

Interner Bericht  
DESY F41  
HASYLAB 81/03  
März 1981

Eigentum der Property of	<b>DESY</b>	Bibliothek library
Zugang: Accessions:	16. JUNI 1981	
Leihfrist: Loan period:	7	Tage days

Feinstruktur und Temperaturabhängigkeit äußerer Rumpfezitonien  
in K-Halogeniden und III/V-Halbleitern

von  
Gérard Sprüssel

DESY behält sich alle Rechte für den Fall der Schutzrechtserteilung und für die wirtschaftliche Verwertung der in diesem Bericht enthaltenen Informationen vor.

DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in case of apply for or grant of patents.

"DIE VERANTWORTUNG FOR DEN INHALT  
DIESES INTERNEN BERICHTES LIEGT  
AUSSCHLIESSLICH BEIM VERFASSER."

Feinstruktur und Temperaturabhängigkeit äußerer Rumpfexzitonen  
in K-Halogeniden und III/V-Halbleitern

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

vorgelegt von  
Gérard Sprüssel  
aus Lunéville

Kiel  
1980

Referent: Prof. Dr. M. Skibowski  
Korreferent: Doz. Dr. W. Schattke  
Tag der mündlichen Prüfung: 25.2.1981  
Zum Druck genehmigt: Kiel, den 25.2.1981  
Dekan: Prof. Dr. O. C. Allkofer

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung..... 1

II. Experimentelle Durchführung

  II.1 Versuchsaufbau..... 7

    II.1.1 Monochromator und Probenkammer..... 7

    II.1.2 Kristallspaltanlage..... 11

  II.2 Durchführung der Messung..... 17

    II.2.1 Probenkühlung..... 17

    II.2.2 Nachweis- und Steuerelektronik..... 19

  II.3 Datenauswertung..... 22

III. Untersuchungen der K-Halogenide

  III.1 Frühere optische Messungen..... 25

  III.2 Experimentelle Ergebnisse und Vergleich mit früheren Messungen..... 26

  III.3 Diskussion der Energielagen und Oszillatorstärke..... 33

    III.3.1 Feinstruktur..... 33

    III.3.2 Oszillatorstärke und Austauschwechselwirkung..... 37

    III.3.3 Beschreibung der  $K^+3p$ -Exzitonen im Ligandenfeldmodell..... 47

  III.4 Temperaturabhängigkeit der Rumpfexzitonen..... 51

    III.4.1 Gitterexpansionsterm..... 54

    III.4.2 Phononenterm..... 56

      a) schwache Kopplung..... 58

      b) starke Kopplung..... 60

IV. Untersuchungen der III/V-Verbindungen

  IV.1 Ältere optische Messungen..... 70

  IV.2 Reflexionsmessungen an Einkristallen..... 72

    IV.2.1 Experimentelle Ergebnisse..... 72

  IV.2.2 Interpretation der elektronischen Struktur..... 76

IV.3 Messungen an im UHV gespalteten GaAs- und InAs-Einkristallen..... 82

  IV.3.1 Grobverlauf..... 83

  IV.3.2 Feinstruktur am Einsatz der d-Anregungen..... 85

IV.4 Temperaturabhängigkeit..... 95

  IV.4.1 Generelle Theorie zum Phononenterm..... 95

  IV.4.2 Experimentelle Temperaturkoeffizienten..... 99

  IV.4.3 Berechnung der Temperaturkoeffizienten..... 101

    a) Die verschiedenen Beiträge..... 101

    b) Berechnung der Einzelbeiträge..... 102

  IV.4.4 Vergleich mit den experimentellen Werten..... 108

V. Zusammenfassung..... 111

Anhang A. Datennahme- und Steuerelektronik..... 114

Anhang B. Programme zur Datennahme und -auswertung..... 119

Literaturverzeichnis..... 121

Danksagung

I. Einleitung  
=====

Am Einsatz der Anregung von Valenz- oder Rumpfelektronen beobachtet man in Isolatoren und Halbleitern häufig ein stark strukturiertes Spektrum, das sich im Ein-Teilchen-Bändermodell nicht interpretieren läßt. Die Strukturen rühren daher, daß das Elektron während des Anregungsprozesses mit dem dabei entstehenden Loch in Wechselwirkung tritt, wobei ein gebundenes Elektron-Loch-Paar entsteht, das sog. Exziton. Diese Elektron-Loch-Wechselwirkung dominiert am Einsatz der Rumpfniveaus (z.B. Lync79; Brow74,78; KToy79). Diese exzitonischen Strukturen sind in vielen Fällen kompliziert, liefern jedoch einen großen Teil an Informationen zur elektronischen und geometrischen Struktur des Festkörpers und den Wechselwirkungen im Kristall.

Will man die Exzitonen beschreiben, so kann man zunächst vom Ein-Teilchen-Bändermodell des Festkörpers ausgehen (z.B. KToy79). ABB.I.1 zeigt ein vereinfachtes Energieschema als Funktion des Wellenvektors  $k$  (nach SSSa80). Es zeigt das äußere Rumpfniveau CL, das in diesem Fall durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung SO in zwei Niveaus aufgespalten ist und wegen starker Lokalisierung sehr wenig Dispersion besitzt. Im Abstand  $E_{vc}$  darüber liegt das oberste Valenzband VB und noch höher, durch die Energielücke  $E_g$  getrennt, das unterste Leitungsband CB. Beide zeigen eine deutliche Abhängigkeit von  $k$ . Die angegebenen Größenordnungen für  $E_g$  und  $E_{vc}$  sind charakteristisch für K-Halogenide. Bei Halbleitern wie z.B. den III/V-Verbindungen betragen sie:  $E_g = 1\text{eV}$  und  $E_{vc} < 2\text{eV}$ . Die Valenz- und Rumpfexzitonen  $E_{ex}$  und  $E_{ex}^c$  entstehen während des

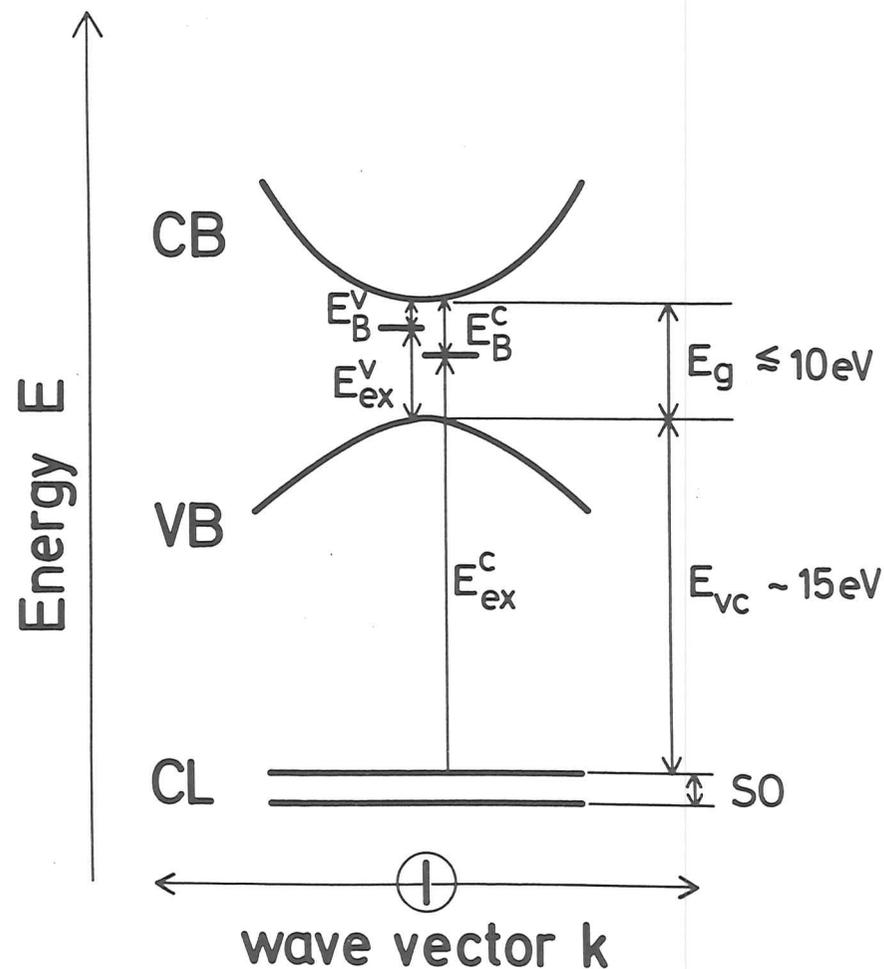


ABB. I.1: Vereinfachtes Energiebandschema nach SSSa80 mit Rumpfniveau CL, seiner Spin-Bahn-Aufspaltung SO, Valenzband VB und Leitungsband CB. Die Bandabstände  $E_g$  und  $E_{vc}$  sind für den Fall der K-Halogenide angegeben.  $E_{ex}^{V,C}$  bezeichnet die Anregungsenergie der Valenz- bzw. Rumpfexziton<sup>ex</sup> und  $E_B^{V,C}$  deren Bindungsenergie.

Anregungsprozesses durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem angeregten Elektron und dem positiven Loch. Diese gebundenen elektronischen Zustände liegen energetisch unterhalb des Leitungsbandminimums, das für die Exzitonen die Ionisierungsgrenze darstellt. Den Abstand zwischen Leitungsband und Exzitonenniveau bezeichnet man dann als Exzitonen-Eindungsenergie  $E$ . Sie ist im allgemeinen für Valenz- und Rumpfexzitonen verschieden.

Räumlich läßt sich ein Exziton als ein Zustand ansehen, bei dem ein Elektron um ein Loch kreist. Der Abstand zwischen Elektron und Loch, der sog. Exzitonenradius, kann kleiner sein als die Gitterkonstante. Dann spricht man von einem Frenkel-Exziton, das im wesentlichen die atomaren Anregungen modifiziert durch das Kristallfeld widerspiegelt. Im umgekehrten Fall bei großem Exzitonenradius bezeichnet man es als Wannier-Exziton. In der effektiven Massennäherung führt das Wannierbild zu folgender Wasserstoff-ähnlichen Bindungsenergie für das erste Exziton der Rydbergserie:

$$E = \frac{\mu}{m} \cdot \frac{1}{\epsilon^2} \cdot Ry$$

mit  $\mu$  = reduzierte Masse des Elektrons und Lochs

$m$  = Masse des freien Elektrons

$\epsilon$  = abschirmende Dielektrizitätskonstante des Kristalls

$Ry$  = Rydberg-Energie von 13.6eV

Beide Arten von Exzitonen können sich durch den Kristall bewegen. Da der Kristall aufgrund der Gitterschwingungen (den Phononen) ständig in Bewegung ist, tritt dabei eine mehr oder weniger starke Wechselwirkung zwischen Exzitonen und Phononen auf.

Da selbst bei der Temperatur  $T=0K$  noch die Nullpunktschwingungen vorhanden sind und bei jeder Anregung auch noch die Phononemission (d.h. die Erzeugung von Phononen) möglich ist, verschwindet diese Wechselwirkung nie vollständig.

Zum weiteren kann das Exziton durch die Oberfläche beeinflußt werden, weil dort die dreidimensionale Symmetrie aufgehoben ist und sich dadurch andere Randbedingungen und Elektron-Loch-Wechselwirkungs-Potentiale ergeben. Um möglichst umfassende Informationen zu erlangen, sind folgende Meßgrößen von Interesse:

- 1.) Das elektronische Anregungsspektrum, wobei Energielage und Oszillatorstärke der Übergänge bei möglichst tiefen Temperaturen gemessen werden sollten, um sämtliche Feinstruktur beobachten und Exziton-Bindungsenergien berechnen zu können. Dabei lassen sich auch Informationen über die Leitungsbänder gewinnen.
- 2.) Energielage, Linienbreiten und -profile als Funktion der Temperatur, um den Mechanismus der Exziton-Phonon-Wechselwirkung aufzuklären. Dabei ist es ein Ziel, die Einzelbeiträge von Ausgangszuständen (Rumpfniveaus), Endzuständen (Leitungsbänder) und die Temperaturabhängigkeit der Bindungsenergien zu separieren.
- 3.) Oberflächeneffekte geben Auskunft über das geänderte Kristallpotential an der Oberfläche und über den Einfluß einer Symmetrieänderung auf die beobachtete Feinstruktur.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zur Klärung der oben genannten Fragen die optische Anregung der äußeren Rumpfexzito-

nen in typischen Isolator- und Halbleitereinkristallen mit hoher Auflösung und bei Temperaturen bis zu ca. 20K zu messen. Als typische Vertreter für Isolatoren und Halbleiter, für die es auch schon erste Versuche zur theoretischen Deutung der Spektren gab, wurden folgende äußere Rumpfniveaus temperaturabhängig untersucht:  $K^+3p$  in K-Halogeniden,  $Ga3d$  in GaAs und  $In4d$  in InAs. Darüberhinaus wurden ohne Temperaturvariation an ungespaltenen Einkristallen die Niveaus  $Ga3d$  in GaP, GaAs, GaSb und  $In4d$  in InP, InAs, InSb untersucht, um für diese Substanzklasse der III/V-Verbindungen das elektronische Verhalten am Einsatz der d-Anregungen konsistent zu beschreiben.

Zur Verwirklichung dieser Messungen waren folgende experimentelle Voraussetzungen nötig:

- 1.) Hochaufgelöste Untersuchungen an Einkristallen. Dies läßt sich nur mit Reflexionsmessungen verwirklichen.
- 2.) Hohe Absolut- und Relativgenauigkeit und extreme Statistik zur Erfassung kleinster Effekte. Dies bedeutet, man muß die Meßdaten direkt mit einem Prozeßrechner aufnehmen. Hierzu mußte der Computeranschluß erstellt und eine elektronische Steuerung der Datenerfassung entwickelt werden.
- 3.) Extrem saubere Oberflächen. Zu diesem Zweck mußte zunächst eine Spaltanlage für einen Ultrahochvakuum- (UHV-) Kryostaten entwickelt werden.

Im weiteren folgt eine Beschreibung zur neu entwickelten experimentellen Technik. Dem schließt sich eine Vorstellung mit Diskussion der experimentellen Ergebnisse an, die nach K-Halogeniden und III/V-Verbindungen unterteilt ist. Da bei der Diskussion

jeweils die theoretischen Grundlagen erörtert werden, wird auf ein gesondertes Theoriekapitel verzichtet. In einem Anhang werden Details der entwickelten Elektronik und der Auswerteprogramme vorgestellt.

## II. Experimentelle Durchführung =====

### II.1 Versuchsaufbau -----

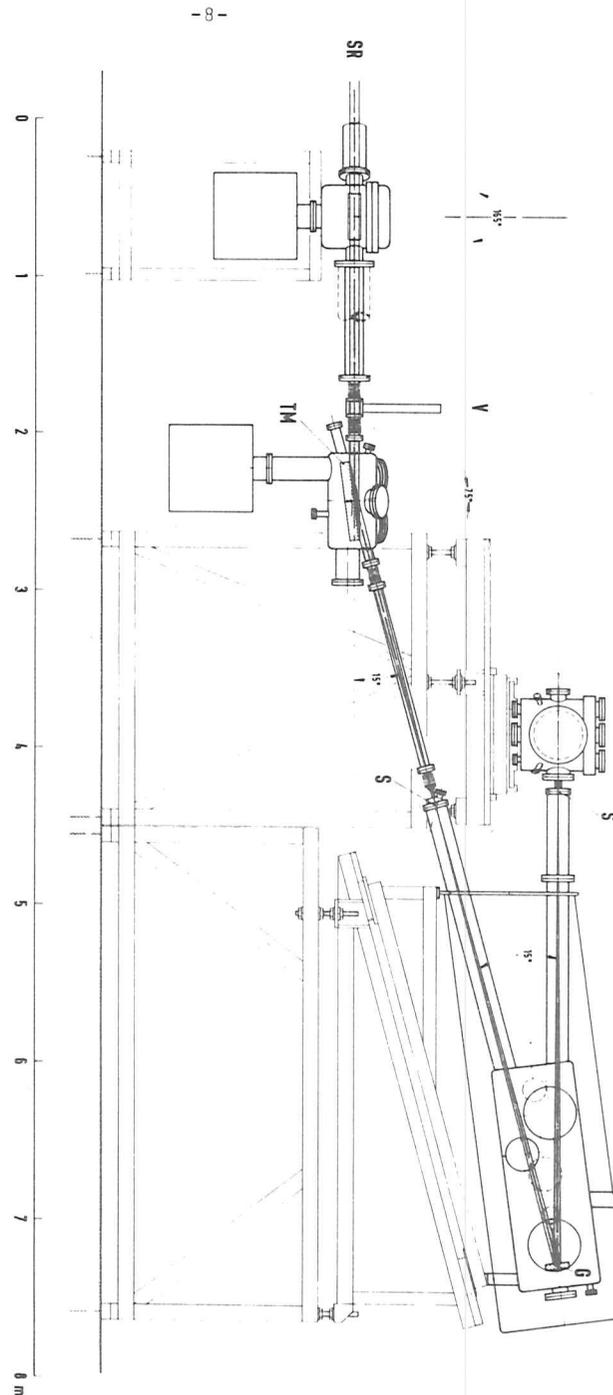
Die Reflexionsmessungen wurden mit Hilfe der Synchrotronstrahlung des Speicherringes DORIS am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) durchgeführt. Die Eigenschaften dieser Strahlung, deren Spektralbereich sich kontinuierlich vom Infraroten bis in den Röntgenbereich erstreckt, sind schon oft beschrieben worden (z.B. HKun67, Godw69, Kunz79), so daß hier auf eine erneute Darstellung verzichtet wird.

#### II.1.1 Monochromator und Probenkammer -----

Zur spektralen Zerlegung des Lichtes wurde der hochauflösende 3m-Monochromator HONORMI (SGKK76, Sail76) der Firma McPherson verwendet. ABB.II.1 zeigt den Versuchsaufbau. Aus dem nahezu parallelen Strahlenbündel (SR) wird ein Teil mit einem Planspiegel seitlich abgelenkt. Ein Toroidspiegel (TM) lenkt den Strahl nach oben und fokussiert ihn auf den Eintrittsspalt des Monochromators (S). Das vom Spalt 3m entfernt befindliche Konkavgitter (G) bildet den Eintrittsspalt auf den Austrittsspalt ab (S). Dahinter tritt der nun etwas divergierende monochromatische Strahl in die Probenkammer ein und besitzt in deren Mitte einen Querschnitt von ca.  $5 \times 8 \text{ mm}^2$ .

Durch Drehung des Gitters und gleichzeitige Translation in Richtung der Winkelhalbierenden zwischen Eintritts- und Austrittsrichtung des Lichtes wird die Wellenlänge des aus dem Monochro-

ABB. II.1: Aufbau des 3m-Monochromators mit Probenkammer (SGKK76, Sail76). SR: Synchrotronstrahlung, V: pneumatisches Durchgangsventil, TM: Toroid-Gitter, G: Konkavgitter, S: Eintritts- bzw. Austrittsspalt.



mator tretenden Lichtes verändert. Drehung und Translation des Gitters erfolgt über eine Spindel, die durch einen Stepmotor angetrieben wird. Bei Verwendung eines Gitters mit 1200 Strichen pro mm erzielt man durch eine Umdrehung der Spindel eine Wellenlängenänderung um  $50 \text{ \AA}$ . Die genaue Winkelposition dieser Spindel wird durch einen optischen Winkelencoder mit dazugehöriger Zähl-elektronik der Fa. Heidenhain kontrolliert, der pro Umdrehung 50000 Zählpulse nachweist. Etwa dieselbe Winkelauflösung ist für den Stepmotor mit Übersetzungsgetriebe gegeben. Man erhält dann durch den Winkelencoder die Wellenlänge in Einheiten von  $10^{-3} \text{ \AA}$ . Die neu entwickelte Stepmotorsteuerungslogik mit Hilfe des Encoders wird in Anhang A genauer beschrieben.

Die spektrale Auflösung des Monochromators beträgt mit Spalten von  $10 \mu\text{m}$  und einem Gitter mit 1200 Strichen/mm  $0.03 \text{ \AA}$ . Bei den Experimenten an den K-Halogeniden und III/V-Verbindungen wurden Spalte von  $100 \mu\text{m}$  Breite verwendet. Damit betrug die spektrale Auflösung  $0.3 \text{ \AA}$  ( $\approx 10 \text{ meV}$  bei  $20 \text{ eV}$ ). Dieser Wert ist etwa eine Größenordnung kleiner als die schärfsten beobachteten Strukturen. Der mit den größeren Spalten verbundene Intensitätsgewinn hatte den Vorteil, daß das Meßsignal sehr stabil war. Durch die hiermit verbundene hervorragende Statistik der Meßkurven war eine sehr detaillierte Auswertung möglich (s. Abschn. II.3).

