

Interner Bericht
DESY F41-76/09
September 1976

DESY-Bibliothek

15. OKT. 1976

Photoemissionsuntersuchungen der Na^+ -2p-Anregungen
in festem NaCl

von

Michael Iwan

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

Photoemissionsuntersuchungen der Na^+ -2p-Anregungen
in festem NaCl

Experimentelle physikalische Diplom-Arbeit
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Michael Iwan

Hamburg 1976

	<u>Seite</u>
<u>1. Einleitung</u>	1
<u>2. Allgemeine Grundlagen</u>	3
2.1 Dreistufenbild der Photoemission	3
2.2 Absorption des Lichts und Photoemission	3
2.3 Rumpfniveauanregung in Isolatoren	4
2.3.1 Interbandübergänge	4
2.3.2 Konfigurationskoordinatenmodell	6
2.3.3 Exzitonen unterhalb des Leitungsbandbodens	9
2.3.4 Exzitonen oberhalb des Leitungsbandbodens	10
2.4 Elektronen aus Rekombinationsprozessen	13
2.4.1 Auger-Zerfall	13
2.4.2 Auger-Zerfall von Exzitonen	13
2.4.3 Direkte Rekombination	14
2.5 Elektronen aus Streuprozessen	14
2.5.1 Elektron-Elektron-Streuung	14
2.5.2 Elektron-Phonon-Streuung	14
2.5.3 Sonstige Streumechanismen	15
2.6 Austritt der Elektronen	15
2.7 Ähnlichkeit von photoelektrischen Ausbeutespektren und Absorptionskoeffizient	17
<u>3. Experimenteller Aufbau</u>	19
3.1 Lichtquelle und Monochromator	19
3.2 Vakuumsystem	19
3.3 Energieverteilungsmessungen	19
3.3.1 Energieanalysator	19
3.3.2 Bestimmung der Bindungsenergie	25
3.3.3 Nachweiselektronik	27
3.3.4 Probenhalter und Probenpräparation	27
3.3.5 Spektroskopische Methoden	29
a) EDC	29
b) CPS	30
3.3.6 Auswertung der Spektren	30
3.3.7 Meßfehler	30

	<u>Seite</u>
<u>4. Verbreiterung von Photoemissionslinien durch Phononen</u>	32
4.1 Na ⁺ -2p-Linienbreite im NaCl zwischen 77 K und 663 K	32
4.2 Na ⁺ -2s, Cl ⁻ -2p, Cl ⁻ -3s-Linienbreite	36
4.3 Zusammenfassung und Diskussion	36
<u>5. Energieverteilungs- und CFS-Messungen</u>	40
5.1 Abstand zwischen Valenzbandoberkante und Rumpfniveaus	40
5.5.1 Lage des Fermi-Niveaus	43
5.2 Intensität der Ausgangszustände	43
5.3 Vergleich mit Bandstrukturberechnungen	44
5.4 Elektronen aus Auger-Zerfällen und Streuprozessen	47
a) Auger-Zerfall	47
b) Elektronen aus Streuprozessen	47
5.5 CFS-Messungen im Bereich der Na ⁺ -2p-Anregung	49
5.5.1 Verlauf der Spektren und Vergleich mit Absorptionsmessungen	49
5.5.2 Identifizierung von Exzitonen	53
5.5.3 Leitungsbandzustandsdichte	59
5.5.4 Interpretation des Na ⁺ -2p-Anregungsspektrums und Vergleich mit theoretischen Modellen	59
5.5.5 Zerfallsmechanismen für Exzitonen	65
a) Autoionisation	65
b) Auger-Zerfall	67
c) Direkte Rekombination	72
5.6 Temperaturabhängigkeit der Exzitonenlinien	72
5.7 Schichtdickenabhängige Messungen	76
5.7.1 Selbstabsorption	76
5.7.2 Oberflächenempfindlichkeit	79
5.8 Na ⁺ -2s- und Cl ⁻ -2s-Anregung	80
<u>6. Zusammenfassung</u>	83
<u>Anhang: Oberflächenkontaminierung von NaCl-Aufdampfschichten unter UHV-Bedingungen</u>	85
Literaturverzeichnis	88

1. Einleitung

Für die Interpretation der Absorptionsspektren der Alkalihalogenide im Bereich der Anregung von Rumpfelektronen existieren eine Reihe von Ansätzen, die sich zum Teil in den grundlegenden Annahmen widersprechen. Eine völlig befriedigende Theorie gibt es bisher jedoch nicht.

Die Spektren zeigen eine Folge von schmalen und breiten Maxima ohne einen leicht identifizierbaren Einsatz der Interbandübergänge. Ein Spektrum, das nur durch Interbandübergänge bestimmt wäre, hätte einen Verlauf, der näherungsweise proportional zur Zustandsdichte in den Leitungsbändern wäre, weil die Rumpf-niveaus flache, dispersionslose Bänder bilden.

Die aus Bandstrukturberechnungen gewonnenen Einelektronenspektren wurden vielfach frei bezüglich der Energieachse verschoben, bis eine größtmögliche Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden war. Das hat zu einer Reihe von von Interpretationen des Absorptionsverlaufs mit der Annahme reiner Interbandübergänge geführt (LK71, BGFKSC70), ohne exzitonische Anregungen unterhalb des Leitungsbandbodens zuzulassen. A.B. Kunz et al. (LK71, MK73) berechnen dazu eine selbstkonsistente Hartree - Fock - Bandstruktur mit Berücksichtigung von Korrelationseffekten für verschiedene Alkalihalogenide. Die Übereinstimmung mit dem Cl⁻- 2p - Anregungsspektrum bei 200 eV ist gut. (BGFKSC70)

In anderen Arbeiten wurden jedoch die scharfen Maxima am Einsatz als Exzitonen interpretiert. Kürzlich wurde von Gudat et al. (GKP74) und Pantelides (P75) der Boden des Leitungsbandes in einer Reihe von Alkalihalogeniden in den Rumpfniveau - Spektren lokalisiert, indem sie Photoemissionsdaten und optische Spektren im Fundamentbereich kombinierten. Gudat et al. (GKP74) haben auf diese Weise gezeigt, daß das Li⁺- 1s - Anregungsspektrum über einen weiten Bereich exzitonischer Natur ist mit Exzitonen unterhalb des Leitungsbandbodens. Das gleiche gilt für das erste Maximum in Spektren der Na⁺- 2p - Anregung in NaCl. Ungeklärt ist aber immer noch, wie weit die weiteren relativ scharfen Maxima in solchen Spektren, wie zum Beispiel dem von NaCl, durch die Elektron - Loch - Wechselwirkung beeinflusst oder gar verursacht sind. Es wurde bereits früher versucht (Ph64), Exzitonen oberhalb des Leitungsbandbodens einzuführen, die zu den kritischen Punkten der Brillouin - Zone im k - Raum in gleicher Weise zugeordnet werden wie die Wannier - Exzitonen dem energetisch tiefsten Punkt des Leitungsbandes.

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie zu klären, wie weit beim NaCl das $\text{Na}^+ - 2p$ - Anregungsspektrum aus Exzitonen besteht und wie weit es von Interbandübergängen bestimmt ist. Weiterhin sollte mit Energieverteilungsmessungen der Photoelektronen die Lage des $\text{Na}^+ - 2p$ - Niveaus bezüglich der Valenzbandoberkante neu festgelegt werden, um mit dem Wert für die verbotene Zone den Einsatz der Interbandübergänge festzulegen. Die spektrale Verteilung der Photoelektronen bei konstanten Endzuständen (CFS - Spektroskopie) sollte Aufschluss geben über die Art der Anregung (Exziton oder Interbandübergang) und über die Zerfallsmechanismen der Exzitonen. Für die Interpretation der Breite von Rumpfniveaus und Exzitonlinien in Isolatoren sollten temperaturabhängige Messungen dienen.

In Kapitel 2 werden die Grundlagen dargestellt, die für die Interpretation von optischen Spektren, Energieverteilungskurven und Anregungsspektren mit festen Endzuständen wichtig sind. Kapitel 3 beschreibt die Messapparatur und die Probenpräparation. In Kapitel 4 wird die Linienbreite von Rumpfniveaus in polaren Festkörpern am Beispiel des NaCl diskutiert. Die Interpretation des $\text{Na}^+ - 2p$ - Anregungsspektrums in NaCl erfolgt in Kapitel 5. In demselben Kapitel werden die Zerfallsmechanismen für Exzitonen, die Temperaturabhängigkeit der Exzitonlinien sowie das $\text{Na}^+ - 2s$ - und das $\text{Cl}^- - 2p$ - Anregungsspektrum diskutiert. Kapitel 6 faßt die Ergebnisse zusammen. Im Anhang werden kurz die Probleme der Oberflächenkontaminierung für NaCl unter Ultrahochvakuum - Bedingungen dargestellt.

2. Allgemeine Grundlagen

2.1 Dreistufenbild der Photoemission

Nach der Absorption von Licht genügend hoher Energie in einem Festkörper werden aufgrund des photoelektrischen Effekts Elektronen emittiert. Auf dem Weg zur Oberfläche unterliegen die Elektronen Wechselwirkungen mit den Atomen der Umgebung. Dabei ändert sich die ursprüngliche Energieverteilung der Elektronen. Das Stufenmodell beschreibt diesen Vorgang (Ea72). Der Photoemissionsprozeß wird als reiner Volumeneffekt betrachtet und in drei Stufen zerlegt:

1. Absorption des Lichtes und Anregung von Elektronen in höhere Zustände
2. Transport der Elektronen zur Oberfläche mit der Möglichkeit, Energieverluste zu erleiden
3. Austritt der Elektronen, wenn die kinetische Energie ausreicht, das Oberflächenpotential zu überwinden.

Durch Elektron-Elektron-Streuung kann die Austrittstiefe sehr klein werden (Größenordnung eine Gitterkonstante); daher müssen Oberflächeneffekte zur Interpretation der Photoemission herangezogen werden. Da NaCl eine Energielücke von ca. 8,6 eV hat und el-el-Streuung erst oberhalb dieser Schwelle einsetzt, ist für Elektronen mit kleinerer kinetischer Energie die Austrittstiefe groß und das 3-Stufenbild anwendbar.

2.2 Absorption des Lichtes und Photoemission

Die Wechselwirkung eines optisch isotropen Festkörpers mit elektromagnetischer Strahlung der Frequenz ω wird durch die komplexe Dielektrizitätskonstante (DK) beschrieben.

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

Bei Kenntnis der DK ist es möglich, die Reflexion und die Absorption eines Festkörpers zu berechnen. Für die Abnahme der Photonenintensität I_0 in einem Festkörper gilt in der Tiefe x :

$$I(x, \theta) = (1-R(\theta)) I_0(\omega) \exp\left(-x \frac{2\omega}{c} \text{Im}(\epsilon(\omega) - \sin^2 \theta)^{1/2}\right) \quad (2.2)$$

Dabei ist $R(\theta)$ die Reflektivität beim Einfallswinkel θ und c die Lichtgeschwindigkeit.

Bei senkrechtem Einfall erhält man:

$$I(\omega, x) = (1-R(0)) I_0(\omega) \exp(-\mu(\omega)x) \quad (2.3)$$

mit

$$\mu(\omega) = \frac{\omega}{c} \cdot \frac{\epsilon_2(\omega)}{n(\omega)} \quad (2.4)$$

Dabei ist $n(\omega)$ der Realteil des Brechungsindex. Wenn man annimmt, daß die Zahl der Photoelektronen in der Schicht zwischen x und $x + dx$ proportional zur Intensität des Lichtes ist, folgt für die Zahl der pro Einheitsfläche in der Tiefe x erzeugten Photoelektronen

$$A(\omega, x) = (1-R(0)) I_0 \cdot \mu_e(\omega) e^{-\mu_e(\omega)x} dx \quad (2.5)$$

Dabei ist μ_e der effektive Absorptionskoeffizient aus Gleichung (2.2).

Bei Ableitung der Gl. (2.5) geht noch die Annahme ein, daß es zur Elektron-Loch-Erzeugung keine konkurrierenden Prozesse, wie Plasmonen- oder Doppelanregungen gibt.

Ist die Schichtdicke d der Probe kleiner als $1/\mu_e$, müssen in der Gleichung (2.5) noch Interferenzterme aufgrund der Reflektivität der Unterlage berücksichtigt werden. Bei den meisten Schichtdicken, die für diese Arbeit verwendet wurden, sind die Interferenzterme vernachlässigbar, da die Reflektivität der Al-Unterlage unter 3 % lag.

Beim Photoemissionsprozeß werden ein angeregtes Elektron und ein positives Loch erzeugt. Dabei besteht die Möglichkeit zur strahlungslosen Rekombination, wie Auger-Zerfall oder direkte Rekombination von Exzitonen, die einen zusätzlichen Beitrag zur Photoemission liefern (s.a. Kap. 2.4).

2.3 Rumpfniveauanregung in Isolatoren

2.3.1 Interbandübergänge

Eine Vielzahl der optischen Spektren ist mit der Einelektronennäherung zu verstehen (GH68). Die Eigenfunktionen im periodischen Kristallpotential sind Blochfunktionen, die durch einen Bandindex und den Wellenvektor k gekennzeichnet sind. Die Absorption ist dann so zu verstehen, daß ein Elektron aus einem besetzten

Anfangszustand $|i, k\rangle$ mit der Energie E_i in einen unbesetzten Endzustand $|f, k'\rangle$ mit der Energie E_f übergeht. Da k und k' im reduzierten Bandschema Wellenvektoren aus der 1. Brillouinzone (BZ) sind und die Wellenvektoren des Lichtes demgegenüber vernachlässigbar klein sind, vereinfacht man zu $k \approx k'$. Der Zusammenhang mit dem Imaginärteil ϵ_2 der DK ist dann gegeben:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \int_{BZ} \frac{d^3k}{4\pi} |M_{if}(k)|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.6)$$

Dabei ist M_{if} das Matrixelement, das die Übergangswahrscheinlichkeit angibt; e ist die Ladung und m die Masse eines Elektrons, $\hbar\omega$ ist die Energie des einfallenden Photons. Die δ -Funktion in Gl. (2.6) beschränkt die Beiträge auf eine Energiefläche S , die durch $E_f - E_i = \hbar\omega$ bestimmt ist. Damit wird aus (2.6):

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar^2}{m \omega^2} \sum_{i,f} \int_S \frac{d^2S}{4\pi^3} \frac{|M_{if}(k)|^2}{|v_k(E_f - E_i)|_{E_f - E_i = \hbar\omega}} \quad (2.7)$$

Mit der vereinfachten Annahme, daß das Matrixelement k -unabhängig ist, erhält man:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\text{const.}}{\omega^2} |M_{if}|^2 \cdot N_{if} \quad (2.8)$$

Dabei ist N_{if} die kombinierte Zustandsdichte,

$$N_{if} = \sum_{i,f} \int_S \frac{d^3S}{|v_k(E_f - E_i)|_{E_f - E_i = \hbar\omega}} \quad (2.9)$$

die im wesentlichen den Verlauf von ϵ_2 bestimmen sollte. Bei Anregungen aus Rumpfniveaus, deren Energie schwach oder überhaupt nicht k -abhängig ist, geht N_{if} in die Zustandsdichte des Leitungsbandes über.

Mit den Gleichungen (2.8) und (2.9) läßt sich die Energieverteilung der Photoelektronen im Festkörper (Ge70) berechnen. Beim Photoemissionsexperiment wird eine zweite Energiefläche $E_f(k) = E$ durch die Festlegung bestimmter Anregungszustände E definiert. Es gilt dann näherungsweise für die Zahl der angeregten Photoelektronen im Intervall E und $E+dE$ ohne Berücksichtigung von Streuprozessen

$$N(E) = \frac{\text{const.}}{\omega^2} \sum_{i,f} \int_{\mathcal{L}} d\mathcal{L} \frac{|M_{if}|^2}{|V_{k_f} \cdot \sqrt{E_i} \cdot V_{k_i}|} \quad (2.10)$$

Dabei wird über die Schnittlinie der beiden oben definierten Energieflächen integriert.

Nach Ge70 und Ea72 läßt sich (2.10) unter der Annahme,

- a) flacher Bänder oder Bänder mit hohem Entartungsgrad
- b) starker inelastischer Streuung
- c) und begrenztem experimentellen Auflösungsvermögen stark vereinfachen:

$$N(E) \sim M_{if}^2 N_i(E_i) \cdot N_f(E_f) \cdot P(E_f) \quad (2.11)$$

Mit der gemittelten Austrittsfunktion $P(E)$ ist $N(E)$ die Energieverteilung im Vakuum.

Bei der Spektroskopie der Na^+ -2p-Linienbreite und des VB wurden die Elektronen in so hohe Leitungsbänder angeregt, daß die Veränderung der Zustandsdichte $N_f(E_f)$ proportional $\sqrt{N_f}$ ist und kaum noch eine Rolle spielt (s.a. Gu74).

2.3.2 Konfigurationskoordinatenmodell

In Photoemissionsmessungen mit Röntgenstrahlung (CEMAUK74) wurde gezeigt, daß die Linienbreite von Rumpfniveaus in polaren Isolatoren und Halbleitern nicht allein auf Lebensdauer- und Aufladungseffekte zurückzuführen ist. Während z.B. die 2p-Niveaus in Na und Al sehr schmal sind, verbreitern sie sich in polaren Verbindungen auf ca. 1 eV. Citrin et al. (CEH74) und Matthew, Devey (MD74) nehmen an, daß die Endzustände stark an die Gitterschwingungen gekoppelt sind. Die Methode, die Linienbreite zu berechnen, lehnt sich an das Konfigurationskoordinatenmodell für optische Absorption von Kristalleffekten an (Mar59).

Man kann die Konfiguration der Umgebung eines Ions in einem polaren Festkörper durch eine Konfigurationskoordinate q darstellen, z.B. durch den Abstand der nächsten Nachbarn. Die Abhängigkeit der Energie des Anfangs- und des Endzustands kann dann durch ein Konfigurationskoordinatendiagramm dargestellt werden (s. Abb. 2.1). Im angeregten Zustand unterscheiden sich die Kraftkonstanten von

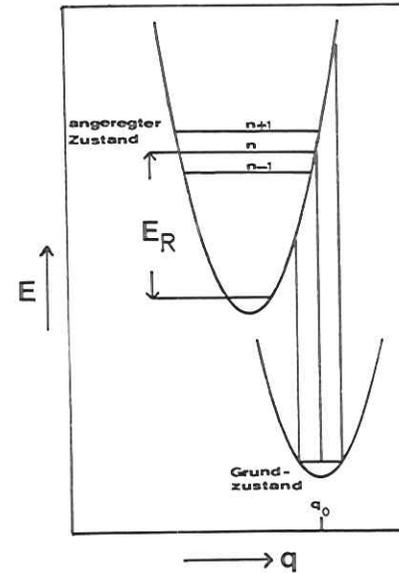


Abb. 2.1

Konfigurationskoordinatendiagramm, das zwei Energieniveaus von Na^+ in NaCl als Funktion einer Koordinate q , z.B. der symmetrischen Verschiebung der benachbarten Cl^- - Ionen zeigt. Die senkrechten Linien deuten Übergänge bei $T=0$ K an. E_R ist die Relaxationsenergie, n ist die Zahl der im Mittel angeregten Phononen.

denen des ungestörten Zustandes. Daraus resultiert eine Verschiebung der Potentialkurve. Da der Anregungsprozeß kurz ist, verglichen mit den Schwingungszeiten des Gitters, können nur senkrechte Übergänge stattfinden (Franck-Condon-Prinzip). Das lokalisierte Loch bewirkt Kräfte auf die Nachbarionen; daher existiert hauptsächlich eine Kopplung an optischen Phononen.

Der Absorptionskoeffizient ist proportional zum Matrixelement (s. Gl. (2.4) und (2.6)), das aus den Gesamwellenfunktionen für den Anfangs- und Endzustand sowie den Impulsoperator gebildet wird. In der Born-Oppenheimer-Näherung entkoppelt man die Elektronenwellenfunktion und Phononenwellenfunktion, so daß die Gesamwellenfunktion ein Produkt aus beiden ist (Mar59). In Gl. (2.6) erhält man dann ein Produkt aus einem rein elektronischen Matrixelement multipliziert mit einem Matrixelement, das das Überlappen der Phononenwellenfunktion berücksichtigt. Die gemessene Linienbreite ist daher eine Einhüllende vieler verschiedener angeregter Zustände. Die verbreiterte Linie folgt einer Gauß-Verteilung, wenn die mittlere Zahl der erzeugten Phononen $n = \frac{E_R}{\hbar\omega_{LO}}$ hinreichend groß ist (Mar59).

Zur Berechnung der phononenverbreiterten Linie geht man vom Einstein-Modell für Gitterschwingungen und der harmonischen Näherung aus. Dann gilt für die Linienbreite (Mar59, CEH74) in Abhängigkeit von der Temperatur T:

$$\overline{\Delta E^2} = 2,35^2 \hbar\omega_{LO} E_R \coth\left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{2kT}\right) \quad (2.12)$$

k ist die Boltzmann-Konstante, $\hbar\omega_{LO}$ ist die Energie der longitudinal optischen Phononen und E_R die Relaxationsenergie des Gitters (Abb. 2.1). ΔE ist die volle Halbwertsbreite bei halbem Maximum.

E_R berechnet sich aus dem Elektron-Phonon-Hamiltonoperator (Ki63, CEH74):

$$E_R = e^2 \left(\frac{6}{\pi V}\right)^{1/3} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0}\right) \quad (2.13)$$

V ist das Volumen der primitiven Gitterzelle, e die Ladung eines Elektrons. ϵ_∞ ist die dynamische, ϵ_0 ist die statische Dielektrizitätskonstante.

Citrin et al. (CEH74) haben eine qualitative Übereinstimmung mit dem Modell für die Anregung des K^+2p -Niveaus verschiedener Kaliumhalogenide gefunden. Die Abweichung zwischen Theorie und Experiment betrug jedoch bis zu 30 % für die Linienbreite. Für die Linienform zeigte sich gute Übereinstimmung.

Eine gründlichere Behandlung der Theorie müßte auf 3N Normalkoordinaten Q_j ausgedehnt werden. Eine quantenstatistische Mittelung ergibt dann (MD74):

$$\overline{\Delta E^2} = \sum_{j=1}^{3N} \frac{\hbar\alpha_j}{2\omega_j} \coth\left(\frac{\hbar\omega_j}{2kT}\right) + \text{Höhere Ordnungen} \quad (2.14)$$

(ω_j ist Frequenz der j-ten Mode Q_j und α_j die Änderung der generalisierten Kraft auf die j-te Mode).

Matthew und Hart-Davis (MHD68) konnten für ein lineares Gitter zeigen, daß $\overline{\Delta E^2}$ mit Gl. (2.14) 20 % größer wird als in der Einstein-Näherung. Daher kann das Konfigurationskoordinatenmodell mit den Gleichungen (2.13) und (2.12) nur dem qualitativen Verständnis dienen (s.a. Kap. 4).

Citrin et al. (CEH74) haben das Konfigurationskoordinatenmodell nur für den Fall der Photoionisation betrachtet. Aber auch die Breite von Exzitonen läßt sich damit erklären. Aufgrund der Lokalisierung des angeregten Elektrons in der Nähe des positiven Lochs, wird sich jedoch die Relaxationsenergie E_R verkleinern. E_R wird stark vom Exzitonradius abhängen. Toyozawa (T74) gibt für die Linienform des Exzitons eine Gauß-Verteilung an, deren Breite derjenigen aus Gl. (2.12) für den Grenzfall $kT \gg \hbar\omega_{LO}$ entspricht (s.a. Kap. 2.3.4).

2.3.3 Exzitonen unterhalb des LB-Bodens:

Bei Experimenten an Halbleitern und Isolatoren zeigte es sich, daß mit dem Bändermodell die Strukturen vor dem Einsatz der Interbandübergänge nicht erklärt werden können. Dabei handelt es sich um Exzitonen. Das sind Anregungszustände, bei denen sich aufgrund der kaum abgeschirmten Coulombwechselwirkung ein gebundenes Elektron-Lochpaar bildet. Man unterscheidet den Fall der schwachen Coulomb-Wechselwirkung (WW), dem Wannier-Exziton, und der starken Coulomb-Wechselwirkung, dem sogenannten Frenkel-Exziton (Kn63). Ausgegangen wird jeweils von der Effektivmassennäherung. Dabei wird angenommen, daß das angeregte Elektron ein $E(k)$ -Abhängigkeit zeigt wie das freie Elektron. Eine weitere Voraussetzung für die Bildung eines Exzitons ist, daß Elektron und Loch die gleiche Geschwindigkeit haben, d.h. Exzitonen koppeln an die kritischen Punkte der Brillouin-Zone (BZ).

Die Existenz von Exzitonen ist gesichert. Gudat et al. (GKP74) haben gezeigt, daß die prominente Struktur im Li^+1s -Absorptionsspektrum auf die Anregung eines Exzitons zurückzuführen ist. Pantelides et al. (P75, PB74) geben weitere Hinweise,

daß die ersten scharfen Strukturen in den Rumpfanregungsspektren von Alkali-halogeniden Exzitonen sind.

Blechschild et al. (B71, BSS70) konnten Rumpfexzitonen bei Anregung des $K-3p$ Niveaus der Kaliumhalogenide nachweisen.

Haensel et al. (HKPSSK69) haben an NaCl Photoausbeutemessungen mit Retardierungspotentialen zwischen 0 und -11 V vorgenommen (s. Abb. 2.3). Als Ursache für den Anstieg zum Max. G wurden direkte Interbandübergänge angenommen und aus dem Verschieben dieses Anstiegs bei $U_{Ret} = -11$ V wurde geschlossen, daß der Auger-Zerfall vernachlässigbar ist. Die hier vorliegende Arbeit wird zeigen, daß dieser Schluß nicht richtig war; und da in den Spektren (Abb. 2.3) nicht zwischen Elektronen unterschieden werden konnte, die durch Auger-Zerfall oder direkte Rekombination entstehen, (s. Kap. 2.4) ist auch der Schluß nicht zulässig, daß die Strukturen am Einsatz des Absorptionsspektrums durch Exzitonen verursacht werden.

Bei sehr starker Lokalisierung des Exzitons, d.h. wenn sich die Wellenfunktionen von Elektronen und Loch überlappen, darf die Austauschwechselwirkung nicht vernachlässigt werden (OT67). Einen wichtigen Hinweis darauf findet man in der geänderten relativen Oszillatorstärke des ersten Exzitonendoublets im NaCl, die vom Verhältnis 2:1 abweicht, das man aufgrund der Multiplizität der $j = 3/2$ - und $j = 1/2$ - Zustände erwartet. Auch die veränderte Aufspaltung des Doublets gegenüber dem freien Na^+ -Ion (Mo49) deutet darauf hin.

2.3.4 Exzitonen oberhalb des Leitungsbandbodens

Nach der Effektivmasstheorie müßten auch Exzitonen an kritischen Punkten der BZ oberhalb des LB-Bodens ankoppeln können. J.C. Phillips (Ph64) hat die Existenz solcher Exzitonen gefordert und im Fall vieler kubisch-flächenzentrierter Alkali-Halogenide Absorptionsmaxima als Exzitonen am X- oder L-Punkt der BZ identifiziert. Blechschild et al. (BSS70) haben die Existenz eines Exzitons über dem Leitungsbandboden für Kaliumhalogenide nachgewiesen. Auch in der Arbeit von Haensel et al. (HKPSSK) findet man Hinweise auf die Existenz sogenannter metastabiler Exzitonen im Leitungsband.

