

Interner Bericht
DESY F41-76/01
Februar 1976

DESY-Bibliothek
22. MRZ. 1976

Photoemissionsexperimente an flüssigen und festen Metallen:

Li, Na, Al, Cs

bei Anregung im extremen Vakuum Ultraviolett

von

Helmuth Petersen

Genehmigt vom Fachbereich Physik der Universität Hamburg

Referent: Privatdozent Dr. C. Kunz

Koreferent: Prof. Dr. H. Raether

Mündliche Prüfung: 6. Februar 1976

Prof. Dr. G. Kramer
(Sprecher des Fachbereichs Physik)

Photoemissionsexperimente an flüssigen und festen Metallen:

Li, Na, Al, Cs

bei Anregung im extremen Vakuum Ultraviolett

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

des Fachbereichs Physik der Universität Hamburg

vorgelegt von
Helmuth Petersen
aus Hamburg

Hamburg, 1976

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Grundlagen</u>	4
2.1 Optische Konstanten und Absorption	4
2.2 Bändermodell und atomspezifische Beiträge	6
2.3 Röntgenfeinstruktur	10
2.4 Viel-Elektronen Theorie der Kantenanomalie	12
2.5 Photoemission	15
2.5.1 Absorption des Lichtes und Energieverteilung der Elektronen	16
2.5.2 Transport und Streuung der Elektronen	17
2.5.3 Austritt der Elektronen ins Vakuum	18
2.6 Ähnlichkeit zwischen Photoabsorptionsspektren und Photoelektronen-Ausbeutespektren	20
3. <u>Experimentelle Durchführung</u>	23
3.1 Lichtquelle, Monochromator, UHV-System	23
3.2 Der Elektronen-Energie-Analysator	24
3.3 Referenzsignalbildung	27
3.4 Nachweiselektronik und Datenauswertung	28
3.5 Probenpräparation	29
4. <u>Experimentelle Ergebnisse und Diskussion</u>	32
4.1 Natrium und Aluminium	32
4.1.1 Röntgenfeinstruktur in den $L_{2,3}$ -Spektren	32
4.1.2 Die Na $L_{2,3}$ -Absorptionskante	35
4.1.3 Elektronen-Energieverteilungskurven von Na	38
4.2 Lithium	41
4.2.1 Das Ausbeute-Gesamtspektrum	41
4.2.2 Die Li K-Absorptionskante bei 77 K	43
4.2.3 Die Li K-Kante in flüssigem Li und die Temperatur- abhängigkeit der Kante	49
4.2.4 Elektronen-Energieverteilungskurven	51
4.3 Caesium	53
4.3.1 Das Ausbeute-Gesamtspektrum	53
4.3.2 Der 4d-Absorptionseinsatz	55
4.3.3 Die N_5 -Absorptionskante	58
4.3.4 Elektronen-Energieverteilungskurven	60
5. <u>Zusammenfassung</u>	64
Literaturverzeichnis	67

1. Einleitung

Zur Erforschung der elektronischen Struktur von Metallen stellen optische Untersuchungen eine wichtige Methode dar. Seit Synchrotronstrahlung mit ihrem intensiven Kontinuum vom Infraroten bis zum Röntgengebiet zur Verfügung steht, konnte insbesondere die Anregung äußerer Rumpfelektronen in unbesetzte Leitungsbandzustände systematisch und eingehend untersucht werden.

Die zum Teil unerwarteten experimentellen Ergebnisse stimulierten eine umfangreiche theoretische Diskussion, insbesondere der spektralen Verteilung der Oszillatorstärke im Bereich der neu zugänglichen Photonenenergien zwischen etwa 20 und 300 eV.

Auch bei sogenannten einfachen Metallen, wie Li, Na, Al, zeigten die Experimente eine signifikante Abweichung des Absorptionsverlaufes von der zunächst erwarteten Ähnlichkeit mit der Dichte der Endzustände. Diese Abweichungen gehen einerseits zurück auf den atomaren Charakter des Absorptionsprozesses am Ort der Rumpfelektronen. Wie der Vergleich mit atomaren Messungen und Rechnungen zeigt, sind andererseits Festkörpereffekte beteiligt, die nicht auf Bandstruktur zurückzuführen sind.

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, die Beiträge der verschiedenen atom- und festkörperspezifischen Effekte zum Verlauf der K-Absorption von Li, der $L_{2,3}$ -Absorption von Na und Al sowie der $N_{4,5}$ -Absorption von Cs zu untersuchen. Das 4d-Absorptionsspektrum von Cs wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals gemessen.

Eine neue spektroskopische Methode, die Photoelektronenausbeute-Spektroskopie, erlaubt, den Verlauf des Absorptionskoeffizienten aus photoelektrischen Messungen an massiven Proben zu entnehmen. Dies war für diese Messungen eine besonders wichtige Voraussetzung. Der entscheidende Vorteil der Methode liegt darin, daß optische Eigenschaften untersucht werden können, ohne die Notwendigkeit, dünne Schichten herstellen zu müssen, wie dies bei Transmissionsmessungen

unumgänglich notwendig ist. Die obengenannten Metalle konnten daher im flüssigen und festen Zustand als massive Proben untersucht werden.

In einem umfangreichen Teil der Arbeit wird die sogenannte Kantenanomalie am Einsatz der Li K und der Na $L_{2,3}$ Absorption behandelt. Die Anomalien in fester Phase bei verschiedenen Temperaturen und in flüssiger Phase werden vergleichend betrachtet. Anlaß dazu war eine Kontroverse über ihren Ursprung. Einer Vielteilchen-Theorie von Mahan, Nozieres und deDominicis standen hier Interpretationsversuche von Dow und Mitarbeitern im Rahmen des Ein-Elektronen-Modells gegenüber.

Im Bereich oberhalb des Absorptionseinsatzes sollten für Li, Na und Al durch Vergleich mit der Absorption der flüssigen Phase vorliegende, teils kontroverse Interpretationen überprüft werden. Für Li handelt es sich dabei um Bandstrukturrechnungen, die sich bis 14 eV oberhalb der Fermigrenze erstrecken. Im Falle von Na und Al stehen sich zur Interpretation der bis 100 eV oberhalb des Absorptionseinsatzes beobachteten breiten Strukturen die Plasmaron Theorie von Hedin und Mitarbeitern und eine Deutung als Röntgenfeinstruktur (EXAFS) gegenüber.

Mit dem Ziel, die Frage nach der Existenz nicht-lokalisierter Metallzustände und dem damit verbundenen Auftreten einer beobachtbaren Absorptionskante sowie nach der Lokalisierung f-symmetrischer Zustände zu klären, wurde das 4d-Absorptionsspektrum von metallischem Cs gemessen. Diese Fragestellung ergab sich auf Grund der kürzlich ausgeführten Messung der 4d-Absorption von metallischem Ba. Bei Ba wurden ausschließlich Übergänge in lokalisierte f-symmetrische Endzustände beobachtet, nichtlokalisierte Metallzustände traten nicht auf. Die 4d-Absorption von Cs Metall sollte ferner mit experimentellen und theoretischen atomaren Daten verglichen werden.

Neben der Messung der photoelektrischen Ausbeute konnten mit dem gleichen experimentellen Aufbau an den gleichen Proben Elektronen-Energieverteilungskurven aufgenommen werden. Die Form der Li 1s und der Cs 4d Photoemissionsmaxima sollte im Rahmen der schon erwähnten Vielteilchentheorie analysiert werden. Die Ergebnisse sollten mit den Formen der entsprechenden Absorptionskanten verglichen und die Konsistenz der Daten diskutiert werden.

Im folgenden Kapitel 2 werden theoretische Grundlagen dargestellt, die für die Interpretation der Photoausbeutespektren und Elektronenenergieverteilungskurven relevant sind. Kapitel 3 beschreibt die Meßapparatur sowie die Präparation der massiven, chemisch stark reaktiven Metallproben. Im Kapitel 4 werden die experimentellen Ergebnisse dargestellt und diskutiert, eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse der Arbeit schließt sich an.

2. Grundlagen

Entsprechend der Hauptzielsetzung der Arbeit sollen hier neben den optischen Konstanten zunächst Effekte dargestellt werden, die für den spektralen Verlauf der Absorption bestimmend sind. Im Anschluß daran wird die Photoemission behandelt und die Ähnlichkeit zwischen Absorptionsspektren und Photoelektronen-Ausbeutespektren begründet.

2.1 Optische Konstanten und Absorption

Die Wechselwirkung eines Festkörpers mit elektromagnetischer Strahlung wird im allgemeinen durch den komplexen Dielektrizitätstensor $\tilde{\epsilon}_{ij}(\omega)$ beschrieben (AG 66), der für isotrope oder kubisch symmetrische Systeme in eine skalare Funktion übergeht

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (2.1)$$

Sie liefert den Zusammenhang zwischen angelegter Feldstärke \vec{E} und dielektrischer Verschiebung \vec{D} :

$$\vec{D}(\omega) = \tilde{\epsilon}(\omega) \cdot \vec{E}(\omega) \quad (2.2)$$

Real- und Imaginärteil von $\tilde{\epsilon}$ sind über die Kramers-Kronig Beziehungen (Kr 27, Kr 26, St 63) miteinander verknüpft:

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega_0) &= \epsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega \epsilon_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \\ \epsilon_2(\omega_0) &= -\frac{2\omega_0}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \end{aligned} \quad (2.3)$$

Der komplexe Brechungsindex \tilde{N} ist über die Maxwellsche Beziehung:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = (\tilde{N}(\omega))^2, \quad \tilde{N}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (2.4)$$

mit der Dielektrizitäts"konstanten" (DK) verbunden.

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= n^2 - k^2 \\ \epsilon_2 &= 2nk\end{aligned}\tag{2.5}$$

$n(\omega)$ stellt den Brechungsindex und $k(\omega)$ die Extinktionskonstante dar.

Experimentell bestimmt werden die Reflexion elektromagnetischer Strahlung an der Festkörperoberfläche oder die Absorption der Strahlung im Festkörper. Bei Photonenenergien > 30 eV wird auf Grund der geringen Reflektivität Absorptionsspektroskopie bevorzugt. Der Zusammenhang mit der Meßgröße, also dem Absorptionskoeffizienten μ oder der dazu in guter Näherung proportionalen photoelektrischen Ausbeute ist gegeben durch:

$$\mu = \frac{4\pi k}{\lambda}\tag{2.6}$$

Im untersuchten Spektralbereich ist $n \approx 1$. Damit ist der Absorptionskoeffizient abgesehen von einem photonenenergieproportionalen Faktor identisch mit dem Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten:

$$\mu \approx 2\frac{\omega}{c} \epsilon_2\tag{2.7}$$

Der Zusammenhang zwischen Absorptionskoeffizient und dem insbesondere bei atomaren Daten häufig angegebenen totalen Wirkungsquerschnitt σ ist:

$$\mu = \sigma \cdot n\tag{2.8}$$

n ist hier die Teilchenzahldichte im untersuchten Material.

Bei Untersuchungen an Festkörpern muß grundsätzlich die Reflexion an der Probenoberfläche berücksichtigt werden. Da die Reflektivität in dem hier untersuchten Spektralbereich bei nahezu senkrechtem Einfall des Lichtes auf die Probe jedoch in der Größenordnung einiger Prozent liegt, führt die Vernachlässigung ihrer nur geringen Photonenenergieabhängigkeit zu hinreichend genauen Ergebnissen.

2.2 Bändermodell und atomspezifische Beiträge

Unter den in Festkörpern möglichen elektronischen Anregungen stellt die Ein-Elektronen-Anregung den grundlegendsten Prozeß dar. Dieser läßt sich im kristallinen Festkörper im Rahmen des Bändermodells beschreiben (GH68, Zi65). Hier soll die Absorption auf Grund von Interbandübergängen diskutiert werden. Es geht also ein Elektron aus einem Blochzustand $\psi_V(\vec{k}, \vec{r})$ aus Valenz- oder Rumpfniveau mit Wellenvektor k in einen unbesetzten Leitungsbandzustand $\psi_L(\vec{k}, \vec{r})$ über. Dies läßt sich durch den Imaginärteil der DK beschreiben:

$$\epsilon_2 = \frac{\text{const.}}{\omega^2} \sum_{V,L} \int_{\text{BZ}} d^3k |\vec{e} \vec{M}_{VL}|^2 \delta(E_L - E_V - \hbar\omega) \quad (2.9)$$

Summiert wird über die Rumpf- und Valenzbänder V , integriert über die Brillouinzone BZ . \vec{e} ist der Einheitsvektor entlang der Polarisationsrichtung der einfallenden Strahlung. Das Matrixelement

$$\vec{e} \vec{M}_{V,L} = \langle \psi_L(\vec{k}, \vec{r}, t) | \vec{e} \cdot \vec{p} | \psi_V(\vec{k}, \vec{r}, t) \rangle \quad (2.10)$$

ist hier in Dipolnäherung in der sogenannten "velocity form" dargestellt. Da die Impulsmatrix \vec{p} gegeben ist durch $\vec{p} = m \left(\frac{d\vec{r}}{dt} \right)$ und der Operator \vec{r} nicht explizit zeitabhängig ist, ergibt sich mit $\psi_{V,L}(\vec{k}, \vec{r}, t) = \psi_{V,L}(\vec{k}, \vec{r}) e^{iE_{V,L}t/\hbar}$ die gleichwertige sogenannte "length form" gemäß

$$\begin{aligned} \frac{1}{m} \langle \psi_L(\vec{k}, \vec{r}, t) | \vec{p} | \psi_V(\vec{k}, \vec{r}, t) \rangle &= \frac{d}{dt} \langle \psi_L(\vec{k}, \vec{r}, t) | \vec{r} | \psi_V(\vec{k}, \vec{r}, t) \rangle \\ &= i\omega_{L,V} \langle \psi_L(\vec{k}, \vec{r}, t) | \vec{r} | \psi_V(\vec{k}, \vec{r}, t) \rangle \end{aligned} \quad (2.11)$$

mit $\omega_{L,V} = \frac{E_L - E_V}{\hbar}$

\vec{M}_{VL} ist nur dann von Null verschieden, wenn $\vec{k}_V - \vec{k}_L + \vec{k} = \vec{g}$ gilt (Impulserhaltung). \vec{k} ist der Wellenvektor des einfallenden Lichtes und \vec{g} ein reziproker Gittervektor. Im hier betrachteten Spektralbereich ist $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ klein gegen Bloch-

Wellenvektoren. Bei sogenannten direkten Übergängen wird \vec{k} vernachlässigt und k-Erhaltung ergibt sich im reduzierten Bandschema mit senkrechten Übergängen. Da Rumpfniveaus, die in dieser Arbeit die Ausgangsniveaus darstellen, im Bandstrukturbild völlig flach verlaufen, ist diese Auswahlregel für uns jedoch nicht von Bedeutung.

Die Größe des Matrixelements hängt ab von der Überlappung der Wellenfunktionen ψ_V und ψ_L sowie entsprechend der Dipolauswahlregel $\Delta l = \pm 1$ von deren Symmetrieeigenschaften. Diese sind für Valenz- und Leitungsbandzustände korreliert mit der Kristallsymmetrie des untersuchten Festkörpers.

Ersetzt man vereinfachend das Matrixelement \vec{M}_{VL} durch ein bezüglich der \vec{k} -Abhängigkeit gemitteltes $\overline{M}(\omega)$, so wird aus (2.9):

$$\varepsilon_2 = \frac{\text{const.}}{\omega^2} |\overline{M}(\omega)|^2 \cdot N_k(\omega) \quad (2.12)$$

Hier ist N_k die kombinierte Zustandsdichte:

$$N_k(\omega) = \sum_{V,L} \int_{BZ} d^3k \delta(E_L - E_V - \hbar\omega) \quad (2.13)$$

Im Falle $E_n(k) = \text{const.}$ und bei schwacher Abhängigkeit des Matrixelementes von ω reflektiert ε_2 also die Endzustandsdichte, d.h. die Zustandsdichte des Leitungsbandes. Zur theoretischen Bestimmung von Zustandsdichten sind verschiedene Methoden entwickelt worden. Die Übereinstimmung mit dem Experiment bei Näherung mit konstanten Matrixelement ist von Fall zu Fall recht unterschiedlich (GKYCP72, STZ73).

Zur Bestimmung der Energieabhängigkeit von \vec{M}_{VL} ist eine atomare Näherung ein guter Ausgangspunkt da ψ_V nur im Atomrumpf wesentlich von Null verschieden ist. Die Bestimmung des Matrixelementes im Atom erfolgt meist im

Rahmen eines Ein-Elektronen-Modells (FC68), die beste Näherung dieser Art stellt die Hartree-Fock Näherung dar.

Die Energieabhängigkeit des Matrixelements in einem atomaren Ein-Elektron-Bild ist gegeben durch diejenige des radialen Matrixelementes:

$$R_{\ell\pm 1} = \int_0^{\infty} P_{n,\ell}(r) \cdot r \cdot P_{\varepsilon,\ell\pm 1}(r) dr \quad (2.14)$$

Die Funktionen P bestimmen damit bis auf einen photonenenergieproportionalen Faktor den atomaren Absorptionskoeffizienten und somit bis auf weiter unten zu diskutierende Modulationseffekte den vom Matrixelement her bestimmten Beitrag zum Absorptionsverlauf im Festkörper. Der Zusammenhang von $P_{n,\ell}$ und der Grundzustandswellenfunktion $\psi_V = \psi_{n,\ell,m,s}$, ergibt sich aus $\psi_{n,\ell,m,s} = U_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m}(\phi, \theta) \chi_s$ mit χ_s Spinfunktion, $Y_{\ell,m}(\phi, \theta)$ Kugelflächenfunktion und $U_{n,\ell}(r) = P_{n,\ell}(r)/r$ radiale Wellenfunktion.

$P_{n,\ell}$ gehorcht der radialen Wellengleichung

$$\frac{d^2 P_{n,\ell}}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left\{ E_{n,\ell} - V(r) - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} \right\} P_{n,\ell}(r) = 0 \quad (2.15)$$

Die hier auftretende Summe aus $V(r)$ und Zentrifugal "Potential" $\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2}$ wird als effektives Potential bezeichnet.

Das zur Bestimmung von $\psi_i(\vec{r})$ in der Hartree-Fock Näherung in die Schrödingergleichung eingehende Potential $V(r)$ hat die Form (S160):

$$\frac{Z}{|\vec{r}|} + \sum_j \int \psi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}') d^3 r' \quad (2.16)$$

$$- \sum_j \delta(\chi_i, \chi_j) \int \frac{\psi_i^*(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}') d^3 r'}{\psi_i^*(\vec{r}) \cdot \psi_i(\vec{r})}$$

Summiert wird über alle N besetzten Zustände des Atoms, die Elektronenladung e ist hier gleich 1 gesetzt. Der letzte Term beschreibt die Austauschwechselwirkung, das Kronecker-Symbol $\delta(\chi_i, \chi_j)$ wählt die Zustände mit zu ψ_i parallelem Spin aus. Die Coulombwechselwirkung des Elektrons im Zustand ψ_i mit dem Kern und den übrigen Elektronen des Atoms wird durch die ersten beiden Terme beschrieben.

Wie die Formel für das Potential zeigt, sind detaillierte Korrelationseffekte zwischen den Elektronen, die durch die Coulomb-Wechselwirkung unabhängig vom Spin der Elektronen zustande kommen im HF-Modell nicht enthalten. Die Coulomb-Wechselwirkung wird nur bezüglich des durchschnittlichen Beitrags zum Potential berücksichtigt. Dieser Mangel gewinnt mit zunehmender Elektronendichte an Bedeutung. Stellt der Absorptionsprozeß einen Vorgang in einem Elektronengas hoher Dichte dar (starke Lokalisierung der Wellenfunktionen, große Überlappung zwischen Anfangs- und Endzustandswellenfunktion), so weichen die Absorptionswirkungsquerschnitte bei Berechnung im Rahmen des HF-Modells stark von den experimentellen Werten ab (Am74). Ferner ergeben die gleichwertigen "length" und "velocity"-Formen der Dipolnäherung wegen dieses nicht-lokalen Charakters des HF-Potentials unterschiedliche Werte und die Summenregeln sind nicht erfüllt (Am74).

Diese Mängel konnten im Rahmen der "Random Phase Approximation with Exchange" überwunden werden (RPAE) (z.B. Am74, We74). Diese Näherung vermag die Korrelationen in einem Elektronengas im Grenzfall hoher Dichte zu beschreiben. Die Übereinstimmung von RPAE-Wirkungsquerschnitten mit dem Experiment ist gut, eine Diskrepanz zwischen "length" und "velocity"-Form tritt nicht auf, die Summenregeln sind erfüllt.

2.3 Röntgenfeinstruktur

Es ist trotz stark lokalisierter Anregung nicht zu erwarten, daß mit den Wellenfunktionen des freien Atoms die Verhältnisse im Festkörper richtig beschrieben werden können. Einen Matrixelement-Effekt, der dadurch zustande kommt, daß es sich bei den absorbierenden Medien nicht um freie Atome handelt, stellt die Röntgenfeinstruktur dar (engl. Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS). Dieser Effekt kommt zustande durch Überlagerung der auslaufenden Wellenfunktion mit Anteilen, die von Nachbaratomen zum absorbierenden Atom zurückgestreut werden. Positive oder negative Interferenz moduliert das Matrixelement und führt damit zu Strukturen im Absorptionsverlauf, soweit dieser vom Matrixelement her bestimmt ist. Diese Strukturen sind auch unter der Bezeichnung Kronig-Struktur bekannt, Kronig entwickelte 1931 die erste Theorie zu diesem Effekt (Kr31).

Diese und andere ältere Theorien (Az63) erwiesen sich als nicht adäquat für eine quantitative Beschreibung der Feinstruktur. Nachdem Speicherringe als intensive Lichtquelle für Röntgenabsorptionsmessungen zur Verfügung stehen, hat sich das Interesse an der Röntgenfeinstruktur erneuert. Entsprechend sind in letzter Zeit einige neue theoretische Arbeiten zu diesem Thema erschienen (SLS70, St74, AD75, LP75, St74). Hier soll kurz eine Einführung in die Theorie gegeben werden, die im wesentlichen einer Arbeit von Sayers et al. (SLS70) sowie von Ashley und Doniach (AD75) folgt.

Im Matrixelement

$$\vec{M} = \int \psi_V^*(\vec{r}) \vec{r} \psi_L(\vec{r}) d^3r$$

ist ψ_L die Summe von auslaufender ψ und durch Streuung an den Nachbaratomen zurücklaufender Wellenfunktion ψ_s . Zur Berechnung von ψ_L am Ort des absorbierenden Atoms, wird die Annahme gemacht, daß das Potential im Fest-

körper bis zu einem Radius R_s um jedes einzelne Atom kugelsymmetrisch ist und konstant in den Bereichen dazwischen (sog. "Muffin Tin Potential"). Ferner soll hier angenommen werden, daß die kinetische Energie der durch den Absorptionsprozeß produzierten Elektronen im Leitungsband >300 eV ist. Die Streuung an den einzelnen Atomen ist dann gering und Vielfach-Streuung kann vernachlässigt werden. Die näherungsweise Gültigkeit der angegebenen Herleitung beschränkt sich damit allerdings entsprechend auf einen Bereich weit oberhalb der Absorptionskante.

Die berücksichtigte Wellenfunktion ergibt sich als Summe der an den Orten \vec{r}_i der streuenden Atome rückgestreuten Anteile der auslaufenden Wellenfunktion:

$$\psi_s = - \frac{f(\pi) \cdot 2m}{4\pi\hbar^2} \sum_i \frac{\exp(ik|\vec{r}-\vec{r}_i|)}{|\vec{r}-\vec{r}_i|^2} \psi(\vec{r}_i) \quad (2.17)$$

$f(\pi)$ ist die Rückstreuamplitude, Abb. 2.1 zeigt ihre Energieabhängigkeit sowie die entsprechenden Phasenverschiebungen. Die auslaufende Wellenfunktion $\psi(\vec{r}_i)$ sei dargestellt als Produkt von Normierungsfaktor, Hankelfunktion, Phasenverschiebung durch das ionisierte Atom und Kugelfunktion für $\ell=1$ (K-Absorption). Die Schwächung ihrer Amplitude durch die zur Feinstruktur führende elastische Rückstreuung, durch inelastische Elektron-Elektron-Streuung und durch quasi-elastische Elektron-Phonon Streuung soll durch einen exponentiellen Abklingfaktor $e^{-\gamma r}$ berücksichtigt werden:

$$\psi(r) = N \cdot h_1^+(kr) \cdot \exp(i\eta_1) \cdot \cos\theta \cdot e^{-\gamma r} \quad (2.18)$$

Abbildung 2.2 zeigt von Doniach und Ashley berechnete γ -Werte.

Für den Endzustand $\psi_L = \psi + \psi_s$ ergibt sich damit entsprechend Formel (2.17)

am Ort des absorbierenden Atoms:

$$\psi_L(r \rightarrow 0) = N \cdot h_1^+(kr) \cos\theta - \frac{f(\pi)mN}{2\pi\hbar} \sum_i \frac{\exp(ik \cdot |\vec{r}-\vec{r}_i|)}{|\vec{r}-\vec{r}_i|} h_1^+(kr) e^{-\gamma r + 2i\eta} \cdot \cos\theta_i \quad (2.19)$$

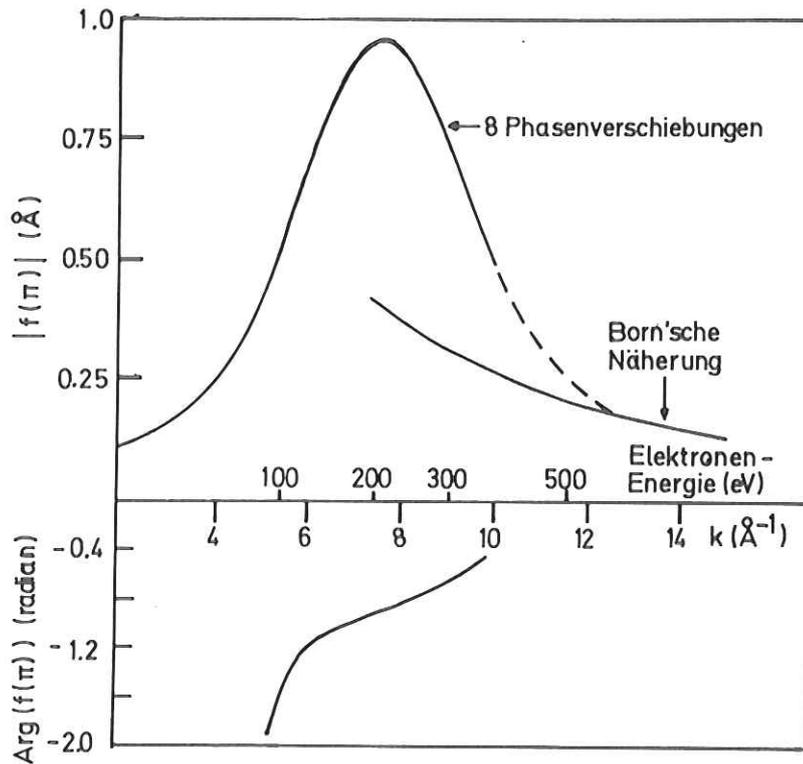


Abb. 2.1 Energieabhängigkeit der Rückstreumplitude $f(\pi)$ in Cu (AD75). Die mit "8 Phasenverschiebungen" bezeichnete Kurve gibt die mit der Partial-Wellen Methode bestimmte Rückstreumplitude an, dabei wurden Phasenverschiebungen η_ℓ bis $\ell = 8$ berücksichtigt.

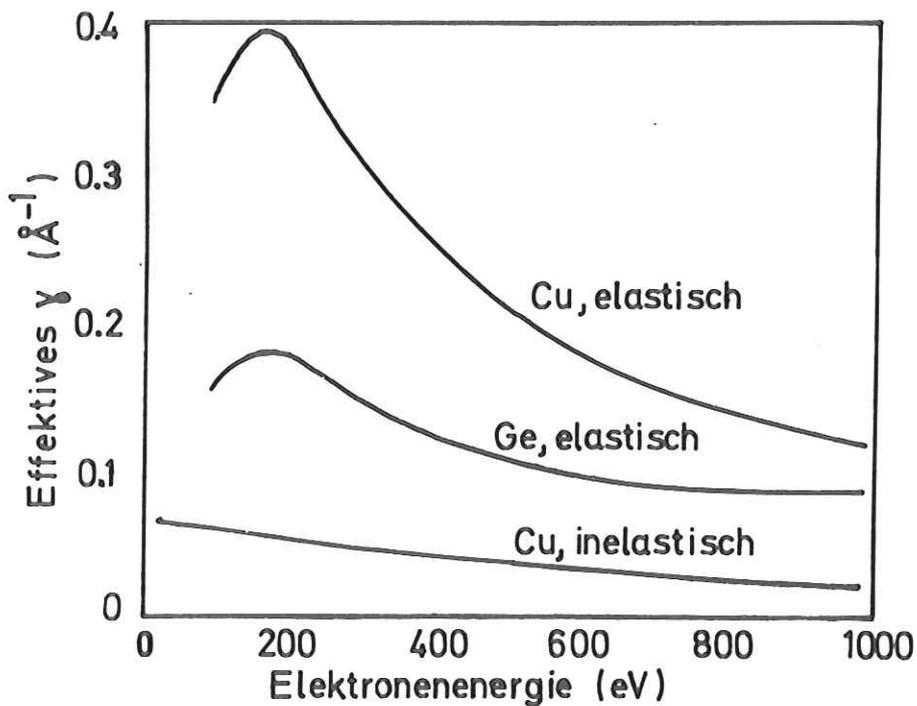


Abb. 2.2 Schwächungskoeffizient für die auslaufende Welle aus elastischer und inelastischer Streuung (AD75).

Der Phasenfaktor tritt in ψ_s doppelt auf und entfällt in ψ da r innerhalb des absorbierenden Atomes liegt. Berechnung des Matrixelementes und Isolierung des oszillierenden Anteils χ von $|M|^2$ ergibt:

$$\chi(k) = - \frac{f(\pi)}{3} \sum_j \frac{N_j e^{-\gamma r_j}}{r_j^2} \cdot e^{-2\sigma_j^2 k^2} \cdot \sin(2kr_j + 2\eta_1) \quad (2.20)$$

Zu summieren ist hier über die einzelnen Koordinationsschalen benachbarter streuender Atome. N_j gibt die Anzahl der Atome in der j -ten Schale an. Der Debye-Waller Faktor $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$ trägt der thermischen Bewegung der Atome Rechnung ($\sigma = \sigma(T)$).

Wie schon erwähnt, ergibt die Formel (2.20) eine halbquantitative Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Oszillationen des Absorptionskoeffizienten für Elektronenenergien, die oberhalb etwa 300 eV liegen. Für den Bereich nahe am Absorptionseinsatz ist Mehrfachstreuung von entscheidender Bedeutung, da in diesem Falle die Rückstreuamplituden groß sind (siehe Abb. 2.1).

Wie ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment zeigt, sind die bisherigen EXAFS-Theorien insbesondere im niederenergetischen Bereich verbesserungsbedürftig. Darauf wurde unter anderem von Fano und Lee (FL74, Fa74) hingewiesen, die zur Beschreibung der Feinstruktur einen sogenannten R-Matrix Formalismus vorschlugen. Dieser Formalismus ist allerdings bezüglich der EXAFS-Problestellung bisher nicht weiter ausgebaut worden (Fa75).

2.4 Viel-Elektronen Theorie der Kantenanomalie

Im Abschnitt 2.2 ist die Beschreibung des Absorptionsprozesses diskutiert worden, nicht aber eine mögliche Wechselwirkung zwischen den dabei entstehenden neuen Teilchen, dem Loch im Rumpfniveau und dem zusätzlichen Elektron im

Leitungsband. Neben Strukturen, die sich durch eine richtige Bestimmung von Zustandsdichte und Matrixelement beschreiben lassen, treten am Absorptionseinsatz von Röntgenspektren Strukturen auf, die auf diese Wechselwirkung zurückgehen.

Mahan wies 1967 (Ma67b, 67a, 74) darauf hin, daß die Wechselwirkung zwischen Rumpfloch und an die Fermi-Fläche angeregtem Elektron zu einem exziton-artigen, singulären Maximum am Einsatz von Absorptions- und Emissionsspektren im weichen Röntgengebiet führen sollte (metal-exciton).

Nozieres und deDominicis zeigten 1969 (ND69), daß der tatsächlich stattfindende Prozeß eine Kombination ist aus der exzitonischen Elektron-Loch Streuung und einer Änderung des Zustandes des gesamten Fermi-Gases.

Diese Änderung ergibt sich, weil der Grundzustand des Fermi-Gases mit Rumpfloch orthogonal ist zum Grundzustand ohne Rumpfloch (Andersonsches Theorem) (An67). Die Zustandsänderung bringt die Erzeugung einer großen Zahl von Elektron-Loch Paaren geringer Energie mit sich. Dieser Effekt führt zu einer Unterdrückung der Absorption am Einsatz und konkurriert daher mit dem von Mahan angegebenen sog. "spike effect".

Die Berechnung des Absorptionswirkungsquerschnittes bei Berücksichtigung dieser Viel-Elektronen-Effekte erfordert einen erheblichen mathematischen Aufwand (ND69, Ma74). Hier sollen daher nur einige Grundzüge des Lösungsweges genannt werden. Die exakte Lösung des Viel-Elektronen Problems wurde durch eine dafür erstmals angewandte Methode ermöglicht (ND69): Der Absorptionsprozeß wurde beschrieben durch eine Korrelationsfunktion in der Zeit $K(t)$. Das Absorptionsspektrum $\epsilon_2(\omega)$ ergibt sich dann durch Fouriertransformation von $K(t)$. Die Korrelationsfunktion lautet (Ma74):

$$K(t) \approx -i\theta(t) \frac{\exp(-it\omega_T)}{it} \sum_{\ell=0}^{\infty} |M_{VL}^{\ell}|^2 \exp\left\{\left(\frac{2\delta}{\pi} - \alpha\right) \cdot \ln(it\xi_0)\right\} \quad (2.21)$$

Dabei ist α der Anderson-Exponent: $\sum_{\ell=0}^{\infty} 2(2\ell+1) \left(\frac{\delta_{\ell}}{\pi}\right)^2$, ξ_0 ein Abschneide-Parameter von der Größenordnung der Fermi-Energie, $\theta(t)$ die Schaltfunktion des vorübergehend existierenden Lochpotentials, $M_{V,L}^{\ell}$ das Matrixelement für Übergänge in ℓ -symmetrische Endzustände, ω_T die Energie des Loches relativ zur Fermigrenze, δ_{ℓ} die Phasenverschiebung eines Elektrons in ℓ -symmetrischem Zustand an der Fermigrenze in dem abgeschirmten Loch-Potential.

Die Fouriertransformierte

$$\epsilon_2(\omega) \approx \sum_{\ell=0}^{\infty} |M_{VL}^{\ell}|^2 \left(\frac{\xi_0}{\omega - \omega_T}\right)^{\alpha_{\ell}} \theta(\hbar\omega - E_T) \quad (2.22)$$

repräsentiert das Absorptionsspektrum. $\theta(\hbar\omega - E_T)$ ist hier die Einheits-Sprungfunktion. Der Exponent

$$\alpha_{\ell} = \frac{2\delta_{\ell}}{\pi} - \alpha \quad (2.23)$$

wird als "Threshold-Exponent" bezeichnet. Der erste Summand in α_{ℓ} beschreibt die exzitonische Wechselwirkung zwischen dem Elektron an der Fermi-Grenze und dem Rumpfloch, der zweite die Einstellung des Elektronengases auf das System mit Loch. Die Formel (2.23) macht damit deutlich, daß je nach Größe der beiden Summanden aufgesteilte ($\alpha_{\ell} > 0$) oder abgerundete ($\alpha_{\ell} < 0$) Absorptionseinsätze beobachtet werden sollten.

Die Werte für die Phasenverschiebungen δ_{ℓ} sind eingeschränkt durch die Friedelsche Summenregel:

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} 2(2\ell+1) \frac{\delta_{\ell}}{\pi} = 1 \quad (2.24)$$

Unter der Annahme, daß das abgeschirmte Potential des Loches in einem kleinen Volumen lokalisiert ist, sollte δ_0 die dominierende Phasenverschiebung sein. Damit folgt, daß Übergänge in s-symmetrische Endzustände eher aufgestellt sein sollten als solche in Zustände anderer Symmetrien.

Doniach und Sunjic wiesen 1970 daraufhin (DS70), daß die Grundzustandsänderung allein beobachtet werden müßte, wenn der Endzustand des angeregten Elektrons weit oberhalb des Fermi-niveaus liegt. Experimentell läßt sich der Anderson-Exponent daher aus der Form von Photoemissionsmaxima bestimmen, wenn die anregende Photonenenergie wesentlich oberhalb der Bindungsenergie des betreffenden Rumpfniveaus liegt. Die zusätzlich aufzuwendende Energie für die Erzeugung von niederenergetischen Elektron-Loch Paaren führt nämlich zu einer asymmetrischen Form der Photoemissionslinien in Metallen. Die maximale Photoelektronenenergie entspricht einem Übergang in den Grundzustand des Systems mit Rumpfloch während Photoelektronen einer geringeren Energie an der verbreiterten, niederenergetischen Flanke der Linie einem Ereignis entsprechen, bei dem dieses System in einem angeregten Zustand zurückgelassen wurde (Elektron-Loch Paarbildung).

Unter Berücksichtigung der Lebensdauerbreite des Rumpfniveaus ergibt sich für die Form der Photoemissionslinie folgende Abhängigkeit vom Anderson-Exponenten α :

$$Y(E) = \frac{\Gamma(1-\alpha)}{(E^2+\gamma^2)^{(1-\alpha)/2}} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2} + \theta(E)\right) \quad (2.25)$$

mit $\theta(E) = (1-\alpha) \arctan(E/\gamma)$

Γ ist hier die Gamma-Funktion, γ die Lebensdauerbreite des Rumpfniveaus.

2.5 Photoemission

Wegen der Komplexität des Photoemissionsprozesses ist seine geschlossene Darstellung bislang nicht möglich. Der komplizierte Gesamtprozeß soll daher hier im Rahmen des Drei-Stufen-Bildes umrissen werden:

- (1) Absorption des Lichtes und Energieverteilung der Elektronen am Ort der Anregung
- (2) Transport der Elektronen vom Anregungsort zur Oberfläche mit der Möglichkeit von Streuprozessen
- (3) Austritt der Elektronen ins Vakuum.

2.5.1 Absorption des Lichtes und Energieverteilung der Elektronen

Der Zusammenhang zwischen Absorption und Photoemission läßt sich mit Hilfe der optischen Konstanten beschreiben: Die Anzahl der in der Tiefe z im Festkörper zwischen z und $z+dz$ erzeugten Photoelektronen ist proportional zur dort absorbierten Intensität:

$$A(\omega, z) = -\mu(\omega) \exp(-\mu(\omega) \cdot z) \quad (2.26)$$

Durch Integration über die Tiefe ergibt sich die Gesamtzahl der angeregten Elektronen. Die Energieverteilung der Elektronen am Anregungsort ist im Rahmen des Bändermodells gegeben durch (Ka68, Ge70):

$$N_i(E,) = \frac{\text{const.}}{\omega^2} \sum_{V,L} \int_{\text{BZ}} d^3k |e\vec{M}_{VL}|^2 \delta(E_L - E_V - \hbar\omega) \cdot \delta(E_L - E) \quad (2.27)$$

E_V ist die Energie der Ausgangszustände (Valenzband oder Rumpfniveau). E_L die Energie der Endzustände und E die Energie der angeregten Elektronen. Wie in der Formel (2.9) für ϵ_2 trägt hier die erste δ -Funktion dem Energieerhaltungssatz Rechnung, die zweite δ -Funktion kommt neu hinzu und wählt die Energie der angeregten Elektronen aus. Zu integrieren ist über die Brillouin-Zone.

Neben den direkt angeregten Elektronen (PE) treten am Ort der Anregung Elektronen aus Rekombinationsprozessen (Auger-Elektronen, RE) auf. Auger-Elektronen entstehen durch Übergang eines Rumpf- oder Valenzelektrons in das im Photoabsorptionsprozeß entstandene stark gebundene Rumpfloch (R_1) und strahlungslose Übertragung der freiwerdenden Energie auf ein anderes Rumpf- (R_2, R_3) oder Valenzelektron (V) (entsprechend $R_1, R_2, R_3, P_1 R_2 V, R_1 VV$ -Prozess) (Bu52, BCFFMSPR72). Auger-Elektronen stellen einen erheblichen Teil der ungestreuten Elektronen dar, denn die Wahrscheinlichkeit für Fluoreszenz-emission ist wesentlich geringer als diejenige für strahlungslose Rekombination.

Weil die Energie der Auger-Elektronen nur durch die beteiligten Energieniveaus bestimmt ist und nicht von der anregenden Photonenenergie abhängt, können diese in Energieverteilungskurven durch Variation der Photonenenergie leicht von anderen Elektronen unterschieden werden.

2.5.2 Transport und Streuung der Elektronen

Primär angeregte Elektronen und Auger-Elektronen werden auf dem Weg zur Oberfläche durch Wechselwirkung mit dem Gitter (Phononen und Störstellen) und mit Elektronen gestreut. Da hier in erster Linie die energetische Verteilung der emittierten Elektronen wichtig ist, sollen nur die inelastischen Streuprozesse (Elektron-Elektron Streuung, Elektron-Plasmon Streuung) kurz diskutiert werden. Der Energiebereich der inelastisch gestreuten Elektronen erstreckt sich von Anregungsenergien gerade oberhalb des Fermi-niveaus bis zu den Energien der PE und RE. Der überwiegende Teil der Streuelektronen liegt im hier untersuchten Spektralbereich aber unter 20 eV kinetischer Energie.

