-1}$ wird. Die experimentellen Werte liefern somit nur den obigen Wert als untere Grenze:

$$S\tau_0 \geq 10^{-2} (\text{ppm})^{-1} \text{ bzw. } S\tau_0 \geq 6 \times 10^{-19} \text{ cm}^3$$

Mit der ermittelten Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionslängen

$\lambda_1\{R=10^4 \text{ ppm}\} = 25 \pm 5 \text{ \AA}$ und $\lambda_2\{R_2=10^3 \text{ ppm}\} = 70 \pm 20 \text{ \AA}$ kann die Diffusionslänge λ_0 in reinem Ne unabhängig von S bestimmt werden. Entsprechend der modifizierten Gl. 5.13 gilt

$$\lambda_0 = \lambda_1 \cdot \lambda_2 \left(\frac{R_1 - R_2}{\lambda_1^2 R_1 - \lambda_2^2 R_2} \right)^{1/2} \quad (5.18)$$

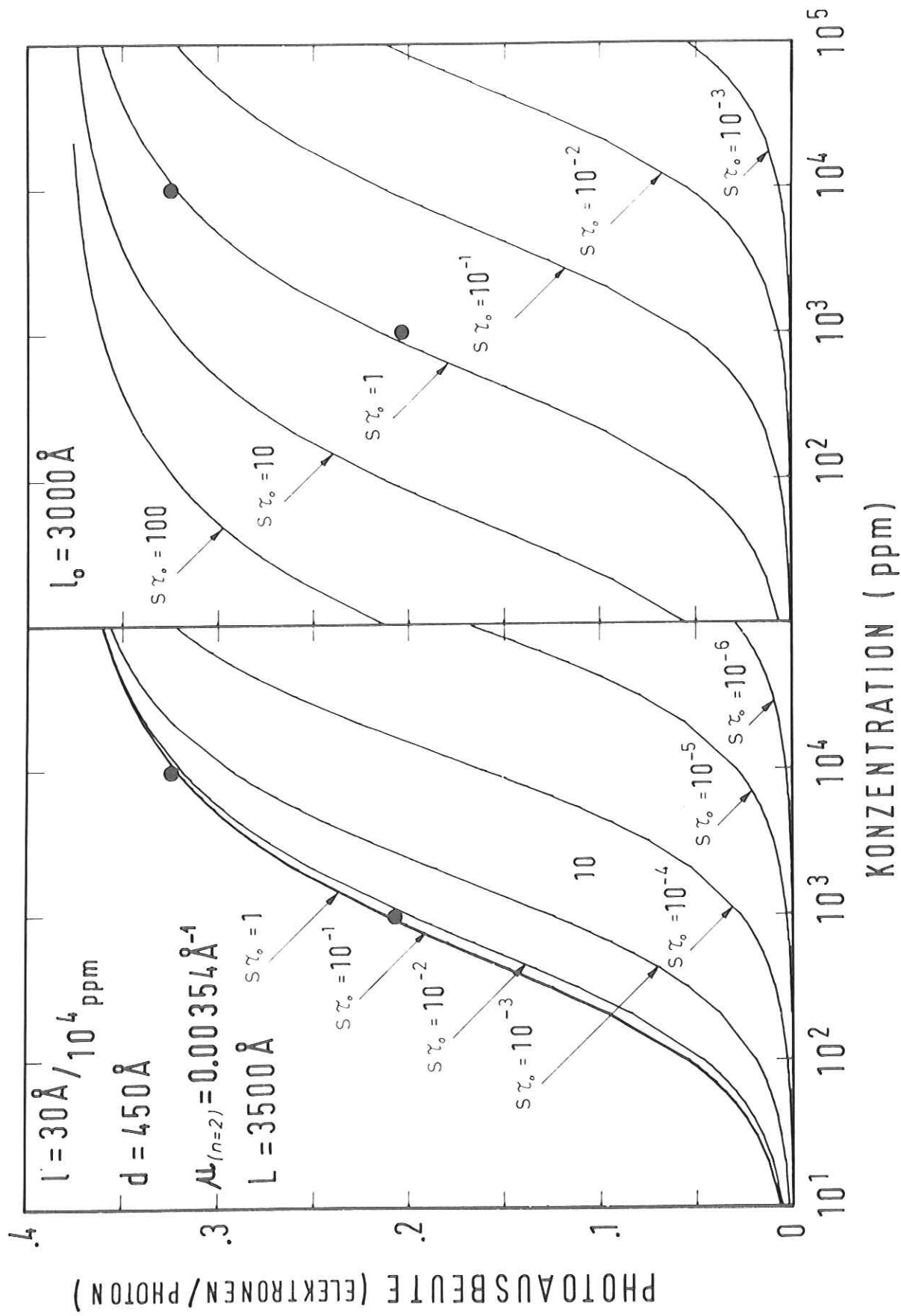


Abb. 39 Gemessene (Punkte) und berechnete Konzentrationsabhängigkeit der Photoelektronenausbeute von Ar in Ne im $n=2$ Exziton ($\mu = 0,00354 \text{ \AA}^{-1}$) bei einer Schichtdicke $d = 450 \text{ \AA}$ und Variation des Parameters $S\tau_0$. Als fester Parameter in der Rechnung wurde $\lambda = 30 \text{ \AA}$ bei $R = 10^4 \text{ ppm}$ (linke Abb.) und $\lambda_0 = 3000 \text{ \AA}$ (rechte Abb.) gewählt.