Die ABB.II.2 zeigt die gemessenen spektralen Intensitätsverteilungen für die beiden benutzten Gitter mit jeweils 1200 Strichen/mm. Das monochromatische Licht trifft in der Mitte der Probenkammer (s.ABB.II.1) auf den Probenkristall, der an einem He-Verdampferkryostat angebracht wurde. Dieser war über einen Feder-

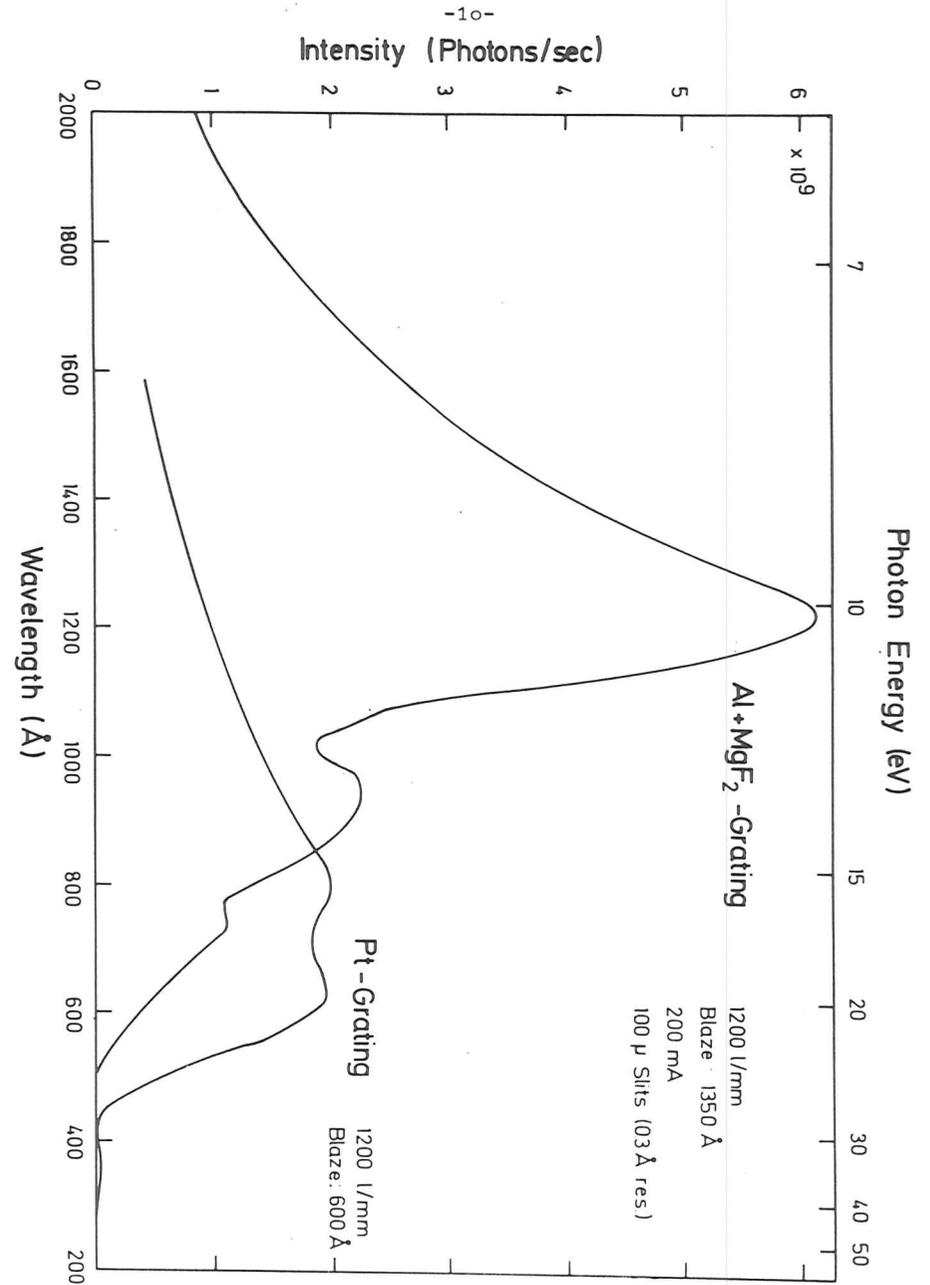


ABB. II.2: Spektrale Intensitätsverteilung der Synchrotronstrahlung hinter dem Austrittsspalt des Monochromators für die beiden benutzten Gittertypen mit je 1200 Strichen/mm und dem Intensitätsmaximum bei  $1350 \text{ \AA}$  bzw.  $600 \text{ \AA}$  (Sail78).

balg so justierbar eingebaut, daß die Probe in alle Richtungen um einige cm bewegt werden konnte. Dies war nötig, um die Probe genau auszurichten, damit der reflektierte Strahl die Kathode des Photomultipliers traf. Zum anderen mußte der Kristall zum Spalten auf einen Amboß abgesenkt werden.

### II.1.2 Kristallspaltanlage

Da an extrem sauberen Einkristalloberflächen bei tiefen Temperaturen gemessen werden sollte, mußte zu diesem Zweck zunächst eine Kristallspaltanlage konstruiert werden, die es ermöglichte, den Einkristall direkt in der Probenhalterung am Kryostaten zu spalten. Diese Halterung war an den Kühlkörper des He-Verdampferblocks geschraubt. ABB.II.3 zeigt schematisch die Probenkammer mit Kryostat und Spaltanlage in Blickrichtung des einfallenden Lichtes (a, b) und senkrecht dazu (c). Die Anordnung wird in Teil a beim Meßbetrieb und in den Teilen b und c während des Spaltvorganges gezeigt. Alle außen benötigten Justier- und Führungsvorrichtungen für den Kryostaten und den Spalthebel sind nicht dargestellt bis auf die jeweiligen Federbälge (F), die durch äußere Führung eine Bewegung im Vakuum ermöglichten.

Zum Spalten wurde der Kryostat mit der Probe aus der Meßposition (ABB.II.3a) abgesenkt, bis der Probenhalter auf dem Amboß auflag (ABB.II.3b). Danach bewegte man den Spalthebel H längs seiner Lagerachse L (ABB.II.3a, b), bis sich das Spaltmesser M direkt oberhalb des Einkristalls P befand (s. ABB.II.3c). Dieser ragte etwa 20 mm aus dem Probenhalter am Verdampferblock V heraus und wurde durch eine Grundplatte der Halterung unterstützt

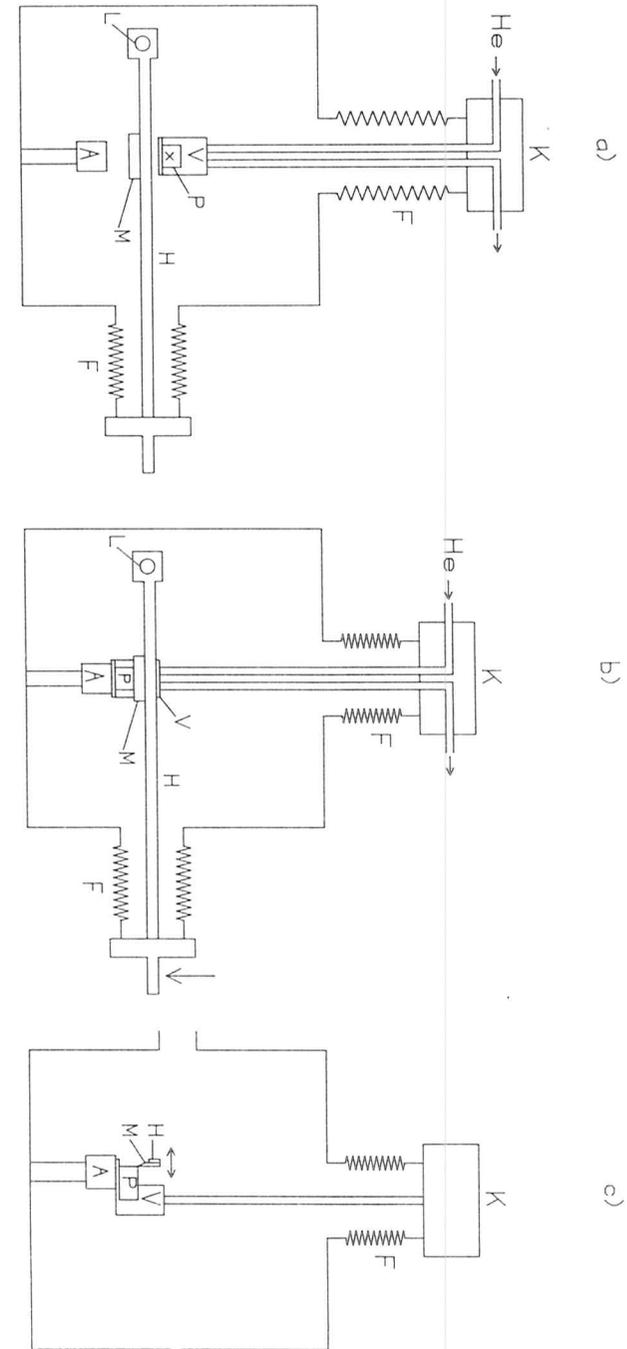


ABB. II.3: Schematischer Aufbau der Probenkammer mit He-Verdampferkryostat (K) und Spaltanlage in Blickrichtung des einfallenden Lichtes (Teil a,b) und senkrecht dazu (Teil c). Genauere Beschreibung erfolgt im Text.

(s.ABB.II.3c). Pro Einkristall waren etwa bis zu sechs verschiedene Spaltungen möglich. Nachdem das Messer in der gewünschten Position auf der Oberkante des Kristalls auflag, schlug man außen mit einem Gummihammer von oben auf den Hebelarm (s.ABB.II.3b). Bei KJ, KBr und KCl wurden damit etwa in 50% der Fälle sehr gute Spaltflächen über den gesamten Kristallquerschnitt erzielt mit nur wenigen Stufen. Diese entstanden dadurch, daß der Kristall nicht ideal in einer, sondern in mehreren dicht beieinander liegenden Netzebenen spaltete. Anschließend wurde der Spalthebel H mit dem Messer M längs der Achse L nach vorn vom Kristall weg bewegt (s.ABB.II.3c) und der Kryostat wieder in die Meßposition gefahren (s.ABB.II.3a), bei der das monochromatische Licht auf die Probenmitte (X in ABB.II.3a) unter nahezu senkrechtem Einfall auftraf (ca.  $7.5^\circ$  zur Normalen des Kristalls).

Diese Spaltanlage wurde für alle K-Halogenid-Einkristalle benutzt. Nachteil dieser Anordnung war allerdings, daß die Spaltbewegung nicht direkt, sondern nur über einen Hebelarm auf den Kristall ausgeführt werden konnte. Es ließen sich daher für diese Anlage nur leicht spaltbare Kristalle verwenden. In der Reihe von KJ zu KF nimmt die Härte der Kristalle zu. Ein Spalten von KF war bereits sehr schwierig. Bei einem Hebelübersetzungsverhältnis von knapp 1:10 kam es bei KF zu Verbiegungen des Hebelarmes.

Vorteil dieser Anordnung von Spaltanlage und Kryostat war es, daß der Kryostat vollständig nach oben aus dem Strahlengang herausgefahren werden konnte. Dann ließ sich der unter Vakuum schwenkbare Photomultiplier so verdrehen, daß er die spektrale Intensitätsverteilung des einfallenden Lichtes messen konnte.

Dies ist schematisch in ABB.II.4 gezeigt. Damit war eine Bestimmung der absoluten Reflektivität der Proben möglich. Diese ergibt sich aus dem Verhältnis der spektralen Intensitätsverteilung des von der Probe reflektierten zu der des einfallenden Lichtes.

Da Halbleitereinkristalle wesentlich härter sind als die K-Halogenide, mußte für die III/V-Verbindungen eine andere Spaltanlage entwickelt werden. Die einzige an der vorhandenen Probenkammer geometrisch mögliche Lösung bestand darin, den Kryostaten liegend einzubauen und das Spaltmesser von oben anzuf lanschen. Zur Führung des Messers konnten dieselben Vorrichtungen verwendet werden, die für die erste Anlage entwickelt worden waren. In den Probenhalter konnten nebeneinander zwei Kristalle mit einem Querschnitt von ca. 5x5mm eingebaut werden. Diese Fläche war kleiner als der Strahlquerschnitt. Deshalb konnten mit dieser Anordnung nur relative Reflexionsmessungen durchgeführt werden.

ABB.II.5 zeigt schematisch die Anordnung in der Probenkammer. Die Probe P wurde durch leichtes Verkippen des Kryostaten abgesenkt, bis sie mit ihrer Unterstützungsplatte auf dem Amboß A auflag. In die obere Fläche der Halbleiterkristalle waren vor dem Einbau mehrere kleine Nuten parallel zur vorgesehenen Spalt richtung gesägt worden (eine ist in ABB.II.5 angedeutet). In eine davon senkte man das Spaltmesser. Dann genügte ein kurzer Schlag auf die Verlängerung des Messers, um den Kristall zu spalten. In vielen Fällen reichte auch schon der Luftdruck, der durch den Federbalg auf das Messer übertragen wurde, zum Spalten aus.

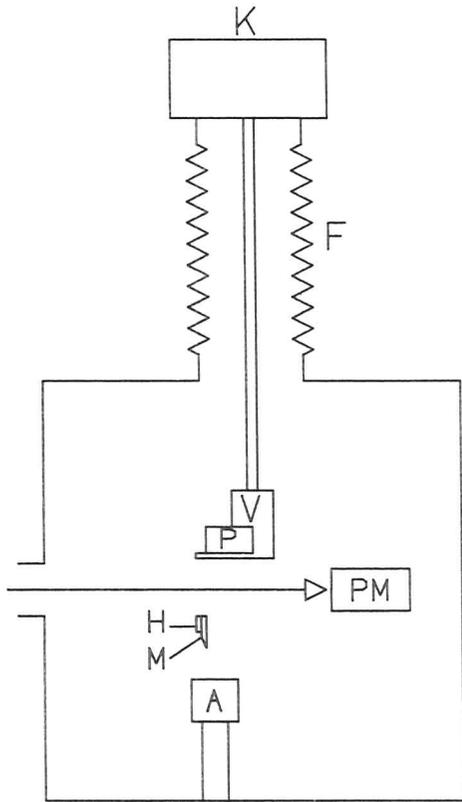


ABB. II.4: Schematische Anordnung in der Probenkammer bei der Messung der spektralen Intensitätsverteilung des einfallenden Lichtes mit Hilfe eines Photomultipliers (PM).

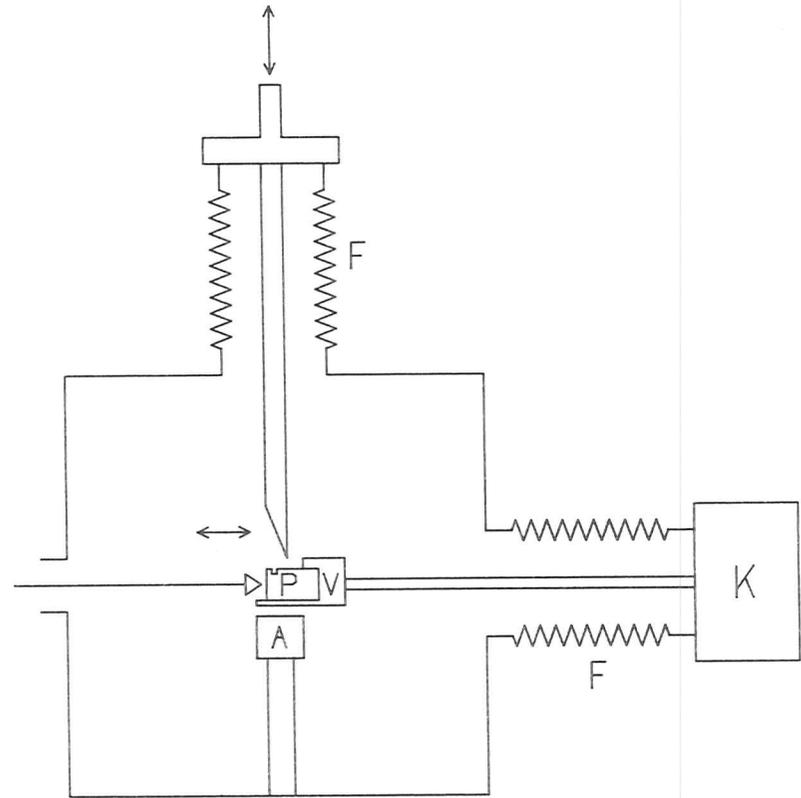


ABB. II.5: Schematische Anordnung in der Probenkammer bei Spaltung senkrecht von oben und liegendem Kryostaten. Beschreibung erfolgt im Text.

Es zeigte sich, daß man bessere Spaltflächen erzielte, wenn man die Proben abkühlte. Daher wurden alle K-Halogenid- und Halbleiter-Einkristalle bei tiefen Temperaturen von ca. 20 K gespalten.

ABB.II.6 zeigt eine Aufnahme durch das Beobachtungsfenster unter 45 Grad in die Probenkammer. Bei diesem Photo ist neben dem liegenden Kryostaten und der Spaltanlage (Spaltmesser von oben und Amboß) auch links der Photomultiplier (PM) zu sehen, der das reflektierte Licht nachweist. Außerdem wird am Kryostaten ein Röhrchen gezeigt, das in einem Bogen kurz vor die Oberfläche der beiden eingebauten Kristalle (hier InAs und KJ) führt. Durch dieses Röhrchen konnten dosiert Gase für Bedeckungsexperimente eingelassen werden.

## II.2. Durchführung der Messung

Nach Einbau der Einkristalle und Abpumpen wurde die Probenkammer ca. 4-6 Stunden bei einer Temperatur von etwa 200-250°C ausgeheizt. Nach Erkalten der Kammer auf RT erzielte man normalerweise einen Druck von wenigen  $10^{-10}$  Torr.

### II.2.1 Probenkühlung

Die Proben wurden mit dem He-Verdampferkryostaten abgekühlt. Durch die zum Spalten notwendigen großen Öffnungen im Kühlschild des Kryostaten waren die tiefsten Temperaturen, die an der Probenoberfläche gemessen wurden, auf etwa 20 K beschränkt. Am Verdampferblock des Kryostaten war ein Thermoelement mit bekann-

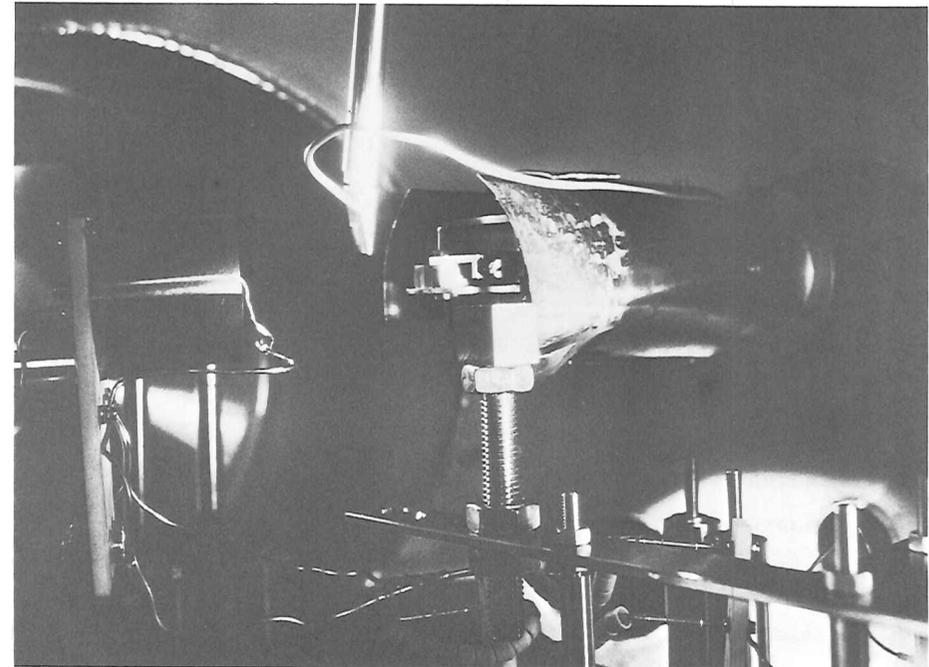


ABB. II.6: Aufnahme des Probenkammerinneren durch ein Beobachtungsfenster unter 45° zur Richtung des einfallenden Lichtes.

ter Temperaturkennlinie befestigt. Um die hier interessierende Proben-temperatur zu bestimmen, mußte die Temperaturdifferenz zwischen Thermo-Element und Probenoberfläche ermittelt werden.

Man benötigt hierfür zwei Temperaturfixpunkte. Der erste ist RT oder  $0^{\circ}\text{C}$  als Bezugspunkt. Den zweiten kann man wie folgt erhalten: Bei der tiefsten Temperatur läßt man ein Gas auf der Probenoberfläche kondensieren, dessen Sublimationstemperatur genau bekannt ist. Anschließend heizt man langsam den Kryostaten auf und mißt die Thermospannung, bei der das Kondensat wieder abdampft (Sail76). Mit diesem so gewonnenen zweiten Fixpunkt ist dann die Temperaturskala für die Kennlinie eindeutig festgelegt. Eine derartige Temperatureichung wurde jeweils nach einer abgeschlossenen Messreihe durchgeführt, bevor eine neue Probe eingebaut wurde. Da diese Eichung stark vom Wärmekontakt zwischen Probe, Halter und Verdampferblock abhängt, mußte sie nach jedem Neueinbau einer Probe durchgeführt werden.

Nach der Spaltung wurden beginnend bei der tiefsten Temperatur etwa bei sechs oder sieben verschiedenen Temperaturen bis zur RT die Reflexionsspektren im Bereich der Rumpfezitononen aufgenommen und anschließend noch einmal bei der tiefsten erreichbaren Temperatur. Danach wurde die Probe erneut gespalten und die gesamte Meßreihe wiederholt.

#### II.2.2 Nachweis- und Steuerelektronik

Bei hochauflösten Messungen wie den hier beschriebenen ergeben sich sehr hohe Datenmengen, die sich sinnvoll nur mit

Hilfe eines Computers verarbeiten lassen. Es ist schon darauf hingewiesen worden, daß die Reflexionsspektren der K-Halogenide und III/V-Verbindungen mit einer sehr guten Statistik gemessen werden konnten. Damit war eine Grundvoraussetzung geschaffen, um Linienformen durch theoretische Modelle anzupassen und auch schwächste Effekte nachzuweisen. Diese Anforderungen an die Auswertmöglichkeiten der Meßdaten wurden z.P. für Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der Reflexionsspektren benötigt. Sie lassen sich jedoch nur dann erfüllen, wenn die Meßdaten direkt in einen Computer gespeichert werden.

Zu diesem Zweck wurde eine teilweise automatisierte Meßdatenerfassung und -speicherung entwickelt. ABE.II.7 zeigt in Form eines Blockbildes den Aufbau der Nachweis- und Steuerelektronik. Diese wird im Anhang A detailliert beschrieben. Das zur Datenerfassung eigens entwickelte Programm "EXPER" (SBei76-80) wird in Anhang B genauer vorgestellt.

Das reflektierte Licht wurde mit Hilfe eines offenen Photomultipliers des Typs MM2 der Fa. Johnstons nachgewiesen. Der Anodenstrom dieses Photomultipliers wurde verstärkt (V1) und abgespeichert. Da die Intensität der Synchrotron-Strahlung zeitlich nicht konstant ist, mußte das Meßsignal auf eine Referenz normiert werden. Diese wurden wie folgt erhalten:

Im Eintrittsarm des Monochromators waren im Strahlengang einige Drähte gespannt, die etwa 1% der Gesamtintensität absorbierten. Der Photostrom aus diesen Drähten wurde ebenfalls verstärkt (V2) und abgespeichert. Auf diese Weise wurde das Meßsignal immer auf konstante einfallende Lichtintensität normiert. Drittens wurde

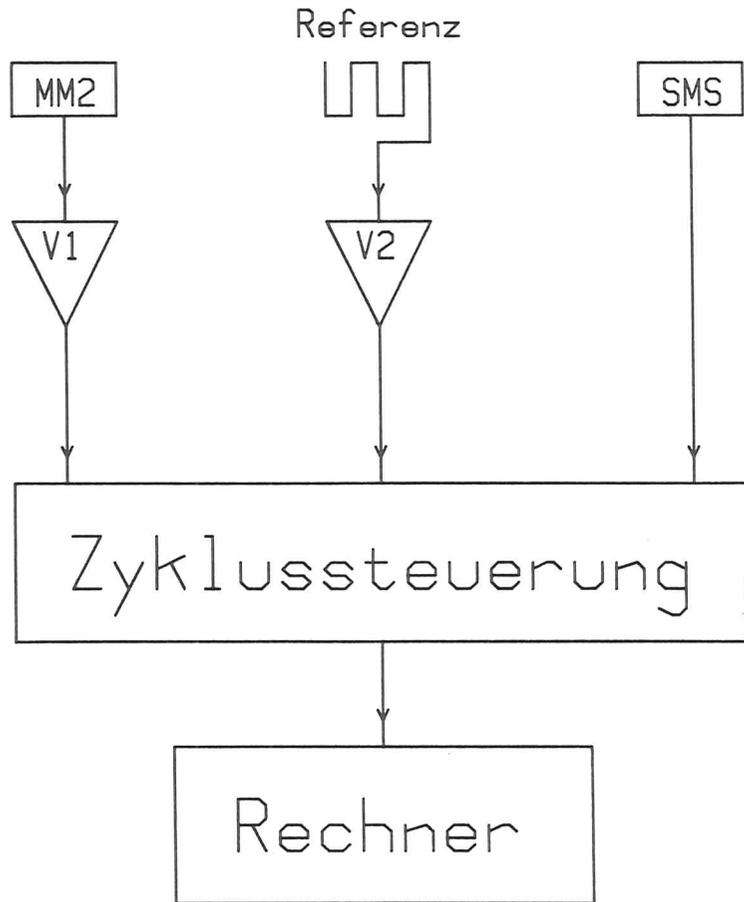


ABB. II.7: Blockschaltbild der Meß- und Steuerlektronik.

der Wellenlängenwert des monochromatischen Lichtes abgespeichert, den die oben schon erwähnte Stepmotorsteuerung (SMS) lieferte. Die Steuerung der Messung und die Datenerfassung wurde von der eigens für diesen Zweck entwickelten Zyklussteuerung (ZS) überwacht.