Wegen der Überlappung von Valenz- und Leitungsband ist in Metallen die Elektron-Elektron Streuung immer möglich. Bei Berücksichtigung der Austausch-Wechselwirkung liegt der durchschnittliche Energieverlust bei Elektron-Elektron Stößen bei etwa der Hälfte der Anregungsenergie (RA65).

Ist die Energie der angeregten Elektronen größer als die Grenzenergie für die Erzeugung von Oberflächen- oder Volumenplasmonen, so wird eine kollektive Elektronenanregung möglich (z.B. SS69a, Ma73, Th57, Qu62).

Eine wichtige Größe zur Charakterisierung von Streuprozessen ist die Streuweglänge $\lambda_s(E)$. Sie bezeichnet die Strecke, die Elektronen der Energie E im Mittel ohne eine Streuung s zurücklegen können. Die Austrittstiefe L(E)

von Elektronen, die mit einer Anregungsenergie E erzeugt werden, hängt auf komplizierte Weise von $\lambda_s(E)$ ab. Sie ist dadurch begrenzt, daß die nach Streuungen verbleibende Energie nicht mehr zum Elektronen-Austritt ausreicht. Abbildung 2.3 zeigt experimentelle Ergebnisse von Elektronen-Streuweglängen.

Wegen der Vielzahl der Wechselwirkungen, denen hochangeregte Elektronen während des Transportes zur Oberfläche unterliegen, ist eine vollständige analytische Beschreibung dieses Prozesses nicht möglich. Für quantitative Untersuchungen werden häufig Monte-Carlo Rechnungen angewandt (z.B. B171, NL73). Wird zur Bestimmung des Anteils der Elektronen, die ohne Energieverlust die Festkörperoberfläche erreichen, nur isotrope elastische Streuung berücksichtigt und die Annahme gemacht, daß inelastische Streuung zur Elektronen-Absorption führt (Ba50, HB59, BS64, LG69), so ergibt sich die folgende stark vereinfachte analytische Darstellung: Die Anzahl der in der Tiefe z_1 erzeugten ungestreuten Photoelektronen geht bis zum Ort z_2 zurück entsprechend:

$$N_i(z_2) = N_i(z_1) \exp \frac{z_1 - z_2}{\lambda(E) \cos \delta} \quad (2.28)$$

z -Achse ist die Oberflächennormale, δ der Winkel, den die Bewegungsrichtung des Elektrons mit dieser einschließt.

2.5.3 Austritt der Elektronen ins Vakuum

Ein Elektron kann den Festkörper verlassen, wenn es in der Lage ist, die Potentialbarriere ϕ zu überwinden (Austrittsarbeit). Dies ist gleichbedeutend mit der Forderung, daß seine Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche $|\vec{p}| \cdot \cos \delta$ größer als $|\vec{p}_{\text{krit.}}| = \sqrt{2m_e(E_F + \phi)}$ ist. E_F ist hier die Fermienergie des Metalls und ϕ die Austrittsarbeit. Der maximale Winkel, für den noch Emission möglich ist, wird damit

$$\delta_{\text{kritisch}} = \arccos \sqrt{\frac{E_F + \phi}{E}} \quad (2.29)$$

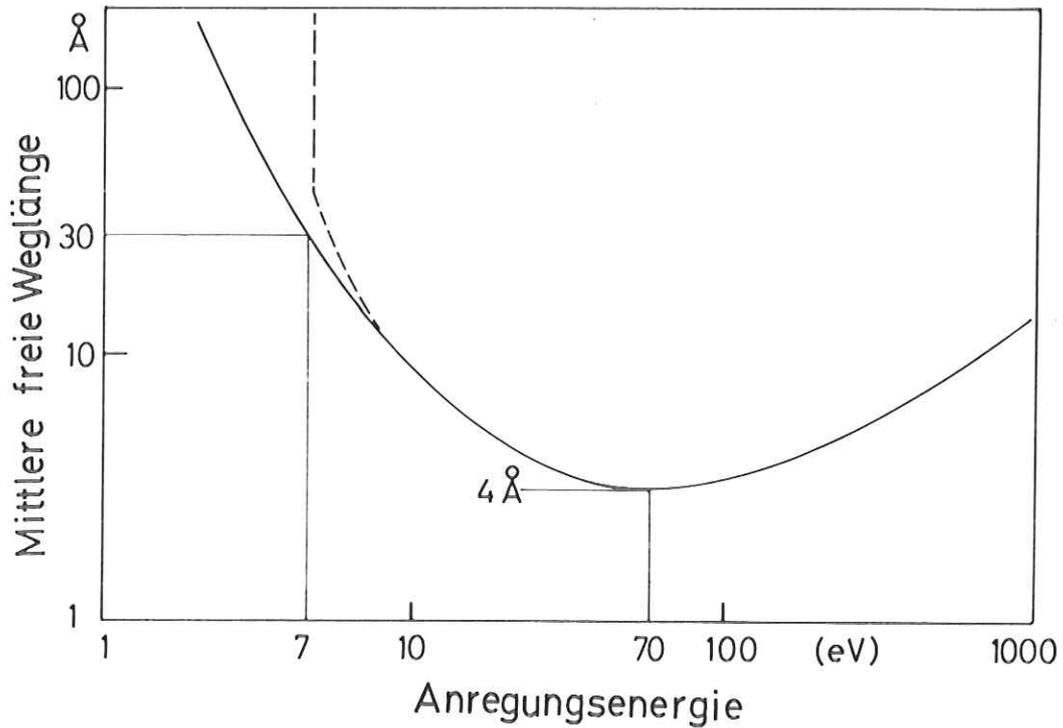


Abb. 2.3 Sogenannte universelle Kurve für die Energieabhängigkeit der mittleren freien Weglänge für Elektron-Elektron Streuung. Die Kurven (- Metall, -- Isolator) gelten in guter Näherung für bisher untersuchte Elemente und Verbindungen (Gu74).

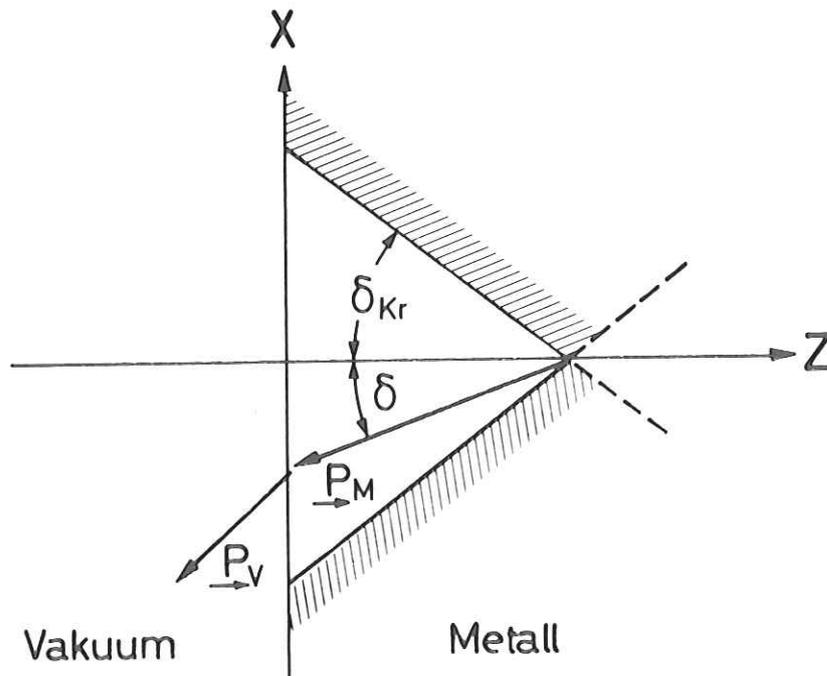


Abb. 2.4 Schematische Darstellung des Austritts durch die Metalloberfläche eines in der Tiefe z mit Impuls P_M angeregten Photoelektrons. δ_{Kr} ist der maximale Austrittswinkel.

δ_{kr} definiert den sog. Austrittskegel für Elektronenemission (Abb. 2.4).
Integration über den Kegel ergibt die Austrittswahrscheinlichkeit. Sie ist
gegeben durch

$$P_o(E) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\eta \int_0^{\delta_{krit.}} V(\eta, \delta) \sin\delta d\delta \quad (2.30)$$

Im isotropen Fall ($V(\eta, \delta) = 1$) geht (2.30) über in:

$$P_o(E) = \frac{1}{2}(1 - \cos\delta_{kr}) \quad (2.31)$$

Jetzt läßt sich die im Innern des Festkörpers erzeugte Elektronenenergieverteilung mit der im Vakuum zu beobachtenden Verteilung der nicht inelastisch gestreuten Elektronen vergleichen und damit die Einzelschritte des Stufenmodells zusammenfassen. Dies soll hier für die PE durchgeführt werden.

Für die Verteilung im Vakuum ergibt sich

$$N(E, \hbar\omega) = \frac{1}{2} \cdot \int_0^{\delta_{krit.}} \int_0^D N_i(E, \hbar\omega) \cdot A(\hbar\omega, z) \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda(E)\cos\delta}\right) \cdot \sin\delta d\delta dz \quad (2.32)$$

Dabei kann die in Formel (2.27) angegebene Energieverteilung wesentlich vereinfacht werden: Unter den hier gegebenen Voraussetzungen starker Streuung und flacher Bänder läßt sich $N_i(E, \hbar\omega)$ darstellen als Produkt von Matrixelement und Zustandsdichten:

$$N_i(E, \hbar\omega) \approx |\vec{M}|^2 \cdot N_V(E) \cdot N_L(E - \hbar\omega) \quad (2.33)$$

Zudem kann die Variation der Endzustandsdichte für die von uns betrachteten Anregungen aus Rumpfniveaus in Zustände einige zehn eV oberhalb der Fermigrenze vernachlässigt werden.

In Elektronen-Energieverteilungskurven (EDC) ist die Verteilung nach Formel (2.32) für die PE und eine bezüglich Transport und Austritt analoge für die RE einem zu niedrigen Anregungsenergien ansteigenden Untergrund aus inelastisch gestreuten Elektronen überlagert. Über diesem Untergrund treten

zusätzlich die durch Elektron-Plasmon-Streuung verursachten Strukturen auf.

2.6 Ähnlichkeit zwischen Photoabsorptionsspektren und Photoelektronen-Ausbeutespektren

Wie im letzten Abschnitt beschrieben, ist die Gesamt-Photoelektronenausbeute (Y_{tot}) die Summe der Ausbeuten von primär angeregten Elektronen, Elektronen aus Rekombinationsprozessen und Streuelektronen ($Y_{\text{PE}}, Y_{\text{RE}}, Y_{\text{SE}}$)(GK72). PE und RE unterliegen einer Folge von Streuprozessen, die ihre Energie solange reduziert, bis sie entweder ins Vakuum ausgetreten oder in ihren Grundzustand zurückgekehrt sind. Die Wirksamkeit des kaskadenartigen Streuprozesses bezüglich Elektronenmultiplikation wird deutlich am Verhältnis von ungestreuten zu gestreuten Elektronen. Wie Energieverteilungskurven zeigen, ist dieses Verhältnis bei Photonenenergien um 100 eV kleiner als 0.01. Wegen des Kaskadenprozesses kann die Abhängigkeit der Photoausbeute von den optischen Konstanten nicht exakt beschrieben werden.

Der Anteil Y_{PE} ergibt sich durch Integration der Energieverteilung nach

Gl. (2.32)

$$Y_{\text{PE}} = \int_{E_{\text{F}} + \phi}^{E_{\text{F}} + \hbar\omega} N(E, \hbar\omega) dE \quad (2.34)$$

Der Auger-Anteil könnte mit Hilfe einer geeigneten Erzeugungsfunktion ähnlich dargestellt werden (BS64, Ea72). Für die Abschätzung der Gesamtausbeute sollen jetzt folgende Vereinfachungen eingeführt werden:

(a) Die Energieverteilung der Photoelektronen aus den verschiedenen an der Photoemission beteiligten Bändern n wird durch mittlere Energien E_{PE}^n für jedes Band ersetzt. Ebenso werden mittlere Energien E_{RE}^n für Auger-Elektronen und eine mittlere Energie E_{SE} für alle in Streuprozessen gebildeten Elektronen eingeführt.

(b) Der Elektronentransport wird für PE, RE, SE durch Gl. (2.28) beschrieben, dort wird $\lambda(E)$ durch energieabhängige gemittelte Austrittstiefen $L_{PE/RE/SE}^n$ ersetzt.

(c) Es wird eine isotrope Richtungsverteilung angenommen.

(d) Die Wahrscheinlichkeit der Elektronenmultiplikation wird durch einen Faktor $M_{PE/RE}^n$ berücksichtigt, der von der Energie der PE und RE abhängt. (Die Energieabhängigkeit von L und M kommt im folgenden im Bandindex n zum Ausdruck, dem eine Energie E^n zugeordnet ist.)

(e) Die Wahrscheinlichkeit des Elektronenaustrittes wird durch gemittelte Austrittsfunktionen $P_{PE/RE}^n, P_{SE}$ beschrieben.

Damit läßt sich Gl. (2.34) umschreiben in:

$$Y_{PE} = \sum_n \int_0^D \mu(\omega) e^{-\mu(\omega)z} P_{PE}^n \cdot e^{-z/L_{PE}^n} dz \quad (2.35)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Schichtdicke viel größer ist als die Eindringtiefe des Lichtes - im Rahmen dieser Arbeit immer erfüllt (massive Proben) - ergibt die Integration:

$$Y_{PE} = \mu \cdot \sum_n \frac{P_{PE}^n \cdot L_{PE}^n}{\mu \cdot L_{PE}^n + 1} \quad (2.36)$$

Da die Anzahl der RE und SE proportional ist zu Y_{PE} , ist die gesamte Photoelektronenausbeute gegeben durch:

$$Y_{tot} = \mu \left\{ \sum_n \frac{P_{PE}^n \cdot L_{PE}^n}{\mu \cdot L_{PE}^n + 1} + \sum_n \frac{P_{RE}^n \cdot L_{RE}^n}{\mu L_{RE}^n + 1} + \frac{P_{SE} L_{SE}}{\mu L_{SE} + 1} \cdot \sum_n M_{PE}^n + M_{RE}^n \right\} \quad (2.37)$$

Der letzte Summand stellt die Ausbeute an Streuelektronen dar. Dieser Anteil ist, wie schon erwähnt, bestimmend für die Gesamtausbeute. Wird statt der Summe ein gemittelter Multiplikationsfaktor M_{SE} eingesetzt, so ergibt sich:

$$Y_{SE}(\omega) = \mu(\omega) \left\{ \frac{L_{SE}}{\mu L_{SE} + 1} \right\} M_{SE} P_{SE} \quad (2.38)$$

M_{SE} ist eine mit ω schwach ansteigende Funktion, P_{SE} ist weitgehend unabhängig von ω .

Oberhalb einer Photonenenergie von etwa 50 eV ist für die meisten Festkörper der Absorptionskoeffizient $\mu < 5 \cdot 10^5/\text{cm}$. Wenn man für E_{SE} einen Wert von typisch 2-3 eV oberhalb des Vakuumniveaus wählt, ist nach Abb. 2.4 die mittlere Austrittsstufe der gestreuten Elektronen für Metalle ca. 30 Å, damit ist $\mu \cdot L_{SE} \lesssim 0,1 \ll 1$.

Die Ausbeute ist daher in guter Näherung gegeben durch

$$Y_{tot}(\omega) = \mu(\omega) \cdot M_{SE} \cdot L_{SE} \quad (2.39)$$

Sie ist also bei genügend hohen Photonenenergien dem Absorptionskoeffizienten proportional.

3. Experimentelle Durchführung

Abbildung 3.1 zeigt den gesamten experimentellen Aufbau schematisch. Die wesentlichen Komponenten der Meßanordnung sind Lichtquelle, Monochromator, eine Ultrahochvakuum-Probenkammer mit Präparationsvorrichtung und ein Elektronen-Energie-Analysator.

3.1 Lichtquelle, Monochromator, UHV-System

Als Lichtquelle diente das kontinuierliche Spektrum der Synchrotronstrahlung am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY). Die spektralen Eigenschaften der in der Synchrotronebene vollständig polarisierten Strahlung sind ausführlich beschrieben worden (HK67, KK74). Das Elektronen-Synchrotron stellt eine gepulste Lichtquelle dar, es wird mit 50 Hz und einer Pulslänge von 10 msec betrieben.

Zur spektralen Zerlegung des Lichtes diente ein Monochromator, der die geringe Strahldivergenz der Synchrotronstrahlung ausnutzt (DK72). Das Gerät arbeitet ohne Eintrittsspalt mit ebenem Vorspiegel und ebenem Gitter. Ein Paraboloidspiegel fokussiert das vom Gitter reflektierte Licht auf einen ortsfesten Austrittsspalt.

Zur Aufnahme unserer Spektren wurde der Monochromator in einem Modus betrieben, in dem er einen Energiebereich von 20 - 190 eV bei einer Auflösung von etwa 500 überdeckte (nicht-parallele Stellung von Gitter und Vorspiegel, Abweichung 1°). Die monochromatisierte Strahlung ist auch in diesem Modus weitgehend frei von höheren Ordnungen. Die Divergenz des Lichtes um die raumfeste Austrittsrichtung beträgt hinter dem Austrittsspalt ± 3 mrad in der vertikalen Richtung (Dispersionsebene des Gitters) und ± 10 mrad in der horizontalen Richtung.

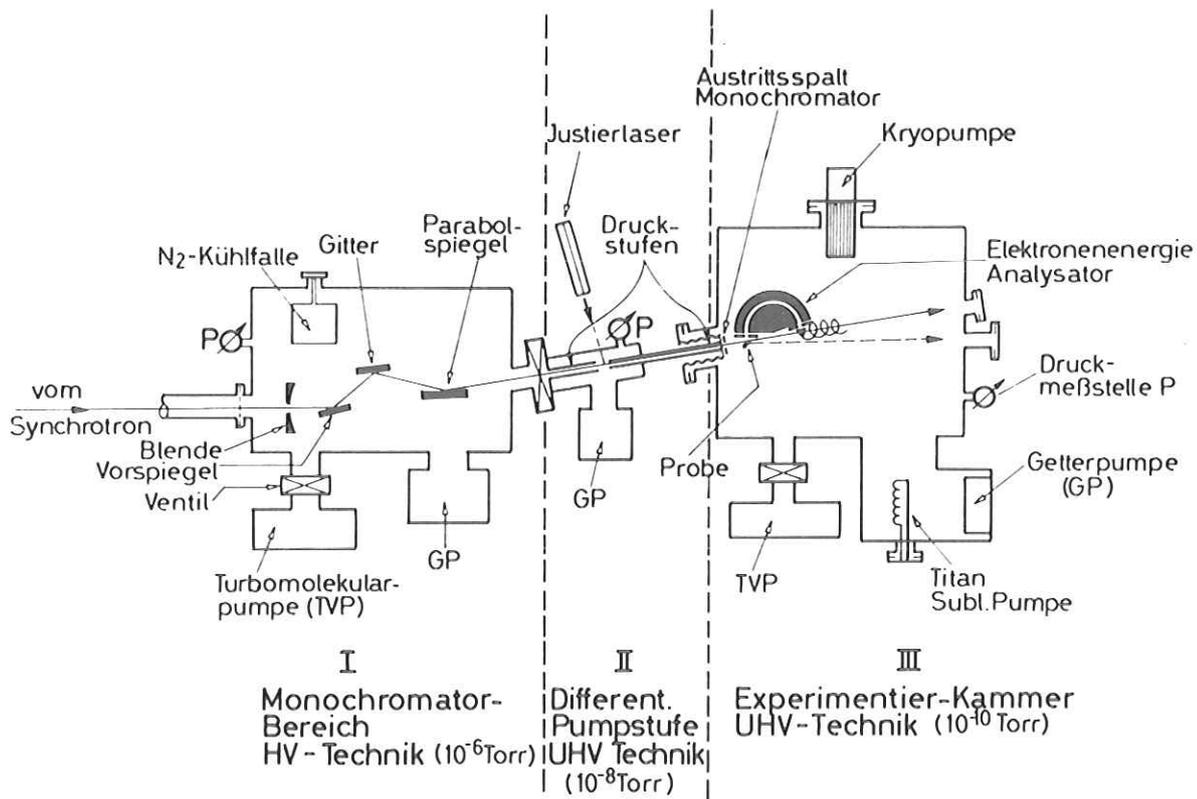


Abb. 3.1 Schematischer Aufbau der gesamten Meßapparatur

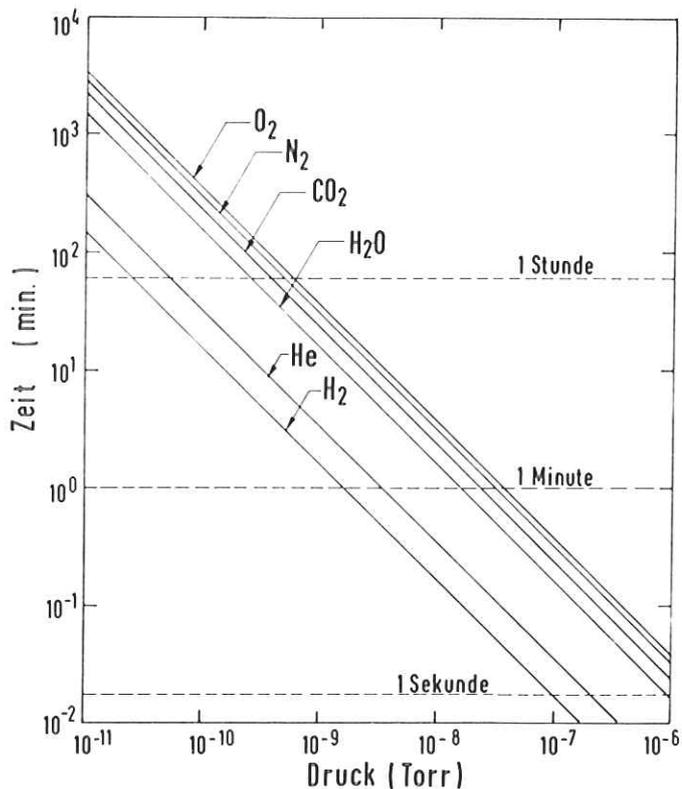


Abb. 3.2

Zeit für die Ausbildung einer monoatomaren bzw. monomolekularen Deckschicht in Abhängigkeit vom Druck für einige häufig vorkommende Gase nach Lewin (Le65). Bei der Berechnung wurde für alle Gase der Haftkoeffizient Eins angenommen.

Photoelektronenspektroskopie im weichen Röntgengebiet ist eine sehr oberflächenempfindliche Meßmethode wie Abschnitt 2.5.2 über Streuprozesse deutlich macht. Bei normalem Hochvakuum (10^{-6} Torr) bildet sich eine Monoschicht adsorbierten Gases schon innerhalb weniger Sekunden (Abb. 3.2). Es war daher erforderlich, die Messungen unter UHV-Bedingungen durchzuführen. Die Verbindung zwischen Monochromator (Hochvakuum) und Probenkammer (Ultra-hochvakuum) ist als zweistufiges differentielles Pumpsystem ausgebildet. In der Probenkammer konnte nach einer Ausheizzeit von etwa 10 Stunden ein Druck im oberen 10^{-10} -Bereich erzielt werden, er sank nach Inbetriebnahme einer He/Ne-Kryopumpe auf etwa 1×10^{-10} Torr ab.

3.2 Der Elektronen-Energie-Analysator

Zur Analyse der kinetischen Energien der von der Probe photoemittierten Elektronen wurde ein hemisphärischer elektrostatischer Analysator eingesetzt. Die Wirkungsweise dieses Analysator-Typs wurde zuerst von Purcell beschrieben (Pu38). Hier sollen nur einige für unser Gerät charakteristische Daten genannt werden.

Für die energetische Auflösung des Analysators sind zwei Faktoren bestimmend:

- (1) Die energetische Dispersion
- (2) Die Spurbreite in der Dispersionsebene von unter verschiedenen Winkeln in den Analysator eintretenden monoenergetischen Elektronen auf Grund nicht idealer Fokussierung (Bildfehler).

Die energetische Dispersion ist $D_e = a (1 + q/p)$. Mit den aus Abb. 3.3 ersichtlichen Abmessungen unseres Analysators ergibt sich also bei idealer Fokussierung eine Auflösung von $E/\Delta E = 95,045/s$, s ist die Breite des Austrittsspaltens. Bei rechteckigen, gleichgroßen Ein- und Austrittsspalten ergibt sich eine dreieckige Fensterfunktion mit Halbhöhenbreite ΔE .

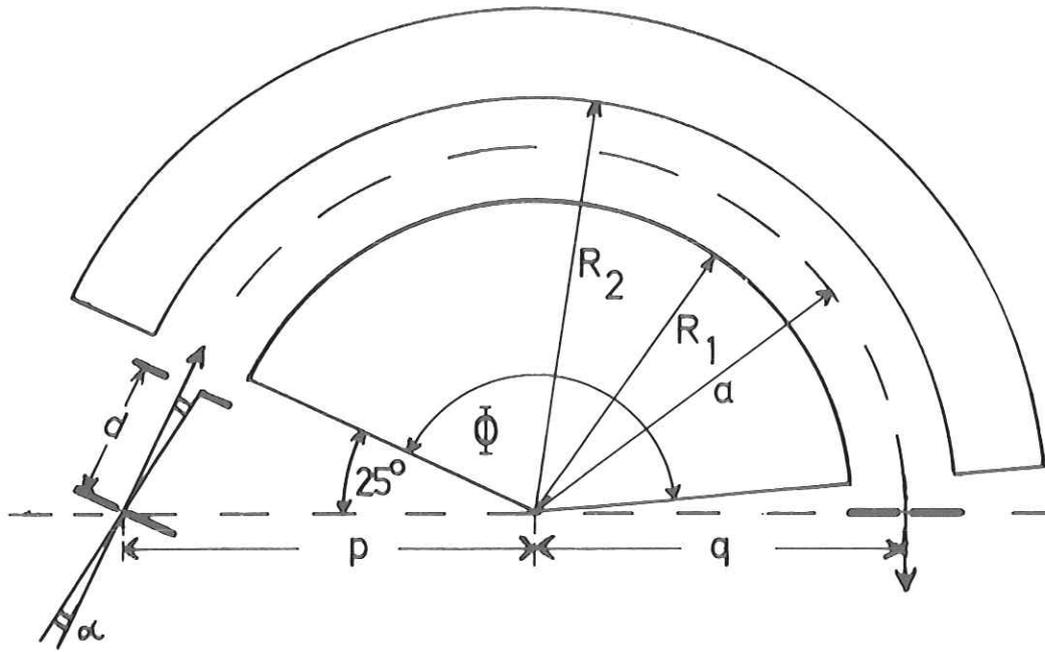


Abb. 3.3 Schema des Elektronenenergieanalysators
 a - mittlerer Radius 50 mm, R_1 - Radius der inneren Kugelschale 43 mm, R_2 - Radius der äußeren Kugelschale 57 mm, p - Abstand Mittelpunkt-Eintrittsspalt 55,5 mm, q - Abstand Mittelpunkt-Austrittsspalt 50 mm, d - Abstand Eintrittsspalt-Aperturblende 19,2 mm, α - maximale Abweichung vom senkrechten Eintritt bei 4 mm Aperturbreite: 6° , ϕ - Kugelschalen-sektor 150° . In der dazu senkrechten Ebene umfaßten die Kugelschalen bei mittlerem Radius einen Sektor von $43,6^\circ$.

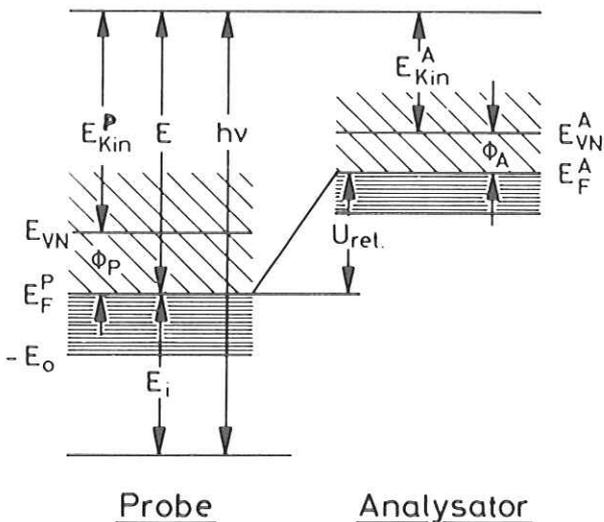


Abb. 3.4

Potentialschema für ein Metall unter Berücksichtigung der energetischen Lage der Probe zum Analysator.
 $h\nu$ - Photonenenergie, E_P^P - Energie der angeregten Elektronen, E_{Kin}^P - kinetische Energie der emittierten Elektronen über der Probe, E_{Kin}^A - kinetische Energie der Elektronen im Analysator, E_i - Bindungsenergie der Elektronen, ϕ_P und ϕ_A - Austrittsarbeit von Probe und Analysatormaterial, E_{VN}^A - Vakuumniveau, E_F^A - Fermi-niveau, E_0 - Boden des Leitungsbandes, U_{ret} - Retardierungs- bzw. Beschleunigungsspannung.

Der auftretende Bildfehler hängt im wesentlichen ab vom in der ϕ -Ebene akzeptierten Winkelbereich. Für unter verschiedenen Winkeln in den Analysator ein tretende monoenergetische Elektronen ergibt sich in der Dispersionsebene eine Verteilung der Breite $B = -a \alpha^2 (p^2/q^2 + q/p)$. Mit der von uns verwandten Aperturblende von 4 mm Breite ist $\alpha = \arctan 2/19,2 = 0,1038$ für infinitesimal schmalen Eintrittsspalt. Damit ist $B = 1,105$ mm. Der verwendete 1 mm breite Eintrittsspalt erhöht den Bildfehler geringfügig. Die auf Grund des Bildfehlers tatsächlich erzielte Auflösung lag bei 1 mm breiten Ein- und Austrittsspalten etwa bei $E/\Delta E = 50$.

Der Analysator wurde bei konstanten Transmissionsenergien zwischen 25 und 400 eV betrieben. Die für die verschiedenen Transmissionsenergien erforderlichen Potentiale der inneren und äußeren Kugelschale ergeben sich wie folgt:

Das radiale Feld ist $|\vec{E}(r)| = V_f R_1 R_2 / (R_s - R_1) r^2$ wo V_f die Potentialdifferenz zwischen den Kugelschalen ist. Aus der Bedingung, daß ein Teilchen mit

$E_{kin} = E_{Trans.}$ und $\alpha=0$ den Analysator auf einer Kreisbahn durchlaufen muß,

ergibt sich für die fokussierende Potentialdifferenz $V_f/E_{Trans.} = (R_2/R_1 - R_1/R_2)$

= 0,5712. Als Nullpunkt des Potentials wurde die Kugel fläche mit $R = 50$ mm gewählt, Eintritts- und Austrittsspalt wurden entsprechend auf Erdpotential

gelegt. Damit ergibt sich für die Potentiale V_+ und V_- der inneren und äußeren Kugelschale mit

$$\int_{R_1}^{(R_1+R_2)/2} E(r) dr = V_+, \quad V_+ + V_- = V_f$$

$$(V_+ + V_-)R_2 / (R_1 + R_2) = V_+ \quad \text{oder} \quad V_+/V_- = 1,3256$$

Die transmittierten Elektronen passieren hinter dem Austrittsspalt eine Blende (Repeller, Abb. 3.8), die gegenüber dem Spalt auf negativem Potential ($\sim 2/3$ der Transmissionsenergie) lag. Sekundär im Analysator erzeugte Elektronen wurden damit vom Channeltron-Elektronenvervielfacher ferngehalten. Durch ein positives Potential an der Eintrittsöffnung des Channeltrons wurden die Elektronen für den Nachweis nachbeschleunigt.

Energieverteilungskurven wurden gemessen bei fester Transmissionsenergie des Analysators (E_{kin}^A) durch Änderung des Potentials der Probe. Abbildung 3.4 zeigt das Potentialschema zwischen Analysator und Probe für eine metallische Probe. Bei leitender Verbindung zwischen Analysator und Probe sind im thermodynamischen Gleichgewicht die Fermi-niveaus gleich. Die Bindungsenergie eines direkt emittierten Elektrons bezüglich des Fermi-niveaus ergibt sich damit aus Abb. 3.4

$$h\omega = E_B + eU_{\text{ret.}} + \phi_A + E_{\text{kin}}^A$$

Negative $U_{\text{ret.}}$ sind also erforderlich, wenn $E_{\text{kin}}^P < E_{\text{kin}}^A + \phi_k$, positive, wenn $E_{\text{kin}}^P > E_{\text{kin}}^A + \phi_k$. ϕ_k ist dabei das Kontaktpotential zwischen Probe und Analysator.

Ausbeutespektren wurden bei konstantem Probenpotential und hoher Transmissionsenergie aufgenommen, um die Intensität zu erhöhen und damit die statistische Genauigkeit zu verbessern. Die verringerte Auflösung des Analysators beeinträchtigt nicht die Qualität der Ausbeutespektren, weil hier nur die Monochromatorauflösung eingeht.

Das Potential der Probe wurde so gewählt, daß ein Teil der langsamen, gestreuten Photoelektronen vom Analysator transmittiert wurde (Abb. 3.5). Ein solcher Teil kann, wie in Abschnitt 2.6 gezeigt, als repräsentativ für die Gesamt-Ausbeute angesehen werden. Bei einer bestimmten Photonenenergie haben die direkt angeregten, ungestreuten Photoelektronen die gleiche kinetische Energie wie die für die Ausbeutemessung relevanten gestreuten Photoelektronen und führen damit zu einem zusätzlichen Maximum in den Ausbeutespektren. Es war daher erforderlich, Ausbeutespektren jeweils bei verschiedenen Retardierungsspannungen aufzunehmen, um diese Strukturen eliminieren zu können. Flüssiges Al emittiert thermisch Elektronen niedriger kinetischer Energie, wie Abb. 3.5 zeigt. Eine

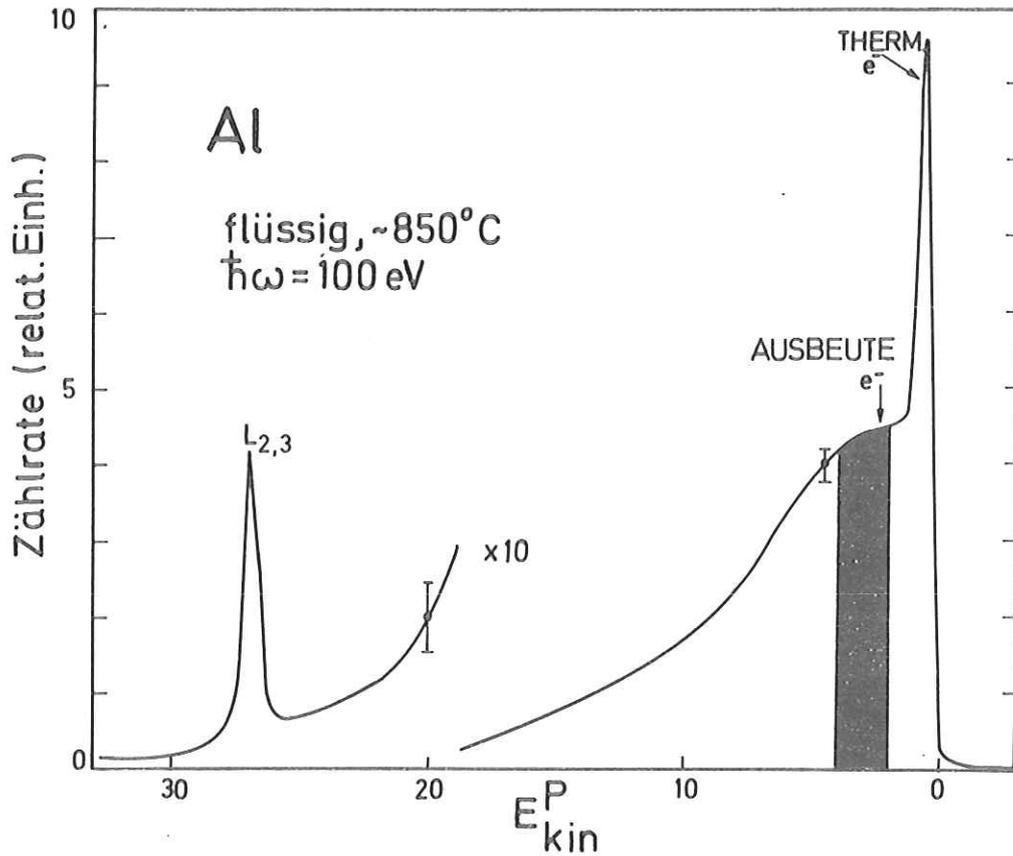


Abb. 3.5 Elektronenenergieverteilungskurve (EDC) von flüssigem Al. Zur Messung von Ausbeutespektren wurde die Retardierungsspannung so gewählt, daß der Analysator Elektronen mit kinetischen Energien aus dem hier geschwärzten Bereich transmittierte (PK74).

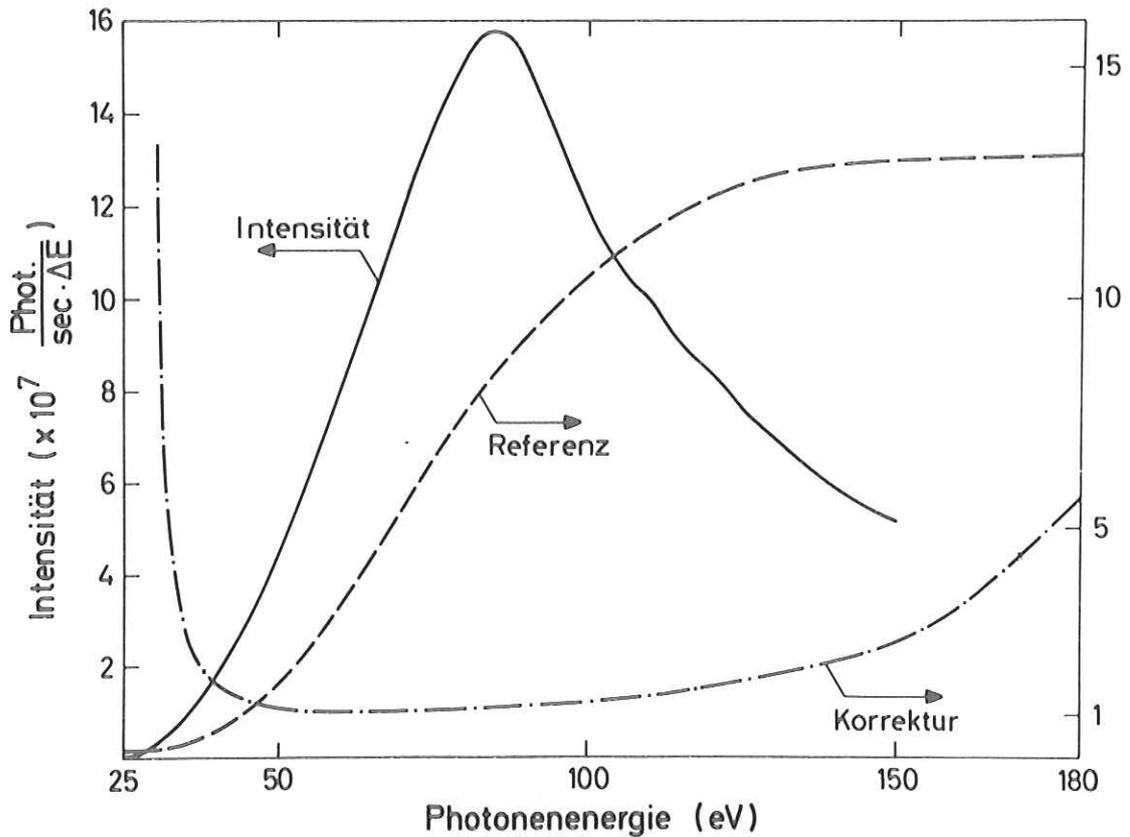


Abb. 3.6 Spektraler Verlauf der Intensität hinter dem Austrittsspalt des Monochromators (Le75), Intensitätsverlauf des Signals der Referenzdiode im Monochromator und Korrekturkurve.

Störung der Ausbeutemessungen durch diese Elektronen wurde durch geeignete Wahl der Retardierungsspannungen verhindert (Abb. 3.5).

3.3 Referenzsignalbildung

Wie Abb. 3.6 zeigt, ändert sich die Intensität der Strahlung hinter dem Austrittsspalt des Monochromators mit der Wellenlänge erheblich. Ferner schwankt die Intensität der Synchrotronstrahlung kurzzeitig stark. Um in den Meßkurven beide Effekte zu berücksichtigen, ist die Verwendung eines geeigneten Referenzsignals zur Kompensation erforderlich.

Die Anbringung eines Referenzdetektors im monochromatischen Lichtstrahl war nicht möglich, weil der Analysator direkt hinter dem Austrittsspalt montiert werden mußte, um den ausgeleuchteten Fleck auf der Probe so klein wie möglich zu halten. Deshalb wurden die im Monochromator durch Strahlung nullter Ordnung von einem mit LiF bedampften Blech photoemittierten Elektronen als Referenzsignal verwendet.

Wie Abb. 3.6 zeigt, wurde mit dieser Art der Referenzsignalbildung der Intensitätsverlauf im monochromatischen Strahl nur unvollkommen wiedergegeben, das Referenzsignal ist nicht proportional der Intensität in Photonen/sec. Die hier dargestellte Intensitätskurve wurde von Lenth (Le75) mit Hilfe einer Doppelionisationskammer gemessen. Dabei wurde im Monochromator ein frisch mit Gold bedampfter Vorspiegel benutzt. Oberflächenbedeckungen verringern die Intensität, insbesondere im niederenergetischen Bereich, erheblich. Unsere Messungen erstreckten sich über einen längeren Zeitraum, während dieser Zeit wurde der Vorspiegel nicht gewechselt. Deshalb ließ sich eine Korrekturkurve zur Ermittlung des wahren spektralen Verlaufs der Ausbeute nicht durch Division von Referenz- und Intensitätskurve bestimmen.