Mit $\ell_1 = 25 \text{ \AA}$ und $\ell_2 = 70 \text{ \AA}$ ergibt sich $\ell_0 = 150 \text{ \AA}$. Dieser Wert ist jedoch sehr vorsichtig zu behandeln, da die Ergebnisse von Gl. 5.18 sehr empfindlich von ℓ_1 und ℓ_2 abhängen. Nimmt man statt $\ell_2 = 70 \text{ \AA}$ einen Wert von $\ell_2 = 79 \text{ \AA}$, der innerhalb der Fehlergrenzen liegt, so folgt: $\ell_0 \sim \infty$. Mit Gl. 5.13 und der unteren Grenze für $S\tau_0 = 10^{-2} (\text{ppm})^{-1}$ ergibt sich jedoch sowohl für (ℓ_1, R_1) und (ℓ_2, R_2) dieselbe untere Grenze für die Diffusionslänge der Exzitonen in reinem Ne:

$$\ell_0 \geq 200 \text{ \AA}$$

Der Exzitonenzerfallsprozeß an der Gold-Grenzschicht (Kap. 5.3.3) lieferte eine unabhängige Abschätzung für die Diffusionslänge: $\ell_0 \gtrsim 3000 \text{ \AA}$. Die entsprechende Modellrechnung zur Abschätzung von $S\tau_0$ mit dem jetzt festgehaltenen Parameter $\ell_0 = 3000 \text{ \AA}$ (rechte Seite von Abb. 39) liefert einen Wert von $S\tau_0 = 1 (\text{ppm})^{-1}$ bzw. $S\tau_0 = 10^{-17} \text{ cm}^3$. Mit diesem wahrscheinlicheren Wert für $S\tau_0$ ergibt sich nach Gl. 5.13 mit (ℓ_1, R_1) und (ℓ_2, R_2) : $\ell_0 = 2500 \pm 500 \text{ \AA}$. Zusammen mit der Lebensdauer $\tau_0 = 10^{-9} \text{ sec}$ der freien Exzitonen folgt somit nach Gl. 5.12 für die Diffusionskonstante: $D \approx 0,9 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Entsprechend läßt sich die Ionisierungswahrscheinlichkeit für die Gastatome abschätzen: $S \approx 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$. Die Diffusionskonstante läßt sich als Produkt der mittleren freien Weglänge Λ (Streuweglänge) und der mittleren Gruppengeschwindigkeit $\langle v^2 \rangle^{1/2}$ darstellen:

$$D = \Lambda \langle v^2 \rangle^{1/2} \quad (5.19)$$

Mit $\langle v^2 \rangle^{1/2} = \frac{\Gamma \cdot a}{\hbar}$ folgt für die Streuweglänge

$$\Lambda = \frac{\hbar \cdot D}{\Gamma \cdot a} \quad (5.20)$$

Hierbei ist $\Gamma \sim 0,3 \text{ eV}$ die Breite des Exzitonenbandes und $a = 4,5 \text{ \AA}$ der Gitterabstand. Für die Streuweglänge der Wannier-Exzitonen folgt somit $\Lambda \sim 0,4 \text{ \AA}$.

Dieser Wert ist kleiner als die Gitterkonstante und impliziert somit eine diffuse und nicht kohärente Bewegung der Exzitonen. Die mit Hilfe des vorge-

stellten Diffusionsmodells aus den experimentellen Daten gewonnenen Aussagen sind also in sich konsistent. Die gewonnenen Parameter zur Beschreibung der Diffusion der "freien" Exzitonen in der Ne-Matrix sind mit den bekannten Werten für Xe und Ar in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10 Parameter zur Diffusion von "freien" Exzitonen in festen Edelgasen

	Xe ^{a)b)}	Ar ^{c)}	Ne ^{d)}
L (Å)	850	1200	≈ 3500
t ₀ (sec)	10 ⁻¹² -10 ⁻¹¹	10 ⁻¹² -10 ⁻¹¹	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸
λ ₀ (Å)	170 ^{e)} 300 ^{f)}	120 ^{e)}	≥ 200 ^{e)} ≥ 3000 ^{f)}
Sτ ₀ (cm ³)	6 · 10 ⁻¹⁹ C ₆ H ₆ /Xe	6 · 10 ⁻²⁰ Xe/Ar	10 ⁻¹⁷ * Xe, Kr, Ar/Ne
S (cm ³ sec ⁻¹)	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸ *
D (cm ² sec ⁻¹)	0,3-0,9	1	0,9 *

a) Ophir et al. Ref. 62

b) Ophir et al. Ref. 63

c) Ophir et al. Ref. 6

d) eigene Werte

e) aus Exzitonenzerfallsprozeß mit Energieübertrag auf Gastatome in dotierten Edelgasen