Für metastabile Exzitonen gibt es neben den in Kap. 2.4 genannten Zerfallsmechanismen noch die Möglichkeit der Autoionisation, d.h. des phononenassistierten Übergangs des Elektrons in Leitungsbandzustände. Mit Hilfe des Konfi-

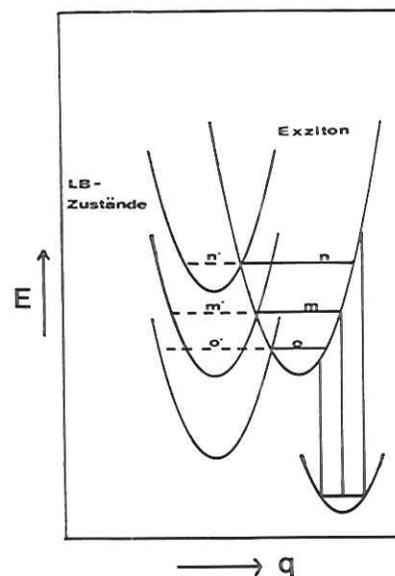


Abb. 2.2

Schematische Darstellung der Autoionisation metastabiler Exzitonen in Leitungsband-Zustände. Beim Übergang werden $|n-n'|$, $|m-m'|$ oder $|o-o'|$ Phononen vernichtet oder erzeugt. (vgl. Abb. 2.1)

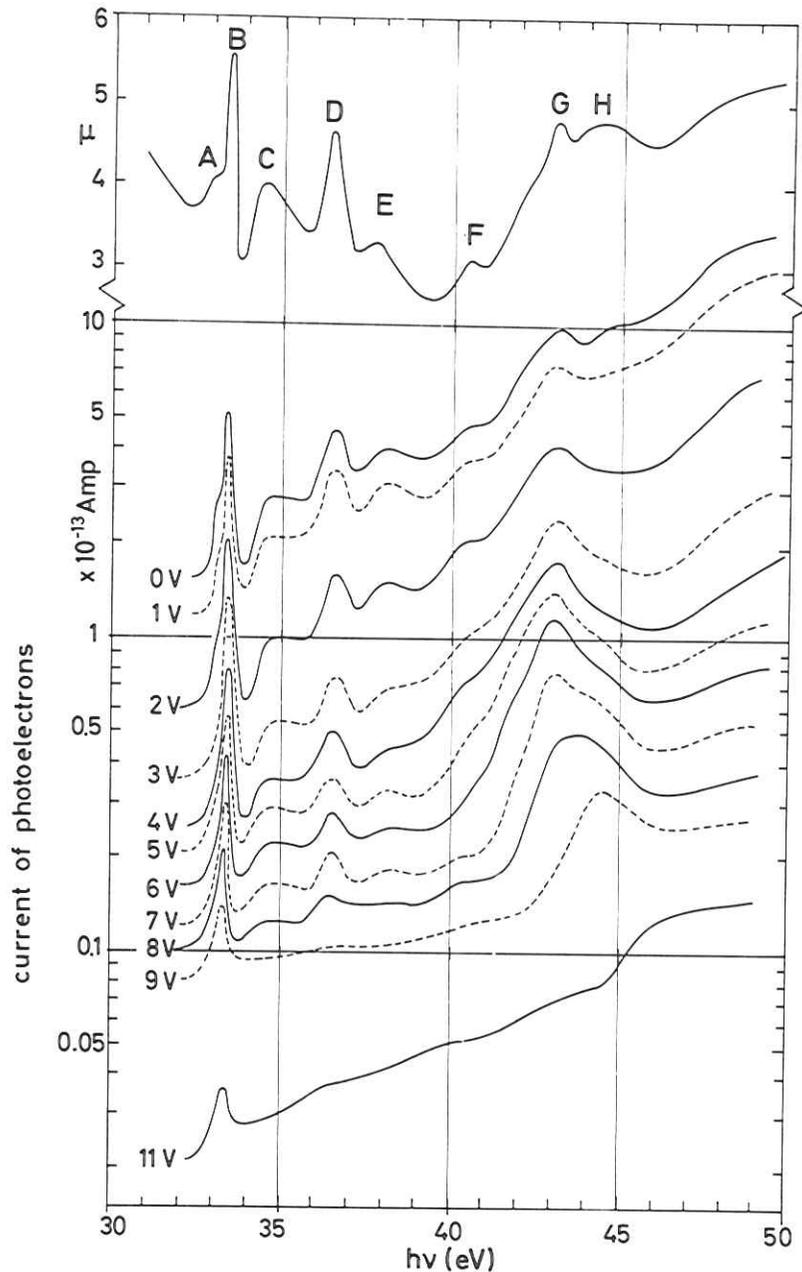


Abb. 2.3 Photostromkurven von Ausbeute-Messungen an NaCl mit variabler Retardierungsspannung zwischen Probe und Detektor. Zum Vergleich ist oben ein Absorptionsspektrum dargestellt. (entnommen aus HKPSSK 69)

gurationskoordinatenmodells (s. Kap. 2.3.2) lassen sich die Übergänge durch Erzeugung oder Vernichtung von Phononen erklären (s. Bild 2.2). D.h. die angeregten Elektronen können sowohl in tiefere als auch in energetisch tiefere LB-Zustände übergehen.

Falls die Exzitonen an kritische Punkte koppeln, sorgen die Phononen für die k-Erhaltung.

2.4 Elektronen aus Rekombinationsprozessen

2.4.1 Auger-Zerfall

Da bei Rumpfanregungen stark lokalisierte Löcher gebildet werden, können Elektronen aus dem Valenzband in dieses Loch übergehen und die frei werdende Energie strahlungslos auf ein anderes Valenzband (VB)-Elektron abgeben. (Natürlich existieren auch Übergänge nur zwischen Rumpfniveaus). Die Auger-Übergänge werden mit $R V_1 V_2$ abgekürzt. Dabei ist R eine Variable für das Rumpfniveau und V für das VB. Ist der Abstand Rumpfniveau - VB größer als der Abstand VB - Vakuum-Niveau, tragen die Auger-Elektronen zur Photoemission bei mit der Energie:

$$E_{AUG} = E(R) - E(V_1) - E(V_2) \quad (2.15)$$

Es wäre also im einfachsten Fall für die Energieverteilung der Auger-Elektronen eine Selbstfaltung des Valenzbandes zu erwarten. Das kann experimentell nicht bestätigt werden (Gu74, Ga74, Po73). Gadzuk (Ga74) hat darauf hingewiesen, daß die Matrixelemente nicht vernachlässigt werden dürfen und daß statt der Volumenzustandsdichte eine lokale Zustandsdichte berücksichtigt werden muß, die sich besonders an der Oberfläche auswirkt.

2.4.2 Auger-Zerfall von Exzitonen

Bei einem Zerfall von Exzitonen unterhalb des Leitungsbandbodens nach dem Schema $R V_1 V_2$ entsteht die Frage nach dem Zustand des "exzitonic" angeregten Elektrons. Es würde einen verbotenen Zustand innerhalb der Energielücke einnehmen. Da der Auger-Zerfall ein lokaler Effekt ist, liegt die Annahme nahe, daß das angeregte Elektron aus dem Zerfall einen Energiebetrag übernimmt, um ins Leitungsband zu gelangen. Damit wäre die Energie der Auger-Elektronen nicht nach Gl. (2.15) bestimmt. Bisher gibt es keine umfassend theoretischen Konzepte für den Auger-Zerfall von Exzitonen. Auch diese Arbeit kann nicht ganz klären, welchem Mechanismus der Zerfall im Detail unterliegt, weil der Einsatz des Auger-Elektronenspektrums von gestreuten Elektronen überlagert ist (s. Kap. 5.5).

2.4.3 Direkte Rekombination

Für Rumpfelektronen besteht die Möglichkeit, daß das angeregte Elektron mit seinem Loch rekombiniert und die frei werdende Energie an ein Valenzband (VB)-Elektron abgibt (B71). Energetisch sind diese Elektronen nicht von direkt angeregten VB-Elektronen zu unterscheiden.

Die direkte Rekombination ist bei lokalisierten Anregungen sehr wahrscheinlich, weil die Wellenfunktion von Elektron und Loch stark überlappen. Bei der nachfolgenden Anregung eines VB-Elektrons kann sich die Energieverteilung der direkt emittierten VB-Elektronen verändern, weil bei der direkten Rekombination die Anregungswahrscheinlichkeit (Matrixelement) für die VB-Elektronen anders sein kann als bei der direkten Anregung durch ein Photon.

2.5 Elektronen aus Streuprozessen

2.5.1 Elektron-Elektron (el-el)-Streuung

Aufgrund der Energielücke in Isolatoren ist el-el Streuung erst möglich, wenn die kinetische Energie ausreicht, um das erste VB-Exziton anzuregen. Dann ist die Elektron-Elektron-Streuung der dominierende Energieverlustmechanismus. Die Streuweglänge entspricht dann in etwa der Austrittstiefe der Elektronen. Abb. 2.4 zeigt die Abhängigkeit der Austrittstiefe in Abhängigkeit von der kinetischen Energie, die sog. "universelle Austrittstiefenkurve". Diese Kurve setzt sich aus einzelnen Meßwerten für viele Materialien zusammen (s. Gu74). Sie ist nicht völlig materialunabhängig, gibt aber im allgemeinen einen guten Anhalt.

Für Elektronen mit $E < E_{VN} + E_{EXZ}$ ist in Isolatoren die Austrittstiefe sehr groß (ca. 200 Å) (s. DM65), während für schnellere Elektronen die Austrittstiefe sehr schnell die Größenordnung einer Gitterkonstanten annimmt. Baer und Lapeyre (BL73) geben für KJ bei $\hbar\omega \sim 15$ eV eine Austrittstiefe von ca. 15 Å an.

2.5.2 Elektron-Phonon-Streuung (el-ph)

Die el-ph-Streuung ist ein quasielastischer Prozeß, weil der Energieübertrag klein ist verglichen mit der kinetischen Energie der Elektronen ($\Delta E \sim 50$ meV). Neben der simultanen Emission von Phononen während des Photoemissionsprozesses existiert die Möglichkeit der Phononenerzeugung und Vernichtung auf dem Weg zur Oberfläche.

Llacer und Garwin (LG69) haben die Streuwahrscheinlichkeit $W^+(E)$ für die Erzeugung von Phononen und $W^-(E)$ für die Vernichtung von Phononen in Alkali-Halogeniden im Bereich $0,25 \text{ eV} \leq E \leq 7,5 \text{ eV}$ berechnet. Sie erhalten in erster Näherung für die Streuweglänge eine lineare Funktion in Abhängigkeit von der Energie E:

$$\lambda(E) = A \cdot E + B \tag{2.16}$$

Dabei nimmt A mit der Ordnungszahl des Halogenids zu. Für NaCl beträgt $A = 9,7 \text{ \AA/eV}$.

2.5.3 Sonstige Streumechanismen

Prinzipiell möglich sind auch in Isolatoren die Anregung von Volumen- und Oberflächenplasmonen, d.h. kollektiver Schwingungen der VB-Elektronen. Creuzburg (C66) sieht Hinweise in seinen Energieverlustspektren für die Anregung von Volumenplasmonen.

Eine andere Art der Streuung ist die Anregung von Oberflächenphononen. Mahan (Ma73) gibt an, daß für tief im Volumen angeregte Elektronen die Wahrscheinlichkeit, Oberflächenphononen anzuregen, sehr gering ist. Für an der Oberfläche angeregte Elektronen muß der in Kap. 2.3.2 beschriebene Prozeß auch auf Oberflächenphononen ausgedehnt werden.

Nicht vernachlässigbar ist die Streuung an Kristalldefekten, die insbesondere in Aufdampfschichten eine Rolle spielen werden.

2.6 Austritt der Elektronen

Wenn ein angeregtes Elektron die Kristalloberfläche erreicht, benötigt seine Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche einen Betrag, der größer als ein kritischer Wert p_{kr} ist, damit das Elektron ins Vakuum austreten kann. Elektronen mit einer festen Energie E können also nur dann ins Vakuum austreten, wenn ihr Impuls sich innerhalb eines Kegels um die Oberflächennormale befindet, der von einem kritischen Winkel δ_{kr} begrenzt wird (s. Abb. 2.5). Es gilt:

$$\cos \delta_{kr} = \sqrt{\frac{E_{min}}{E}} \tag{2.17}$$

mit $E_{min} = \frac{p_{kr}^2}{2m_e}$ (2.18)

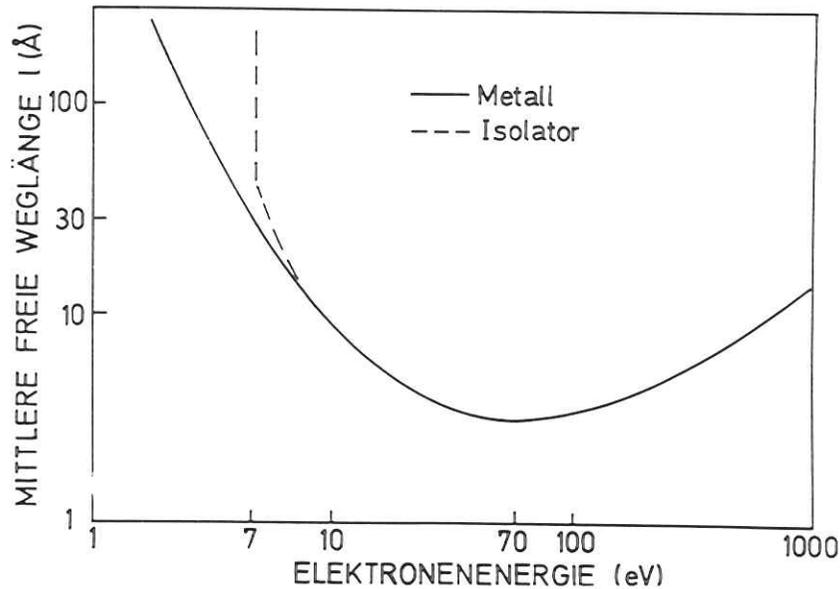


Abb. 2.4 Sogenannte "universelle" Kurve für die Austrittstiefe von Elektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie. Die Kurve gilt in guter Näherung für bisher untersuchte Substanzen.

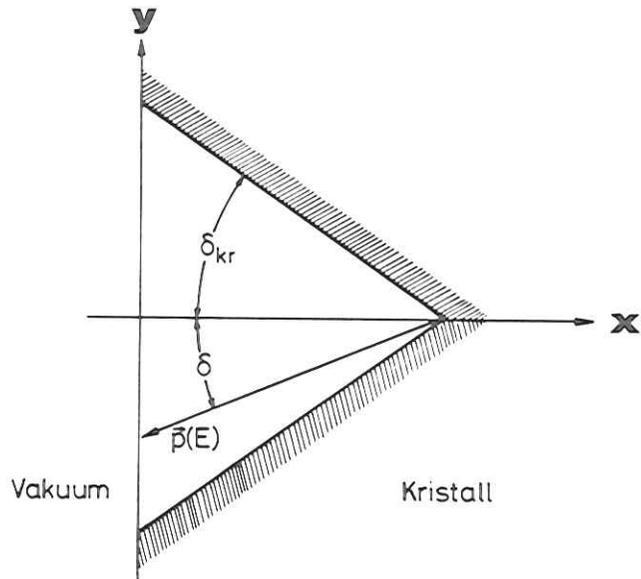


Abb. 2.5 Schematische Darstellung des Austritts eines in der Tiefe x angeregten Elektrons. δ_{kr} bezeichnet den maximalen Austrittswinkel.

Für Isolatoren ist E_{min} = Elektronenaffinität und E wird vom Boden des Leitungsbandes gerechnet.

Bei isotroper Winkelverteilung gilt für die Austrittswahrscheinlichkeit

$$P_o(E) = 1 - \sqrt{\frac{E_{min}}{E}} \quad (2.19)$$

Für ein Elektron, das am Ort x erzeugt wird, erhält man die Austrittsfunktion $P_A(x,E)$ unter der Annahme nur elastischer, isotroper Streuungen (LG69):

$$P_A(x,E) = P_o(E) \exp\left(-\frac{x}{L(E) \cos\delta}\right) \quad (2.20)$$

mit P_o aus 2.19 und $L(E)$ ist die energieabhängige Streuweglänge (s.a. Kap. 2.5)

2.7 Ähnlichkeit von photoelektrischen Ausbeutespektren und Absorptionskoeffizient

Bei der primären Photoabsorption werden entweder VB-Elektronen in sehr hohe Leitungsbandzustände oder Rumpfelektronen in niedrigere Leitungsbandzustände angeregt. Da im letzteren Fall stark lokalisierte Löcher entstehen (wie in der Na^+2p -Anregung), entstehen hochangeregte Elektronen aus Rekombinationsprozessen (s.a. Kap. 2.4). Diese Elektronen erleiden Energieverluste (s.a. Kap. 2.5). Mit der Bildung hochangeregter Elektronen findet durch die Folgeprozesse eine Elektronenmultiplikation statt. Für das Verhältnis von gestreuten zu ungestreuten Elektronen findet man aus Energieverlustkurven einen Wert ≤ 0.01 (s. Gu74 bzw. Abb. 5.1), wenn die Photonenenergie hinreichend hoch genug ist. Die Gesamtausbeute ergibt sich zu (GK72):

$$Y = Y_p + Y_R + Y_S \quad (2.21)$$

Dabei ist Y_p der Anteil der primären Photoelektronen Y_R der Anteil der Elektronen aus Rekombinationsprozessen und Y_S der Anteil der gestreuten Elektronen. Da Y_R und Y_S proportional zur Anzahl der primär erzeugten Photoelektronen ist, erhält man für die Ausbeute

$$Y = Y_p \cdot M \quad (2.22)$$

Dabei ist M ein mittlerer Multiplikationsfaktor, der ungefähr proportional zur Photonenenergie ist.

Da in der photoelektrischen Ausbeute das Verhältnis von gestreuten zu ungestreuten Elektronen sehr groß ist, kann man von einer mittleren Austrittstiefe L und einer

mittleren Austrittsfunktion P für diese Elektronen ausgehen. Mit Hilfe von Gl. (2.20) erhält man dann durch Integration von Gl. (2.5) unter der Annahme, daß die Schichtdicke d groß gegen die Eindringtiefe des Lichtes ist, und mit Gl. (2.22):

$$Y = (1-R(\theta)) \frac{\mu_e(\hbar\omega)}{\mu_e(\hbar\omega) + \frac{1}{L}} M \cdot P \quad (2.23)$$

Für den Fall, daß $\mu_e L \ll 1$ ist, folgt

$$Y \sim \mu_e(\hbar\omega) \quad (2.24)$$

Da der größte Teil der Ausbeute aus langsamen, gestreuten Elektronen besteht, für die in Isolatoren aufgrund der Energielücke sehr große Austrittstiefen L existieren, wird man eine hohe Ausbeute erwarten, aber auch eine Stauchung der Strukturen des Absorptionskoeffizienten.

Cudat et al. (GK72, GKP74) sowie Haensel et al. (HKPSSK69) und Blechschmidt (E71) konnten für verschiedene Materialien, insbesondere auch Isolatoren, die einfache Theorie für Ausbeutespektren bestätigen.

3. Experimenteller Aufbau

3.1 Lichtquelle und Monochromator

Als Lichtquelle für die Experimente diente die kontinuierliche Synchrotronstrahlung am Deutschen Elektronen-Synchrotron (HK67). Das Spektrum wurde im Bereich von 20 - 290 eV von einem bei streifendem Lichteinfall arbeitenden Plangittermonochromator (DK72) monochromatisiert. Die Energieauflösung $E/\Delta E$ betrug etwa 400. Der Polarisationsgrad des monochromatischen Lichts betrug etwa 95 %, wobei der elektrische Vektor in der horizontalen Ebene lag.

3.2 Vakuumsystem

Alle Photoemissionsexperimente sind wegen der geringen Austrittstiefe oberflächenempfindlich (s. Anhang). Abbildung 3.1 zeigt, in welcher Zeit sich eine Monolage adsorbierter Gase bildet. Daher wurden die Experimente in einem Ultrahochvakuumsystem (VT 102 der Firma Varian) durchgeführt, in dem Drücke bis 10^{-10} Torr erreicht werden können. Eine schematische Anordnung von Monochromator und Experimentierkammer zeigt Abb. 3.2.

3.3 Energieverteilungsmessungen

3.3.1 Energieanalysator

Zur Bestimmung der kinetischen Energie der Elektronen wurde als Energieanalysator ein hemisphärischer elektrostatischer Analysator benutzt (Pu38, Gu74, Pe76). In Abb. 3.3 ist dargestellt, wie Probe und Analysator relativ zueinander angeordnet sind. Die Probe wird dabei möglichst nahe an den Austrittsspalt des Monochromators gebracht, um die beleuchtete Probenfläche möglichst klein zu halten, denn davon hängt die erreichbare Auflösung ab. Der Einfallswinkel betrug etwa 45° , wiewohl bei einigen Messungen davon ab.

Die von der Probe emittierten Elektronen gelangen durch den Eintrittsspalt und die Aperturblende in das radialsymmetrische elektrische Feld des Analysators. Die Elektronen, deren kinetische Energie gleich der Transmissionsenergie E_{TR} ist, werden auf den Austrittsspalt fokussiert. Dahinter passieren sie eine Blende (Repeller), die auf negativem Potential U ($\sim 0,7 E_{TR}$) liegt. Damit werden sekundär erzeugte Elektronen abgelenkt. Wird das negative Potential zu groß, wirkt es als Gegenfeld und läßt nur noch Elektronen passieren, deren kinetische Energie größer als $|U|$ ist. Die fokussierten Elektronen werden hinter der Blende auf die Eintrittsöffnung des Detektors (Channeltron) mit ca. 200 V nachbeschleunigt.

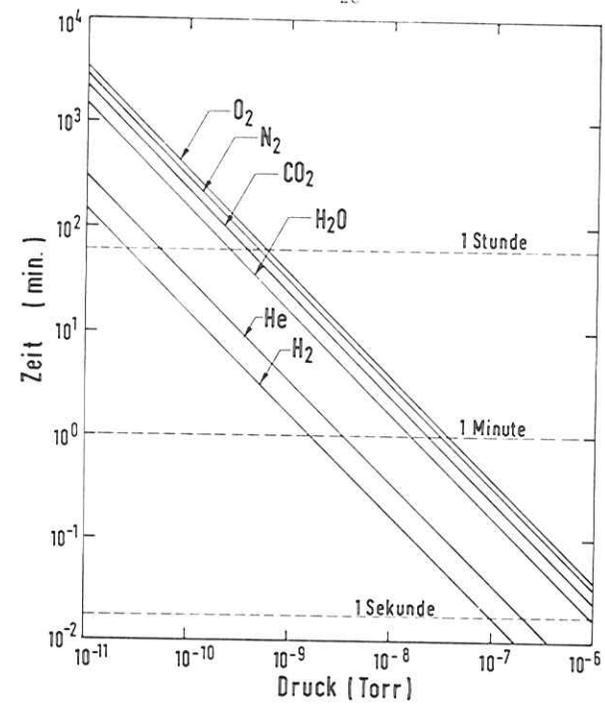


Abb. 3.1 Dauer für die Bildung einer Monolage verschiedener Gase in Abhängigkeit vom Gasdruck. Es wird dabei ein Haftkoeffizient von Eins angenommen. (entnommen Le 65)

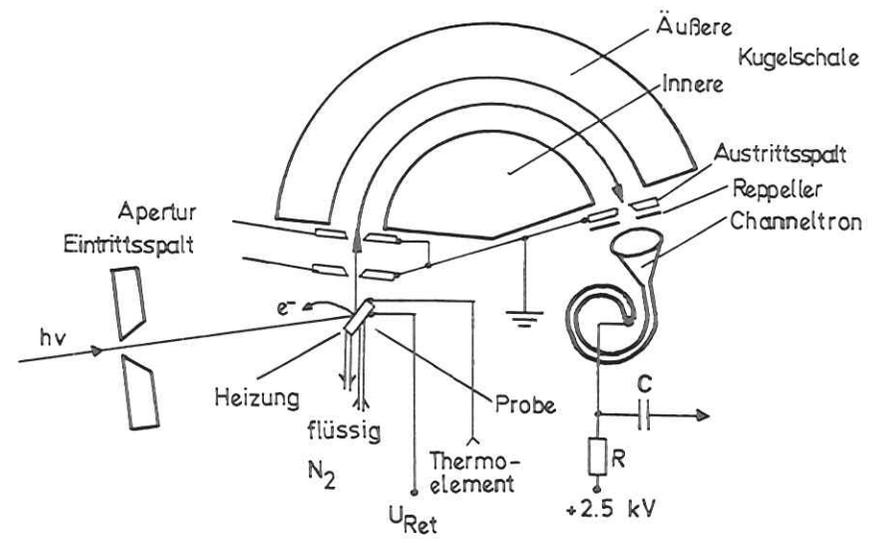


Abb. 3.3 Schematische Darstellung der Anordnung von Probe und Analysator. Heizung bezeichnet das direkt beheizte Tantal-Blech.

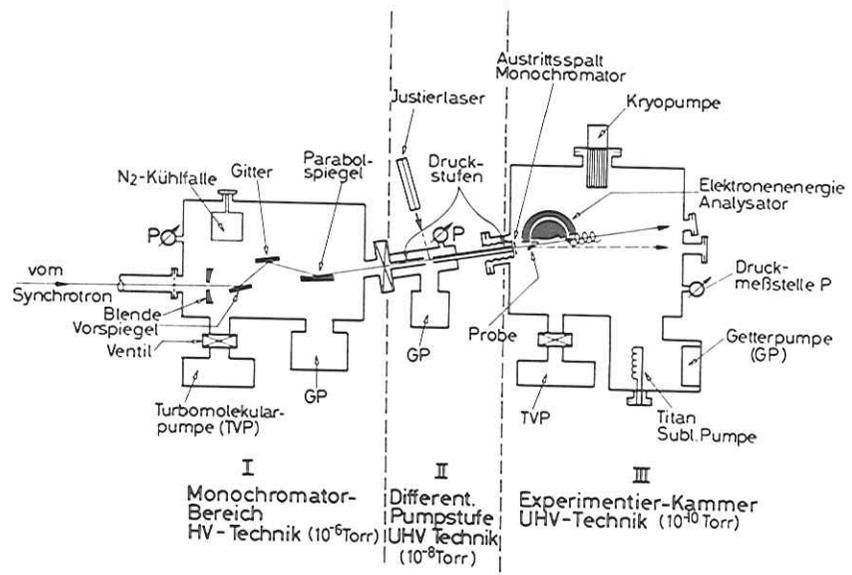


Abb. 3.2 Schematische Darstellung der Anordnung von Monochromator und Experimentierkammer mit Analysator. (entnommen Gu 74)

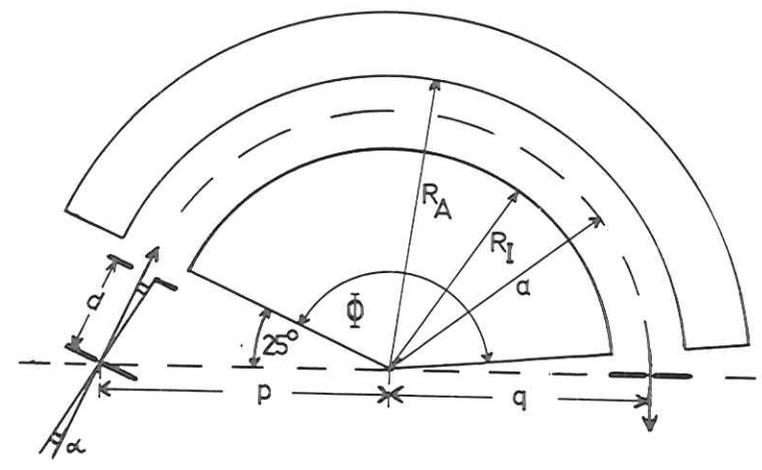


Abb. 3.4 Abmessungen des Analysators.
 a - mittlerer Radius 50 mm, R_I - Radius der inneren Kugelschale 43 mm, R_A - Radius der äußeren Kugelschale 57 mm, p - Abstand Eintrittsspalt-Mittelpunkt 55.5 mm, q - Abstand Mittelpunkt- Austrittsspalt 50 mm, ϕ - Kugelschalensektor 150 Grad, d - Abstand Eintrittsspalt- Aperturblende 19.2 mm, α - maximale Abweichung vom senkrechten Eintritt bei einer Aperturbreite von 2 mm : 3 Grad.

Aus der Potentialdifferenz V_{DIFF} zwischen beiden Kugelschalen ergibt sich die Transmissionsenergie; das ist die kinetische Energie, die ein Elektron haben muß, um mit $\alpha=0$ (s. Abb. 3.4) den Analysator zu durchlaufen.

$$E_{TR} = V_{DIFF} \left(\frac{R_I R_A}{R_A^2 - R_I^2} \right) \quad (3.1)$$

Dabei ist R_A der Radius der äußeren und R_I der Radius der inneren Kugelschale. Mit $R_A = 57$ mm und $R_I = 43$ mm erhält man:

$$E_{TR} = V_{DIFF} / 0,5712 \quad (3.2)$$

Die Fläche mit dem Radius $a = 50$ mm bildete die Äquipotentialfläche Null. Damit ergibt sich für die Potentiale an den Kugelschalen (Pe76):

$$\left| \frac{V_I}{V_A} \right| = 1,3256 \quad (3.3)$$

V_A ist das Potential an der äußeren und V_I das Potential an der inneren Kugelschale. Die energetische Dispersion D_E beträgt (Pu38):

$$D_E = a \left(1 + \frac{q}{p} \right) \quad (3.4)$$

(p ist der Abstand Eintrittsspalt - Mittelpunkt, q der Abstand Mittelpunkt - Austrittsspalt).

Bei idealer Fokussierung ergibt sich mit den Abmessungen des Analysators (Bild 3.4) die Auflösung

$$\frac{E}{\Delta E} = \frac{95}{\text{Spaltbreite } s \text{ (mm)}} \quad (3.5)$$

Die Auflösung wird beeinträchtigt durch Bildfehler, die von dem akzeptierten Winkelbereich abhängen. Mit einer Spaltbreite $s = 0,25$ mm ergab sich eine experimentelle Auflösung von $E/\Delta E \sim 200$. Das wurde aus Photoemissionsexperimenten des Al $L_{2,3}$ -Niveaus (s. Abb. 3.5) und der Breite der thermisch emittierten Elektronen eines W-Drahtes ermittelt (Abb. 3.6 und Tab. 3.1). Der Analysator wurde mit Transmissionsenergien zwischen 25 und 400 eV betrieben. Bei $E_{TR} < 20$ eV wird die Auflösung zusätzlich durch Störfelder beeinträchtigt.

Bei Energieverteilungsmessungen wurde die Transmissionsenergie konstant gehalten und zwischen Probe und Eintrittsspalt eine beschleunigende oder retardierende Spannung U_{Ret} angelegt.