Die eingezeichnete Korrekturkurve wurde durch Vergleich unserer Ausbeutemessungen an Li, Na und Al mit den Absorptionsspektren dieser Metalle gewonnen (HKSKS70). Die mit dieser Kurve korrigierten Ausbeutespektren von flüssigem Li, Na und Al sowie von festem Cs stellen daher den spektralen Verlauf des Absorptionskoeffizienten dar.

3.4 Nachweiselektronik und Datenauswertung

Abbildung 3.7 zeigt die verwendete elektronische Meßanordnung. Zur Stromversorgung wurden hochstabilisierte Netzgeräte verwendet. Die Einstellung der Retardierungsspannung erfolgt über ein durch einen Schrittmotor getriebenes Potentiometer. Die vom Channeltron erzeugten Strompulse werden über einen Kondensator ausgekoppelt und über Vorverstärker und Diskriminator auf einen elektronischen Zähler gegeben. Daneben wurde die statistische Folge von Pulsen mit Hilfe eines sog. "Rate-Meters" in Gleichspannungssignale umgesetzt. Dieses wurde elektronisch durch das Signal der Referenzdiode dividiert und am x-y-Schreiber in y-Richtung aufgezeichnet. Bei Energieverteilungsmessungen ist der x-Eingang an die Retardierungsspannung angeschlossen, bei Ausbeutemessungen an eine der Photonenenergie proportionale Spannung. Sämtliche hier diskutierten Spektren wurden in dieser Weise aufgenommen. Mit Hilfe der "Zentralen Steuerautomatik" (Abb. 3.7) wurden zusammen mit W. Gudat Energieverteilungsmessungen an LiF und Al durchgeführt, sie sind an anderer Stelle ausführlich diskutiert (GKP74, Gu74).

Die Auswertung der gemessenen Spektren erfolgte mit Hilfe eines interaktiven Datenverarbeitungssystems (Ni74, HKN73). Die Spektren wurden dazu mit einem Kurvenfolger digitalisiert und in einem Computer vom Typ PDP8e gespeichert. Nach Transfer der Daten zur IBM-Rechenanlage konnten zum Beispiel die x-Schreiberkoordinaten in Photonenergiewerte mit Hilfe der Monochromatorfunktion

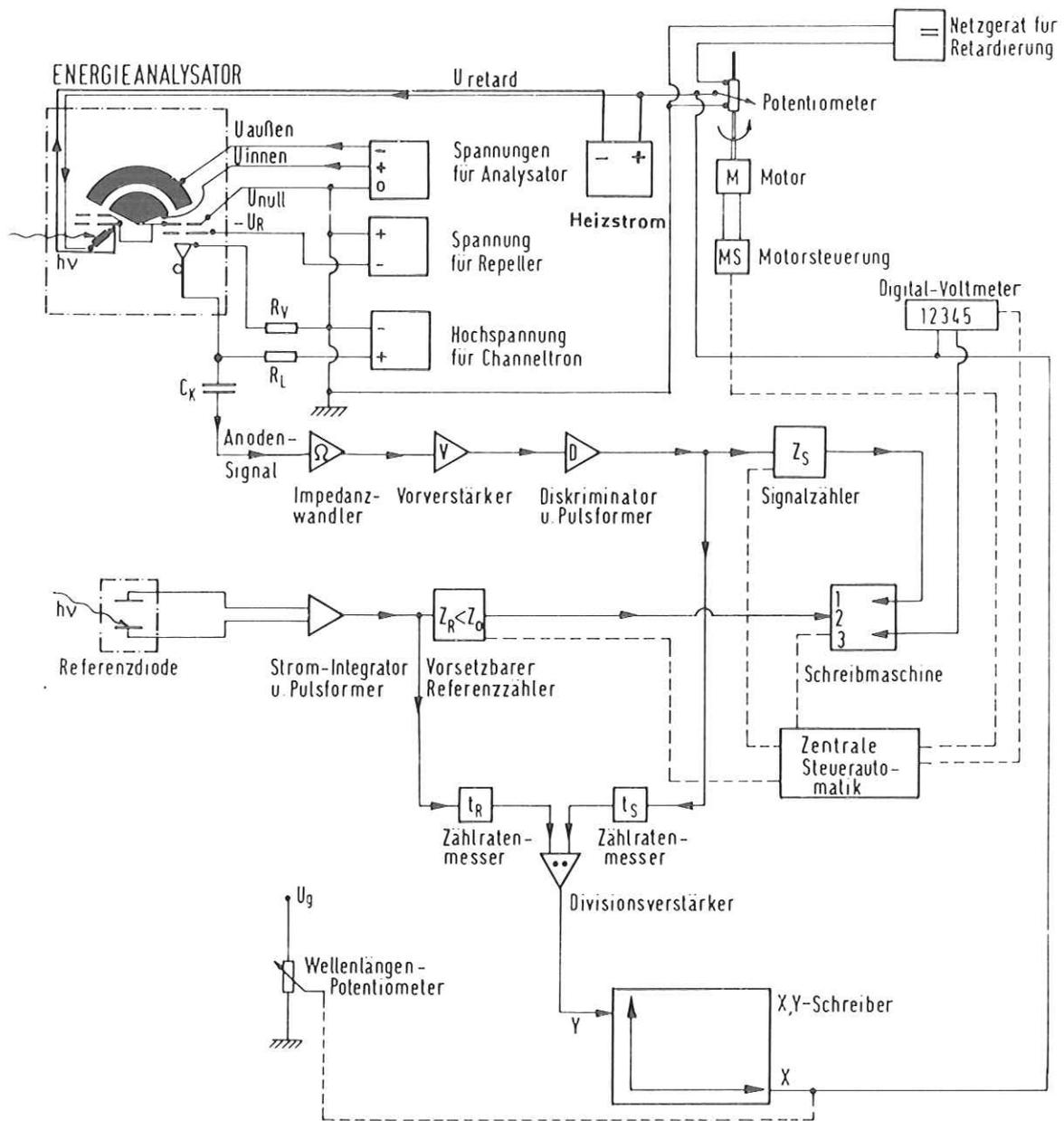


Abb. 3.7 Schematische Darstellung von Analysator-Spannungsversorgung, Probenheizung und Nachweiselektronik

(DK72) umgerechnet werden. Die Ergebnisse konnten auf Magnetbändern gespeichert und graphisch dargestellt werden.

3.5 Probenpräparation

Wegen der starken chemischen Reaktivität von Li, Na und insbesondere von Cs und wegen der Tendenz von flüssigem Al, mit allen Metallen zu legieren, waren bei der Präparation der massiven Proben besondere Maßnahmen erforderlich.

Li, Na und Cs wurden auf einem direkt beheizbaren Ta-Schiffchen untersucht. Die Proben wurden von einem V2A-Rohr (2 mm ϕ , 0,2 mm Wandstärke) zur Durchleitung flüssigen Stickstoffes durchzogen, ein Miniatur-Mantel-Thermoelement (1 mm ϕ , Mantelmaterial V2A, Herst. Phillips) ragte hinein (Schema in Abb. 3.8). Diese Anordnung war auf einer Keramikplatte fixiert, Kühlung, Thermoelement sowie Heizstromzuführungen wurden durch einen CF 100 Flansch isoliert aus dem UHV-System herausgeführt. Die Keramikplatte mit der geschilderten Anordnung war im UHV-System auf einer massiven Halterung um eine senkrechte Achse drehbar sowie in senkrechter Richtung und in Strahlrichtung justierbar montiert (Abb.3.9).

Li (Herst. Schuchardt, Reinheit 99,8 %) und Na (Herst. Merck, Reinheit 99,9 %) wurden in einem Schutzgasgefäß unter getrocknetem Ar auf den Probenhalter gebracht und auf dem Ta-Schiffchen so eingeschmolzen, daß Thermoelement und N_2 -Leitung von Alkali-Metall umschlossen waren. Während der unter Schutzgas durchgeführten Montage im UHV-System oxidierten Li und Na im allgemeinen nur leicht. Während des Ausheizens wurden die Proben über die N_2 -Leitung mit Wasser gekühlt. Die entstandene Oxidhaut wurde nach Erreichen des Enddrucks vor Verflüssigung der Proben mit einer Wolfram-Bürste entfernt.

Wegen des hohen Absorptions-Wirkungsquerschnitts von O_2 bei 30 eV und 55 eV (LCJ073) konnte der Oxidationszustand von Na und Li anhand des Verhältnisses vom Signal vor der $L_{2,3}$ - bzw. K-Absorptionskante zu demjenigen der Kantendis-

kontinuität beurteilt werden. Sowohl in Na als auch in Li war das beste erreichte Verhältnis 1:6. Rechnungen für den Wirkungsquerschnitt des Valenzbandes von Li bei 55 eV (McA69) deuten darauf hin, daß die Oberfläche bei diesem Verhältnis oxidfrei ist. Die Annahme, daß Na ebenso beim optimalen Signalverhältnis oxidfrei war, wird gestützt durch die beobachteten Elektronenenergieverluste durch Anregung von Oberflächenplasmonen im Na, die weiter unten diskutiert werden.

Cs konnte wegen seiner extremen Reaktivität nicht in dieser Weise behandelt werden. Es wurde in evakuierten Glasampullen geliefert (Herst. Merck, Reinheit 99,98 %, Ampulleninhalt 5 g). Eine solche Ampulle wurde mit angeritztem Hals in eine heizbare Halterung im UHV-System eingebaut. Nach Abpumpen und Ausheizen wurde die Ampulle aufgesägt, leicht erwärmt und das Cs in das Ta-Schiffchen getropft.

Cs behielt während der gesamten Meßzeit von 4 Tagen seine gelbliche, metallisch glänzende Oberfläche bei einem Vakuum im 10^{-9} Torr-Bereich. Auch in den Spektren waren keine Anzeichen von Oxidation zu bemerken und das Verhältnis vor dem 4d-Absorptionseinsatz zum Signal im ersten Maximum am Einsatz hatte während der gesamten Meßzeit annähernd den Wert 3:2. Erst nach kurzzeitiger Belüftung stieg das Signal vor dem 4d-Einsatz wegen der hohen Absorption durch Sauerstoff (LCJ073) stark an. Die Tatsache, daß sich bei 10^{-9} Torr keine Oxidhaut ausbildete, ist möglicherweise auf einen ähnlichen Effekt zurückzuführen wie ihn Helms und Spicer (HS72, HS74) an Sr beobachteten: In diesem Metall wird offenbar während der Oxidation ein chemisches Potential erzeugt, das die O^{--} -Ionen in das Innere zieht und damit zu einer metallreichen Oberfläche führt. Ständiges Abdampfen von Cs ist eine andere mögliche Erklärung.

Der hohe Cs-Gleichgewichtsdampfdruck von $\sim 10^{-6}$ Torr bei 293 K führte nicht zu Schwierigkeiten bei der Durchführung der Photoemissionsmessungen, da der

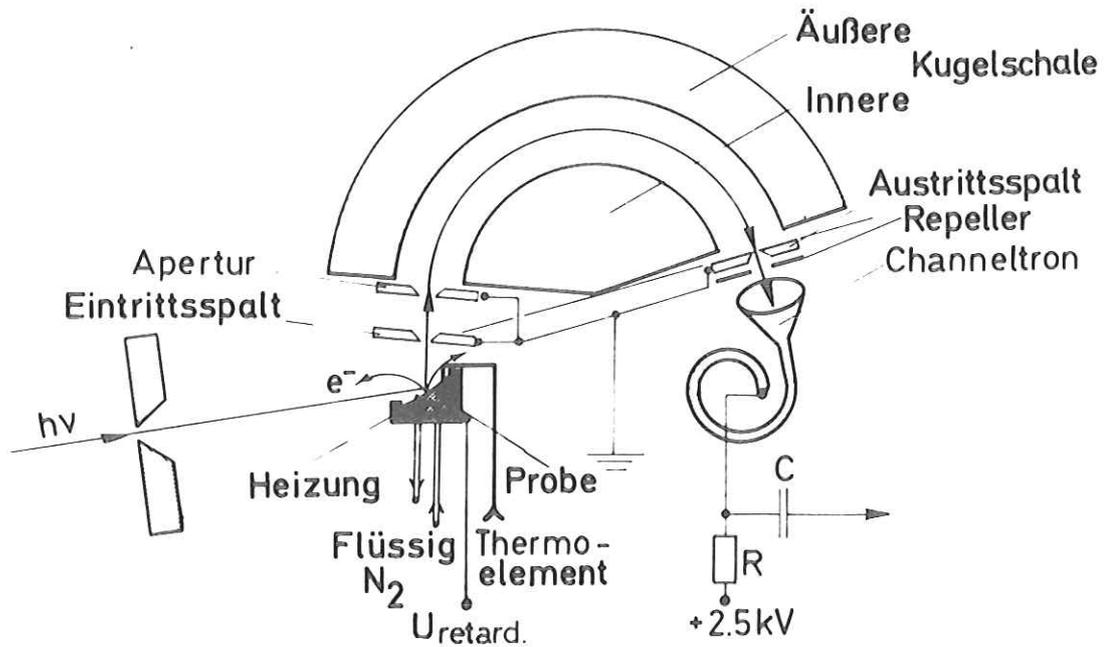


Abb. 3.8 Schema von Analysator und Probenträger für Li, Na und Cs. "Heizung" bezeichnet das direkt beheizte Ta - Schiffchen.

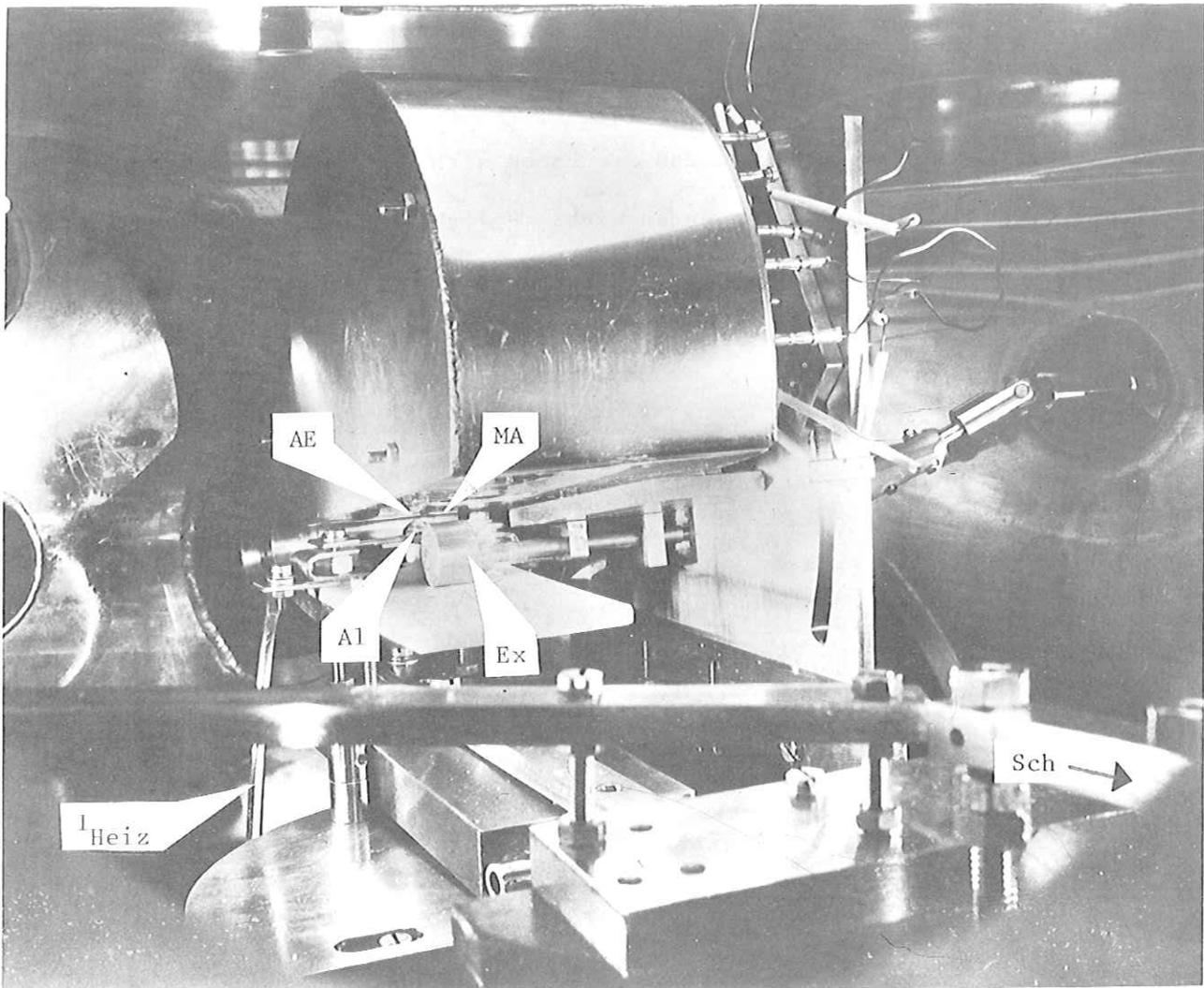


Abb. 3.9 Analysator und Probenträger für Al. MA - Monochromator-Austrittsspalt, AE - Analysator-Eintrittsspalt, Al - Al-Tropfen zwischen zwei Keramikröhrchen auf W-Draht, I_{Heiz} - Heizstrom- und Retardierungsspannungszuführung, Ex - Excenter, Just. senkrecht, Sch - zur Schiebedurchführung, Justierung in Strahlrichtung.

Analysator sehr gut durch ein μ -Metallgehäuse abgeschirmt war. Einziges Anzeichen für eine Cs-Bedeckung (geringere Austrittsarbeit) war die falsche, zu hohe Anzeige der Ionisations-Druckmeßröhre, wenn diese nicht vor jeder Messung neu ausgegast wurde.

Wie schon erwähnt, konnte Al wegen seiner Tendenz, im flüssigen Zustand mit allen Metallen zu legieren, nicht auf einem metallischen Träger untersucht werden. Nach einigen Versuchen mit keramikumhüllten Aufdampfkörbchen aus Mo-Draht erwies sich als geeignetste Methode die Lagerung eines Al-Tröpfchens zwischen zwei Keramikröhrchen. Diese waren zwecks Heizung von zwei parallel geschalteten W-Drähten durchzogen (Abb. 3.9). Mit diesem Aufbau waren Messungen nur bei Temperaturen über etwa 300 °C möglich, weil der Widerstand der Keramik sonst so hoch war, daß die Probe sich auflud. Ihre Temperatur konnte nicht gemessen werden, da es nicht möglich war, ein geschütztes Thermoelement in guten thermischen Kontakt mit dem Al zu bringen.

4. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

4.1 Na und Al

Im folgenden sollen Ausbeute- und Energieverteilungsspektren von flüssigem und festem Na und Al diskutiert werden. Veranlassung zur Durchführung der Messungen gab die Tatsache, daß es für die Strukturen in den Absorptionsspektren, die sich bis über 100 eV oberhalb der $L_{2,3}$ -Absorptionskanten erstrecken, keine allgemein akzeptierte Erklärung gab.

4.1.1 Röntgenfeinstruktur in den $L_{2,3}$ -Spektren (PK75)

Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigen die Absorptionsspektren von festem (HKSKS70) und dampfförmigen (WRSH72, Br75) Na und Al, mit eingezeichnet sind jeweils die Rechnungen von McGuire (McG70) für den atomaren Wirkungsquerschnitt. Experiment und Theorie für atomares Na und Al zeigen offenbar einen glatten Verlauf, die im Festkörper beobachteten breiten Strukturen treten nicht auf. Damit wird deutlich, daß es sich bei diesen Strukturen um einen Festkörpereffekt handelt.

Die erste Deutung der Strukturen stammt von Hedin (HL69, HLL71) und Mitarbeitern, die sie auf lokalisierte Plasmaschwingungen zurückführten. Solche sogenannten Plasmaronen sollten auf Grund der Kopplung des 2p-Loches and den Fermi-See der Leitungselektronen auftreten. Die ersten Rechnungen lieferten für Al gute Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen Lage des ausgeprägten Maximums bei 24 eV und der Schultern bei 15 und 30 eV oberhalb des Einsatzes der $L_{2,3}$ Übergänge. Der energetische Abstand, insbesondere des ersten ausgeprägten Maximums vom Absorptionseinsatz sollte nach der Plasmaronen-Theorie korreliert sein mit der Dichte des Elektronengases. Wie Tabelle 1 zeigt, stimmt jedoch die energetische Lage entsprechend dieser Korrelation mit der experimentell bestimmten nur im Fall von Al gut überein.

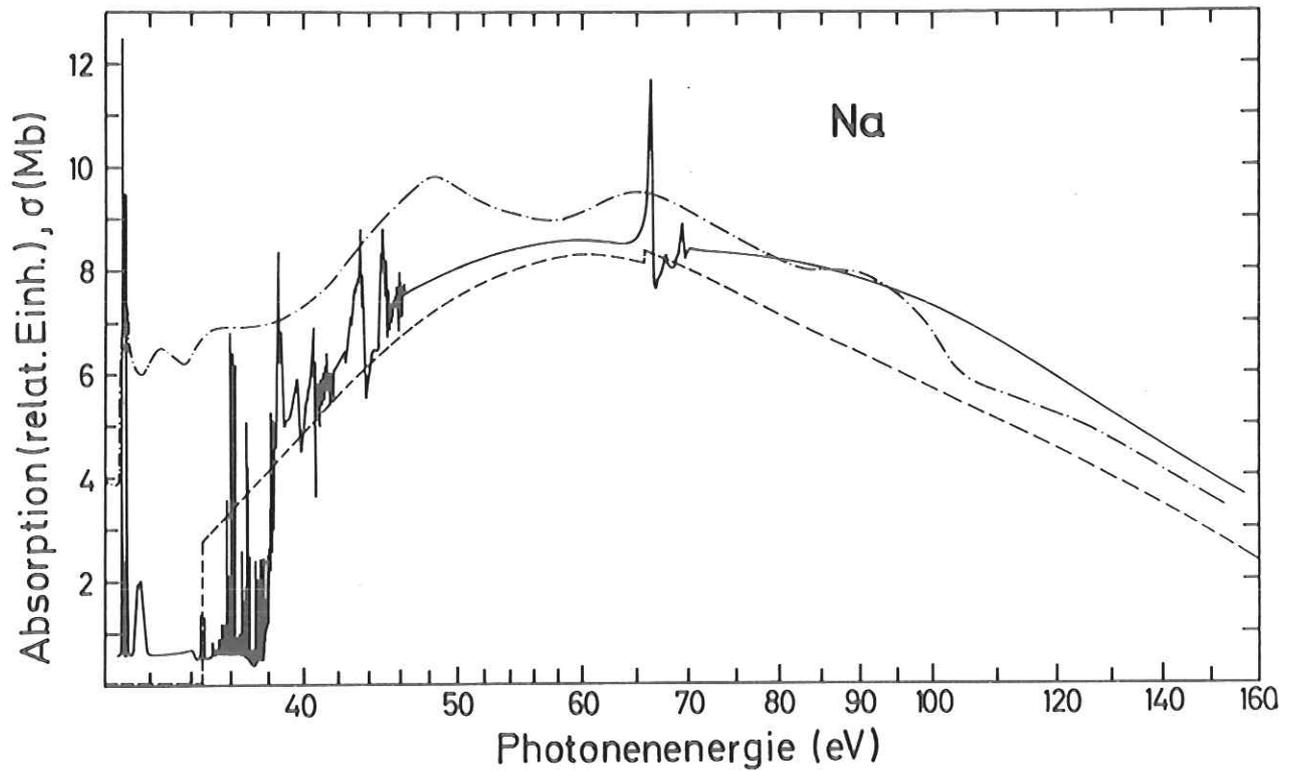


Abb. 4.1 Absorption von festem (-.-.) (HKS70) und dampfförmigem (-) (WRS72) Na sowie theoretischer atomarer Wirkungsquerschnitt (---) (McG70).

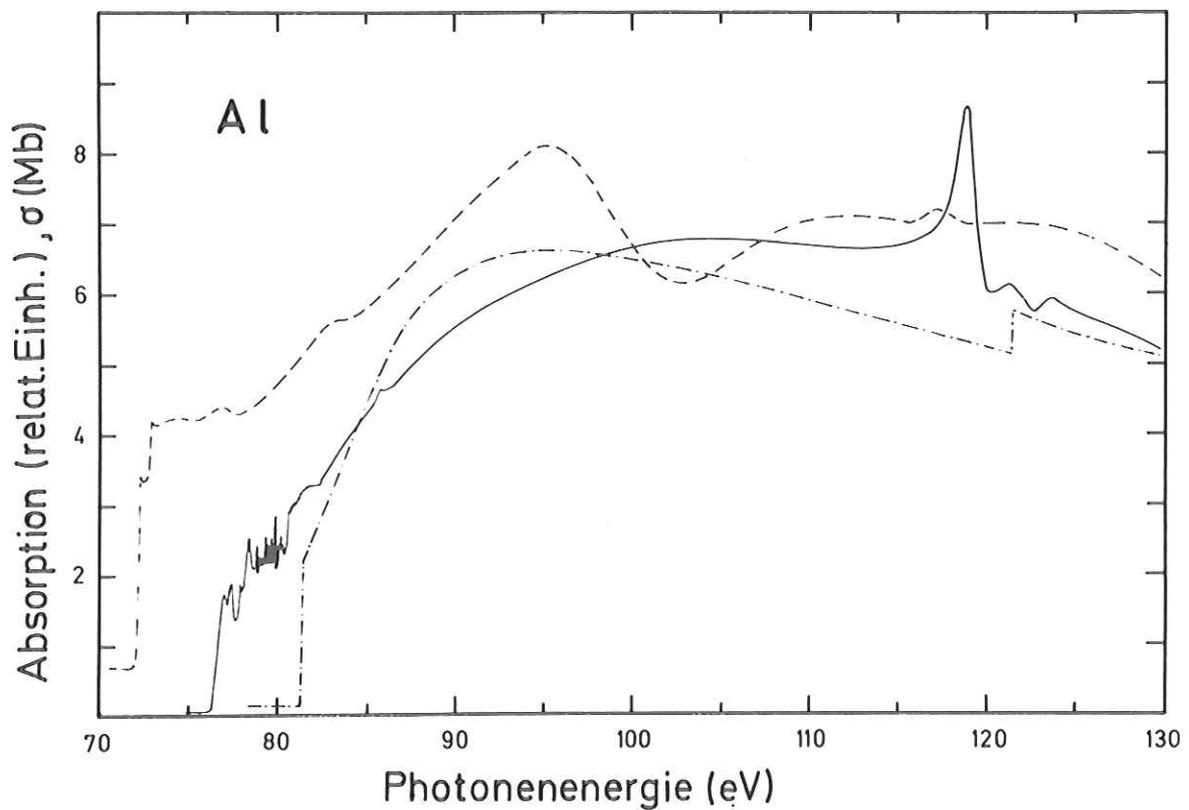


Abb. 4.2 Absorption von festem (---) (HKS70) und dampfförmigem (-) (Br75) Al sowie theoretischer atomarer Wirkungsquerschnitt (-.-.) (McG70).

Im Gegensatz dazu wäre nach der Plasmaron-Theorie keine Abhängigkeit der Strukturen von den beiden Aggregatzuständen zu erwarten, da es sich hier um eine Theorie des Elektronengases handelt. Messungen an flüssigen Metallen sollten also eine Entscheidung zugunsten einer der Theorien ermöglichen.

Abbildung 4.4 zeigt die Photoausbeute von flüssigem Al im Vergleich zur Absorption bei 300 K. Deutlich ist ein Auswaschen des Maximums und des Minimums bei 24 und 28 eV oberhalb des Einsatzes zu erkennen. Die L_1 -Absorption (Einsatz bei 118 eV Photonenenergie) trägt deutlicher zum Wirkungsquerschnitt bei. Wie in Abschnitt 3.5 erwähnt, konnte die Ausbeute nur bei höheren Temperaturen bis herab zu etwa 600 K gemessen werden. Diese Ausbeute von heißem Al ist mit eingezeichnet, auch hier ist das Minimum bei 103 eV Photonenenergie weniger ausgeprägt als im kalten Zustand. Während das Al vom Erstarrungspunkt bis zur Temperatur für die hier eingezeichnete Kurve abkühlte, konnte eine ständig zunehmende Strukturierung des Spektrums beobachtet werden.

Abbildung 4.5 zeigt das Ausbeutespektrum von flüssigem und festem Na bei 77 K. Hier ist das Auswaschen der Struktur im flüssigen Zustand noch augenfälliger als im Fall des Al. Der Verlauf der Absorption des flüssigen Na ist den Rechnungen für das freie Atom sehr ähnlich. Die Strukturen C und D wurden im flüssigen Na nicht beobachtet. Sie könnten ihren Ursprung haben in Bandstruktur-Effekten oder in Spuren von Oxid. Ebenso wie im Al konnte eine Änderung der Strukturen im festen Na in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet werden. Erwärmte sich die Probe von 77 K auf 300 K, so zeigt sich eine ständige Veränderung der Struktur zwischen E und F, das Minimum wurde kontinuierlich flacher.

Die hier dargestellte Abhängigkeit der Photoausbeute von Aggregatzustand und Temperatur ist in Übereinstimmung mit einer Interpretation der breiten Struk-

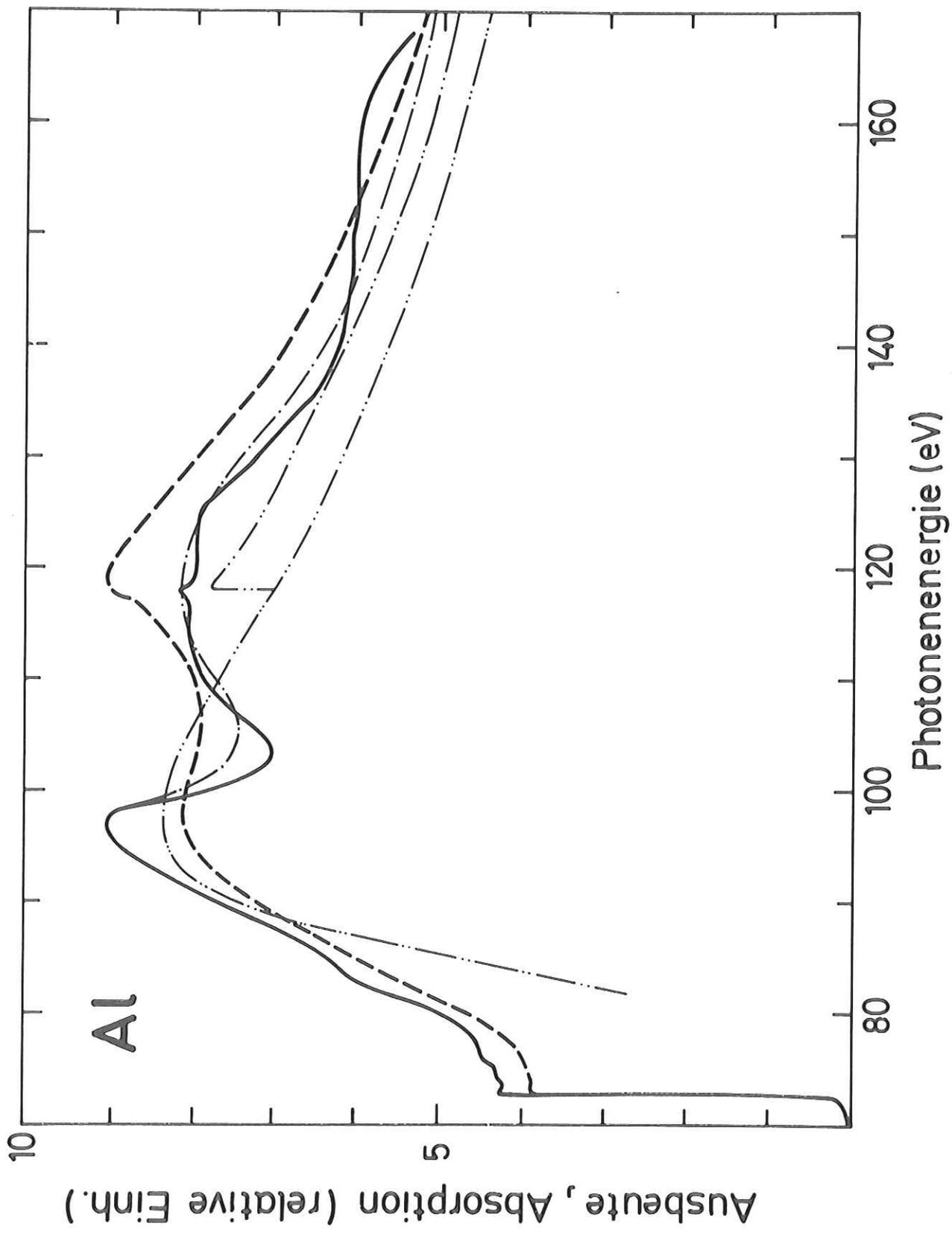


Abb. 4.4 $L_{2,3}$ Ausbeute- bzw. Absorptionsspektren von festem und flüssigem Al: - fest, 300 K; -.-. fest, 800 K; -.-. flüssig (Schmelzpunkt 933 K). Der theoretische atomare Wirkungsquerschnitt (-.-.-) ist mit angegeben (McG70).

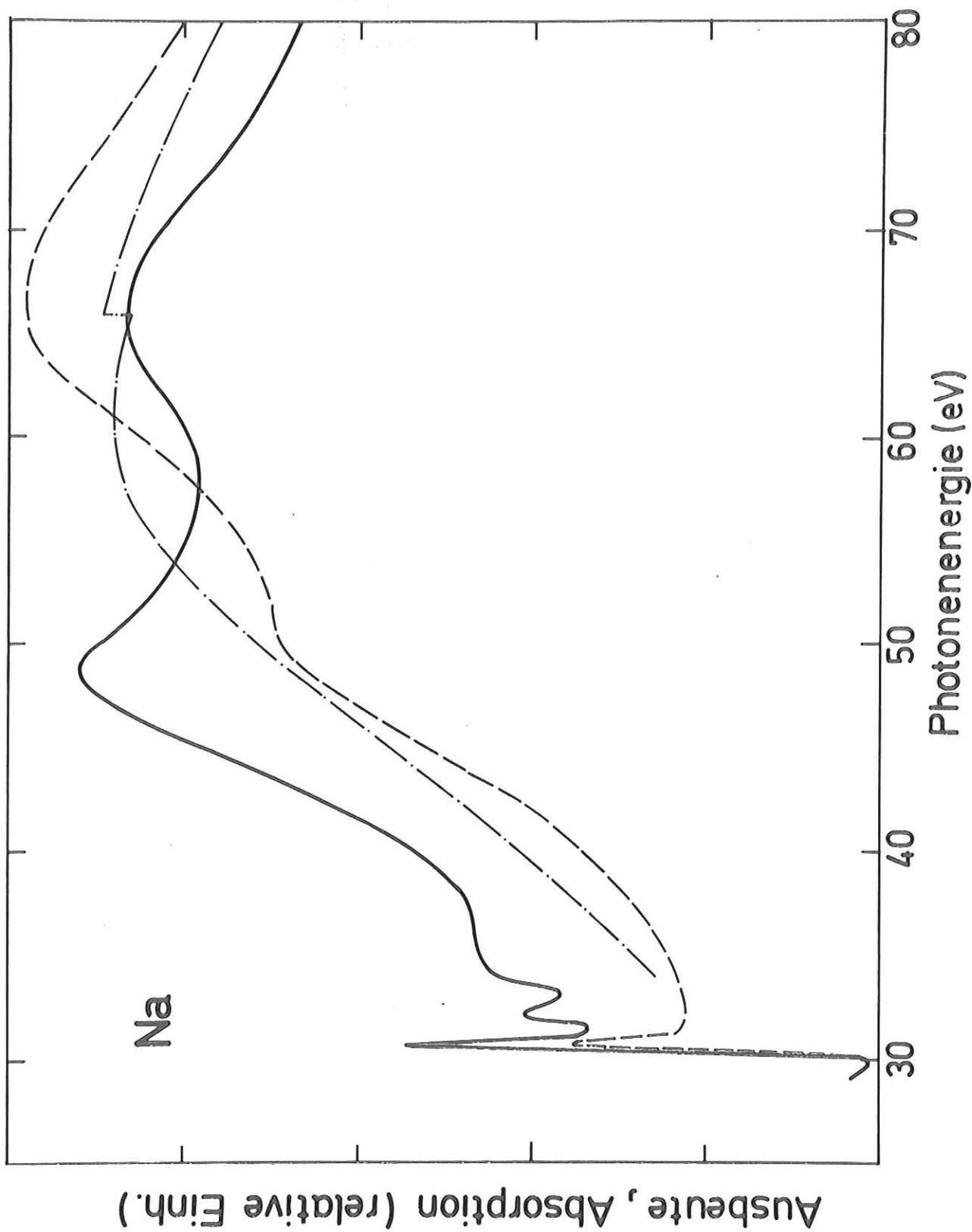


Abb. 4.5 $L_{2,3}^-$ Ausbeute- bzw. Absorptionsspektren von festem (-) und flüssigem (---) Na. Der theoretische atomare Wirkungsquerschnitt (-.-.) ist mit angegeben (McG70).

turen im Absorptionskoeffizienten im Rahmen der EXAFS-Theorie (SLS70, St74, AD75, LP75). Die von Hedin und Mitarbeitern (HL69, HLL71) angegebene Plasmaronen-Deutung kann nicht aufrechterhalten werden.

4.1.2 Die Na $L_{2,3}$ Absorptionskante

Abbildung 4.6 zeigt den Absorptionseinsatz von Na bei 77 K und in der flüssigen Phase bei 380 K (Schmelzpunkt 370,8 K). Die hier dargestellte 77 K - Kurve wurde mit einem Powland-Spektrographen hoher Auflösung ($\sim 0,03$ eV) gemessen (HKSSK69), hier ist die $L_{2,3}$ Spin-Bahn Aufspaltung (0,14 eV) deutlich erkennbar. Wegen der geringen Lichtintensität bei 30 eV Photonenenergie waren sehr genaue Messungen der Ausbeute an der Na $L_{2,3}$ Kante nicht möglich. Die 77 K - Ausbeutekurve zeigte die Spin-Bahn Aufspaltung weniger ausgeprägt, ebenso ist in der flüssigen Phase nur eine Andeutung der Aufspaltung zu erkennen. Die relative Lage der beiden Kurven zueinander wurde aus den Ausbeute-Daten ermittelt, weil ein Vergleich absoluter energetischer Lagen bei Verwendung verschiedener Monochromatoren problematisch ist.

In flüssigem Na ist der Absorptionseinsatz offenbar zu höheren Energien verschoben, diese Verschiebung beträgt für den 50 % - Wert etwa $60 \text{ meV} \pm 20 \%$. Unter der Annahme, daß sich die Zustandsdichte im Valenzband mit der Temperatur nicht ändert, läßt sich dieser Wert vergleichen mit der von Ham (Ha62) angegebenen Verschiebung des Γ -Punktes in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten. Nach Ham sollte sich zwischen 77 K und 370,8 K mit den Gitterkonstanten $1,0016 a_0$ und $1,0192 a_0$ eine Verschiebung von etwa 57 meV ergeben, dabei ist a_0 die Gitterkonstante bei 0 K ($4,225 \text{ \AA}$) (Ba56).

In flüssigem Na ist die Kante offenbar wesentlich breiter als die bei 77 K beobachtete. Diese Verbreiterung kann nicht allein begründet werden mit der geringeren Auflösung ($\sim 0,06$ eV) unseres Monochromators und der thermischen

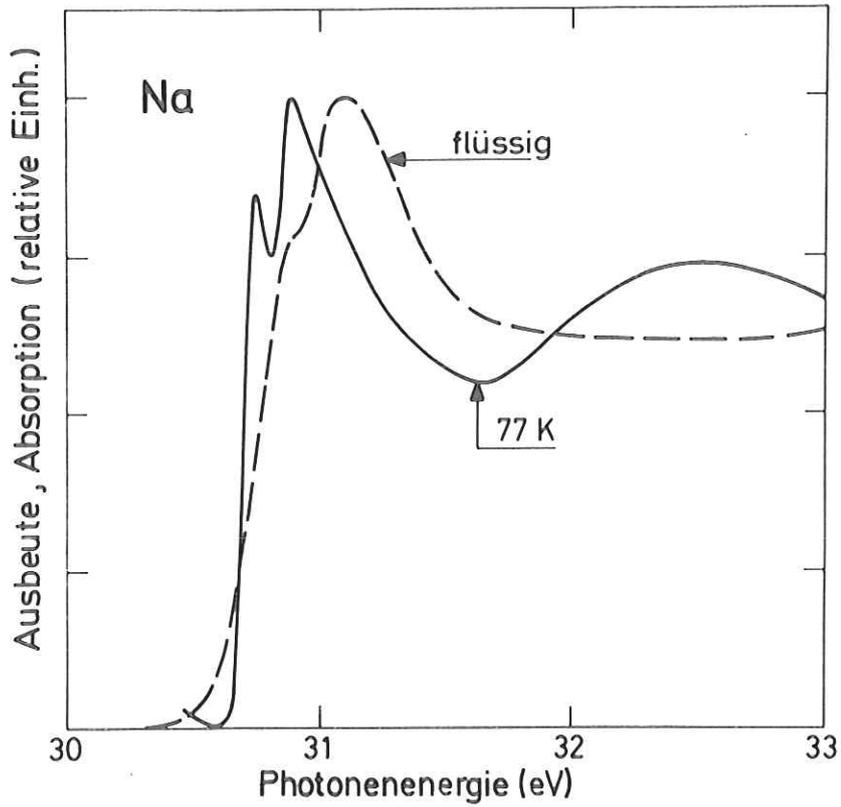


Abb. 4.6 $L_{2,3}$ -Kante in festem (HKSSK69) und flüssigem Na.