f) aus Exzitonenzerfall am Goldsubstrat in reinen Edelgasen

* Abgeschätzt für λ₀ = 3000 Å

Durch den starken Einfluß der Oberfläche und der Probe-Substrat-Grenzschicht auf die Photoemissions- und Lumineszenzprozesse wird die Wahl der Randbedingungen (Gl. 5.8) für die modellmäßige Erfassung von entscheidender Bedeutung. Durch den Zerfallsprozeß der freien Exzitonen an der Goldunterlage (Kap. 5.3.3) ist die Forderung einer verschwindenden Exzitonendichte n(d) = 0 physikalisch

gerechtfertigt. Bedeutend kritischer ist die Wahl der Randbedingung $n(0) = 0$ an der Oberfläche. Die Benutzung der Simpsonschen Randbedingung⁶⁴

$$D \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (5.21)$$

mit einem durch die Oberfläche verschwindenden Exzitonfluß (bis zur Oberfläche $x=0$ idealer Kristall) liefert keine befriedigende Interpretation der experimentellen Ergebnisse bei dotierten Edelgasen.⁶ Bei einem realen Kristall sind verstärkt Relaxations- und Zerfallsprozesse der Exziton an der Oberfläche zu erwarten⁶⁵, so daß eine auftretende Senke an der Oberfläche für die freien Exziton ein wesentlicher Bestandteil für die phenomenologische Wahl der getroffenen Randbedingung $n(0) = 0$ darstellt.

In Abb. 40 ist die berechnete Dichte $n(x)$ der freien Exziton in Abhängigkeit vom Abstand x von der Oberfläche für verschiedene Absorptionskoeffizienten dargestellt. Der Randbedingung $n(0) = 0$ entsprechend verschwindet die Exzitonendichte an der Oberfläche und erreicht in einer Tiefe von 20 - 30 Å ihr Maximum. Zu tieferen Schichtlagen zeigt sich ein exponentieller Abfall gemäß $\exp(-\mu x)$. In den Modellrechnungen erzeugt diese Verteilung bei starker Absorption in der Ausbeutestruktur Minima, da die nahe der Oberfläche und innerhalb der Diffusionslänge erzeugten Exziton in die Oberflächensenke wandern können und somit keinen Beitrag mehr zur Photoemission liefern.

Diese Dichteverteilung der Exziton hat formal eine gewisse Ähnlichkeit mit dem sogenannten "dead-layer"-Modell⁶⁶, das zur Beschreibung der durch Exziton induzierten Photoemission von F-Zentren in Alkali-Halogeniden herangezogen wurde. Die Grundannahme des "dead-layer"-Modells ist die Existenz einer Oberflächenschicht, die keinen Beitrag zur Exzitonendichte liefert und durch folgende Stufenfunktion beschrieben wird:

$$\begin{aligned} n(x) &= 0 & x < h \\ n(x) &= \mu \exp(-\mu h) & x \geq h \end{aligned} \quad (5.22)$$