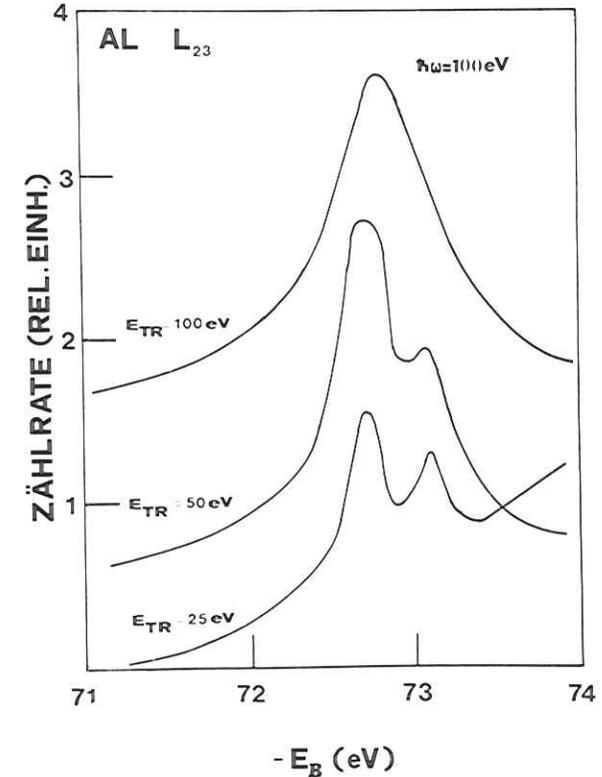


Abb. 3.5 Energieverteilungskurve der primär aus dem Al- $L_{2,3}$ - Niveau angeregten Elektronen bei verschiedenen Transmissionsenergien E_{TR} zur Demonstration der Energieauflösung. Bei $E_{TR} = 25$ eV wird die Breite der Niveaus nur noch von der Auflösung des monochromatisierten Lichtes bestimmt. Die Photonenenergie $h\omega$ beträgt 100 eV. (s.a. Kap. 3.1)

Tabelle 3.1 Auflösung und Intensitätsverhältnisse bei der Glühemission eines W-Drahtes. Die Intensitäten wurden auf die Intensität I_0 bei $E_{TR} = 200$ eV bezogen. Die Spaltbreite s betrug 0,25mm

E_{TR} (eV)	ΔE (eV)	$E/\Delta E$	I/I_0
400	1,4	285	2,4
200	0,9	222	1
100	0,5	200	0,33
50	0,25	200	0,16
25	0,12	200	0,05

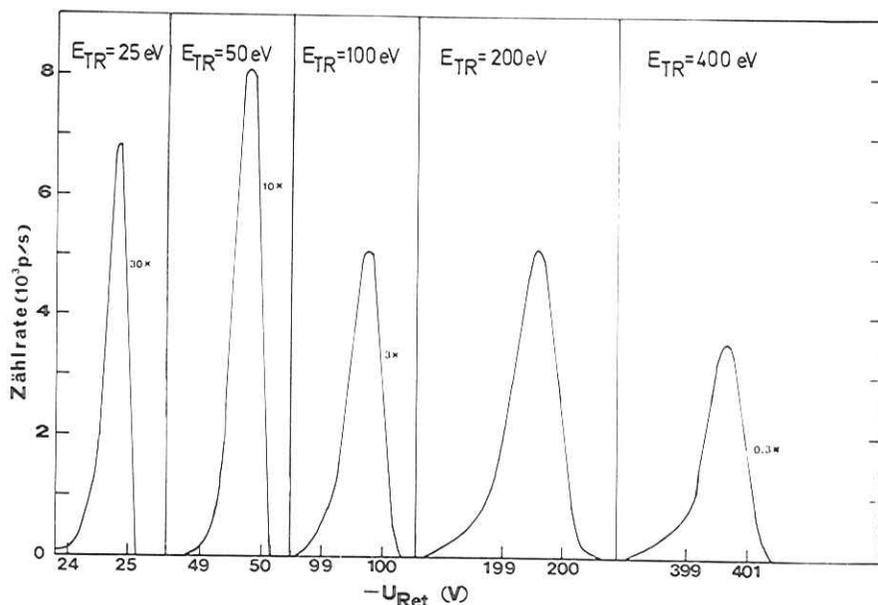


Abb. 3.6 Energieverteilung der durch Glühemission erzeugten Elektronen eines Wolfram - Drahtes ($\phi=0.7$ mm) bei verschiedenen E_{TR} . Der Draht stand bzgl. des Eintrittsspalt senkrecht. U_{Ret} ist die Retardierungsspannung zwischen Probe und Eintrittsspalt des Analysators. Das Bild zeigt die Auflösung und die Intensitätsverhältnisse, die außerdem in Tab. 3.1 zusammengefasst sind.

3.3.2 Bestimmung der Bindungsenergie

In einem Isolator ist die Bestimmung der Bindungsenergie schwierig, weil das Fermi-Niveau irgendwo zwischen den besetzten Valenzbändern und den unbesetzten Leitungsbändern liegt. Die Lage hängt von der Probe (Aufdampfschichten, Einkristall) und von der Photonenintensität ab. Die Lage bezüglich des Leitungsbandbodens ist auch schwer bestimmbar, da im allgemeinen die Elektronenaffinität unbekannt ist. Eine geeignete Möglichkeit, die energetische Lage von Rumpfniveaus zu beschreiben, ist ihr Abstand zur VB-Oberkante. Deren energetische Lage wird durch Extrapolation des Anstiegs der VB-Übergänge ermittelt.

Aus dem Potentialschema, wie in Abb. 3.7 dargestellt, ergibt sich die Bindungsenergie bezüglich der VB-Oberkante:

$$E_B = eU_{Ret} + \Delta + \phi_A + E_{kin}^A - \hbar\omega \quad (3.6)$$

(mit ϕ_A = Austrittsarbeit des Analysators, U_{Ret} das Potential zwischen Probe und Eintrittsspalt. Δ = Abstand VB-Oberkante - Fermi-niveau, E_{kin}^A ist die kinetische Energie bezüglich des Analysators, $\hbar\omega$ ist die Photonenenergie).

Eine andere Möglichkeit wäre, die Lage bezüglich des Vakuum-Niveaus anzugeben. Das Vakuum-Niveau läßt sich aus dem Anstieg der gestreuten langsamen Elektronen in einer Energieverteilungskurve ermitteln, wenn die Breite des Anstiegs der Energieauflösung entspricht. Eine Schwierigkeit besteht darin, daß der Anstieg von der Justierung der Probe bezüglich des Analysators abhängt. Dies wird in der verwendeten Anordnung dadurch verursacht (s. Abb. 3.3), daß die Beschleunigungsstrecke zwischen der beleuchteten Probe und Eintrittsspalt des Analysators als ein Voranalysator wirkt: Davon sind besonders die langsamen Elektronen betroffen. Verschiedene für die langsamsten Elektronen optimale Justierungen zeigen konsistente Ergebnisse für den Einsatz der Null-Volt-Elektronen. Hinzu kommt, daß Leitungsbandzustandsdichte die Form des Anstiegs beeinflusst (BL73).

Der Einfluß von Raumladungen spielte bei Schichtdicken bis 240 \AA bei Raumtemperatur und den Betriebsbedingungen des Synchrotrons während der Messungen keine Rolle. Die Lage des Vakuumniveaus änderte sich nicht bei Reduzierung der Photonenintensität gegen Null. Beim Kühlen der Probe auf "flüssig Stickstoff-Temperatur" zeigte eine 70 \AA dicke Schicht 1 V Aufladung. Bei dieser Temperatur wurde daher mit Schichtdicken $d < 40 \text{ \AA}$ gemessen.

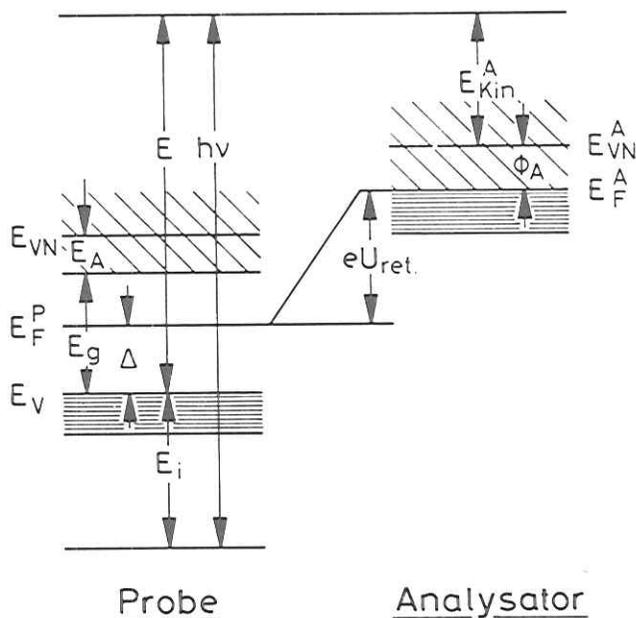


Abb. 3.7 Potentialschema für einen Isolator unter Berücksichtigung der energetischen Lage der Probe zum Analysator.
 $h\nu$ - Photonenenergie, E_{VN} - Vakuum-Niveau, E_A - Elektronenaffinität, ϕ_A - Austrittsarbeit des Analysatormaterials, E_F^P - Fermi-niveau der Probe, E_F^A - Fermi-niv. des Analysatormaterials, Δ - Abstand Valenzband (VB)-Oberkante (E_V) - Fermi-niv., E_{Kin}^A - kinetische Energie im Analysator, E_i - Bindungsenergie bzgl. VB-Oberkante, E_g - Breite der verbotenen Zone, U_{Ret} - Retardierungs- bzw. Beschleunigungsspannung, E - Energie der angeregten Elektronen.

3.3.3 Nachweiselektronik

Ein Channeltron diente zum Nachweis der Elektronen. Das Signal wurde mit einem Kondensator ausgekoppelt und über einen Impedanzwandler und Diskriminator einem Rate-meter zugeführt (s. Abb. 3.8). Der Betrieb des Detektors (Channeltron) war vom Druck in der Probenkammer und von der Dauer des Betriebes abhängig. Bei zu großen Zählraten entstehen im Channeltron so hohe Wandströme, daß die Verstärkung reduziert wird. Daraus resultiert eine Verkleinerung des Stromimpulses pro Elektron. Das Channeltron ist in der Sättigung und die Zähler zeigen nicht die wahre Zählrate an, sondern eine kleinere. Bei Drücken um 10^{-9} Torr und kurzer Betriebsdauer schwankte die Sättigungszählrate zwischen $3 \cdot 10^4$ und 10^4 sec^{-1} . Bei gutem UHV (10^{-10} Torr) und längerer Betriebsdauer (ca. 8 Std.) wurden Sättigungszählraten zwischen 10^3 und $15 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$ erreicht. Diese Werte beziehen sich auf die Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung bei DESY mit einer Pulslänge von 10 msec und einer Wiederholungsfrequenz von 50 Hz.

Um nicht in den Bereich der Sättigung zu gelangen, wurde mit einer Blende die Photonenintensität reduziert. Viele Energieverteilungsmessungen (EDC) sind im Bereich der langsamen, gestreuten Elektronen mit reduzierter Intensität gemessen. Die Zählraten in den Spektren sind in diesem Bereich an die echte Zählrate des übrigen Spektrums angepaßt worden.

Als Referenzsignal diente eine Photodiode vor dem Austrittsspalt des Monochromators. Das vom Gitter des Monochromators direkt reflektierte Licht (Nullte Beugungsordnung) erzeugte einen Photostrom, der mit einem Strom-Integrator in eine der Photonenintensität proportionale Zählrate umgewandelt und einem zweiten "Rate-Meter" zugeführt wurde. Die Ratemeter wandeln die Pulse in Gleichspannungssignale um.

Die vom Channeltron und der Referenzdiode erzeugten Signale werden elektronisch dividiert und dem Y-Eingang eines X-Y-Schreibers zugeleitet. Bei Energieverteilungsmessungen wird an den X-Eingang die Retardierungsspannung zugeleitet; bei fester Einstellung der kinetischen Energie der Elektronen (s. Kap. 3.3.5) liegt am X-Eingang eine Spannung, die von der Photonenenergie abhängt.

3.3.4 Probenhalter und Probenpräparation

Alle Proben wurden *in situ* unter UHV-Bedingungen auf ein Tantalblech aufgedampft. NaCl (99,99 % Reinheit) wurde aus einem Körbchen verdampft, das aus 0,5 mm dickem Wolfram-Draht hergestellt war.

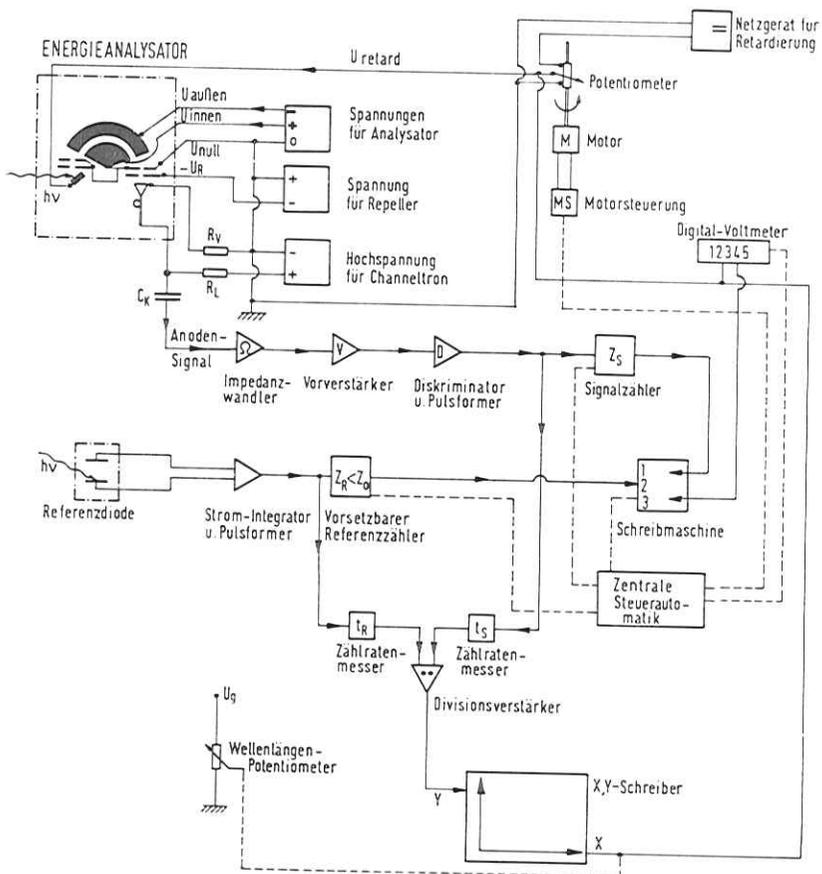


Abb. 3.8 Schematische Darstellung der Nachweiselektronik (entn. Gu 74)

Vor jeder Herstellung einer neuen NaCl-Schicht wurde vorher Aluminium aufgedampft, weil es wegen seiner geringen photoelektrischen Ausbeute (Gu74) sich gut als Unterlage eignet. Aluminium (99,99 % Reinheit) lag als 1 mm starker Draht vor und wurde von einem speziell geformten Wolfram-Draht (1 mm Durchmesser) verdampft.

Beide Substanzen wurden vorher unter Hochvakuumbedingungen in die Verdampferquellen eingeschmolzen.

Die Schichtdicken wurden mit Hilfe eines Schwingquarzes kontrolliert, bei dem die der Massenbelegung proportionale Frequenzänderung gemessen wurde. Die Eichparameter des Schwingquarzes wurden mehrmals durch Messung der Schichtdicken mit einem Interferenzmikroskop überprüft. Dennoch läßt sich ein Fehler von 50 % nicht ausschließen, weil wegen der Hitzeentwicklung beim Aufdampfen die Resonanzfrequenz wegdriftete.

Der eigentliche Probenhalter, ein Ta-Blech, war auf einem Schwenkarm montiert, um die Probe nach dem Aufdampfvorgang vor den Eintrittsspalt des Analysators zu bringen. Mittels eines ferngesteuerten Manipulators wurde die Probe in eine optimale Stellung vor den Eintrittsspalt während der Messung justiert. Das Ta-Blech diente gleichzeitig als Widerstandsheizung, so daß die Proben bis ca. 1000° C geheizt werden konnten. Der Probenhalter befand sich in thermischem Kontakt mit einem V2A-Rohr (2 mm Durchmesser, 0,2 mm Wandstärke), durch das während des Experiments flüssiger Stickstoff geleitet werden konnte. Es konnten dabei Temperaturen von ca. 90 K gemessen werden. Wahrscheinlich war die Temperatur niedriger.

3.3.5 Spektroskopische Methoden

Mit den bisher in Kap. 3 beschriebenen Instrumenten stand eine Apparatur zur Verfügung, mit der man Energieverteilungsmessungen (EDC) und Anregungsspektren bei konstanter kinetischer Energie der Elektronen (Constant Final State Spectra, CFS) aufgenommen werden konnten. Ferner konnte die Schichtdicke der Probe beliebig sowie die Temperatur über einen Bereich von 1200 K variiert werden.

a) EDC

Bei Aufnahme einer EDC wurde die Photonenenergie und die Transmissionsenergie konstant gehalten, während die an der Probe liegende Spannung U_{Ret} variiert wurde. Es werden also nacheinander die Elektronen gezählt, die eine kinetische Energie

im Intervall E und E+ΔE haben. Damit ist es möglich, aus der Energieverteilung der ungestreuten Elektronen die Bindungsenergie von Ausgangszuständen und deren Zustandsdichte zu ermitteln.

b) CFS

Bei der Aufnahme eines Spektrums mit festem Endzustand (Constant Final State, CFS) wird die Transmissionsenergie und die Retardierungsspannung konstant gehalten, während die Photonenenergie variiert wird. Man zählt in Abhängigkeit von der Photonenenergie die Zahl der Elektronen, die einen bestimmten Endzustand zwischen E_f und E_f+ΔE annehmen. Für die im Vakuum meßbare Energieverteilung N(E_f, ħω) von Elektronen, die keine inelastische Streuung erleiden, gilt unter bestimmten Voraussetzungen näherungsweise (Cu74, Ea72, Ge70).

$$N(E_f, \hbar\omega) \sim |M_{if}|^2 N_i(E_i) \cdot N_f(E_f) \cdot P(E_f) \text{ (s.a. Kap. 2.4.1)}$$

(N_i ist Zustandsdichte des Ausgangszustandes, N_f die Zustandsdichte des Endzustandes)

Mit der Annahme, daß das Matrixelement M und die Austrittsfunktion P(E_f) als konstant angesehen werden können, kann man in einem CFS die Zustandsdichte der Anfangszustände beobachten. Es ist außerdem prinzipiell möglich, verschiedene Zerfallskanäle von Anregungszuständen zu trennen, wie z.B. den Auger-Zerfall und die direkte Rekombination. Voraussetzung ist, daß die Zerfälle Elektronen verschiedener kinetischer Energie liefern (s. Kap. 2.4).

3.3.6 Auswertung der Spektren

Sämtliche Spektren lagen in Form von X-Y-Schreiberkurven vor. Die gemessenen Kurven wurden von einem Kurvenverfolger (Harpen) digitalisiert und mit Hilfe eines Prozeßrechners (PDP 8/e), der in direkter Verbindung mit der IBM 370/168-Rechenanlage des DESY-Rechenzentrums steht, weiterverarbeitet. Zu den Standardprozessen gehört die Umrechnung der X-Werte in Photonenenergien mit Hilfe der Monochromatorfunktion (DK72), das Aneinandersetzen der Spektren sowie Division durch Referenzspektren. Die verarbeitenden Spektren wurden mit Hilfe eines ferngesteuerten Kurvenzeichners ausgegeben.

3.3.7 Meßfehler

Für die CFS- und EDC-Messungen existierten drei Haupt-Fehlerquellen:

- (1) Auflösung des Monochromators
- (2) Auflösung des Energieanalysators
- (3) Statistische Fehler.

Daneben ergeben die Nachweiselektronik und der Verstärkungsfaktor des Detektors (Channeltron) Ungenauigkeiten. Die Betriebsbedingungen wurden jedoch so beeinflusst, daß diese Systeme innerhalb eines Meßzyklus stabil arbeiteten und reproduzierbare Ergebnisse lieferten.

Die Auflösung des Monochromators und des Energieanalysators sind schon an anderer Stelle behandelt worden (Kap. 3.1 und 3.3). Die Gesamtauflösung während der Messungen im Bereich der Na⁺-2p-Anregungen lag zwischen 0,2 - 0,3 eV. Eine geänderte Gesamtauflösung wird in den betreffenden Kapiteln besonders erwähnt.

In den EDC- und CFS-Messungen muß neben dem Fehler für die Elektronenenergie die Ungenauigkeit in der Intensitätsmessung beachtet werden (statistische Fehler).

Die Schwierigkeit bei der Bestimmung der Elektronenenergie wurde schon in Kap. 3.3.2 behandelt. Energiedifferenzen sind in Energieverteilungsmessungen sehr genau bestimmbar. Die Genauigkeit wird von der Halbwertsbreite der Strukturen bestimmt. Die erreichbare Genauigkeit lag etwa bei ±0,2 eV.

Die Meßgenauigkeit des Verlaufs der Spektren wird von den statistischen Fehlern bestimmt, vor allem bei niedriger Zählrate.

Alle Messungen lagen in Form von X-Y-Schreiberkurven vor (s.a. Kap. 3.3.3). Die Genauigkeit der Intensitätsmessung hängt dabei von der gewählten Zeitkonstanten der "Rate-Meter" (Kap. 3.3.3) und von der Fahrgeschwindigkeit des X-Y-Schreibers ab. Diese Parameter wurden häufig so eingestellt, daß der statistische Fehler sich ungefähr aus der Quadratwurzel der pro sec gemessenen Pulse ergibt. Bei der Messung der Energieverteilung der Valenzband-Elektronen wurde die Zeitkonstante so gewählt, daß der statistische Fehler ca. 10 % betrug.

Bei CFS- und EDC-Messungen betrug der statistische Fehler für Elektronen mit einer kinetischen Energie ≤ 6 eV ca. 3 %. Für schnellere Elektronen ergibt sich der statistische Fehler in der beschriebenen Weise.

Die Vermessung der Na⁺-2p-Linie ist mit einem statistischen Fehler von ca. 5 % behaftet.

4. Verbreiterung von Photoemissionslinien durch Phononen

In Kap. 2.3.2 wurde dargestellt, daß in einem polaren Festkörper die Endzustände stark an optische Phononen koppeln. Daraus resultiert eine Verbreiterung von energetisch scharfen Rumpfniveaus bei der optischen Anregung. Beim NaCl erwartet man mit einer Relaxationsenergie $E_R = 1,73$ eV (s. Formel (2.13)) und einer Phononenenergie $\hbar\omega_{LO} = 33$ meV aufgrund des Verhältnisses $n = E_R/\hbar\omega_{LO} = 52$ eine starke Verbreiterung (n ist die mittlere Zahl der erzeugten Phononen und taucht in der Literatur auch als sog. "Huang Rhys Faktor" S auf, nach HR51). Die mittlere Zahl $n = 52$ der erzeugten Phononen erfüllt die Bedingung starker Phononenkopplung, so daß die Rumpfniveaus die Form einer Gauss-Kurve haben sollten. Die Grundbreite bei $T = 0$ K beträgt $n \cdot \Delta E = 0,56$ eV. Bei $\hbar\omega_{LO} = 33$ meV sollten die Rumpfniveaus bei etwa 700 K um 100 % gegenüber dem Wert bei 0 K verbreitert sein.

4.1 Na^+ -2p-Linienbreite im NaCl zwischen 77 K und 663 K

Zur Untersuchung der Na^+ -2p-Linienbreite wurden *in situ* unter Ultrahochvakuumbedingungen dünne Schichten NaCl zwischen 36 \AA und 240 \AA Schichtdicke aufgedampft. Der Druck in der Vakuumkammer betrug zu Beginn des Aufdampfvorgangs zwischen $2 \cdot 10^{-9}$ und $5 \cdot 10^{-10}$ Torr und stieg während des Aufdampfens in den unteren 10^{-9} -Bereich. Die Schichtdicken wurden so klein gewählt, um Aufladungen der Probe während des Meßvorgangs zu verhindern. Die Linienbreite des Na^+ -2p-Niveaus wurde mit Hilfe von CFS-Spectra und EDCs zwischen ca. 77 K (LNT) und 663 K untersucht. Höhere Temperaturen konnten nicht erreicht werden, weil die NaCl-Proben dann sublimiert wären.

Als Unterlage dienten dicke Aluminium-Aufdampfschichten, da deren Photoausbeute auch bei den langsamen Elektronen mit großer Austrittstiefe vernachlässigbar klein ist (s.a. Kap. 2.5 und 3.3). Typische Energieverteilungen der direkt aus dem Na^+ -2p-Niveau emittierten Elektronen zeigt Abb. 4.1 bei sechs verschiedenen Temperaturen. Die Linienbreite ist in Abb. 4.2 durch offene Kreise in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Zum Vergleich ist die Temperaturabhängigkeit der nach Gl. (2.12) berechneten Linienbreite ebenfalls dargestellt. Die gemessenen Werte sind alle etwa um 0,5 eV größer als die berechneten. Die relative Änderung der gemessenen Werte weicht dagegen nur um maximal 0,03 eV von der Änderung der berechneten Werte ab.

Wenn verschiedene Ursachen für die Verbreiterung verantwortlich sind, wie die Verbreiterung durch Phononen (Gauss-Kurve) und Lebensdauerverbreiterung (Lorentz-

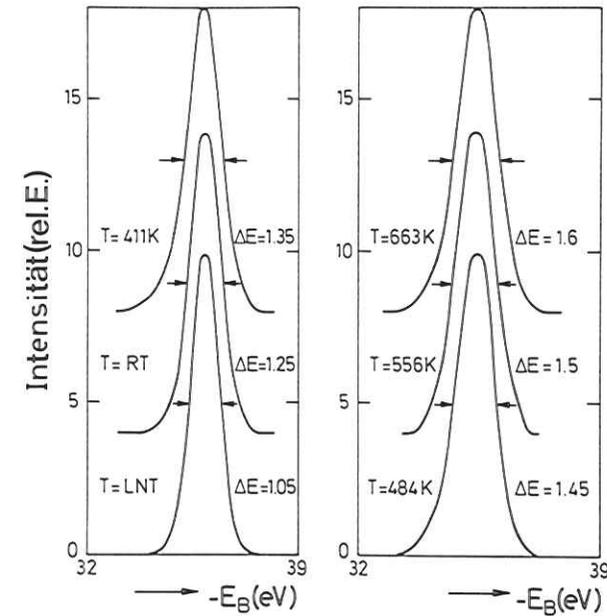


Abb. 4.1 Energieverteilung der primär aus dem Na^+ -2p-Niveau von NaCl angeregten Elektronen bei verschiedenen Temperaturen. Die Schichtdicke beträgt 70 \AA . ΔE ist die volle Breite bei halbem Maximum. Für $T = 484$ K ist die Linie einem CFS-Spektrum mit $E_f = 16$ eV entnommen. alle anderen Linien sind EDCs mit der Photonenenergie 60 eV entnommen. E_B ist die Bindungsenergie bzgl. des Leitungsbandbodens. Die Linien sind auf gleiche Höhe normiert und um je 4 rel. Einh. verschoben. Die Auflösung betrug 0.3 eV.

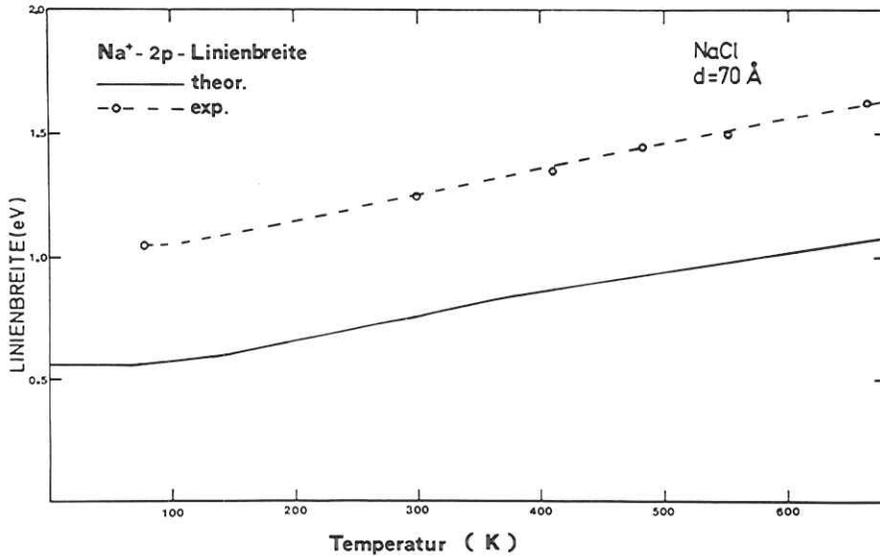


Abb. 4.2 Es ist die volle Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Temperatur T dargestellt. Die theoretische T- Abhängigkeit ist Gl. 2.12 entnommen.

Kurve), ist die Linienform durch eine sogenannte Voigt-Funktion gegeben (i.e. gefaltete Lorentz- mit Gauss-Kurve). Eine zusätzliche Verbreiterung entsteht dadurch, daß das Na^+ -2p-Niveau Spin-Bahn-aufgespalten ist und damit zwei Niveaus angeregt werden und sich in der Energieverteilung überlagern. Eine zusätzliche Komponente ist die Gesamtauflösung der Apparatur.

Die Gesamtauflösung der Apparatur bei den EDC-Messungen betrug 0,2 - 0,3 eV. Die Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt im freien Na^+ -Ion 0,17 eV (Mo49) und die Lebensdauererweiterung ist sicher kleiner als 0,1 eV. (Das läßt sich aus der Halbwertsbreite des Exzitons B bei flüssig N_2 -Temperatur schließen, s. Kap. 5.6). Berücksichtigt man diese Verbreiterungsmechanismen, so ergibt eine Abschätzung eine durch Phononen verursachte Linienbreite, die ca. 16 % geringer ist als der gemessene Wert $\Delta E = 1,05$ eV bei "flüssig N_2 -Temperatur". Aufladungseffekte konnten vernachlässigbar klein gehalten werden ($< 0,1$ eV, s.a. Kap. 2.3) und sind nicht verantwortlich für die Abweichung der experimentell ermittelten Linienbreite gegenüber dem nach Gl. (2.12) berechneten Wert von 0,56 eV. Es kann auch ausgeschlossen werden, daß die zusätzliche Verbreiterung durch Elektron-Phonon-Streuung auf dem Weg zur Oberfläche hervorgerufen wird, da die Streuweglänge für diesen Prozeß die Größenordnung der Austrittstiefe hat oder bei kinetischen Energien ab 10 eV bei weitem übersteigt (s.a. LG69, Ma73, Kap. 2.5.2).