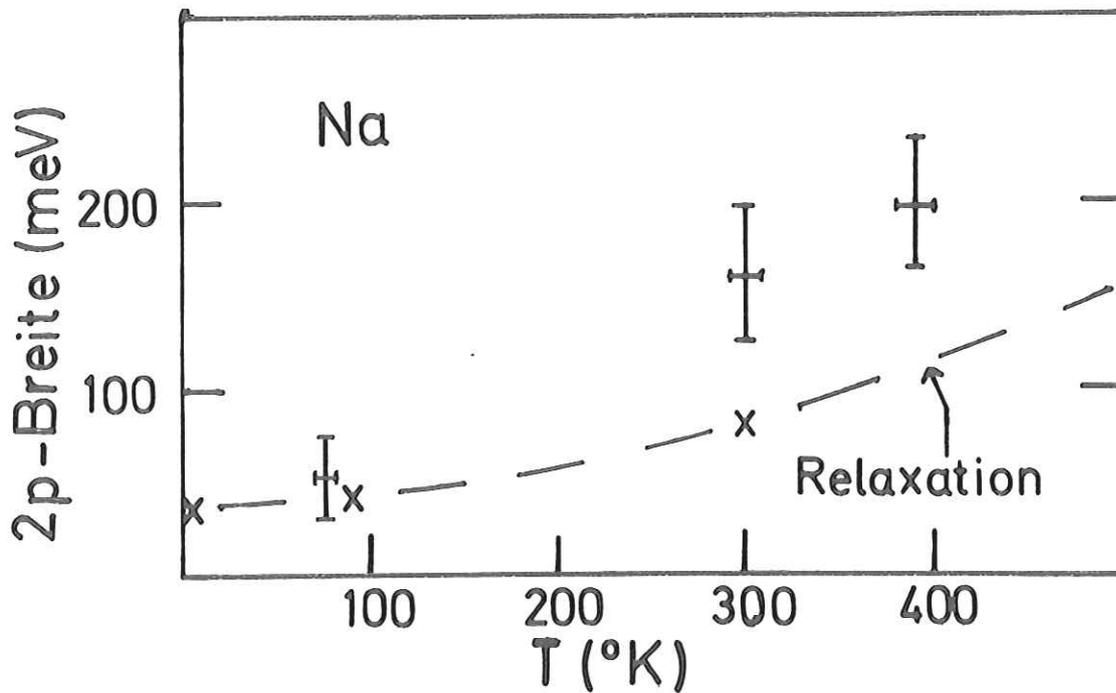


Abb. 4.7 Abschätzung für die Breite der $L_{2,3}$ -Niveaus in Na und Gitterrelaxationsrechnung von Bergersen et al. (BMC71).

Verschmierung der Fermi-Grenze. Die Breite von 260 meV (10 % - 90 %) läßt sich nur erklären mit einer temperaturabhängigen Rumpfniveaubreite. Eine solche Temperaturabhängigkeit auf Grund von Absorption und Emission von Photonen im Gitter-Relaxationsprozeß wurde von Bergersen und Mitarbeitern (BMC71) für Na und Li berechnet.

In Tabelle 2 ist die nach Abb. 4.6 abgeschätzte 10 % - 90 % Breite der Kanten zusammen mit den Werten für eine nicht eingezeichnete Messung bei 300 K angegeben, dazu in der zweiten Zeile die Breiten der Gaußverteilungen (FWHM), die diesen Kantenbreiten entsprechen. Zeile 3 enthält die Breite (FWHM) der Verteilungsfunktion, die die thermische Verschmierung des Fermisprunges bei den verschiedenen Temperaturen darstellt. Diese Funktion ergibt sich aus der Ableitung der Fermi-Dirac Verteilung:

$$-\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \right) = \frac{1}{k_B T} - \frac{e^{(E-E_F)/k_B T}}{(e^{(E-E_F)/k_B T} + 1)^2} \quad (4.1)$$

Da hier stets $k_B T \ll E_F$ gilt, ist in der Verteilungsfunktion der schwach temperaturabhängigen Parameter ζ durch E_F ersetzt.

Die Werte, die sich nach quadratischer Subtraktion der Fermi-Breite und der Auflösung der Monochromatoren bei 30 eV Photonenenergie (Powlandmonochromator $\sim 0,03$ eV, Gleitspiegelmonochromator $\sim 0,06$ eV) ergeben, sind mit "FWHM 2p" bezeichnet. Sie sind in Abb. 4.7 den Breiten aus der Gitterrelaxationsrechnung gegenübergestellt, die Bergersen et al. (BMC71) bei Verwendung der "Random Phase Approximation" zur Bestimmung der Abschirmung des Rumpfloches erhielten. Einen weiteren - temperaturunabhängigen - Beitrag zur Rumpfniveau-Breite gibt die Lebensdauererweiterung auf Grund des $L_{2,3}$ VV Auger-Zerfalls des Loches. Wegen der geringen Genauigkeit unserer Ausbeutemessungen erschien eine methodisch aufwendigere Abtrennung der einzelnen Beiträge zur Kantenbreite nicht

sinnvoll. Die angegebenen Werte für die Breite des 2p-Niveaus stellen deshalb nur eine grobe Abschätzung dar.

Tabelle 2: Breite der Na $L_{2,3}$ -Kante

Temperatur	77 K	300 K	390 K
Kantenbreite (10 % - 90 %)	72 meV	210 meV	260 meV
Gaußverteilung (FWHM)	66 meV	193 meV	239 meV
Fermi-Dirac Verteilung (FWHM)	23 meV	91 meV	119 meV
2p-Breite (FWHM)	54 meV	159 meV	197 meV

Sowohl bei 77 K als auch im flüssigen Zustand zeigt Na am Einsatz je Spin-Bahn Partner ein deutliches Absorptionsmaximum. Dieser "Spike-Effect" kann im Rahmen der in Abschnitt 2.4 diskutierten MND-Theorie verstanden werden: Wegen der hohen s-Phasenverschiebung sollte der "Threshold Exponent" bei $L_{2,3}$ -Absorption positiv sein. Übergang in d-symmetrische Zustände brauchen wegen der geringen d-Zustandsdichte an der Fermi-Grenze nicht diskutiert zu werden. Der "Spike" im festen Na wurde von Dow und Sonntag (DS73) im Rahmen der MND-Theorie analysiert. Tabelle 3 zeigt mit verschiedenen Methoden bestimmte Phasenverschiebungen und "Threshold-Exponenten", Abb. 4.8 zeigt Rechnungen (OPW) für die $L_{2,3}$ -Emission und -Absorption nahe der Fermi-Grenze (Lo73). Der experimentelle Wert von Citrin et al. (CWB75) wurde ermittelt durch sehr genaue Ausmessung der Asymmetry der $L_{2,3}$ Photoemissionslinie und Bestimmung des Anderson-Exponenten α (DSMND-Theorie). Mit der Annahme, daß höhere als p-Phasenverschiebungen vernachlässigt werden können, ist unter Berücksichtigung der Friedelschen Summenregel (2.24) α_0 damit eindeutig bestimmt.

Von Dow und Mitarbeitern wurde die Deutung von Anomalien am Einsatz von Röntgen-Absorption und -Emissionsspektren in einer Serie von Veröffentlichungen in Frage gestellt (Do73, DRC73, DS73, DSS74). Insbesondere wurde die "Threshold-

Tabelle 3: Phasenverschiebungen, Threshold- und Anderson-Exponenten in Na

Quelle	δ_0	δ_1	δ_2	α_0	α_1	α_2	α
Ausman und Glick (AG69)	0,921	0,163	0,0244	0,398	-0,085	-0,173	0,188
Longe (Lo73) TF	0,955	0,145	0,026	0,410	-0,106	-0,181	
OPW	0,70			0,34			
Mahan (Ma75)	0,76	0,20	0,042	0,34	-0,02	-0,12	0,14
Citrin <u>et al.</u> (CWB75)	0,88	0,24		0,37	-0,04		0,19

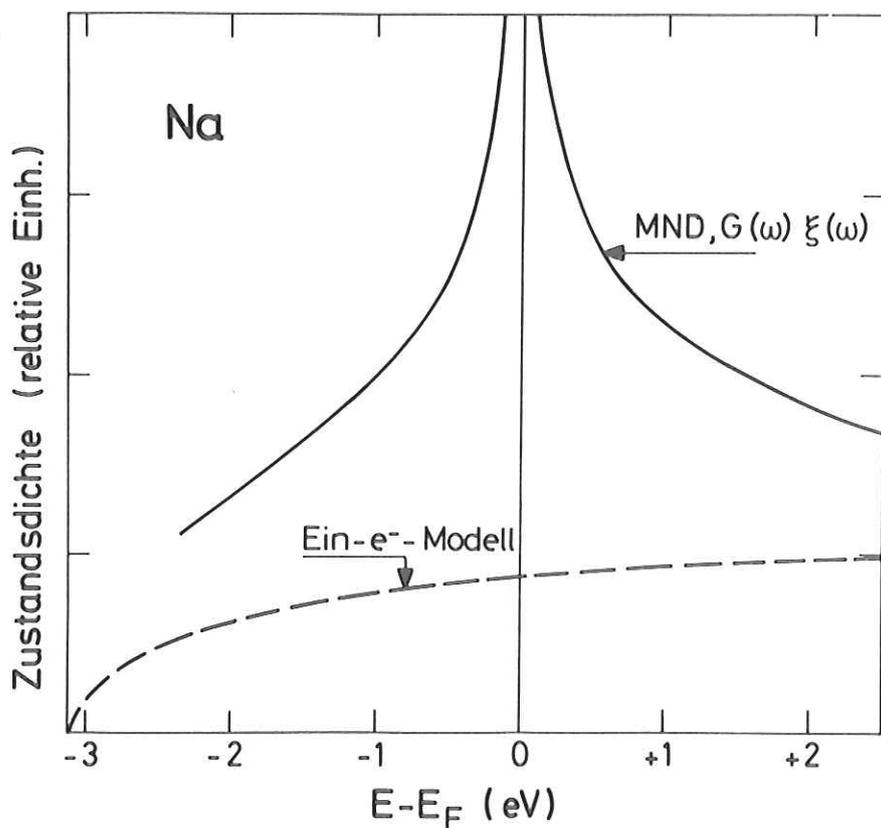


Abb. 4.8 Berechnung der MND - Kantensingularität an der $L_{2,3}$ -Absorptions- und Emissionskante von Na (Lo73).

Exponenten α_0 und α_1 für einige Elemente aus experimentellen Daten abgeleitet und bezüglich ihrer Konsistenz diskutiert. Aus der Friedel'schen Summenregel folgt nämlich bei Vernachlässigung von d- und höheren Phasenverschiebungen die Beziehung:

$$\alpha_1 = -1 + \alpha_0 + \frac{2}{3} (3 - 6 \alpha_0)^{1/2} \quad (4.2)$$

die sogenannte "Compatibility Relationship" (Do 73). Diese Beziehung schien in einigen Metallen nicht erfüllt zu sein. Dies wies auf Schwächen der bisherigen Interpretation hin, die insbesondere für das noch zu diskutierende Li stark umstritten war. Andererseits zeigt sich, daß eine numerische Bestimmung von "Threshold-Exponenten" mit Hilfe von Fits problematisch ist, besonders im Fall abgerundeter Einsätze wegen der verschiedenen möglichen Effekte, die zu einer Abrundung führen. Neben der schon erwähnten Rumpfniveau-Breite und instrumentellen Auflösung ist im Fall von Röntgenemissionsspektren insbesondere der Einfluß von Selbstabsorption schwer abzuschätzen (Ne74).

Das von uns beobachtete Auftreten des "Spikes" in flüssigem Na ist konsistent mit der Interpretation im Rahmen der MND-Theorie. Dies und die DSMND-Asymmetrie der $L_{2,3}$ -Photoemissionslinie deutet darauf hin, daß diese Theorie die richtige Interpretation des "Spikes" am Einsatz des Na $L_{2,3}$ -Absorptionsspektrums liefert.

4.1.3 Elektronen-Energieverteilungskurven von Na

Die in diesem Abschnitt dargestellten Energieverteilungskurven wurden an flüssigen Na-Proben gemessen, auf deren Oberfläche keine Anzeichen von Oxid zu erkennen waren. Abbildung 4.9 zeigt eine EDC vom $L_{2,3}$ -Maximum bis zu den langsamen inelastisch gestreuten Elektronen. Der Bereich vom Valenzband bis zum $L_{2,3}$ -Maximum ist nicht dargestellt, weil die Zählrate in diesem Bereich nicht wesentlich über der Dunkelzählrate lag ($\sim 1/30$ sec). Ursache dafür ist der geringe Photoabsorptionswirkungsquerschnitt des Valenzbandes für Photonenenergien

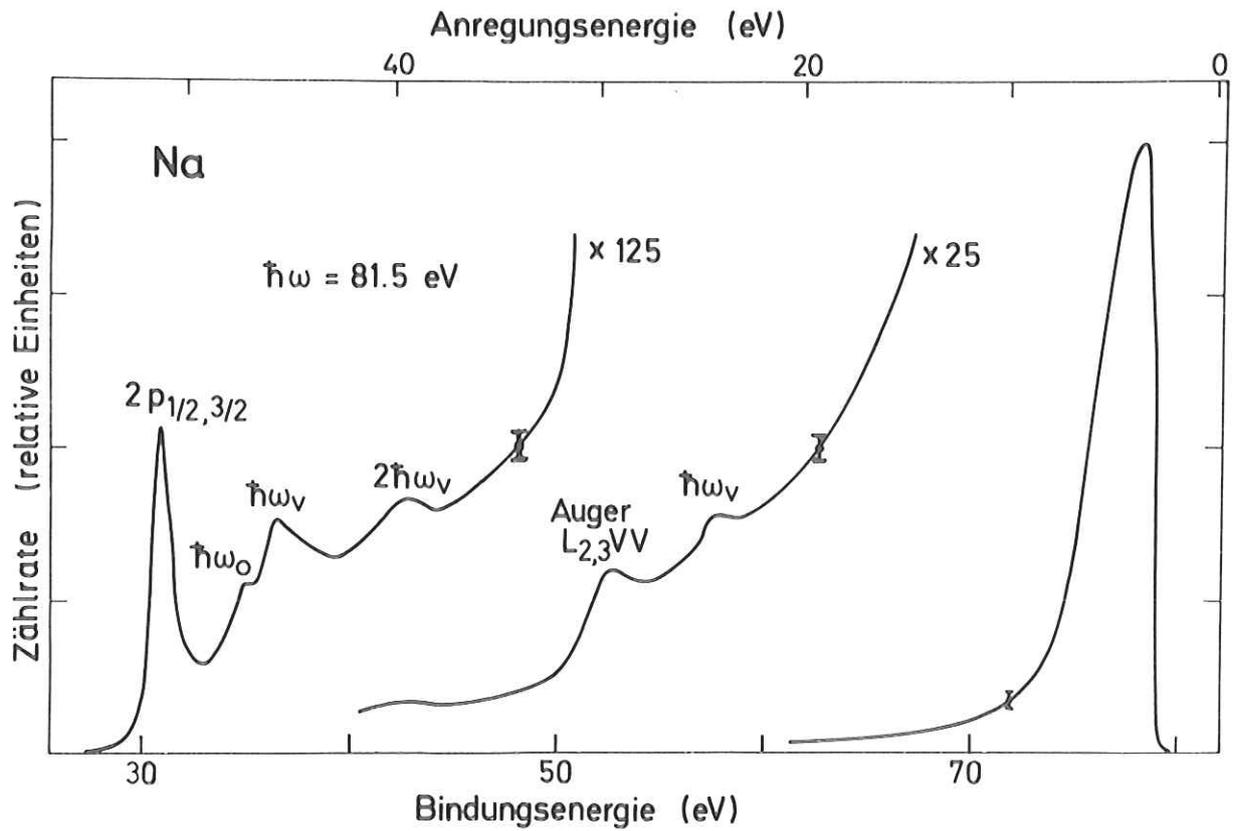


Abb. 4.9 Elektronenenergieverteilungskurve (EDC) von Na bei Anregung mit 81.5 eV Photonenenergie.

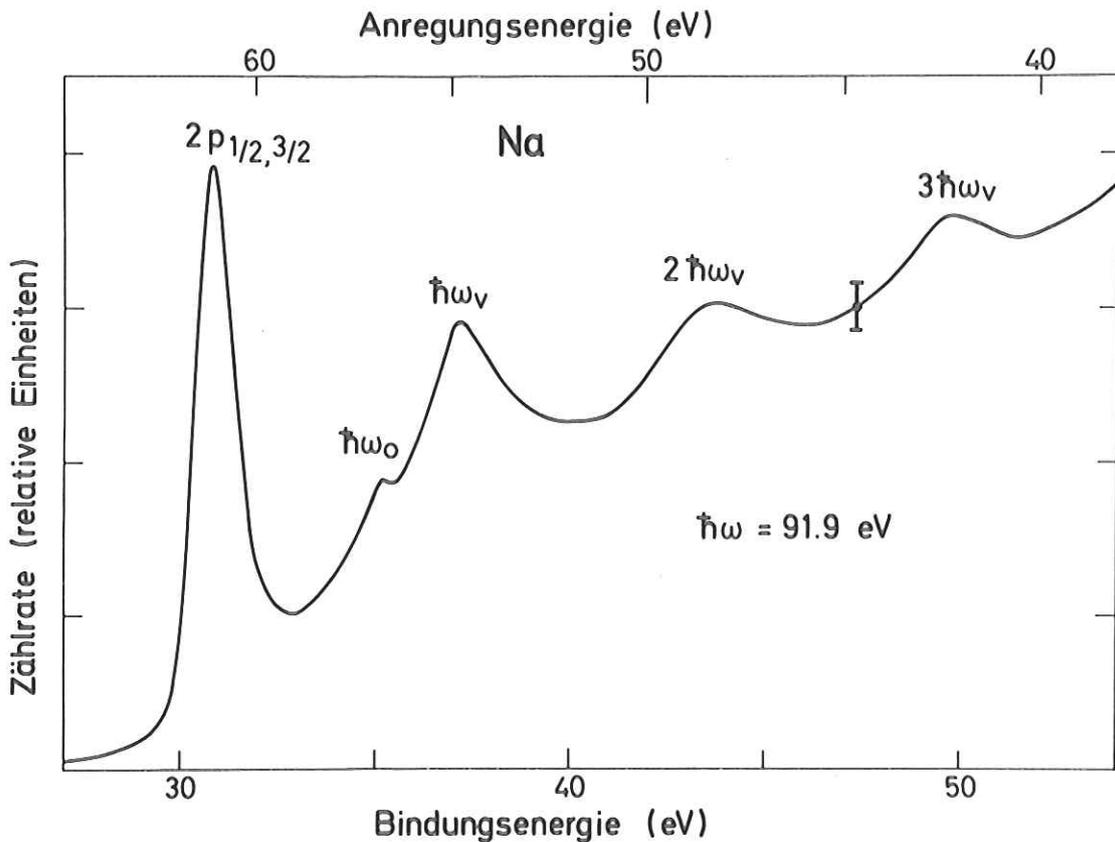


Abb. 4.10 EDC von Na, Elektronenenergieverluste durch Anregung von Oberflächen- und Volumenplasmonen.

oberhalb der Plasmaenergie. Die Auflösung betrug etwa 0,8 eV (50 eV Transmissionsenergie), die $L_{2,3}$ -Niveaus mit einer Spin-Bahn Aufspaltung von 0,14 eV konnten entsprechend nicht aufgelöst werden. Die Asymmetrie des $L_{2,3}$ -Maximums geht daher überwiegend zurück auf die Zusammensetzung aus $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ Elektronen im statistischen Verhältnis 3:2 entsprechend der relativen Entartung der Rumpfniveaus. Ein weiterer geringer Beitrag kommt zustande durch Erzeugung niederenergetischer Elektron-Loch Paare (DSMND-Effekt).

Oberhalb des $L_{2,3}$ -Maximums sind Strukturen zu erkennen, deren Ursache Energieverlust durch Anregung von Oberflächen- und Volumenplasmonen ist. Wegen der Überlagerung mit den Auger $L_{2,3}$ VV-Übergängen kann in Abb. 4.9 nur zweimaliger Energieverlust beobachtet werden, nach Erhöhung der Photonenenergie (Abb. 4.10) jedoch auch dreimaliger. Energieverlust durch Anregung eines Oberflächenplasmons wird nur als Bildung eines einzelnen solchen Plasmons beobachtet. In Tabelle 4 sind die energetischen Abstände der Energieverluststrukturen von denjenigen mit jeweils niedrigerem Energieverlust angegeben. Wegen des ansteigenden Untergrundes an gestreuten Elektronen kann die Lage aus unseren Messungen nicht sehr genau bestimmt werden.

Tabelle 4: Charakteristische Energieverluste in Na (eV)

Quelle	V_1	V_2	V_3	S
diese Arbeit	6,1±0,3	6,2±0,4	6,1±0,4	4,2±0,3
Kowalczyk <u>et al.</u> (KLMPS73)	5,8±0,1	5,9±0,1	5,7±0,2	4,0±0,2
Kunz (Ku66)	5,72±0,1			3,85±0,1
Citrin (Ci73)	5,83±0,06			

Die Breite der Auger $L_{2,3}$ VV - Struktur, die bei einer kinetischen Energie der Elektronen von etwa 30 eV entsprechend der Bindungsenergie des $L_{2,3}$ -Niveaus beobachtet wird, beträgt etwa 5 - 6 eV. Ein solcher Wert ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem von einer Selbstfaltung des Valenzbandes (Breite 3,1 eV) zu erwarten. Wegen der Problematik einer Abtrennung der Auger-Elektronen, ins-

besondere im Hinblick auf die nachfolgende Volumenplasmon-Energieverluststruktur, kann hier kein detaillierter Vergleich vorgenommen werden.

Die im Vergleich zum $L_{2,3}$ -Maximum sehr hohe Intensität des Maximums der langsamen, inelastisch gestreuten Elektronen um 4 eV Anregungsenergie reflektiert die geringe mittlere freie Weglänge der angeregten Elektronen für inelastische Streuung und die Wirksamkeit des Kaskadenprozesses bezüglich Elektronenmultiplikation.

4.2 Lithium

Die K-Absorptionskante von Li bei 55 eV wurde erstmals 1937 gemessen, das K-Absorptionsspektrum bis zu einer Photonenenergie von 150 eV 1969 mit Hilfe der Synchrotronstrahlung. Die ungewöhnlich breite Form der Kante in diesem einfachsten Metall hat immer wieder zu eingehender Diskussion des Li K-Absorptionsspektrums geführt und gab auch die Veranlassung zu den von uns durchgeführten Ausbeute-Messungen an festem und flüssigem Li.

4.2.1 Das Ausbeute-Gesamtspektrum

Abbildung 4.11 zeigt die Ausbeutespektren von festem Li bei 77 K und flüssigem Li. Ebenso wie bei Na und Al ist der atomare Wirkungsquerschnitt σ_{ep} nach Rechnungen von McGuire mit eingezeichnet (McG70). Anders als bei Na und Al zeigt der Verlauf des Absorptionskoeffizienten im Festkörper offenbar keine Ähnlichkeit mit dem errechneten atomaren Wirkungsquerschnitt, der durch Experimente an Li-Dampf bestätigt wurde (ELM70). Das schwach strukturierte breite Maximum ist also allein auf Festkörpereffekte zurückzuführen.

In Abb. 4.12 ist das Li Absorptionsspektrum (HKSKS70) wiedergegeben, zusammen mit zwei Ausbeutekurven von verschieden stark oxidiertem Li. Ein Vergleich der bei 77 K durchgeführten Ausbeute- und Absorptionsmessungen von Li zeigt eine stärkere Strukturierung des Maximums um 65 eV Photonenenergie in der Ausbeute. Dies ist vermutlich zurückzuführen auf die exponentielle Darstellung des Absorptionskoeffizienten in Original-Transmissionsmessungen. Diese Darstellung erschwert die Beobachtung schwacher Strukturen in Bereichen hoher Absorption erheblich.

Die Schulter "B" ist in der Ausbeute weniger stark ausgeprägt als in Absorption. Die Experimente zeigten, daß schon geringste Oxyd-Spuren zu einer wesentlichen Intensivierung der Struktur "B" führten. Dies galt in geringerem Maße auch für das Maximum "D". Ein Vergleich mit der energetischen Lage der Maxima im Oxyd

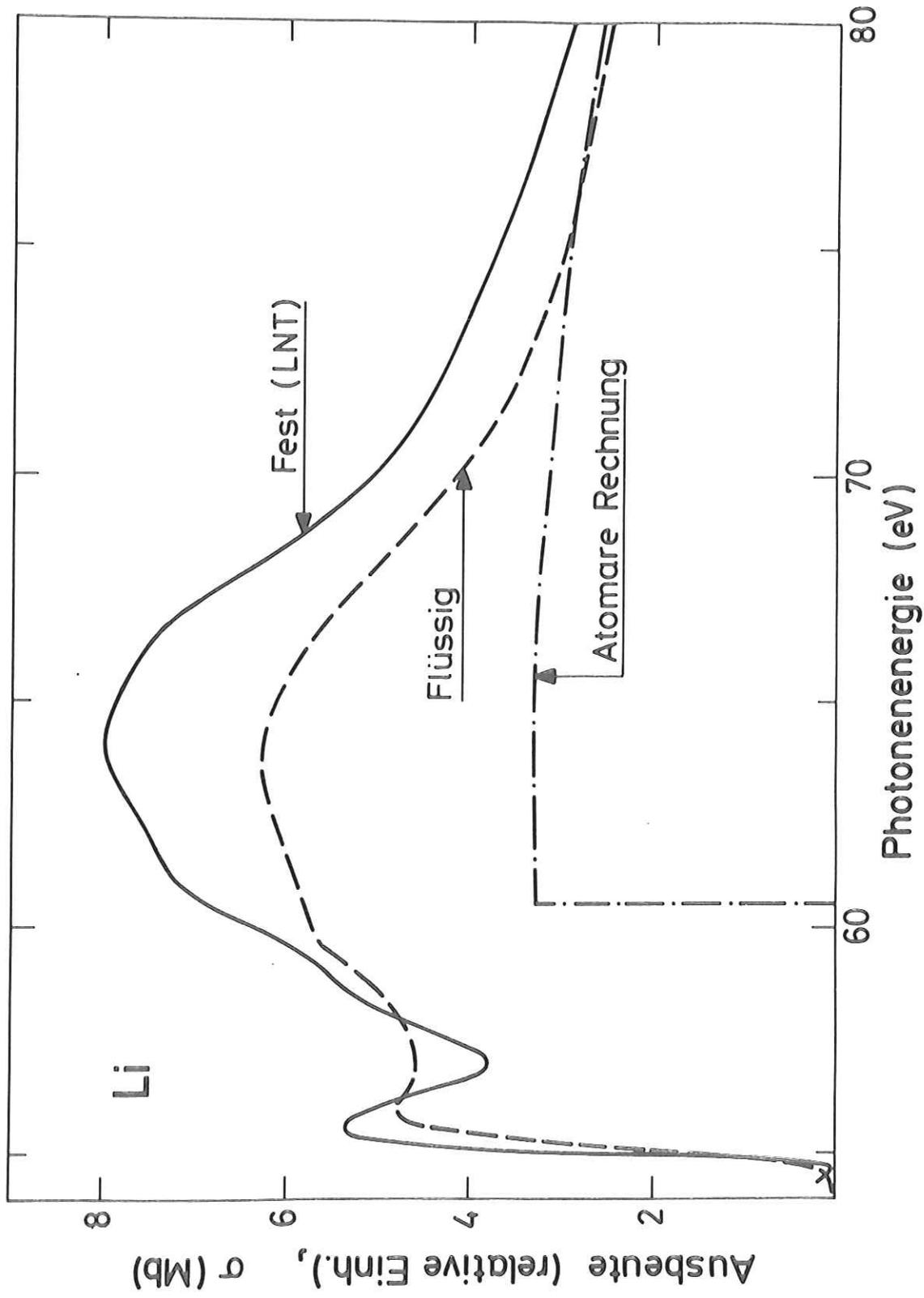


Abb. 4.11 Ausbeutespektren von festem und flüssigem Li sowie theoretischer atomarer Wirkungsquerschnitt (McG70).

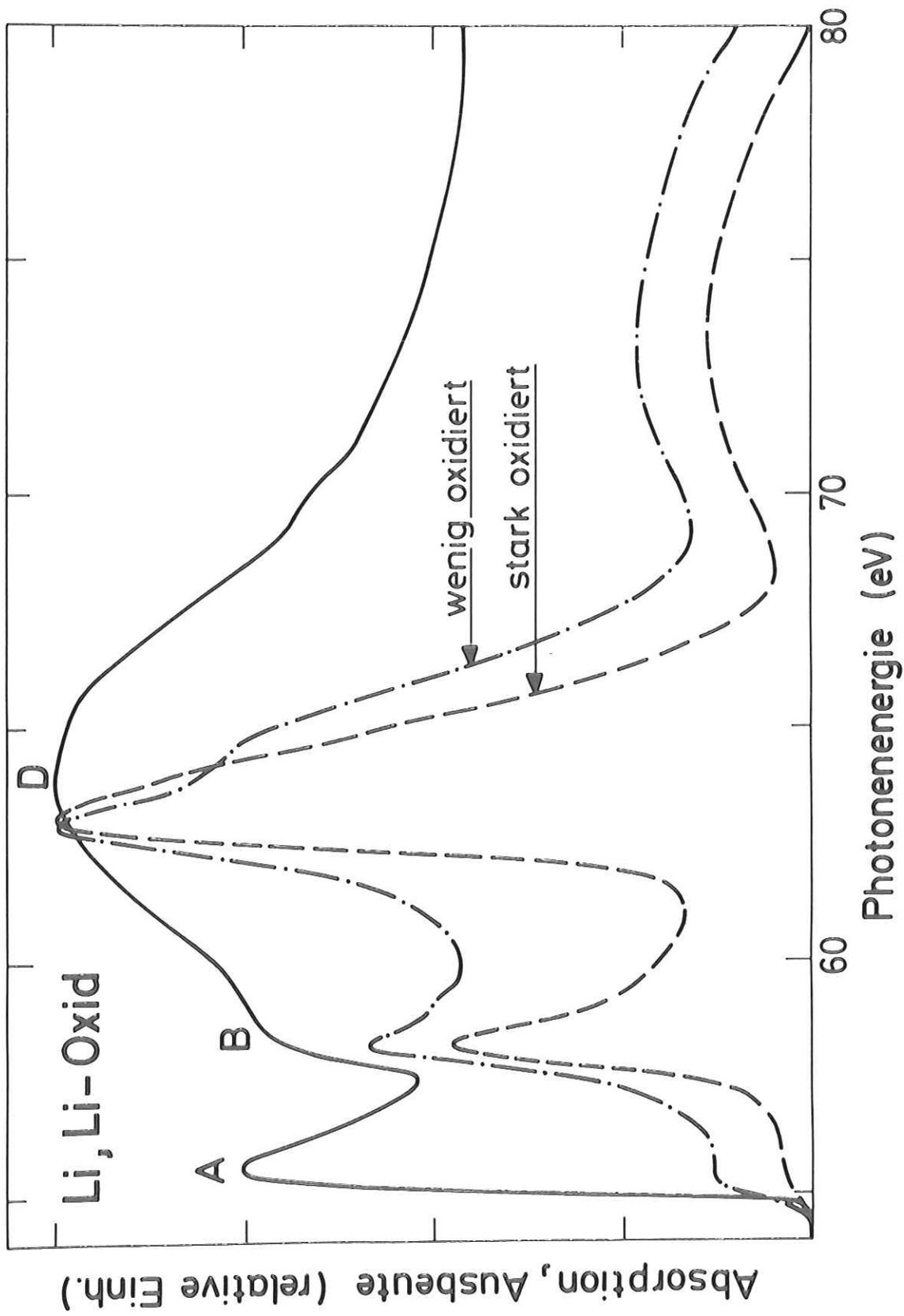


Abb. 4.12 Absorptionsspektrum von festem Li (HKKS70) sowie Ausbeutespektren von unterschiedlich stark oxidiertem Li.

macht diese Abhängigkeit vom Oxidationszustand verständlich. Ein Vergleich der beiden Oxyd-Kurven andererseits zeigt jedoch, daß die Struktur "B" nicht allein auf Oxyd zurückzuführen ist. Die bei geringer Oxidation auftretenden Schultern an der hochenergetischen Seite der Oxyd-Maxima verschwinden mit zunehmender Oxidation. Die energetische Lage dieser Schultern ist etwa die gleiche wie diejenige der Strukturen "B" und "E" im Ausbeutespektrum (Abb. 4.14). Dies legt die Vermutung nahe, daß diese Schultern auf metallische Zustände zurückzuführen sind.

Für einen metallischen Ursprung von "B" spricht ferner die Tatsache, daß "B" auch in den Spektren mit dem besten Verhältnis von Signal vor der Kante zu Kantenhöhe (1:6) beobachtet wurde. Wegen der hohen Absorption von Sauerstoff (LCJ073) im Energiebereich um 50 eV stellt dieses Verhältnis einen guten Anhaltspunkt für die Beurteilung des Oxidationszustandes dar. Rechnungen von McAlister (McA69) für den Absorptions-Wirkungsquerschnitt des Valenzbandes von Li bei 55 eV Photonenenergie deuten darauf hin, daß bei einem Verhältnis 1:6 von Untergrund zu Kante kein Beitrag von Oxyd enthalten sein sollte. Die Strukturen "B" und "D" sind deshalb in der Intensität dargestellt, mit der sie in diesen Spektren mit hoher Wahrscheinlichkeit oxydfreier Proben auftraten.

Bandstrukturrechnungen von Bohn (Bo70, Br73) (APW-Methode, Abb. 4.13) sowie Bestimmungen des Übergangsmatrixelementes von Faust (Fa72, Br73) ermöglichen eine Interpretation des breiten Absorptionsmaximums im Rahmen des Bändermodells. Wie Abb. 4.14 zeigt, läßt sich jedem Zustandsdichtemaximum eine Struktur im Ausbeutespektrum zuordnen. Der Einfluß des Matrixelementes ist in dieser Zustandsdichte bereits berücksichtigt (sog. optische Zustandsdichte oder Übergangsdichte).

Auf Grund der Wechselwirkung zwischen den Elektronen ergibt sich eine mit steigender Elektronenenergie zunehmende Auswaschung der im Ein-Elektronen-Modell errechneten Zustandsdichte. Die sich damit ergebende theore-

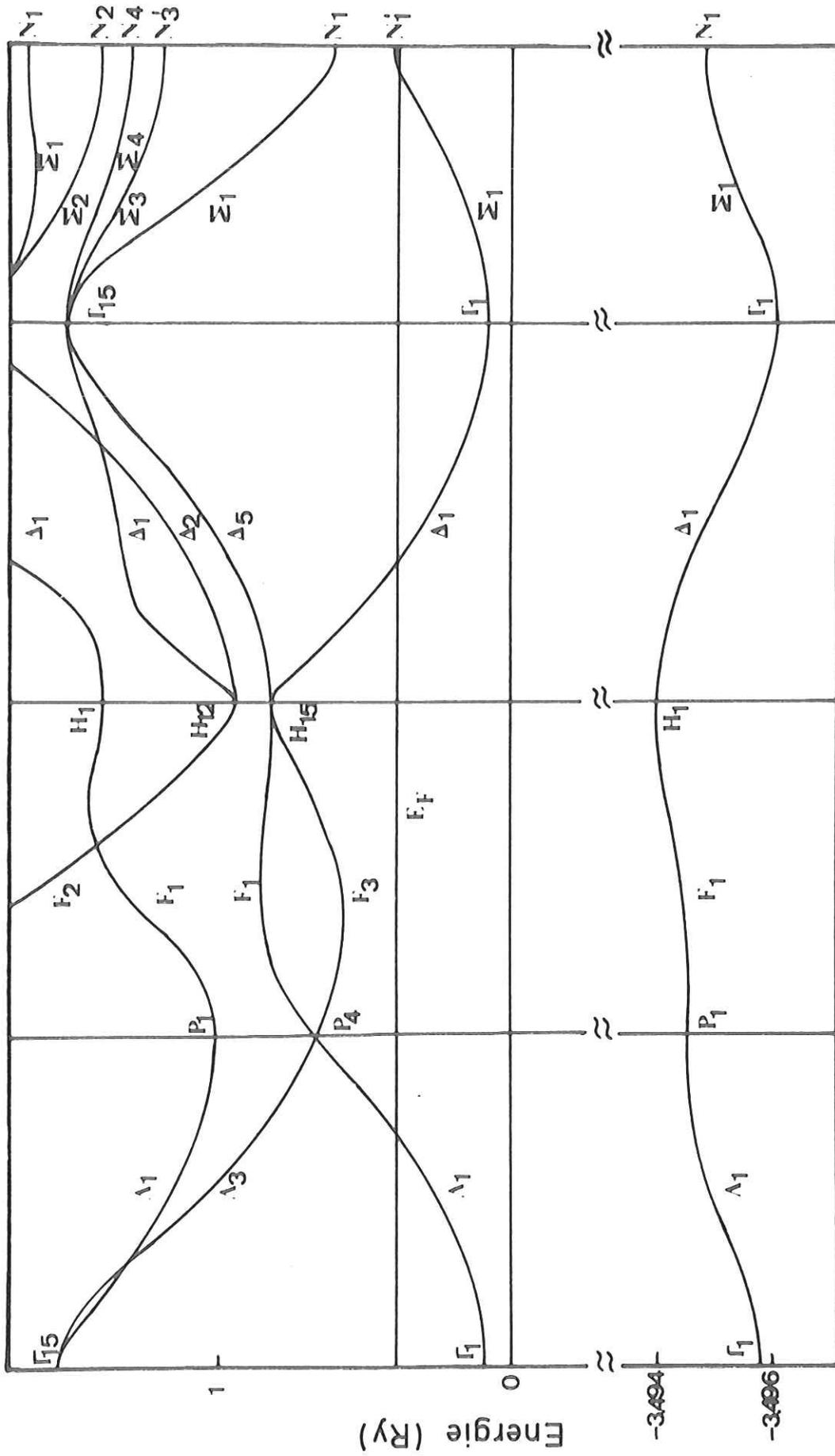


Abb. 4.13 Bandstruktur von Li (Br73). Symmetriepunkte und -Linien des kubisch-raumzentrierten Gitters sind eingezeichnet. Der errechnete energetische Abstand zwischen $1s$ -Niveau und Fermigrenze ist mit 3,88 Ry um etwa 0,15 Ry kleiner als der experimentell bestimmte.

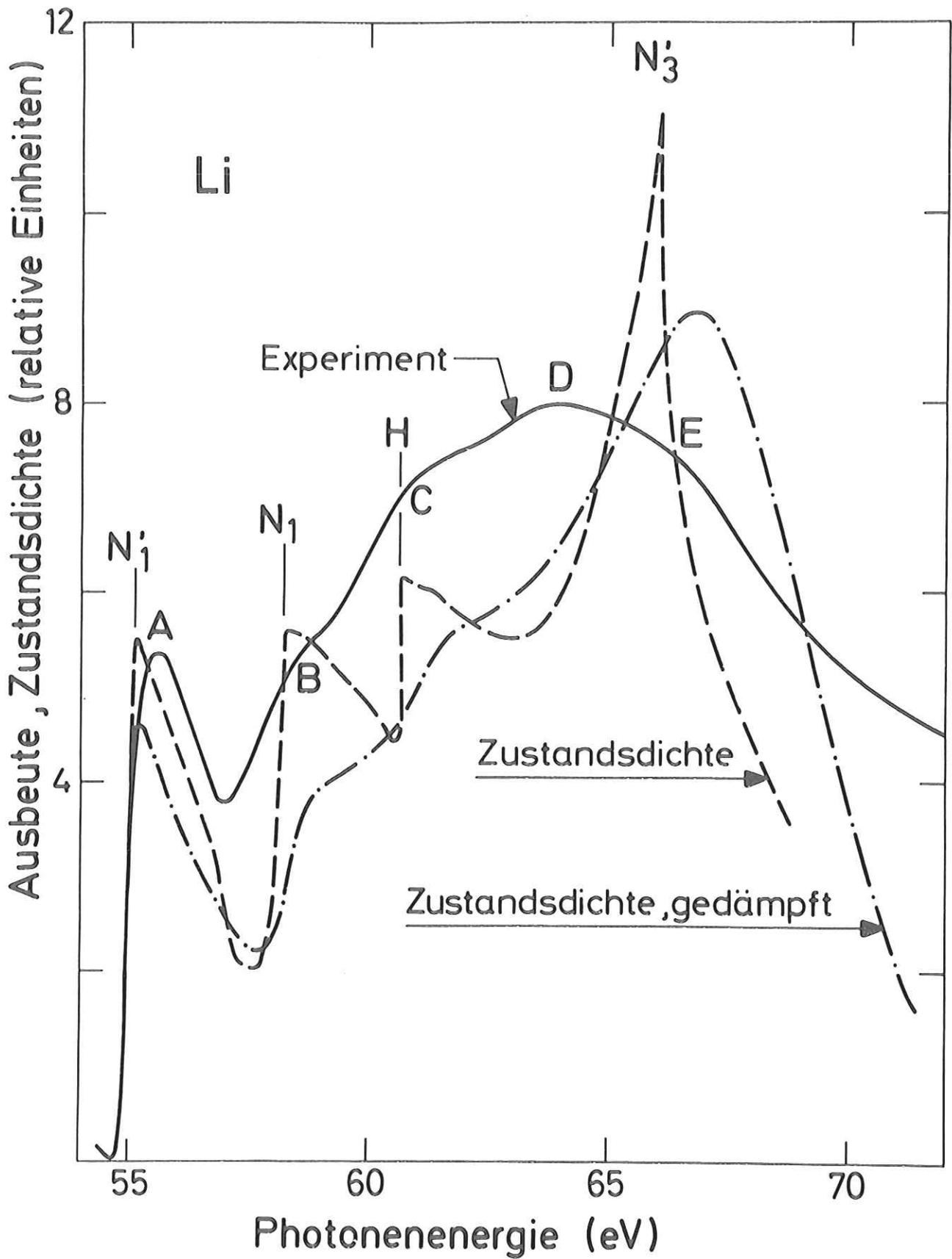


Abb. 4.14 Ausbeutespektrum von Li bei 77 K und optische Zustandsdichte im Ein-Elektronen-Modell und gedämpft nach Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen (Br73).

tische Kurve ist mit eingezeichnet. Wie Bross zeigte (Br73), ist bei Berücksichtigung der Plasmon-Dämpfung das Maximum N_3' noch weniger ausgeprägt. Damit ergibt sich über einen für Bandstrukturechnungen großen Energiebereich eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Wie zu erwarten, zeigt das Spektrum von flüssigem Li einen insgesamt flacheren Verlauf, denn etwaige Zustandsdichte-Maxima sollten in der flüssigen Phase weit weniger ausgeprägt sein. Rechnungen für die Zustandsdichte in flüssigem Li existieren nur für den Bereich des Absorptionseinsatzes und werden weiter unten diskutiert.