### II.3 Datenauswertung

---

Ein Reflexionsspektrum, das wie oben schon beschrieben gewonnen wurde, ist ein Produkt aus der spektralen Verteilung des einfallenden Lichtes, der Reflektivität der Probe und der Nachweischarakteristik des benutzten Photomultipliers. Um die absolute bzw. relative Probenreflektivität zu erhalten, wurden zwischen den Reflexionsmessungen (wie bei der Beschreibung der Spaltanlage schon erwähnt, s. auch ABB.II.4) auch Leerspektren ohne Probenreflexion, aber sonst identischen Meßbedingungen aufgenommen. Die Reflexionsspektren wurden zunächst numerisch durch die Leerspektren dividiert. Dadurch erhielt man die Spektren absoluter bzw. relativer Probenreflektivität. Im weiteren ist mit dem Begriff "Reflexionsspektrum" ebenfalls diese Probenreflektivität gemeint.

Die schon mehrfach erwähnte hervorragende Statistik der Meßkurven erlaubte es, zur Verdeutlichung bzw. Nachweis sehr schwacher Strukturen folgende Methode anzuwenden: Bei zweimaliger Differenzierung der Spektren nach der Photonenenergie erhält man statt der Maxima und Schultern scharfe Minima. Deren Energielagen lassen sich sehr genau bestimmen. Besonders bei Schultern und äußerst schwachen Strukturen ist diese Methode wesentlich genauer als bei einer Bestimmung mit Hilfe der undiffe-

renzierten Spektren. Es lassen sich damit sogar u.U. Strukturen nachweisen, die im nicht differenzierten Spektrum fast nicht zu erkennen sind.

Diese Auswertemethode wird in ABB.II.8 verdeutlicht. Sie zeigt im oberen Teil mehrere Test-Lorentzoszillatoren, die sich überlappen. Ihre Energielagen sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet. Im unteren Teil ist das zweifach differenzierte Spektrum mit deutlich getrennten Minima gezeigt. Deren Energielagen weichen nur gering ( $<10\text{meV}$ ) von den tatsächlich vorgegebenen ab. Die in den weiteren Kapiteln angegebenen experimentellen Fehler setzen sich aus der Auflösung des Monochromators ( $10\text{meV}$  bei  $20\text{eV}$ ) und der Genauigkeit zusammen, mit der die Minima in der zweiten Ableitung der Reflexionskurven zu ermitteln waren. Typische Werte sind 15 bis  $50\text{meV}$  bei den K-Halogeniden und 25 bis  $50\text{meV}$  bei den III/V-Verbindungen.

Alle diese Auswertemethoden wurden mit einem umfangreichen Programm "DSPLAY" durchgeführt, das eine Vielzahl an Routinen zur Daten-Auswertung und Manipulation beinhaltet (SRei76-80). Diese werden ebenfalls in Anhang B genauer beschrieben.

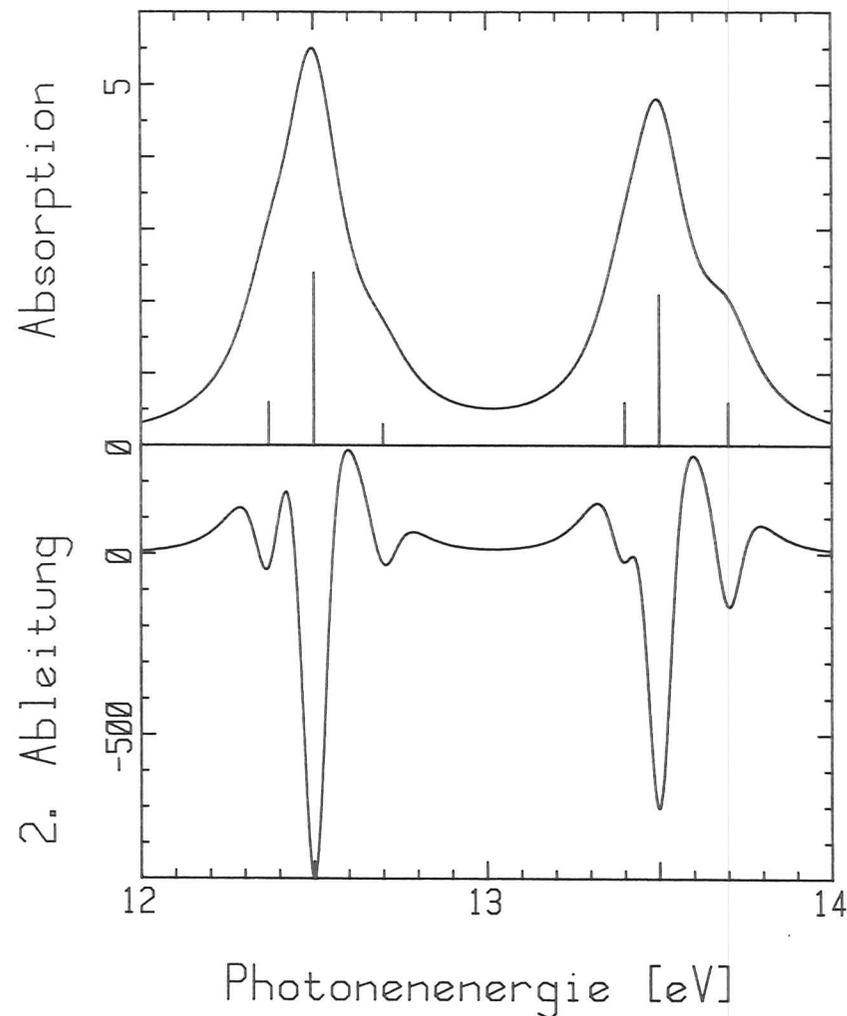


ABB. II.8: Zur Verdeutlichung der Güte der angewendeten Auswertemethode wird im oberen Teil das Absorptionsspektrum von sechs Lorentz-förmigen Testoszillatoren gezeigt, deren Energielagen durch die Lagen der senkrechten Striche angezeigt werden. Deren Längen bezeichnen die relativen Oszillatorstärken der einzelnen Strukturen. Alle sechs Strukturen werden im unteren Teil in der 2.Ableitung eindeutig durch ein entsprechendes Minimum wiedergegeben.

III. Untersuchungen an K-Halogeniden  
=====

III.1 Frühere optische Messungen  
-----

Bis Anfang der 60er Jahre wurden die K-Halogenide im Bereich der Valenzanregungen bei Photonenenergien unterhalb 11-12eV untersucht. Es wurden dabei auch Tieftemperaturexperimente durchgeführt (ETDu59). Die ersten Messungen im Rumpfbereich wurden 1963 von Philipp und Ehrenreich durchgeführt (PEhr63b). Wegen der schlechten experimentellen Auflösung von ca. 1eV konnte die Feinstruktur in den Spektren nicht aufgelöst werden. In den Jahren bis 1971 entstanden dann mehrere Arbeiten über Reflexionsuntersuchungen an einkristallinen K-Halogeniden (z.B. RWal68, Srob67-69, SGRo69, BKSk69, BHKN71). Die ersten Photoemissionsmessungen mit Synchrotron-Strahlung an K-Halogeniden wurden 1970 von Blechschmidt, Skibowski und Steinmann durchgeführt (BSSt70, Blec71). Eine Zusammenstellung aller optischen Messungen an K-Halogeniden bis 1977 einschließlich ist in der Datensammlung von Haelbich, Iwan und Koch enthalten (HIKo77).

Die wesentlichen Ergebnisse dieser früheren Untersuchungen des Rumpfelektronenbereiches waren:

- a) Die Multiplett-Struktur der  $K^{+}3p$ -Exzitonen mit drei scharfen Linien und einer zusätzlichen Schulter.
- b) Die Bestimmung des Abstandes des  $K^{+}3p$ -Niveaus von der Valenzbandoberkante, und
- c) Die Ermittlung der Exzitonenbindungsenergien am Einsatz der  $K^{+}3p$ -Anregungen, die in der Größenordnung von 0.7 bis 1.1eV

liegen (Blec71). Da die Breite der Linien jedoch in der gleichen Größenordnung wie die experimentelle Auflösung von ca. 100-150meV war, konnten Halbwertsbreiten und die Temperaturabhängigkeiten nur sehr ungenau bestimmt werden. Deshalb war bislang keine befriedigende Untersuchung der Exziton-Phonon-Wechselwirkung bei den Rumpfexzitonen möglich im Gegensatz zum Valenzbereich, wo man asymmetrische Linienformen und Phononenseitenbänder entdeckt hat (z.B. EBB069).

Um die elektronische Natur der Rumpfexzitonen in K-Halogeniden und ihre Wechselwirkungen mit dem Gitter zu klären, wurden in der vorliegenden Arbeit erstmals Reflektivitäten der K-Halogenide an im UHV gespaltenen Kristallen mit einer Auflösung von 10meV bei 20eV bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20K und Raumtemperatur (RT) untersucht.

III.2 Experimentelle Ergebnisse und Vergleich mit früheren  
-----

Messungen  
-----

Abb. III.1 zeigt die Reflexionsspektren der vier K-Halogenide im Energiebereich 15-25eV bei RT (gestrichelte Kurven) und der tiefsten Temperatur von ca. 20K (durchgezogene Kurven). Alle Spektren zeigen im Bereich von ca. 20-22 eV drei scharfe Strukturen A1, A2 und C mit einer Schulter B vor C. Diese zeigen im Vergleich zu allen übrigen - im allgemeinen wesentlich breiteren - Strukturen eine deutlich geringere Abhängigkeit vom Halogenpartner. Dies deutet auf Anregungen hin, die am  $K^{+}$ -Ion lokalisiert sind. Die geringe Linienbreite läßt auf Exzitonen schließen.

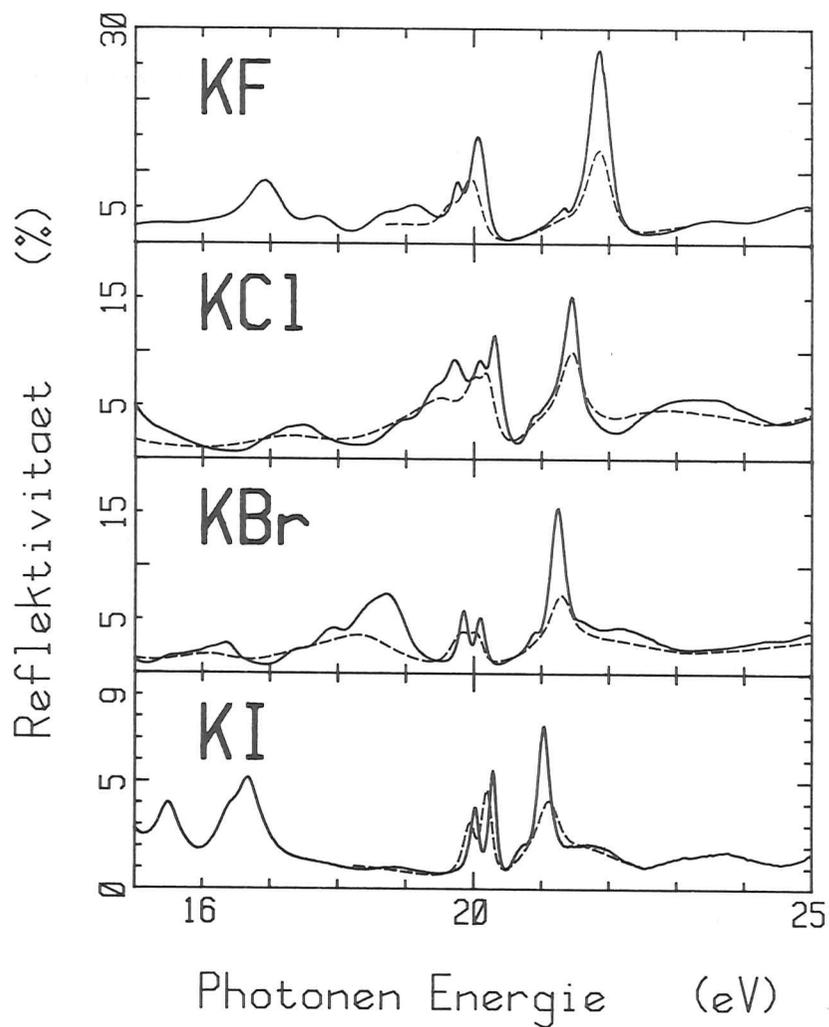


ABB. III.1: Absolute Reflektivität der vier K-Halogenide bei ca. 20K (durchgezogene Kurven) und bei Raumtemperatur (gestrichelte Kurven).

Dagegen ist die breite Linienform der übrigen Strukturen typisch für Übergänge ins Kontinuum, die u.U. noch durch exzitonische Effekte modifiziert sein können.

Ein Vergleich mit den Anregungen des freien  $K^+$ -Ions, dessen niedrigste Übergänge ebenfalls bei 20eV liegen ( $3p \rightarrow 4s$  gefolgt von  $3p \rightarrow 3d$ ) (Moor49), führt zu folgender grober Zuordnung: Bis etwa 20eV entsprechen alle Strukturen Übergängen aus dem Valenzband in höhere Leitungsbänder. Daran schließen sich die  $K^+3p$ -Rumpfxzitonen an, und ab etwa 21-22eV setzen die Übergänge ins Leitungsbandkontinuum ein.

Im Fall von KCl war es bislang nicht klar, wo die Grenze zwischen Valenzanregungen und Rumpfxzitonen zu ziehen ist. Betrachtet man jedoch die hier gemessene Temperaturverschiebung der Energielagen, so ist eine Trennung dieser beiden Übergangsklassen möglich. Während die Energieverschiebung der Strukturen A1 und A2 wie bei den drei weiteren K-Halogeniden etwa -100meV zwischen tiefen Temperaturen und RT beträgt, findet man für das Maximum bei 19.7eV und alle niederenergetischen Strukturen mehr als das Doppelte. Damit muß man alle Strukturen bis zu der bei 19.7eV als Valenzanregungen interpretieren.

ABB.III.2 zeigt für alle vier K-Halogenide die Rumpfxzitonen A1, A2, B und C bei tiefen Temperaturen und RT. Unter den Spektren ist jeweils das Ergebnis der theoretischen Berechnungen nach dem Ligandenfeldmodell für die K-Halogenide eingezeichnet (Sato73). Dabei werden nur die Übergänge mit insgesamt hoher Oszillatorstärke berücksichtigt:

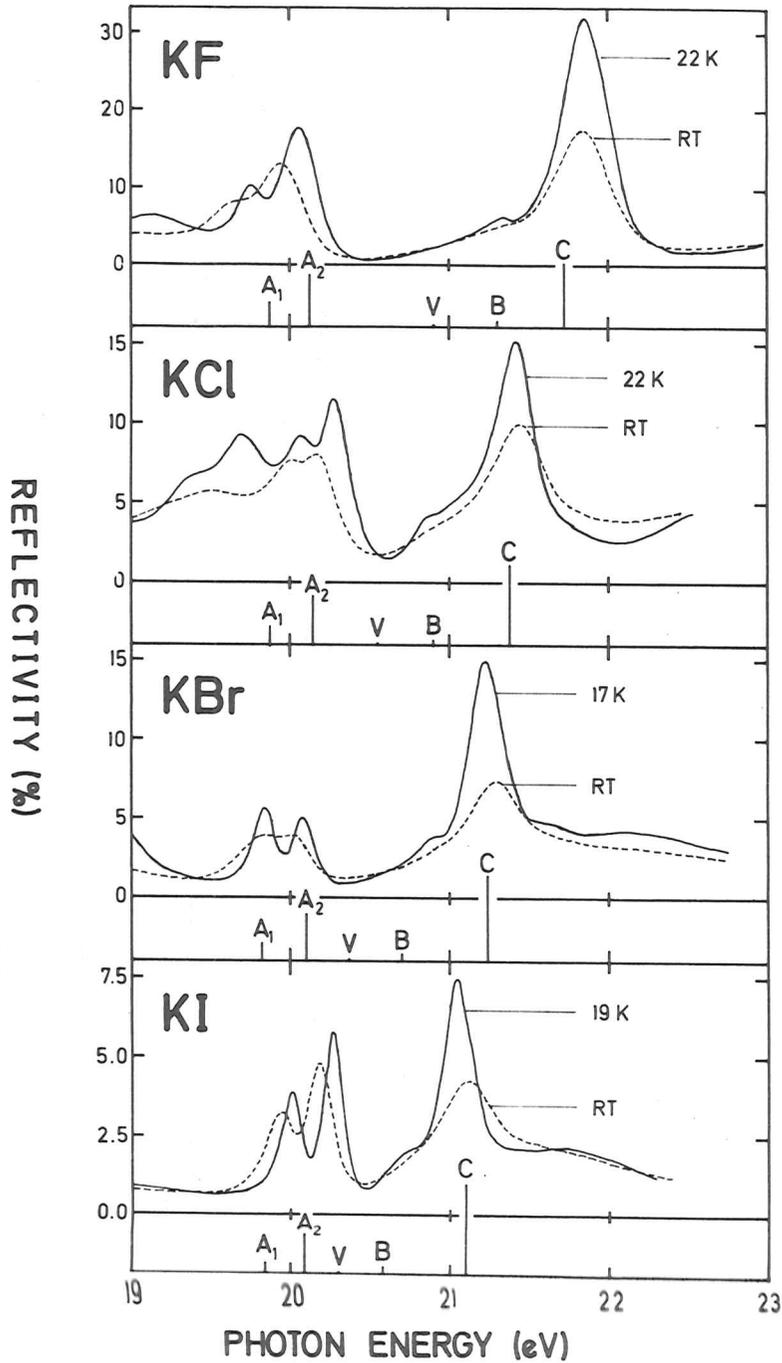


ABB. III.2: Absolute Reflektivität im Exzitonbereich der vier K-Halogenide bei der jeweils tiefsten Temperatur und Raumtemperatur (SSSa79). Unter jedem Spektrum sind die Ergebnisse von theoretischen Berechnungen nach dem Ligandenfeldmodell eingezeichnet (SSuG73).

$p^6 \rightarrow p^5s$  (A1, A2) und  $p^6 \rightarrow p^5d\gamma$  (V, B, C). Eine weitere Gruppe von Übergängen bei etwas niedrigeren Energien ( $p^6 \rightarrow p^5d\epsilon$ ) sollte nach den Rechnungen nur sehr schwach sein. Die Höhe der Linien gibt die relative Oszillatorstärke an. In guter Übereinstimmung findet man in den Reflexionsspektren von den fünf theoretisch erwarteten die vier intensivsten Anregungen. Im Abschnitt III.3 wird noch ausführlicher auf dieses Modell eingegangen.

Ein Vergleich der Abstände der ps-Exzitonen A1, A2 mit dem freien  $K^+$ -Ion zeigt, daß in den K-Halogeniden die Aufspaltung der beiden ps-Übergänge deutlich kleiner ist als im freien Ion (400meV) (Moor49). Die Spin-Bahn-Aufspaltung der Ionisationsgrenzen beträgt im Ion 269meV (Moor49). Bei ähnlichen Werten liegt bei den K-Halogeniden die Aufspaltung der beiden ps-Exzitonen. Die genauen Werte sind in Tabelle III.1 aufgeführt und werden mit einigen älteren Messungen verglichen.

Tabelle III.1: Experimentelle Aufspaltung zwischen den beiden ersten s-symmetrischen Rumpfexzitonen in K-Halogeniden (in meV) bei tiefen Temperaturen.

KF	KCl	KBr	KJ	T(K)	Fehler	Referenz
310	207	244	263	20	± 10	diese Arbeit
300	200	170	200	10	± 65	BHKN71
240	180	210	270	88	±100	Sait71
180	180	240	240	88	±100	EWSY71

In Tabelle III.2 werden die Temperaturverschiebungen der ps- und pd-symmetrischen Exzitonen mit früheren Ergebnissen verglichen. Sowohl Vorzeichen als auch Größenordnung stimmen für die ps-Exzitonen in allen Messungen gut überein. In ABB.III.2 erkennt man, daß der Temperatureffekt für das Exziton C am stärksten ist. Diese Struktur nimmt im Maximum mit steigender

Temperatur sehr rasch ab, und die Halbwertsbreite nimmt stark zu.

Tabelle III.2: Energieverschiebung zwischen tiefen Temperaturen und RT (Angaben in meV).

	KF	KCl	KBr	KJ	Fehler	Referenz
A1 A2 C	-120 - 94 + 15	- 63 -109 + 25	- 75 - 75 + 60	- 75 - 82 + 72	± 10	diese Arbeit
A1 A2 C			- 20 - 20 o	- 60 - 60 +100	± 65	BHKN71
A1 A2 C	- 90 - 90 + 20	+ 50	- 30 - 40 + 60	- 70 -100 + 60	±100	Sait71
A1 A2 C	+20-30	+20-30	+20-30	-100 - 70 +20-30	±100	EWSY71

Bei den Valenzexzitonen hat man in hochaufgelösten Tieftemperaturspektren eine zusätzliche Feinstruktur entdeckt, die sog. "Phononenseitenbänder", die auf die Wechselwirkung mit Gitterphononen zurückzuführen sind. Als Beispiel zeigt ABB.III.3 die beiden ersten Exzitonen der Wannier-Serie mit  $n=1$  und  $n=2$  nach Baldini et al. (BBBo69). Bei dem ersten findet man eine Schulter mit 35meV Abstand auf der hochenergetischen Flanke. Bei dem zweiten Exziton sieht man neben dem ersten (Null-Phonon-) Maximum noch vier weitere Maxima bei höheren Energien mit jeweils einem Abstand von 16.5meV voneinander. Diese Abstände entsprechen dabei den Anregungsenergien diskreter Gitterphononen. Bei den Rumpfexzitonen konnten wir keinerlei Anzeichen für solche Seitenbänder entdecken, selbst nicht bei einer Auflösung von 1meV.