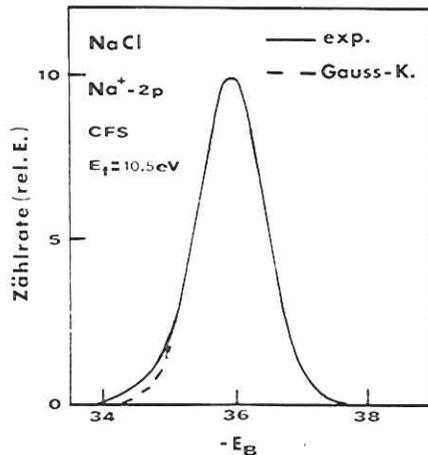


Abb. 4.3 Energieverteilung der primär aus dem Na^+ - 2p - Niveau angeregten Elektronen bei Raumtemperatur. Zum Vergleich ist eine aus experimentellen Daten angepasste Gauss- Kurve dargestellt. Es ist die Zählrate gegen die Bindungsenergie bzgl. des LB -Bodens aufgetragen.

Es fällt auf, daß die Emissionslinien nicht vollständig symmetrisch sind. In Abb. 4.3 wird die einer EDC entnommene Linienform des Na^+ -2p-Niveaus mit einer aus experimentellen Daten angepaßten Gauss-Kurve verglichen. Die niederenergetische Flanke weicht von der Gauss-Kurve ab. Das mag eine Auswirkung der oben erwähnten Verbreiterungseffekte neben der Phononenerzeugung sein. Eine Andeutung für eine beginnende Kontaminierung der Oberfläche kann ausgeschlossen werden, da die Asymmetrie bei hohen Temperaturen nicht verschwindet (s.a. Anhang).

Citrin (C73) gibt für das Na^+ -2p_{3/2}-Niveau in NaCl, gemessen an dünnen Schichten, eine Halbwertsbreite von 0,55 eV bei Zimmertemperatur an. In dieser Arbeit ist aber nicht ersichtlich, wie das 2p_{3/2}-Niveau bei einer Auflösung der Apparatur von 0,6 eV entfaltet wurde. Kowalczyk et al. (KMLPS74) haben aus Photoemissions-experimenten mit Röntgenstrahlen (XPS-Messungen) die Energie-Niveaus verschiedener Alkalihalogenid-Einkristalle bezüglich der VB-Oberkante festgelegt. Sie geben die Halbwertsbreite nicht explizit an, aber aus ihren Daten ist ersichtlich, daß das Na^+ -2p-Niveau in NaCl ca. 2 eV breit ist. Neben der Auflösung von 0,6 eV spielen bei diesen Daten die in ihrer Wirkung nicht einfach abzuschätzenden Aufladungen eines Einkristalls bei Photoemissionsexperimenten eine Rolle.

4.2 Na^+2s , Cl^-2p , Cl^-3s -Linienbreite

Die Anregungswahrscheinlichkeit für das Na^+2s , Cl^-2p und Cl^-3s ist in dem zur Untersuchung zur Verfügung stehenden Spektralbereich schwach. Das Na^+2s -Niveau wurde mit 0,6 eV, das Cl^-2p -Niveau mit 0,7 eV und das Cl^-3s mit 0,9 eV Gesamtauflösung gemessen. Daher ist hier nur eine grobe qualitative Diskussion möglich.

In Abb. 4.4 sind Energieverteilungsmessungen der drei genannten Niveaus dargestellt. In Tabelle 4.1 sind die Halbwertsbreiten der vier gemessenen Niveaus zusammengefaßt. Sämtliche Linien sind wegen der schlechten apparativen Auflösung breiter als das Na^+2p -Niveau. Zusätzlich haben das Loch im Na^+2s und Cl^-2p -Band eine gegenüber dem Na^+2p -Band kürzere Lebensdauer. Nach McGuire (McG71) beträgt die Lebensdauererweiterung für das Cl^-2p -Niveau 0,24 eV. McGuire berechnet ferner für $18 < Z < 36$ für Löcher in L_1 -Niveaus eine um durchschnittlich eine Größenordnung kürzere Lebensdauer. Das Cl^-3s -Niveau kann nicht mehr als Rumpfniveau betrachtet werden (LK71), sondern muß als ein Energieband mit deutlicher k-Dispersion interpretiert werden. Die auffällige Asymmetrie macht einen Vergleich mit Bandstrukturberechnungen erforderlich (s. Kap. 5.2.2).

4.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Temperaturabhängigkeit der Na^+2p -Linienbreite ist ein Nachweis für die Verbreiterung von Rumpfniveaus durch simultane Emission von Phononen während der optischen Anregung. Dafür spricht die sehr gute Übereinstimmung der relativen Änderung der Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Temperatur beim Vergleich zwischen Theorie und Experiment, aber auch die Übereinstimmung in der Größenordnung der experimentell und theoretisch bestimmten Linienbreite. Citrin et al. (CEH74) haben eine ähnlich gute Übereinstimmung für die Breite des Kalium-2p-Niveaus verschiedener Kaliumhalogenide gefunden. Gudat et al. (GKP74) geben für Zimmertemperatur eine Linienbreite des Li-1s-Niveaus in LiF von 1,4 eV an, die mit dem theoretisch berechneten Wert 1,33 eV ausgezeichnet übereinstimmt. Zusammengefaßt läßt sich sagen, daß in polaren Kristallen die Photonenverbreiterung von Rumpfniveaus in Photoemissionsexperimenten nicht zu vernachlässigen ist wegen der unterschiedlichen Relaxationszeiten für die Elektronen und die Kerne. Das heißt, daß der Ausdruck $1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0$ in Gl. (2.13) nicht vernachlässigbar wird.

Der Unterschied im Absolutwert zwischen Experiment und Theorie von ca. 0,32 eV (durch Abschätzung sind apparative Auflösung, Lebensdauererweiterung und

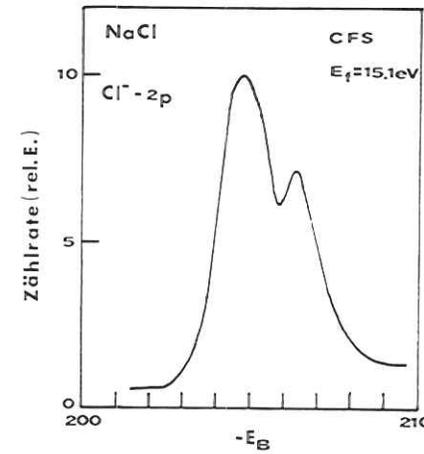


Abb. 4.4 a

Abb. 4.4

Energieverteilung der primär angeregten Elektronen aus dem a) Cl^-2p , b) Na^+2s , c) Cl^-3s -Niveau. Es ist die Zählrate in relativen Einheiten gegen die Bindungsenergie bezüglich des Leitungsbandbodens aufgetragen. In Abb. 4.4 a ist die Energieverteilung einer 240 Å dicken NaCl-Schicht dargestellt. Sonst betrug die Schichtdicke 70 Å. $T=300\text{ K}$

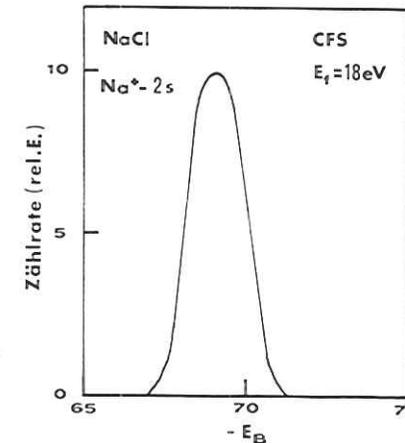


Abb. 4.4 b

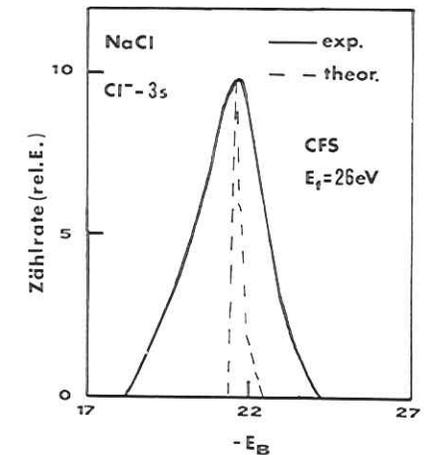


Abb. 4.4 c

Spin-Bahn-Aufspaltung berücksichtigt) ist nicht auf einfache Weise im Rahmen des Konfigurationskoordinatenmodells (Kap. 2.3.2) verständlich. Im Rahmen dieses Modells wird nicht berücksichtigt, daß aufgrund der Änderung der Kraftkonstanten die mit den Moden des angeregten Zustandes verknüpften Phononenfrequenzen anders sein werden als im Grundzustand (L69). Da in Gl. (2.12) im Argument des coth die Phononenenergie des Grundzustandes und als multiplikativer Faktor die Phononenenergie des angeregten Zustandes eingeht (s. Mar59), würde sich in der harmonischen Näherung eine gegenüber Gl. (2.12) modifizierte Formel für die Linienbreite ergeben.

Eine quantenstatistische Mittelung über 3N Normalkoordinaten (s.a. MHD68 und Kap. 2.3.2) könnte eine noch bessere quantitative Übereinstimmung von Experiment und Theorie schaffen. Darauf weist die Rechnung von Matthew und Hart-Davis (MHD68) hin, die für eine lineare Kette eine um 20 % größere Linienbreite als nach Gl. (2.12) berechnen.

Da nach Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung nur Elektronen aus geringer Tiefe den Festkörper verlassen können (s. Kap. 2.5), muß weiterhin die Kopplung der Endzustände an Oberflächenphononen berücksichtigt werden (Ma73). Beim NaCl konnte in CFS-Spektren und EDC-Messungen die Energieverteilung der Na⁺-2p-Elektronen fast ausschließlich bei Endzustandenergien E_f oberhalb der Schwelle für Elektron-Elektron-Streuung gemessen werden, weil die Zustandsdichte bis 5 eV über Leitungsbandboden sehr gering ist und sich in diesem Bereich Elektronen aus Exzitonenzzerfällen überlagerten (s. Kap. 5.5). Da die Energie von Oberflächenphononen größer ist als von Volumenphononen (Ma73), würde sich nach Gl. (2.12) eine größere Breite für Rumpf-Niveaus ergeben.

In Kap. 5.5.2 wird ein Hinweis gegeben, daß die Relaxationsenergie E_R größer ist als der berechnete Wert 1,73 eV (Gl. (2.13)), so daß sich die Halbwertsbreite nach Gl. (2.12) geringfügig vergrößern würde.

Tab. 4.1 Bindungsenergie (-E_B), Bezgl. der VB - Oberkante, und Halbwertsbreite von Rumpfniveaus in NaCl - Aufdampfschichten mit einer Schichtdicke d = 70 Å. Die Cl⁻-2p - Daten entstammen einer 240 Å dicken Schicht. In der 5. Spalte ist eine korrigierte Halbwertsbreite angegeben, bei der die Halbwertsbreite der Auflösungsfunktion quadratisch subtrahiert wurde. T = Raumtemperatur.

Energie-Niveau	-E _B ^a (eV)	Halbwertsbr. d. Messkurve (eV)	Halbwertsbr. d. Auflösungsfkt. (eV)	korrigierte Halbwertsbr.
Cl ⁻ -3s	13.0	2.3	0.9	2.1
Na ⁺ -2p	27.3	1.25	0.3	1.21
Na ⁺ -2s	60.4	2.1	0.6	2.0
Cl ⁻ -2p 3/2	196.2	1.7	0.7	1.55
Cl ⁻ -2p 1/2	197.8	1.6	0.7	1.44

a) s.a. Tabelle 5.1

5. Energieverteilungs- und CFS-Messungen

5.1 Abstand zwischen Valenzband (VB) - Oberkante und Rumpfniveaus

Um den Einsatz der Übergänge aus einem Rumpfniveau ins Leitungsband zu lokalisieren, muß der Abstand zwischen VB-Oberkante und dem Rumpfniveau bekannt sein. Kombiniert man diese Größe mit der verbotenen Zone aus optischen Daten (SC73), erhält man die Lage des Rumpfniveaus bezüglich des Leitungsbandbodens.

Aus der Energieverteilung der ungestreuten Elektronen kann man die Bindungsenergie der Ausgangszustände ermitteln (s.a. Kap. 2.3.2, 2.3.5). Dabei wird die Photonenenergie so groß gewählt, daß die ungestreuten Elektronen von den gestreuten getrennt werden. In Abb. 5.1, 5.2 sind EDCs dargestellt, in denen die Zählrate in Abhängigkeit von der Anregungsenergie bezüglich der VB-Oberkante angegeben sind. In Abb. 5.2 ist zusätzlich die Bindungsenergie bezüglich der VB-Oberkante angegeben. Die Zuordnung der Maxima zu den Ausgangszuständen ist in den Abb. 5.1 und 5.2 dargestellt.

Das Spektrum der VB-Elektronen setzt steil ein und zeigt ein Maximum bei einer Bindungsenergie von -1,5 eV (VB1) sowie bei -2,6 eV (VB2) eine Schulter. Das scharfe Maximum mit einer Bindungsenergie von -27,3 eV ist auf Anregungen aus dem Na⁺-2p-Niveau zurückzuführen.

Zwischen VB und Na⁺-2p-Anregungen liegen schwache Strukturen, die auf charakteristische Energieverluste (CEL) zurückzuführen sind. Die Maxima sind aufgrund der Breite der Ausgangszustände stark verschmiert; sie sind jedoch gut mit Energieverlustmessungen monoenergetischer Elektronen von Kreuzburg (Cr66) korrelierbar. Zwischen beiden Bündern muß das Cl⁻-3s-Band liegen (KMLPS74, CT72). In Abb. 5.1 ist nicht zu entscheiden, ob es sich um die primäre Cl⁻-3s-Anregung oder Elektronen aus Streuprozessen handelt, weil die statistischen Schwankungen keine sichere Aussage zulassen. Die Zuordnung ist aufgrund weiterer CFS-Messungen vorgenommen worden. Die Zuordnung des Na⁺-2s-Zustands in Abb. 5.2 ist durch weitere Ergebnisse aus CFS-Messungen erfolgt (s.a. Abb. 4.4b). Die Bindungsenergien sind noch einmal in Tabelle 5.1 zusammengefaßt und werden mit XPS-Messungen an Einkristallen (KMLPS74) und Aufdampfschichten (CT72) verglichen. Die Bindungsenergie für das Cl⁻-3s-Niveau ist aus CFS-Spektren entnommen (s. Abb. 4.4.c).

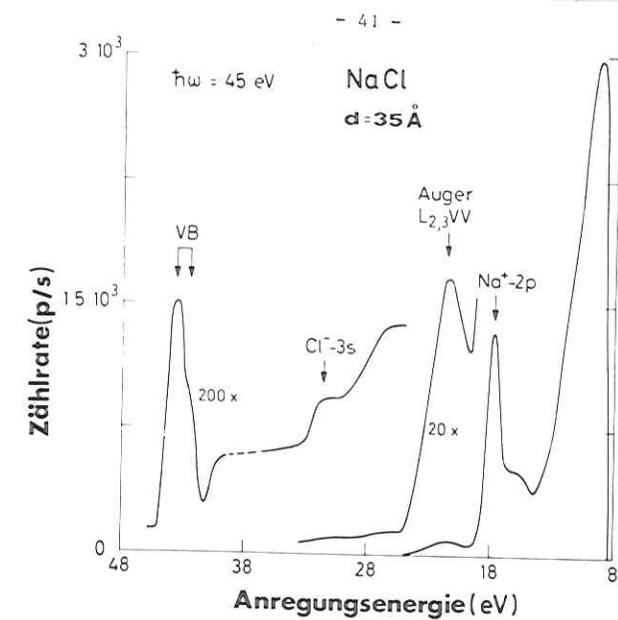


Abb. 5.1 EDC bei einer Photonenanregung von 45 eV. Die Energieauflösung beträgt 0.3 eV. Die Zählrate (Pulse pro sec p/s) ist gegen die Anregungsenergie bzgl. der Valenzband(VB) - Oberkante aufgetragen. Die unterbrochene Linie ist eine Verbindung zwischen zwei Messkurven. 200x bedeutet, daß der Ausschnitt 200-mal vergrößert dargestellt ist. Das gilt für alle Spektren in dieser Arbeit. x200 bedeutet eine verkleinerte Darstellung. T=300 K.

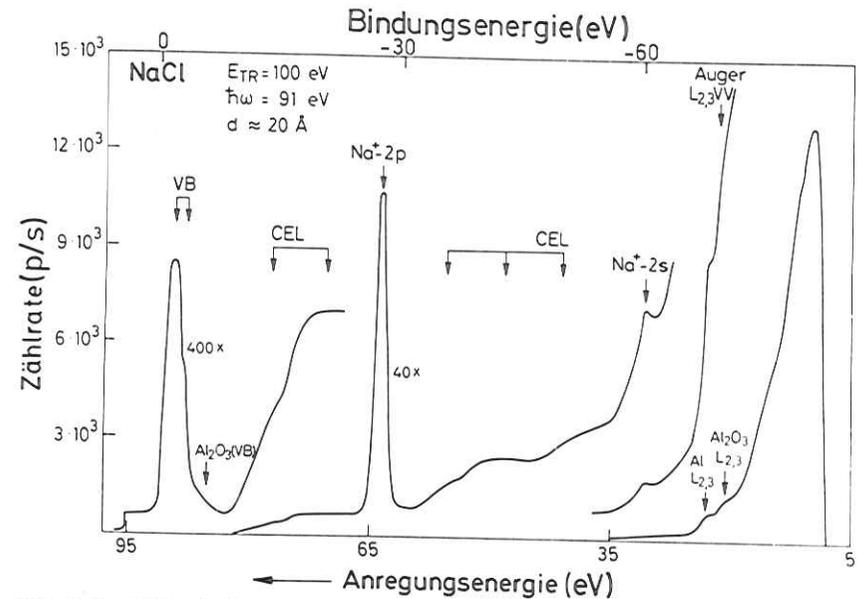


Abb. 5.2 EDC bei einer Photonenanr. von 91 eV. (vgl. Abb. 5.1) Auf der oberen Abszisse ist die Bindungsenergie bzgl. der VB-Oberkante aufgetragen. Bei der Anregungsenergie 96 eV liegt die Fermi-Kante. CEL bezeichnet charakteristische Energieverluste der Elektronen. Die Auflösung beträgt 0.5 eV. T=300 K

Für die verbotene Zone E_G geben Eby et al. (ETD59) bei 80 K $E_G = 8,6$ eV an. Dieser Wert resultiert aus Absorptionsmessungen an dünnen NaCl-Schichten im Fundamentalbereich. Andere Autoren (SC73) geben die Lage der Valenzbandoberkante bezüglich des Vakuum-Niveaus an, also $E_c = E_G + E_A$ (E_A ist die Elektronenaffinität). Die Werte liegen alle um $8,5 \pm 0,5$ eV (s.a. LAKG74).

Aus den Energieverteilungsmessungen erhält man weiterhin die Lage des Vakuumniveaus bezüglich der VB-Oberkante (s.a. Kap. 3.3.2). Das Vakuumniveau lag bei allen verwendeten Schichten um $8,6 \pm 0,2$ eV über der VB-Oberkante. Daher kann man nach Eby et al. von einer verbotenen Zone $E_G = 8,6$ eV für NaCl ausgehen. Daraus resultiert mit dem obigen Ergebnis ein Abstand zwischen Leitungsbandboden und Na^+ -2p-Niveau von $35,9 \pm 0,3$ eV.

5.1.1 Lage des Fermi-Niveaus

Nach Kap. 3.3.2 und Gl. (3.6) ist es möglich, die Lage des Fermi-Niveaus zu bestimmen, wenn man die genaue Transmissionsenergie E_{TR} des Analysators und dessen Austrittsarbeit ϕ_A kennt. E_{TR} wurde mit Hilfe des Al $L_{2,3}$ -Niveaus bestimmt und $\phi_A = 3,5$ eV für V2A der Arbeit von H. Petersen (Pe76) entnommen. Damit ergibt sich: $\Delta = 5 \pm 0,3$ eV. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit XPS-Messungen von Siegbahn et al. (S67).

5.2 Intensität der Ausgangszustände

Die Intensität der Cl^-3s - und Na^+2s -Anregungen ist im Gegensatz zur Na^+2p - und Valenzband (VB)-Anregung bei den verwendeten Photonenenergien zwischen 45 und 91 eV schwach. Die Na^+2p -Linie ist bei der Photonenenergie 45 eV (Abb. 5.1) etwa 50 mal so intensiv wie die Anregungen aus dem VB. Bei 91 eV beträgt dieses Verhältnis der Intensitäten nur noch 10 (Abb. 5.2). Kowalczyk et al. (KMLPS74) finden bei ihren XPS-Messungen mit einer Photonenenergie von 1486,6 eV an NaCl-Einkristallen, daß die Wahrscheinlichkeit für die Na^+2s -Anregung etwa doppelt so groß wie für die Na^+2p -Anregung ist. Die Intensität der Cl^-3s -Linie und des VB bei dieser Photonenenergie ist etwa halb so groß wie die der Na^+2p -Linie. Bei den relativ geringen Energieunterschieden kann der Transportprozeß nur bedingt zur Erklärung herangezogen werden. Der Vergleich der Intensitäten erlaubt es, auf einen von der Photonenenergie abhängigen Wirkungsquerschnitt zu schließen.

Tabelle 5.1 Energetischer Abstand (in eV) zwischen Rumpfniveaus und Valenzband (VB) - Oberkante in kristallinem NaCl.

	VB 1	VB 2	Cl^-3s	Na^+2p	Na^+2s	2p 3/2 Cl^-	2p 1/2
Diese Arbeit	$1,5 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,2$	$13,0 \pm 0,2$	$27,3 \pm 0,2$	$60,4 \pm 0,2$	$196,2 \pm 0,3$	$197,8 \pm 0,3$
KMLPS74	$1,47 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$	$12,58 \pm 0,1$	$27,03 \pm 0,1$	$59,77 \pm 0,1$		
CT72 ^a			10,8	25,5	58,1		193,5 ^b

a) Die Energien sind auf den Valenzband-Schwerpunkt bezogen, der 10,9 eV unterhalb des Vakuum-Niveaus liegt. Für $E_g = 8,6$ eV muß zu den angegebenen Werten 2,3 eV addiert werden.

b) Arithmetisches Mittel für 2p 3/2 und 2p 1/2 .

Die Wahrscheinlichkeit für Na^+ -2p-Anregungen nimmt mit größer werdender Photonenenergie bezogen auf die VB-Anregung sehr schnell ab. Die Wahrscheinlichkeiten für Cl^- -3s und Na^+ -2s-Anregungen nehmen dagegen mit wachsender Photonenenergie zu.

5.3 Vergleich mit Bandstrukturberechnungen

Das VB wurde bei mehreren Photonenenergien außerhalb des exzitonischen Na^+ -2p-Anregungsbereichs (s. dazu Kap. 2.4.3) untersucht. In Abb. 5.3 ist die Energieverteilung der aus dem VB angeregten Elektronen dargestellt. Das VB zeigt zwei Maxima bei Bindungsenergien -1,5 und -2,6 eV. Die Gesamtbreite des VB beträgt etwa 4 eV. Die aus XPS-Messungen von Kowalcyk et al. (KMLPS74) ermittelte Breite ist etwas größer. Der Unterschied läßt sich jedoch durch die bessere Auflösung erklären.

Da die Cl^- -3p-Elektronen, die das VB bilden, sehr stark an Cl^- -Rümpfe gebunden sind (verbotene Zone $E_G \sim 8,6$ eV), liegt es nahe, die Struktur des VB durch ein atomares Modell zu beschreiben und die Aufspaltung durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung der 3p-Zustände zu erklären. Da die Spin-Bahn-Aufspaltung im atomaren Cl nur 0,11 eV (Mo49) beträgt und p-Zustände im kubischen Kristallfeld nicht aufspalten (Ki69 S. 509 ff), wäre eine schmale Struktur mit zwei nicht aufgelösten Spin-Bahn-Partnern zu erwarten.

Die breite Struktur des VB spricht für eine Beschreibung im Bändermodell mit einer k-Dispersion des Energiebandes, die zu mehreren Zustandsdichtemaxima führen kann. In Abb. 5.4 ist das Ergebnis einer HFSCF-Bandstrukturberechnung mit Berücksichtigung von Korrelationseffekten dargestellt (LK71). Derselben Arbeit ist die Zustandsdichteberechnung für das 3p-VB entnommen (Abb. 5.3). Die Rechnung ergibt eine Gesamtbreite des VB von 4,38 eV. Das ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis 4 eV. Die berechnete Zustandsdichte zeigt zwei strukturierte Maxima mit einem Abstand von ca. 2,6 eV. Diese Maxima sind nicht korrelierbar mit dem experimentellen Ergebnis, in dem der Abstand nur 1,1 eV beträgt. In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse für die Valenzbandbreite ΔE einiger Bandstrukturberechnungen ohne weitere Diskussion zusammengefaßt, da die Abweichungen vom experimentellen Ergebnis sehr groß sind.

Die experimentell ermittelte Breite des VB und dessen Struktur kann gut durch ein Energieband mit k-Dispersion erklärt werden. Die HFSCF-Berechnungen nach

Tabelle 5.2 Vergleich der Valenzband - Gesamtbreite ΔE (eV) mit berechneten Werten.

Autoren	Methode	ΔE
Diese Arbeit	exp.	4.0
LK71	HF SCF	4.38
FC68	EPM	1.5
P72	APW	1.63
MS72	APW	1.5

HF Hartree-Fock
 SCF selbstkonsistent
 EPM Empirical Pseudopotential Method
 APW Augmented Plane Wave

Lipari und A.B. Kunz (LK71) ergeben eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment und sollen wegen der starken Abweichung anderer Berechnungen allein bei der Diskussion der Leitungsbänder in Kap. 5.5.4 herangezogen werden.

Nach LK71 sollte auch der $Cl^{-}3s$ -Zustand k-Dispersion zeigen. In Abb. 4.4c ist die berechnete Zustandsdichte dargestellt. Sie weicht erheblich von der Energieverteilung der Elektronen aus den $Cl^{-}3s$ -Zuständen ab. LK71 berechnen eine Gesamtbreite des 3s-Bandes von 1,02 eV und eine Bindungsenergie von ca. 27 eV bezüglich des Leitungsbandbodens. Die experimentell ermittelte Bindungsenergie weicht um ca. 5,4 eV ab (s. Tab. 5.1). Die Halbwertsbreite beträgt 2,3 eV, die Gesamtbreite ca. 6 eV. Neben der Gesamtauflösung von 0,9 eV (s. Kap. 4.1.2) sollte auch hier die Phononenemission während des Anregungsprozesses zur Gesamtbreite beitragen.

Die Asymmetrie ist nicht mit Sicherheit ein Hinweis auf k-Dispersion dieses Bandes, da erhebliche Unsicherheit beim Abtrennen des Untergrundes besteht.