4.2.2 Die Li K-Absorptionskante bei 77 K (Pe75a)

Die Li K-Absorptionskante wurde im Jahr 1937 erstmals beobachtet (SJ37). Sowohl die Emissions- als auch die Absorptionskante sind seitdem mehrfach nachgemessen und eingehend diskutiert worden. Abbildung 4.15 zeigt die Messung der Absorptionskante, die 1969 am Deutschen Elektronen-Synchrotron durchgeführt wurde (KHKSS71). Der strukturlose Anstieg zum Maximum hat eine Breite von $\sim 0,36$ eV (10 % - 90 % Wert).

Diese Abweichung von dem erwarteten scharfen Fermi-Sprung begründet das starke theoretische Interesse an der Li K-Kante (z.B. Ma67a,b, Al67, ND69, BMC71). Folgende Effekte, die im Rahmen eines Ein-Elektronen Modells zu einer Kantenverbreiterung beitragen können, wurden diskutiert, konnten aber eine Breite von 360 meV bei 77 K nicht erklären:

- (1) Temperaturverschmierung der Fermigrenze: ~ 23 meV bei 77 K
- (2) Rumpfniveaubreite in Tight Binding Approximation: 2 meV (DRC73)
nach APW-Rechnungen ~ 20 meV FWHM (Br 73)
- (3) Auger KVV-Lebensdauer-Verbreiterung des Rumpfniveaus ~ 130 meV (FD74)

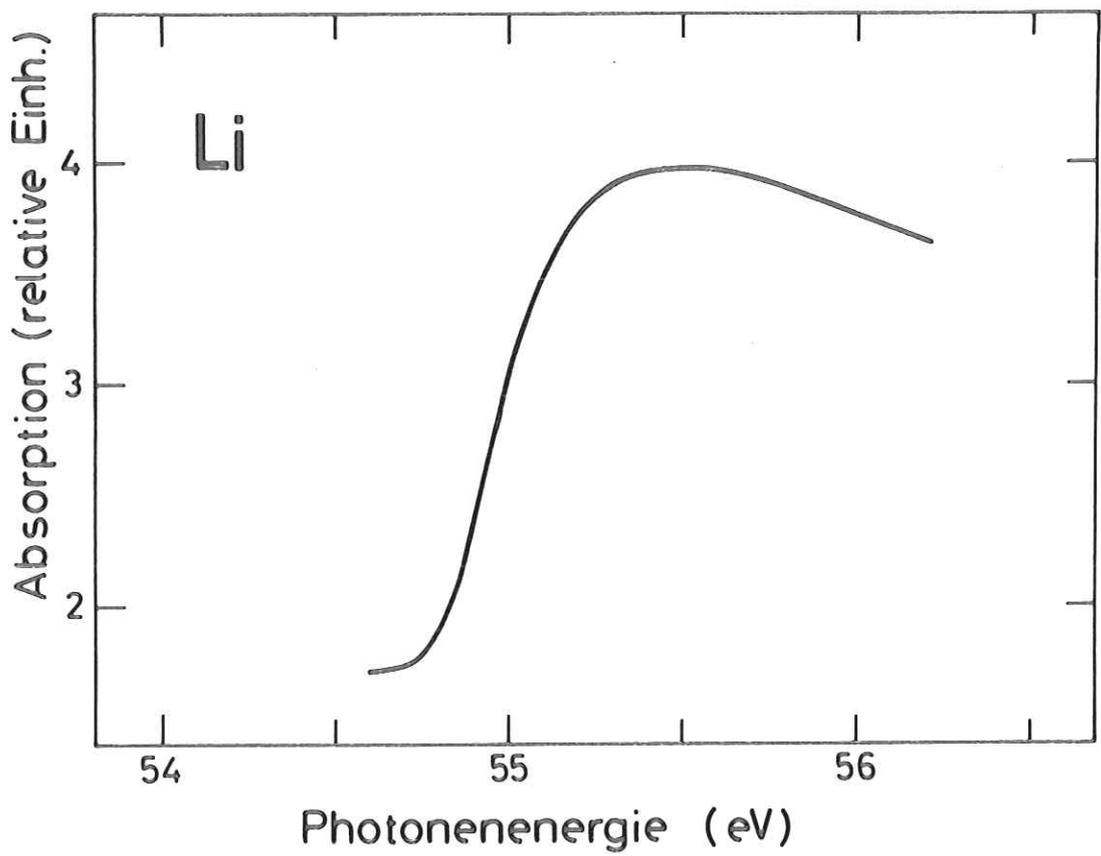


Abb. 4.15 K- Absorptionskante von Li bei 77 K (KHKSS71).

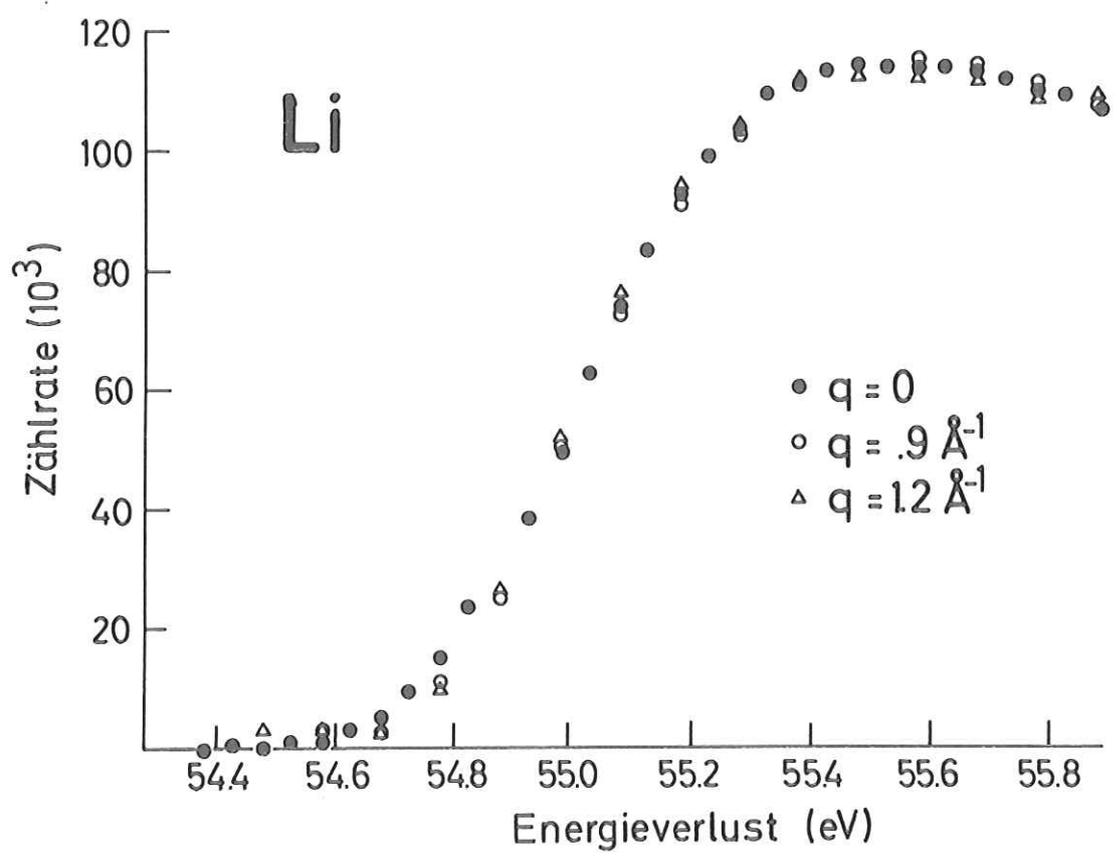


Abb. 4.16 Elektronenenergieverlustspektrum der Li K-Kante bei unterschiedlichem Impulsübertrag q (RSG74b).

- (4) Verbreiterung des Rumpfniveaus auf Grund von Phononenemission und -absorption im Gitterrelaxationsprozeß ~ 60 meV bei 77 K (BMC71)

Zustandsdichteeffekte direkt am Absorptionseinsatz wurden wegen des strukturlosen Einsatzes nicht diskutiert.

Der breite, unsymmetrische Verlauf der Kante schien 1969 in der MND-Theorie (ND69, Ma74) eine ausgezeichnete Erklärung zu finden: Da die p-Phasenverschiebungen δ_1 generell kleiner sind als die δ_0 , lag die Vermutung nahe, daß der für die Li K-Absorption einzig relevante MND "Threshold-Exponent" α_1 kleiner als Null sein könnte und damit zu einer Abrundung der Zustandsdichte der p-symmetrischen Endzustände führt. Für die Endzustandsdichte nahe der Kante wurde dabei der Verlauf $\sim E^{3/2}$ des freien Elektronengases angenommen. Rechnungen für die Phasenverschiebungen und damit für die "Threshold-Exponenten" führten zu recht unterschiedlichen Werten, wie Tabelle 5 zeigt:

Tabelle 5: Phasenverschiebungen und Threshold-Exponenten in Li

	δ_0	δ_1	δ_2	α_0	α_1	α_2
Ausman und Glick (AG69)	0.954	0.149	0.0248	0.409	-0.104	-0.183
Longe (Lo73) TF	0.891	0.152	0.031	0.391	-0.079	-0.156
OPW		0.14			-0.057	
Mahan (Ma75)	1.02	0.14	0.025	0.42	-0.13	-0.21

Yue und Doniach wiesen 1973 (YD73) darauf hin, daß nur ein stark negatives $\alpha_1 = -0.3$ zu einem Fit der Absorptionsdaten im Rahmen der MND-Theorie führt. Es ergab sich damit also eine erhebliche Diskrepanz zu den theoretisch errechneten Werten.

Von Dow und Mitarbeitern wurde ferner, wie schon in Abschnitt 4.1.1 erwähnt, insbesondere die Interpretation der Li K-Absorptionskante mit der MND-Theorie in einer Serie von Veröffentlichungen kritisiert (DRC73, Do74, DSS74, Do73). Es wurde eine indirekte Elektron-Phonon Wechselwirkung vorgeschlagen, die über

die 2s-Wellenfunktion zu einer Breite des 1s-Rumpfniveaus von etwa 500 meV und damit zu einer entsprechend breiten Absorptionskante führen sollte. Exakte Rechnungen dazu wurden allerdings nicht präsentiert und der vorgeschlagene Effekt war nicht unumstritten (Do75, Ma75). Da der Effekt temperaturabhängig sein sollte, der MND-Effekt dagegen nur unerheblich (Fe69), konnten Messungen der Temperaturabhängigkeit zur Klärung beitragen. Die von uns bei Messungen der Absorptionskante zwischen 293 K und 470 K gefundene Temperaturabhängigkeit (KPL74), die weiter unten diskutiert wird, schien die Dow'sche Theorie (DRC73) zunächst zu stützen. Die starke Verbreiterung der Kante sprach jedenfalls eindeutig gegen einen dominierenden Einfluß des MND-Effektes.

Ein weiterer Test zur Klärung des Einflusses des MND-Effektes an der Li K-Absorptionskante wurde von Ritsko und Mitarbeitern (RSG74b) mit inelastischer Elektronenstreuung durchgeführt. Die im Streuprozess erreichbaren Endzustände hängen ab vom übertragenen Impuls q : Für geringen Impulsübertrag ($q \sim 0$) sind entsprechend $e^{iqr} \sim 1 + iqr$ Dipolübergänge in p-symmetrische Endzustände dominierend, die Kante sollte den gleichen Verlauf zeigen wie in Absorption. Mit steigendem Impulsübertrag werden jedoch wegen der steigenden Bedeutung des nächsthöheren Termes $(q \cdot r)^2$ Monopol- und Quadrupolübergänge in s-symmetrische Endzustände möglich, die Kante sollte damit mehr und mehr wie im Fall von Na einen aufgestellten Einsatz ("Spike") zeigen (DPY71, RSG74b). Ritsko et al. fanden keine dramatische Änderung des Kantenverlaufs in Abhängigkeit vom Impulsübertrag (Abb. 4.16) und folgerten, daß der MND-Effekt an der Li K-Kante nicht von Bedeutung sei. Ebenso versuchte Sonntag durch Zulegieren von Cu die Auswahlregeln zu brechen (So73), auch hier zeigte sich keine signifikante Veränderung des Kantenverlaufs.

Da die Ergebnisse dieser beiden Experimente - Temperaturabhängigkeit und Abhängigkeit vom Impulsübertrag - nicht mit Hilfe der MND-Theorie erklärt werden

konnten, stellte sich die Frage nach einer überzeugenden Interpretation des Li K-Absorptionseinsatzes erneut.

Nach Abschluß der Messungen zwischen 293 K und 470 K für die Arbeit über die Temperaturabhängigkeit der Li K-Kante (KPL74) wurde unsere Probenhalterung mit der schon in Abschnitt 3.5 erwähnten Kühleinrichtung für flüssigen Stickstoff versehen. Damit wurden Ausbeutemessungen bei 77 K möglich (gemessene Temperatur 79 K).

Abbildung 4.17 zeigt den bei dieser Temperatur gemessenen Absorptionseinsatz. Die Kante zeigt hier erstmals eine leichte Strukturierung: Einem steilen Einsatz folgt bei etwa 55 eV Photonenenergie eine deutliche Verringerung der Steigung. Dieser Knick im Absorptionseinsatz läßt sich im Rahmen des Ein-Elektronen Bändermodells erklären wie an Hand von Abb. 4.18 erläutert werden soll.

Abbildung 4.18 zeigt neben der experimentellen Kurve eine Modell-Potential Zustandsdichterechnung von Shaw und Smith (SS69b) (Nicht-lokales Heine-Abarenkov Modell-Potential), zum Vergleich deren Freie-Elektronen Zustandsdichte und eine Berechnung der hier relevanten Übergangsdichte in p-symmetrische Endzustände (optische Zustandsdichte) von McAllister (McA69). Die Rechnung von Shaw und Smith umfaßt Eigenfunktionen aller Symmetrien, der jedoch fast ausschließlich p-symmetrische Charakter der Eigenfunktionen nahe der Brillouin-Zonengrenze wird reflektiert durch die ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Experiment bezüglich der energetischen Lage der Extrema. Ferner ist die Lage der Maxima in Übergangsdichte und Zustandsdichte nahezu gleich. Ältere Zustandsdichterechnungen von Ham (Quantendefekt-Methode, Greensfunktionen) (Ha62) zeigten ebenfalls ein Maximum mit etwa dem gleichen energetischen Abstand von der Fermigrenze und schließlich wurde ein ähnlicher Verlauf von Bohn gefunden (Bo70, Br73).

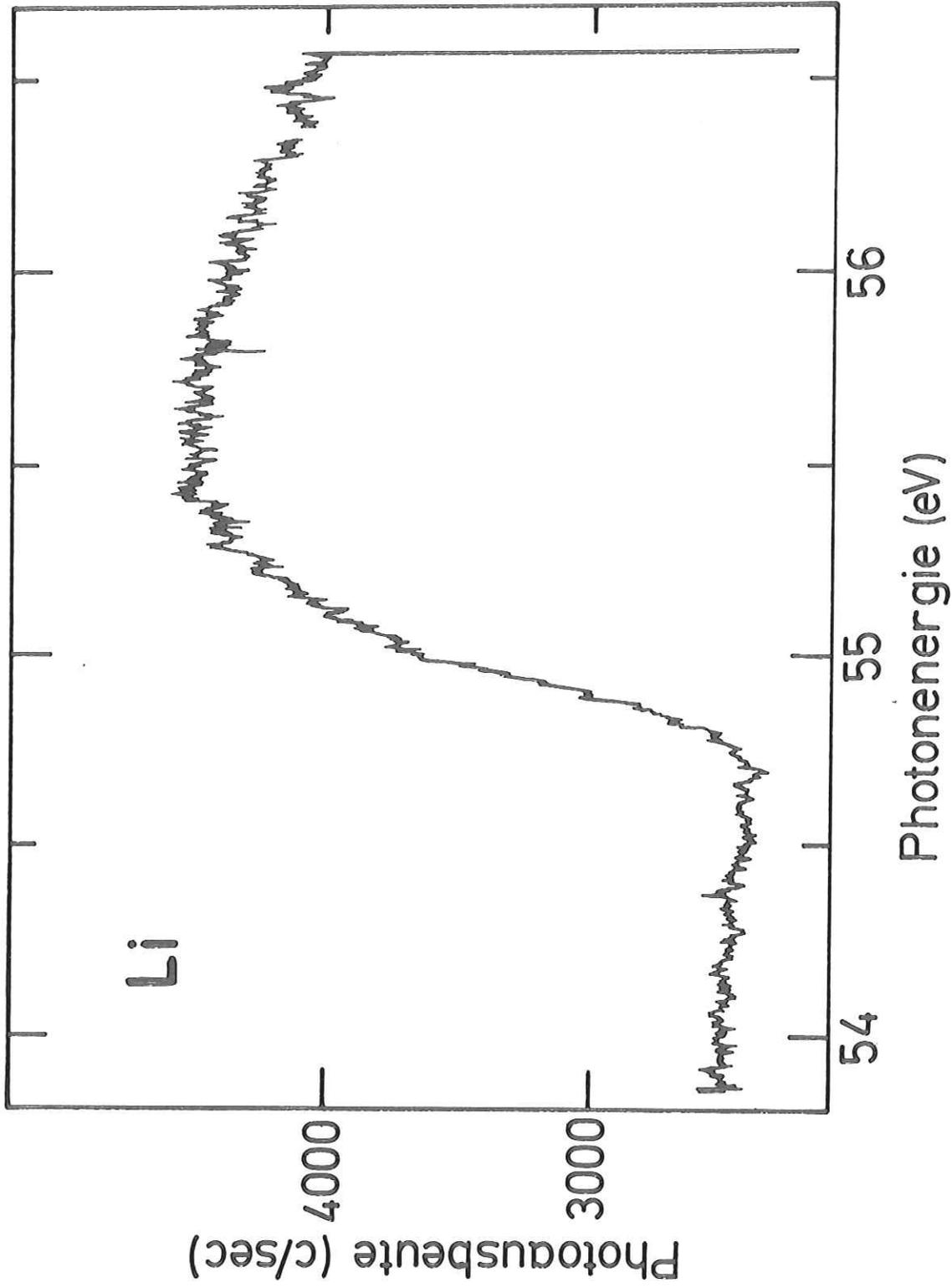


Abb. 4.17 Ausbeutespektrum des Li K-Absorptionseinsetzes bei 77 K, Originalkurve des X,Y-Schreibers. Das Spektrum wurde mit Rate-Metern aufgenommen, die Zeitkonstante betrug 0,3 sec.

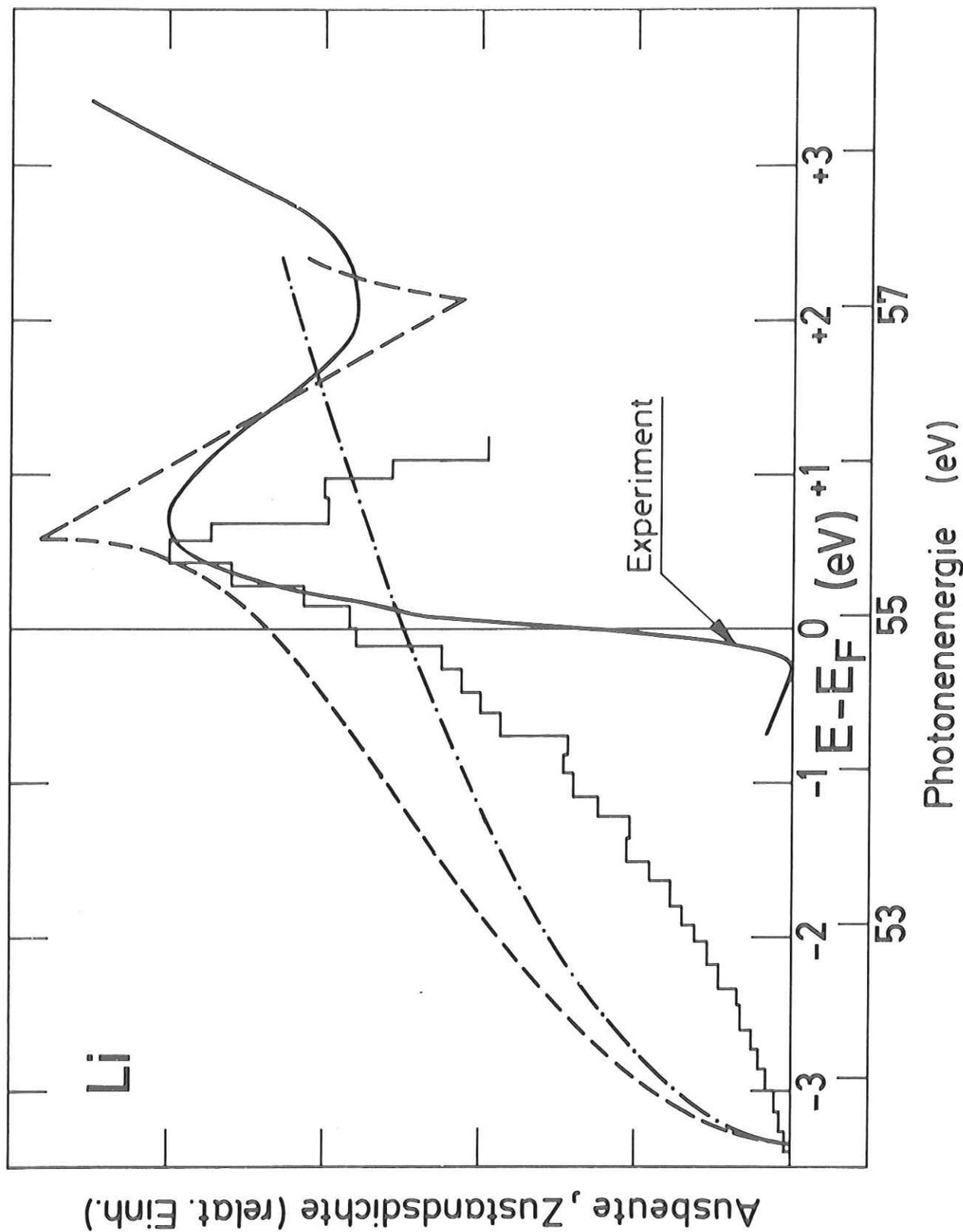


Abb. 4.18 Li K-Absorptionseinsatz bei 77 K, Modell-Potential Zustandsdichte (---), Zustandsdichte nach dem Modell freier Elektronen (-.-.) (SS69b) und optische Zustandsdichte (Γ) (McA69).

Diese Zustandsdichterechnungen führen uns zu folgender Interpretation des Li K-Absorptionseinsatzes: Die wahre Li K-Absorptionskante erstreckt sich vom Absorptionseinsatz bis zu dem bei 55 eV Photonenenergie beobachteten Knick. Der Kante folgt ein Anstieg der Zustandsdichte. Der Li K-Absorptionseinsatz kann damit jetzt erstmals im Rahmen des Ein-Elektronen Modells verstanden werden.

Abbildung 4.19 zeigt einen Fit an die Li K-Kante durch Faltung der eingezeichneten linearen Zustandsdichte mit einer Gaußverteilung

$$f(E) = \left[(2\pi)^{1/2} \Gamma \right]^{-1} \exp(-E^2/2\Gamma^2) \quad (4.3)$$

Der beste Fit wurde mit $\Gamma = 0,086$ eV entsprechend 0,20 eV FWHM erzielt. Nimmt man eine quadratische Überlagerung der Auflösungsfunktion des Monochromators ($\sim 0,11$ eV FWHM bei 55 eV Photonenenergie) und des Beitrages des Li Rumpfniveaus an, so ergibt sich eine Rumpfniveaubreite von 0,17 eV FWHM. Eine Breite dieser Größenordnung kann fast allein durch die oben erwähnte Auger-Lebensdauererweiterung erklärt werden ($\sim 0,13$ eV). Ein geringer Einfluß des MND-Effektes auf die optische Zustandsdichte im Bereich der Kante kann nicht ausgeschlossen werden und könnte seinen Ausdruck finden in der stärkeren Steigung der experimentell beobachteten Übergangsdichte im Vergleich zu McAlisters Rechnung. Um dies zu veranschaulichen, ist in Abb. 4.19 McAlisters optische Zustandsdichte auch geglättet eingezeichnet und diese geglättete Kurve ist daneben entsprechend einer MND-Rechnung von Longe (Lo73) modifiziert angegeben. Diese MND-Kurve ist das Produkt der geglätteten optischen Zustandsdichte mit dem Quotienten aus MND-Rechnung und Ein-Elektronen-Rechnung von Longe, die beide in Abb. 4.20 dargestellt sind. Die Modifikation führt offenbar zu einer Annäherung der theoretischen Zustandsdichte an die experimentell beobachtete. Die Abrundung am Fermi-Niveau ist gering. In Übereinstimmung mit dem Experiment würde sich aus einer Faltung mit dieser modifizierten Zustandsdichte keine merkliche Verbreiterung oder Asymmetrie der Kante ergeben.

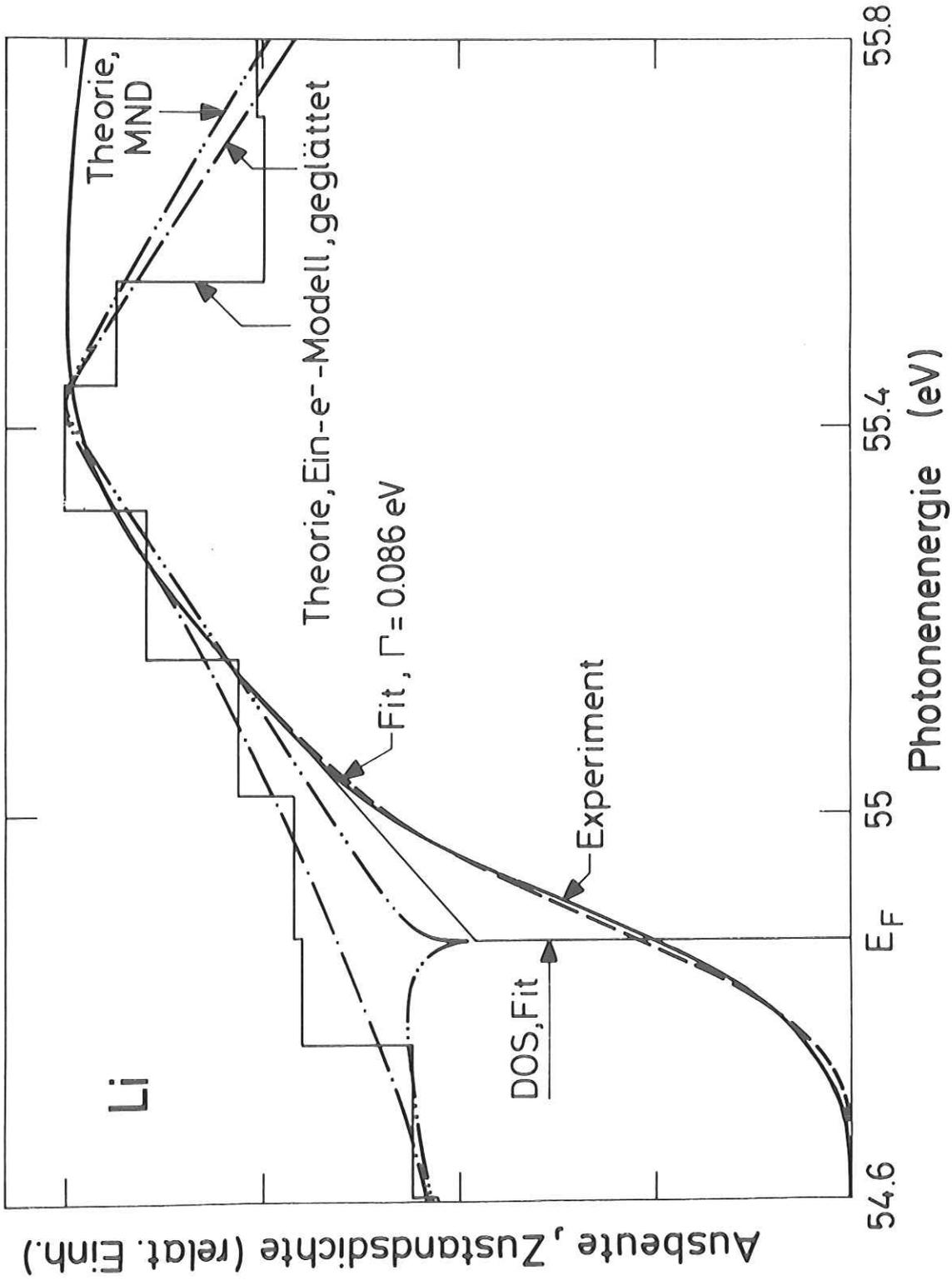


Abb. 4.19 Li K-Absorptionseinsatz bei 77 K und Fit an die K-Kante durch Faltung einer Gaußverteilung mit einer linearen Näherung für die optische Zustandsdichte. Mit eingezeichnet ist die optische Zustandsdichte nach McAlister (McA69) und eine Modifikation dieser -wie angegeben geglätteten- Zustandsdichte nach Rechnungen von Longe im Rahmen der MND-Theorie (Lo73).

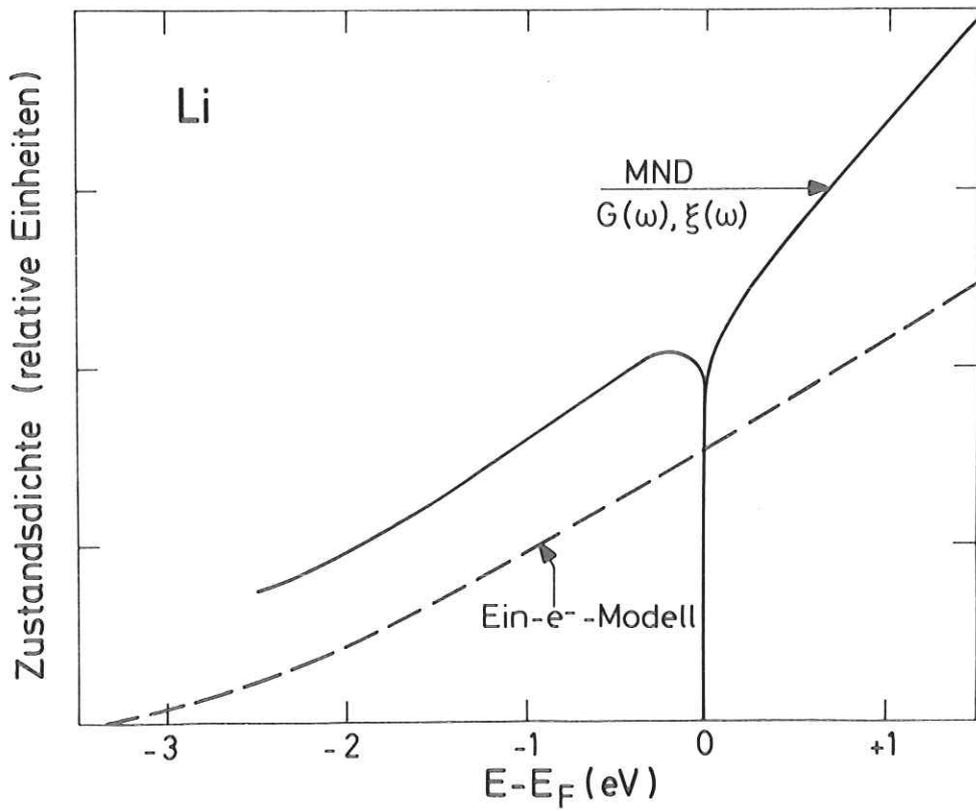


Abb. 4.20 Zustandsdichterechnung für Li im Rahmen der MND-Theorie (Lo73).

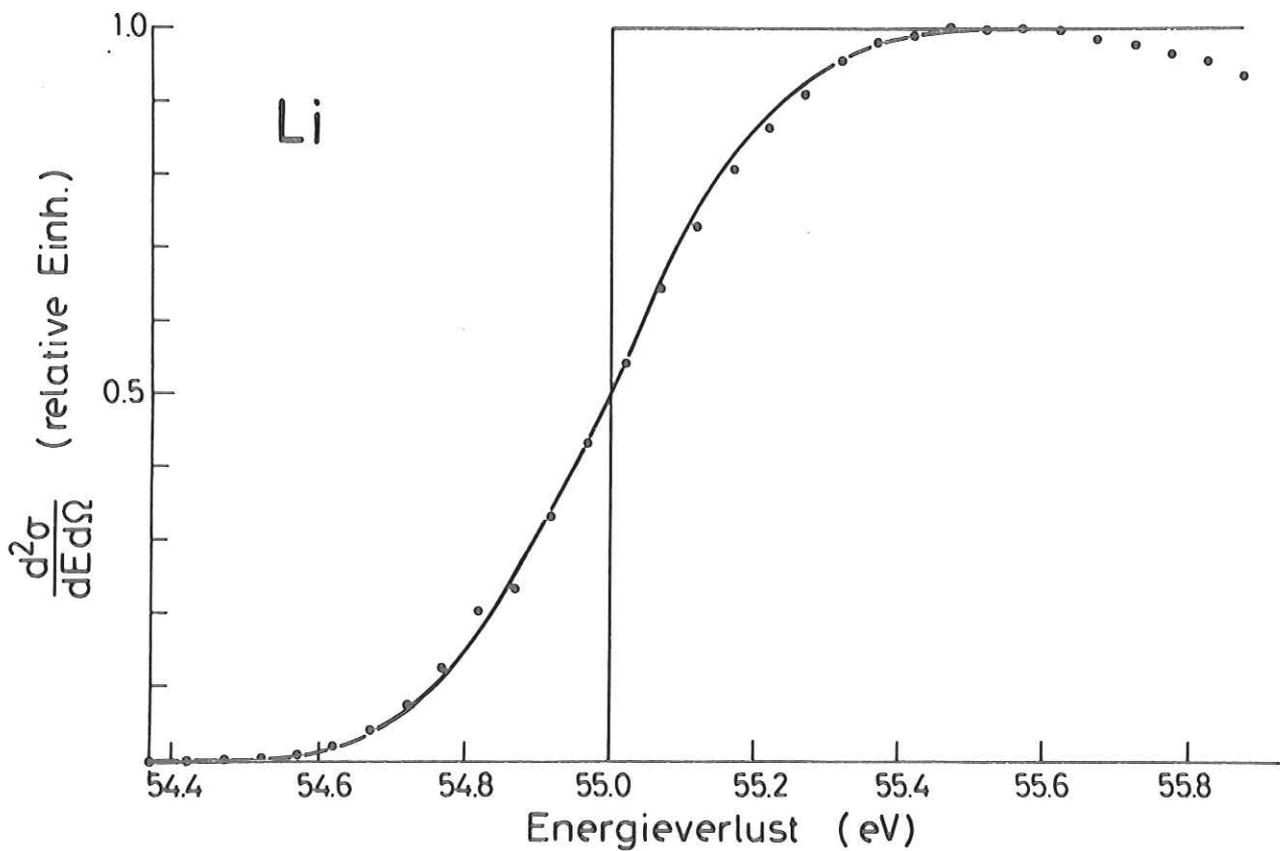


Abb. 4.21 Elektronenenergieverlustspektrum des Li K-Absorptionseinsatzes bei 293 K und Fit mit einer Gaußverteilung, $\Gamma = 0.16$ eV (RSG74b).

Die absolute energetische Lage der Kante wurde unmittelbar nach einer Vermessung der Kante mit Hilfe von He (40,813 eV), Ne (45,55 eV) und Xe (65,11 eV und 67,04 eV) Eichlinien bestimmt. Die Lage der Fermigrenze entspricht danach einer Photonenenergie von $54,87 \pm 0,05$ eV. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit der von Kowalczyk et al. (KLMP573) ermittelten Bindungsenergie des 1s-Niveaus von $54,8 \pm 0,1$ eV.

Mögliche Gründe dafür, daß die bei 77 K deutliche Steigungsänderung am Li K-Absorptionseinsatz in den Absorptionmessungen bei 77 K von Haensel et al. und in den Energieverlustmessungen bei 160 K von Ritsko et al. nicht beobachtet wurde, sind Einfluß von Oxyd oder anderer Verunreinigungen oder das Fehlen einer langreichweitigen kristallinen Struktur. In den Absorptionmessungen ist zudem die exponentielle Darstellung des Absorptionskoeffizienten in den Original-Meßkurven nachteilig für die Beobachtung eines so kleinen Effektes.

Der Fit von Ritsko et al. an die bei 293 K genommenen Daten (Abb. 4.21) ist im oberen Bereich des Absorptionseinsatzes nicht sehr gut und weist auf die Steigungsänderung auch in dieser Kurve hin. Die wegen der noch zu diskutierenden Temperaturabhängigkeit des Absorptionseinsatzes für einen Vergleich besser geeigneten Daten bei 160 K wurden nicht veröffentlicht. Ritsko et al. geben für diesen Einsatz eine Breite an, die sich aus der Faltung einer Gaußverteilung ($\Gamma = 0,15$ eV $\hat{=}$ $0,35$ eV FWHM $\hat{=}$ 10 % - 90 %: $0,38$ eV) mit der instrumentellen Auflösung von $0,08$ eV FWHM und der Fermi-Funktion für $T = 160$ K ergibt. Die Breite liegt offenbar höher als diejenige der Absorptions- und Ausbeutedaten (10 % - 90 %: $0,36$ eV), diese Abweichung kann nur zum Teil durch die höhere Temperatur erklärt werden. Die beobachtete Änderung im Verlauf des Absorptionseinsatzes bei Impulsübertragung (Abb. 4.16) müßte im Hinblick auf unser Ergebnis neu interpretiert werden. In diesem Zusammenhang ist

interessant, daß, wie Abb. 4.16 zeigt, die größte Änderung etwa an der Stelle festgestellt wurde, an der die wahre Li K-Absorptionskante endet. Dies wurde von den Autoren nicht für signifikant gehalten, da sie ihre Interpretation im Rahmen des nicht adäquaten Modells freier Elektronen durchführten.

4.2.3 Die Li K-Kante in flüssigem Li und die Temperaturabhängigkeit der Kante

Abbildung 4.22 zeigt den Absorptionseinsatz von flüssigem Li sowie die Modell-Potential Rechnung der Zustandsdichte in flüssigem Li von Shaw und Smith (SS69t). Die Kurven für festes Li (77 K) sind mit eingezeichnet, um die Bestimmung der relativen Höhe des Maximums gegenüber demjenigen in festem Li zu veranschaulichen. Das im Experiment beobachtete flache Minimum ist offenbar in Übereinstimmung mit den Zustandsdichterechnungen. Der Absorptionseinsatz ist stark verbreitert und verschoben, ein Knick, der das hochenergetische Ende der Absorptionskante anzeigt, kann nicht mehr beobachtet werden.

Abbildung 4.23 zeigt die Absorptionseinsätze von Li bei verschiedenen Temperaturen von 77 K bis zur flüssigen Phase. Die Extrema in der Zustandsdichte flachen mit steigender Temperatur ab, wegen der hohen Debeye-Temperatur von Li (335 K) wird dieser Effekt erst bei höheren Temperaturen sehr deutlich. Die Bestimmung der relativen Höhen der Maxima zueinander ist in Abb. 4.23 sinngemäß entsprechend Abb. 4.22 durchgeführt. Da der Knick, der das hochenergetische Ende der Absorptionskante bei 77 K anzeigt, in den Messungen bei höheren Temperaturen nicht beobachtet werden konnte, soll im folgenden angenommen werden, daß die 10 % - und 90 %-Werte dieser Kanten auf Grund der Maßstabsanpassung in Abb. 4.23 auf gleicher Höhe liegen wie die entsprechenden Werte der 77 K - Absorptionskante. Das gleiche soll für die Position der Fermigrenze angenommen werden.