Im folgenden Abschnitt folgt die Interpretation der elektronischen Struktur der  $K^+3p$ -Exzitonen und in Teil III.4 wird an-

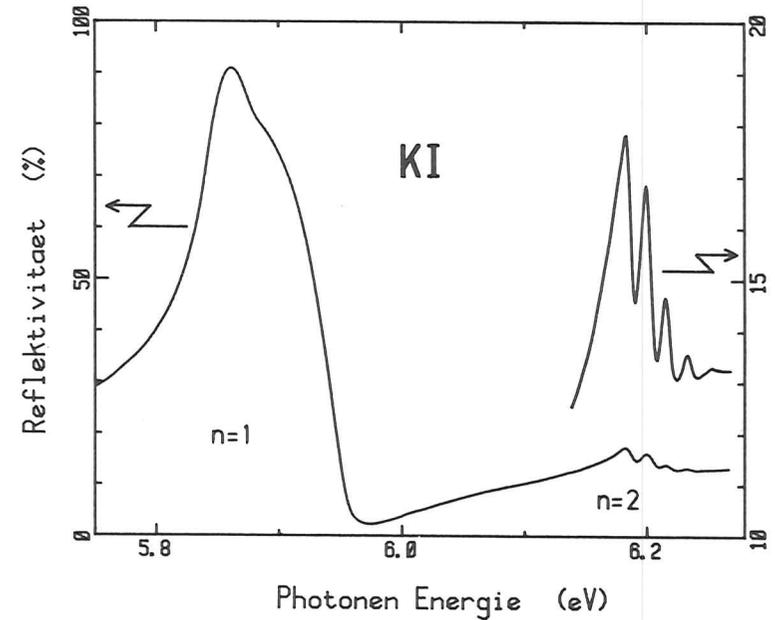


ABB. III.3: Die beiden ersten Mitglieder der Exzitonenreihe im Valenzbandbereich von KI mit den beobachteten Phononenseitenbändern nach BBBo69.

schließlich die Exziton-Gitter-Wechselwirkung anhand der Temperaturabhängigkeit diskutiert.

III.3 Diskussion der Energielagen und Oszillatorstärken

Im folgenden wollen wir uns detailliert mit der Feinstruktur der Rumpfexzitonen und der Oszillatorstärke speziell am Beispiel von KJ beschäftigen.

III.3.1 Feinstruktur

Will man Energielagen mit theoretischen Vorhersagen vergleichen, so liefern Reflexionsmessungen nur indirekte Ergebnisse, da die optischen Eigenschaften eines Festkörpers durch die komplexe Dielektrizitätskonstante (DK)  $\epsilon$  beschrieben werden: Die Energielage eines Oszillators stimmt mit der Lage eines Maximums im Imaginärteil  $\epsilon_2$  der DK überein und nahezu exakt mit der Lage im Absorptionsspektrum. Das Maximum einer Reflexionsstruktur liegt jedoch immer bei höheren Energien als die Lage des zugehörigen Oszillators. Diese Abweichung zu höheren Energien ist abhängig von der Oszillatorstärke, und zwar nicht allein von der des zugehörigen Oszillators, sondern auch von der Verteilung der umgebenden Gesamtozillatorstärke. Dies wird in ABB.III.4 anhand von Lorentz-förmigen Testoszillatoren verdeutlicht. Im oberen Teil ist das Reflexionsspektrum für einen Oszillator variierender Stärke in fester Umgebung gezeigt und im unteren Teil bei fester Stärke in variierter Umgebung. In beiden Fällen ist ein Einfluß auf die Lage des Reflexionsmaximums und auch auf die Linienform sichtbar.

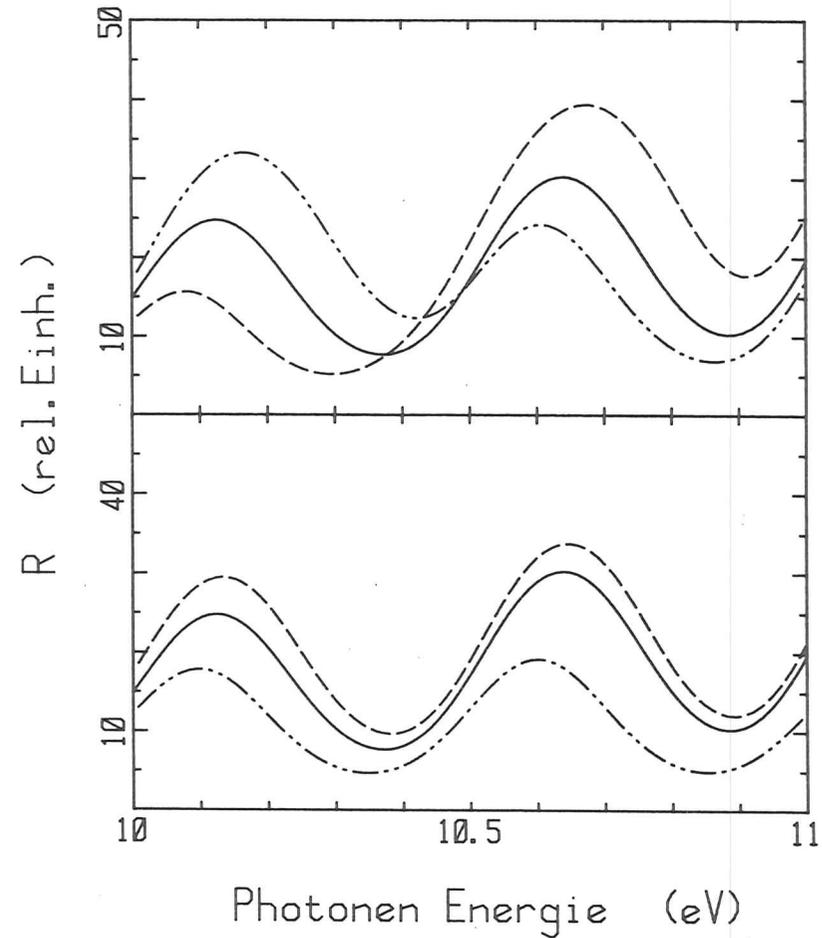


ABB. III.4: Reflexionsspektren von Testoszillatoren. Zwischen 9eV und 12.5eV liegen jeweils im Abstand von 0.5eV acht Oszillatoren. Die durchgezogenen Kurven zeigen den Fall bei identischen Stärken für alle 8 Oszillatoren. Im oberen Teil wurde die Stärke des Testoszillators bei 10.5eV um einen Faktor 2 verstärkt (---) bzw. verringert (-.-.-). Im unteren Teil wurden die Oszillatoren unterhalb 10.5eV verstärkt (---) bzw. die oberhalb von 10.5eV (-.-.-).

Aus diesem Grund wurde eine Kramers-Kronig-Analyse (KKA) der Reflexionsspektren vorgenommen. Bei Kenntnis des spektralen Verlaufes einer optischen Konstanten (hier Reflektivität R) über den gesamten Energiebereich kann man mit Hilfe dieser KKA jede andere optische Konstante berechnen (Kron26, Kram27). Um einen möglichst großen Bereich zu erhalten, wurden im niederenergetischen Bereich die absoluten Reflexionsdaten von Bosacchi angeschlossen (BBos68) und im hochenergetischen ein Abfall proportional zu  $\omega^{-4}$ . Benutzt wurde ein vorhandenes Online-Rechner-Programm (HKNi73, KNie73). ABE.III.5 zeigt für KJ neben den Reflexionsspektren die auf diese Weise berechneten  $\epsilon_2$ -Spektren bei der tiefsten Temperatur und bei RT. Es ist dabei deutlich zu sehen, daß sich die relativen Höhen der beiden Exzitonen A1 und A2 ändern beim Übergang von R auf  $\epsilon_2$ .

Um z.B. auch die Lage der Schulter B genau festzulegen, wurden die Daten (R und  $\epsilon_2$ ) numerisch zweimal differenziert (siehe Kap.II). Die abgeleiteten Spektren sind zusätzlich in ABB.III.5 gezeigt. Sowohl die Ausgangsspektren als auch die Ableitungen sind ungeglättet direkt vom Computer gezeichnet. Diese Auswertemethode ist gerade auf schwache Strukturen empfindlich (s. Kap.II). Damit konnte bei allen K-Halogeniden eine fünfte, sehr schwache Struktur vor der Schulter B nachgewiesen werden. Diese Anregung entspricht nach dem Ligandenfeldmodell dem dritten  $pd\gamma$ -Übergang, sowohl bezüglich der Energielage als auch der Oszillatorstärke.

Die Energielagen in R und  $\epsilon_2$  sind in Tabelle III.3 zusammengefaßt. Während sich die absoluten Energielagen beim Über-

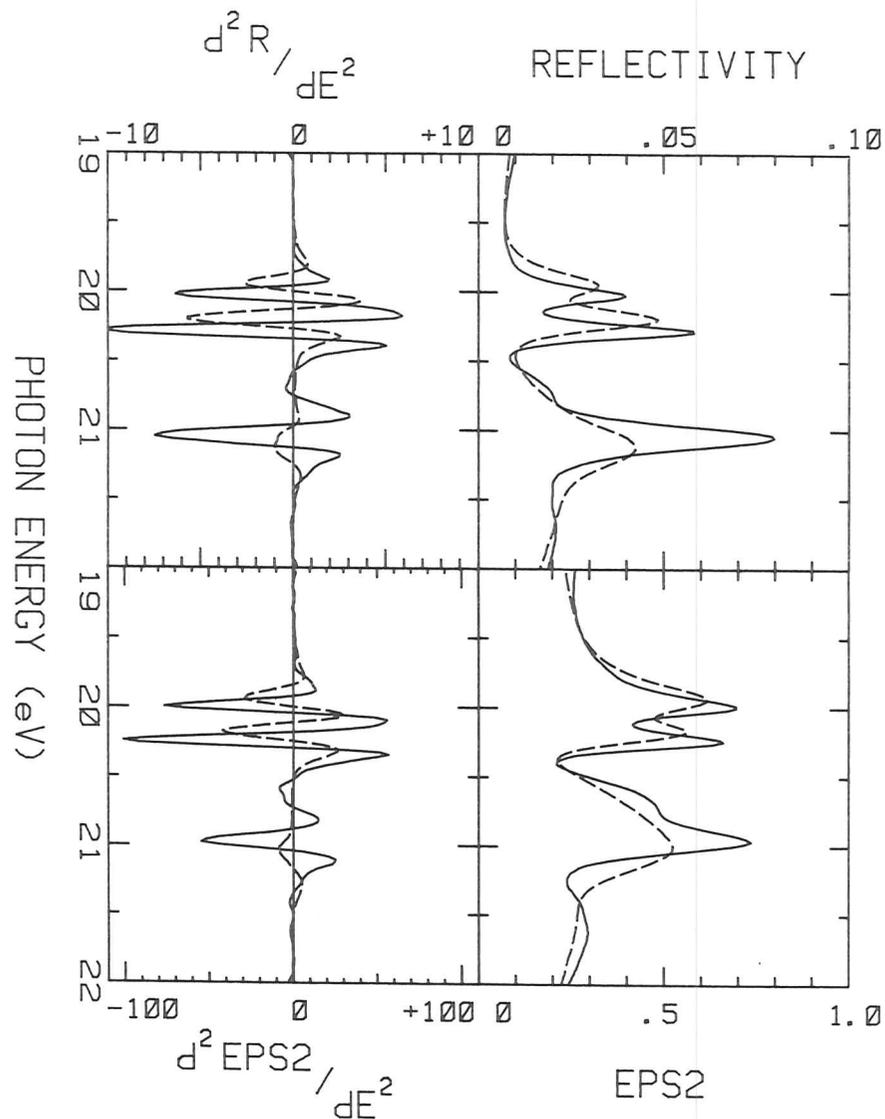


ABB III.5: Absolute Reflektivität und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten (EPS2) und deren 2. Ableitungen im Bereich der Rumpfexzitonen von KI (SSSa79).

gang von R auf  $\epsilon_2$  ändern, bleiben die Energieverschiebungen aufgrund der Temperaturvariation nahezu konstant.

Tabelle III.3: Aus den Minima der zweiten Ableitung ermittelte Energielagen in Reflexion R und  $\epsilon_2$  bei RT und tiefen Temperaturen (ca. 20K) und die sich daraus ergebende Temperaturverschiebung (Werte in eV).

	A1	A2	V	B	C	
<u>R</u>	RT	19.946	20.202	20.62	20.77	21.108
	20K	20.021	20.284	20.55	20.72	21.036
	Fehler	±.010	±.010	±.09	±.04	±.010
Verschiebung	-0.075 ±.005	-0.082 ±.005	+0.07 ±.04	+0.05 ±.02	+0.072 ±.005	
<u><math>\epsilon_2</math></u>	RT	19.93	20.17	20.65	20.77	21.03
	20K	20.01	20.26	20.54	20.71	20.99
	Fehler	±.02	±.02	±.10	±.08	±.03
Verschiebung	-0.07 ±.01	-0.09 ±.01	+0.11 ±.06	+0.06 ±.05	+0.05 ±.02	

III.3.2 Oszillatorstärke und Austauschwechselwirkung

Zur Bestimmung der Oszillatorstärke wurden die  $\epsilon_2$ -Spektren nach dem Oszillatormodell durch Lorentzoszillatoren gemäß folgender Gleichung simuliert:

$$\epsilon(E) = \epsilon_B + \sum_{l=1}^N \left\{ f_l \frac{E_l^2 - E^2}{(E_l^2 - E^2)^2 + \Gamma_l^2} + i \frac{E(\Gamma_l + 2A_l(E - E_l))}{(E_l^2 - E^2)^2 + \Gamma_l^2} \right\} \quad \text{Gl.III.1}$$

mit  $f_l$  = relative Oszillatorstärke  
 $\Gamma_l$  = Halbwertsbreite  
 $E_l$  = Energielage  
 $A_l$  = Asymmetrie  
 $\epsilon_B$  = Untergrund  
 des l-ten Oszillators

Anschließend wurde mit Hilfe der gefundenen Parameter aus dem  $\epsilon_2$ -Spektrum das Reflexionsspektrum berechnet. Obwohl uns eigent-

lich nur der Bereich der  $K^+3p$ -Exzitonen interessierte, wurde die Anpassung über einen Energiebereich von 15-28eV durchgeführt wegen der schon oben erwähnten Abhängigkeit der Reflexionsstrukturen von der umgebenden Verteilung der Gesamtoszillatorstärke.

ABB.III.6 zeigt das Ergebnis der Rechnung für R und  $\epsilon_2$  bei tiefen Temperaturen im Bereich der Rumpfexzitonen zusammen mit den Meßkurven. Außerdem enthält sie einen Vergleich von einer Anpassung mit vier und einer mit fünf Oszillatoren im Exzitonenbereich. Es ist deutlich zu sehen, daß die Anpassung mit fünf Oszillatoren sowohl in R als auch in  $\epsilon_2$  zu einer besseren Übereinstimmung zwischen Modell- und Meßkurve führt. In Tabelle III.4 sind die Parameter für die fünf Oszillatoren aus der Anpassung angegeben.

Tabelle III.4: Energielage E, Halbwertsbreite HWB und relative Oszillatorstärke I (Summe über die fünf Exzitonen ist auf 1 normiert) für die Rumpfexzitonen in KJ für ein R- und  $\epsilon_2$ -Spektrum bei tiefen Temperaturen aus dem Oszillatormodell (s. ABB.III.6).

	E (eV)	HWB (meV)	I (rel.)
A1	20.029	183	0.23
A2	20.282	104	0.14
V	20.56	180	0.03
B	20.75	296	0.22
C	21.002	223	0.38

Wie schon oben erwähnt, ist das Oszillatorstärkenverhältnis der beiden ps-Exzitonen stark verschieden von dem aus dem Ligandenfeldmodell berechneten Wert ( $I(A1):I(A2) = 1:3$ ) (siehe ABB.III.2). Mit dem Oszillatormodell ergibt sich:

$$I(A1) : I(A2) = 1.6 \quad \text{Gl.III.2}$$

Der Fehler durch die beiden Auswerteverfahren KKA und Oszillatoranpassung beträgt für diesen Wert etwa 10%.

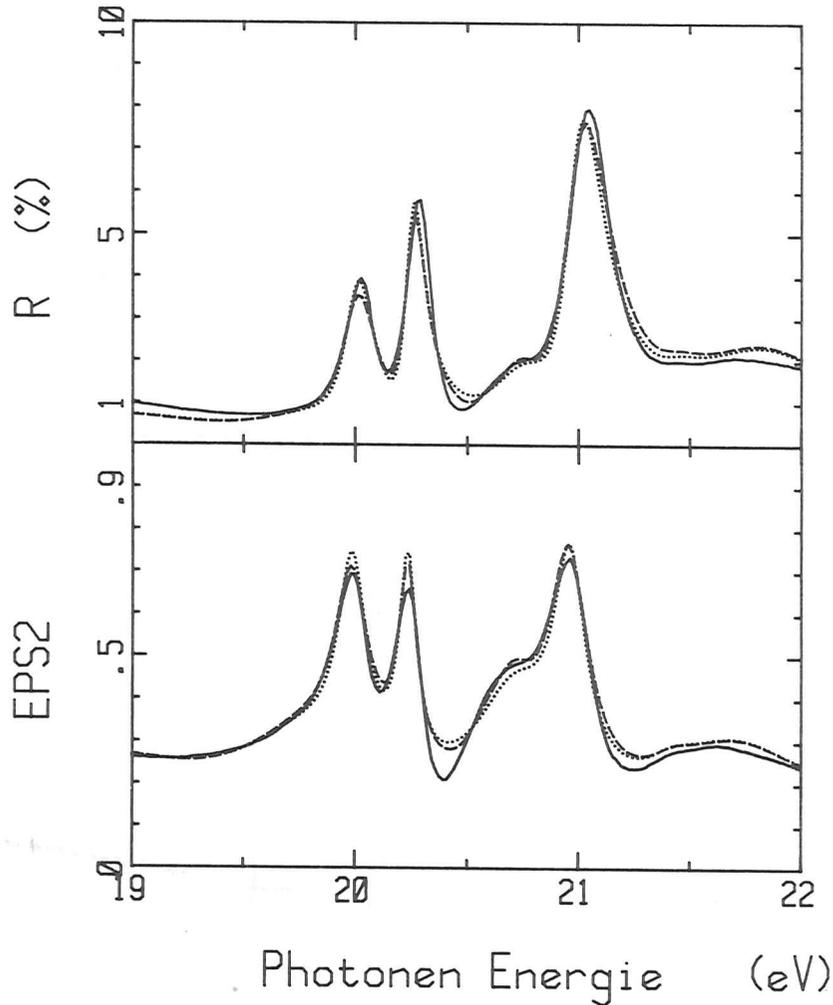


ABB. III.6: Reflexions (R)- und  $\epsilon_2$  (EPS2)-Spektrum im Rumpfexzitonenbereich von KJ (durchgezogene Kurven) und eine Anpassung nach dem Oszillatormodell (s. Gl. III.1) mit vier Exzitonenstrukturen (...) und fünf Exzitonenstrukturen (- -).

Onodera und Toyozawa haben 1967 ein Exzitonenmodell für Alkali-Halogenide im Rahmen der effektiven Massennäherung entwickelt (OToy67). Dabei geht man davon aus, daß die Drehimpulse vom Elektron im Leitungsband ( $j=1/2$ ) und Loch im Ausgangsband ( $j=1/2, 3/2$  bei p-artigen Bändern) zu verschiedenen Gesamtdrehimpulsen  $J$  koppeln. So ergeben sich ein Singulettzustand mit  $J=1$  und ein Triplettzustand mit  $J=0, 1, 2$ . Im Grundzustand hat man einen Gesamtdrehimpuls  $J=0$ . Daher sind optische Übergänge nur in Endzustände mit einem Gesamtdrehimpuls  $J=1$  erlaubt. Am  $\Gamma$ -Punkt der Brillouinzone hat das unterste Leitungsband s-artigen Charakter; demnach sind die  $\Gamma$ -Exzitonen identisch mit den ps-Exzitonen  $A_1$  und  $A_2$ . In diesem Exzitonenmodell lassen sich Energiedifferenzen zwischen den Exzitonen und die Oszillatorstärke berechnen. Beide Größen hängen von der Spin-Bahn-Wechselwirkung  $\lambda$  des Ausgangsbandes und der Austausch-Wechselwirkung  $\Delta$  zwischen Elektron und Loch ab. Wären beide Wechselwirkungen Null, so fielen alle Exzitonzustände energetisch zusammen bei der Anregungsenergie  $E_0$ . Die Abweichung von  $E_0$  ergibt sich für die beiden optisch erlaubten Übergänge zu (OToy67):

$$E_1 = \frac{1}{2} \left\{ \Delta + \frac{\lambda}{3} - \sqrt{\left(\Delta - \frac{\lambda}{3}\right)^2 + \frac{8}{9} \lambda^2} \right\} \quad \text{Gl.III.3}$$

$$E_2 = \frac{1}{2} \left\{ \Delta + \frac{\lambda}{3} + \sqrt{\left(\Delta - \frac{\lambda}{3}\right)^2 + \frac{8}{9} \lambda^2} \right\}$$

Mit der Energiedifferenz zwischen den beiden Exzitonen:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \sqrt{\left(\Delta - \frac{\lambda}{3}\right)^2 + \frac{8}{9} \lambda^2} \quad \text{Gl.III.4}$$

Das Verhältnis der zugehörigen Oszillatorstärken läßt sich in diesem Modell wie folgt berechnen (OToy67):

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{(\sqrt{\frac{2}{3}} \cos\psi - \sqrt{\frac{1}{3}} \sin\psi)^2}{(\sqrt{\frac{1}{3}} \cos\psi + \sqrt{\frac{2}{3}} \sin\psi)^2} = \frac{\sin^2(\gamma-\psi)}{\cos^2(\gamma-\psi)} = \tan^2(\gamma-\psi)$$

Gl. III.5

$$\text{mit } \tan(2\psi) = 2\sqrt{2} \Delta / (3\lambda - \Delta)$$

$$\text{bzw. } \tan\{2(\gamma-\psi)\} = 2\sqrt{2}\lambda / (3\Delta - \lambda)$$

$$\text{mit } \gamma = \arctan(\sqrt{2})$$

ABB. III.7 zeigt den energetischen Abstand und das Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit von  $\Delta$ .

Mit den beiden Gleichungen III.4, III.5 liegen zwei Gleichungen mit vier Größen vor. Daher muß man mindestens zwei aus dem Experiment bestimmen. Liegt z.B. nur der energetische Abstand der beiden  $\Gamma$ -Exzitonen voneinander vor, muß man eine Annahme zu einer der drei weiteren Größen machen. Dafür bietet sich z.B. die Spin-Bahn-Aufspaltung an. So kann man zunächst davon ausgehen, daß diese sich beim Übergang vom freien  $K^+$ -Ion zum Kristall nicht ändert.