5.4 Elektronen aus Auger-Zerfällen und Streuprozessen

a) Auger-Zerfall

Bei der Bildung der stark lokalisierten $Na^{2+}2p$ -Löcher sind Auger-Übergänge der Art $L_{23}VV$ möglich (Kap. 2.4.1). Auger-Elektronen sind in einer EDC leicht lokalisierbar, da sich ihre Anregungsenergien bezüglich der VB-Oberkante bei verschiedenen Photonenenergien nicht ändern. Die Anregungsenergie kann bei Annahme einer Selbstfaltung des VB zwischen 19,3 und 27,3 eV betragen (s. Kap. 4.2.1). In Abb. 5.1 und 5.5 erkennt man, daß das Auger-Elektronen-Spektrum bei einer Anregungsenergie von 26,2 eV einsetzt, bei 20,7 eV ein Maximum hat und dann sehr schnell zu einem Minimum auf den gestreuten Elektronen bei 20 eV abfällt.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß das Auger-Elektronen-Spektrum nicht durch eine Selbstfaltung des VB erklärt werden kann. Dagegen spricht die Gesamtbreite von $6,2 \pm 0,5$ eV. Berechnungen für NaCl mit einer lokalen Zustandsdichte (Ga74, Kap. 2.4.2) sind uns nicht bekannt und können nicht zu Vergleichen herangezogen werden.

b) Elektronen aus Streuprozessen

Alle EDC-Spektren zeigen im Bereich der langsamen gestreuten Elektronen einen gleichartigen Verlauf. Die Energieverteilung setzt wegen der endlichen Energie-

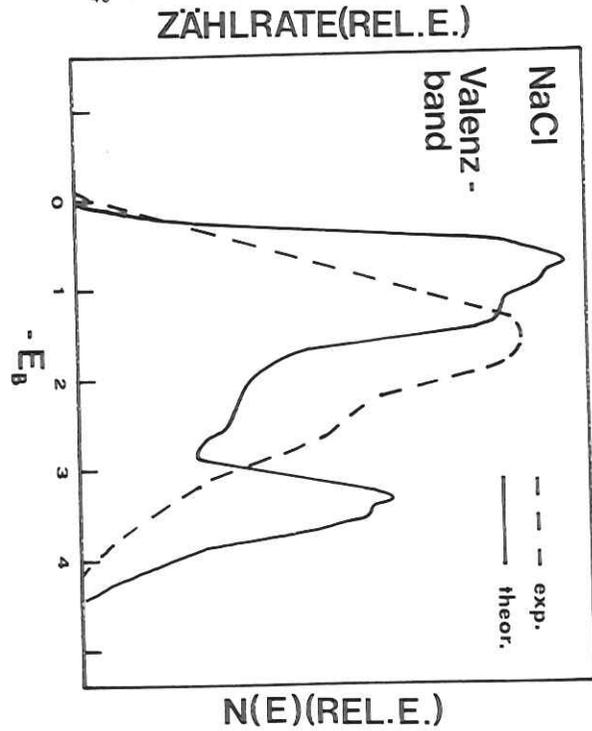


Abb. 5.3
Vergleich der Energieverteilung von primär angeregten Elektronen aus dem Valenzband einer 70 Å dicken NaCl-Schicht mit der Zustandsdichteberechnung nach LK71. Die experimentelle Kurve ist einer EDC mit $\hbar\omega=45$ eV entnommen. Es ist die Zählrate bzw. die Zustandsdichte $N(E)$ gegen die Bindungsenergie bzgl. der VB-Oberkante aufgetragen. $T=300$ K

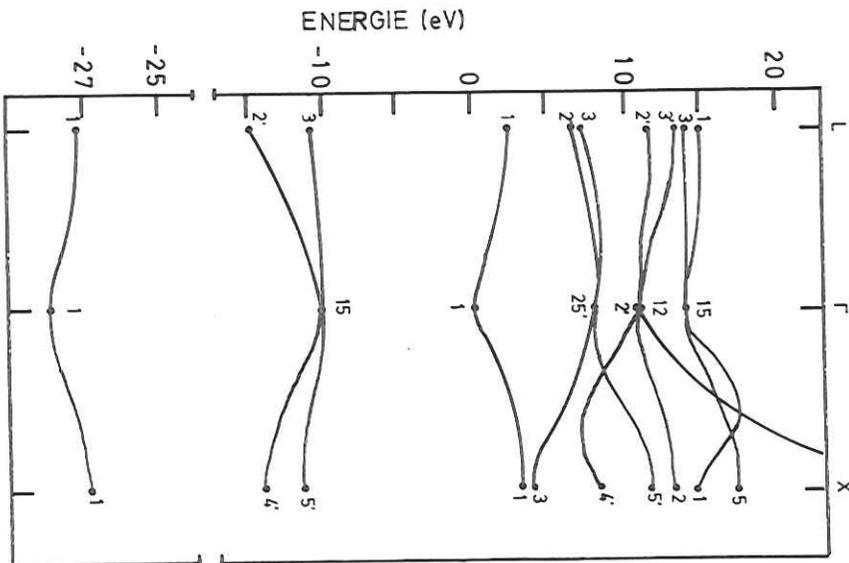


Abb. 5.4
Selbstkonsistente Hartree-Fock Bandstruktur-berechnung (entnommen LK71).

Tabelle 5.3 Anregungsenergie bzgl. der Valenzband-Oberkante von Strukturen in der Energieverteilung langsamer Elektronen. Zum Vergleich sind die Ergebnisse von Lapeyre et al. (LAKG74), die den Strukturen Leitungsband(LB)-Zustandsdichtemaxima zuordnen, und berechnete Zustandsdichtemaxima $N_{LB}(E)$ (LK71) angegeben (in eV).

Struktur	LAKG74 ^a	diese Arbeit	$N_{LB}(E)^b$
A	9.8		
B	10.5		
C	12.2	12.0	12.6
D	14.4		
F	16.5	16.3	15.6 ^c

a) bezogen auf $E_t = E_g + E_A = 8.8$ eV

b) Es wurde $E_g = 8.6$ eV addiert

c) Schwerpunkt eines strukturierten Maximums

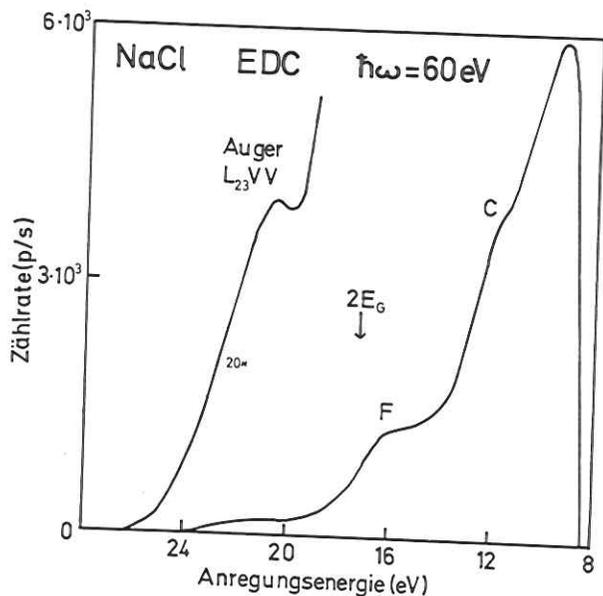


Abb. 5.5 EDC bei einer Photonenanregung von 60 eV (Ausschnitt). Die Schichtdicke beträgt 70 Å. (vergleiche a. Abb. 5.1) T=300 K

auflösung bei der Anregungsenergie 8,4 eV ein, steigt zu einem Maximum bei 9,3 eV an und fällt über zwei Strukturen bei 12 eV und 16,3 eV stark ab. Für den Abfall ist die erhebliche Änderung der freien Weglänge bei der zweifachen Energie für die verbotene Zone, $2E_G = 17,2$ eV, verantwortlich.

Nach Lapeyre et al. (LAKG74, BL73) sind Strukturen in der Energieverteilung der gestreuten Elektronen mit der Leitungsbandzustandsdichte korrelierbar. Die Lage der Strukturen bei 12 eV und 16,3 eV stimmt ausgezeichnet mit den Werten für die Maxima C und F aus der Arbeit von Lapeyre et al. (s.a. Tab. 5.3 und Abb. 5.5) überein, insbesondere, wenn man berücksichtigt, daß in deren Messungen die Lage der Maxima auf die Einsatzenergie für Photoemission $E_t = 8,8$ eV bezogen sind. Das Maximum F ist mit keinerlei Auger-Übergängen korrelierbar und ist ein direkter Hinweis für das Ansteigen der Zustandsdichte ca. 6 eV über den Leitungsbandboden. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den HFSCF-Rechnungen von Lipari und A.B. Kunz (LK71). Auch Maximum C stimmt gut mit diesen Rechnungen überein. Ein genauere Vergleich mit dieser Bandstrukturberechnung erfolgt in Kap. 5.5.4.

Maximum C könnte auch durch Auger-Zerfälle der Art $Cl^{-}3s$ VV hervorgerufen sein, ist aber wegen der schwachen $Cl^{-}3s$ -Anregung nicht sehr wahrscheinlich. Auch ein Auger-Übergang $Na^{+}2p$, $Cl^{-}3s$ V wäre möglich, dagegen spricht jedoch, daß dieses Maximum auch bei einer Photonenenergie von 30 eV (LAKG74) auftritt, bei der noch keine $Na^{++}2p$ -Löcher gebildet werden.

5.5 CFS-Messungen im Bereich der $Na^{+}2p$ -Anregung

5.5.1 Verlauf der Spektren und Vergleich mit Absorptionsmessungen

Das $Na^{+}2p$ -Anregungsspektrum im NaCl ist aus mehreren Absorptions- (HKSS68, NS69, NIS71) und Photoemissionsexperimenten (HKPSSK69) bekannt. Haensel et al. (HKPSSK69) haben gezeigt, daß die photoelektrische Ausbeute von NaCl sehr gut den Absorptionsverlauf wiedergibt (s.a. Kap. 2.7). Übereinstimmend haben alle genannten Autoren die scharfe Struktur A,B am Einsatz (s. Abb. 5.6) als Exzitonen gedeutet, die am Γ -Punkt der Brillouin-Zone unterhalb des Leitungsbandbodens an-koppeln. Der Anstieg zum Maximum C wurde als Einsatz der Interbandübergänge ge-deutet. Nakei et al. (NS69, NIS71) haben die Struktur D aufgrund ihrer relativen Schärfe als ein Exziton angesehen, daß an einem anderen kritischen Punkt der BZ an-koppelt.

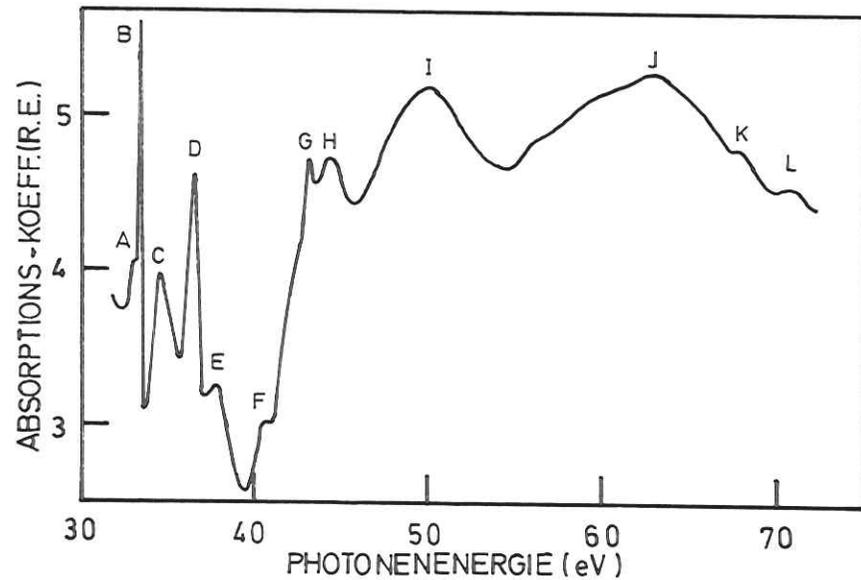


Abb. 5.6 Absorptionsspektrum von NaCl im Bereich der $\text{Na}^+ - 2p$ - Anregung. Es ist der Absorptionskoeffizient in relativen Einheiten gegen die Photonenergie $\hbar\omega$ aufgetragen. (entnommen HKSS68)

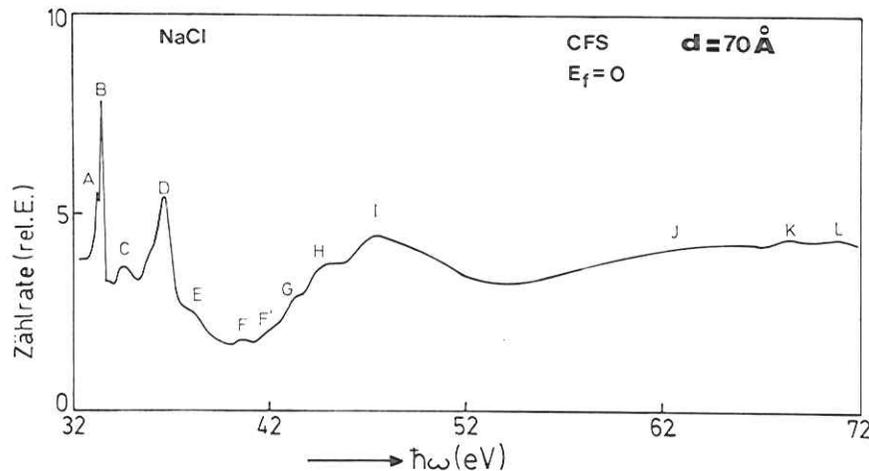


Abb. 5.7 CFS - Spektrum mit der Endzustandsenergie $E_f = 0$ eV (bezogen auf den Leitungsbandboden) im Bereich der $\text{Na}^+ - 2p$ - Anregung. Es ist die Zählrate in rel. Einh. gegen die Photonenergie $\hbar\omega$ aufgetragen.

Zu erwähnen ist, daß in den Spektren von Nakai et al. das Maximum C strukturierter ist als in den Messungen von Haensel et al.. Auf der niederenergetischen und hochenergetischen Seite des Maximums liegen jeweils Schultern.

Abb. 5.7 zeigt zum Vergleich ein CFS-Spektrum mit der Endzustandsenergie $E_f=0$. Der Verlauf zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Absorptionsspektrum. In Kap. 2.7 wurde dargestellt, daß der größte Teil der photoelektrischen Ausbeute aus langsamen, gestreuten Elektronen besteht. Aufgrund der Ähnlichkeit von Absorptionskoeffizient und Ausbeute kann man schließen, daß auch ein CFS-Spektrum den Absorptionsverlauf gut wiedergibt, wenn in den gewählten Endzustand ein großer Teil der gestreuten Elektronen gelangen kann. Ein solches Spektrum stellt eine Art "partielles Ausbeutespektrum" dar. Dabei ist zu beachten, daß sich primär angeregte Elektronen bei der gewählten Energie E_f überlagern (s. Kap. 3.3.5), ebenso wie Elektronen durch Autoionisationsprozesse (s. Kap. 2.3.4 und 5.5.2).

Das CFS-Spektrum bei $E_f=0$ zeigt am Einsatz die scharfe Struktur A,B, deren Intensität ungefähr gleich der der darunterliegenden Kontinuumsübergänge aus dem VB ist. Das ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Nakai et al. (NIS71) und Haensel et al. (HKSS68). Es ist jedoch zu betonen, daß in die photoelektrische Ausbeute die Reflektivität $R(\theta)$ eingeht (s. Gl. (2.23)), die ein CFS-Spektrum in der Form verändern kann. Die meisten der CFS-Spektren sind bei einem Einfallswinkel des Lichtes von 45° aufgenommen worden. Sie zeigen alle im Rahmen der Meßgenauigkeit reproduzierbare Ergebnisse, wie das CFS-Spektrum in Abb. 5.7. In Abb. 5.8 ff sind einige Spektren zur Vollständigkeit eingefügt, die bei einem größeren Einfallswinkel aufgenommen wurden. Das hat eine leichte Stauchung der Strukturen zur Folge. Gudat (Gu74) hat bei Ausbeutemessungen an LiF gezeigt, daß bei Änderung des Einfallswinkels die photoelektrische Ausbeute von dem Faktor $(1-R(\theta,\omega))$ beeinflusst wird. Leider liegen uns für NaCl keine Reflexionsmessungen im Bereich $\hbar\omega > 30$ eV zur Korrektur vor.

Das Maximum C weicht in Abb. 5.7 vom Absorptionsspektrum ab. Der Grund dafür wird im folgenden Abschnitt näher erläutert.

An der niederenergetischen Flanke von Maximum D liegt eine Schulter, für die ebenfalls eine Erklärung im nächsten Abschnitt erfolgt.

Die folgenden Strukturen E,F,G, H stimmen wieder gut mit dem Absorptionsverlauf überein. Wir möchten darauf hinweisen, daß in den Absorptionsspektren der hier zitierten Referenzen zwischen Max. F und Max. G eine bisher nicht näher bezeichnete

Tabelle 5.4 Lage der Feinstrukturen (in eV) im Na⁺-2p-Anregungsspektrum bzw. Na⁺-2s-Anregungsspektrum. (vgl. Abb. 5.6 und 5.7)

Struktur	diese Arbeit	HKSS68	NS69	NIS71
A	33.23±0.1	33.16±0.05	33.16	33.21
B	33.48±0.1	33.43±0.02	33.42	33.46
C ₁	34.2 ±0.1		34.38	34.38
C	34.7 ±0.1	34.5 ±0.1	34.6	34.75
C ₂	35.3 ±0.1			35.5 ^a
D	36.6 ±0.1	36.52±0.1	36.5	36.6
E	38.1 ±0.1	37.9 ±0.1	37.6	
F	40.5 ±0.1	40.6 ±0.1	40.5	
F'	41.9 ±0.1			
G	43.5 ±0.1	43.7 ±0.1	43.25	
H	44.5 ±0.1	44.3 ±0.1	44.80	
I		50.0 ±0.1	50.10	
J		63.0 ±0.1		
K	68.1 ±0.1	68.11±0.05		
L	71.1 ±0.1	70.96±0.05		

a) Dieser Wert ist nicht explizit angegeben.

Schulter F' bei der Photonenenergie 41,9 eV liegt. Darauf wird auch im nächsten Abschnitt eingegangen.

Nach den relativ scharfen Strukturen A-H folgt ein breites Maximum, daß in seiner energetischen Lage nicht mit Max. I in Abb. 5.6 korrelierbar ist. Der Grund ist die einsetzende el-el-Streuung, die bei $2(E_G + E_A)$ bezüglich der VB-Oberkante einsetzen sollte. Aus unserer Bestimmung des Vakuumniveaus (Kap. 5.1) sollte die el-el-Streuung bei der Photonenenergie 44,5 eV einsetzen. Der Einsatz ist nicht lokalisierbar, weil dort die Struktur H liegt. Es ist jedoch offensichtlich, daß die Struktur I aufgrund eines überlagerten Streumaximums zu niedrigerer Energie (47,5 eV) verschoben ist. In den folgenden Abbildungen (5.8 ff) "schiebt" sich dieses Streumaximum in gleicher Weise über die Struktur I, wie sich die Endzustandsenergie ändert.

Die Strukturen J, K, L stimmen wieder gut mit dem Absorptionsmaximum überein.

In Tab. 5.4 ist noch einmal die energetische Lage der Maxima aus Abb. 5.7 zusammengefaßt und wird mit Absorptionsmessungen verglichen. Für die Struktur C ist schon die Aufspaltung berücksichtigt, die sich aus anderen CFS-Spektren ergibt (Abb. 5.8 ff).

5.5.2 Identifizierung von Exzitonen

Nach der Neubestimmung der Lage des Na⁺-2p-Niveaus bezüglich des Leitungsbandbodens (Kap. 5.1) ist es möglich, den Einsatz für Interbandübergänge festzulegen. Er liegt bei 35.9 eV (s. Kap. 5.1). Bei unseren Proben entspricht der Leitungsbandboden gerade dem Vakuumniveau. Daraus folgt, daß die Maxima A,B,C (s. Abb. 5.6, 5.7) Exzitonen unterhalb des Leitungsbandbodens sind. Auch Pantelides (P75) hat darauf hingewiesen, daß in den Na-Halogeniden die Elektron-Loch-Wechselwirkung größer sei als bisher angenommen und deutete die Struktur C auch als eine exzitonische Anregung. Es ergibt sich eine maximale Bindungsenergie von 2,7 eV (berechnet aus der Lage des Schwerpunktes von Exziton A). Die Elektron-Loch-Wechselwirkung bewirkt also eine größere Bindungsenergie als die von Haensel et al. (HKSS68) und Nakai et al. (NIS71) angenommene Bindungsenergie der Exzitonen von ca. 1 eV.

Aus Abb. 5.8 ff ist zu ersehen, daß die Struktur C in drei Maxima aufspaltet, die bei den Energien 34.2, 34.7 und 35.3 eV liegen. Diese drei Maxima sind ebenfalls Exzitonen unterhalb des LB-Bodens.

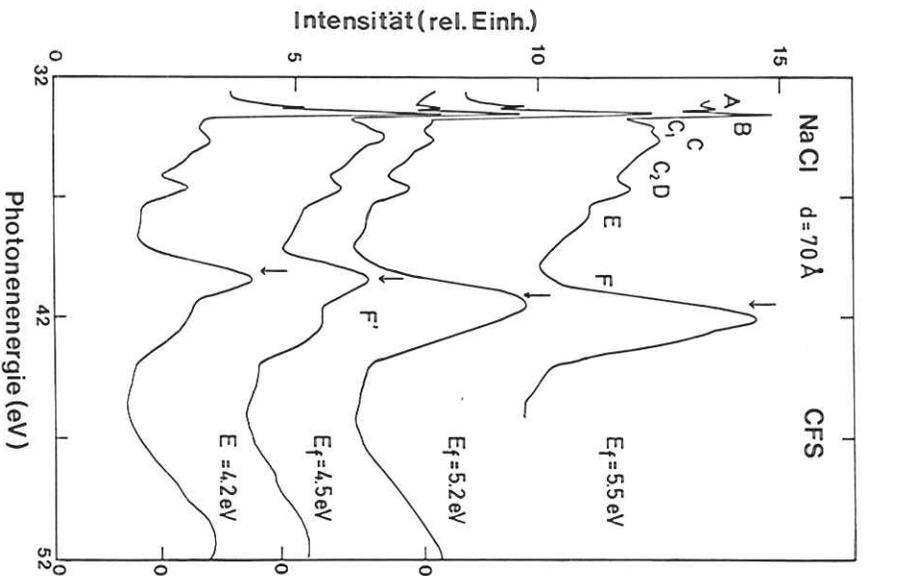


Abb. 5.10

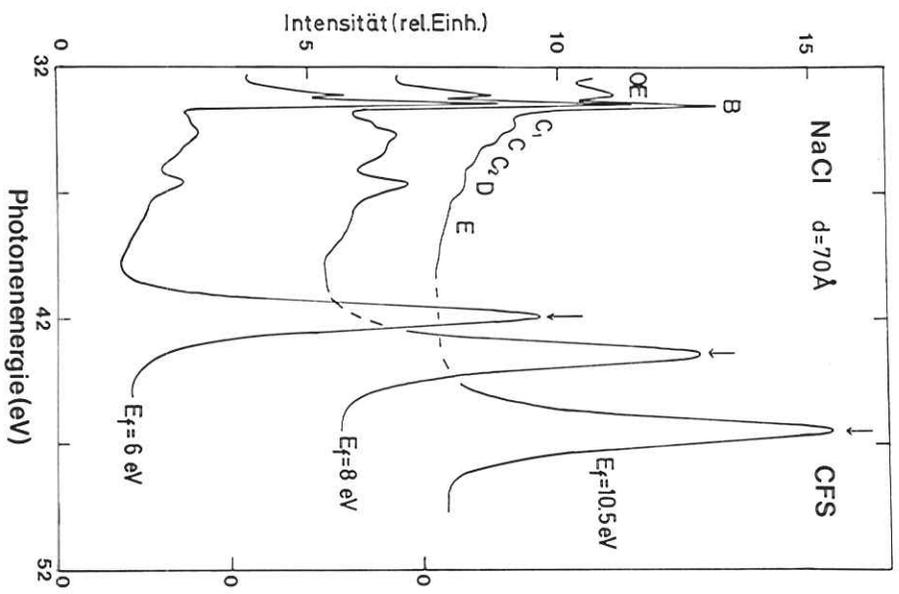


Abb. 5.11

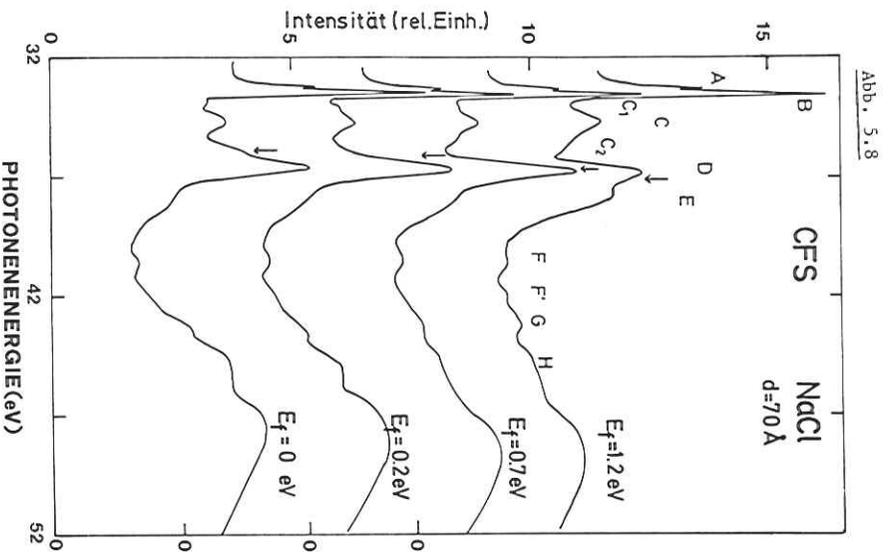


Abb. 5.8

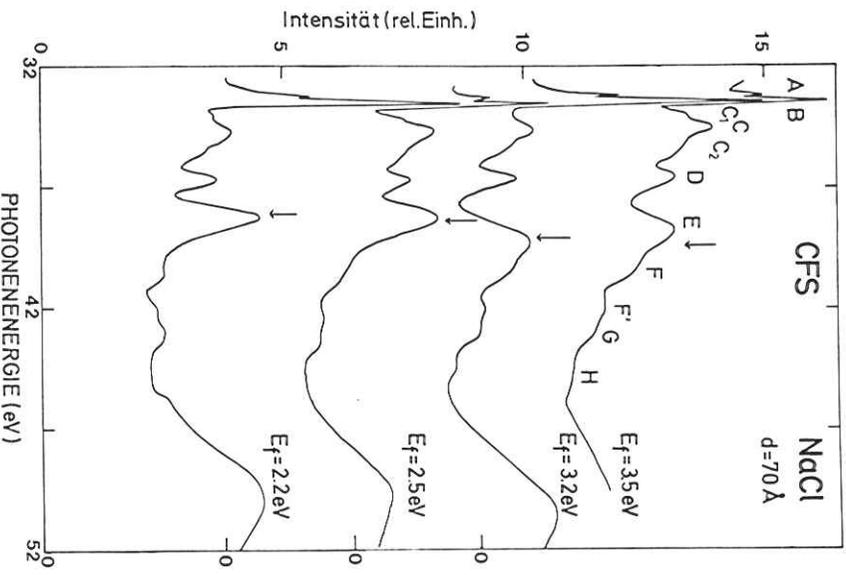


Abb. 5.9

Abb. 5.8 - 5.11

CFS - Spektren mit Endzustandsenergien E_f zwischen 0 und 10.5 eV. Der Pfeil gibt die energetische Lage des betrachteten Endzustandes an. Alle Spektren sind auf den Untergrund der VB-übergänge vor dem Einsatz bei 32,5 eV normiert. Es ist jeweils die Intensität in rel. Einheiten gegen die Photonenergie aufgetragen. Es wird die Bezeichnung der Strukturen aus Abb. 5.7 übernommen. Die rechte Ordinate gibt die Intensität 0 für die entsprechenden Spektren an. $\Delta E=0.3$ eV

Nach Kap. 3.3.5b ist zu erwarten, daß in einem CFS-Spektrum die primär angeregten Elektronen aus dem Na^+2p -Niveau bei der betrachteten Energie E_f überlagern. Bei einer reinen Spektroskopie der Ausgangszustände würde man also in dem beobachteten Endzustandskanal die Elektronen aus dem Na^+2p mit maximaler Intensität erwarten.

In den Abb. 5.8 - 5.11 ist eine Serie von CFS-Spektren mit wachsender Endzustandsenergie E_f dargestellt. Die Lage von E_f wird jeweils durch einen Pfeil dargestellt. Alle Spektren sind auf den Untergrund vor dem Einsatz normiert.

Die Strukturen in Abb. 5.8 - 5.10 werden dann sehr prominent, wenn E_f in der Umgebung eines Absorptionsmaximums liegt. Die Schwerpunkte der Strukturen mit maximaler Intensität korrespondieren nicht mit der Lage von E_f , sondern mit den Absorptionsstrukturen. Dabei sind Abweichungen von $\pm 0,1$ eV zu beobachten, die ihre Ursache wohl in der Überlagerung benachbarter prominenter Maxima hat. Die Werte liegen dennoch innerhalb des Auflösungsintervalls.

Eine Anregung zerfällt immer dann mit großer Wahrscheinlichkeit in den betrachteten Endzustand, wenn E_f der Anregungsenergie entspricht. Es ist aber auch dann eine drastische Intensitätserhöhung zu beobachten, wenn Endzustand bis zu 1,8 eV tiefer (bei $E_f = 4,2$ eV) oder bis zu 1 eV höher ($E_f = 3,2$ eV) als der Anregungszustand liegt.

Die in Kap. 2.4 und 2.5 beschriebenen Prozesse können zur Erklärung nicht herangezogen werden. Die Elektron-Elektron-Streuung kann erst einsetzen, wenn die Energie ausreicht, das VB-Exziton anzuregen. Kreuzburg (Cr66) findet bei Energieverlustmessungen den Einsatz der Energieverluste bei ca. 7 eV und das erste Maximum bei 8,1 eV. Die Elektronen aus Auger-Zerfällen haben eine kinetische Energie zwischen 11,4 und 17,6 eV (s. Kap. 5.4) und sollten sich erst in den entsprechenden CFS-Spektren auswirken. Auch die Elektron-Phonon-Streuung ist nach Llacer und Garwin (LC69) nicht groß genug, um die oben genannten Differenzen zu erklären.

In Kap. 2.3.2 und 2.3.4 wurde dargestellt, daß Exzitonen oberhalb des Leitungsbandbodens durch Autoionisation bei gleichzeitiger Erzeugung oder Vernichtung von Phononen in LB-Zustände übergehen können (s. Abb. 2.2). Die dadurch entstehenden Energiedifferenzen erklären sich einfach durch die unterschiedlichen Relaxationsenergien E_R der Exzitonen und LB-Zustände. Die Intensität eines Exzitons in einem CFS-Spektrum muß demnach genau dann groß werden, wenn die Energie E_f der

Anregungsenergie E_{EXZ} entspricht, weil gerade dann die durch Autoionisation entstehenden freien Elektronen in den betrachteten Endzustandskanal gelangen. Es gelangen aber auch Elektronen in höhere, mit größerer Wahrscheinlichkeit aber in tiefere Endzustände (s. Abb. 5.8 - 5.10). Die größere Wahrscheinlichkeit für Übergänge in tiefere Zustände liegt möglicherweise daran, daß das Exziton relaxiert. Die folgende Diskussion der Spektren (Abb. 5.8 - 5.11) wird zeigen, daß das Na^+ -Spektrum über einen großen Bereich exzitonisch ist.