Die energetische Lage der Fermigrenze verschiebt sich offenbar mit steigender Temperatur zu höheren Photonenenergien. Dies ist in qualitativer Übereinstimmung

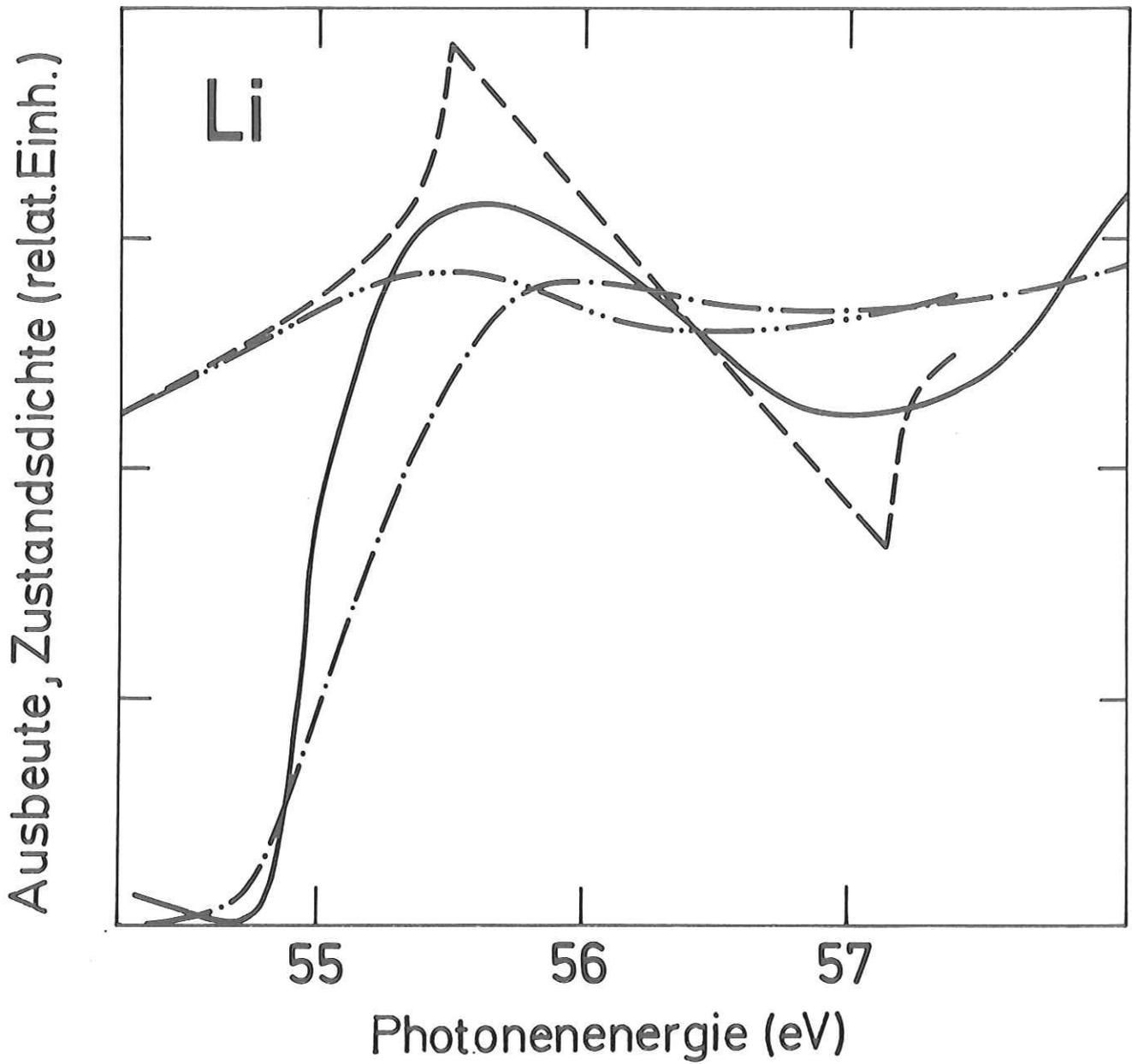


Abb. 4.22 Ausbeutespektrum des Li K-Absorptionseinsatzes in der flüssigen Phase (-.-.) und Zustandsdichterechnung (-.-.) für flüssiges Li (SS69b). Zur Veranschaulichung der Maßstabsanpassung sind die entsprechenden Kurven (-, ---) für Li bei 77 K mit eingezeichnet.

mit Rechnungen von Ham (Ha62) zur Verschiebung des Γ -Punktes in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten. Mit der von der Theorie (Abb. 4.22) gestützten Annahme, daß die Zustandsdichte unterhalb der Fermigrenze nicht temperaturabhängig ist, erscheint ein Vergleich der Daten von Ham und der experimentell beobachteten Verschiebung sinnvoll.

Abbildung 4.24 zeigt die theoretischen und experimentellen Werte. Die zur Bestimmung der theoretischen Kurve aus Hams Daten benötigte Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten wurde einer Arbeit von Owen und Williams (OW54) entnommen und für höhere Temperaturen als 293 K entsprechend Abb. 4.25 extrapoliert. Wegen der Annahmen, die in die Bestimmung der Lage der Fermigrenze bei verschiedenen Temperaturen eingehen, ist mehr als die Feststellung qualitativer Übereinstimmung nicht angebracht.

Neben der energetischen Verschiebung zeigt Abb. 4.23 auch die Verbreiterung des gesamten Li K-Absorptionseinsatzes mit steigender Temperatur. In Tabelle 6 sind analog zu Tabelle 2 (Na L_3 -Kante) die Beiträge zu den Breiten der Li K-Kanten bei verschiedenen Temperaturen angegeben. Ebenso wie für Na wurden Temperaturverschmierung und Monochromatorauflösung bei 55 eV Photonenenergie jeweils quadratisch subtrahiert, die sich ergebenden Werte sind mit "FWHM 1s" bezeichnet. In Abb. 4.26 sind diese Werte eingetragen zusammen mit der schon erwähnten Gitterrelaxations-Rechnung von Bergersen et al. (BMC71). Der Auger-Beitrag zur Kantenbreite ($\sim 0,13$ eV) sollte im wesentlichen temperaturunabhängig sein und ist daher nicht mit eingezeichnet.

Die durchgeführte Abtrennung der einzelnen Beiträge zur Kantenbreite muß mit großer Vorsicht betrachtet werden. Eine mögliche Fehlerquelle bei der Festlegung des 90 %-Wertes für die Kanten bei höheren Temperaturen liegt in der Verschiebung des Maximums zu höheren Energien. Sie kann nur zum Teil mit der Ab-

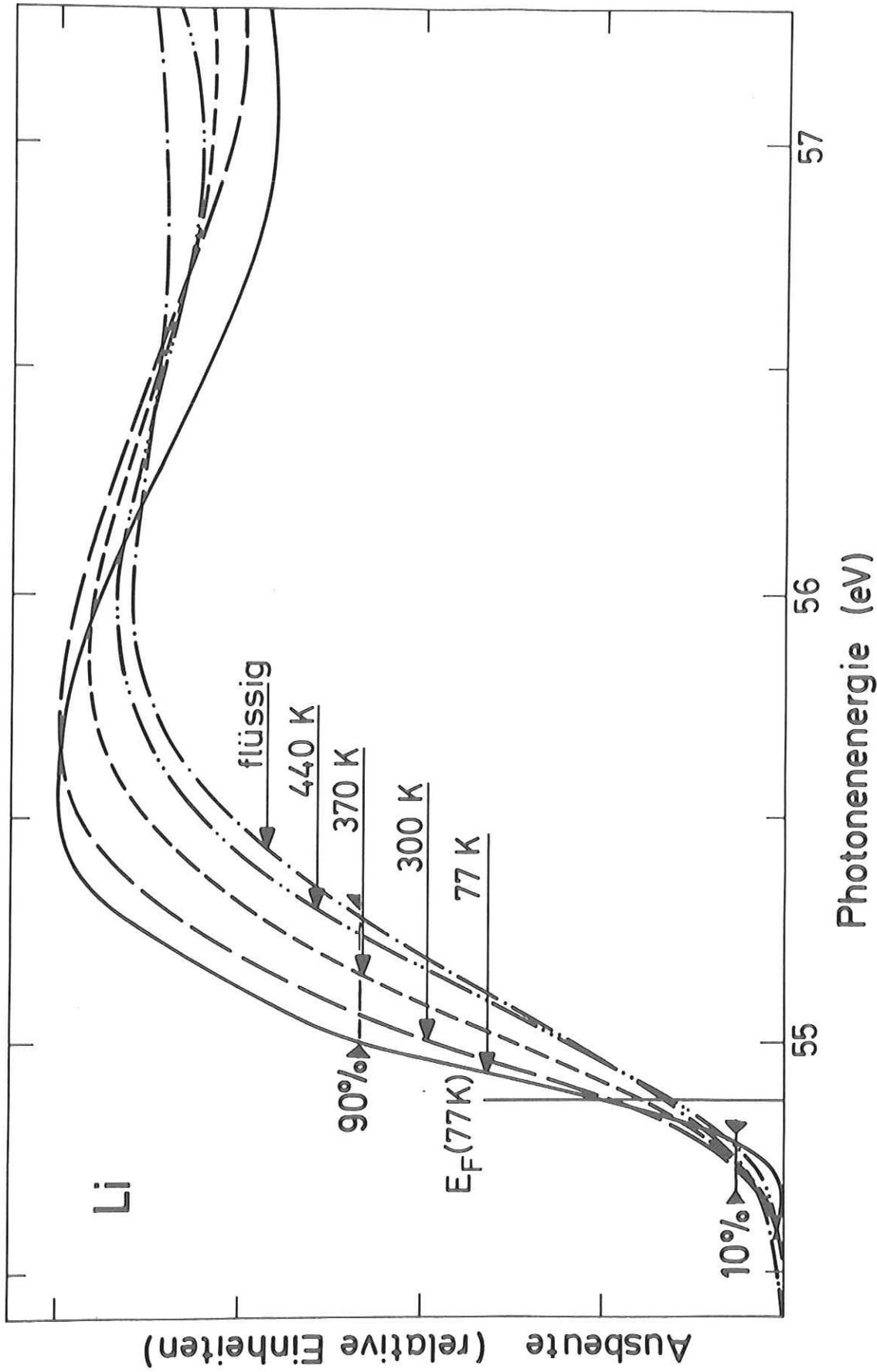


Abb. 4.23

Li K-Absorptionskante bei verschiedenen Temperaturen. Die Kurven sind im Maßstab analog Abb. 4.22 angepaßt. Anders als in der Veröffentlichung von 1974 über die Temperaturabhängigkeit der Li K-Absorptionskante (KPL74) sind hier alle Kurven Ausbeutemessungen, die mit gleichem experimentellen Aufbau ausgeführt wurden (PK76). Das erklärt die gegenüber der Veröffentlichung KPL74 korrigierte energetische Lage der 77 K -Kurve. Ferner ergab sich eine geringfügige Verschiebung der 440 K -Kurve zu höherer Photonenergie.

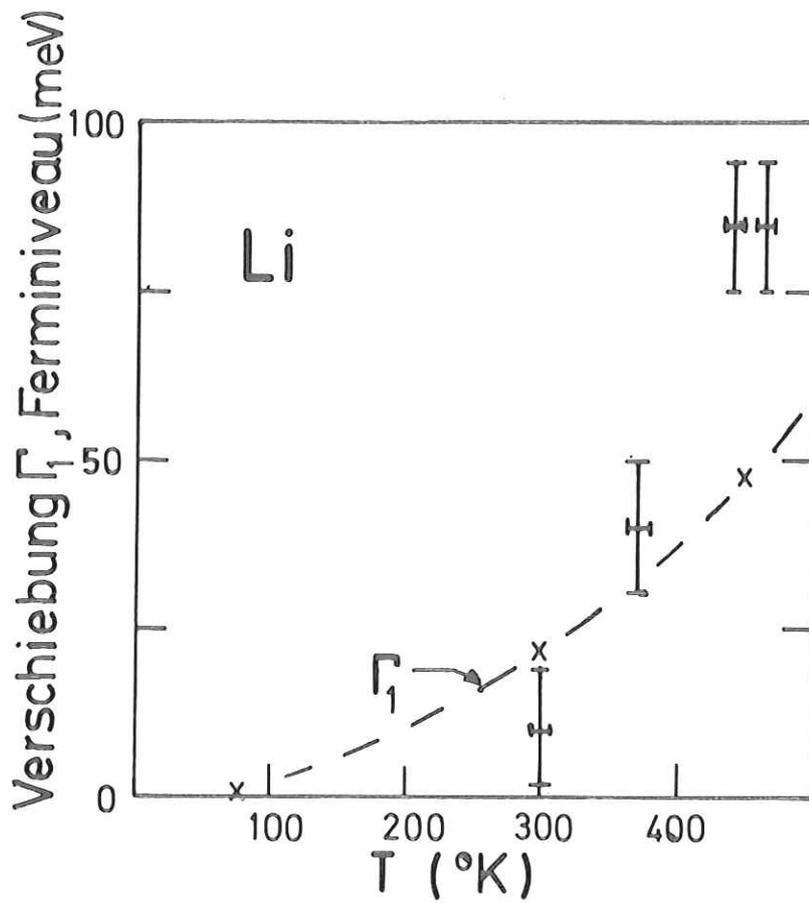


Abb. 4.24 Abschätzung für die Verschiebung des Fermi-niveaus und Verschiebung des Punktes Γ_1 (Ha62) mit steigender Temperatur.

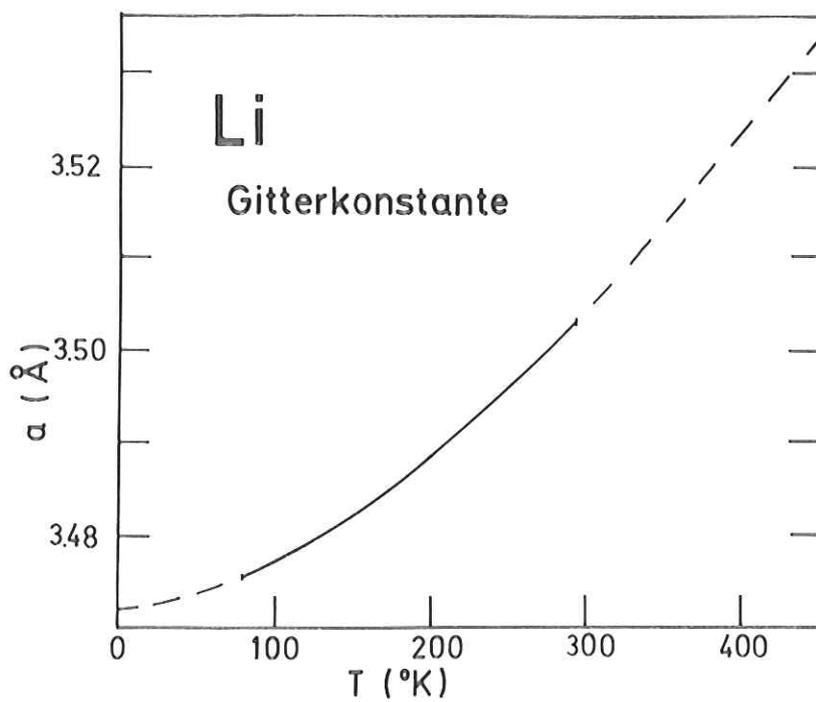


Abb. 4.25 Gitterkonstante von Li nach Röntgenstreuungs-Messungen von Owen und Williams (OW54).

Tabelle 6: Breite der Li K-Kante (meV)

Temperatur	77 K	300 K	370 K	440 K	470 K
Kantenbreite (10%-90%)	(Fit)	330	400	456	510
Gaußverteilung (FWHM)	200	304	368	420	469
Fermi-Dirac Verteilung (FWHM)	23	91	112	137	143
1s-Breite (FWHM)	168	267	332	381	431

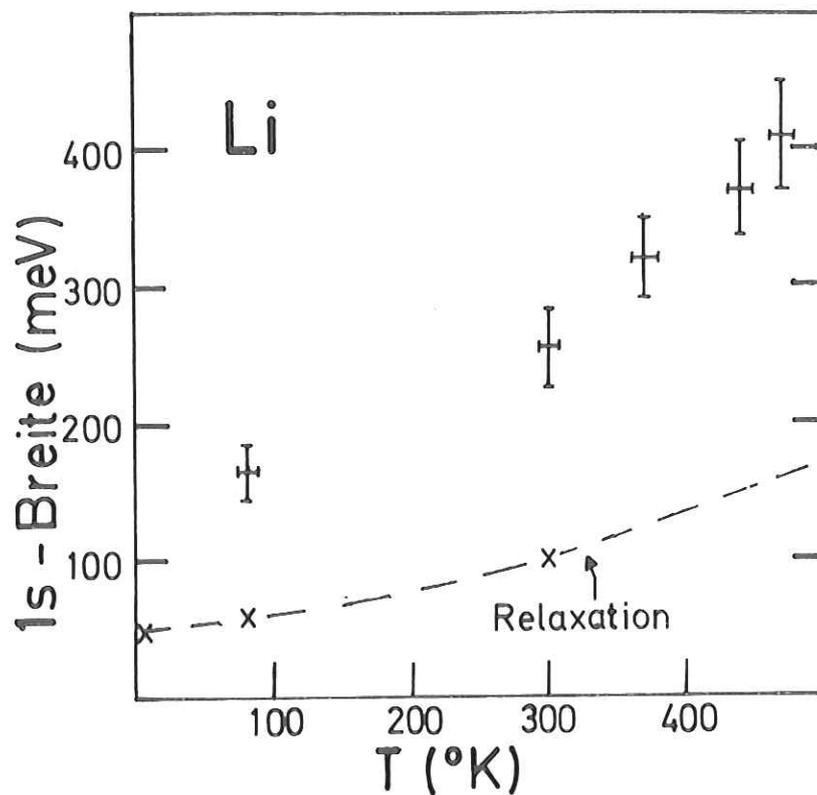


Abb. 4.26 Abschätzung für die Breite des 1s- Niveaus im Li und Gitterrelaxationsrechnung von Bergersen et al. (BMC71).

flachung des Zustandsdichtemaximums und der Faltung mit dem breiteren $1s$ -Niveau begründet werden. Mit der Abtrennung soll lediglich die Breite des Rumpfniveaus bei den verschiedenen Temperaturen grob abgeschätzt werden. Die Abschätzung ist in recht guter Übereinstimmung mit theoretischen Werten, wie Abb. 4.26 bei zusätzlicher Berücksichtigung der Auger-Breite zeigt. Die von Dow et al. vorgeschlagene indirekte Elektron-Phonon-Wechselwirkung (DRC73), die bei $T = 77$ K zu einer Rumpfniveaubreite von etwa 300 meV führen sollte, braucht nicht herangezogen zu werden, um das experimentelle Ergebnis zu erklären.

Für einen quantitativen Vergleich zwischen Experiment und Theorie müßte insbesondere die Art der Addition der einzelnen Beiträge zur Kantenbreite sehr genau analysiert werden. Wie eine Arbeit von Citrin et al. (CWB75) über die Temperaturabhängigkeit von Rumpfniveaubreiten in Isolatoren zeigt, scheint dies nur mit Hilfe sehr aufwendiger numerischer Verfahren möglich zu sein (WBWB74). Auf Grund der Komplexität des Problems, insbesondere im Hinblick auf einen möglichen geringen Einfluß des MND-Effektes an der Kante, wird hier auf den Versuch einer solchen Analyse verzichtet.

4.2.4 Elektronen-Energieverteilungskurven

Abbildung 4.27 zeigt eine Elektronen-Energieverteilungskurve von Li bei Anregung mit Photonen von 81,1 eV. Die Auflösung betrug etwa 0,8 eV (Transmissionsenergie 50 eV). Da die Zählrate für Elektronen mit einer Anregungsenergie über 55 eV nicht wesentlich über der Dunkelzählrate lag, ist ebenso wie beim Na der Bereich höherer Anregungsenergien nicht dargestellt. Auf den geringen Wirkungsquerschnitt des Valenzbandes von Li für höhere Photonenenergien wurde bereits von Kowalcyk et al. (KLMP573) hingewiesen (Al $K\alpha$ -Anregung).

Die Auger-KVV-Elektronen bestätigen hier experimentell den im metallischen Li im Gegensatz zum Li-Atom möglichen Auger-Zerfall des Rumpfniveaus. Die Breite der

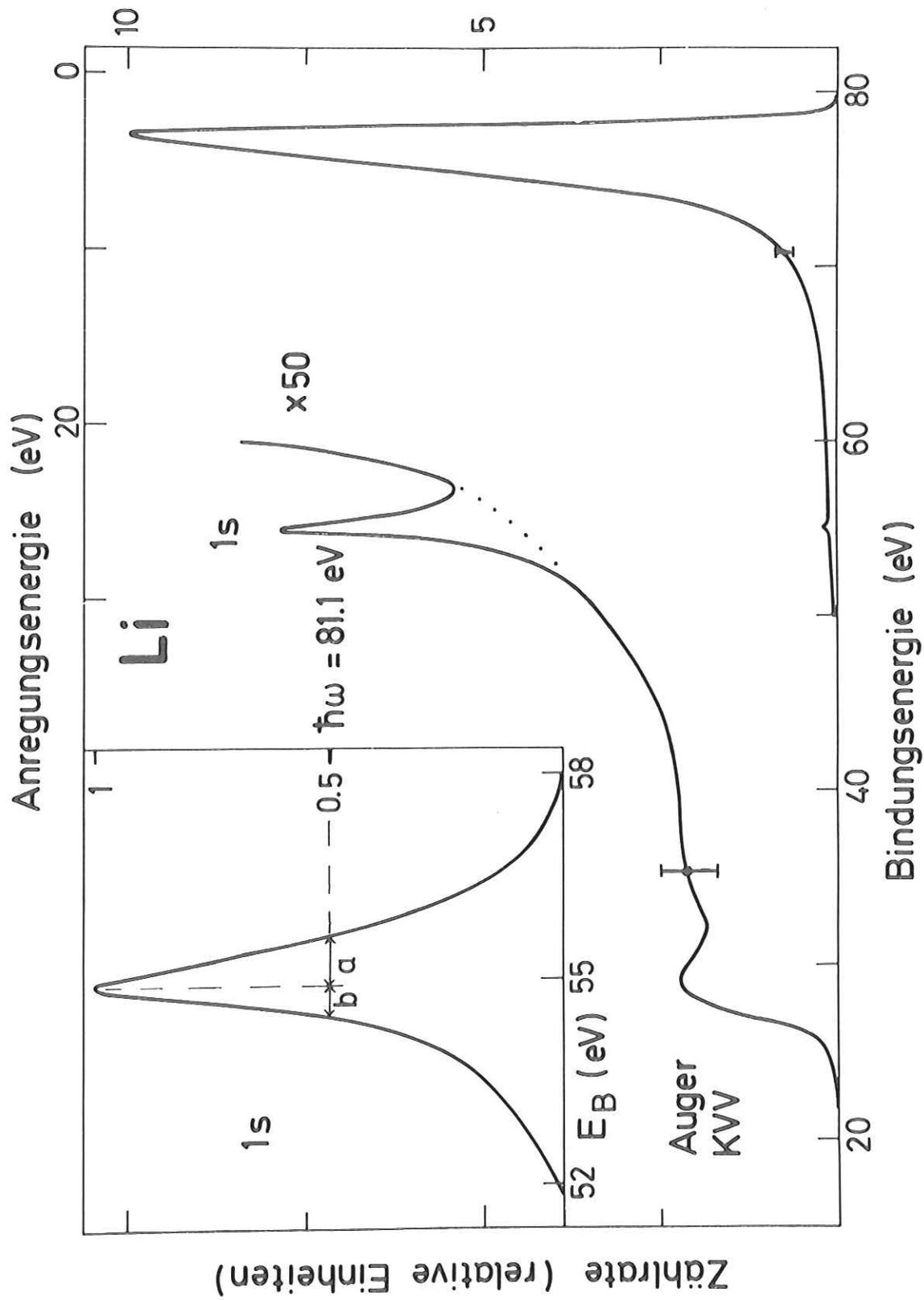


Abb. 4.27 Elektronenenergieverteilungskurve (EDC) von Li bei Anregung mit 81.1 eV Photonenenergie. Die Zählrate im 1s-Maximum betrug etwa 20/sec.

Struktur ist mit etwa 7 eV in guter Übereinstimmung mit dem Wert, der von einer Selbstfaltung des 3,4 eV breiten Valenzbandes zu erwarten ist.

Das Li 1s-Maximum zeigt bei einer Breite von 0,95 eV FWHM eine deutliche Asymmetrie, die, wie in Abschnitt 2.4 diskutiert, auf die Anregung niederenergetischer Elektron-Loch Paare zurückzuführen ist. Das Li 1s-Maximum ist nach Abtrennung des Untergrundes inelastisch gestreuter Elektronen im Einsatz von Abb. 4.27 vergrößert dargestellt. Damit läßt sich der Asymmetrie-Index bestimmen, der definiert ist als Quotient der bei 50 % der Höhe eingezeichneten Größen "a" und "b", sein Wert ist $1,5 \pm 0,2$. Der angegebene Fehler von mehr als 10 % ist angemessen wegen der geringen Zählrate im 1s-Maximum (typisch 10/sec über dem Streuuntergrund) und wegen der Problematik der Untergrundabtrennung.

Entsprechend einer von Doniach und Sunjic (DS70) angegebenen Tabelle ergibt sich der Anderson-Exponent $\alpha = 0.20 \pm 0.05$. Der MND Threshold Exponent ist durch Gleichung (2.23) mit α verknüpft. Werden nur s- und p-Phasenverschiebungen berücksichtigt, so lassen sich δ_1 und δ_2 aus α mit Hilfe der Friedel'schen Summenregel (2.24) bestimmen und mit Formel (2.23) ergibt sich

$$\alpha_1 = -0,06 (+0,12/-0,06).$$

Ein ähnlicher Wert für den Asymmetrie-Index wie der von uns ermittelte wurde von Ley et al. (LMKJS75) mit $1,42 \pm 10 \%$ gefunden.

Der hier aus dem Asymmetrie-Index bestimmte Wert für den Threshold-Exponenten α_1 liegt offenbar im Bereich der in Tabelle 5 angegebenen Werte. Wie unsere Rechnung zeigt, führen relativ geringe Fehler im Asymmetrie-Index zu großen Schwankungen in α_1 . Für eine quantitative Diskussion sind deshalb hochpräzise Messungen erforderlich, die uns wegen der geringen Zählrate nicht möglich waren.

4.3 Caesium (Pe75b)

Der mit Hilfe der Ausbeute-Technik hier erstmals bestimmte 4d-Photoabsorptionswirkungsquerschnitt von metallischem Cs war von besonderem Interesse im Hinblick auf die experimentellen Ergebnisse für das benachbarte Element Ba und wegen der bereits vorliegenden 4d-Absorptionsmessungen an Cs-Dampf. In Cs-Dampf wurden Übergänge in p-symmetrische Endzustände gefunden, während in Ba-Dampf und -Metall nur Übergänge in stark lokalisierte f-symmetrische Endzustände beobachtet wurden. Dies warf die Frage auf, ob in Cs-Metall anders als in Ba und auch in La und den seltenen Erden mit einer Fermikante einsetzende Übergänge in nichtlokalisierte Metallzustände auftreten könnten.

4.3.1 Das Ausbeute-Gesamtspektrum

Abbildung 4.28 zeigt das Ausbeutespektrum von Cs vom Einsatz der $N_{4,5}$ -Übergänge bei 71 eV bis zu einer Photonenenergie von 180 eV. Die Original-Meßkurve wurde durch Multiplikation mit der in Abschnitt 3.3 diskutierten empirischen Funktion korrigiert. Diese wurde im Energiebereich oberhalb 70 eV durch Vergleich des Absorptionsspektrums von Al (HKS69) mit unserem Ausbeutespektrum gewonnen. Weil Cs $N_{4,5}$ - und Al $L_{2,3}$ -Spektren nahezu den gleichen Energiebereich überdecken, sollte der für die Ausbeute wichtige kaskadenartige Elektronenvervielfachungsprozeß (Abschnitt 2.5.2) in beiden Metallen hinsichtlich der Photonenenergieabhängigkeit einen ähnlichen Verlauf zeigen. Das in Abb. 4.28 dargestellte Ausbeutespektrum sollte daher in guter Näherung den Verlauf des Absorptionskoeffizienten von Cs wiedergeben, der bisher nicht direkt gemessen wurde.

Das dominierende, breite Absorptionsmaximum zwischen 90 und 150 eV Photonenenergie verläuft ähnlich wie im Cs-Dampf (PRSH75) und in CsCl (CHLS70, Ra74b, RS76) (Abb. 4.29). Ein solches breites Maximum wurde zuerst in der Xe 4d-Absorption be-

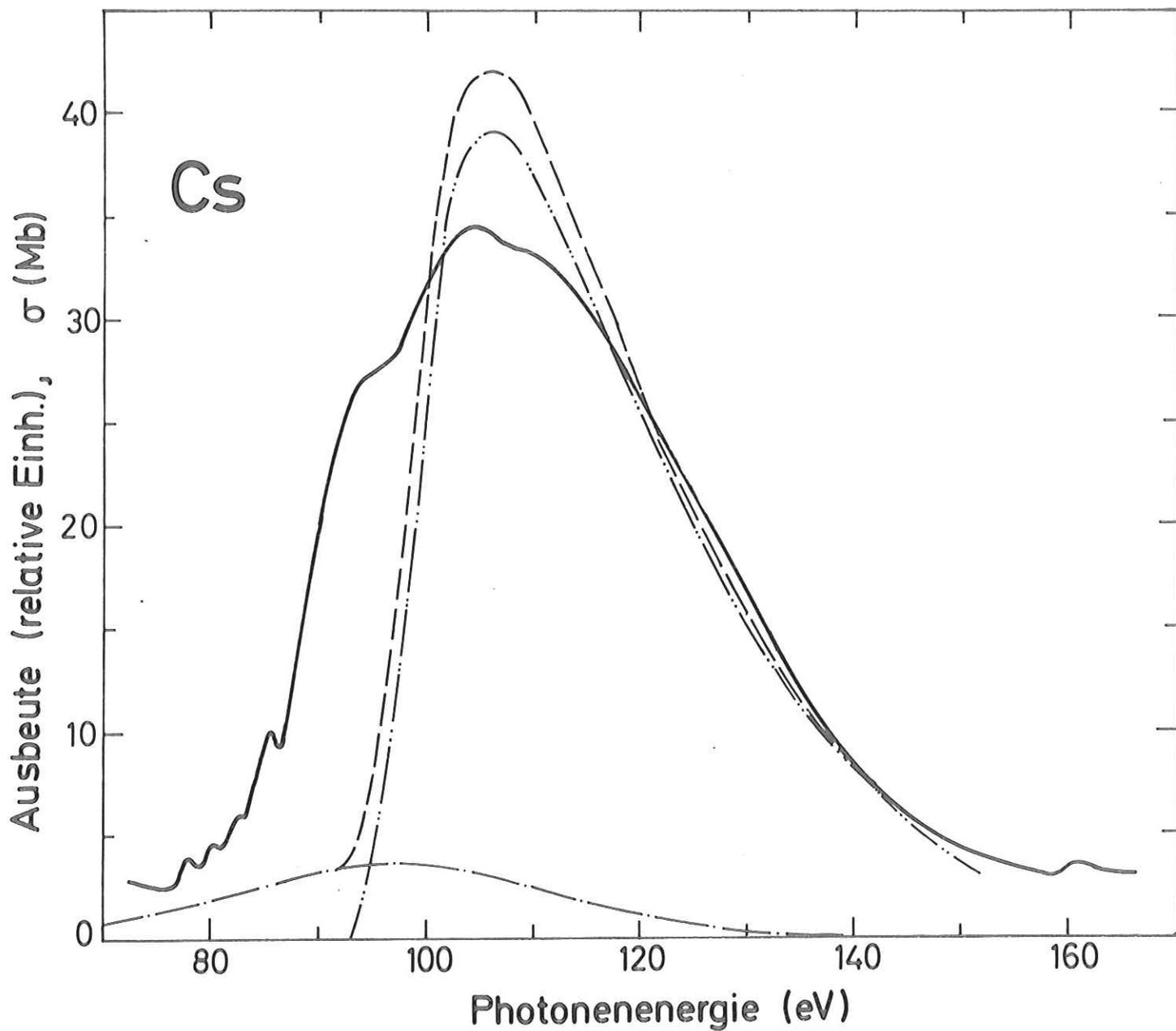


Abb. 4.28 $N_{4,5}$ - Ausbeutespektrum von Cs bei 77 K und RPAE- Rechnungen des atomaren Wirkungsquerschnittes (Am74): -.-. äußere Unterschalen, -.- 4d Unterschale, --- Summe.

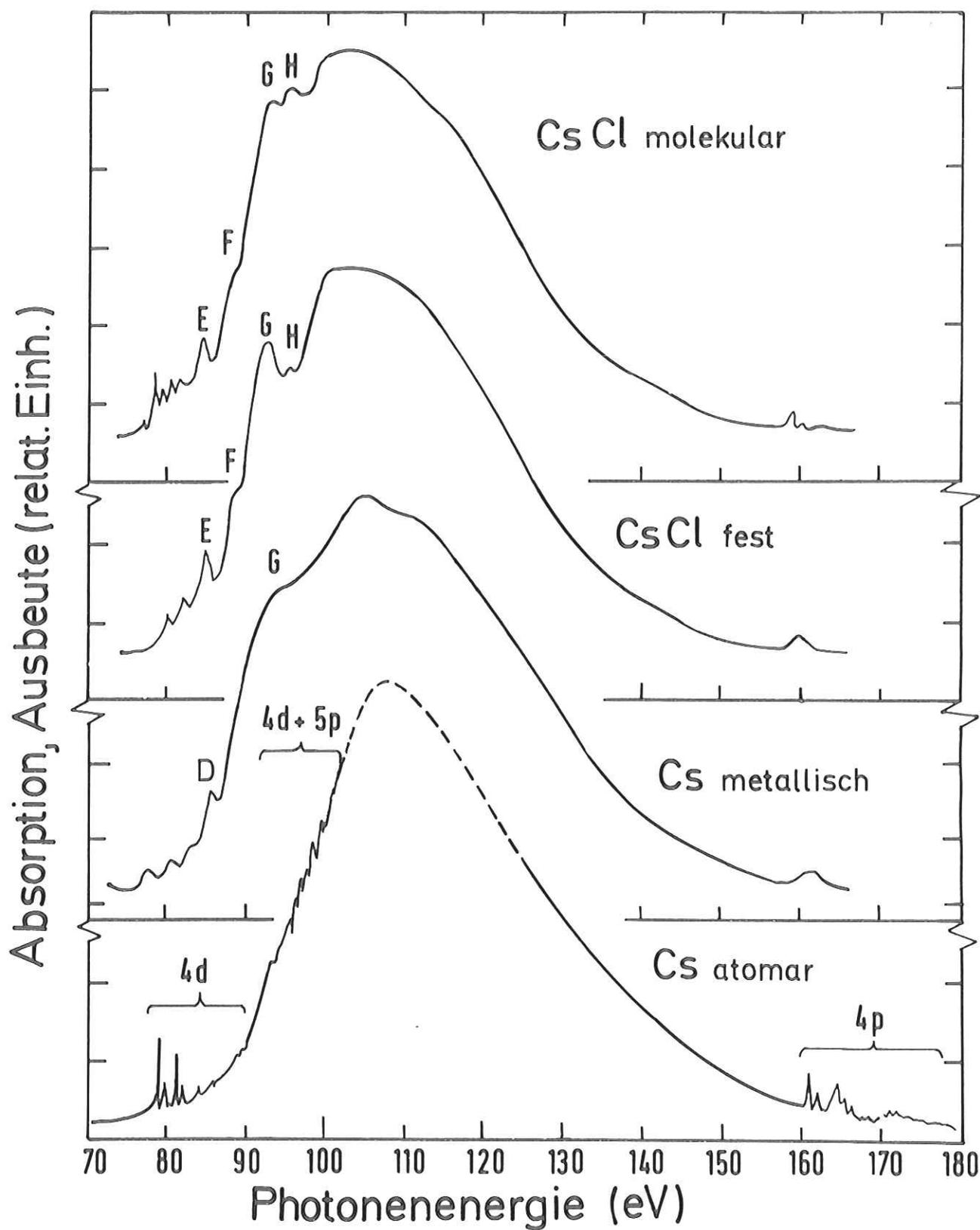


Abb. 4.29 $N_{4,5}$ -Absorptions- bzw. Ausbeutespektren von atomarem (PRSH75) und metallischem Cs sowie von festem (CHLS7o) und molekularem (Ra75b, RS76) CsCl.

obachtet (Ed64) und entsteht durch Übergänge in nicht-lokalisierte f-symmetrische Endzustände. Diese Übergänge sind am Absorptionseinsatz durch eine positive Zentrifugalbarriere (FC68) im effektiven Potential fast vollständig unterdrückt. Abbildung 4.30 zeigt das effektive Potential für f-symmetrische Zustände im atomaren Cs, es wurde mit Hilfe der Potential-Werte von Herman-Skillman (HS63) berechnet. Ferner ist die stark lokalisierte 4d-Wellenfunktion eingezeichnet, die von uns mit einem Hartree-Fock Programm von Froese-Fischer (Fr69) bestimmt wurde. Abbildung 4.31 zeigt die radiale Ladungsdichte im Cs-Atom, die mit dem gleichen Programm errechnet wurde.

Wegen seiner starken Lokalisierung ist der $4d \rightarrow \epsilon f$ Absorptionsprozeß weitgehend vom Atom her bestimmt und im wesentlichen unabhängig von der Umgebung des Cs-Atoms, wie Abb. 4.29 deutlich macht. Der Prozeß kann beschrieben werden als Vorgang in einem Elektronengas hoher Dichte und der Wirkungsquerschnitt kann daher im Rahmen der in Abschnitt 2.2 diskutierten RPAE bestimmt werden (Am74). In Abb. 4.28 sind Rechnungen von Amusia für das Cs-Atom eingetragen (Am74). Die größte Abweichung von den experimentellen Daten ergibt sich am Einsatz der $4d \rightarrow \epsilon f$ Übergänge. Dieser tritt in der RPAE-Rechnung bei höheren Energien auf, weil diese Näherung atomare Relaxationseffekte nicht berücksichtigt.

Bemerkenswert ist der Verlauf des Absorptionswirkungsquerschnitts für äußere Schalen (5s-, 5p-Unterschale) (Abb. 4.28). Der Absorptionseinsatz dieser Schalen liegt bei 21 bzw. 14 eV. Wegen des kollektiven Charakters der Absorption durch Elektronen aus 5p-, 5s- und 4d-Unterschale ist die Oszillatorstärke jedoch weit zu höheren Energien verschoben, ihr Maximum fällt annähernd energetisch mit dem der 4d-Unterschale zusammen. Hier tritt also ein charakteristischer Fall von Mehr-Schalen Korrelation auf.

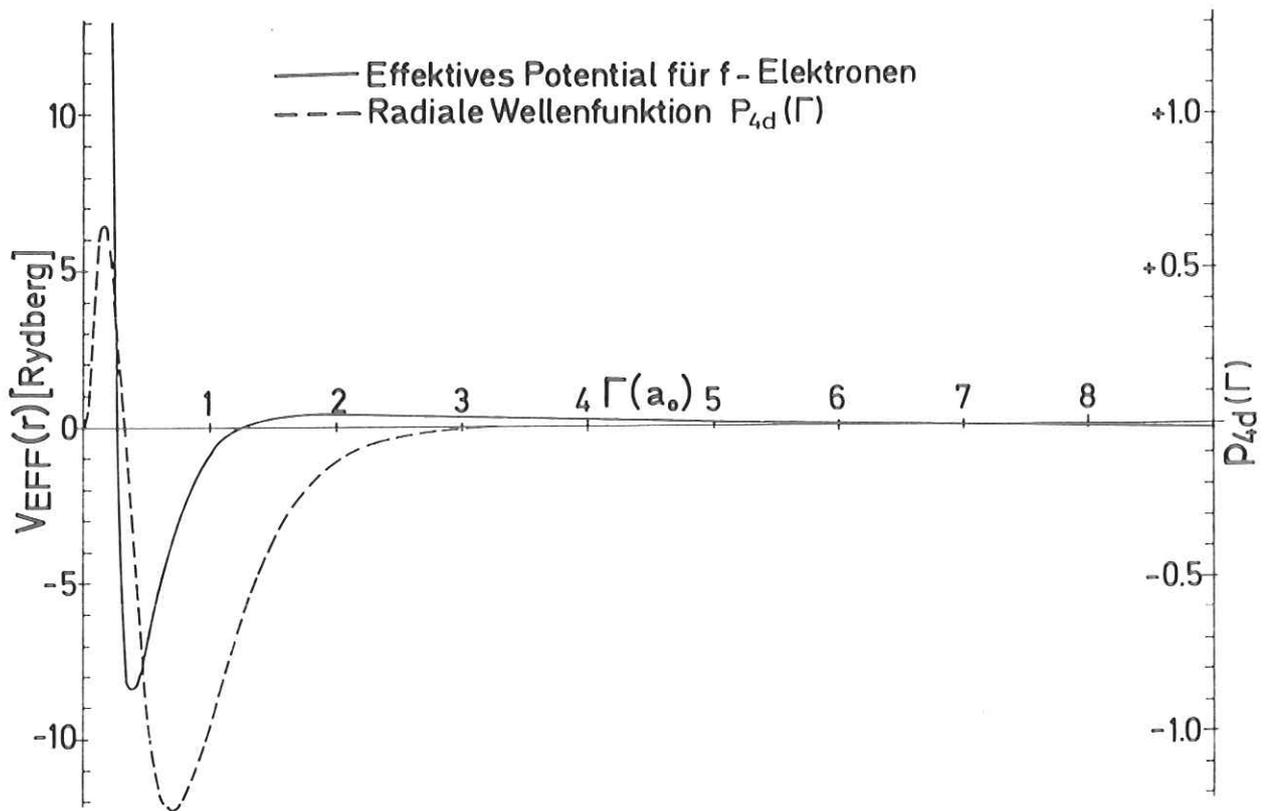


Abb. 4.30 Effektives Potential für Elektronen in f-symmetrischen Zuständen im Cs und radiale Wellenfunktion $P_{4d}(r)$ (Pe73).