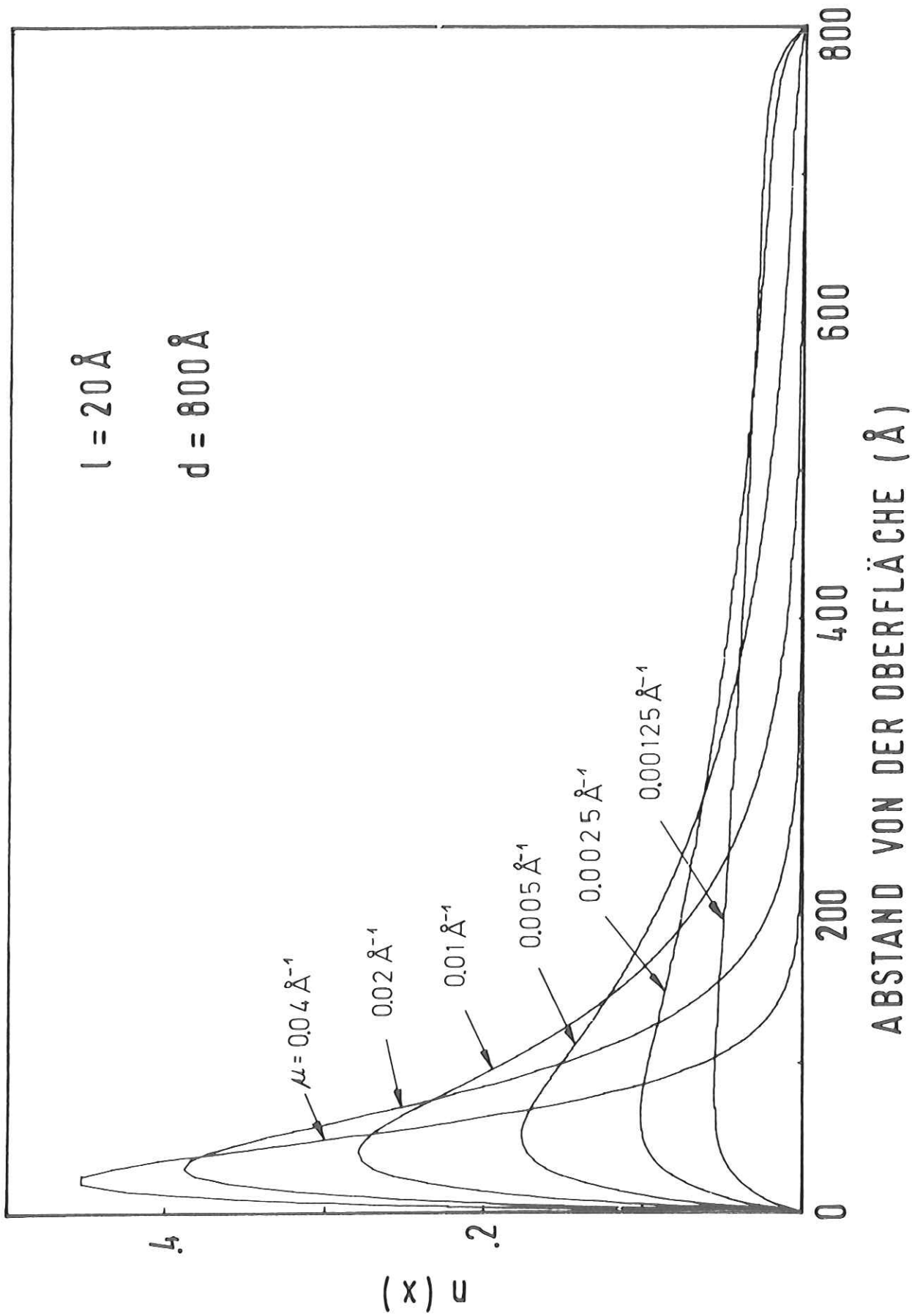


Abb. 40 Nach dem Diffusionsmodell berechnete Zahl $n(x)$ der freien beweglichen Exzitonen im Abstand x von der Oberfläche für verschiedene Absorptionskoeffizienten μ . Die Exzitonendiffusionslänge beträgt $l = 20 \text{ \AA}$ und die Schichtdicke $d = 800 \text{ \AA}$.

h charakterisiert hierbei die Dicke des "dead-layer". Zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse muß ein schichtdickenabhängiger "dead-layer" gefordert werden, der als willkürlicher variabler Parameter in die Modellrechnung eingehen würde und einer sinnvollen physikalischen Interpretation widerspricht. Im Diffusionsmodell liefert der Absorptionskoeffizient μ funktional die Lage des Maximums der Exzitonendichte durch die Diffusionslänge, so daß die experimentellen Daten besser erfaßt werden, ohne daß eine willkürliche statische "dead-layer" Schicht impliziert werden muß.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Reflexion und Photoelektronenausbeute von reinem und edelgasdotiertem festen Ne im Photonenenergiebereich von 5 - 35 eV gemessen. Die Untersuchung der optischen Anregungen lieferte folgende Ergebnisse:

1. Die Beobachtung der Wannier-Exzitonenserie bis $n=5$ lieferte einen neuen Wert für die Bandlücke in Ne: $E_g = 21,69$ eV.
2. Der Vergleich mit Modellrechnungen lieferte eine quantitative Abschätzung für die Oszillatorstärke der Ne-Exzitonen (beide Spin-Komponenten):
 $f(n=1) = 0,22$, $f(n=2) \approx 0,042$, $f(n=3) \approx 0,016$.
3. Die Beobachtung angeregter Gastatomzustände (bis $n=4$) ermöglichte die Bestimmung der energetischen Lage der Spin-Bahn aufgespaltenen Gastatomniveaus innerhalb der Bandlücke der Ne-Matrix. Die Spin-Bahn-Aufspaltung der Gastatome beträgt: Ar/Ne = 0,3 eV, Kr/Ne = 0,6 eV und Xe/Ne = 1,3 eV.
4. Für $n \geq 2$ ist die Bindungsenergie B^i der angeregten Gastatomzustände gleich der Bindungsenergie B der Ne-Exzitonen. Das Wannier-Modell stellt eine gute Beschreibung der exzitonischen Anregungszustände in festem Ne dar.
5. Die beobachteten Ionisierungseinsätze E_{TH}^i der Gastatome ermöglichten zusammen mit der Bandlücke E_g^i eine Bestimmung der Elektronenaffinität in festem Ne: $E_A = -1,2$ eV.
6. Die Schichtdickenabhängigkeit der Photoausbeute im Bereich der Interbandübergänge und im transparenten Bereich lieferte eine Abschätzung für die Austrittstiefe der Elektronen : $L \approx 3500 \text{ \AA}$.
7. Beobachtung eines Auger-artigen Autoionisationsprozeß in einem Gastatom ("Intercenter Augerprozeß") mit einer Relaxationszeit $\tau \leq 10^{-13}$ sec.