Bei $E_f = 0$ (Abb. 5.8) liegt an der niederenergetischen Flanke des Exzitons D eine Schulter mit $h\omega = 35,9$ eV. Das kann ein Hinweis auf die einsetzenden Interbandübergänge sein. Ebenso wahrscheinlich ist, daß das Exziton C_2 durch Phononenvernichtung in den Leitungsbandboden gelangt (s.a. Kap. 5.6).

Das Exziton D ist sehr prominent und erreicht seine maximale Intensität bei $E_f = 0,7$ eV. Die Halbwertsbreite des Exzitons D beträgt 0,6 eV, nur bei $E_f = 0,7$ eV verbreitert sich die Linie auf 0,8 eV. Das ist ein Hinweis auf eine schwache Überlagerung von primär angeregten Elektronen aus dem Na^+2p -Niveau.

Auch Nakai et al. (NS69, NIS71) identifizierten die Struktur D aufgrund ihres Temperaturverhaltens (Kap. 5.6) als Exziton, das am Leitungsbandminimum X der Brillouin-Zone in gleicher Weise wie die Exzitonen A, B am Γ -Punkt ankoppeln sollte. Da sie den Leitungsbandboden 34,2 eV oberhalb des Na^+2p -Niveaus (NS69) annahmen, können wir uns dieser Interpretation aufgrund des von uns bestimmten Abstandes von 35,9 eV nicht anschließen.

In den Endzustand $E_f = 1,2$ eV gelangen Elektronen durch die Autoionisation des Exzitons E, das eine Anregungsenergie von 38,1 eV hat. Besonders prominent wird diese Struktur bei $E_f = 2,2$ eV. Hier entspricht der Endzustand energetisch dem Anregungszustand. Die Halbwertsbreite beträgt 1 eV. Die Beimischung von direkt angeregten Na^+2p -Elektronen kann nur gering sein, da die Breite der Na^+2p -Linie bei Raumtemperatur 1,25 eV beträgt (s. Kap. 4). Das Spektrum für $E_f = 2,5$ eV zeigt den Autoionisationsprozeß in energetisch höher liegende Leitungsbandzustände. Das Spektrum bei $E_f = 3,5$ eV ist mit einer Auflösung von 0,6 eV aufgenommen und muß mit Vorsicht interpretiert werden. Hinzu kommt, daß in diesem Spektrum die primär angeregten Elektronen einen größeren Beitrag aufgrund wachsender Leitungsbandzustandsdichte (s. Kap. 5.5.3) liefern.

Das CFS-Spektrum mit $E_f = 4,2$ eV ($\hbar\omega = 40,1$ eV) zeigt deutlich ein Maximum bei $\hbar\omega = 40,5$ eV. Bei $E_f = 4,5$ eV sind Anregungsenergie des Exzitons F und E_f beinahe gleich. Das Exziton F trägt ebenfalls noch zur Gesamtintensität im folgenden Spektrum bei ($E_f = 5,2$ eV).

Die in Kap. 5.5.1 erwähnte Schulter im Absorptionsspektrum zwischen Max. F und Max. G erscheint in allein CFS-Spektren mehr oder weniger deutlich. Diese Struktur F' bei $\hbar\omega = 41,9$ eV verhält sich ebenfalls wie ein Exziton (s. Abb. 5.10). Bei $E_f = 4,2$ zeigt sich Exziton F' als deutliche Schulter an der hochenergetischen Flanke vom Exziton F. Die folgenden Spektren in Abb. 5.10 zeigen ein stetiges Anwachsen der Intensität durch Autoionisation des Exzitons F'. Im CFS-Spektrum mit $E_f = 5,2$ eV zeigt eine Überlagerung von Elektronen, die durch Autoionisation des Exzitons F, aber hauptsächlich durch Autoionisation des Exzitons F' und primär angeregter Na^+2p -Zustände entstehen. Die Spektren mit $E_f = 5,5$ eV und 6 eV (Abb. 5.10 und 5.11) zeigen nur noch die Überlagerung des Exzitons F' mit primären Na^+2p -Elektronen. Bei $E_f = 6$ eV liegen beide Anregungen bei derselben Photonenenergie 41,9 eV. Das Spektrum mit $E_f = 6$ eV, aber auch mit $E_f = 5,5$ eV, zeigt deutlich, daß die Intensität der primär angeregten Na^+2p -Elektronen dominierend wird. Bei $E_f = 6$ eV hat das Maximum die typische Na^+2p -Linienform mit einer Halbwertsbreite von 1,25 eV (s.a. Kap. 4). D.h. daß die Leitungsbandzustandsdichte deutlich zunimmt.

Die Diskussion in den vorherigen Abschnitten hat gezeigt, daß die Strukturen im Na^+2p -Anregungsspektrum über einen großen Bereich durch die Elektron-Loch-Wechselwirkung verursacht sind. Die Strukturen A - F' konnten als Exzitonen identifiziert werden. D.h. daß bis ca. 6 eV über dem Leitungsbandboden Exzitonen existieren.

Die Exzitonen C_1 - F' treten nicht als einzelne, scharfe Maxima auf, sondern als breite Absorptionsbänder, die durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung während des Anregungsprozesses hervorgerufen werden. Hinzu kommt durch die Autoionisation eine Lebensdauererweiterung.

Die Daten aus den CFS-Messungen 5.8 - 5.10 ergeben eine gute Übereinstimmung mit dem Konfigurationskoordinatenmodell. Das bestätigen auch die temperaturabhängigen Messungen in Kap. 5.7. Da mit wachsender Exzitonenergie auch der Radius des Exzitons größer wird, wird aufgrund der geringer werdenden Abschirmung des Loches

durch das angeregte Elektron die Relaxationsenergie zunehmen. Daraus resultiert eine zunehmende Verbreiterung der Exzitonlinien (s. Kap. 2.3.2). Die experimentell ermittelten Halbwertsbreiten (s.a. Tab. 5.7 in Kap. 5.6) bestätigen das.

Da das Exziton F' in einen 1,8 eV tieferen Leitungsbandzustand übergehen kann ($E_f = 4,2$ eV) muß man von einer größeren Relaxationsenergie ausgehen als von dem nach Gl. (2.13) berechneten Wert von 1,73 eV (s. Kap. 4.4).

5.5.3 Leitungsbandzustandsdichte

Die Diskussion in Kap. 5.5.2 hat gezeigt, daß das Na^+2p -Anregungsspektrum über einen Bereich von 9 eV exzitonischer Natur ist. Die bei 35,9 eV einsetzenden Interbandübergänge sind nur schwach, obwohl das untere Leitungsband von Na^+3s -Zuständen gebildet wird, der Übergang aus dem 2p-Niveau also Dipol-erlaubt ist. Das bedeutet, daß die Zustandsdichte der Leitungsbander am Boden sehr gering ist. Abb. 5.12 zeigt eine EDC mit $\hbar\omega = 40$ eV, die zeigt, daß die direkten Übergänge aus dem Na^+2p -Niveau sehr schwach sind. Aus Abb. 5.11 wird deutlich, daß ab $E_f = 5,2$ eV die direkten Übergänge zunehmen und bei $E_f = 8$ eV schon dominieren. Die CFS-Spektren bei $E_f = 8$ eV und $E_f = 10,5$ eV sind ein weiterer Hinweis auf eine zunehmende LB-Zustandsdichte, da zwischen $E_f = 6$ eV und $E_f = 8$ eV die Elektron-Elektron-Streuung einsetzt, die eine drastische Veränderung der mittleren Austrittstiefe bewirkt (s. Kap. 2.5.1). Da sich dieser Prozeß nicht in einer Intensitätsabnahme auswirkt, muß sich die LB-Zustandsdichte sehr stark erhöhen.

5.5.4 Interpretation des Na^+2p -Anregungsspektrums und Vergleich mit theoretischen Modellen

Zur Interpretation des Na^+2p -Anregungsspektrums stehen zwei Modelle auf Grundlage der Festkörpertheorie und ein Modell auf Grundlage einer quasimolekularen Beschreibung zur Verfügung (ÄD73):

1. Interbandspektrum, das mit Hilfe des Bändermodells berechenbar ist
2. Interbandspektrum mit Exzitonen, die an kritische Punkte des Leitungsbandes ankoppeln
3. Spektrum, das mit Hilfe von atomaren Übergangsenergien unter Berücksichtigung des Kristallfeldes berechnet werden kann.

Der erste Ansatz wurde von Lipari und A.B. Kunz (LK71) quantitativ geführt. Sie berechnen für NaCl HFSCF-Energien an den Punkten Γ, X, L der ersten Brillouin-Zone und gewinnen daraus eine Bandstruktur. Sie berücksichtigen Korrelationseffekte,

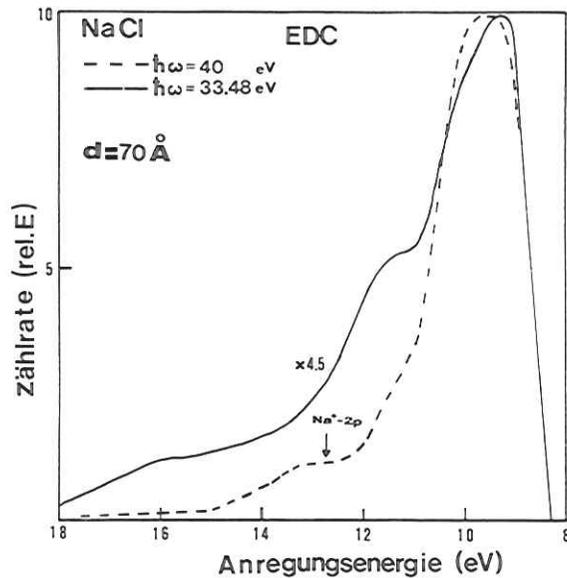


Abb. 5.12 EDC bei einer Photonenanregung von 40 eV (Ausschnitt). Der Pfeil deutet an, bei welcher Anregungsenergie die primär angeregten Elektronen aus dem Na⁺-2p-Niveau erscheinen müssen. Zum Vergleich ist der Verlauf der langsamen, gestreuten Elektronen aus einer anderen EDC dargestellt. T=300 K, ΔE=0.3 eV.

die wichtig sind, wenn andere als Grundzustandseigenschaften mit dem Experiment verglichen werden. Die Polarisation der nächsten Nachbarn des Na⁺-Ions wurde ebenfalls berücksichtigt. Die daraus gewonnene Zustandsdichte ist in Abb. 5.13 dargestellt. Das berechnete Spektrum ist so verschoben, daß der Einsatz für Interbandübergänge mit dem experimentell ermittelten Wert 35,9 eV übereinstimmt. Da die Rumpfniveaus dispersionslos sind, kann die Berechnung der Zustandsdichte im Prinzip mit dem gemessenen Spektrum verglichen werden.

Der 2. Ansatz beruht darauf, daß in einer Reihe von Spektren Übereinstimmung zwischen relativen Energieabständen der Strukturen und kritischer Punkte auftritt (Ph64). Diese Interpretationsversuche beruhen in vielen Fällen auf Bandstruktur-berechnungen und Annahmen über die Lage des Leitungsbandbodens, die in neueren Berechnungen und Messungen korrigiert werden mußten.

Der 3. Ansatz wurde von Åberg und Dehmer (ÅD73) ausgeführt. Sie gehen davon aus, daß das Potential im Kristall sehr steil verläuft und zu einer Potentialbarriere führt. Bis zu einer gewissen räumlichen Ausdehnung innerhalb eines Volumens, das von den nächsten Nachbarn begrenzt wird, liegen die Endzustände innerhalb der Barriere und zeigen ähnliche energetische Abstände wie das Na⁺-Ion. Zustände, die innerhalb der Barriere liegen, zeigen keine Verschiebung beim Einbau des Na⁺-Ions in den Kristall, im Gegensatz zu Zuständen, die außerhalb der Barriere liegen (wie z.B. der 3d-Zustand, s. Abb. 5.14).

Åberg und Dehmer kommen zu dem Ergebnis, daß aufgrund des steilen Potentialverlaufs Übergänge ins Leitungsband am Boden schwach sind und in diesem Bereich das Absorptionsspektrum von stark lokalisierten Exzitonen bestimmt ist.

Wenn man an der bisherigen Interpretation der VB-Absorptionsspektren festhält, ergibt sich ein Abstand zwischen Na⁺-2p-Niveaus und LB-Boden von 35,9 eV (s. Kap. 5.1). Das ist die Lage vor dem prominenten Max. D, das als Exziton identifiziert wurde. Demnach müssen die Strukturen A,B,C₁,C,C₂ als Exzitonen unterhalb des LB-Bodens interpretiert werden. Außerdem wurden die Strukturen D-F' als Exzitonen identifiziert (Kap. 5.5.2).

Die Ergebnisse für die LB-Zustandsdichte ergaben eine geringe Zahl von Zuständen am Boden, aber eine drastische Erhöhung ab ca. 5,5 eV über dem LB-Boden. Der starke Anstieg in der Absorption hinter dem Exziton F bei ca. 41 eV ist damit auf eine Zunahme der LB-Zustandsdichte zurückzuführen. Dieser Sachverhalt ist

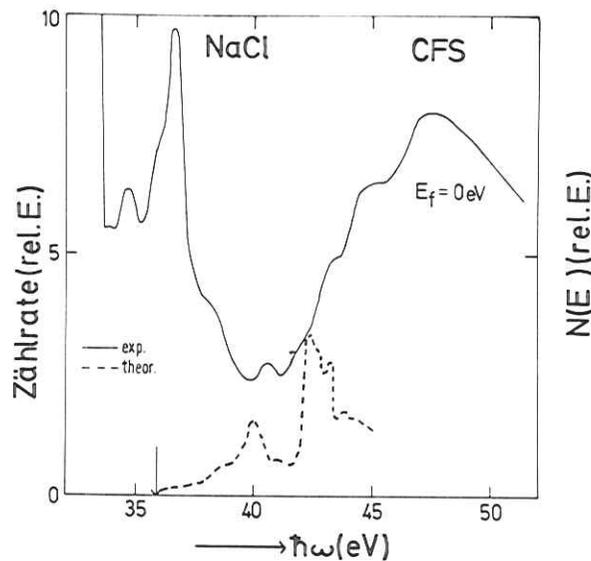


Abb. 5.13 Vergleich einer Berechnung der Leitungsband(LB)-Zustandsdichte (LK71) mit einem CFS-Spektrum bei E_f = 0 eV. Dabei wurde der experimentell bestimmte LB-Boden mit dem theoretischen in Übereinstimmung gebracht. T=300 K, d=70 Å

sehr gut in der Rechnung von LK71 wiedergegeben (s. Abb. 5.13). Auch die EDCs (z.B. Abb. 5.5) bestätigen ab ca. 5.5 eV über dem LB-Boden eine Zunahme der Zustandsdichte. Auch das Maximum bei ca. 4 eV ist in der EDC wiederzufinden, ist aber nicht so stark wie in der Theorie. Das mag daran liegen, daß in der Rechnung nur drei Punkte der BZ berücksichtigt wurden.

A.B. Kunz (K74) berechnet den Abstand zwischen Na^+ -2p-Niveau und LB-Boden zu 34,21 eV. Für E_G wird 9,96 eV (K74, LK71) angegeben, dem ein experimenteller Wert 8,6 eV gegenübersteht.

Insgesamt führt die HF-SCF-Rechnung nach LK71 zu einer guten Übereinstimmung mit dem Experiment; insbesondere der Grobverlauf der LB-Zustandsdichte stimmt ausgezeichnet mit dem Experiment überein. Da die Elektron-Loch-Wechselwirkung (WW) nicht berücksichtigt wird, kann diese Rechnung die Vielfalt der Strukturen nicht erklären.

Die Wirkung der Elektron-Loch-WW wird in der Arbeit von $\text{\AA}73$ ausführlich in einem quasimolekularen Modell behandelt. Hinweise für die Richtigkeit eines solchen Ansatzes sind schon in Kap. 2.3.2 und 4 gegeben.

$\text{\AA}berg$ und Dehmer lokalisieren den Einsatz der Interbandübergänge bei 35 eV und nehmen an, daß am Boden des Leitungsbandes die Zustandsdichte sehr gering ist. Das Exzitonendublett A,B identifizieren sie als einen Übergang von 2p nach 3s. Da die Anregungsenergie dieser Exzitonen sehr gut mit der Anregungsenergie im freien Na^+ -Ion (Mo49) übereinstimmt, handelt es sich um stark am Na^+ -Ion lokalisierte Exzitonen (s.a. Abb. 5.14). Die Maxima C und D identifizieren sie als Übergänge in 3d-Zustände, die im kubischen Kristallfeld aufspalten (Be29). Nach $\text{\AA}73$ beträgt diese Aufspaltung 1,9 eV; experimentell ergibt sich ebenfalls dieser Wert. Exziton E soll durch Übergänge in 3p-Zustände verursacht sein. Dagegen spricht jedoch die Absorptionsmessung von Radler (Ra74) an molekularem NaCl, die nahelegt, Exziton E durch Übergänge in 4p-Zustände zu erklären, während Übergänge in 3p-Zustände bei 35,7 eV, dem Exziton C_2 , zu finden sind (Abb. 5.14). Diese an sich optisch verbotenen Übergänge könnten aufgrund der Wechselwirkung mit Phononen erlaubt werden (Ra.74).

Für die Aufspaltung des Exzitonendubletts A,B berechnen $\text{\AA}73$ unter Berücksichtigung der Austauschwechselwirkung zwischen Elektron und Loch (s.a. OT67) 0,20 eV. Das experimentelle Ergebnis ergibt 0,25 eV.

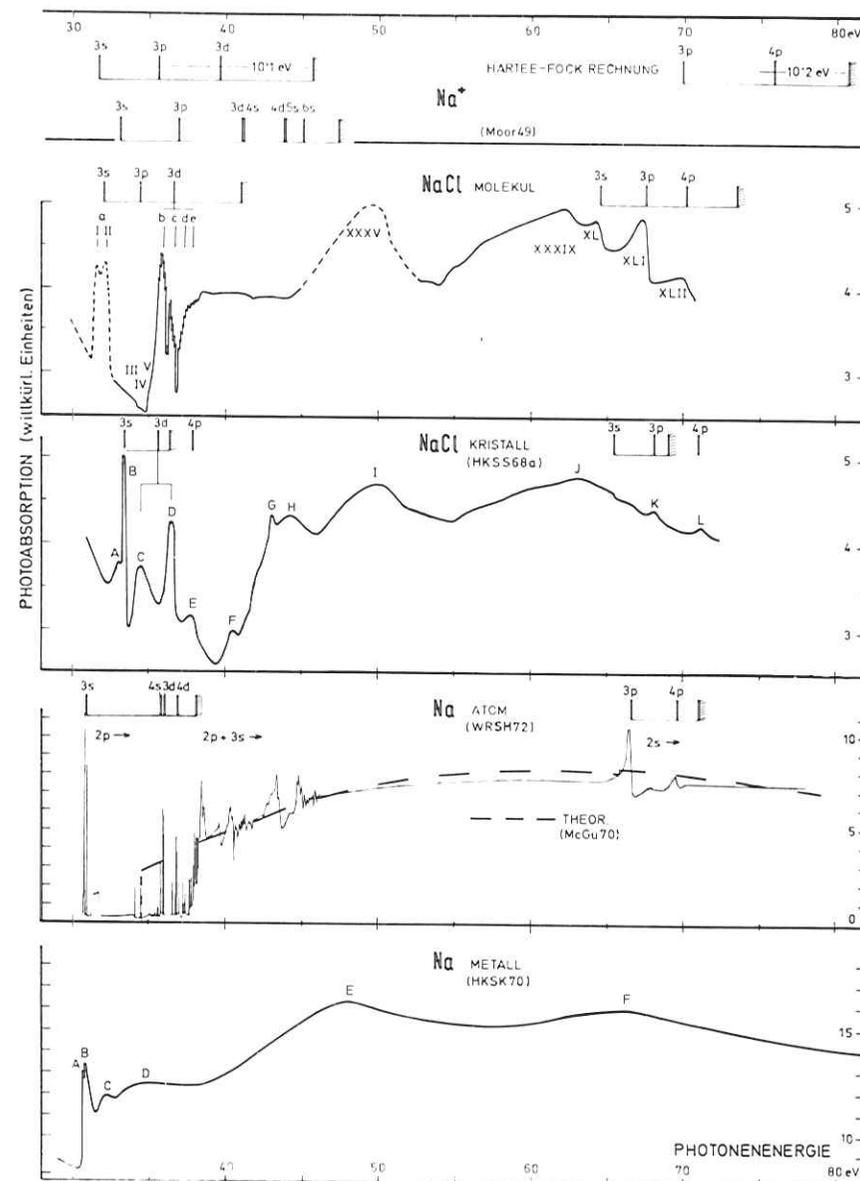


Abb. 5.14 Vergleich der Absorptionsspektren von molekularem u. kristallinem NaCl, von atomarem, metallischem Na und von freien Na^+ -Ionen. (entnommen Ra74)

Tabelle 5.5 Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Werten (in eV) für E_g , sowie der energetischen Lage der Exzitonen A und B und der Aufspaltung der Exzitonen C und D.

Autoren	E_g	Exz. A	Exz. B	Aufspaltung C - D
LK71	9.96			
AD73	7.7 ^a	33.2	33.4	1.9
ETD59	8.6			
diese Arbeit		33.23	33.48	1.9

- a) Vom angegebenen Abstand zwischen dem $Na^+ - 2p$ - Niveau und dem LB - Boden von 35 eV wurde der experimentell ermittelte Abstand zwischen dem $Na^+ - 2p$ - Niveau und der VB - Oberkante von 27.3 eV subtrahiert.

Das vom molekularen Standpunkt ausgehende Modell von AD73 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis ohne in einen Widerspruch zu den Ergebnissen der Bandstrukturberechnung von Lipari und Kunz zu geraten. Man muß betonen, daß letzteres Modell Aussagen über die Leitungsbänder macht, während das quasimolekulare Modell lokalisierte Anregungen beschreiben kann, die als Exzitonen bei der Absorption zusätzliche Strukturen verursachen.

Ungeklärt ist jedoch, welchen Übergängen die Exzitonen C_1 , F und F' zuzuordnen sind. Da F und F' aufgrund ihrer hohen Anregungsenergie nicht mehr so stark beim Na^+ -Ion lokalisiert sind, wäre eine Analyse unter Berücksichtigung der nächsten Cl^- -Nachbarn notwendig.

Die Ursachen für die Maxima G,H,I,J konnten hier nicht geklärt werden. Es wurde vorgeschlagen, daß eine der Anregung G oder H durch das "excited electronic polaron" (KDC72) verursacht wird, einer Anregung eines longitudinalen Exzitons mit einem Interbandübergang. Bei einer Exzitonenergie von 7,8 eV (St70) wäre diese Resonanz bei 43,7 zu erwarten. Das korrespondiert mit Max. G.

Wir weisen darauf hin, daß die Maxima I und J auch in der Absorption von molekularem NaCl auftreten (s. Ra74 und Abb. 5.14).

In Tab. 5.5 sind die theoretisch berechneten und experimentell ermittelten Werte für E_g und einige Exzitonen-Anregungsenergien zum Vergleich zusammengestellt.

5.5.5 Zerfallsmechanismen für Exzitonen

a) Autoionisation

In Kap. 5.5.2 ist dargestellt worden, daß für Exzitonen über dem LB-Boden die Wahrscheinlichkeit für Autoionisation sehr groß ist. In Abb. 5.15 ist eine EDC mit der Anregungsenergie des Exzitons D dargestellt. Die EDC zeigt deutlich, daß der Energieverteilung der langsamen Elektronen eine zusätzliche Struktur überlagert ist, die ihr Maximum 0,7 eV über dem Leitungsbandboden hat. Diese Elektronen entstehen durch direkten Zerfall des Exzitons D, dessen Anregungsenergie 0,7 eV über dem Leitungsbandboden liegt, in Kontinuumszustände (Autoionisation).

In Abb. 5.16 ist zum Vergleich eine EDC mit der Anregungsenergie des Exzitons B, das nicht autoionisieren kann, dargestellt. Es ist deutlich, daß ein großer Teil der Elektronen direkt in Leitungsbandzustände geht und nicht über eine Kette

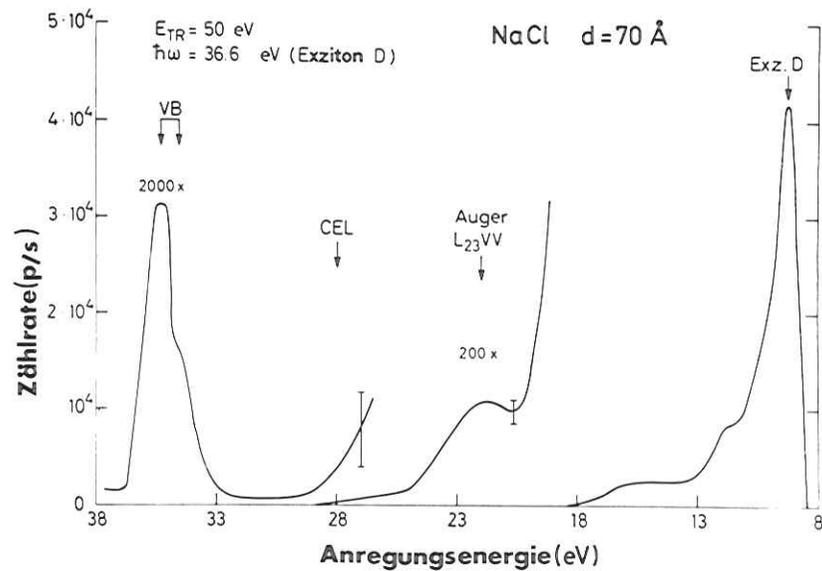


Abb. 5.15 EDC mit einer Photonenanregung von 36.6 eV (Anregungsenergie des Exzitons D). Vergl. a. Abb. 5.1. CEL bezeichnet charakteristische Energieverluste der Elektronen. Die Auflösung beträgt 0.3 eV. T=300 K

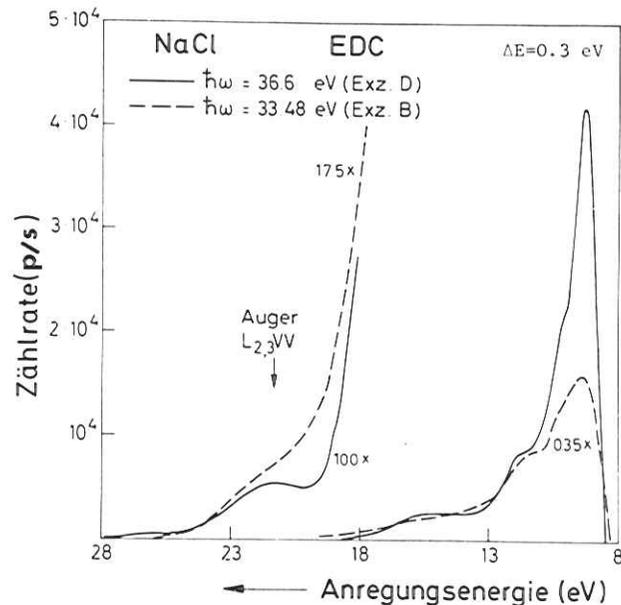


Abb. 5.16 Vergleich der EDC mit $h\nu=33.48$ eV(Exz. B) mit der EDC bei $h\nu=36.6$ eV (Exz. D) im Bereich der langsamen Elektronen. Die Autoionisation des Exzitons D verursacht ein zusätzliches Maximum. Die Schichtdicke d beträgt 70 Å. T=300 K

von Energieverlusten nach dem Auger-Zerfall oder der direkten Rekombination in Zustände übergeht, die wenig über dem Leitungsbandboden liegen.

In Kap. 5.5.2 wurde gezeigt, daß alle identifizierten Exzitonen über dem Leitungsbandboden durch Autoionisation zerfallen können.

b) Auger-Zerfall

Abb. 5.11 zeigt bei $E_f = 10,5$ eV für die Exzitonen C_1, C, C_2, D, E, F nur geringe Konturen. Bei $E_f = 14.5$ eV (s. Abb. 5.17), bei dem die Auger-Elektronen (s. Kap. 5.4) in den betrachteten Endzustand gelangen, heben sich diese Exzitonen mehr vom Untergrund ab. In der EDC für die Anregungsenergie des Exzitons D (36,6 eV) wird deutlich, daß die Auger-Elektronen zum Zerfall des Exzitons D beiträgt. Abb. 5.18b zeigt eine EDC bei der Photonenenergie 35,08 eV (im Bereich des Exzitons C_2), bei der auch Auger-Zerfälle nachgewiesen sind.

Um auszuschließen, daß die Auger-Zerfälle in der EDC des Exzitons D durch die Kontinuumsabsorption hervorgerufen wird, ist in Abb. 5.19 die absolute Intensität des Exzitons D aus CFS-Messungen in Abhängigkeit von E_f logarithmisch dargestellt. Die dargestellte Kurve gibt die EDC gut wieder und zeigt, daß für das Exziton D der Auger-Zerfall existiert.