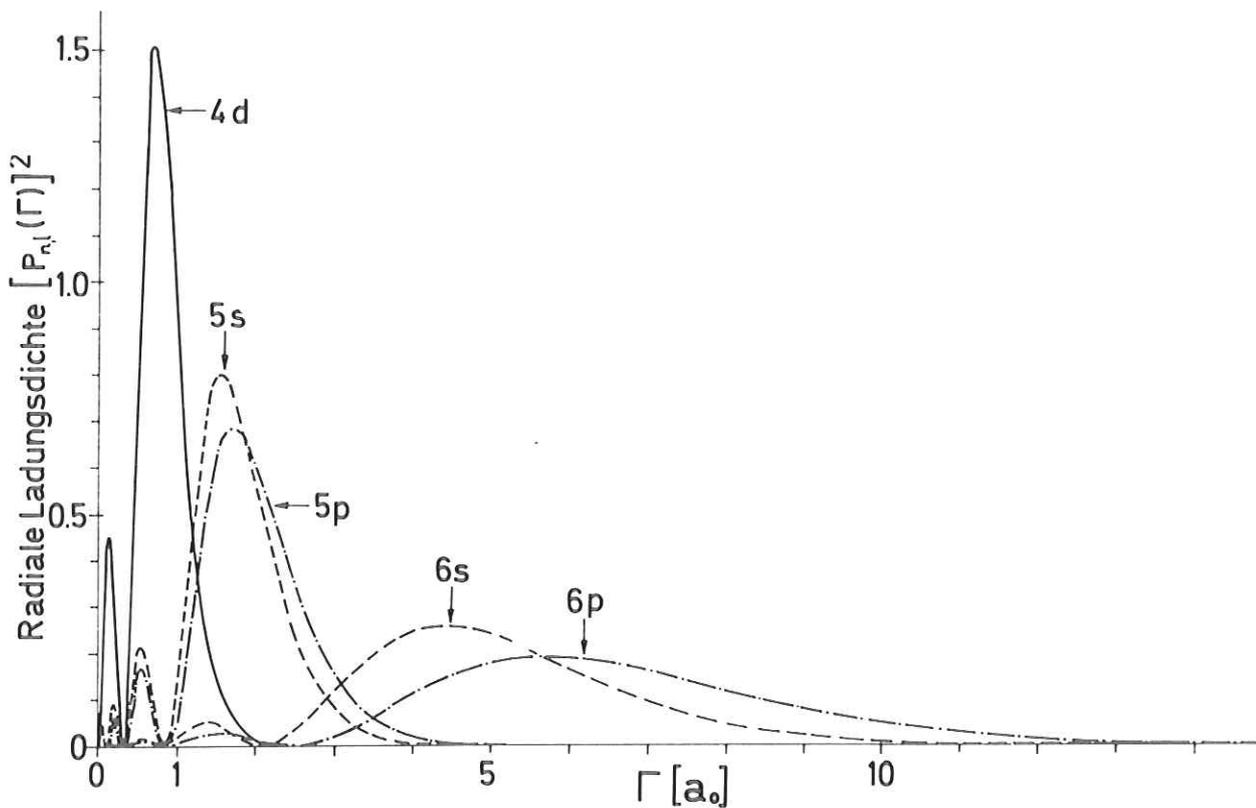


Abb. 4.31 Radiale Ladungsdichte im atomaren Cs für die hier relevanten Elektronenzustände Elektronenzustände (Pe73).

Die an der niederenergetischen Flanke des Maximums bei 95 eV Photonenenergie auftretende Schulter ist den im festen (CHLS70) und dampfförmigen CsCl (Ra74b, RS76) beobachteten Strukturen "G" und "H" ähnlich. Im Cs-Dampf werden bei dieser Energie Absorptionslinien vom "window type" gefunden, die wesentlich schärfer und weniger ausgeprägt sind.

Diese Strukturen in Cs und CsCl gehen zurück auf Doppelanregungen von 4d- und 5p-Elektronen im Cs. Die unterschiedliche Erscheinungsform der Struktur im atomaren Cs einerseits und in metallischem Cs sowie in festem und molekularem CsCl andererseits deutet darauf hin, daß ein Effekt beteiligt ist, der in Festkörpern und molekularen Dämpfen, nicht aber in monoatomaren Dämpfen beobachtbar ist. Die Strukturen um 95 eV in metallischem Cs und in CsCl könnten daher teilweise zustande kommen durch den in Abschnitt 2.3 besprochenen EXAFS-Mechanismus. Das schwache Minimum bei 108 eV Photonenenergie kann vermutlich ähnlich erklärt werden.

Die Struktur bei 180 eV ist zurückzuführen auf den Einsatz von Übergängen vom $4p_{3/2}$ -Niveau zur Fermigrenze. Ihre geringe Intensität läßt eine eingehendere Analyse nicht zu. Einsatz von Übergängen aus dem $4p_{1/2}$ -Niveau bei etwa 12 eV höherer Photonenenergie konnte ebenso wie im Cs-Dampf nicht beobachtet werden. Auch in Cs-Photoelektronen-Energieverteilungskurven wurde kein $4p_{1/2}$ -Maximum gefunden. Dieses Fehlen von $4p_{1/2}$ Struktur wurde auf die Tatsache zurückgeführt, daß die Bindungsenergie eines $4p_{1/2}$ -Elektrons etwa derjenigen zweier 4d-Elektronen gleicht. Dies sollte zu einer starken Kopplung an die 4d-Zustände mit Emission von 4d-Elektronen führen (Ge74).

4.3.2 Der 4d-Absorptionseinsatz

Abbildung 4.32 zeigt das Ausbeutespektrum von Cs-Metall nahe dem 4d-Absorptionseinsatz in einer vergrößerten Darstellung zusammen mit dem Absorptionsspektrum

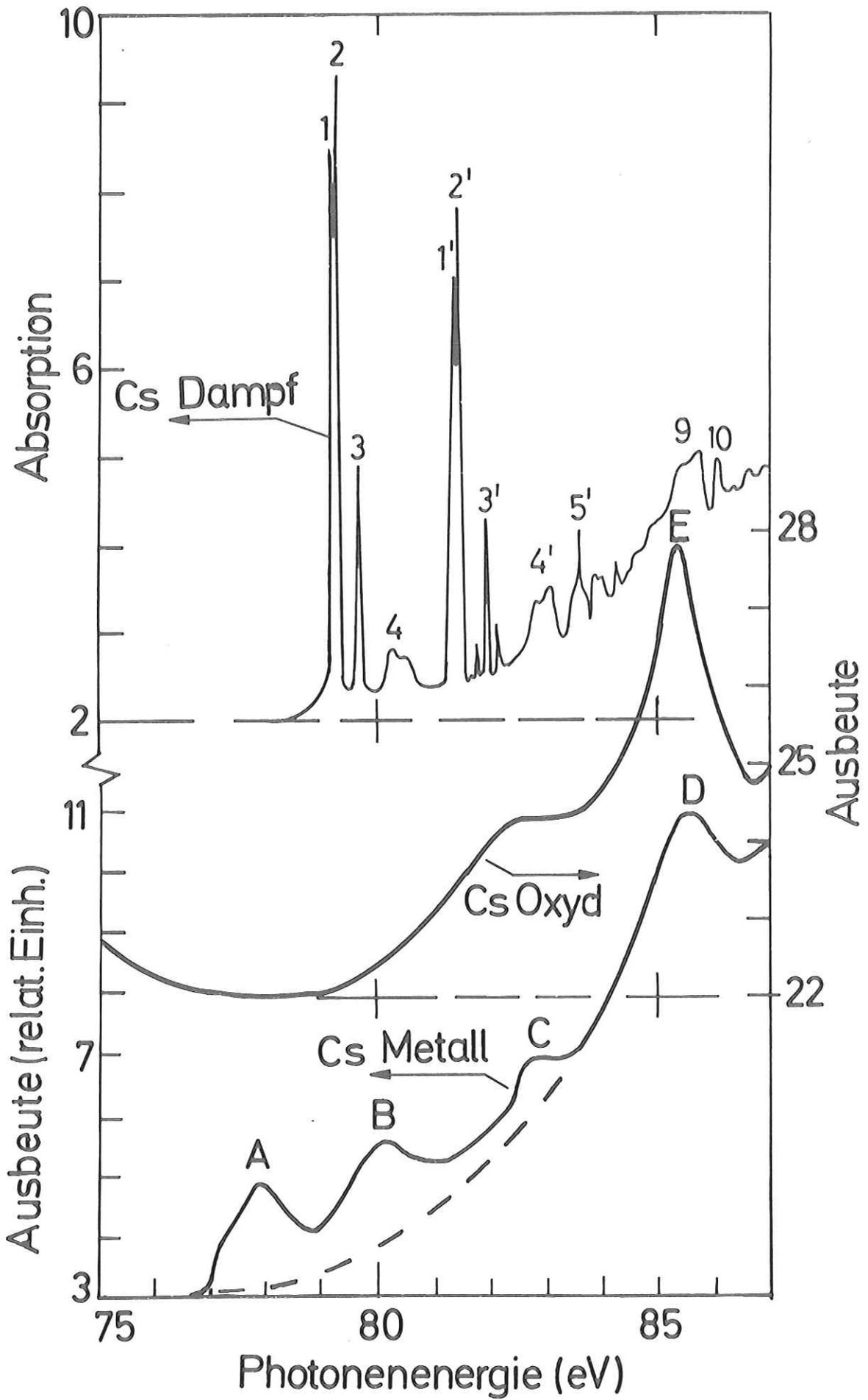


Abb. 4.32 $N_{4,5}$ -Absorptionseinsatz von metallischem Cs, oxidiertem Cs und atomarem Cs (PRSH75).

von Cs-Dampf und einem Ausbeutespektrum von Cs-Oxid wie es nach Oxidation der Probe durch kurzzeitige Belüftung der Apparatur gemessen wurde. Die für Ausbeute bzw. Absorption angegebenen relativen Einheiten ergaben sich nach Anpassung der Spektren im 110 eV Maximum unter Berücksichtigung des echten Nullpunktes. Damit wird der hohe Absorptionswirkungsquerschnitt von Sauerstoff im Bereich des Einsatzes der Cs 4d Absorption deutlich. Von Lee et al. (LCJ073) werden für O₂ bei 70 eV 8 Mb angegeben.

Strukturen ähnlich der hier mit "D" und "E" bezeichneten wurden in allen festen Cs-Halogeniden und in CsCl-Dampf bei etwa 85 eV Photonenenergie ("E" in Abb. 4.29) beobachtet, eine Interpretation wurde jedoch nicht gegeben. Die Unempfindlichkeit dieser Strukturen gegen die lokale Umgebung des Cs-Ions ermöglicht eine Interpretation als Übergang in einen stark lokalisierten f-symmetrischen Endzustand, der im Cs-Rumpf innerhalb der Potentialbarriere gebunden ist. Diese Interpretation wird gestützt durch unsere Hartree-Fock Rechnungen für das Cs-Atom, die eine wenn auch geringe Oszillatorstärke für Übergänge in gebundene f-symmetrische Zustände anzeigten.

Die Strukturen um 85 eV sollen hier daher einem Übergang $4d^{10}5s^25p^6 \ ^1S_0 - 4d^94f^15s^25p^6$ zugeordnet werden. Ein Term-Wert (1P_1 , 3P_1 , oder 3D_1) der Endzustandskonfiguration kann nicht bestimmt werden. Wie die Strukturen "E" in den Cs-Halogeniden hat auch die vielfältigere Struktur um 85 eV im Cs-Dampf bisher keine Interpretation gefunden. Diese in Abb. 4.32 mit "9" und "10" bezeichnete Struktur kann vermutlich ebenfalls als Übergänge in f-symmetrische gebundene Zustände gedeutet werden. Die stärkere Strukturierung des Absorptionskoeffizienten um 85 eV im atomaren Cs ist wahrscheinlich auf Wechselwirkung mit dem 6s-Elektron zurückzuführen. Ein ähnlicher Effekt im Vergleich zum Metall wurde im 4d-Spektrum von dampfförmigem Ba gefunden (Ra74a).

Ein Spin-Bahn Partner der Struktur "D" mit einem energetischen Abstand von etwa 2,2 eV wurde nicht beobachtet und konnte in den Spektren der Cs-Halogenide nicht eindeutig bestimmt werden. Die Ursache dafür ist vermutlich die starke Kopplung zwischen dem 4d-Loch und dem 4f-Elektron. Daher muß eher das LS- als das jj-Kopplungsschema angewandt werden.

Abbildung 4.33 zeigt den Einsatz der 4d-Absorption nachdem der Untergrund abgezogen wurde, der in Abb. 4.32 gestrichelt eingezeichnet ist. Dieser Untergrund kommt durch Absorption der 5s- und 5p-Schale zustande sowie möglicherweise teils durch Übergänge in nichtlokalisierte f-symmetrische Endzustände. Der p-symmetrische Teil der in Abb. 4.34, 4.35 wiedergegebenen APW-Bandstruktur- und Zustandsdichterechnungen für Cs von Kmetko (Km71) ist mit eingezeichnet. Die Spin-Bahn Aufspaltung von 2,2 eV wurde den in Abschnitt 4.34 zu diskutierenden Elektronen-Energieverteilungskurven entnommen. Die Spin-Bahn Partner sind entsprechend der relativen Entartung der $4d_{5/2}$ - und $4d_{3/2}$ -Rumpfniveaus im Verhältnis 3:2 gewichtet.

Obwohl eine mögliche geringe Variation des Übergangsmatrixelementes μ_m in Abb. 4.31 dargestellten Energiebereich nicht in Betracht gezogen wurde, ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gut. Die verschiedenen Formen von "A" und "B" auf Grund der Überlagerung beider Spin-Bahn Partner im Falle von "B" sowie die Struktur "C" sind reproduziert. Anders als die Anregungen in f-symmetrische Endzustände haben diejenigen in p-symmetrische Endzustände offenbar Ein-Elektronen Charakter. Dies ist begründet in der geringen Überlappung von 4d-Zustand und p-symmetrischem Leitungsbandzustand.

Die energetischen Abstände zwischen den beiden Maxima der Zustandsdichte (Abb. 4.33, 4.35) und zwischen den Übergängen in Endzustände $4d^96p$ (Linien 1', 2', 3' für $j(4d) = 3/2$) und $4d^97p$ (Linie 5' für $j(4d) = 3/2$) im Atom (Abb. 4.32) stimmen

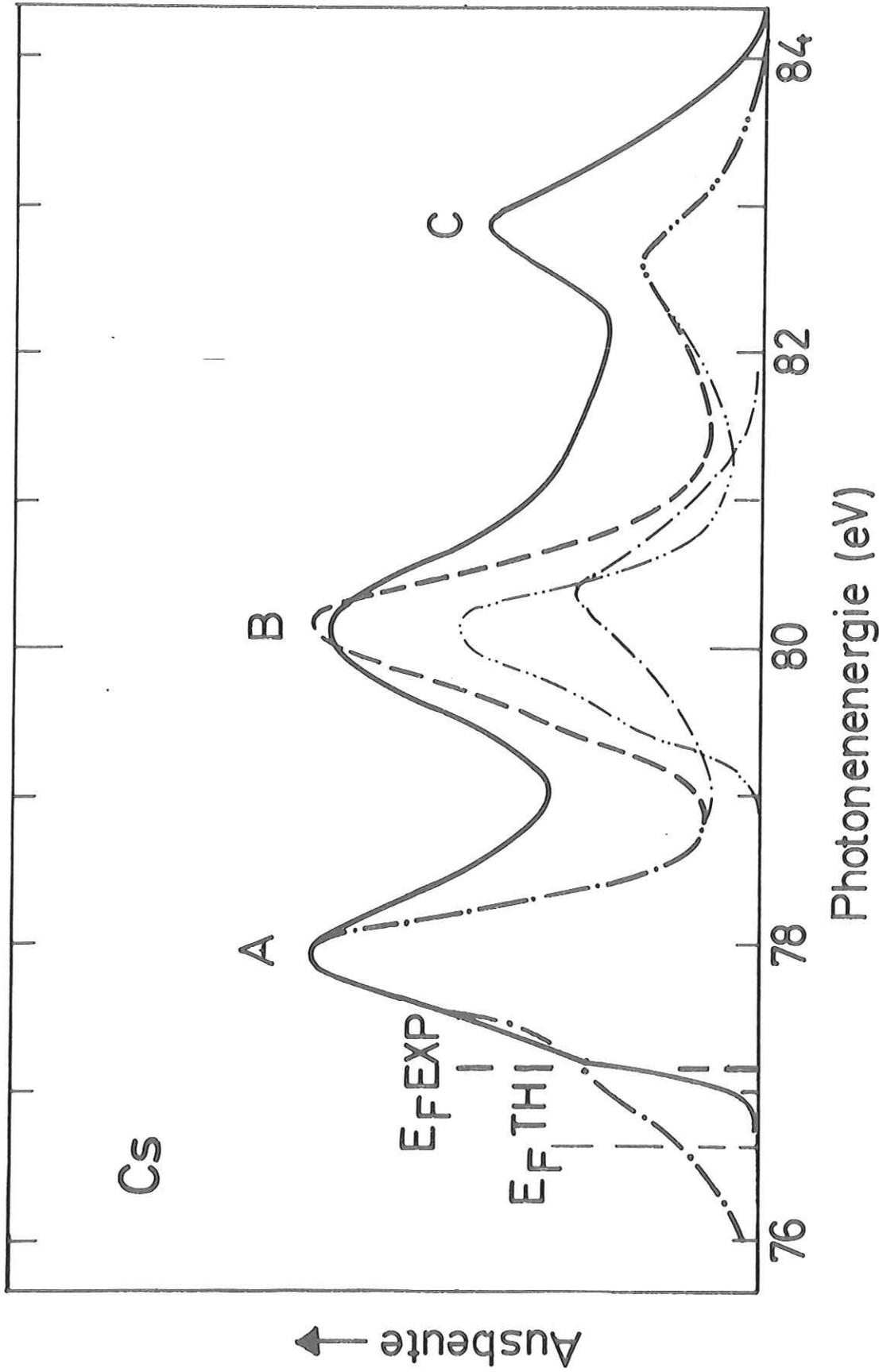


Abb. 4.33 Einsatz der 4d- Übergänge nach Abzug des in Abb. 4.32 gestrichelten Anteils. Die p-symmetrischen Teile der errechneten Zustandsdichte (Km71) für Übergänge aus $4d_{5/2}$ (-.-) und $4d_{3/2}$ (-.-) Niveaus sind entsprechend der Besetzungszahl dieser Zustände im Verhältnis 3:2 gewichtet und addiert (---). Die Spin-Bahn Aufspaltung (2,2 eV) ist den EDC-Messungen entnommen.

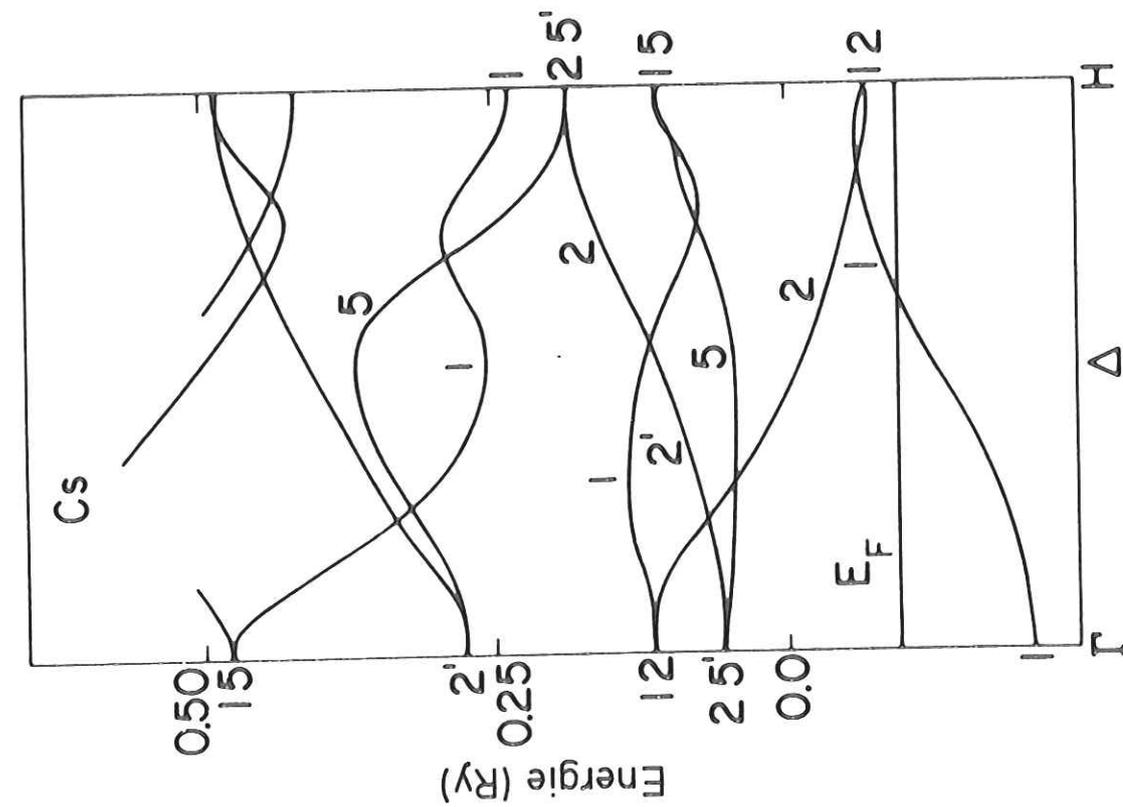


Abb. 4.34 Bandstruktur von Cs (Km71)

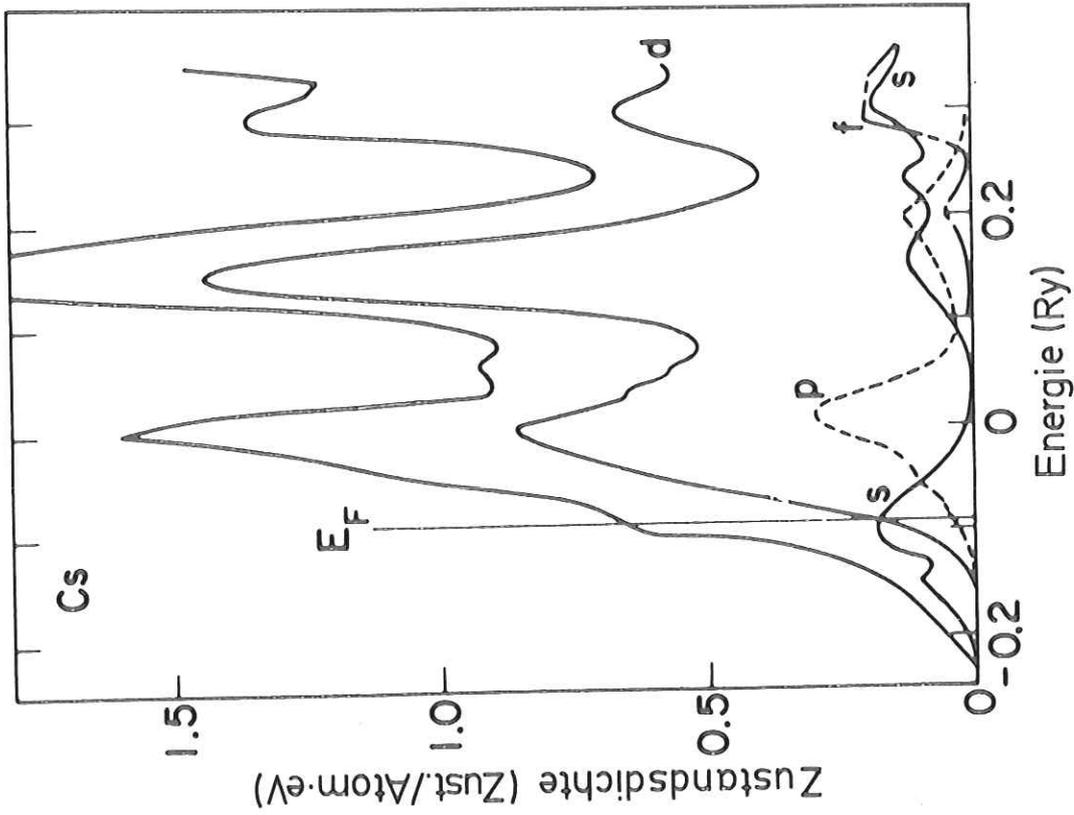


Abb. 4.35 Zustandsdichte von Cs. Die Summe der s, p, d, f-Anteile gleicht nicht der Gesamtzustandsdichte, weil die APW-Rechnung auch Wellen höherer Symmetrie umfaßt (Km71).

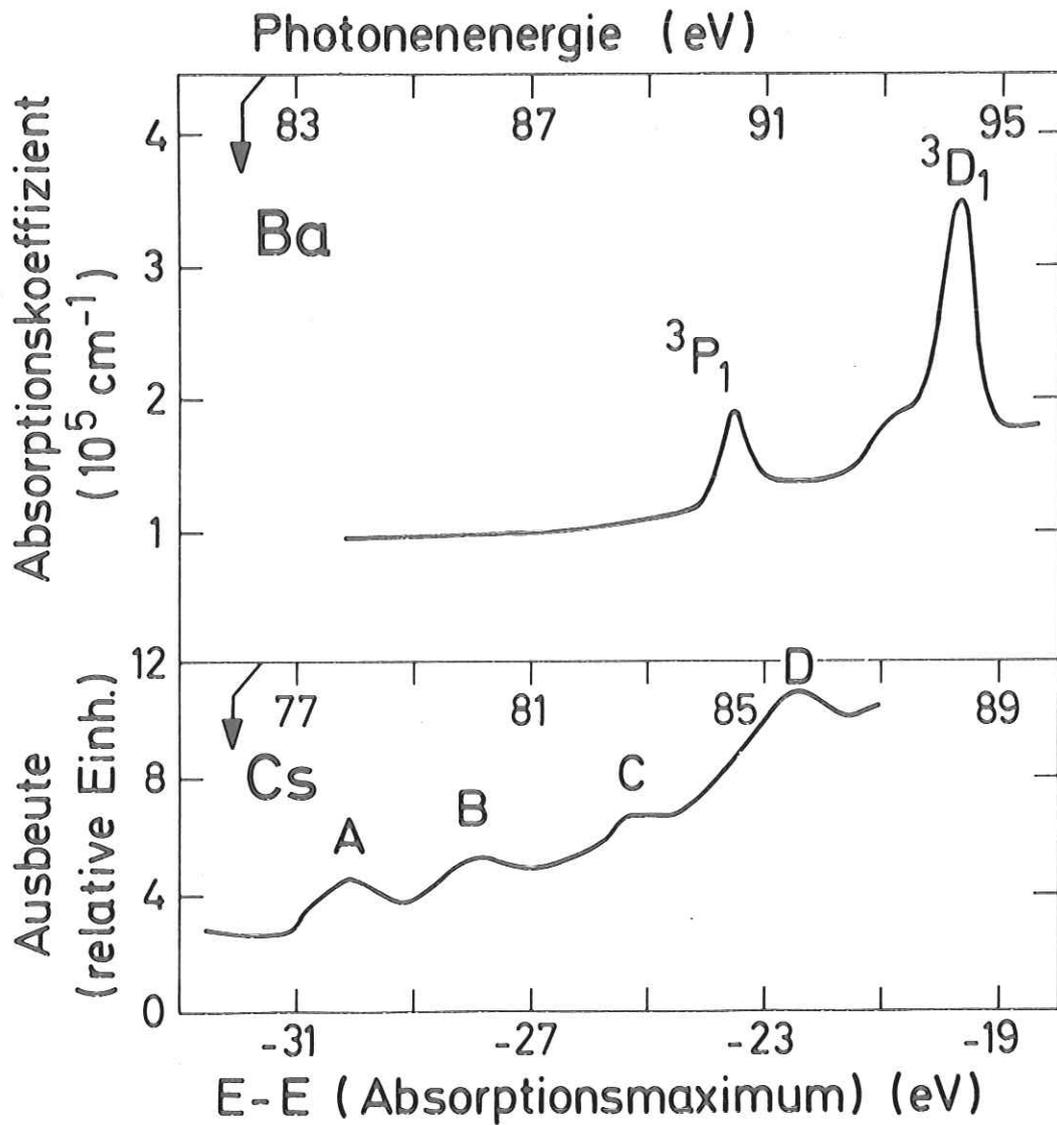


Abb. 4.36 4d-Absorptionseinsatz von Ba (Ra74a, RRW74) und Cs.
 Als Bezugspunkt für die Anordnung der Kurven in x-Richtung
 relativ zueinander wurde der Schwerpunkt der
 4d-Absorptionsmaxima gewählt.

überein. Dies reflektiert den atomaren Ursprung von Zustandsdichtemaxima in Bandstrukturrechnungen. Die absolute energetische Lage ist im Metall um etwa 1,4 eV zu niedrigeren Energien verschoben.

Die Cs N_5 -Absorptionskante wird durch den steilen Anstieg am Einsatz dargestellt und endet am Knick, an dem die Zustandsdichte den Verlauf der Kurve zu bestimmen beginnt.

Abbildung 4.36 macht den Unterschied zwischen den 4d-Absorptionseinsätzen in metallischem Cs und Ba deutlich. Als Bezugspunkt für die Lage der Kurven zueinander wurden die Schwerpunkte der nachfolgenden breiten Absorptionsmaxima gewählt (Cs \sim 108 eV, Ba \sim 114 eV) (Ra74a, RRW74). Die Kurven wurden entsprechend den errechneten Wirkungsquerschnitten für die Atome im Maßstab angepaßt. Im Ba tritt keine Absorptionskante mit nachfolgenden nicht-lokalisierten Metallzuständen auf, die gesamte Oszillatorstärke geht ebenso wie im La und in den seltenen Erden (ZFGZ67, FZGZ67, RHS70, St72, Su72, DS72) in lokalisierte f-symmetrische Endzustände (Ra74a). Der 4d Absorptionseinsatz im Ba ist allein vom Atom her geprägt, die Termwerte der Endzustandskonfiguration $4d^9 4f^1 5s^2 5p^6$ sind angegeben (RPW74).

4.3.3 Die N_5 -Absorptionskante

Die Analyse des Kantenverlaufs soll hier auf die N_5 -Kante beschränkt werden wegen der Struktur, die der N_4 -Kante unterlagert ist. Abbildung 4.37 zeigt die N_5 -Kante vergrößert dargestellt. Die gestrichelte Kurve ergibt sich durch Faltung einer Gaußverteilung ($\Gamma = 0,078$ eV) mit der linearen Näherung für die Zustandsdichte, die von der Fermigrenze an eingezeichnet ist. Die thermische Verschmierung der Fermigrenze bei 77 K (\sim 23 meV) wird hier nicht berücksichtigt, der angegebene Γ -Wert entspricht 0,18 eV FWHM. Dieser Wert stimmt ausgezeichnet überein

mit dem Ergebnis einer quadratischen Addition der Auflösungsfunktion des Monochromators ($\sim 0,15$ eV FWHM bei 77 eV Photonenenergie) und der theoretisch bestimmten 4d-Rumpfniveaubreite von 0,1 eV. Diese Breite wurde von McGuire aus theoretischen atomaren Auger-Raten errechnet (McG74). Die von uns für Cs-Metall damit experimentell bestätigte Breite von 0,1 eV ergibt auch eine Abschätzung der Breite aus den Absorptionsdaten von Cs-Dampf. Ein ähnlicher Wert (0,09 eV) wurde von Ederer und Manalis (EM75) für das Xe $4d_{5/2}$ -Niveau angegeben.

Der Auger-Zerfall führt zu einem Lorentz-Profil der Spektralfunktion des Rumpfloches. Ein Fit mit einer Mischung aus Gaußverteilung für die Auflösung und Lorentzverteilung für das Rumpfloch, also mit sog. "Voigt Funktionen", wäre also hier wie auch an der oben diskutierten Li K-Kante dem Problem angemessener. Wie sich jedoch etwa in Arbeiten von Citrin und Mitarbeitern gezeigt hat (CEH74) ist die Bestimmung der relativen Gewichte von Gauß- und Lorentzanteilen sehr schwierig. In Anbetracht der experimentellen Genauigkeit von etwa 5 % erschien der Versuch einer solchen Mischung daher nicht sinnvoll.

Eine Verbreiterung oder Verschiebung der Kante zwischen 77 K und 293 K konnte von uns nicht festgestellt werden. Bezüglich der Verschiebung ist dies in Übereinstimmung mit den theoretischen Werten von Ham (Ha62). Rechnungen zur Temperaturverbreiterung des Rumpfniveaus auf Grund von Gitterrelaxation existieren nicht. Ein solcher Effekt sollte im Cs jedoch wesentlich geringer sein als im Fall von Na oder Li, da es sich bei der Cs 4d-Schale nicht um die äußerste Unterschale im Rumpf handelt.

Eine Verbreiterung und Abrundung der Cs N_5 -Kante auf Grund des MND-Effektes wird nicht beobachtet, die Breite der Kante läßt sich im Rahmen des Ein-Elektronen Modells erklären. Die mit MND bezeichnete Kurve in Abb. 4.37 wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

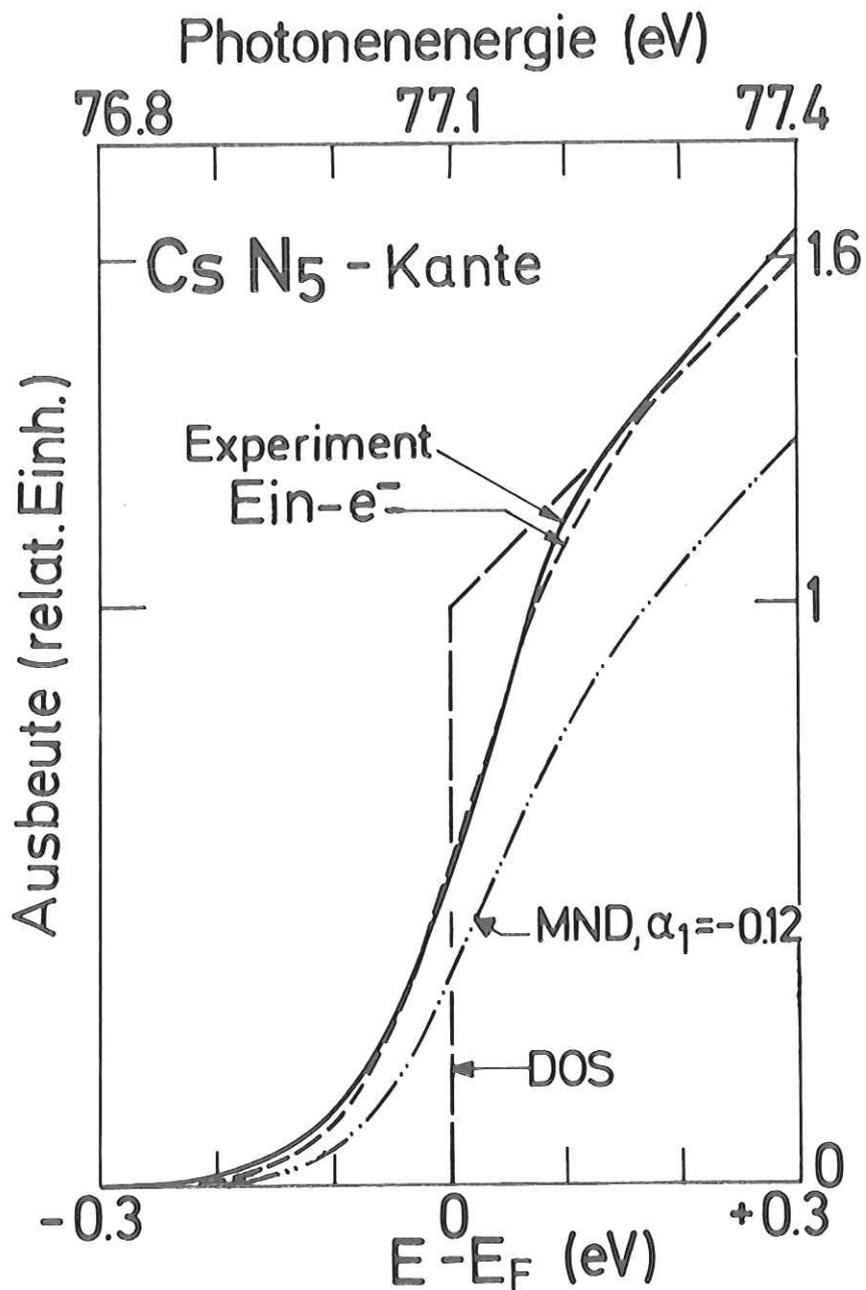


Abb. 4.37 Cs N₅- Absorptionskante sowie Fit durch Faltung einer Gaußverteilung ($\Gamma = 0.078$ eV) mit der eingezeichneten linearen Näherung für die optische Zustandsdichte und entsprechend der MND-Theorie modifizierte Kurve.

Ausbeute, Zustandsdichte (relat. Einh.)

LiK, CsN₅
Abs.Kanten

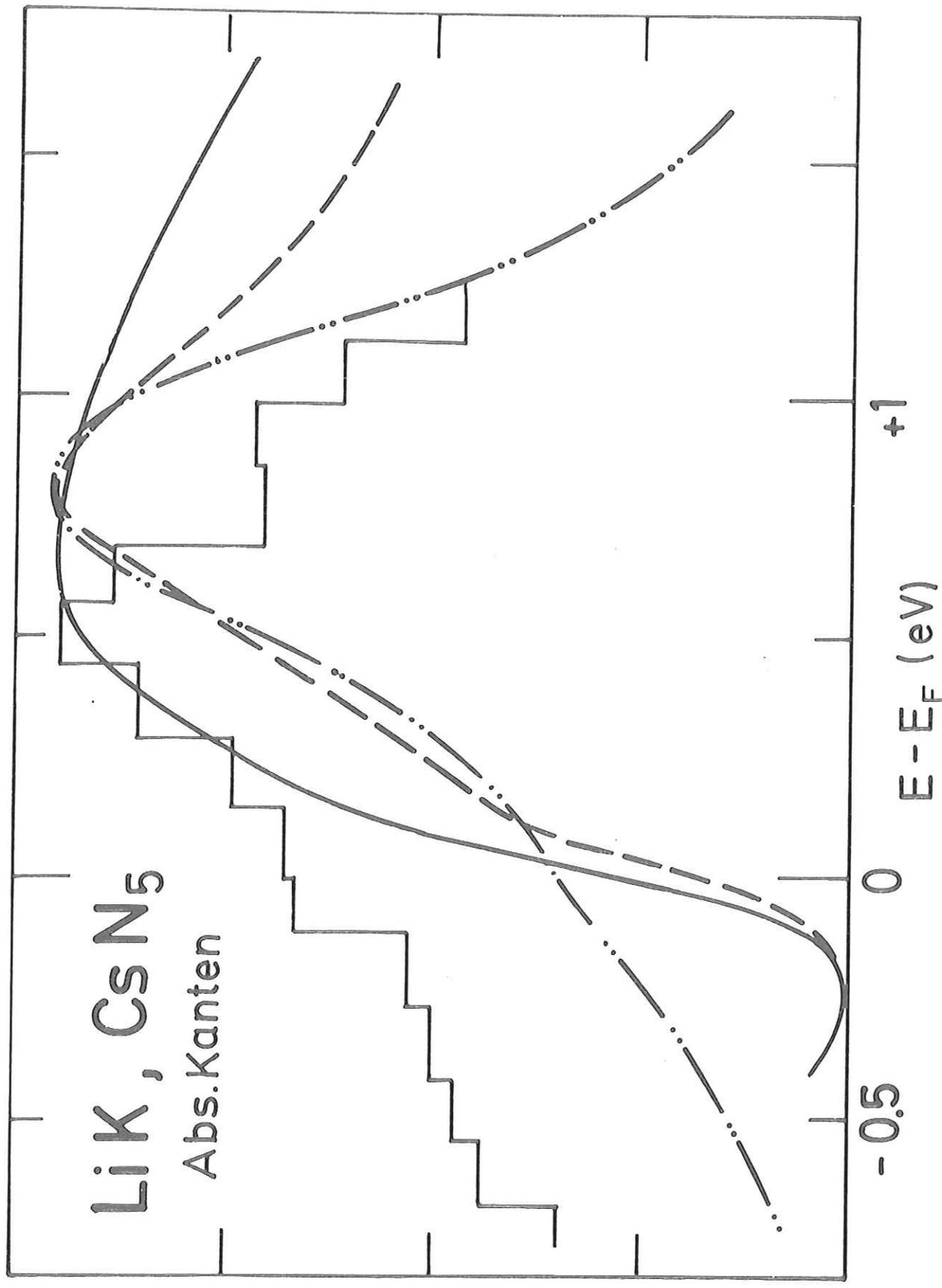


Abb. 4.38 Analogie zwischen Li K- und Cs N₅- Absorptionskante: Li Experiment -, Theorie -; Cs Experiment ----, Theorie -.-.-

Für die Bestimmung der energetischen Lage der Fermigrenze wurde die Al_3 -Kante als Eichmarke benutzt (50 % - Wert 72,72 eV) (CM68), die Lage der Fermigrenze entspricht damit einer Photonenenergie von $77,1 \pm 0,1$ eV.

Abbildung 4.38 zeigt die Analogie zwischen der Cs N_5 - und der Li K-Kante. In beiden Fällen haben die Endzustände p-Symmetrie und in beiden Fällen wird ein geknickter Absorptionseinsatz beobachtet: der Absorptionskante folgt etwas weniger steil ansteigende Zustandsdichte. Ein nicht auszuschließender verbreiternder Einfluß des MND-Effektes direkt an der Absorptionskante kann auf Werte begrenzt werden, die wesentlich kleiner als 0,1 eV sind.