Im Fall von KJ haben wir jedoch aus der Anpassung mit Lorentz-Oszillatoren auch das Intensitätsverhältnis vorliegen (s. Gl. III.2). Mit diesem Wert und dem experimentell ermittelten Abstand der beiden  $\Gamma$ -Exzitonen von  $260(\pm 2)$  meV lassen sich aus Gl. III.4 und III.5 die beiden Wechselwirkungen berechnen:

$$\lambda = 268 (\pm 4) \text{ meV}$$

$$\Delta = 29 \text{ meV } \pm 40\%$$

Der große Fehler für die Austauschenergie ergibt sich im wesentlichen aus dem Fehler des Intensitätsverhältnisses, wie man auch

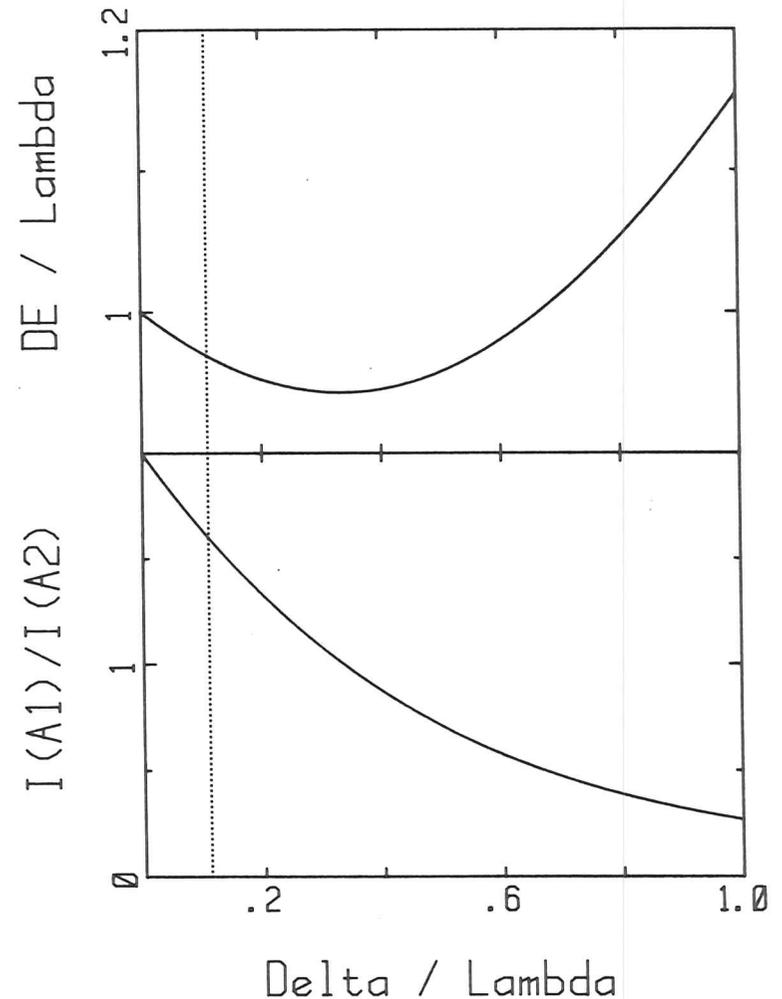


ABB. III.7: Energieabstand (DE) und Intensitätsverhältnis der ps-Anregungen in Abhängigkeit der Austausch-Wechselwirkung  $\Delta$  (Delta). Beide werden in Einheiten der Spin-Bahn-Wechselwirkung  $\lambda$  (Lambda) angegeben (gemäß Gl. III. 3 - 5). Punktiert ist der Fall von KJ angegeben.



Kristallfeldes aufspalten. Diese Aufspaltung ist wegen der starken Lokalisierung der  $K^+3p$ -Elektronen nur sehr gering und ist in ABB.III.8 nicht mit eingezeichnet.

Die Anwendung des Onodera-Toyozawa-Modells auf die X-Exzitononen führt zu drei erlaubten exzitonischen Anregungen, deren relative Energielage und Oszillatorstärke nicht nur von der Spin-Bahn-Aufspaltung und der Austausch-Wechselwirkung abhängen wie im Fall der  $\Gamma$ -Exzitononen, sondern auch vom Kristallpotential  $V$  am X-Punkt (OToy67). Dessen Größe ist jedoch nicht bekannt.

Man kann für die X-Exzitononen mit unseren Werten aus der Lorentz-Anpassung versuchen, Werte für  $V$  und  $\Delta$  graphisch zu ermitteln. Dazu zeigt ABB.III.9 die Energielagen und relativen Intensitäten in Abhängigkeit von  $\Delta$  bei verschiedenem  $V$  nach Saito (Sait71). Dabei liegt wiederum der Energienullpunkt bei der Anregungsenergie, die sich ergibt, wenn nur reine Coulomb-Wechselwirkung vorhanden ist. Man erhält nur bei den Kurven mit  $V=1/2\lambda$  und bei einem Wert  $\Delta=0.8\lambda$  übereinstimmende Werte in den Energieabständen und den relativen Intensitäten mit den Werten aus der Lorentz-Anpassung. Dies kann lediglich eine grobe Abschätzung sein. Man sieht jedoch, daß deutlich verschiedene Austauschenergien für  $\Gamma$ - und X-Exzitononen auftreten:

$$\begin{aligned} \Delta(\Gamma) &= 29 \text{ meV} \\ \Delta(X) &= 210 \text{ meV} \quad \text{bei } V = 135 \text{ meV} \end{aligned}$$

Dies Ergebnis steht im Widerspruch zu den Annahmen von Saito (Sait71).

Unser Wert für  $V$  in KJ ( $V=1/2\lambda$ ) ist nicht unrealistisch. Onodera und Toyozawa schließen bei RbBr und KBr aufgrund eines

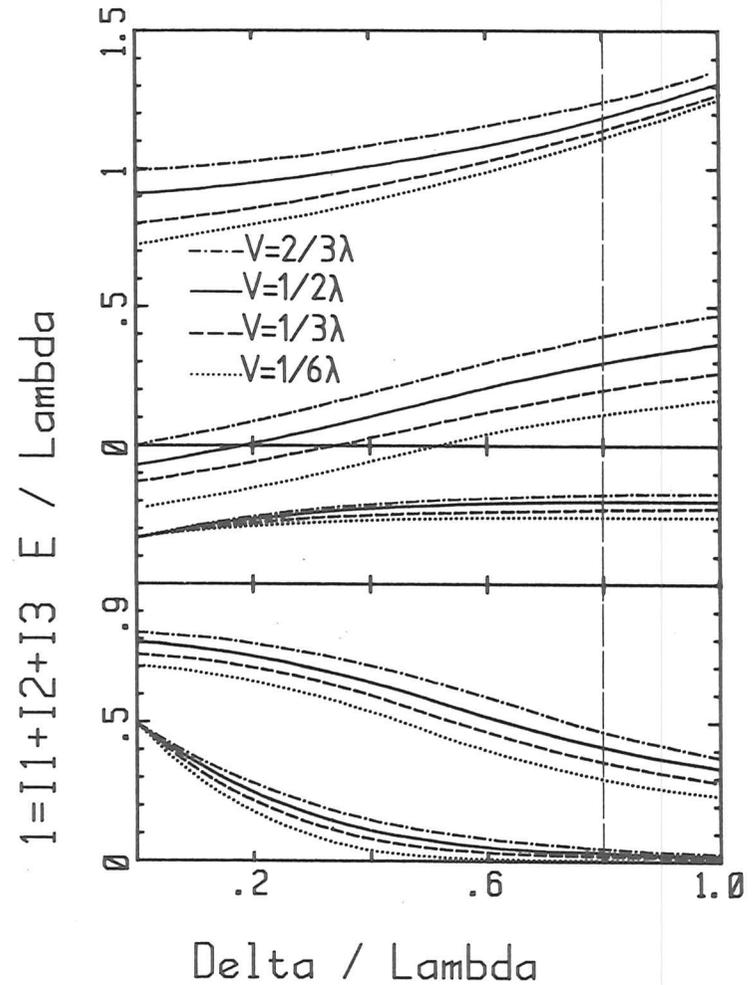


ABB. III.9: Energielage  $E$  (relativ zum Energieschwerpunkt) und relative Oszillatorstärke der drei  $pd$ -Anregungen nach Saito (Sait71) für unterschiedliche Stärke des Kristallpotentials  $V$ . Die Einheiten entsprechen denen in ABB. III.7. Als senkrecht gestrichelte Linie ist der Fall für KJ eingetragen.

Vergleiches mit festem Kr (Kr ist isoelektronisch mit  $\text{Br}^-$ ) auf ein  $V = \lambda$  bei diesen beiden Bromiden. Wegen der größeren Gitterkonstanten sollte  $V$  in KJ kleiner werden.

### III.3.3 Beschreibung der K 3p-Exzitonen im Ligandenfeldmodell

Die Ligandenfeldtheorie wurde zum Verständnis der Vorgänge in den Übergangsmetallkomplexverbindungen entwickelt (SGli67, STKa70). Ausgehend von den Grundlagen dieser Theorie haben Satoko und Sugano ein Modell entworfen, um Rechnungen für die stark lokalisierten Rumpfanregungen der Rb 4p-Elektronen in den Rb-Halogeniden durchführen zu können (SSug73). Dieses Modell wurde dann von Satoko auch auf die K-Halogenide angewendet (Sato73).

In diesem Modell geht man von getrennten Elektronenwolken für das Ion und die nächsten Nachbarn aus, den sog. Liganden. Das Ligandenfeld ist das von den Nachbarn am Ort des betrachteten Ions erzeugte elektrische Feld. Im einfachsten Fall geht man dabei von der Elektronenstruktur des Zentralions aus und nimmt für die Liganden Punktladungen bzw. Punktdipole an. Für genauere Rechnungen muß die Elektronenverteilung der Liganden berücksichtigt werden. Ausgehend vom Termsystem des freien Ions werden die Aufspaltungen und Verschiebungen unter Wirkung des Ligandenfeldes berechnet. Dabei wird die Feldstärke des Ligandenfeldes pauschal durch einen Parameter  $Dq$ , Ligandenfeldparameter oder auch Kristallfeldparameter genannt, beschrieben.

Dieses Modell geht also allein vom atomaren bzw. ionischen Fall aus. Man braucht daher keinerlei Kenntnis über die Bandstruktur

des Festkörpers, sondern lediglich Kenntnis der Punktsymmetrie um das "Loch", das bei der Anregung entsteht, und über die Einelektronenorbitale, die beim optischen Übergang eine Rolle spielen. Grundsätzlich geht man dabei aber auch von einer "lokalen" Anregung aus, d.h. "Loch" und Elektron sind an demselben Ion lokalisiert, in diesem Fall am  $\text{K}^+$ -Ion.

Die Punktsymmetrie des zu betrachtenden Systems ist  $O_h$ . Aus dem Grundzustand  $t_{1u}^6 a_{1g}$  sind optische Übergänge erlaubt zu den Konfigurationen  $t_{1u}^5 a_{1g}$ ,  $t_{1u}^5 t_{2g}$  und  $t_{1u}^5 e_g$ . Dabei bedeuten  $t_{1u}$ ,  $t_{2g}$ ,  $a_{1g}$  und  $e_g$  symmetrieadaptierte Linearkombinationen aus den 3p, 4s,  $3d\epsilon$  und  $3d\gamma$  Einelektronenorbitale des  $\text{K}^+$ -Ions. Für die Berechnung der Terme erhält man eine  $9 \times 9$ -Matrix, bezeichnet mit  $T_{1u}$ , deren Eigenwerte die gesuchten Energien der möglichen Endzustände sind. Man berechnet also 9 Terme.

Zur Vereinfachung nehmen Satoko, Sugano in ihrem Modell an, daß sich der winkelabhängige Teil der Wellenfunktionen nicht von dem der atomaren Orbitale unterscheidet und daß die beiden d-symmetrischen Orbitale  $t_{2g}$  und  $e_g$  denselben Radialteil besitzen. Im Gegensatz zu den Rb-Halogeniden ist bei den K-Halogeniden die Spin-Bahn-Kopplungskonstante deutlich kleiner als die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen und die kubische Feldaufspaltung, die von gleicher Größenordnung angenommen werden. Daher vereinfachen sich die Spektren der K-Halogenide gegenüber den Rb-Halogeniden.

Neben dem Kristallfeldparameter  $Dq$  enthält das Modell insgesamt 10 Slater-Condon-Parameter und zwei Spin-Bahn-Kopplungskon-

stanten. Zunächst wurden diese Parameter so angepaßt, daß sich eine möglichst gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten des freien Ions ergibt. Danach wurde eine Anpassung vollzogen an den Absorptionsdaten von Ejiri et al. (EWSY71) über K-Halogenide mit geringfügig kleineren Zahlenwerten bei den 10 Slater-Condon-Parametern, aber gleichen Spin-Bahn-Kopplungskonstanten im Vergleich zum freien  $K^+$ -Ion. Im nächsten Schritt wurden die Termenergien mit den so angepaßten Parametern in Abhängigkeit vom Kristallfeldparameter  $Dq$  berechnet. Das Ergebnis ist in ABB.III.10 abgebildet (Sato73). Im letzten Schritt wurde für die einzelnen K-Halogenide der Kristallfeldparameter so gewählt, daß sich jeweils eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen dem Modell und dem Experiment ergab (senkrechte Linien in ABB.III.10).

Mit den auf diese Weise gewonnenen Wellenfunktionen wurden die Dipolmatrixelemente und damit die relativen Intensitäten für die 9 Übergänge bei den K-Halogeniden berechnet. Das Ergebnis für die fünf energetisch höchsten Anregungen war schon in ABB.III.2 zu sehen. Die weiteren Übergänge I-IV bei niedrigeren Energien haben sehr geringe Intensität und fallen energetisch außerdem noch in den Bereich, in dem Valenzanregungen in höhere Leistungsbandzustände liegen. Daher lassen sie sich in den Spektren nicht identifizieren.

Die relativen Energielagen stimmen in diesem Modell gut mit unseren Ergebnissen überein. Lediglich bei den relativen Intensitäten gibt es Abweichungen, wie sich im Fall von KJ für die beiden ps-Exzitonen  $A_1$  und  $A_2$  gezeigt hat.

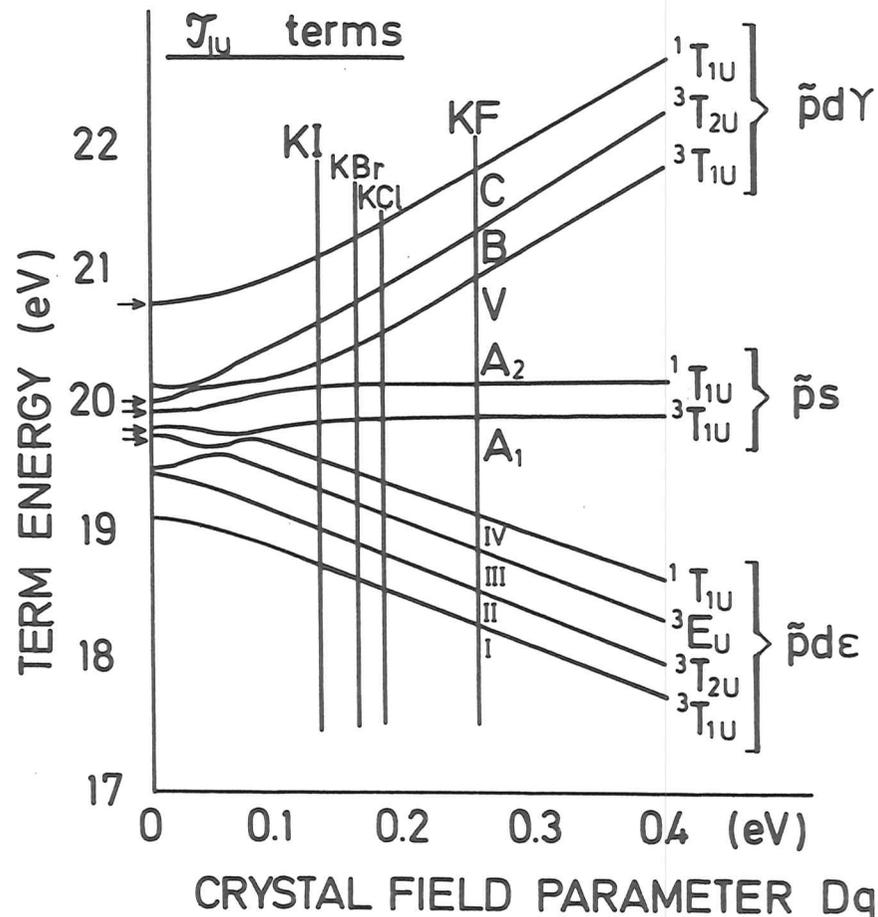


ABB.III.10: Multiplettaufspaltung in Abhängigkeit des Kristallfeldparameters bei  $K^+3p$ -Anregungen in K-Halogeniden nach theoretischen Berechnungen nach dem Ligandenfeldmodell (SSug73).

III.4 Temperaturabhängigkeit der Rumpfexzitonen

Wie man in ABB.III.1, III.2 und anhand von Tabelle III.2 sieht, verhalten sich die Rumpfexzitonen bei Temperaturvariation bei allen vier Substanzen ähnlich. So besitzen jeweils die zwei ps-Exzitonen eine Energieverschiebung mit negativem Vorzeichen von etwa -70 bis -100 meV, und die Verschiebung der pd-Exzitonen beträgt etwa +20 bis +70 meV. Alle Exzitonenstrukturen werden mit steigender Temperatur deutlich breiter und nehmen in der Höhe ab. Dieser Effekt ist jeweils am deutlichsten am Exziton C zu beobachten.

Bei KJ überlappen die beiden ps-Exzitonen A1 und A2 im Vergleich zu den übrigen K-Halogeniden bei tiefen Temperaturen praktisch nicht miteinander und sind selbst bei RT noch gut getrennt (s.ABB.III.2). Daher ist diese Substanz am besten geeignet, um eine genauere Analyse des Temperaturverhaltens von der Energie- lage und der Halbwertsbreite dieser Strukturen durchzuführen. Bei allen vier K-Halogeniden ist bei RT das Exziton C mit den beiden weiteren pd-Exzitonen überlagert. Deshalb ist eine Bestimmung der Halbwertsbreite schwierig und mit entsprechend großen Fehlern behaftet.

Wie schon erwähnt, gibt es im Rahmen der Meßgenauigkeit bei Energiedifferenzen keinen Unterschied zwischen Reflexions- und  $\epsilon_2$ -Spektren. Daher kann man sich bei der Diskussion der relativen Energieverschiebungen mit der Temperatur auf die genaueren Reflexionsspektren beschränken. ABB.III.11 zeigt die Temperaturabhän-

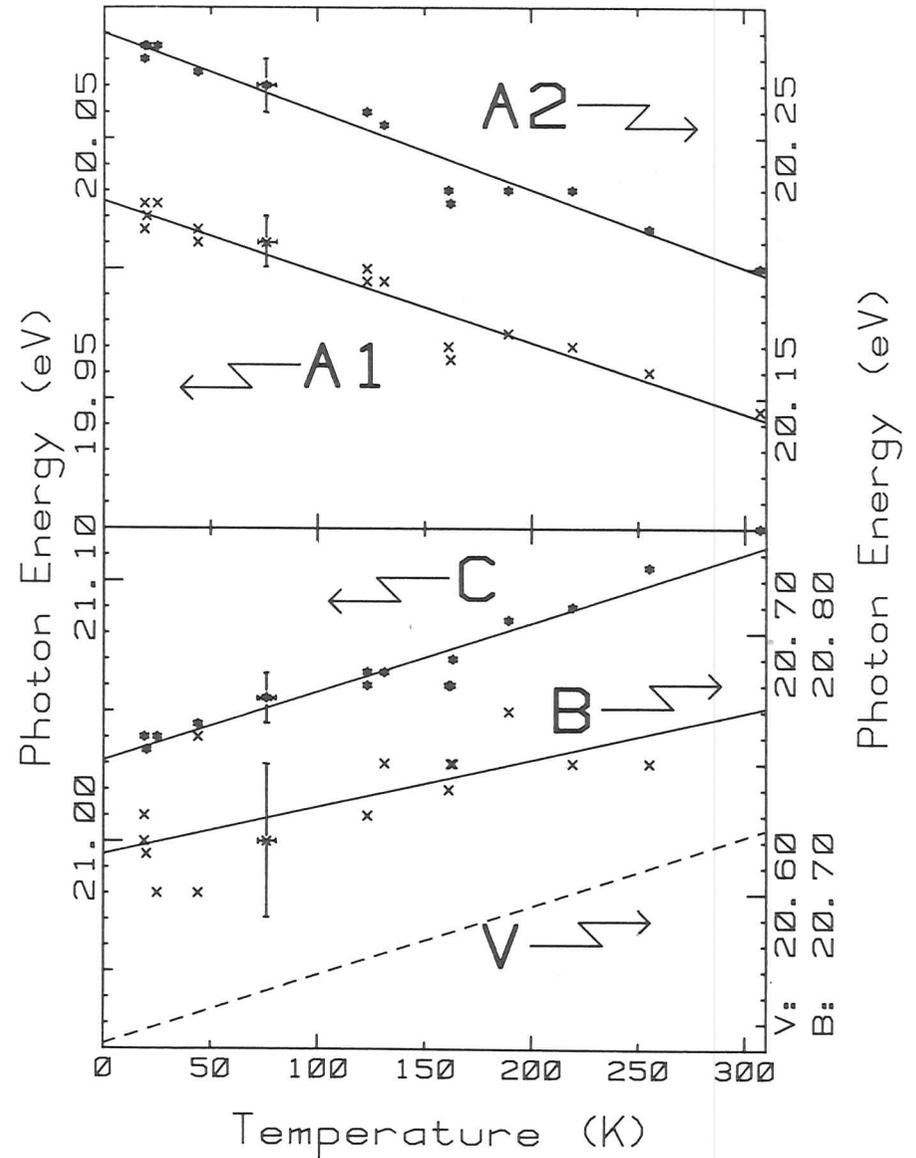


ABB.III.11: Anregungsenergie der fünf Exzitonen in KJ in Abhängigkeit von der Proben temperatur und Fehlerangaben für die Energie und Temperatur. Außerdem wird je eine Ausgleichsgerade gezeigt, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt wurden (SSSa79).

gigkeit der Strukturen bei KJ. Die jeweils an einem Meßpunkt eingezeichneten Fehlerbalken geben die Ungenauigkeiten für die Bestimmung der absoluten Energielage (senkrecht) und der absoluten Proben temperatur (waagrecht) an. Zusätzlich zu den Meßpunkten ist jeweils eine Gerade eingezeichnet, die sich aus einer linearen Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergibt.

Für die fünfte Struktur V sind keine Meßpunkte eingezeichnet, da für diese der Fehlerbalken für die Energielage den gesamten unteren Bildteil überstreichen würde. Aus diesem Grund ist nur die Ausgleichsgerade gestrichelt eingezeichnet. Es ist jedoch deutlich zu sehen, daß diese Struktur dasselbe Temperaturverhalten zeigt wie die beiden pd-Exzitonen B und C. Damit wird die Zuordnung dieser Struktur als dritter  $pd\gamma$ -Übergang V nach dem Ligandenfeldmodell bestätigt.