Auch die EDC für das Exziton B (Abb. 5.18a) zeigt dort Struktur, wo die Auger-Elektronen zu erwarten sind. Es ist jedoch nicht klar, ob es sich um Elektronen handelt, die nach der direkten Rekombination (s. 5.5.5c) einen Energieverlust, der zur gleichen Endenergie E_f führt, erlitten haben. In Abb. 5.20 ist eine EDC bei $E_{TR} = 400$ eV dargestellt, bei der wegen der höheren Zählrate die statistischen Schwankungen geringer sind. Hier wird deutlich, daß nach Einsatz der charakteristischen Energieverluste (CEL) bei ca. 24 eV Anregungsenergie das Auger-Spektrum einsetzt. Damit ist die maximale kinetische Energie dieser Auger-Elektronen um ca. 2,2 eV geringer (s. Kap. 5.4) als beim Auger-Zerfall von Löchern, die durch Kontinuumsabsorption entstehen. Das ist ein Hinweis darauf (s. Kap. 2.4.2), daß nicht nur das Loch, sondern auch das ursprünglich angeregte Elektron an dem Zerfall teilnimmt. In Abb. 5.19 ist auch die absolute Intensität des Exzitons B in Abhängigkeit von E_f dargestellt. Die Abbildung zeigt, daß die Intensität weniger stark abnimmt, wenn Auger-Elektronen in die betrachteten Endzustände gelangen können.

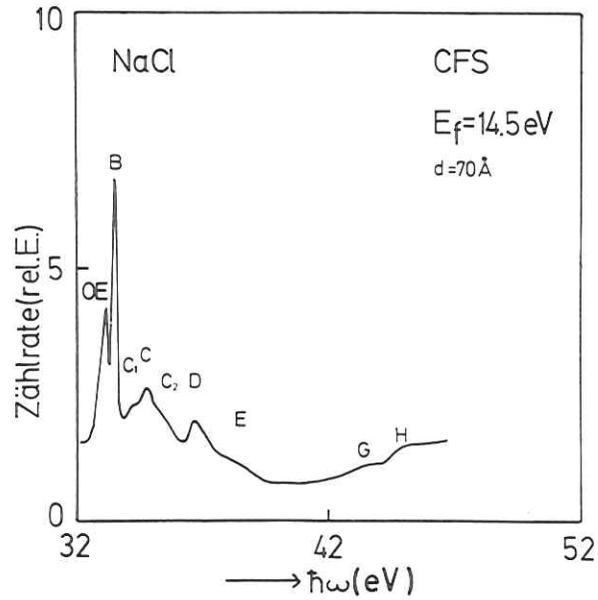


Abb. 5.17 CFS-Spektrum mit dem Endzustand $E_f = 14.5 \text{ eV}$, in den die Auger-Elektronen gelangen können. $T = 300 \text{ K}$

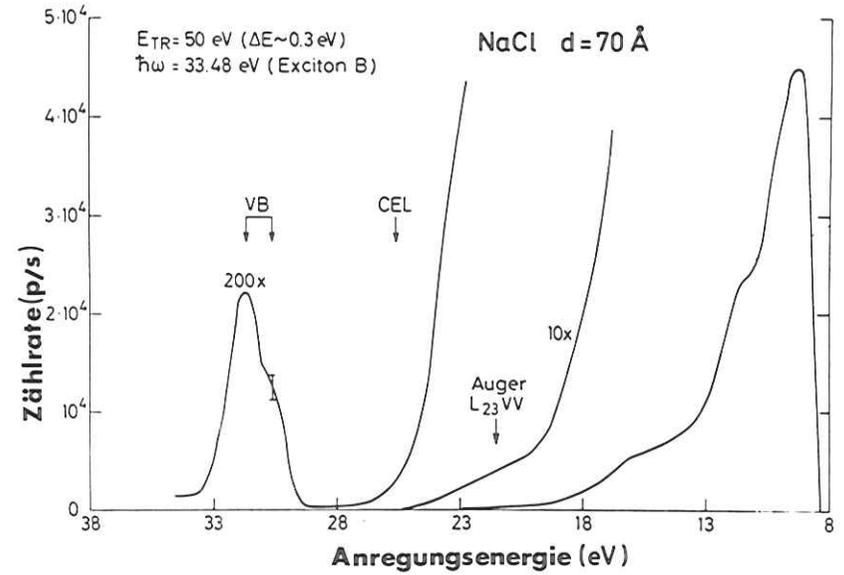


Abb. 5.18 a EDC mit einer Photonenanregung von 33.48 eV (Anregungsenergie des Exziton B). $T = 300 \text{ K}$

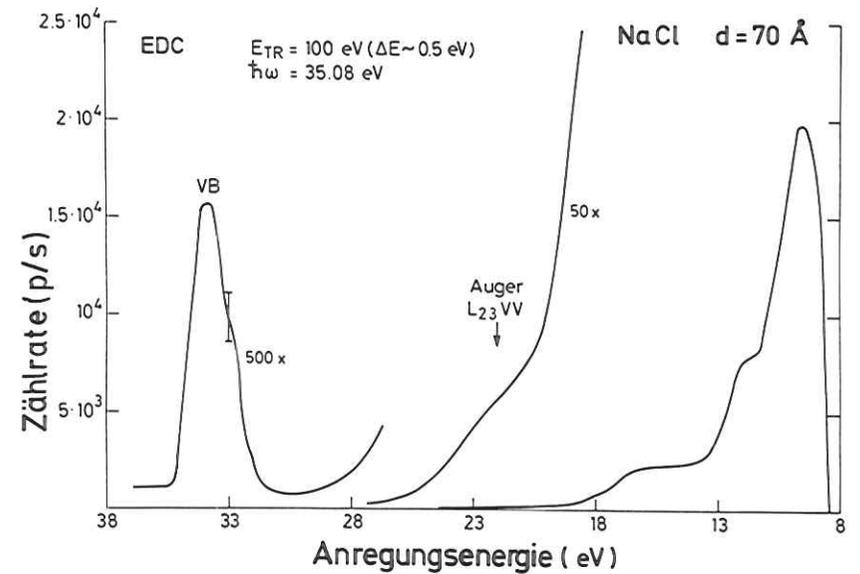


Abb. 5.18 b EDC mit einer Photonenanregung von 35.08 eV (im Bereich der exzitonischen Struktur C). Die Spektren zeigen eine schwache Schulter bei der Anregungsenergie für Auger-Elektronen. $T = 300 \text{ K}$

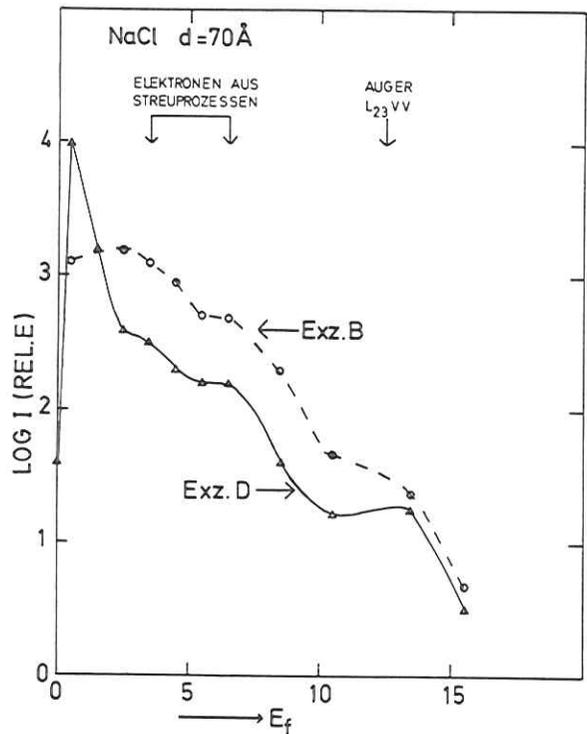


Abb. 5.19 Es ist die absolute Intensität I der Exzitonen B und D aus CFS-Spektren logarithmisch (in relativen Einheiten) gegen die Endzustandsenergie E_f aufgetragen. Die Kurven zeigen deutliche Schultern bei den Endzuständen E_f , in die Auger-Elektronen gelangen können.

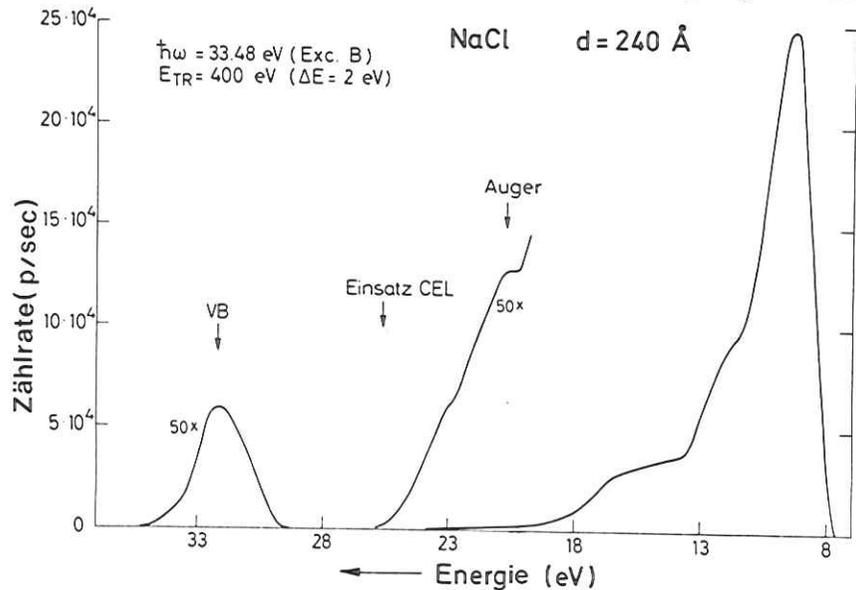


Abb. 5.20 EDC bei einer Photonenanregung von 33.48 eV mit $E_{TR}=400$ eV. Energie bezeichnet die Anregungsenergie bzgl. der Valenzband - Oberkante. (vgl. Abb. 5.18) $T=300$ K

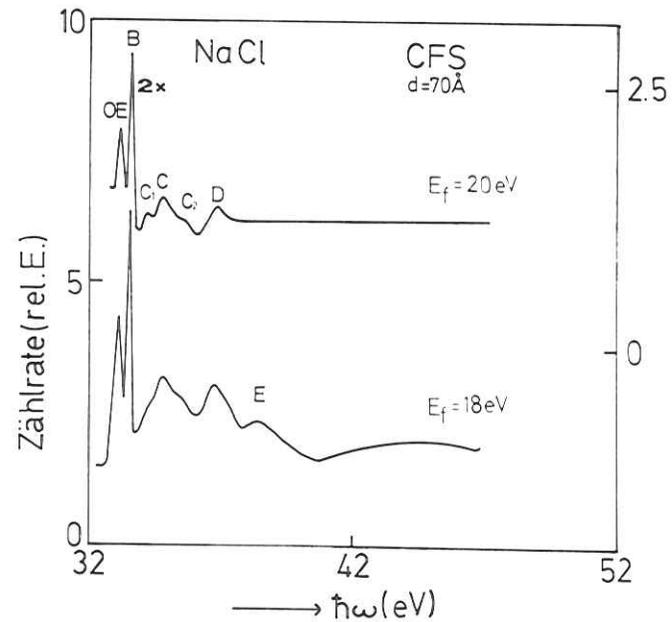


Abb. 5.21 CFS - Spektren bei $E_f=18$ eV und $E_f=20$ eV (vgl. Abb. 5.8). Die linke Ordinate bezieht sich auf das untere, die rechte Ordinate auf das obere Spektrum. $T=300$ K

c) Direkte Rekombination

Mit der CFS-Spektroskopie ist es möglich, Elektronen, die aus verschiedenen Zerfällen stammen, zu trennen. Nach Kap. 5.4 sollten Auger-Elektronen maximal bis $E_f = 17,6$ eV auftreten. Daher sind die Spektren bei $E_f = 18$ eV und 20 eV (Abb. 5.21) ein Nachweis für die direkte Rekombination der Exzitonen B,C,D. Bei $E_f = 18$ eV sind wegen der Auflösung von ca. 1 eV noch die Auger-Zerfälle von Löchern zu sehen, die durch Absorption in Leitungsbänder hoher Zustandsdichte entstehen, während das Spektrum bei $E_f = 20$ eV diesen Beitrag nicht mehr zeigt.

Die Abb. 5.18a zeigt, daß bei der Anregungsenergie des Exzitons B sich die Energieverteilung der VB-Elektronen ändert. Das Maximum VBl mit einer Bindungsenergie von -1,5 eV (s. Kap. 5.1) verschiebt sich zu -2 eV. D.h., daß das Exziton B in einem CFS-Spektrum bei E_f zwischen 22 und 23 eV besonders deutlich wird. Diese Tendenz ist gut in Abb. 5.24 des Kap. 5.7 zu beobachten, die auch die direkte Rekombination für die Exzitonen A und C zeigt.

Auch bei der Photonenenergie 36,6 eV, der Anregungsenergie des Exzitons D (Abb. 5.15) ist eine Veränderung der Energieverteilung der primär angeregten VB-Elektronen auffällig (vgl. z.B. Abb. 5.1).

Die Diskussion hat gezeigt, daß die Exzitonen A - D durch direkte Rekombination zerfallen können. In den Spektren ab $E_f = 8$ eV tritt ein anderes Exziton (OE) auf, das das Exziton A verdeckt. Auch für diesen Zustand ist die direkte Rekombination nachgewiesen (s. Abb. 5.21 u.a. 5.24).

5.6 Temperaturabhängigkeit der Exzitonlinien

Zu einer weiteren Überprüfung des Konfigurationskoordinatenmodells für Exzitonen sollten temperaturabhängige Messungen dienen (s. Kap. 2.3.2). Toyozawa (T74) gibt für die Linienbreite eine Temperatur (T)-Abhängigkeit an, die proportional \sqrt{T} ist. Für $\hbar\omega_{LO} \ll kT$ ergibt sich eine Übereinstimmung mit dem in Kap. 2.3.2 dargestellten Modell. Typische CFS-Spektren sind in Abb. 5.22 bei "flüssig Stickstoff Temperatur" dargestellt. Es fällt auf, daß die Exzitonlinien schmäler sind als bei Zimmertemperatur. Es gelingt sogar, die Struktur bei $\hbar\omega = 33,1$ eV vor dem Exziton A auch bei $E_f < 8$ eV aufzulösen. Bemerkenswert ist die Änderung der Anregungsenergie für die Exzitonen (s. Tab. 5.6). Die Exzitonen A und B zeigen beim Abkühlen eine höhere Anregungsenergie, das Exziton D zeigt eine geringere Anregungsenergie.

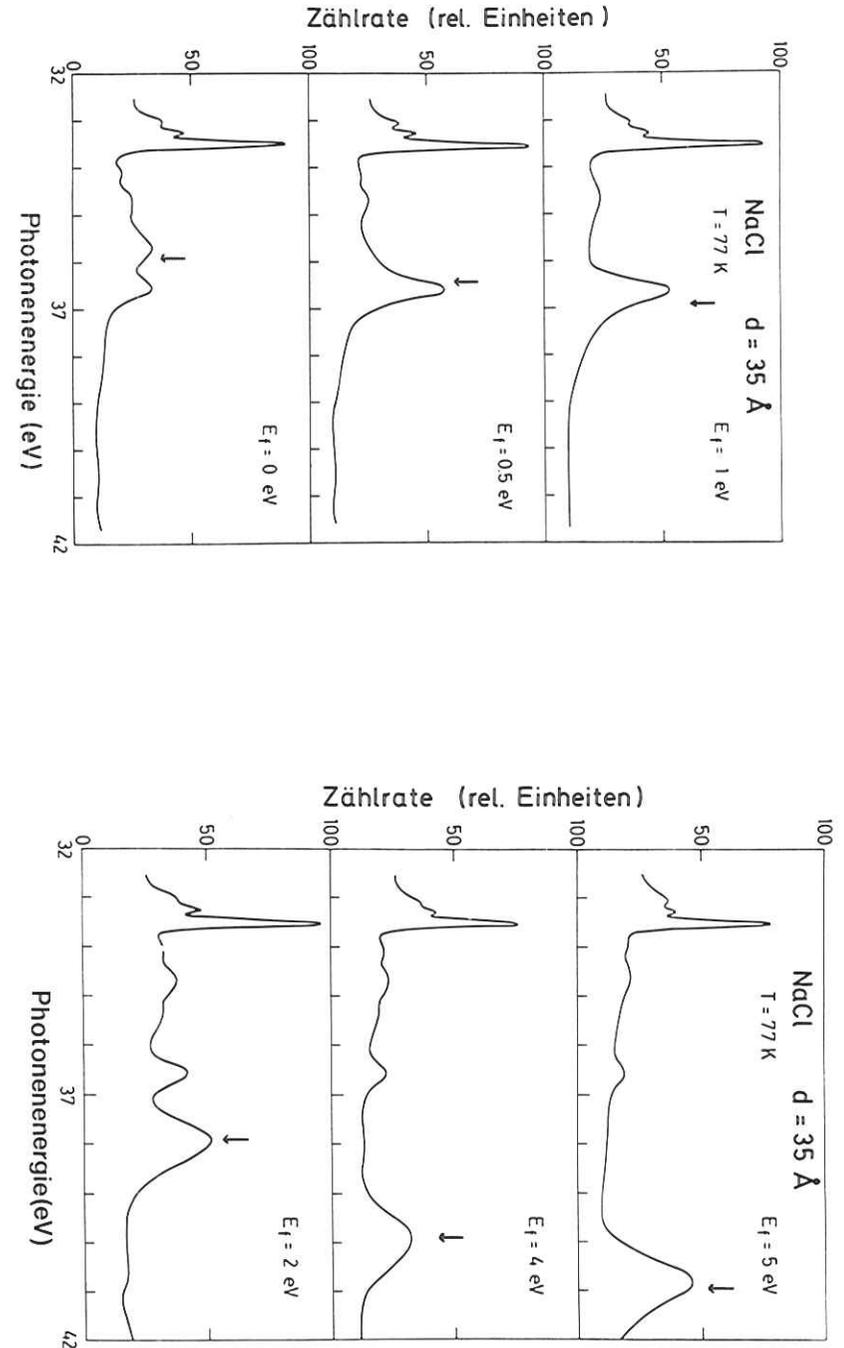


Abb. 5.22 Typische CFS - Spektren bei "flüssig N₂"-Temperatur. Die Strukturen C₂ und E sind nur sehr schwach, wenn E_f nicht der Anregungsenergie dieser Exzitonen entspricht; das ist ein Hinweis für die Interpretation der Anregung in p-symmetrische Zustände (s. Kap. 5.5.4). (Vgl. Abb. 5.8 ff.)

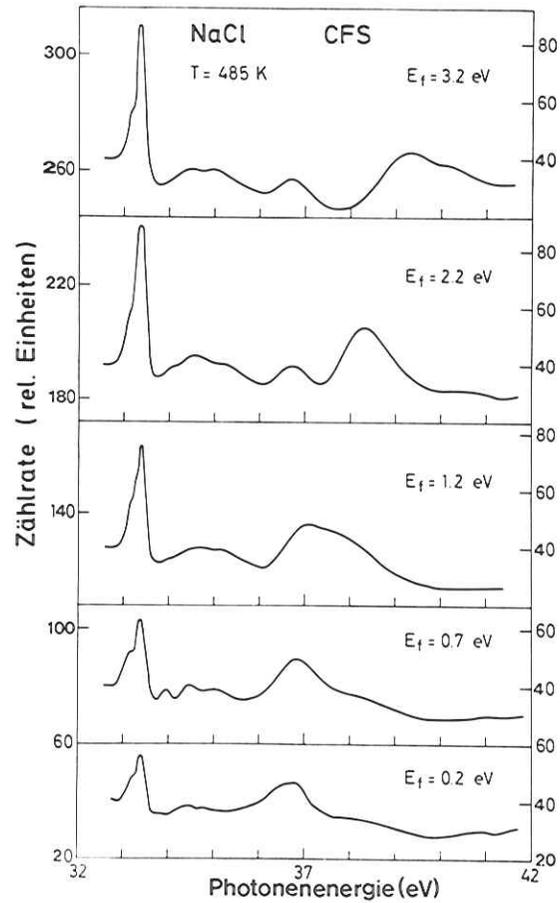


Abb. 5.23 CFS - Spektren bei T = 485 K. (vgl. Abb. 5.8 ff.)

Tabelle 5.6 Verschiebung der Anregungsenergien für Exzitonen in Abhängigkeit von der Temperatur. LNT steht für "flüssig N₂"-Temperatur.

		diese Arbeit	NIS71
Exziton A	LNT	33.3 eV	33.29 eV
	300 K	33.23 eV	33.21 eV
	485 K		
Exziton B	LNT	33.55 eV	33.55 eV
	300 K	33.48 eV	33.46 eV
	485 K	33.36 eV	
Exziton D	LNT	36.55 eV	36.58 eV
	300 K	36.60 eV	36.60 eV
	485 K	36.65 eV	

Tabelle 5.7 Veränderung der Halbwertsbreite (volle Breite b. Halbem Max.) in Abhängigkeit von der Temperatur.

		diese Arbeit	NIS71
Exziton B	LNT	0.1 eV	0.11 eV
	300 K	0.2 eV	0.21 eV
	485 K	> 0.2 eV < 0.4 eV	
Exziton D	LNT	0.4 eV	0.40 eV
	300 K	0.6 eV	0.56 eV
	485 K	0.7 eV	

Bei $T = 485$ K werden die Exzitonen deutlich breiter (s. Abb. 5.23). Es gelingt nicht mehr, das Exzitonendublett A,B aufzulösen. Auch hier zeigt sich, daß die Anregungsenergie der Exzitonen A,B mit wachsender Temperatur abnimmt, während die Anregungsenergie des Exzitons D zunimmt. In Tab. 5.6 und 5.7 sind die Anregungsenergien der Exzitonen A,B,D zusammengefaßt. Unsere Daten zeigen eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Nakai et al. (NIS71).

Nach der Theorie von Toyozawa (T74) sollte die Linienform für $T \rightarrow 0$ K nur noch von der Lebensdauer bestimmt sein, während nach Kap. 2.3.2 noch eine gewisse Grundbreite durch Emission von Phononen vorhanden ist. Die Breite der Exzitonen (s. Kap. 5.5.2), die mit der Anregungsenergie zunimmt, unterstützt diese Annahme. Zusätzlich werden diese Exzitonen durch Autoionisation verbreitert.

5.7 Schichtdickenabhängige Messungen

5.7.1 Selbstabsorption

Aus den Gl. (2.22), (2.23) des Kap. 2.7 erhält man für die Zahl der primär angeregten Elektronen pro einfallendes Photon Y_P , wenn die Schichtdicke d groß gegen die Eindringtiefe des Lichts ist:

$$Y_P \sim \frac{\mu_e(\hbar\omega)}{\mu_e(\hbar\omega) + \frac{1}{L}} \quad (5.1)$$

(μ_e ist der effektive Absorptionskoeffizient nach Kap. 2.2 und L eine mittlere Austrittstiefe)

Wird die Schichtdicke d mit der Eindringtiefe des Lichtes vergleichbar, erhält man durch Integration von 0 bis d wie in Kap. 2.7 beschrieben:

$$Y_P \sim \frac{\mu_e(\hbar\omega)}{\mu_e(\hbar\omega) + \frac{1}{L}} (1 - \exp(-(\mu_e + \frac{1}{L})d)) \quad (5.2)$$

Wählt man in einem CFS-Spektrum den Endzustand E_f so, daß Elektronen, die aus dem Valenzband nach direkter Rekombination angeregt werden, nachgewiesen werden können, dann übertragen sich diese Anregungen mit denen von Valenzband (VB)-Elektronen, die direkt in diesen Endzustand gelangen (s.a. Kap. 2.4.3).

Bei der Anregungsenergie des Exzitons kann man den Absorptionskoeffizienten μ_e in zwei Komponenten aufspalten, μ_{VB} die Anregung durch Valenzbandanregung und μ_{EXZ} die Absorption durch die Exzitonenanregung aus dem Na-2p-Niveau:

$$\mu_e = \mu_{VB} + \mu_{EXZ} \quad (5.3)$$

Für die Zahl der direkt aus dem VB emittierten Elektronen Y_{VBE} gilt dann im Fall großer Schichtdicken (nach Gl. (5.1)) bei gleichzeitiger Absorption durch Exzitonanregung:

$$Y_{VBE} \sim \frac{\mu_{VB}}{\mu_e + \frac{1}{L}} \quad (5.4a)$$

Werden nur Elektronen aus dem VB angeregt, gilt für die Zahl der direkt emittierten Elektronen Y_{VB} :

$$Y_{VB} \sim \frac{\mu_{VB}}{\mu_{VB} + \frac{1}{L}} \quad (5.4b)$$

Da $\mu_e > \mu_{VB}$, wird man in der Energieverteilung der VB-Elektronen eine Einsattelung erwarten, sofern keine Autoionisationswechselwirkung (nach Fano, F61) die beiden Anregungszustände stark koppelt. Mit den Gleichungen (5.4a) und (5.4b) erhält man die relative Einsattelung $\Delta Y_{VB}/Y_{VB}$:

$$\frac{\Delta Y_{VB}}{Y_{VB}} = \frac{Y_{VB} - Y_{VBE}}{Y_{VB}} \quad (5.5a)$$

Setzt man Gl. (5.3) in (5.5a) ein, erhält man für die relative Einsattelung:

$$\frac{\Delta Y_{VB}}{Y_{VB}} = \frac{\mu_{EXZ}}{\mu_e + \frac{1}{L}} \quad (5.5b)$$

Diese Einsattelung wird modifiziert durch die Elektronen, die durch direkte Rekombination des Exzitons entstehen und die Einsattelung geringer erscheinen lassen.

In Abb. 5.24 ist eine Serie von CFS-Spektren einer 240 \AA dicken NaCl-Schicht dargestellt. Die Endzustandsenergie E_f ist so gewählt, daß die direkte Rekombination beobachtet werden kann. Bei $E_f = 22$ eV sieht man eine aufgesetzte Schulter beim Anregungszustand OE (wird im folgenden Abschnitt näher behandelt) sowie bei der Energie des Exzitons B.

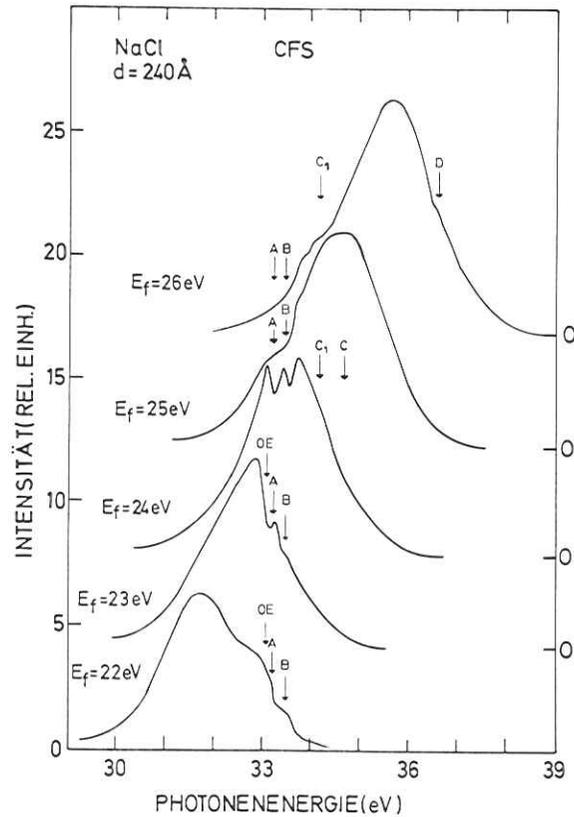


Abb. 5.24 CFS -Spektren mit Endzuständen, zu denen durch direkte Rekombination von Exzitonen aus dem Valenzband(VB) angeregte Elektronen beitragen können. Die starken Einsattelungen in der Energieverteilung der primär aus dem VB angeregten Elektronen verdeutlichen die Selbstabsorption. Es ist die Zählrate gegen die Photonenenergie $\hbar\omega$ aufgetragen. Die rechte Ordinate gibt jeweils die Nulllinie für die Spektren an. Die Gesamtauflösung beträgt etwa 1.5 eV. T=300 K

Das Spektrum mit $E_f = 23$ eV zeigt auch deutlich die direkte Rekombination der Exzitonen A und B, aber eine starke Einsattelung bei der Anregung OE. Die folgenden Spektren zeigen die Selbstabsorption bei den Anregungen der Exzitonen A,B; aber auch andeutungsweise die direkte Rekombination der Exzitonen C und D.

Wären die Austrittstiefe L der Elektronen und der Absorptionskoeffizient bekannt, könnte man mit Hilfe von Gl. (5.5) untersuchen, welche Zustände des VB besonders stark bei der direkten Rekombination angeregt werden. Qualitativ läßt sich mit Abb. 5.24 sagen, daß die frei werdende Energie bevorzugt auf VB-Elektronen mit hoher Bindungsenergie übertragen wird. Das ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Kap. 5.5.5.

Abb. 5.24 liefert gleichzeitig einen zusätzlichen Hinweis der direkten Rekombination von Rumpfexzitonen in NaCl (s. Kap. 5.5.5).

Im Fall kleiner Schichtdicken (Gl. (5.2)) ist der oben beschriebene Effekt der Selbstabsorption nicht so stark, weil dann der Quotient Y_{VBE}/Y_{VB} größer wird, die relative Einsattelung (s. Gl. (5.5a)) in der Energieverteilung der VB-Elektronen jedoch geringer.