4.3.4 Elektronen-Energieverteilungskurven

Abbildung 4.39 zeigt Elektronen-Energieverteilungskurven von Cs bei Anregung mit Photonen verschiedener Energien. Die Auflösung bei diesen Messungen betrug etwa 0,8 eV (Transmissionsenergie 50 eV). Auf Grund der niedrigen Photonenenergie sind in der oberen Kurve die 4d-Elektronen nicht angeregt. Die energetische Lage des $4d_{5/2}$ Niveaus relativ zum Fermi-Niveau wurde den Ausbeutemessungen entnommen, weil die Zählrate ähnlich wie im Fall von Na und Li für Elektronen aus dem Valenzband extrem gering war. Die vom Fermi-Niveau bis zum $5p_{3/2}$ -Maximum gezeichnete Kurve hat daher keine quantitative Bedeutung, sondern soll nur die Beobachtung eines Signals anzeigen. Ebenso wie in Na und Li ist die geringe Ausbeute zurückzuführen auf den sehr kleinen Photoabsorptionswirkungsquerschnitt des Valenzbandes für Photonenenergien, die oberhalb der Plasmaenergie liegen. Photoemissionsexperimente von Oswald und Calcott (OC71) zeigten auch bei niedrigeren Photonenenergien zwischen 12 und 22 eV keine Ausbeute vom Cs Valenzband.

Die Interpretation wird erleichtert durch Vergleich der Kurven mit und ohne Anregung der 4d-Elektronen. Beide EDCs zeigen das $5p_{3/2}$ -Maximum sowie eine breite Struktur im Abstand von etwa 1,7 eV, die $5p_{1/2}$ -Anregungen zuzuordnen ist. Das $5p_{1/2}$ -Maximum hat diese breite Form wegen des sehr schnellen Coster-Kronig Zerfalls des $5p_{1/2}$ -Loches. Struktur, die auf Anregung von 5s Elektronen zurückzuführen wäre, wird nicht beobachtet. Wie die Darstellung der Wirkungsquerschnitte in Abb. 4.40 für äußere Unterschalen (5s + 5p) und für die 5s-Unterschale allein zeigt, ergibt sich damit eine deutliche Diskrepanz zwischen den theoretisch (Am74) zu erwartenden und den experimentell gefundenen Ausbeuten von 5s- und 5p-Niveau.

Wegen des hohen Wirkungsquerschnittes für 4d-Absorption bei einer Photonenenergie von 111,8 eV werden in dieser EDC etwa zehnmal mehr gestreute Elektronen geringer kinetischer Energie registriert als in der 75,1 eV EDC. Dies kann den Flächen unter den Kurven in Abb. 4.39 entnommen werden, da durch Zuordnung gleicher Zählraten-Werte zum $5p_{3/2}$ -Maximum ein Vergleich in dieser Hinsicht ermöglicht wird.

In Tabelle 7 sind die energetischen Lagen der $O_{2,3}$ - und $N_{4,5}$ -Niveaus für verschiedene Modifikationen von Cs aus verschiedenen Quellen zusammengestellt. Daneben sind die Auger-Zerfallskanäle der $O_{2,3}$ - und $N_{4,5}$ -Pumpflöcher aufgeführt. Es zeigen sich Diskrepanzen zwischen den hochenergetischen Flanken der $O_{2,3}^{VV}$ - und $N_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}$ Auger-Strukturen und den Werten, die sich aus den Rumpfniveau-Energien ergeben, die von uns gemessen wurden. Im Falle des $O_{2,3}^{VV}$ Kanals liegt die Ursache im Coster-Kronig Zerfall des $5p_{1/2}$ -Loches, dieser Kanal soll daher mit O_3^{VV} bezeichnet werden. Die hochenergetische Kante der $N_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}$ -Struktur ist möglicherweise nicht beobachtbar, da sie den inelastisch gestreuten Elektronen aus dem $N_{4,5}O_{2,3}^V$ -Kanal und aus den 5s und 5p Rumpfniveaus überlagert ist. Die in Tabelle 7 angegebene Breite der Auger-Strukturen konnte

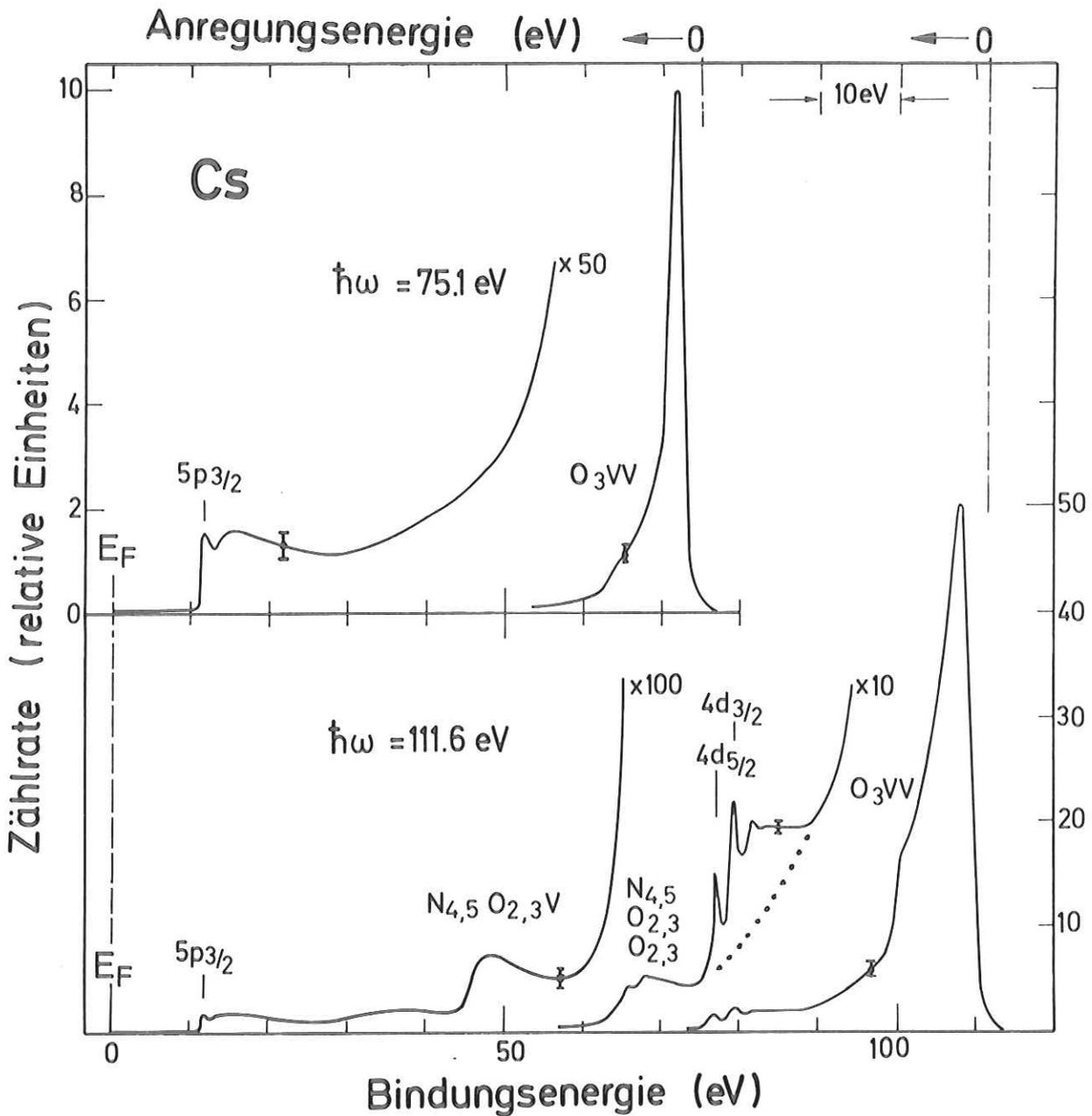


Abb. 4.39 Elektronenenergieverteilungskurven von Cs ohne Anregung ($h\nu = 75,1 \text{ eV}$) und mit Anregung ($h\nu = 111,6 \text{ eV}$) der 4d-Elektronen. Die Zählrate in den 4d-Maxima betrug etwa 100/sec.

Tabelle 5:

Beobachtete Strukturen in den EDCs von Cs und Daten aus anderen Quellen und für andere Modifikationen von Cs. Die Anregungsenergien der Auger-Elektronen sind hinsichtlich der Austrittsarbeit des Analysators (3,5 eV) korrigiert worden. Spalte (a) gibt den hoherenergetischen Einsatz des Auger-Kanals relativ zum Fermi-Niveau von Cs an sowie eine Abschätzung für das niederenergetische Ende des Kanals. Spalte (b) enthält den hoch- und niederenergetischen Einsatz, errechnet aus den Energien der Rumpfniveaus und der Cs-Fermienergie von 1,8 eV (Ke67).

Struktur	Quelle	Probe, Methode	Energie (eV)
Rumpfniveaus			
5p _{3/2} , 5p _{1/2}	diese Arbeit	Cs Metall, UPS	11,8±0,4
	Oswald und Calcott (OC71)	Cs Metall, UPS	12,3±0,2
	Bearden und Burr (BB67)	Cs Metall, XPS	11,4±0,5
	Moore (Mo52)	einfach ionisiertes Atom, Photoabsorption	13,3
4d _{5/2} , 4d _{3/2}	diese Arbeit	Cs Metall, photoelektrische Ausbeute	77,1±0,1
	Bearden und Burr (BB67)	Cs Metall, XPS	76,5±0,5
	Petersen et al. (PRSH75)	Cs Atom, Photoabsorptions-Ionisationsgrenzen	82,9±0,4
	Lotz (Lo70)	Berechnung von E _B im freien Atom unter Kombination von Röntgen-Daten, spektroskopischen Daten und Austrittsarbeit	79
Joergensen und Berthou (JB72) Cs-Ion in nichtmetallischer Verbindung			84,7
			86,8
Auger - Übergänge			
N _{4,5} O _{2,3} V	diese Arbeit	Cs Metall, UPS	67±1-58±1
	diese Arbeit	Cs Metall, UPS	52±1-39±1
	diese Arbeit	Cs Metall, UPS	12,0±0,5-9±1
O ₃ VV	Oswald und Calcott (OC71)	Cs Metall, UPS	13,7-8,2
O ₃ VV		Cs Metall, UPS	11,8

Anregungsenergien
(a) (b)

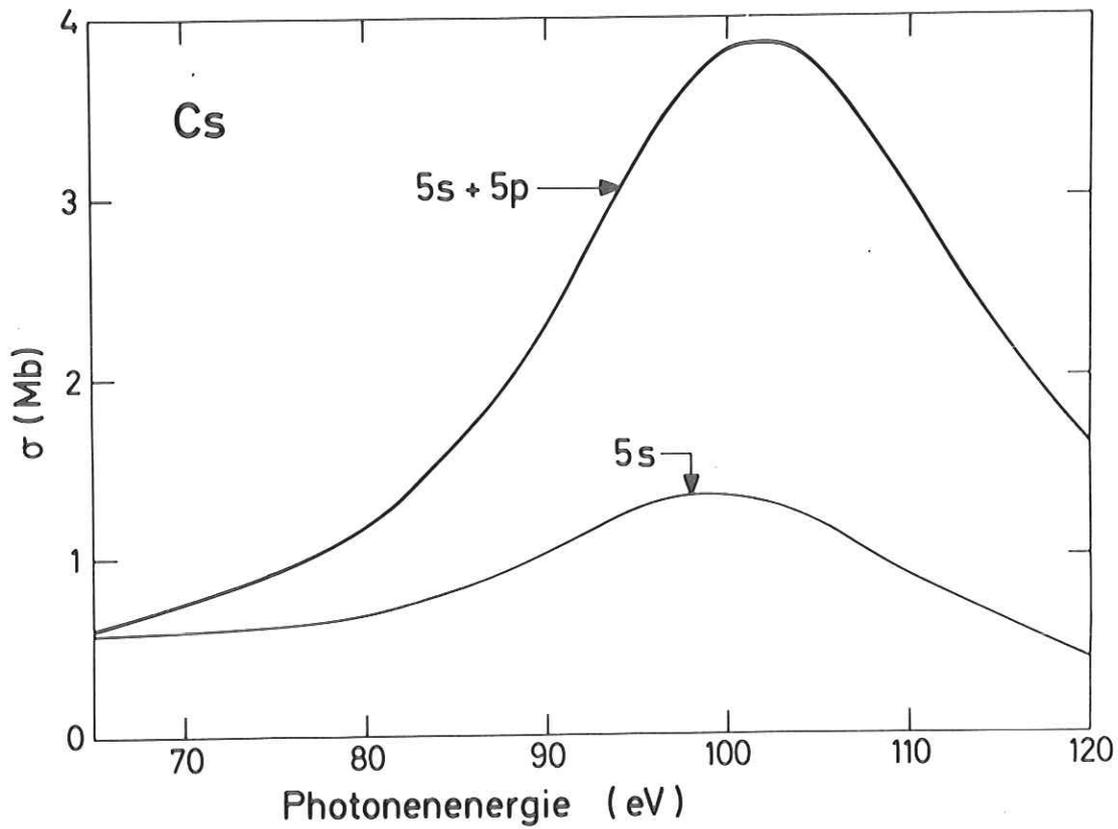


Abb. 4.40 Absorptionswirkungsquerschnitt der 5s- Unterschale in atomarem Cs sowie der 5s- und 5p-Unterschalen zusammen (Am74).

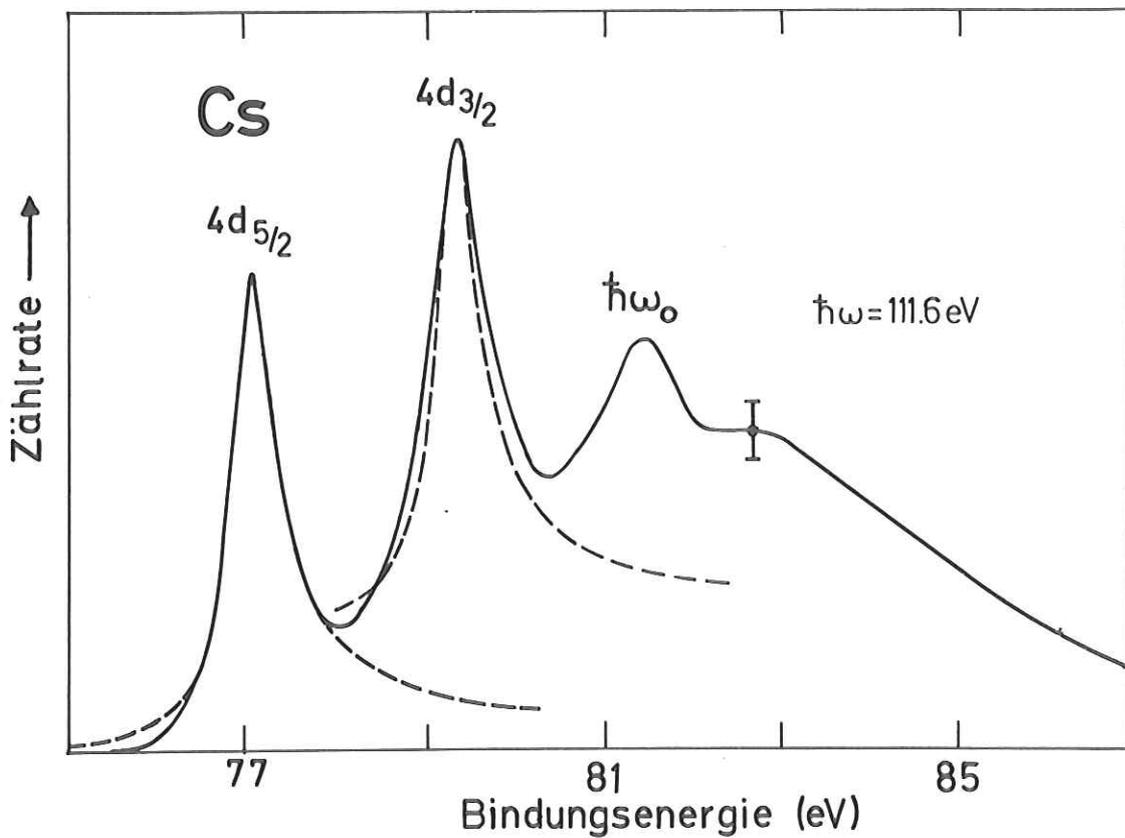


Abb. 4.41 EDC von Cs: 4d-Maxima nach Abzug des in Abb. 4.39 punktierten Anteils. Die gestrichelten Kurven sind Fits entsprechend der Theorie über die Asymmetrie von Photoemissionsmaxima in Metallen (Doniach u. Sunjic 1970).

wegen der Problematik der Untergrundabtrennung aus den EDCs nur sehr grob abgeschätzt werden.

Wie ein Vergleich der Intensitäten von $N_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}^-$ und $N_{4,5}O_{2,3}^V$ - Auger-Kanal zeigt, wird die Augerbreite des 4d-Niveaus im wesentlichen von ersterem bestimmt. Strahlender Zerfall des 4d-Loches ist nicht von Bedeutung, weil das Verhältnis von strahlendem Zerfall zur gesamten Zerfallsrate $\approx 8,9 \times 10^{-5}$ beträgt (McG74).

Abbildung 4.41 zeigt den Bereich der 4d-Maxima in vergrößertem Maßstab bei einer Auflösung von etwa 0,6 eV nach Abzug des in Abb. 4.39 punktiert eingezeichneten Untergrundes der inelastisch gestreuten Elektronen. Die Energieverlust-Struktur ist auf die Anregung eines Oberflächenplasmons zurückzuführen. Die Energiedifferenz von 2,1 eV zum $4d_{3/2}$ -Maximum ist in Übereinstimmung mit Daten von Kunz (Ku66), von Oswald und Calcott (OC71) und von Smith und Fisher (SF71). Ebenso wie in den beiden letztgenannten Arbeiten wird Struktur auf Grund der Anregung eines Volumenplasmons (Energieverlust 2,9 eV, Ku66) nicht beobachtet. Die Energieverlust-Struktur, die dem $4d_{5/2}$ -Maximum zuzuordnen wäre, kann nicht beobachtet werden, weil sie mit dem $4d_{3/2}$ -Maximum zusammenfällt.

Ähnlich dem 1s Photoemissions-Maximum im Li zeigen die 4d-Maxima eine erhebliche Asymmetrie. Wegen der besseren erzielten statistischen Genauigkeit im Vergleich zu den Li-Daten wurde der Anderson-Exponent hier nicht mit Hilfe des Asymmetrie-Indexes bestimmt, sondern es wurde ein Fit entsprechend Gleichung (2.25) durchgeführt. Der beste Fit ergab sich mit $\alpha = 0,20$. Im Hinblick auf Untergrundabtrennung und statistische Genauigkeit erscheint ein Fehler von etwa 10 % sinnvoll.

Zur Bestimmung der Phasenverschiebung δ_1 aus α muß wegen der hohen d-symmetrischen Zustandsdichte an der Fermigrenze (siehe Abb. 4.35) die Phasenverschiebung δ_2 berücksichtigt werden. Die Phasenverschiebung δ_0 und δ_1 wurden von Wertheim und Hueffner (WH75) als Funktion von α mit dem Verhältnis δ_2/δ_1 als Parameter angegeben. Der Parameter beeinflusst den Wert von δ_1 nur geringfügig, aufgrund der hohen d-Zustandsdichte (Abb. 4.35) soll $\delta_2/\delta_1 = 0,4$ gewählt werden. Damit ergibt sich $\delta_1 = 0,13 \pm 0,03$ und $\alpha_1 = -0,12 \pm 0,04$.

Die "MND-Kurve" in Abb. 4.37 zeigt eine Faltung der schon erwähnten Gaußverteilung ($\Gamma = 0,078$ eV) mit der entsprechend

$$\text{DOS}_{\text{MND}} = \text{DOS}_1 (\xi_0 / E - E_F)^{\alpha_1} \quad \xi_0 = 1,8 \text{ eV} \quad \alpha_1 = -0,12 \quad (4.4)$$

modifizierten linearen Näherung für die Zustandsdichte (DOS_1). Diese Modifikation führt zu einer zusätzlichen Kantenbreite von etwa 50 meV und zu einem leicht asymmetrischen Kantenverlauf. Diese Asymmetrie wird nicht beobachtet und die im Experiment erhaltene Kantenbreite ist in Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert aus dem Ein-Elektronen Modell.

Dies scheint darauf hinzudeuten, daß die Cs N_5 -Kantenform und die Asymmetrie der entsprechenden Photoemissionslinie im Rahmen der MND-Theorie nicht konsistent beschrieben werden können. Auf Grund des im Vergleich zu den Rechnungen von Longe (Lo73) für Li relativ einfachen hier von uns benutzten Modells zur MND-Abrundung der Zustandsdichte und im Hinblick auf die eingehenden Fehler kann die Möglichkeit einer konsistenten Beschreibung jedoch nicht eindeutig ausgeschlossen werden.

5. Zusammenfassung

Die Photoemission von Li, Na und Al in flüssiger und fester Phase sowie von Cs in fester Phase wurde untersucht bei Anregung im Photonenenergiebereich 30 - 180 eV. Neben Photoelektronenenergieverteilungskurven wurde die partielle photoelektrische Ausbeute gemessen, die den spektralen Verlauf des Absorptionskoeffizienten wiedergibt. Diese Ausbeutemessungen führten zu einer weitgehenden Klärung des Ursprungs von Strukturen, die teils bereits in Absorptionsspektren von festem Li, Na und Al beobachtet wurden. Vergleich der im flüssigen und festen Aggregatzustand erhaltenen Ausbeutespektren war dabei von entscheidender Bedeutung.

Für die Durchführung der Experimente wurde ein elektrostatischer Elektronenenergieanalysator aufgebaut und in Betrieb genommen. Zur Präparation der massiven, chemisch stark reaktiven Metallproben wurden Methoden entwickelt, die es erlaubten, die Proben in flüssiger und fester Phase im Ultrahochvakuum oxidfrei bei Temperaturen zwischen 77 K und 1300 K zu untersuchen.

Die Messungen zeigten, daß die in den Ausbeutespektren beobachteten Strukturen oberhalb der Absorptionskanten im betrachteten Photonenenergiebereich in den verschiedenen Metallen unterschiedlichen physikalischen Ursprung haben.

Vergleich der Spektren der flüssigen und festen Phase zeigte für Na und Al, daß im spektralen Verlauf des Absorptionskoeffizienten beobachtete breite Strukturen, die sich bis über 100 eV oberhalb der $L_{2,3}$ -Kanten erstrecken, durch den "Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)" Rückstreu-Mechanismus verursacht werden. In Übereinstimmung mit dieser Theorie, die eine durch Interferenz bedingte Modulation des Übergangsmatrixelements beinhaltet, sind diese Strukturen in der flüssigen Phase ausgewaschen. Der spektrale Verlauf des Absorptionskoeffizienten nähert sich für die flüssigen Metalle Na und Al stark

dem des atomaren Wirkungsquerschnitts an, der durch das unmodulierte atomare Übergangsmatrixelement bestimmt ist.

Im Gegensatz zu Na und Al verläuft die Absorption oberhalb der K-Kante in festem und flüssigem Li völlig anders als der atomare Wirkungsquerschnitt. Das Spektrum ist bis 15 eV oberhalb der Kante von Bandstruktur geprägt. Die Zustandsdichte im Li zeigt insbesondere in der festen Phase deutliche Struktur und weicht drastisch ab von einem Verlauf wie er nach dem Modell freier Elektronen zu erwarten wäre.

Das $N_{4,5}$ -Ausbeutespektrum von festem metallischen Cs zeigt ähnlich dem Li K-Spektrum am Einsatz oberhalb der N_5 -Kante bei 77,1 eV bestimmenden Einfluß von Bandstruktur. Bei Photonenenergien zwischen 85 und 140 eV wird das Spektrum beherrscht durch Übergänge in f-symmetrische Endzustände. Wegen des stark lokalisierten und kollektiven Charakters der $4d \rightarrow 6f$ Absorption kann der spektrale Verlauf der Absorption nicht durch Rechnungen im Rahmen des Ein-Elektronen Modells beschrieben werden. Es ergibt sich dagegen eine gute Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit atomaren "Random Phase Approximation with Exchange (RPAE)" - Rechnungen, die kollektive Effekte berücksichtigen.

Die Li K-, Na $L_{2,3}$ - und Cs N_5 -Absorptionskanten wurden eingehend untersucht, für Li und Na auch in flüssiger Phase. Die Form der Kanten wurde insbesondere im Hinblick auf die MND-Theorie der Kantenanomalie analysiert.

Das Maximum am Einsatz der Na $L_{2,3}$ -Absorption, das bereits in festem Na beobachtet wurde und nicht auf Zustandsdichte zurückgeführt werden kann, tritt auch in der flüssigen Phase auf. Dies ist konsistent mit einer Erklärung der Singularität im Rahmen der MND-Theorie.

Li und Cs zeigen bei $54,87 \pm 0,05$ eV bzw. $77,1 \pm 0,1$ eV einen geknickten Absorptionseinsatz, der sich zusammensetzt aus der Li K- bzw. Cs N_5 -Kante und ansteigender Zustandsdichte an der Fermigrenze. Die Formen beider Absorptionseinsätze konnten damit im Rahmen des Ein-Elektronen Bändermodells erklärt werden, das in der Literatur eingehend diskutierte Problem des breiten Li K-Absorptionseinsatzes wurde gelöst.

Abrundung der Absorptionseinsätze auf Grund einer Modifikation der Endzustandsdichte entsprechend der MND-Theorie ist an beiden Kanten nicht von entscheidender Bedeutung. Ursache für die weitgehende Analogie zwischen Li K- und Cs N_5 -Absorptionseinsatz ist die Tatsache, daß in beiden Fällen an den Kanten ausschließlich Übergänge in p-symmetrische Endzustände beobachtet werden.

Literaturverzeichnis

- Al67 F.K. Allotey, Phys.Rev. 157, 467 (1967)
- Am74 M.Ya. Amusia in: Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Hrsg. E.E. Koch, R. Haensel und C. Kunz (Pergamon-Vieweg, Braunschweig, 1974) S. 205
- An67 P.W. Anderson, Phys.Rev.Lett. 18, 1049 (1967)
- Az63 L.V. Azaroff, Rev.Mod.Phys. 35, 1012 (1963)
- ACC71 M.Ya. Amusia, N.A. Cherepkov und L.V. Chernysheva, Sov.Phys. JETP 33, 90 (1971)
- AD75 C.A. Ashley und S. Doniach, Phys.Rev. B 11, 1279 (1975)
- AG66 V.M. Agranovich und V.L. Ginzburg, Spatial Dispersion in Crystal Optics and the Theory of Excitons, Interscience, New York (1966)
- AG69 G.A. Ausman und A.J. Glick, Phys.Rev. 183, 687 (1969)
- Ba50 E.M. Baroody, Phys.Rev. 78, 780 (1950)
- Ba56 C.S. Barrett, Acta Cryst. 9, 671 (1956)
- B171 D. Blechschmidt, Dissertation Universität München (1971)
- Bo70 G. Bohn, Dissertation Universität München (1970)
- Br73 H. Bross in Proceedings of the International Symposium X-Ray Spectra and Electronic Structure of Matter, Hrsg. A. Faessler und G. Wiech (München 1973) Vol. II, S. 1
- Br75 R. Bruhn, Diplomarbeit Universität Hamburg (1975)
- Bu52 E.H.S. Burhop, The Augereffect and other Radiationless Transitions, Cambridge University Press, Cambridge (1952)
- BB67 J.A. Bearden und A.F. Burr, Rev.Mod.Phys. 39, 125 (1967)
- BCFFMSPR72 W. Bambynek, B. Crasemann, R.W. Fink, H.U. Freund, H. Mark, C.D. Swift, R.E. Price und P.V. Rao, Rev.Mod.Phys. 44, 716 (1972)
- BMC71 B. Bergersen, T. McMullen und J.P. Carbotte, Can.J.Phys. 49, 3155 (1971)
- BS64 C.N. Berglund und W.E. Spicer, Phys.Rev. 136, A 1030 und A1040 (1964)
- Ci73 P.H. Citrin, Phys.Rev. B8, 5545 (1973)

- CEH74 P.H. Citrin, P. Eisenberger und D.R. Hamann, Phys.Rev.Lett 33,
965 (1974)
- CHLS70 M. Cardona, R. Haensel, D.W. Lynch und B. Sonntag,
Phys.Rev. B2, 1117 (1970)
- CM68 K. Codling und R.P. Madden, Phys.Rev. 167, 587 (1968)
- CWB75 P.H. Citrin, G.K. Wertheim und Y. Baer, Phys.Rev.Lett. 35,
885 (1975)
- Do73 J.D. Dow, Phys.Rev.Lett. 31, 1132 (1973)
- Do74 J.D. Dow, Phys.Rev. B9, 4165 (1974)
- Do75 S. Doniach, private Mitteilung
- DF75 J.D. Dow und D.R. Franceschetti, Phys.Rev.Lett. 34, 1320 (1975)
- DK72 H. Dietrich und C. Kunz, Rev.Sci.Instr. 43, 434 (1972)
- DPY71 S. Doniach, P.M. Platzman und J.T. Yue, Phys.Rev. B4, 3345
(1971)
- DRC73 J.D. Dow, J.E. Robinson und T.R. Carver, Phys.Rev.Lett. 31,
759 (1973)
- DS70 S. Doniach und M. Sunjic, J.Phys. C3, 285 (1970)
- DS72 J.L. Dehmer und A.F. Starace, Phys.Rev. B5, 1792 (1972)
- DS73 J.D. Dow und B.F. Sonntag, Phys.Rev.Lett. 31, 1461 (1973)
- DSS74 J.D. Dow, D.L. Smith und B.F. Sonntag, Phys.Rev. B10, 3092 (1974)
- Ea72 D.E. Eastman in Techniques of Metals Research VI, Hrsg. E.
Passaglia, Interscience (1972) S. 413
- Ed64 D.L. Ederer, Phys.Rev.Lett. 13, 760 (1964)
- ELM70 D.L. Ederer, T. Lucatorto und R.P. Madden, Phys.Rev.Lett. 25,
1537 (1970)
- EM75 D.L. Ederer und M. Manalis, J.Opt.Soc.Am 65, 634 (1975)
- Fa72 A. Faust, Diplomarbeit Universität München (1972)
- Fa74 U. Fano in: Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Hrsg. E.E. Koch,
R. Haensel und C. Kunz (Pergamon-Vieweg, Braunschweig, 1974) S. 84

- Fa75 U. Fano, private Mitteilung
- Fe69 R.A. Ferell, Phys.Rev. 186, 399 (1969)
- Fr69 Ch. Froese-Fischer, Computer Phys.Comm. 1, 151 (1969)
- FC68 U. Fano und J.W. Cooper, Rev.Mod.Phys. 40, 441 (1968)
- FD74 D.R. Franceschetti und J.D. Dow, J.Phys. F4, L 151 (1974)
- FKA66 R.R. Fessler, R. Kaplow und B.L. Averbach, Phys.Rev. 150, 34 (1966)
- FL74 U. Fano und C.M. Lee, Phys.Rev.Lett. 31, 1573 (1974)
- FZGZ67 V.A. Fomichev, T.M. Zimkina, S.A. Gribovskii und I.I. Zhukova,
Fiz.Tverd. Tela 9, 1490 (1967) (Sov.Phys.Solid State 9, 1163 (1967))
- Ge70 U. Gerhardt in Festkörperprobleme X, F. Vieweg-Verlag Braunschweig,
S. 175 (1970)
- Ge74 U. Gelius, J. Electr. Spectr. 5, 985 (1974)
- Gu74 W. Gudat, Dissertation Universität Hamburg (1974)
- GH68 D.L. Greenaway und G. Harbeke, Optical Properties and Bandstructure
of Semiconductors (Pergamon Press, 1968)
- GK72 W. Gudat und C. Kunz, Phys.Rev.Lett. 29, 169 (1972)
- GKP74 W. Gudat, C. Kunz und H. Petersen, Phys.Rev.Lett. 32, 1370 (1974)
- GKYCP72 W. Gudat, E.E. Koch, P.Y. Yu, M. Cardona und C.M. Penchina,
phys.stat.sol. (b) 52, 505 (1972)
- Ha62 F.S. Ham, Phys.Rev. 128, 82 (1962)
- HB59 O. Hachenberger und W. Brauer, in Advances in Electronics and
Electron Physics, Hrsg. L. Marton (Academic Press, New York 1959),
Vol. 11, S. 413
- HK67 R. Haensel und C. Kunz, Z. Angew. Phys. 23, 276 (1967)
- HKN73 H.-J. Hagemann, R. Klucker und U. Nielsen, Interner Bericht
DESY F41-73/10
- HKSKS70 R. Haensel, G. Keitel, B. Sonntag, C. Kunz und P. Schreiber,
phys.stat.sol. (a) 2, 85 (1970)
- HKSSK69 R. Haensel, G. Keitel, P. Schreiber, B. Sonntag und C. Kunz,
Phys.Rev.Lett. 23, 528 (1969)

- HL69, HLL71 L. Hedin und S. Lundqvist, Solid State Physics 23, 135 (1969)
L. Hedin, B.I. Lundqvist und S. Lundqvist in: Electronic Density of States, Hrsg. L.H. Bennett (NBS Spec.Publ. 323, Washington 1971)
S. 233
- HRS70 R. Haensel, P. Rabe und B. Sonntag, Solid State Commun 8, 1845 (1970)
- HS63 F. Herman und S. Skillman, Atomic Structure Calculations (Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J. 1963)
- HS72, .HS74 C.R. Helms und W.E. Spicer, Phys.Rev.Lett 28, 565 (1972)
und 32, 228 (1974)
- JB72 C.K. Jørgensen und H. Berthou, Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab Matematik-fisike Meddeleser 38, 15 (1972)
- Ka68 E.O. Kane, Phys.Rev. 175, 1039 (1968)
- Ke67 J.F. Kenney, MIT Solid State and Molecular Theory Group Quarterly Progress Report No. 66, 1967 (unpublished)
- Km71 E.A. Kmetko, NBS Special Publication 323 (1971) S. 67
- Kr26 R. Kronig, J.Opt.Soc.Am. 12, 547 (1926)
- Kr27 H.A. Kramers, Atti. Congr. Intern. Fis. Como 2, 545 (1927)
- Kr31 R. Kronig, Z. Phys. 70, 317 (1931)
- Ku66 C. Kunz, Z. Physik 196, 311 (1966)
- KHKSS71 C. Kunz, R. Haensel, G. Keitel, P. Schreiber und B. Sonntag, NBS Special Publication 323 (1971), S. 275
- KK74 E.E. Koch und C. Kunz, Synchrotronstrahlung bei DESY
- KLMP573 S.P. Kowalczyk, L. Ley, F.R. McFeely, R.A. Pollak und D.A. Shirley, Phys.Rev. B8, 3583 (1973)
- KPL74 C. Kunz, H. Petersen und D.W. Lynch, Phys.Rev.Lett. 33, 1556 (1974)
- Le65 G. Lewin, Fundamentals of Vacuum Science and Technology, McGraw Hill Book Company, New York (1965)
- Le75 W. Lenth, Diplomarbeit Universität Hamburg (1975)
- Lo70 W. Lotz, J.Opt.Soc.Am. 60, 206 (1970)

- Lo73 P. Longe, Phys.Rev. B8, 2572 (1973)
- LCJ073 L.C. Lee, R.W. Carlson, D.L. Judge und M. Ogawa, J.Quant.Spectrosc.
Radiat. Transfer 13, 1023 (1973)
- LG69 J. Llacer und E.L. Garvin, J.Appl.Phys. 40, 2766 und 2776 (1969)
- LMKJS75 L. Ley, F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk, J.G. Jenkin und D.A. Shirley
Phys.Rev. B11, 600 (1975)
- LP75 P.A. Lee und J.B. Pendry, Phys.Rev. B11, 2795 (1975)
- Ma67a, Ma67b, G.D. Mahan, Phys.Rev. 153, 882 (1967) und 163, 612 (1967)
Ma74 und Solid State Physics 29, 75 (1974)
- Ma73 G.D. Mahan, phys.stat.sol. (b) 55, 703 (1973)
- Ma75 G.D. Mahan, Phys.Rev. B11, 4814 (1975)
- McA69 A.J. McAlister, Phys.Rev. 186, 595 (1969)
- McG70 E.J. McGuire, Sandia Laboratories Research Report No. SC-RR-721
(1970)
- McG74 E.J. McGuire, Phys.Rev. A9, 1840 (1974)
- Mo52 C. Moore, NBS-Circular 467, Vol. III, 1952
- Ne74 H. Neddermeyer in Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Hrsg. E.E. Koch,
R. Haensel und C. Kunz (Pergamon-Vieweg, Braunschweig, 1974) S. 665
- Ni74 U. Nielsen, Interner Bericht, DESY F41-74/3
- ND69 P. Nozieres und C.T. de Dominicis, Phys.Rev. 178, 1097 (1969)
- NL73 P.O. Nilsson und I. Lindau in Band Structure Spectroscopy of Metals
and Alloys, Hrsg. D.J. Fabian und L.M. Watson, Academic Press,
London-New York (1973) Teil 1
- OC71 R.G. Oswald und T.A. Calcott, Phys.Rev. B4, 4122 (1971)
- OW54 E.A. Owen und G.I. Williams, Proc.Phys.Soc. (London) 67, 895 (1954)
- Pe73 H. Petersen, Diplomarbeit Universität Hamburg (1973)
- Pe75a H. Petersen, Phys.Rev.Lett. 35, 1363 (1975)
- Pe75b H. Petersen, phys.stat.sol. (b) 72, 591 (1975)

- Pu38 E.M. Purcell, Phys.Rev. 54, 818 (1938)
- PK74 H. Petersen und C. Kunz, in: Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Hrsg. E.E. Koch, R. Haensel und C. Kunz (Pergamon-Vieweg, Braunschweig, 1974) S. 587
- PK75 H. Petersen und C. Kunz, Phys.Rev.Lett. 35, 863 (1975)
- PK76 H. Petersen und C. Kunz, wird veröffentlicht
- PRSH74 H. Petersen, K. Radler, B. Sonntag, R. Haensel, J.Phys. B 8, 31 (1975)
- Ra74a P. Rabe, Dissertation, Universität Hamburg (1974)
- Ra74b K. Radler, Dissertation Universität Hamburg (1974)
- RA65 R.H. Ritchie und J.C. Ashley, J.Phys.Chem. Solids 26, 1689 (1965)
- RS74 K. Radler und B. Sonntag, wird veröffentlicht in Chem.Phys.Letters
- RRW74 P. Pabe, K. Radler und H.W. Wolff in: Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Hrsg. E.E. Koch, R. Haensel und C. Kunz (Pergamon-Vieweg, Braunschweig, 1974) S. 247
- RSG74a J.J. Ritsko, S.E. Schnatterly und P.C. Gibbons, Phys.Rev.Lett. 32, 671 (1974)
- RSG74b J.J. Ritsko, S.E. Schnatterly und P.C. Gibbons, Phys.Rev. B 10, 5017 (1974)
- S160 J.C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure (II), McGraw Hill, New York (1960)
- So73 B.F. Sonntag, J.Phys. F: Metal Phys. 3, L255 (1973)
- St63 F. Stern, in Solid State Physics, Hrsg. F. Seitz und D. Turnbull, Academic Press, New York (1963) Sec. III
- St72 A.F. Starace, Phys.Rev. B 5, 1773 (1972)
- St74 E.A. Stern, Phys.Rev. B 10, 3027 (1974)
- Su72 J. Sugar, Phys.Rev. B 5, 1785 (1972)
- SF71 N.V. Smith und G.B. Fisher, Phys.Rev. B 3, 3662 (1971)

- SJ37 H.W.B. Skinner und J.E. Johnston, Proc.Roy.Soc. (London) Ser. A 161,
420 (1937)
- SLS70 D.E. Sayers, F.W. Lytle und E.A. Stern, in: Advances in X-Ray
Analysis, Hrsg. B.L.Henke, J.B. Newkirk und G.R. Mallett
(Plenum Press, New York, 1970) Vol. 13, S. 248
- SS69a N.V. Smith und W.E. Spicer, Phys.Rev. 188, 593 (1969)
- SS69b R.W. Shaw und N.V. Smith, Phys.Rev. 178, 985 (1969)
- STZ73 B. Sonntag, T. Tuomi und G. Zimmerer, phys.stat.sol. (b) 58,
101 (1973)
- We74 G. Wendin, in: Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Hrsg. E.E. Koch,
R. Haensel und C. Kunz (Pergamon-Vieweg, Braunschweig, 1974) S. 225
- WBWB74 G.K. Wertheim, M.A. Butler, K.W. West und D.N.E. Buchanan,
Rev.Sci.Instr. 45, 1369 (1974)
- WH75 G.K. Wertheim und S. Hufner, Phys.Rev.Lett. 35, 53 (1975)
- WRSH72 H.-W. Wolff, K. Radler, B. Sonntag und R. Haensel,
Z. Physik 257, 353 (1972)
- YD73 J.T. Yue und S. Doniach, Phys.Rev. B8, 4578 (1973)
- Zi65 Z.M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, Cambridge
University Press, Cambridge (1965)
- ZFGZ67 J.M. Zimkina, V.A.Fomichev, S.A. Gribovskii und I.I. Zhukova,
Fiz. Tverd. Tela 9, 1447 (1967) (Sov. Phys. Solid State 9, 1128 (1967))

Danksagung

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

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. C. Kunz. Seine wissenschaftliche Betreuung und sein persönlicher Einsatz haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Die Arbeit wurde gefördert durch zahlreiche fruchtbare Diskussionen mit Herrn Dr. B. Sonntag, Hamburg. Weitere wertvolle Anregungen stammen von Prof. Dr. S. Doniach, Stanford (USA), Prof. Dr. J. D. Dow, Urbana (USA), Prof. Dr. D. W. Lynch, Ames (USA), Dr. G. Wendin, Göteborg (Schweden).

Bei der Durchführung der Experimente war die Unterstützung durch Herrn cand.phys. M. Iwan, bei der Herstellung der Proben die Mitarbeit von Herrn H. Zeiger eine große Hilfe.

Die Fertigstellung der Zeichnungen wurde von Frau V. Fischer und Herrn W. Knaut übernommen, die Photoarbeiten von Frau D. Dembrowski, Fräulein K. Köhler und Herrn J. Schmidt, das Schreiben der Arbeit von Frau E. Thumann.

Allen möchte ich für ihre Mitarbeit, ihr Interesse und ihre Hilfe herzlich danken.