Tabelle III.6: Temperaturkoeffizienten für die Rumpfexzitonen in KJ (Werte in meV/K), ermittelt aus der Steigung der Ausgleichsgeraden, zusammen mit den gemittelten Werten für die ps- und pd-Exzitonen.

A1	A2	V	B	C	$\overline{ps}$	$\overline{pd}$
-0.27 ±.02	-0.30 ±.02	+0.27 ±.12	+0.18 ±.05	+0.26 ±.02	-0.29 ±.02	+0.24 ±.05

In der Tabelle III.6 sind die Temperaturkoeffizienten der fünf Exzitonen eingetragen, wie sie sich aus den Ausgleichsgeraden ergeben. Da nach dem Ligandenfeldmodell in einem kleinen Dq-Intervall die Termwerte innerhalb der Übergangsklassen praktisch parallel verlaufen (s. ABB.III.10), sind in den zwei letzten Spalten die gemittelten Werte für die ps- und pd-Exzitonen angegeben.

Ganz allgemein ist die Anregungsenergie eine Funktion der

Temperatur, des Volumens und des Druckes:

$$E = f(T, V, p) \quad \text{Gl.III.6}$$

Das totale Differential der Energie ergibt sich damit wie folgt:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,p} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,p} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_{T,V} dp \quad \text{Gl.III.7}$$

In unserem Falle tritt bei Temperaturänderung auch eine Volumen-, aber keine Druckänderung auf (d.h.  $dp=0$ ). Somit ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Energie:

$$\frac{dE}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V=\text{const.}} + \gamma V \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T=\text{const.}} \quad \text{Gl.III.8}$$

mit  $\gamma$  = Volumenausdehnungskoeffizient

Das Temperaturverhalten hängt also von zwei Termen ab. Der erste ist eine Funktion der Temperatur bei konstantem Volumen, und der zweite rührt von der Volumenabhängigkeit multipliziert mit der Temperaturabhängigkeit des Volumens her. Diese makroskopische Formel kann man im mikroskopischen Bild folgendermaßen deuten: Der erste Beitrag geht auf die Wechselwirkung der am Übergang beteiligten Elektronen mit den Gitterschwingungen zurück, beschreibt also die Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Der zweite Anteil beschreibt den Einfluß der Gitterexpansion bei Temperaturänderung.

#### III.4.1 Gitterexpansionsterm

---

Diesen Term kann man auf drei Weisen abschätzen:

- a) In erster Näherung kann man die unterschiedlichen Anregungsenergien auf die verschiedenen interionischen Abstände zwischen dem  $K^+$ -Ion und den jeweiligen Halogenionen in den betreffenden Kristallen zurückführen. Wie groß die Energieverschiebung aufgrund der thermischen Gitterkonstantenänderung ist, kann man

dann mit diesem Skalierungsargument abschätzen. Man erhält beim Übergang von ca. 20K auf RT einen Wert von ca. -3meV für die ps- und ca. +9meV für die pd-Exzitonen.

b) Im Punktladungsmodell betrachtet man alle Ionen als Punktladungen (CTho72, PLLJ72-75b). Die Überlagerung der Coulombenergien aller umgebenden Ladungen am Ort des betrachteten Ions führt zu folgender Madelungenergie:

$$E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\alpha_M}{a_0} \quad \text{Gl.III.9}$$

mit  $\alpha_M$ =Madelungkonstante;  $a_0$ =Gitterkonstante

Um diese Energie verschieben sich die elektronischen Niveaus des betrachteten Ions beim Übergang vom freien Ion zum Kristall. Sind wie in unserem Fall Ausgangs- und Endniveau am gleichen Ion lokalisiert, hat die Madelungenergie keinerlei Einfluß auf die Anregungsenergie, und bei Gitterkonstantenänderung ist daher dieser Beitrag identisch Null.

c) Drittens kann man mit Hilfe des Ligandenfeldmodells diesen Term abschätzen. In ABB.III.10 waren die Ergebnisse dieses Modells für die K-Halogenide dargestellt (Sato73). Nimmt man den Kristallfeldparameter im wesentlichen als Funktion der reziproken Gitterkonstanten an, kann man mit den von Satoko angegebenen Werten (Sato73) und den Daten über die Gitterkonstanten der vier K-Halogenide (z.B. LBör73III7, LLud61) die Änderung des Kristallfeldparameters mit der Temperatur berechnen. Mit ABB.III.10 läßt sich anschließend die damit verbundene Energieverschiebung abschätzen. Es ergibt sich bei dem hier betrachteten Temperaturintervall eine Änderung der Anregungsenergien von ca. -3meV bzw. ca. -20meV für die ps- bzw. pd-Exzitonen.

Alle drei Abschätzungen liefern also einen verschwindenden oder sehr kleinen Beitrag zum Temperaturverhalten durch die Gitterexpansion im Vergleich zum beobachteten Wert. In keinem Fall kann durch ihn der Vorzeichenwechsel des Temperaturkoeffizienten zwischen ps- und pd-Exzitonen erklärt werden.

III.4.2 Phononenterm

Dieser Term ist nach den obigen Abschätzungen der entscheidende. Dies wird auch deutlich an der starken Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreiten HWB der Exzitonen. Die HWB ist dabei immer ein Maß für die Lebensdauer der Exzitonen. Aufgrund von Abschätzungen der Lebensdauer gegen strahlenden Zerfall (direkte Rekombination) (KMor70, BCFF72) erwartet man etwa zwei Größenordnungen schärfere Linien als beobachtet. Ähnliches gilt auch für den Auger-Zerfall, bei dem das Loch im K<sup>+</sup>3p-Rumpfniveau von einem Valenzelektron aufgefüllt wird. Die dabei freiwerdende Energie reicht aus, um ein weiteres Valenzelektron über die Ionisierungsgrenze hinaus anzuheben.

Dieser Zerfallsprozeß ist jedoch in KF energetisch nicht möglich, da die Bandlücke größer ist als der Abstand zwischen K<sup>+</sup>3p-Niveau und Valenzbandoberkante (Blec71). Dennoch besitzen die Rumpfexzitonen in KF die größte Halbwertsbreite, und zwar vergrößert sie sich in der Reihe von KJ zu KF in etwa um einen Faktor zwei (s. ABB.III.2). Dieses Verhalten innerhalb der K-Halogenidreihe kann ebenfalls nicht durch elektronische Zerfallsprozesse erklärt werden.

Daher muß die beobachtete Breite auf die Lebensdauer der Exzitonen gegenüber Phononenstoß zurückgeführt werden. Diese Wechselwirkung ist sehr detailliert von Toyozawa untersucht worden (z.B. Toyo58, CToy71, KToy79). Toyozawa behandelt zwei Grenzfälle, nämlich die schwache und die starke Exziton-Phonon-Kopplung.

Die schwache Kopplung ist dadurch gekennzeichnet, daß sich die Exzitonen so schnell durch den Kristall bewegen (d.h. die Verweildauer an einem Gitteratom ist so kurz), daß sie nur relativ wenig durch die Schwingungen der Gitteratome um ihre Ruhelage beeinflusst werden können. Bei der starken Kopplung ist dagegen die Verweildauer der Exzitonen an einem Gitterplatz so groß, daß sie die Schwingungen dieses Atoms vollständig "spüren".

Bei der schwachen Kopplung ergibt sich eine asymmetrische Lorentzkurve als Linienform. Die in diesem Fall gleichzeitig auftretende negative Energieverschiebung wie auch die Halbwertsbreite lassen sich dabei als lineare Funktion der Phononenbesetzungszahl darstellen. Im Einsteinmodell mit nur einer Phononenenergie erhält man folgende Gleichungen für die Energie und die Halbwertsbreite (z.B. Toyo58, TMTs73, 74):

$$E(T) = E(0) - A \cdot \coth(\hbar\omega/2kT) \quad \text{Gl.III.10}$$

$$\text{HWB}(T) = \text{HWB}(0) \cdot \coth(\hbar\omega/2kT) \quad \text{Gl.III.11}$$

HWB(0) wird durch die Nullpunktschwingungen des Gitters bei der Temperatur  $T=0K$  erzeugt. Der Fall schwacher Exziton-Phonon-Kopplung liegt für die Valenzexzitonen der Alkali-Halogenide vor (TMTs73, 74) und führt zu den beobachteten Seitenbändern (z.B. BBBo69).

Im starken Kopplungsfall ergibt sich keine Energieverschiebung und als Linienform in erster Näherung eine symmetrische Gaußkurve. Dabei ist das Quadrat ihrer Breite eine lineare Funktion der Phononenbesetzungszahl (z.B. Toyo58). Im Einsteinmodell ergibt sich:

$$\text{HWB}(T) = \text{HWB}(0) \sqrt{\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)} \quad \text{Gl.III.12}$$

Nach Toyozawa ist das Verhältnis der beobachteten Linienbreite  $D$  zur Exzitonenbandbreite  $B$  ein Maß für die Stärke der Kopplung (Toyo74). Man kann aus der beobachteten Halbwertsbreite die Breite des Exzitonenbandes abschätzen. Man erhält:  $B = 100\text{meV} \approx D$ . Damit handelt es sich bei den  $K^+3p$ -Rumpfxzitonen um einen Zwischenkopplungstyp, da weder  $B \gg D$  (schwache Kopplung) noch  $B \ll D$  (starke Kopplung) gilt (Toyo74, KToy79). Trotzdem sollen die beiden Grenzfälle im weiteren genauer mit unseren Messungen verglichen werden.

a) Schwache Kopplung  
-----

Wie in Abschnitt III.3.2 gezeigt, liegen bei den hier gemessenen Rumpfxzitonen Lorentz-förmige Linienformen vor. Ein Versuch, die Exzitonenstrukturen mit Gaußkurven zu beschreiben, schlug fehl. Dagegen kann man trotz der hohen experimentellen Auflösung keinerlei Anzeichen von Asymmetrie oder von Phononenseitenbändern beobachten. Damit wird die aus der obigen groben Abschätzung folgende Vermutung bestätigt, daß es sich bei den  $K^+3p$ -Exzitonen um einen intermediären Kopplungsfall handelt.

Versucht man, für den schwachen Kopplungsfall das effektive Phononenquant  $\hbar\omega$  mit Gl.III.10 und III.11 zu ermitteln, so er-

geben sich die Werte  $\hbar\omega = 0.1\text{eV}$  (Gl.III.10) bzw.  $70\text{--}80\text{meV}$  (Gl.III.11).  
 Es läßt sich also keine Konsistenz erzielen (aus beiden Gleichungen sollte man ja dasselbe Phononenquant erhalten). Außerdem ist der aus Gl.III.11 ermittelte Wert sehr viel größer als die größte in KJ vorkommende Energie der longitudinalen optischen Phononen von maximal  $30\text{meV}$  (Bolo77).

b) Starke Kopplung

Im Konfigurationskoordinatenmodell (KK-Modell) für die starke Exziton-Phonon-Kopplung (Mark59, 66, KToy79) betrachtet man die Energiezustände in Abhängigkeit von einer Konfigurationskoordinate  $q$ , die die Konfiguration der Umgebung eines Ions im Kristall beschreibt (s. ABB.III.12). Dabei werden die Gitterschwingungen in adiabatischer Näherung als harmonische Oszillatoren betrachtet. Dies führt analog wie im Molekül zu parabelförmigen Potentialkurven beim Grundzustand  $g$  und Endzustand  $e$ . Dabei treten diskrete Schwingungsniveaus mit einem jeweiligen Abstand  $\hbar\omega_g$  bzw.  $\hbar\omega_e$  untereinander auf. Im Allgemeinen liegt der Gleichgewichtswert für  $g$  und  $e$  bei verschiedenen Koordinaten  $q$ .

Da die Zeit, in der die optische Anregung erfolgt, sehr viel kürzer ist als die Schwingungszeit, treten nur senkrechte Übergänge auf (Franck-Condon-Prinzip). Da - wie in ABB.III.12 ersichtlich - das Ausgangsniveau in  $q$  eine gewisse Breite besitzt, lassen sich bei optischen Übergängen gleichzeitig mehrere Schwingungsniveaus in  $e$  anregen. Der Abstand zwischen dem Niveau im Endzustand  $e$ , das durch die mittlere Anregungsenergie  $E$  erreicht wird, zum untersten Schwingungsniveau in  $e$  wird dabei als Relaxa-

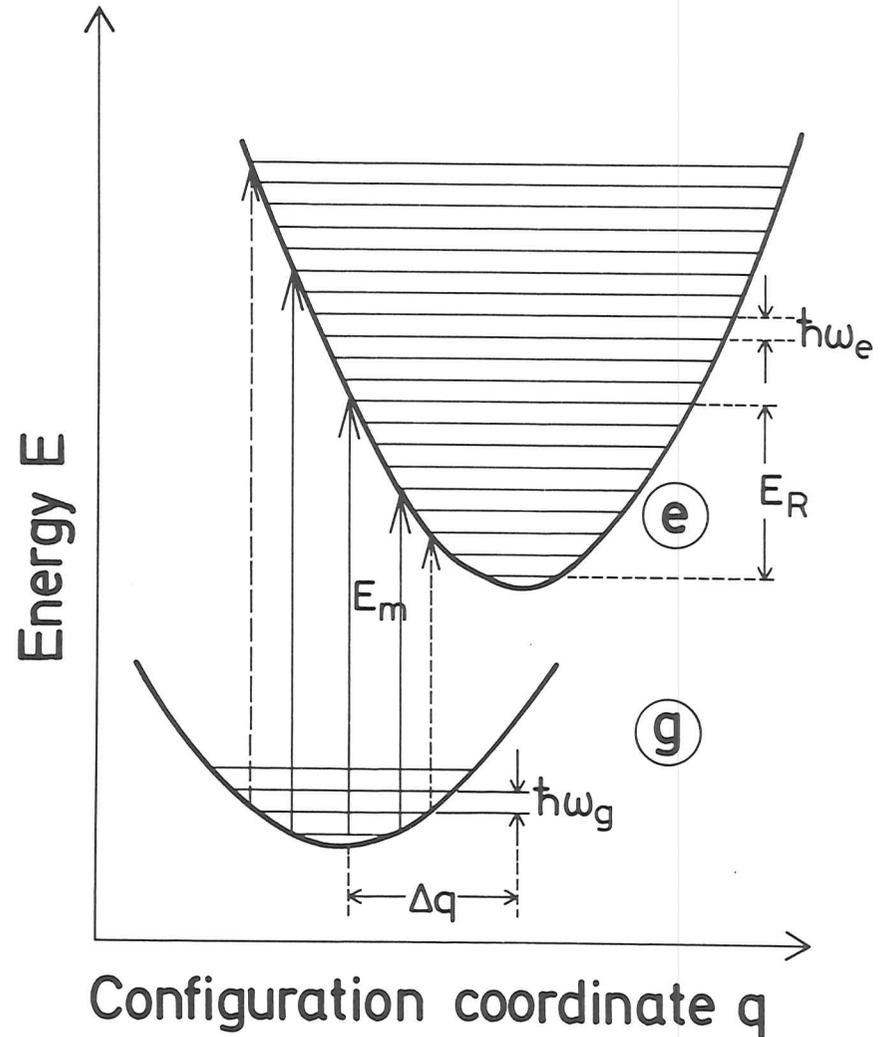


ABB.III.12: Potentialkurven für den Grundzustand  $g$  und Endzustand  $e$  im Konfigurationskoordinatenmodell mit Schwingungsniveaus mit Abständen von  $\hbar\omega_g$  bzw.  $\hbar\omega_e$  voneinander, der mittleren Übergangsenergie  $E_m$  und der Relaxationsenergie  $E_R$  (SSSa80).

tionsenergie  $E_P$  bezeichnet. Das Verhältnis  $S = E_P / \hbar\omega_e$  gibt die mittlere Anzahl der Phononen wieder, die bei der Gitterrelaxation emittiert werden. Diese Zahl - auch Huang-Rhys-Faktor genannt - ist ein Maß für die Kopplungsstärke.

Bei Annahme zunächst gleicher Phononenquanten im Grund- und Endzustand und unter Berücksichtigung nur der linearen Glieder in der Entwicklung nach  $q$  erhält man für die Halbwertsbreite HWB wiederum die Gl.III.12 und es ergibt sich (Mark59, 66):

$$HWB(0) = \sqrt{8 \cdot \ln 2} \cdot \sqrt{\hbar\omega_e \cdot E_c} = \sqrt{8 \cdot \ln 2} \cdot \sqrt{S \cdot \hbar\omega} \quad \text{Gl.III.13}$$

Dieses Modell ist zur Interpretation des thermischen Verhaltens der optischen Absorption von F-Zentren in Alkali-Halogeniden (Mark59, 66) und auch bei der Deutung des Temperaturverhaltens der Breite innerer Rumpfniveaus in Alkali-Halogeniden in Photoemissionsexperimenten benutzt worden (CEHa74, Iwan76, IKun77). Tatsächlich stellt man bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Energielagen und Halbwertsbreiten eine erstaunlich gute Übereinstimmung zwischen den hier betrachteten Rumpfexzitonen und der Absorption von F-Zentren fest. Selbst die absoluten Werte der HWB sind in beiden Fällen von gleicher Größenordnung (Mark59, 66, Fowl68).

Die Absorption von F-Zentren erfolgt durch Übergang eines Elektrons, das an einer Anionenleerstelle im Alkali-Halogenidgitter gebunden ist, in seinen ersten angeregten Zustand. Analog hierzu kann das  $K^+3p$ -Exziton als entsprechend lokalisierter Übergang eines Elektrons betrachtet werden, das an eine Störung gebunden ist, die hier durch das Loch im  $K^+3p$ -Rumpfniveau repräsentiert wird.

ABB.III.13 zeigt für die drei Exzitonen A1, A2 und C in KJ die gemessenen Halbwertsbreiten in Reflexion in Abhängigkeit von der Probestemperatur. An einem der Meßpunkte sind jeweils stellvertretend die Fehlerbalken für HWB und Temperatur T eingezeichnet. Gleichzeitig sind die Kurven gezeigt, die sich aus einer Anpassung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) gemäß Gl.III.12 ergeben. Die dabei gewonnenen Werte für die Halbwertsbreite bei  $T=0K$  und das effektive Phononenquant sind in Tabelle III.7 zusammengefaßt.

Tabelle III.7: Halbwertsbreite bei Temperatur  $T=0K$  und effektives Phononenquant  $\hbar\omega$  (in meV), ermittelt aus einer Anpassung gemäß Gl.III.12 an die Messwerte. In der letzten Spalte ist für die ps-Exzitonen der Mittelwert des Phononenquants angegeben.

Struktur	HWB(0)	$\hbar\omega$	$\overline{\hbar\omega}$
A1 (ps)	174 ± 22	34 ± 8	33 ± 8
A2 (ps)	127 ± 18	32 ± 7	
C (pd)	201 ± 18	20 ± 14	

Da die beiden ps-Exzitonen A1, A2 am  $\Gamma$ -Punkt lokalisiert sind, kann man davon ausgehen, daß auch die Phononenwechselwirkung gleich sein sollte. Dann erhält man den in der letzten Spalte angegebenen mittleren Wert für das effektive Phononenquant.

Tabelle III.8: Vergleich zwischen den Werten für die LO-Phononen in KJ, gewonnen durch Anpassung gemäß Gl.III.12 an unsere Meßwerte bzw. durch Neutronenmessungen (Bolo77) (Werte in meV).

Symmetrie	diese Arbeit	Neutronenmess.
$\Gamma$ (ps)	33 ± 8	30
X (pd)	20 ± 14	22

Im KK-Modell für den Fall starker Exziton-Phonon-Kopplung wird das effektive Phononenquant als longitudinales optisches Phonon (LO-Phonon) interpretiert (Mark59, 66). In Tabelle III.8 werden

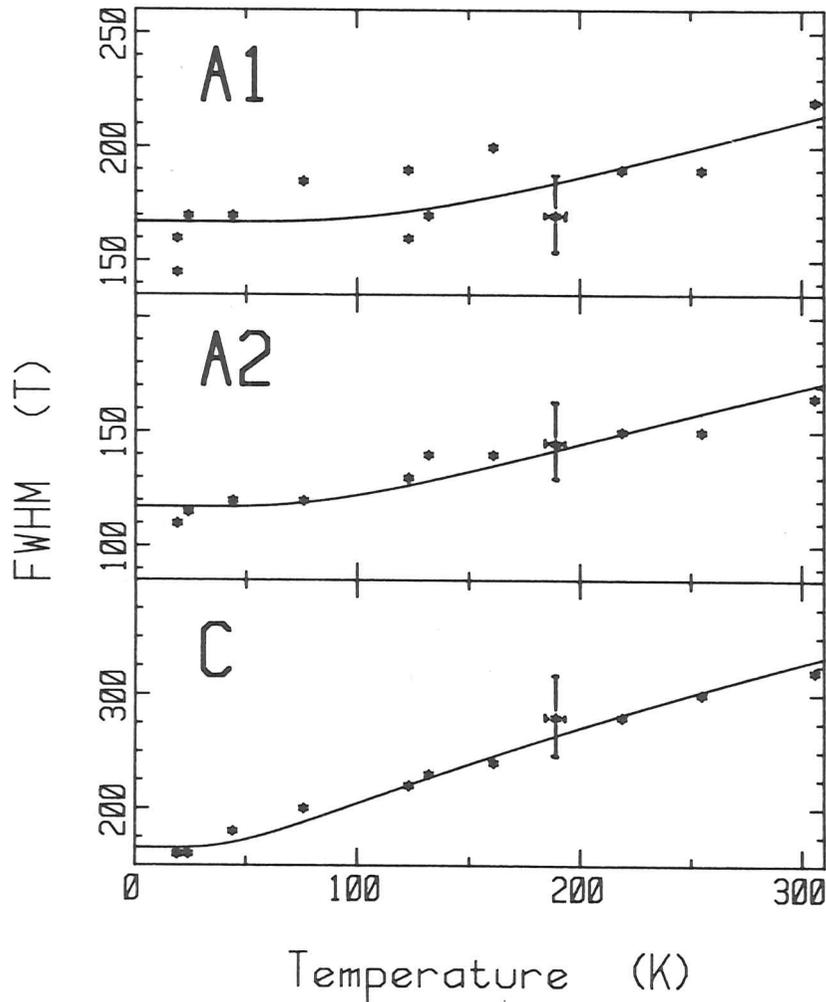


ABB.III.13: Halbwertsbreite (FWHM) der drei prominenten Exzitonen in KJ in Abhängigkeit von der Proben temperatur zusammen mit jeweils einer theoretischen Kurve gemäß Gl. III.12, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt wurde (SSSa80).

unsere Werte für die LO-Phononen mit denen aus Neutronenmessungen (Bolo77) verglichen. Die ausgezeichnete Übereinstimmung zeigt, daß dieses Modell sehr gut die  $K^+3p$ -Rumpfexzitonen beschreibt.