5.7.2 Oberflächenempfindlichkeit

Die CFS-Spektren in Kap. 5.5 verändern sich nach Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung für $E_f \geq 8$ eV. Das Exziton A bei 33,23 eV wird verdeckt durch einen neuen Anregungszustand (OE) bei der Photonenenergie 33,1 eV. Abb. 5.24 und 5.21 zeigen, daß dieser Zustand durch direkte Rekombination zerfallen kann. Es liegt die Vermutung nahe, daß es sich um ein Grenzschicht-Exziton handelt. Bei tiefen Temperaturen (Abb. 5.23) sieht man, daß dieses Exziton neben den Exzitonen A,B existiert. Es kann ausgeschlossen werden, daß die Ursache dieses Exzitons veränderte Bindungsverhältnisse der Na^+ -2p-Elektronen an der Al-Unterlage sind, weil dieses Exziton auch bei NaCl-Schichten ($d = 240 \text{ \AA}$), deren Schichtdicke sicher größer als die Eindringtiefe des Lichtes ist, zur Photoausbeute beiträgt.

Da dieser Anregungszustand OE erst bei Endzustandsenergien oberhalb der Schwelle für Elektron-Elektron-Streuung deutlich hervortritt (s. Abb. 5.11), also wenn sich die Austrittstiefe für die Elektronen drastisch verändert (s. Kap. 2.5.1), könnte man einen Anregungszustand an der Oberfläche in Betracht ziehen. Da der Beitrag der Photoelektronen aus der Oberfläche klein ist im Vergleich zum Volumen,

wurden CFS-Messungen an sehr dünnen Schichten durchgeführt, um den Beitrag der Elektronen aus dem Volumen zu vermindern. In Abb. 5.26 sind zwei CFS-Spektren mit den Schichtdicken $d = 7 \text{ \AA}$ und $d = 70 \text{ \AA}$ miteinander verglichen. Uns ist bewußt, daß es sich bei $d = 7 \text{ \AA}$ um eine integrale Schichtdicke handelt und daß diese Schicht aus "Inseln" bestehen kann, die eine größere Schichtdicke als 7 \AA haben.

Für $d = 70 \text{ \AA}$ ist ein Spektrum mit $E_f = 20 \text{ eV}$ ausgewählt worden, weil bei dieser Energie die Austrittstiefe sehr gering ist (s.a. Abb. 2.3).

Der Vergleich zeigt, daß für sehr dünne Schichten ein Anregungszustand bei $33,1 \text{ eV}$ schon bei $E_f = 2 \text{ eV}$ hervortritt, der bei dickeren Schichten erst auftritt, wenn die Austrittstiefe der Photoelektronen in die Größenordnung einer Gitterkonstanten kommt. Der Nachweis für ein Oberflächen-Exziton ist jedoch damit nicht erbracht, weil wir beobachten konnten, daß in einer mit Wasser kontaminierten NaCl-Schicht ebenfalls dieses Exziton angeregt werden kann (s.a. Anhang).

Auffallend ist bei $d = 7 \text{ \AA}$ die Linienform des Exzitons, die auch an anderen dünnen NaCl-Schichten nachweisbar ist.

Es wären noch weitere Untersuchungen notwendig, um zu klären, ob das Exziton bei $33,1 \text{ eV}$ sich um einen Anregungszustand an einer NaCl-Oberfläche handelt. Wichtig wäre dafür vor allem die Aufnahme von CFS-Spektren, bei denen die NaCl-Proben mit verschiedenen Materialien bedampft würden, um das Verhalten des Exzitons dabei zu studieren.

5.8 Na^+2s - und Cl^-2p -Anregungsspektrum

Die Interpretation des Na^+2s und Cl^-2p -Anregungsspektrums soll in dieser Arbeit nicht ausführlich diskutiert werden. Es soll nur kurz dargestellt werden, daß auch diese Spektren von der Elektron-Loch-Wechselwirkung beeinflusst werden.

a) Na^+2s -Anregung

In Kap. 5.1 ist die Bindungsenergie des Na^+2s -Niveaus bezüglich der VB-Oberkante bestimmt worden (s.a. Tab. 5.1). Kombiniert man diese Größe mit $E_G = 8,6 \text{ eV}$, so erhält man für den Einsatz der Interbandübergänge $69 \pm 0,2 \text{ eV}$. Damit ist sicher, daß die Struktur K (s. Abb. 5.6 und 5.7) bei der Photonenenergie $68,1 \text{ eV}$ durch die Anregung eines Exzitons mit einer Bindungsenergie von $0,9 \text{ eV}$ verursacht wird.

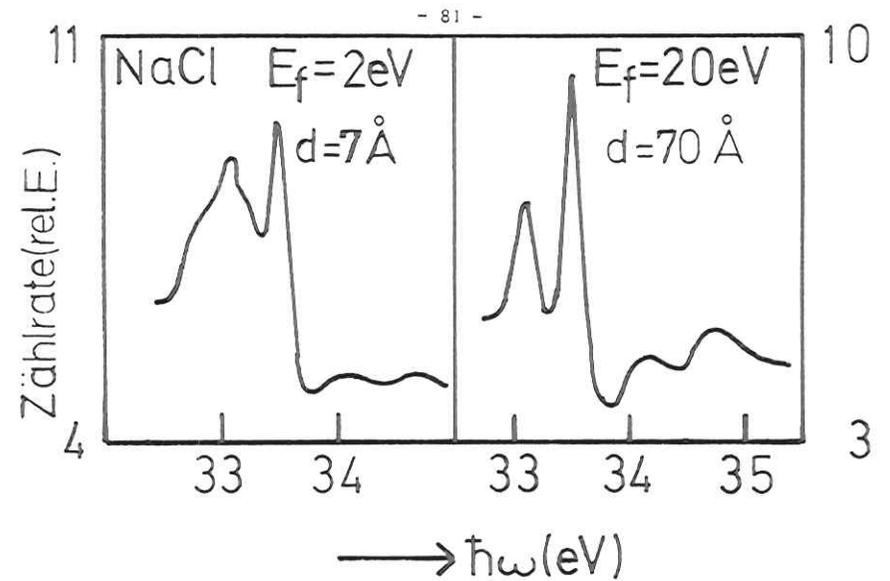


Abb. 5.25 Vergleich der Exzitonenanregung einer sehr dünnen Schicht (7 \AA) mit einer 70 \AA dicken Schicht. (vgl. Abb. 5.8) Bei $E_f = 20 \text{ eV}$ hat die Austrittstiefe der Elektronen die Größenordnung einer Gitterkonstanten (s.a. Kap. 2.5). $T = 300 \text{ K}$

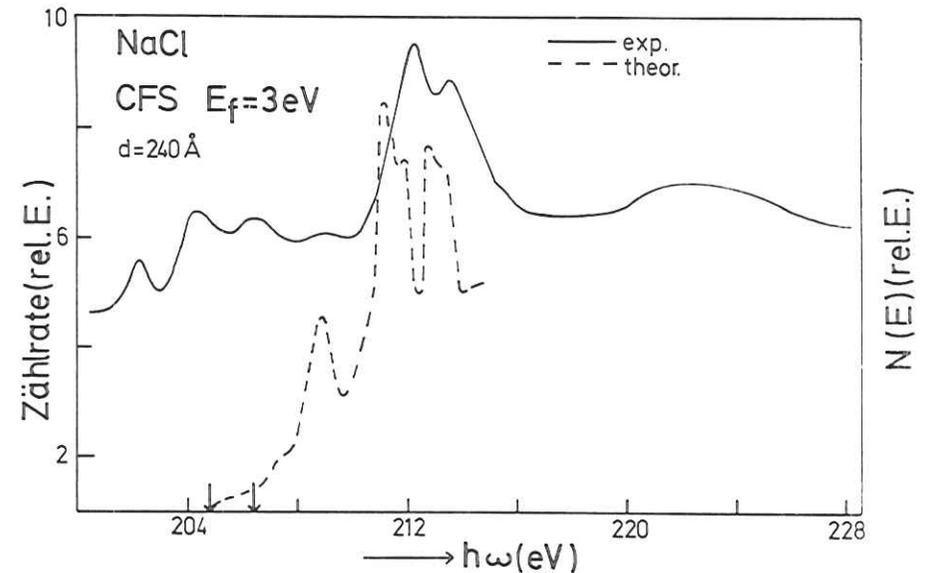


Abb. 5.26 CFS - Spektrum im Bereich der Cl^-2p -Anregung. (vgl. Abb. 5.13) Die Pfeile geben die Lage des Leitungsband (LB)-Bodens bzgl. der $2p \ 3/2$ und $2p \ 1/2$ -Niveaus an. Zum Vergleich ist eine verbundene Zustandsdichte nach LK71 dargestellt. Der Einsatz ist mit dem LB - Boden bzgl. des $2p \ 3/2$ -Niveaus in Übereinstimmung gebracht. $T = 300 \text{ K}$

Die Absorptionsmessungen von Radler (Ra74) legen nahe, daß es sich um eine Anregung in einen p-symmetrischen Endzustand handelt (s. Abb. 5.14). Auch das Maximum L bei einer Photonenenergie 71,1 eV kann als Exziton interpretiert werden, da die energetische Lage gut mit der Anregung in Na^+ -4p-Niveaus (70,2 eV) in molekularem NaCl übereinstimmt.

b) Cl^- -2p-Anregung

Aus der Bindungsenergie für das Cl^- -2p-Niveau (Tab. 5.1) ergibt sich für den Abstand zwischen dem $2p_{3/2}$ -Zustand und dem LB-Boden 204,8. Für den $2p_{1/2}$ -Zustand beträgt der Abstand 206,4 eV.

In Abb. 5.26 ist ein CFS-Spektrum mit $E_f = 3$ eV im Bereich der Cl^- -2p-Anregung dargestellt, das sehr gut den Absorptionsverlauf wiedergibt (s. BGFKSC70). Durch Pfeile ist dargestellt, bei welcher Photonenenergie die Interbandübergänge einsetzen.

Die ersten Strukturen (202,2 eV und 204,3 eV) können als Exzitonen unterhalb des LB-Bodens identifiziert werden. Beide Maxima sind wahrscheinlich auf den gleichen Anregungszustand für das $2p_{3/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Niveau zurückzuführen.

Die primär angeregten Cl^- -2p-Elektronen tragen in diesem Spektrum nicht meßbar zur Ausbeute bei. Die Energieverteilung des Cl^- -2p-Niveaus (s. Abb. 4.4b) wurde erst bei Endzustandsenergien meßbar, die mindestens 5 eV über dem LB-Boden liegen. Der Anstieg zum 5. Max. bei ca. 210 eV gibt auch hier das Anwachsen der Zustandsdichte wieder. Das ist in Übereinstimmung mit den aus der Na^+ -2p-Anregung gewonnenen Ergebnissen (Kap. 5.5.3). Da die Spin-Bahn-Aufspaltung des Cl^- -2p-Niveaus 1,6 eV beträgt, muß man das Spektrum in Abb. 5.26 mit einer überlagerten Zustandsdichte vergleichen, die berücksichtigt, daß zwei Niveaus ins Leitungsband angeregt werden.

Auch das Cl^- -2p-Anregungsspektrum bestätigt die Ergebnisse des Kap. 5.5:

Am Boden des Leitungsbandes ist die Zahl der Zustände sehr gering; ca. 5 eV über dem LB-Boden erhöht sich die Zustandsdichte drastisch.

Es existieren Exzitonen unterhalb des Leitungsbandbodens. Aufgrund der geringen Zustandsdichte am Leitungsbandboden ist das 3. und 4. Maximum möglicherweise auf Anregung von Exzitonen zurückzuführen. Eine eingehendere Analyse war jedoch nicht Ziel dieser Arbeit.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Energieverteilungs- (EDC) und CFS-Messungen von NaCl im Energiebereich 30 - 220 eV diskutiert. Ein Schwerpunkt ist, mit Hilfe von CFS-Messungen das Na^+ -2p-Anregungsspektrum (32 - 72 eV) zu interpretieren. Ein anderer Schwerpunkt besteht darin, die Linienbreite des Na^+ -2p-Rumpfniveaus in Abhängigkeit von der Temperatur zu vermessen, um die starke Wechselwirkung mit optischen Phononen während der optischen Anregung nachzuweisen.

Für die Experimente stand eine Experimentierkammer zur Verfügung, die erlaubte, die Untersuchungen unter Ultrahochvakuumbedingungen durchzuführen. Über ein differentielles Pumpstück war die Kammer an einen bei streifendem Einfall arbeitenden Monochromator mit einem Auflösungsvermögen $E/\Delta E = 400$ angeschlossen. Für die Energieverteilungsmessungen stand ein sphärischer Energieanalysator zur Verfügung, der eine Auflösung bis zu 0,12 eV ermöglichte. Die Proben wurden in situ aufgedampft und mit s-polarisiertem Licht untersucht.

Mit Hilfe von EDC- und CFS-Messungen wird die Halbwertsbreite der Na^+ -2p-Linie zwischen $T = 77$ K und $T = 663$ K bestimmt. Die Halbwertsbreite erhöht sich innerhalb dieses Intervalls mit der Temperatur von 1,05 eV auf 1,60 eV. Die starke Temperaturabhängigkeit hat ihre Ursache in der simultanen Emission von optischen Phononen während der Anregung des Elektrons durch ein Photon.

Im zweiten Teil wird die Lage der Valenzbandoberkante bezüglich des Na^+ -2p-Niveaus neu bestimmt. Der Abstand von 27,3 eV wird mit $E_G = 8,6$ eV kombiniert, um den Leitungsbandboden bezüglich des Na^+ -2p-Niveaus zu lokalisieren. Damit kann gezeigt werden, daß die Exzitonen unterhalb des Leitungsbandbodens eine größere Bindungsenergie haben als bisher angenommen ($\approx 2,7$ eV).

Mit einer Serie von CFS-Spektren wird nachgewiesen, daß die Strukturen im Na^+ -2p-Anregungsspektrum durch die Elektron-Loch-Wechselwirkung verursacht werden. Es existieren Exzitonen bis ca. 6 eV über dem Leitungsbandboden. Der Versuch, diese Exzitonen kritischen Punkten der Brillouin-Zone zuzuordnen, führt zu keiner zufriedenstellenden Interpretation. Eine theoretische Behandlung auf Grundlage der Molekültheorie von Åberg und Dehmer bietet eine gute Interpretationsgrundlage.

Die Untersuchung von Rekombinationsprozessen ergibt, daß die Exzitonen in NaCl durch Auger-Übergänge und die direkte Rekombination zerfallen können. Für Exzitonen unterhalb des Leitungsbandbodens dominiert jedoch die direkte Rekombination.

Energieverteilungsmessungen mit verschiedenen Photonenenergien (45 und 91 eV) erlauben die Bestimmung der Valenzbandzustandsdichte mit einer Auflösung von maximal 0,3 eV. Das Spektrum zeigt zwei Maxima im Abstand von 1,1 eV und eine Gesamtbreite von 4 eV. Der Vergleich mit einer selbstkonsistenten Hartree-Fock-Bandstrukturberechnung von Lipari und A.B. Kunz zeigt eine befriedigende Übereinstimmung. Es kommt zum Ausdruck, daß die Dispersion der Valenzbänder für die Breite und die Struktur verantwortlich ist.

Aus der energetischen Lage des exzitonischen und des Interbandbereichs in den CFS-Spektren wird geschlossen, daß die Zustandsdichte der Leitungsbänder bis ca. 5 eV über dem Boden ($\hbar\omega = 41$ eV) sehr gering ist, zu energetisch höheren Endzuständen jedoch stark zunimmt. Die aus einer selbstkonsistenten HF-Bandstrukturberechnung von Lipari und A.B. Kunz gewonnene Zustandsdichte stimmt im groben Verlauf sehr gut mit diesem experimentellen Ergebnis überein. CFS-Messungen im Bereich der Cl^- -2p-Anregung, die nicht im gleichen Maße systematisch wie die Na^+ -2p-Anregung untersucht wurden, bestätigen das.

Die Linienbreite der Exzitonen ist ähnlich von der Temperatur abhängig wie die Na^+ -2p-Linien. Auch die Anregung eines Exzitons ist mit der simultanen Emission von optischen Phononen verbunden.

CFS-Spektren im Bereich der Na^+ -2p-Anregung mit Endzustandsenergien E_f , für die die Elektronen eine sehr geringe Austrittstiefe haben, und Untersuchungen an sehr dünnen Schichten (eine bis zwei Monolagen) zeigen die Existenz eines Exzitons an der Oberfläche bei der Photonenenergie 33,1 eV. Dieser Anregungszustand tritt sowohl bei frisch aufgedampften als auch bei mit Wasser kontaminierten NaCl-Schichten auf und konnte daher nicht einwandfrei als Oberflächenexziton identifiziert werden.

Anhang

Oberflächenkontaminierung von NaCl-Aufdampfschichten unter UHV-Bedingungen

Der für eine Serie von CFS-Spektren und ergänzende EDC-Messung benötigte Zeitraum betrug in einigen Fällen ca. eine Woche (o.a. länger; das hing von den Betriebsbedingungen des Synchrotrons oder von der Zuteilung der Meßschichten im Synchrotronstrahlungslabor ab). In diesem Zeitraum wurden die Messungen an einer Aufdampfschicht vorgenommen.

Gudat (Gu74) hatte für LiF gezeigt, daß sich die photoelektrische Ausbeute von in situ aufgedampften Proben nicht von Aufdampfschichten unterschied, die der Atmosphäre ausgesetzt waren. Auch bei früheren Ausbeute-Messungen an NaCl wurden keine Unterschiede zwischen im UHV aufgedampften und der Atmosphäre ausgesetzten Schichten gefunden (K75).

Bei NaCl-Aufdampfschichten, die ca. eine Woche einem Druck von 10^{-9} Torr ausgesetzt waren, zeigte sich eine Kontaminierung dadurch, daß das Na^+ -2p-Niveau auf der niederenergetischen Flanke sehr asymmetrisch wird (s. Abb. A1). Dieser Effekt wird dadurch bewirkt, daß sich die Lage des Na^+ -2p-Niveaus durch eine andere chemische Bindung an der Oberfläche (chemical shift) verändert. Der Effekt wird sehr drastisch, sobald aufgrund von Elektron-Elektron-Streuung die Austrittstiefe sehr gering wird und der Photoemissionsprozeß oberflächenempfindlich wird.

Adam und Harsdorff (AH65) haben gezeigt, daß sich an in Luft gespaltenen NaCl-Einkristallen eine Wasser-Adsorbat-Schicht bildet. Estel et al. (EHKNW76) konnten mit Hilfe der Massenspektroskopie sekundär erzeugter Ionen nach Beschuß mit Edelgas-Ionen (Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS) nachweisen, daß auf in situ unter UHV-Bedingungen gespaltenen NaCl-Einkristallen die Wasseradsorption sehr gering, aber gegenüber anderen Adsorbaten bevorzugt auftritt. Ihre Messungen erstrecken sich maximal über 20 h, zeigen aber schon in diesem Zeitraum eine wachsende Adsorbatschicht an.

Die Asymmetrie der Na^+ -2p-Linie in Abb. A1 zeigt eine Verschiebung des Na^+ -2p-Niveaus zu niedrigerer Bindungsenergie. Citrin (C73) gibt für das Na^+ -2p-Niveau in NaOH, diese Verbindung bildet sich bevorzugt im Anschluß an Wasseradsorption (EHKNW76), eine Bindungsenergie bezüglich des Vakuumniveaus von 33,75 eV mit einer Halbwertsbreite von 1,49 eV an. Da wahrscheinlich nicht nur eine einzige

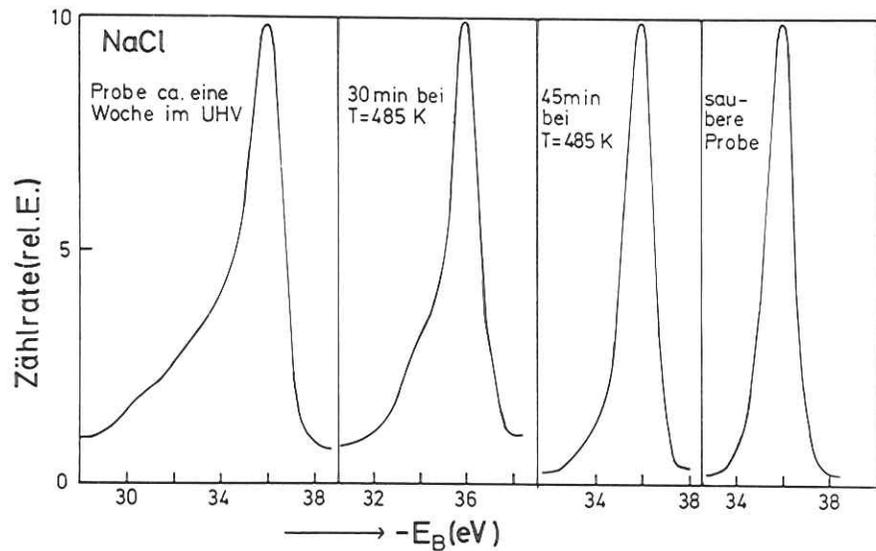


Abb. A1 $\text{Na}^+ 2p$ - Niveau in NaCl und in Verbindungen an der Oberfläche. Bei $T = 485 \text{ K}$ verdampft die Oberflächenbedeckung in ca. 1 h. Es ist die Zählrate gegen die Bindungsenergie bzgl. des LB- Bodens aufgetragen.

wohldefinierte Bindung mit den Wassermolekülen existiert, ist die Verschmierung der Bindungsenergie bis zu 6 eV verständlich.

Abb. A1 zeigt, daß schon bei $T = 485 \text{ K}$ die Kontaminierung verschwindet.

Der 'chemical shift' bzw. die Verschmierung der Linien von Rumpfniveaus ist bei oberflächenempfindlichen Photoemissionsexperimenten ein guter Hinweis darauf, ob eine Oberfläche sauber ist oder schon Kontaminierung zeigt.

Literatur

AD73 T. Åberg, J.L. Dehmer, J.Phys. C6, 1450 (1973)

AH65 R.W. Adam, M. Harsdorff, Z.f.Naturf. 20a, 489 (1965)

B71 D. Blechschmidt, Dissertation Universität München (1971)

Be29 H. Bethe, Ann.d. Physik 3, 133 (1929)

BGFKSC70 F.C. Brown, C. Gähwiller, H. Fujita, A.B. Kunz, W. Scheifly, N. Carrera, Phys.Rev. B2, 2126 (1970)

BL73 A.D. Baer, G.J. Lapeyre, Phys.Rev.Lett. 31, 304 (1973)

BSS70 D. Blechschmidt, M. Skibowski und W. Steinmann, phys.stat.sol. 42, 61 (1970)

C73 P.H. Citrin, Phys.Rev.Lett. 19, 1164 (1973)

C73a P.H. Citrin, Phys.Rev. B8, 5545 (1973)

CEH74 P.H. Citrin, P. Eisenberger, D.R. Hamann, Phys.Rev.Lett. 33, 965 (1974)

CEMAUK74 P.H. Citrin, P. Eisenberger, W.C. Marra, T. Åberg, J. Utriainen, E. Källne, Phys.Rev. B10, 1762 (1974)

Cr66 M. Creuzburg, Z. Physik 194, 211 (1966)

CT72 P.H. Citrin, T.D. Thomas, J.Chem.Phys. 10, 4446 (1972)

DK72 H. Dietrich, C. Kunz, Rev.Sci.Instr. 43, 434 (1972)

DM65 S.W. Duckett, P.H. Metzger, Phys.Rev. A137, 953 (1965)

Ea72 D.E. Eastman in Techniques of Metals Research VI, Hrsg. E. Passaglia, Interscience (1972), S. 413

EHKNW76 J. Estel, H. Hoinkes, H. Kaarmann, H. Wilsch, Surf.Sci. 54, 393 (1976)

ETD69 J.E. Eby, K.J. Teegarden, D.B. Button, Phys.Rev. 116, 1099 (1959)

F61 U. Fano, Phys.Rev. 6, 1866 (1961)

FC68 C.Y. Fong, M.L. Cohen, Phys.Rev.Lett. 21, 22 (1968)

Ga74 J.W. Gadzuk, Phys.Rev. B9, 1980 (1974)

Ge70 U. Gerhardt in Festkörperprobleme X, F. Vieweg-Verlag Braunschweig (1970), S. 175

GH68 D.L. Greenaway, G. Harbeke in Optical Properties and Bandstructure of Semiconductors, Pergamon Press (1968)

GK72 W. Gudat, C. Kunz, Phys.Rev.Lett. 29, 169 (1972)

GKP74 W. Gudat, C. Kunz, H. Petersen, Phys.Rev.Lett. 32, 1370 (1974)

Gu74 W. Gudat, Dissertation Universität Hamburg (1974) und Interner Bericht DESY F41-74/10

HK67 R. Haensel, C. Kunz, Z. Angew. Phys. 23, 276 (1967)

HKPSSK69 R. Haensel, G. Keitel, G. Peters, P. Schreiber, B. Sonntag, C.Kunz, Phys.Rev.Lett. 23, 530 (1969)

HKSS68 R. Haensel, C. Kunz, T. Sasaki, B. Sonntag, Phys.Rev.Lett. 20, 1436 (1968)

HR51 K. Huang, A. Rhys, Proc.Roy.Soc., Ser. A 208, 352 (1951)

K74 A.B. Kunz, 1974, noch nicht veröffentlicht

K75 C. Kunz, 1975, private Mitteilung

KDC72 A.B. Kunz, J.T. Devreese, T.C. Collins, J.Phys. C5, 3259 (1972)

Ki63 Ch. Kittel, Quantum Theory of Solids, Wiley, New York (1963), S. 137ff

Ki69 Ch. Kittel, Einf. i.d. Festkörperphysik, R. Oldenbourg-Verlag, 2. Auflage (1969), S. 201

KMLPS74 S.P. Kowalczyk, F.R. McFeely, L. Ley, R.A. Pollak, D.A. Shirley, Phys.Rev. B 8, 3573 (1974)

Kn63 R.S. Knox, in Theory of Excitons, Solid State Physics Suppl. 5 (Academic Press New York und London 1963)

L69 D.W. Lynch, Semiarvortrag DESY, F 41, 8.1.69

LAKG74 G.J. Lapeyre, J. Anderson, J.A. Knapp, P.L. Gobby, in Proceedings of the IV. Int. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Hrsg. E.E. Koch, R. Haensel, C. Kunz (Pergamon-Vieweg, Braunschweig, 1974), S. 380

Le65 G. Lewin, Fundamentals of Vacuum Science and Technology, McGraw Hill Book Company, New York (1965)

LG69 J. Llacer, E.L. Garwin, J.Appl.Phys. 40, 2766 und 2776 (1969)

LK71 N.O. Lipari, A.B. Kunz, Phys.Rev. B3, 491 (1971)

Ma73 G.D. Mahan, phys.stat.sol. 55, 703 (1973)

Mar59 J.J. Markham, Rev.Mod.Phys. 31, 956 (1959)

McG71 E.J. McGuire, Phys.Rev. A6, 1801 (1971)

MD74 J.A.D. Matthew, M.G. Devey, J.Phys. C7, L335 (1974)

MHD68 J.A.D. Matthew, A. Hart-Davis, Phys.Rev. 168, 936 (1968)

MK73 D.J. Mickish, A.B. Kunz, J.Phys. C6, 1723 (1973)

Mo49 C.E. Moore, NBS-Circular (U.A.) Circ. No. 467, Vol. 1 (1949)

MS72 J.S. Melvin, T. Smith, phys.stat.sol. (b) 49, 173 (1972)

NIS71 S. Nakai, T. Ishii, T. Sagawa, J.Phys.Soc.Jap. 30, 428 (1971)

NS69 S. Nakai, T. Sagawa, J.Phys.Soc.Jap. 26, 1427 (1967)

OT67 Y. Onodera, Y. Toyozawa, J.Phys.Soc.Jap. 22, 833 (1967)

P72 F. Perrot, phys.stat.sol. (b) 52, 163 (1972)

P75 S.T. Pantelides, Phys.Rev. B6, 2391 (1975)

PB74 S.T. Pantelides, F.C. Brown, Phys.Rev.Lett. 33, 299 (1974)

Pe76 H. Petersen, Dissertation Universität Hamburg (1976)

- Ph64 J.C. Phillips, Phys.Rev. A 136, 1705 (1964)
Po73 C.J. Powell, Phys.Rev.Lett. 30, 1179 (1973)
Pu38 E.M. Purcell, Phys.Rev. 54, 818 (1938)
Ra74 K. Radler, Dissertation Universität Hamburg (1974)
S67 K. Siegbahn, C. Nordling, ESCA Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy (Almqvist & Wiksells, Uppsala, 1967), S. 72
SC73 W.H. Strehlow, E.L. Cook, J.Phys.Chem. Ref. Data 2, 163 (1973)
Sp58 W.E. Spicer, Phys.Rev. 112, 114 (1958)
St70 G. Stephan, Dissertation Universität Rennes (1970)
T74 Y. Toyozawa, Proceedings of the IV. Int.Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Hrsg. E.E. Koch, R. Haensel, C. Kunz (Pergamon-Vieweg (1974)) S. 317

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Abteilung Synchrotronstrahlung des II. Instituts für Experimentalphysik der Universität Hamburg und der Forschungsgruppe F 41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Privatdozent Dr. C. Kunz, der den Anstoß zu dieser Arbeit gab und durch Kritik und ausführliche Diskussionen zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Herrn Dr. H. Petersen danke ich für die gute Einführung in das Synchrotronstrahlungslabor.

Dank gebührt allen Mitgliedern der Gruppe F 41 für ihre Zusammenarbeit. Insbesondere danke ich Herrn H. Zeiger für die Hilfe im Aufdampflabor.

Weiterhin gilt mein Dank Frau E. Thumann für die mühevollen Schreibarbeiten, Frau V. Fischer und Herrn W. Knaut für die Fertigstellung von Zeichnungen, Frau D. Dembrowski, Frau K. Köhler und Herrn J. Schmidt für die Photoarbeiten.