8. Die starke Zunahme der Photoausbeute im Exzitonenbereich von dotiertem Ne läßt sich adäquat durch das Diffusionsmodell erfassen. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Ausbeute liefert das Modell eine untere Grenze für die Diffusionslänge der Exzitonen in reinem Ne : $\ell_0 \geq 200 \text{ \AA}$.
9. Der Exzitonenzerfallsprozeß am Goldsubstrat ermöglichte eine unabhängige Abschätzung für die Diffusionslänge : $\ell_0 \approx 3000 \text{ \AA}$.

7. Anhang: Kramers-Kronig-Analyse

Der Realteil $\text{Re}(f(\omega))$ und Imaginärteil $\text{Im}(f(\omega))$ der optischen Konstanten sind durch Kramers-Kronig-Dispersionsrelationen^{6,7}

$$\text{Im}(f(\omega_k)) = - \frac{2\omega_k}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\text{Re}(f(\omega))}{\omega^2 - \omega_k^2} d\omega$$

miteinander verknüpft. Diese Beziehungen folgen allein aus der Linearität zwischen harmonischem Feld \vec{E} und der Polarisation der Materie \vec{P} sowie aus der Kausalität (d.h. die Polarisation darf nicht vor dem Einwirken des Feldes auftreten). Die Dispersionsrelationen ermöglichen eine vollständige Bestimmung der komplexen optischen Konstanten, auch wenn nur ein Teil der Messung zugänglich ist. Der im allgemeinen durch eine Messung nur begrenzt erfaßbare Energiebereich $\omega=0$ bis $\omega=\infty$ notwendig ist, durch geeignete physikalisch sinnvolle Extrapolationen erweitert werden. Für die Meßgrößen Reflexion und Transmission lassen sich aus den Dispersionsrelationen ähnliche Beziehungen mit den entsprechenden optischen Konstanten ableiten, die es ermöglichen, durch Integration über die Meßwerte direkt die optischen Konstanten zu ermitteln.

Mit dem von R. Klucker und U. Nielsen^{6,8} entwickelten Computerprogramm zur Kramers-Kronig-Analyse der optischen Meßspektren wurde unter Verwendung experimenteller Daten von G. Keitel³⁰ aus dem Reflexionsverlauf ($\omega=0$ bis ∞) die optischen Konstanten ϵ_1 , ϵ_2 und μ neu berechnet. Der Verlauf der Reflexion über den gesamten Frequenzbereich wurde wie folgt bestimmt:

Im Bereich von 15 - 30 eV wurden die gemessenen Reflexionsdaten der dickeren Schichten $d > 3000 \text{ \AA}$ benutzt, wobei entsprechend dem Reflexionsverlauf der Keitel'schen Daten der Einfluß der reflektierenden Au-Unterlage im transparenten Bereich separiert wurde. Für $h\omega < 15 \text{ eV}$ wurde der Reflexionsverlauf an die