Für die ps-Exzitonen erhält man im Mittel eine HWB(o) von 150 20meV (s.Tab.III.7), so daß man damit nach Gl.III.13 eine mittlere Relaxationsenergie von 123meV und einen Huang-Rhys-Faktor von ca.  $S=4$  erhält. Der letztere Wert zeigt an, daß bei den K-Halogeniden ein intermediärer Kopplungstyp vorliegt, da bei starker Kopplung  $S=55$  (z.B.CEHa74) und bei schwacher Kopplung  $S<1$  (z.B. KToy79) erwartet wird.

Tabelle III.9: Halbwertsbreite bei  $T=0K$  HWB(o), LO-Phonon  $\hbar\omega_{LO}$ , Relaxationsenergie  $\Gamma_R$  und Huang-Rhys-Faktor  $S$  für ps-Exzitonen in KF und als Vergleich untere Grenze für LO-Phononen in KF (Kitt69). In der zweiten Zeile sind als Vergleich die Werte für KJ angegeben.

HWB(o) (meV)	$\hbar\omega_{LO}$ (meV)	$\Gamma_R$ (meV)	$S$	$\omega_{min}$ (meV)
212	42	193	4.5	40
150	33	123	3.7	

Eine Anwendung dieses Modells für starke Exziton-Phonon-Kopplung auf die ps-Exzitonen in KF (s. ABB.III.14) ergibt die in Tabelle III.9 angegebenen Werte. Als Vergleich ist in der letzten Spalte die untere Grenze für die LO-Phononen in KF nach Kittel angegeben (Kitt69). Man sieht im Vergleich zu KJ, daß sowohl das LO-Phonon als auch die Relaxationsenergie zunehmen, jedoch der Huang-Rhys-Faktor etwa gleich bleibt.

Die unterschiedlichen Breiten bei tiefen Temperaturen lassen sich also ausschließlich auf die verschiedenen Werte des effektiven Phononenquants und der Relaxationsenergie zurückführen.

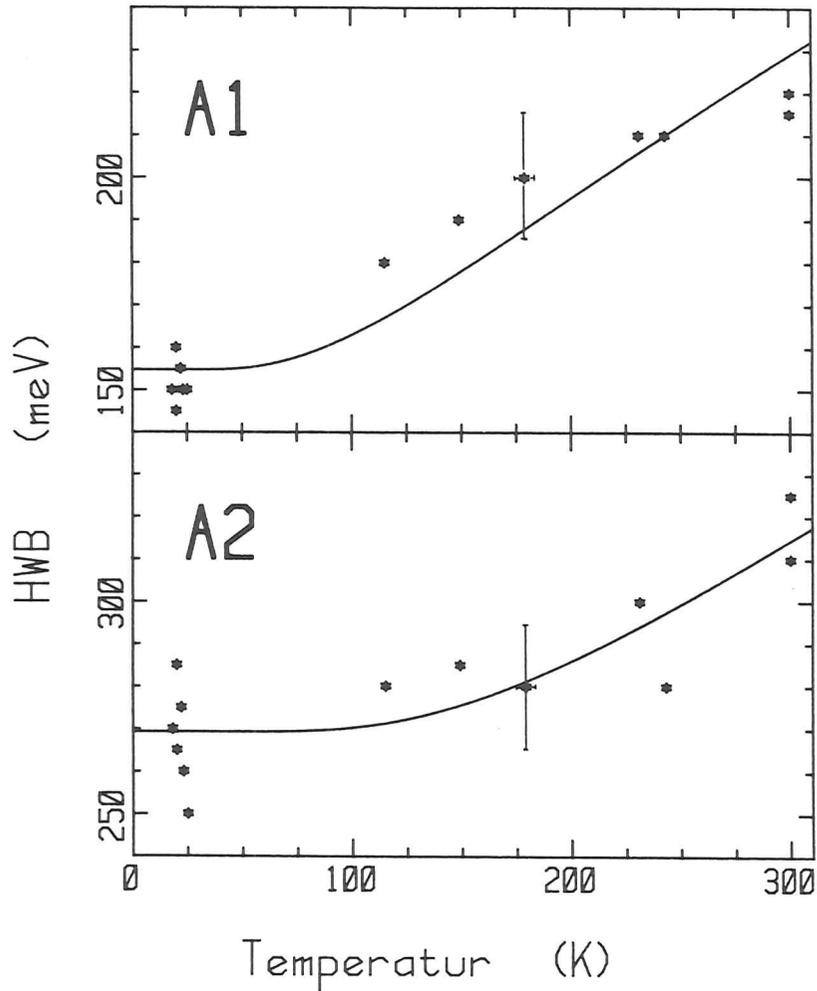


ABB. III.14: Halbwertsbreite (HWB) der beiden ps-Exzitonen in KF in Abhängigkeit von der Proben temperatur zusammen mit den Anpassungskurven nach Gl. III.12.

Berücksichtigt man im KK-Modell Terme höherer (mindestens quadratischer) Ordnung in der Entwicklung nach der Konfigurationskoordinate  $q$ , so erwartet man auch in diesem Modell eine Energieverschiebung aufgrund der Exziton-Phonon-Kopplung. Diese läßt sich folgendermaßen beschreiben (Mark59, 66):

$$E(T) = B \cdot \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \quad \text{Gl.III.14}$$

Dabei ist die Konstante  $B$  eine Summe über alle Phononenenergieänderungen in allen möglichen Moden zwischen Ausgangs- und Endzustand (Mark59, 66):

$$B = \frac{1}{2} \sum_i \hbar \Delta(\hbar\omega_i) \quad \text{Gl.III.15}$$

Man rechnet in Gl.III.14 im  $\coth$ -Term wiederum mit einer effektiven Phononenenergie, die dann die gleiche sein muß wie im Fall der Halbwertsbreite, während der Faktor  $B$  (s.Gl.III.15) die übrigen Phononenenergien durch die Differenzen berücksichtigt.

Tabelle III.10: Werte für die Energieverschiebungskonstante  $B$  nach Gl.III.14 in KJ und KF (Werte in meV). In der dritten Spalte sind die mittleren Werte für die ps-Exzitonen angegeben.

	A1 (ps)	A2 (ps)	ps	C (pd)
KJ	- 94 ±14	-114 ±15	-104 ±20	+29 ±8
KF	-274 ±10	-214 ±17	-244 ±22	

Mit den aus den Linienbreiten ermittelten effektiven Phononenenergien läßt sich durch eine Anpassung gemäß Gl.III.14 aus den gemessenen Energielagen die Konstante  $B$  berechnen. Die Ergebnisse sind für KJ und KF in Tabelle III.10 zusammengefaßt.

Das negative Vorzeichen für die ps-Exzitonen bedeutet, daß im Endzustand in allen Moden kleinere Phononenenergien auftreten, d.h. die Potentialkurven dieser Endzustände im KK-Modell

verlaufen flacher. Das ist wiederum gleichbedeutend mit einer Schwächung des Kristallfeldes bei der Anregung der ps-Exzitonen. Beim pd-Exziton C liegt dagegen der entgegengesetzte Fall vor, d.h. bei Anregung dieses Exzitons wird das Kristallfeld verstärkt. In den ABB.III.15 und III.16 wird für KJ nochmals die Energielage der Exzitonen A1, A2 und C (s. auch ABB.III.11) und für KF die der Exzitonen A1 und A2 in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. Außerdem sind die Kurven aus der Anpassung gemäß Gl.III.14 eingezeichnet.

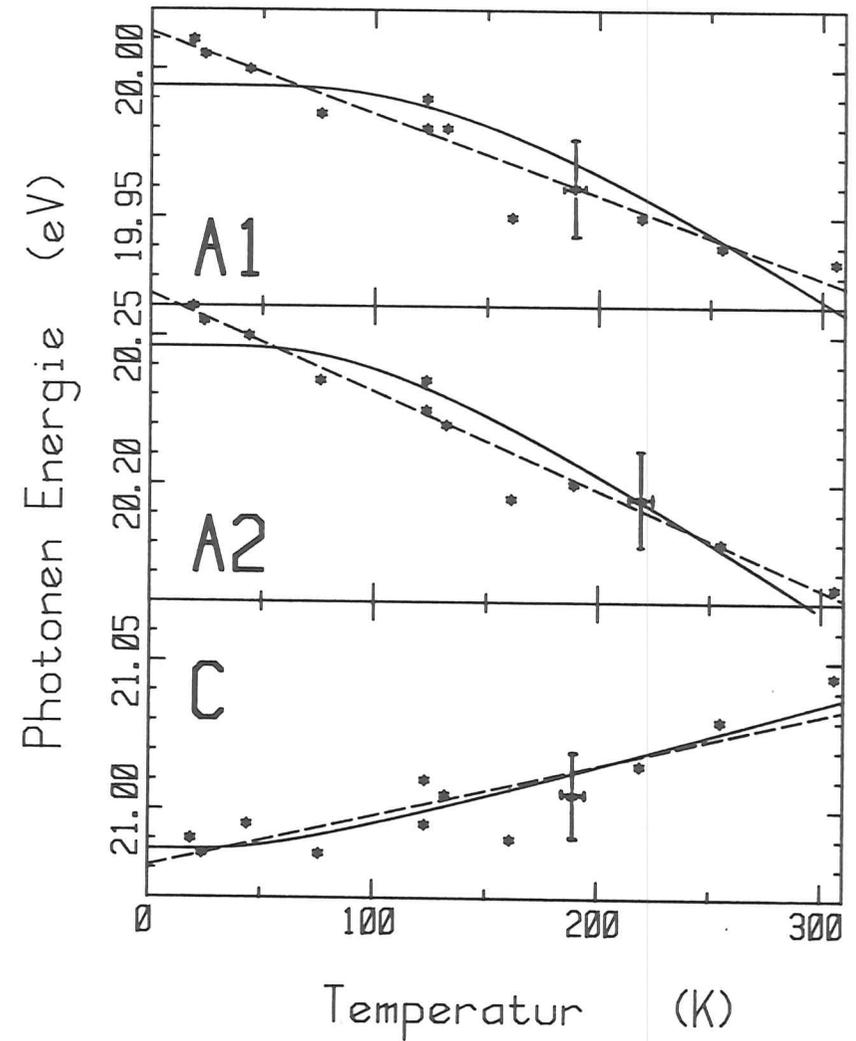


ABB. III.15: Energielage der drei prominenten Exzitonen in KJ in Abhängigkeit von der Proben temperatur mit Ausgleichsgeraden (s. auch Abb. III.11) und den theoretischen Kurven gemäß Gl. III.14.

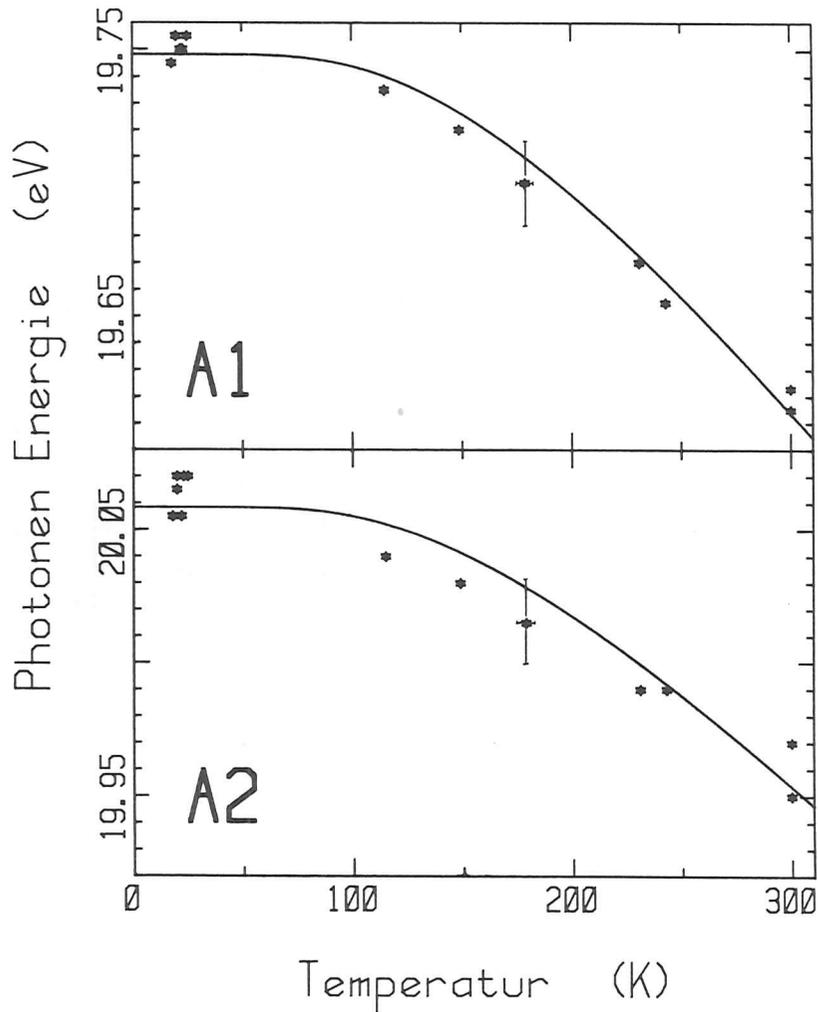


ABB. III.16: Energielage der beiden ps-Exzitonen in KF in Abhängigkeit von der Proben temperatur zusammen mit den theoretischen Kurven gemäß Gl. III.14.

IV. Untersuchungen der III/V-Verbindungen

IV.1 Ältere optische Messungen

Bis Anfang der 60er Jahre wurden die III/V-Verbindungen wie auch die übrigen Halbleitermaterialien im Bereich der Valenzbandanregungen bei wenigen eV Photonenenergien untersucht. Die ersten systematischen Untersuchungen im Rumpfbereich wurden 1962 von Philipp und Ehrenreich an einigen Halbleiterkristallen durchgeführt (PEhr63a). 1970 folgten dann die ersten Reflexionsmessungen an Einkristallen (CGKS70) und Absorptions- und Reflexionsmessungen an Aufdampfschichten mit Hilfe der Synchrotronstrahlung (Guda70). Dabei konnte man bei einer experimentellen Auflösung von 50meV bei 20eV im Bereich der d-Anregungen eine deutliche Strukturierung in Form von zwei Maxima bei den Ga- und vier Maxima bei den In-Verbindungen beobachten. Eine weitere Feinstruktur am Einsatz der d-Anregungen konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit bei Messungen an GaP, GaAs und GaSb erzielten Aspnes et al. (A01s74, A0Ly75-76d) mit Elektreflexionsmessungen (ER). Ein wichtiges Ergebnis dieser Experimente war, daß im Gegensatz zu der bis dahin akzeptierten energetischen Reihenfolge  $\Gamma$ -X-L der Leitungsbandminima von GaAs X und L vertauscht werden müssen (A0Ly76c) im Einklang mit Bandstrukturberechnungen (z.B. CBer66, CCoh76b) (s. ABB.IV.1). Damit wurde auch erstmals die relative Lage der beiden Minima  $L_6^C$  und  $X_6^C$  experimentell festgelegt: Das  $L_6^C$ -Minimum liegt in GaAs

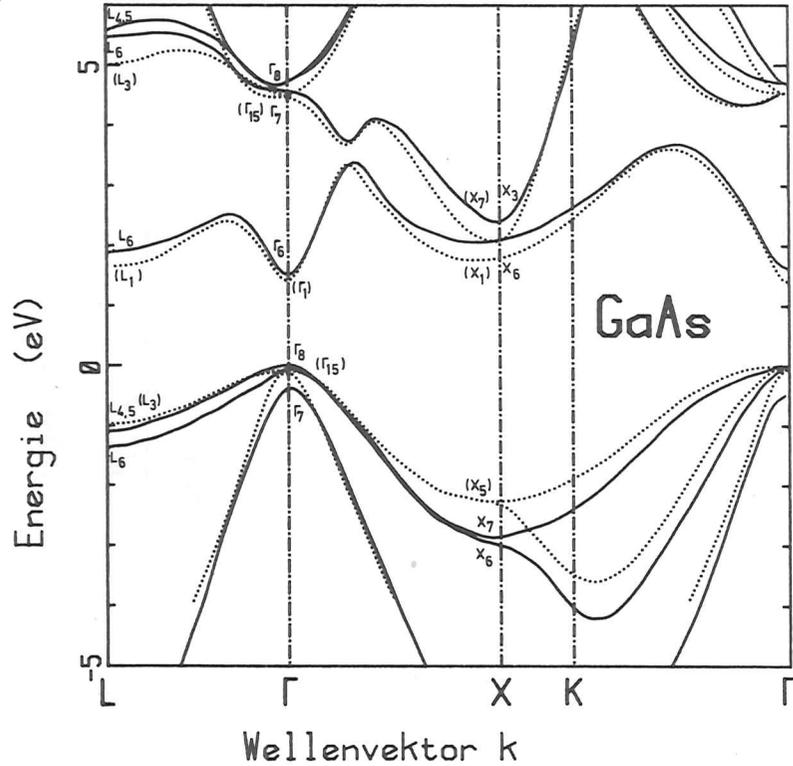


ABB. IV.1: Bandstrukturberechnungen für GaAs nach CBer66 (...) und CCo76b (—) in Einfach- (CBer66) und Doppelgruppennotation (CCo76b).

170±30meV unterhalb des  $X_6^C$ -Minimums. Mit dieser Neuinterpretation konnten die auch bislang bestehenden Diskrepanzen zwischen optischen Daten, Photoemissionsdaten und Transportmessungen weitgehend behoben werden (AOLy76c, Aspn76).

Ziel unserer Messungen war es, mit höherer Auflösung zunächst alle Ga- und In-V-Verbindungen in Reflexion zu untersuchen, um den Einsatz der d-Anregungen bei allen III/V-Verbindungen konsistent beschreiben zu können. Außerdem sollten GaAs und InAs mit sauberen Oberflächen und bei verschiedenen Temperaturen zwischen ca. 20K und RT gemessen werden, um Aussagen über Oberflächeneffekte und die Wechselwirkungen mit dem Gitter zu machen. Zu diesem Zweck wurde die in Kap.II beschriebene Spaltanlage entwickelt, mit der Einkristalle im UHV bei tiefen Temperaturen gespalten werden konnten. Weiter interessierte uns, ob der Grad der Dotierung einen Einfluß auf die elektronischen Übergänge im Bereich des Einsatzes der d-Anregungen hat.

#### IV.2 Reflexionsmessungen an Einkristallen

##### IV.2.1 Experimentelle Ergebnisse

Das erste Ziel unserer Experimente an Halbleitern war es, systematisch alle Ga-V- und In-V-Verbindungen mit sehr gutem Signal/Rausch-Verhältnis und hoher Auflösung zu untersuchen. Diese Arbeit (ACSS79) wurde zusammen mit M.Cardona und D.E.Aspnes an Einkristallen durchgeführt, bei denen vor dem Einbau in das Vakuumsystem die Oxidschichten abgeätzt wurden. ABB.IV.2 zeigt die Reflexionsspektren der sechs Halbleiter. Die entsprechenden äl-

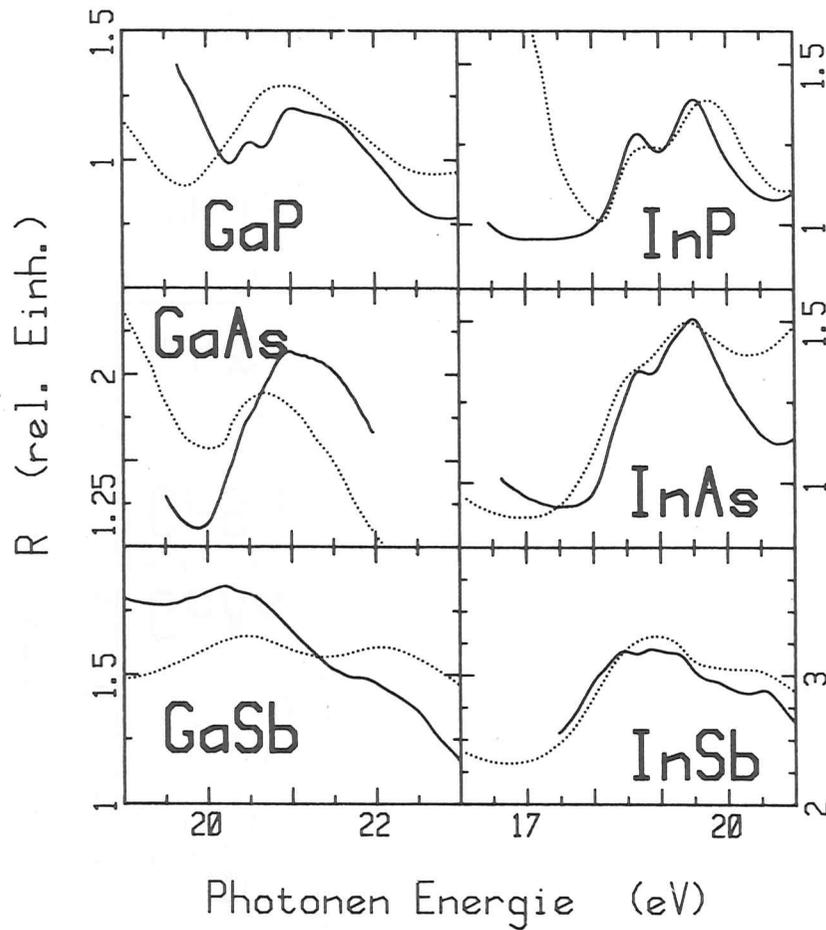


ABB. IV.2: Relative Reflektivität der sechs III/V-Verbindungen zusammen mit älteren Messungen (...) (Guda70).

teren Messungen weisen einen ähnlichen Grobverlauf auf.

Aufgrund der guten Statistik der Meßkurven konnte auch bei diesen Spektren die Methode der numerischen Differenzierung (s. Kap. II) angewendet werden, um die Lage der schwachen Strukturen genauer festzulegen. In ABB. IV.3 wird daher die zweite Ableitung  $d^2R/dE^2$  im Bereich des Einsatzes der d-Anregungen bei den Ga- und In-Verbindungen gezeigt. Minima in der Ableitung entsprechen Maxima bzw. Schultern im Ausgangsspektrum. Bei den Ga-Verbindungen sind die Energielagen der entsprechenden Strukturen aus den ER-Messungen durch Pfeile eingezeichnet. Ganz oben ist exemplarisch jeweils einmal die Spin-Bahn-Aufspaltung der 3d- und 4d-Rumpfniveaus in Ga bzw. In eingezeichnet. Die energetische Lage der Leitungsbandminima relativ zum oberen  $d_{5/2}$ -Rumpfniveau ist gestrichelt angedeutet.