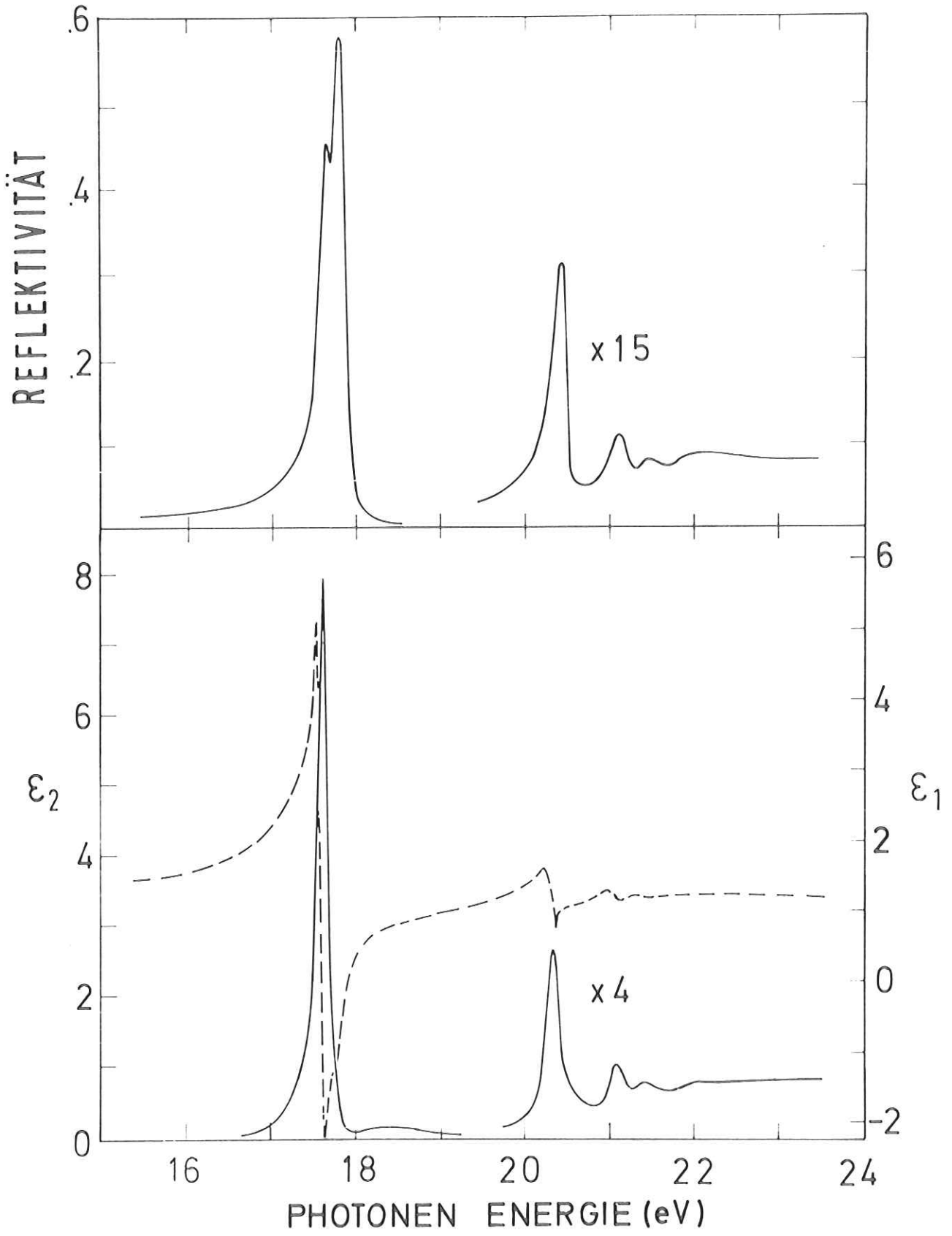


Abb. 41 Reflexionsspektrum von Ne-Schichten mit $d > 3000 \text{ \AA}$ und optische Konstanten ϵ_1 und ϵ_2 aus Kramers-Kronig-Analyse.

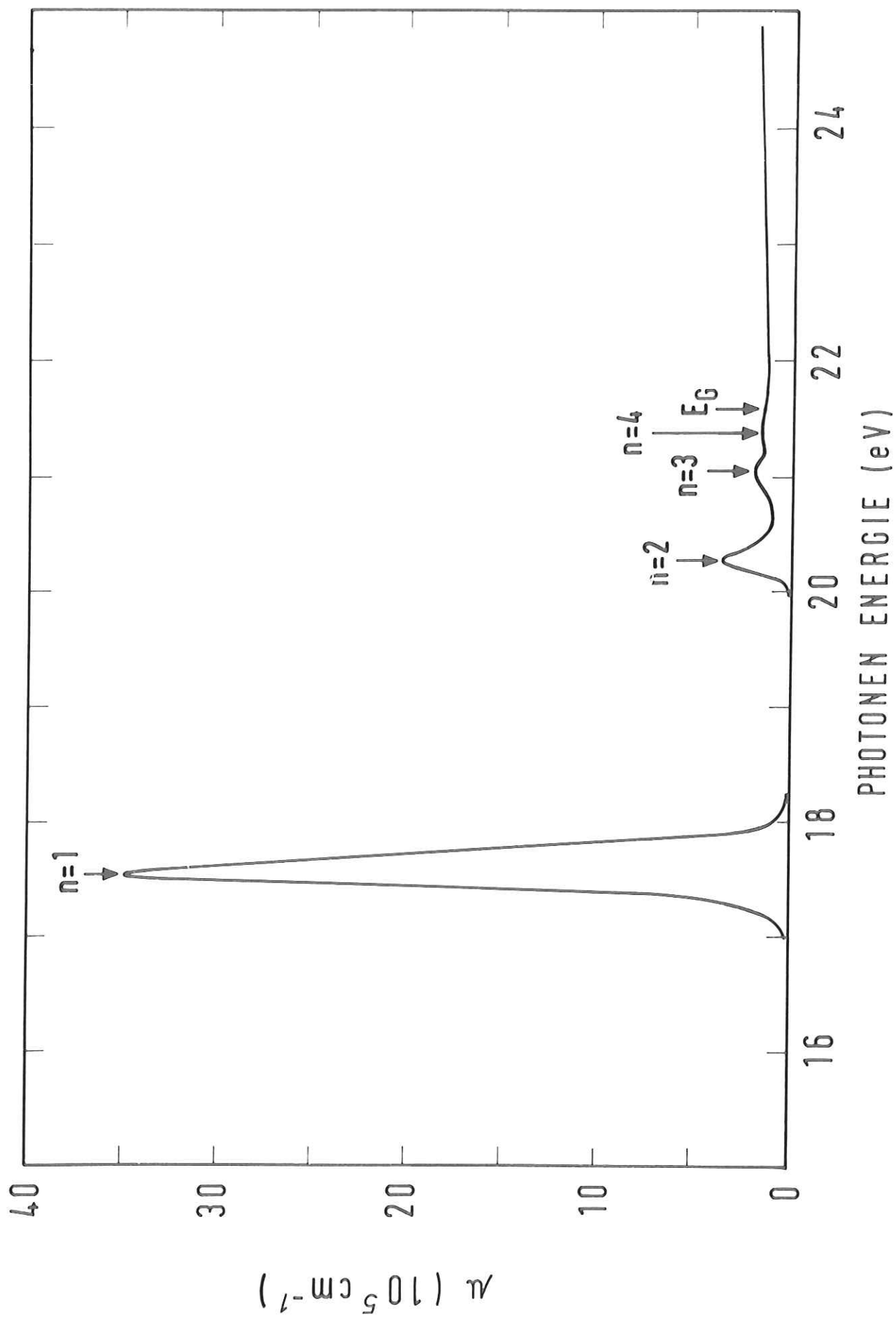


Abb. 42 Absorptionskoeffizient von festem Ne im Bereich des Einsatzes der Anregungen der 2p-Valenzelektronen aus Kramers-Kronig-Analyse.

statische Dielektrizitätskonstante $\epsilon_0 = 1,25$ ($\rightarrow R(\hbar\omega=0) = 0,22$ %) angepaßt. Für $h > 30$ eV liegen keine Reflexionsdaten mehr vor, da eine hinreichend genaue Messung der auf ~ 1 % abgefallenen Reflektivität nicht mehr möglich ist. In dem Bereich von 25 - 400 eV liegen jedoch Absolutwerte des Absorptionskoeffizienten sowie der Transmissionsverlauf von 15 - 35 eV vor. Der niederenergetische Transmissionsverlauf wurde in einem Absorptionsverlauf umgerechnet und an die Absolutwerte der hochenergetischen Messung angepaßt. Aus diesem konstruierten Absorptionsverlauf wurde durch KKA die Reflektivität berechnet und hieraus der Reflexionsverlauf von 25 - 400 eV an die Absolutwerte der gemessenen Reflektivität oberhalb von 25 eV angepaßt. Die noch fehlende hochenergetische Anpassung für die Reflektivität oberhalb von 400 eV wurde durch das Drude-Verhalten eines freien Elektronengases angenähert: $R(\omega) \sim \omega^4$

Aus diesem jetzt über das gesamte Spektrum bekannten Reflexionsverlauf konnten nun durch KKA die optischen Konstanten ϵ_1 und ϵ_2 (Abb. 41) und der Absorptionsverlauf μ (Abb. 42) berechnet werden. Die berechneten Werte des Absorptionskoeffizienten μ im Bereich des Einsatzes der 2p-Valenzelektronen (15 - 25 eV) wurden für die Modellrechnungen in Kap. 5.3 benutzt.

Literaturverzeichnis

1. J. Hingsammer und Lüscher, *Helvetica Physica Acta* 41, 914 (1968)
2. R.P. Godwin: *Synchrotron Radiation as a Light Source* in:
Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 51 (1969)
3. B. Sonntag: *Dielectric and Optical Properties in Rare Gas Solids*,
Ed. M.L. Klein and J.A. Venables, Academic Press, im Druck
4. U. Rößler: *Bandstructure and Excitons in: Rare Gas Solids*, Ed. M.L. Klein
and J.A. Venables, Academic Press, im Druck
5. J. Jortner: *Electronic Excitation in Molecular Crystals* in:
Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Ed. E.E. Koch, R. Haensel and
C.Kunz, Pergamon-Vieweg, Braunschweig (1974)
6. Z. Ophir, B. Raz, J. Jortner, E.E. Koch, V. Saile, N. Schwentner,
M. Skibowski and W. Steinmann, *J.Chem.Phys.* 62, 650 (1975)
7. G. Baldini, *Phys.Rev.* 137, 508 (1965)
8. A. Gedanken, B. Raz and J. Jortner, *J.Chem.Phys.* 58, 1178 (1973)
9. O. Madelung, *Festkörpertheorie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg,
New York (1972)
10. J. Callaway, *Energie Band Theory*, Academic Press, New York and London, 1964
11. U. Rößler, *phys.stat.sol.* 42, 345 (1970)
12. R.S. Knox, *Theory of Excitons*, Academic Press, 1963
13. J. Frenkel, *Phys.Rev.* 37, 17 und 1276 (1931)
14. G. Wannier, *Phys.Rev.* 52, 191 (1937)
15. J. Hermanson and J.C. Phillips, *Phys.Rev.* 150, 652 (1966)
16. D.L. Greenaway and G. Harbeck, *Optical Properties and Band Structure
of Semiconductors*, Pergamon Press, 1968
17. H. Wolter, in *Handbuch der Physik* XXIV S. 461 (1956) Ed. S. Flügge
18. W.E. Spicer in *The Optical Properties of Solids* ed. by F. Abelès
(North-Holland, Amsterdam, 1972) S. 791
19. N. Schwentner, *Dissertation Universität München* (1972)

20. R.P. Godwin, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 51 (1969)
21. R. Haensel und C. Kunz, Z. Angew. Physik 23, 276 (1967)
22. M. Skibowski, Habilitationsschrift Universität München 1974
und Interner DESY Bericht F41-74/7
23. E.E. Koch, Dissertation Universität München 1972
24. C. Lewin, Fundamentals of Vacuum Science and Technology,
McGraw Hill Book Company, New York (1965)
25. E.E. Koch, V. Saile, N. Schwentner, M. Skibowski, W. Steinmann,
and B. Raz, Jap.J.Appl.Phys. 2, 775 (1974)
26. J.A.R. Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy
(Wiley, New York 1967)
27. G. Baldini, Phys.Rev.Lett. 11, 129 (1963)
28. G.L. Pollack, Rev.Mod.Phys. 36, 748 (1964)
29. A. Harmsen, Diplomarbeit Universität Hamburg 1975
30. G. Keitel, Dissertation Universität Hamburg 1970
31. U. Nielsen, Interner Bericht DESY F41-74/3
32. C. Moore, NBS Circular 467 Vol. III (1952)
33. S. Weber, S. Rice and J. Jortner, J.Chem.Phys. 41, 2911 (1964)
34. R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, N. Kosuch and M. Skibowski,
Phys.Rev.Lett. 25, 1281 (1970)
35. R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, M. Skibowski and P. Schreiber,
Optics Comm. 2, 59 (1970)
36. A.B. Kunz and D. Mickish, Phys.Rev. B8, 779 (1973)
37. E. Boursey, J. Roncin and H. Damany, Phys.Rev.Lett. 25, 1279 (1970)
38. J. Daniel and P. Krüger, phys.stat.sol. 43, 659 (1971)
39. L. Schmidt, Phys.Letters 36A, 87 (1971)
40. V. Saile, Universität München, private Mitteilung
41. G. Ligget and J.S. Levinger, J.Opt.Soc.Am. 58, 109 (1968)

42. A. Gedanken, B. Raz and J. Jortner, J.Chem.Phys. 58, 1178 (1973)
43. A. Gedanken, B. Raz and J. Jortner, Chem.Phys.Lett. 14, 172 (1972)
44. J. Hermanson, Phys.Rev. 150, 660 (1967)
45. R.P. Madden in: Symposium on Calibration Methods in UV and X-Ray
Regions of the Spectrum ESRO SP-33, München 1968, S. 111
46. S.V. Pepper, J.Opt.Soc.Am. 60, 805 (1970)
47. N. Schwentner, M. Skibowski, and W. Steinmann, Phys.Rev. B8, 2965 (1973)
48. E.E. Koch, V. Saile, N. Schwentner, and M. Skibowski, Chem.Phys.Letters
28, 562 (1974)
49. D.L. Dexter, J.Chem.Phys. 21, 836 (1953)
50. E.O. Kane, Phys.Rev. 127, 131 (1962)
51. D. Blechschmidt, M. Skibowski and W. Steinmann, phys.stat.sol. 42, 61 (1970)
52. N. Schwentner, F.-J. Himpsel, V. Saile, M. Skibowski and W. Steinmann,
Phys.Rev.Lett. 34, 528 (1975)
53. B. Raz and J. Jortner, Chem.Phys.Letters 9, 222 (1971)
54. R. Haensel, G. Keitel, G. Peters, P. Schreiber, B. Sonntag and C. Kunz,
Phys.Rev.Letters 23, 530 (1969)
55. N. Schwentner, wird veröffentlicht
56. T. Webmann and J. Jortner, wird veröffentlicht
57. W.H. Miller, J.Chem.Phys. 52, 3563 (1970)
58. A. Gedanken, B. Raz, and J. Jortner, J.Chem.Phys. 59, 5471 (1973)
59. R. Brodmann, R. Haensel, U. Hahn, U. Nielsen and G. Zimmerer,
Chem.Phys. Letters 29, 250 (1974)
60. A. Gedanken, B. Raz and J. Jortner, J.Chem.Phys. 59, 1630 (1973)
61. Y. Toyozawa, Progr. Theor. Phys. 20, 53 (1958)
62. Z. Ophir, B. Raz and J. Jortner, Phys.Rev.Lett. 33, 415 (1974)
63. Z. Ophir, N. Schwentner, B. Raz, M. Skibowski and J. Jortner,
wird veröffentlicht in J.Chem.Phys.

64. O. Simpson, Proc.Soc. A238, 402 (1957)
65. U. Fano, Phys.Rev. 58, 544 (1940)
66. M. Hebb, Phys.Rev. 81, 702 (1951)
67. F. Stern in: Solid State Physics, Ed. F. Seitz and D. Turnbull,
Academic Press, New York and London (1963)
68. R. Klucker und U. Nielsen, Interner Bericht DESY SR-73/5

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1974 und 1975 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg innerhalb der Forschungsgruppe F 41.

Herrn Dr. M. Skibowski danke ich für die Anregung und Förderung der Diplomarbeit innerhalb der Münchener Teilgruppe.

Für die Hilfe bei der experimentellen Durchführung und der Diskussion der Ergebnisse danke ich besonders Herrn Dipl.-Phys. F.-J. Himpsel, Herrn Dr. E.E. Koch, Herrn Dipl.-Phys. V. Saile und Herrn Dr. N. Schwentner.

Die Arbeit wurde von Frau Thumann geschrieben. Herr Knaut hat einen Teil der Abbildungen angefertigt und Herr Schmidt, Fräulein Köhler und Fräulein Stanusch haben die Photoarbeiten durchgeführt. Dafür möchte ich ihnen danken.