Tabelle IV.1: Anregungsenergien der d-Rumpfniveaus ermittelt aus den Minima der 2. Ableitung der Reflexionsspektren (ACSS79). In Klammern sind angegeben die entsprechenden ER-Werte (alle Werte in eV).

	j=5/2		j=3/2		Fehler
	L	X	L	X	
GaP		20.48(20.45)		20.92(20.89)	± 0.05
GaAs	20.23(20.27)	20.44(20.44)	20.71(20.71)	20.92(20.88)	± 0.03
GaSb		19.79(19.77)		20.16(20.21)	± 0.03
InP		18.61		19.52	± 0.05
InAs	18.34	18.63	19.20	19.50	± 0.02
InSb	18.00	18.44	18.87	19.31	± 0.03

In Tabelle IV.1 sind die ermittelten Energielagen aufgeführt (ACSS79). Im Fall der Ga-Verbindungen sind in Klammern die entsprechenden ER-Daten (s. Pfeile in ABB. IV.3) angegeben. Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den beiden Meßmethoden. Man kann also statt der meßtechnisch sehr komplizierten

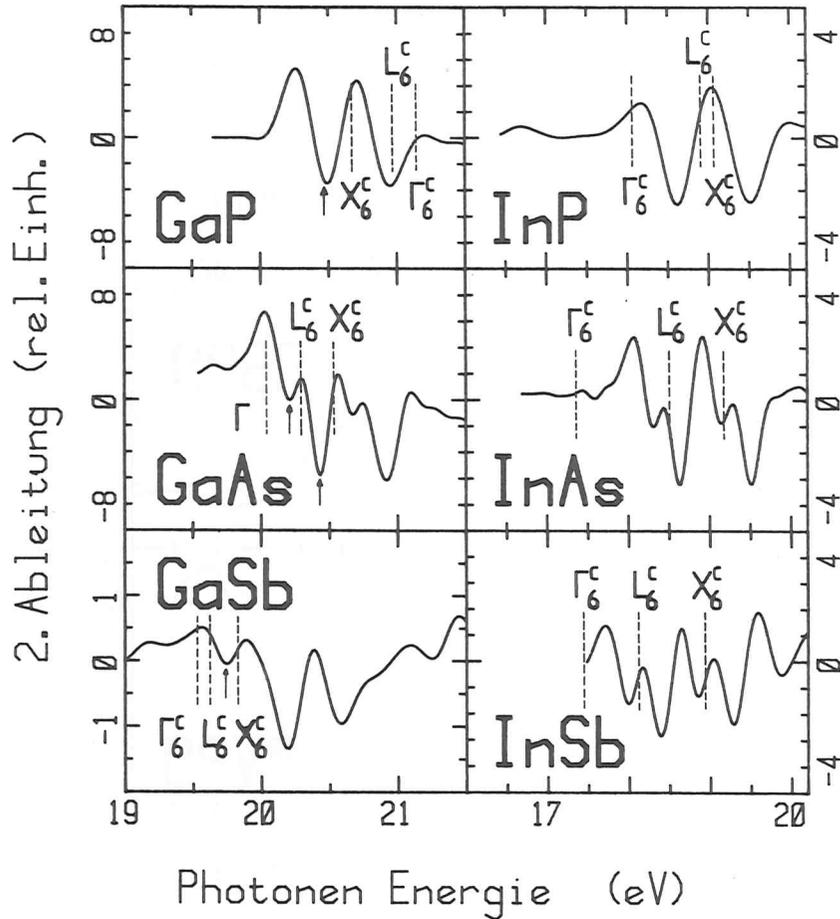


ABB.IV.3: 2. Ableitung von R bei den sechs III/V-Verbindungen. Durch Pfeile gekennzeichnet sind die Anregungsenergien aus Elektrorreflexionsuntersuchungen (ohne Spin-Bahn-Partner) und gestrichelt die Lage der untersten Leitungsbandminima relativ zum oberen d-Rumpfniveau.

Modulations-(ER-)Messungen an Kristallen mit Metallschichten auf der Oberfläche ebensogut wesentlich einfachere Reflexionsuntersuchungen an saubereren Oberflächen mit anschließender numerischer Differentiation durchführen.

Bei so schwachen Strukturen wie in diesem Fall entspricht die Differenz der Anregungsenergien der Spin-Bahn-Aufspaltung der Rumpfniveaus, deren mittlerer Wert damit direkt aus Tabelle IV.1 ermittelt werden kann. Die gewonnenen Werte sind zusammen mit dem ER-Wert in Tabelle IV.2 zusammengefaßt.

Tabelle IV.2: Spin-Bahn-Aufspaltung der d-Rumpfniveaus in III/V-Verbindungen (Werte in eV) zusammen mit dem ER-Wert

	diese Arbeit	ER
Ga 3d	0.44±0.03	0.43±0.02
In 4d	0.87±0.02	

#### IV.2.2 Interpretation der elektronischen Struktur

Zur Interpretation der gemessenen Anregungsenergien muß man diese mit den Abständen zwischen den d-Rumpfniveaus und den untersten drei Leitungsbandminima  $\Gamma_6^c$ ,  $L_6^c$  und  $X_6^c$  vergleichen (s. ABB.IV.4). Diese Energieabstände lassen sich durch Addition von der Bindungsenergie der d-Niveaus bezüglich der Valenzbandoberkante ( $E_{vc}$ ) und der entsprechenden Bandlücken ( $E_{dir}$ ,  $E_{ind}$ ) berechnen. Die Bindungsenergie der d-Niveaus kennt man aus Röntgen-(XPS-) oder UV-(UPS-) Photoemissionsuntersuchungen. Wir benutzen in diesem Fall die XPS-Daten von Ley et al. (LPMK74). Bei Ga3d geben die XPS-Daten das durch das Besetzungsverhältnis gewichtete Mittel der beiden d-Zustände ( $j=3/2$  und  $j=5/2$ ) an, da die



Pseudopotential-Berechnungen von Chelikowsky und Cohen (CCoh76b) (s.auch ABB.IV.1). Diese Bandstrukturen wurden für Temperatur  $T=0K$  berechnet, so daß wiederum wie bei GaAs auf RT korrigiert werden muß.

Tabelle IV.3: Energetische Lage der d-Niveaus und der Leitungsbandminima der III/V-Verbindungen bei Raumtemperatur bezogen auf die Valenzbandoberkante (alle Werte in eV, TK = Temperaturkorrektur nach Aspn76).

	d		$E_{dir}$	$E_{ind}(L)$	$E_{ind}(X)$
	j=3/2	j=5/2			
GaP	-18.816(a)	-18.371(a)	2.777(b)	2.599(b,c)	2.259(b)
GaAs	-19.086(a)	-18.643(a)	1.425(d)	1.710(d)	1.901(d)
GaSb	-19.266(a)	-18.823(a)			1.021(e)
InP	-17.67 (f)	-16.80 (g)	1.34 (h)	1.97 (k)	2.32 (i)
InAs	-17.96 (f)	-17.09 (g)	0.27 (l)	1.42 (l)	2.20 (l)
InSb	-18.16 (f)	-17.29 (g)	0.15 (l)	0.92 (l)	1.63 (l)

- a: XPS-Daten aus LPMK74 als gewichtetes Mittel interpretiert und nach Besetzungsverhältnis berechnet
- b: DKZe67
- c: KReh78
- d: Aspn76 und Referenzen darin
- e: AOLy76d und TK
- f: LPMK74 plus Spin-Bahn-Aufspaltung aus Tab. IV.2
- g: LPMK74
- h: CSPo67
- i: CSPo67 plus OCYa72 mit TK
- k: PVMa74 plus Wert für X
- l: CCoh76b mit TK

Auf diese Weise erhält man die benötigten Werte, um die Interbandabstände zu berechnen. Die einzelnen Werte sind in Tabelle IV.3 zusammen mit den Referenzangaben und der Ermittlungsmethode

zusammengestellt. Außerdem ist jeweils vermerkt, wenn eine - wie oben geschilderte - Temperaturkorrektur angewendet wurde.

Mit diesen Werten aus Tabelle IV.3 und den experimentellen Anregungsenergien (s.Tab.IV.1 und ABB.IV.3) erhält man Differenzen zwischen der experimentell ermittelten Energielage der Endzustände und der Lage der zugehörigen kritischen Punkte der Leitungsbandstruktur. Diese Energiedifferenzen lassen sich nur als Bindungsenergien von Exzitonen interpretieren. Diese Bindungsenergien sind in Tabelle IV.4 enthalten. Der angegebene Fehler von  $\pm 0.17eV$  ergibt sich dabei im wesentlichen aus dem experimentellen Fehler der XPS- und UPS-Daten, die zur Festlegung der d-Niveaus benötigt werden.

Betrachten wir zunächst die In-Verbindungen. Geht man davon aus, daß die Bandstrukturberechnungen richtig sind, so zeigt sich, daß die Exzitonenbindungsenergien bei den einzelnen Leitungsbandminima deutlich unterschiedlich sind. Und zwar scheint sie am  $L_6^C$ -Punkt grob halb so groß zu sein wie am  $X_6^C$ -Punkt der Bandstruktur.

Tabelle IV.4: Bindungsenergien der d-Rumpfxzitonen an den kritischen Punkten (Werte in eV).

	L	X	Fehler
GaP		0.15	$\pm 0.17$
GaAs	0.10	0.09	$\pm 0.17$
GaSb		0.09	$\pm 0.17$
InP		0.50	$\pm 0.17$
InAs	0.18	0.58	$\pm 0.17$
InSb	0.22	0.49	$\pm 0.17$

Im Gegensatz zu InAs und InSb findet man in InP statt vier nur zwei Strukturen, die wir als Exzitonen interpretieren. Dies ist

folgendermaßen verständlich:

Geht man von der mittleren Bindungsenergie von 0.2eV am  $L_6^C$ -Punkt für InAs und InSb aus und überträgt das auf InP, so kann man die erwartete Anregungsenergie der L-Exzitonen in InP berechnen. Der Ansatz einer konstanten Bindungsenergie am  $L_6^C$ -Punkt ist deshalb gerechtfertigt, weil die entsprechenden Bindungsenergien am  $X_6^C$ -Punkt innerhalb der Reihe von InSb zu InP konstant ist und bei InAs und InSb am  $L_6^C$ -Punkt die gleiche Bindungsenergie beobachtet wird. Es ergeben sich folgende Anregungsenergien für die L-Exzitonen in InP: 18.61eV und 19.44eV.

Damit fallen sie aber innerhalb von 0.04eV bzw. 0.08eV mit den beobachteten X-Exzitonen zusammen (s. Tab. IV.1). Diese kleine Energiedifferenz kann bei der Breite der Strukturen nicht mehr aufgelöst werden. Es kommt noch hinzu, daß Bandstrukturberechnungen (z.B. CCoh76, TPPC76) innerhalb der Reihe III-P bis III-Sb ein starkes Ansteigen des Matrixelementes für  $L_6^C$  im Vergleich zu  $X_6^C$  ergeben. Dies wird auch von der Meßreihe InAs bis InSb bestätigt (s. ABB.IV.3). Daher erwartet man bei der Extrapolation auf InP nur sehr schwache L-Exzitonenstrukturen, die bei dem kleinen Abstand zu den X-Exzitonen nicht mehr aufgelöst werden können, aber für deren relativ große Breite im Vergleich zu InAs und InSb verantwortlich sind (s. ABB.IV.3).

Bei den Ga-Verbindungen finden wir nur bei GaAs eindeutig L- und X-Exzitonen mit gleich großen Bindungsenergien. Ähnlich wie bei InP fallen bei GaP jeweils zwei Exzitonen zusammen. Sowohl bei Annahme gleicher Bindungsenergien am  $L_6^C$ - und  $X_6^C$ -Punkt als auch bei einem Verhältnis von 1:2 wie bei den In-Verbindungen und unter

Berücksichtigung des kleinen Übergangsmatrixelementes für die L-Exzitonen kann man das Auftreten von nur zwei Exzitonenstrukturen verstehen.

GaSb bereitete die größten experimentellen Schwierigkeiten, da die beobachteten Strukturen sehr viel schwächer waren als bei allen anderen Proben. Dies mag ein Grund dafür sein, daß wir die L-Exzitonen nicht eindeutig beobachten konnten. Es ist auch vorstellbar, daß die Kristalloberfläche nicht oxidfrei war oder der Kristall nicht die entsprechende Qualität hatte.

Zusammenfassend kann man sagen, daß sich am Einsatz der d-Anregungen in den III/V-Verbindungen Exzitonen nachweisen lassen, die mit kritischen Punkten der Leitungsbandstruktur interpretiert werden können. Die Bindungsenergien von L- und X-Exzitonen sind bei den Ga-Verbindungen gleich groß und stimmen nahezu mit der der L-Exzitonen in den In-Verbindungen überein. Dagegen zeigen dort die X-Exzitonen eine mehr als doppelt so große Bindungsenergie.

#### IV.3 Messungen an im UHV gespaltenen GaAs- und InAs-Einkristallen

---

Mit den Messungen an gespaltenen GaAs- und InAs-Einkristallen können einerseits die in Abschn. IV.2 vorgestellten Ergebnisse an ausgesuchten Beispielen überprüft werden und andererseits zusätzliche Informationen wie Oberflächeneffekte an Proben mit wirklich sauberer Oberfläche gewonnen werden. Die einzige gut spaltbare Richtung in Halbleitereinkristallen ist die 110-Oberfläche.

Zusätzlich interessierte uns die Abhängigkeit der Reflexionsspektren vom Grad der Dotierung. Zu diesem Zweck wurden drei

GaAs-Einkristalle unterschiedlicher Dotierung untersucht, deren Daten in Tabelle IV.5 enthalten sind.

Tabelle IV.5: Daten der untersuchten GaAs-Proben: n = Ladungsträgerkonzentration

Typ	Dotierungsatom	n
n-GaAs	Te	$3.9 \times 10^{18}$
n-GaAs	Te	$7.2 \times 10^{17}$
p-GaAs	Zn	$1.1 \times 10^{19}$

Innerhalb unserer Meßgenauigkeit von 30meV können wir jedoch keinerlei Änderung von Anregungsenergien in Abhängigkeit von der Dotierung beobachten. Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit entsprechenden Messungen des Si2p-Spektrums im Bereich um 99eV, bei denen ebenfalls keinerlei Dotierungsabhängigkeit beobachtet werden konnte (BBSk77, EKKA78). Dies bedeutet, daß die Rumpfezitononen stark lokalisiert sind. Eine Beschreibung im Rahmen des Wanniermodells mit einer Abschirmung, die mit einer Dielektrizitätskonstanten beschrieben wird, scheidet damit aus.

IV.3.1 Grobverlauf

ABB.IV.5 zeigt die Reflexionsspektren von gespaltenen GaAs- und InAs-Einkristallen bei RT zusammen mit den Messungen an ungespaltenen Proben und älteren Daten (Guda70). Man sieht deutlich eine Veränderung im Grobverlauf der Spektren, wenn man zu gespaltenen Oberflächen übergeht. So verschiebt sich das Minimum vor dem Einsatz der d-Anregungen deutlich zu höheren Energien. Untersuchungen an ungespaltenen Kristallen haben gezeigt, daß die Lage dieses Minimums vom Einfallswinkel des anregenden Lichtes abhängt

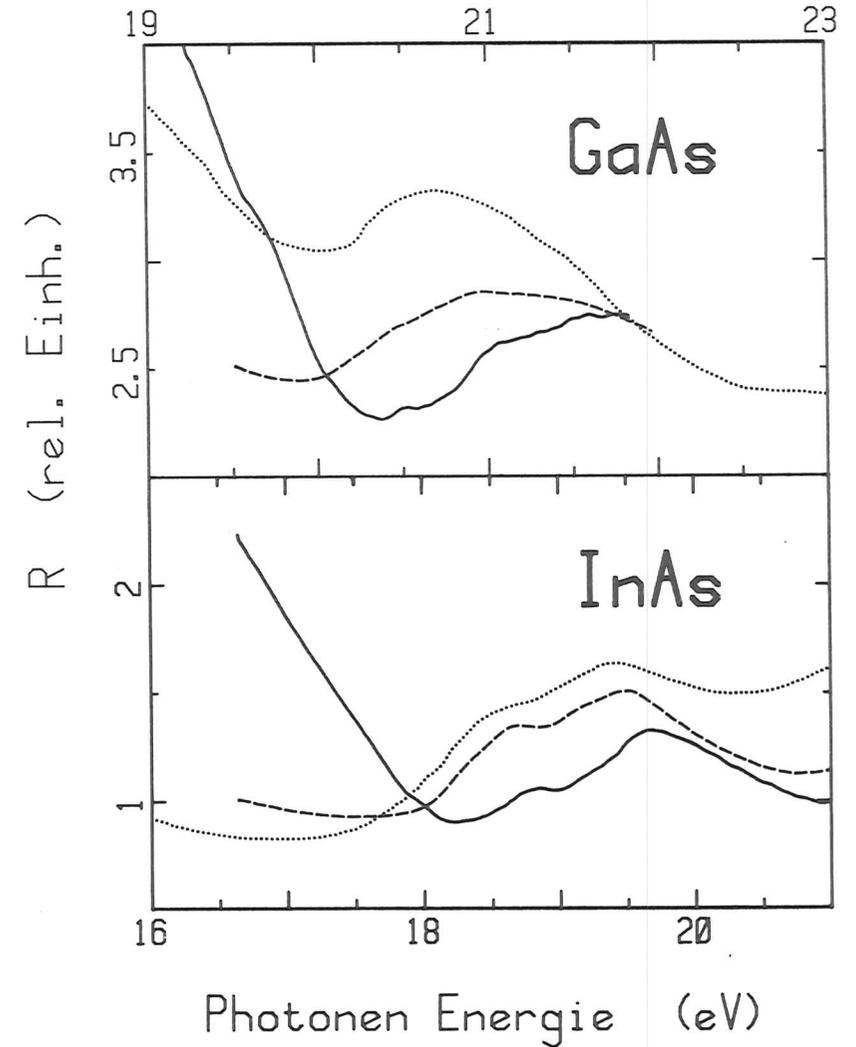


ABB. IV.5: Relative Reflektivität von gespaltenen GaAs- und InAs-Einkristallen (—), von den entsprechenden ungespaltenen Kristallen (- - -) und ältere Messungen (.....) (Guda70).

(ACSS77). Bei unseren Messungen wurde jedoch der Einfallswinkel von ca. 13 Grad nicht geändert.

Um die Unterschiede im Grobverlauf zwischen geätzten und gespaltenen Oberflächen zu erklären, wurden am Beispiel von InAs die sauberen Proben gezielt mit Wasser und Luft kontaminiert. ABB.IV.6 zeigt, daß für eine derart "verschmutzte" Oberfläche der Grobverlauf schon dem sehr ähnlich ist, den man für eine geätzte Oberfläche findet.

IV.3.2 Feinstruktur am Einsatz der d-Anregungen

Im folgenden betrachten wir nur noch den Energiebereich, in dem der Einsatz der d-Anregungen liegt. ABB.IV.7 zeigt bei RT die Reflexion und ihre zweite Ableitung von gespaltenen GaAs- und InAs-Linkristallen. Bei den differenzierten Spektren sind gestrichelt die energetischen Lagen der entsprechenden Strukturen bei den geätzten Proben eingezeichnet. Man erkennt eine recht gute Übereinstimmung in den Energielagen für die L-Exzitonen. Die X-Exzitonen scheinen dagegen ein wenig zu höheren Energien verschoben zu sein, wenn man zu sauberen Oberflächen übergeht. In Tabelle IV.6 werden die Energielagen für GaAs und InAs für verschiedene Oberflächen verglichen.

Zusätzlich zu den Exzitonen, die schon in Abschn. IV.2 diskutiert wurden, findet man bei sauberen Oberflächen scharfe Strukturen bei niedrigeren Energien als die L- und X-Exzitonen. Bei GaAs sind es zwei im Abstand von  $0.42 \pm 0.03 \text{ meV}$ . Dies ist im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch mit der Spin-Bahn-Aufspaltung des

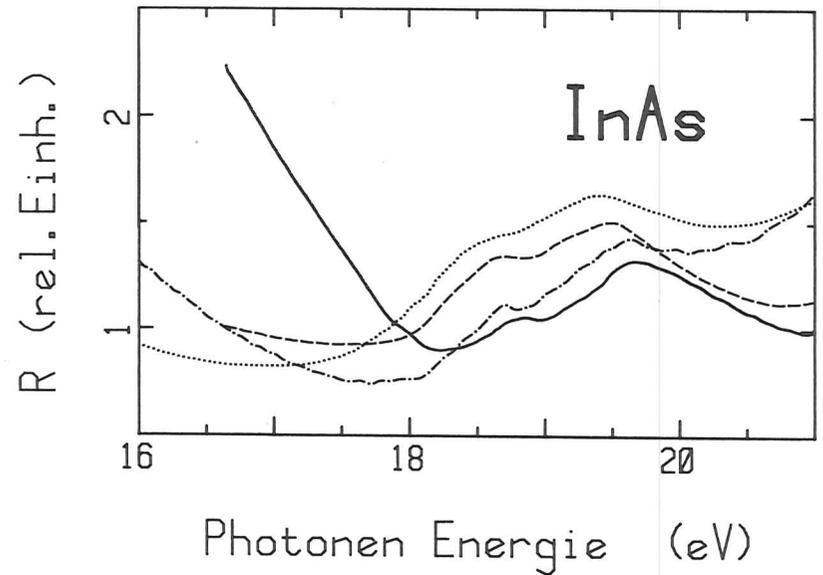


ABB. IV.6: Relative Reflektivität von InAs wie in Abb. IV.5 zusammen mit der einer gespaltenen und anschließend gezielt verschmutzten Oberfläche (-.-.).

3d-Rumpfniveaus. Das bedeutet, daß der Endzustand für beide Übergänge derselbe ist. Addiert man bei InAs die Spin-Bahn-Aufspaltung zu der Übergangsenergie für die Zusatzstruktur, so erhält man die in Tab. IV.6 in Klammern stehende Anregungsenergie. Diese stimmt aber im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der Lage des ersten X-Exzitons überein, d.h. beide Anregungen fallen zusammen.

Tabelle IV.6: Anregungsenergien (in eV) bei RT von gespaltenen und geätzten Einkristallobereflächen. Mit "S" sind Oberflächenexzitonen bezeichnet.

		GaAs		InAs	
		gespalten	geätzt	gespalten	geätzt
j=5/2	S	19.71±.02		17.98±.01	
	L	20.26±.02	20.23±.03	18.33±.02	18.34±.02
	X	20.50±.02	20.44±.03	18.74±.02	18.63±.02
j=3/2	S	20.13±.02		(18.81±.05)	
	L	20.71±.02	20.71±.03	19.19±.01	19.20±.02
	X	20.97±.02	20.92±.03	19.58±.02	19.50±.02

Diese mit "S" bezeichneten Zusatzstrukturen sind bislang in optischen Untersuchungen noch nie gesehen worden, da sie ausschließlich bei saubereren Oberflächen auftreten. Daher liegt die Vermutung nahe, daß es sich dabei um Oberflächeneffekte handelt. Diese Vermutung läßt sich experimentell erhärten, wenn man die Messungen an denselben Oberflächen wiederholt, nachdem man diese gezielt verunreinigt hat. Der Bedeckungsgrad wird dabei in Langmuir-Einheiten ( $L = 10^{-6}$  Torr·sec) angegeben.

Bei GaAs wurden Versuche mit verschiedenen Bedeckungsgraden zwischen 10L und 100L CO durchgeführt. Es ließ sich dabei jedoch kein Einfluß auf die vermuteten Oberflächenstrukturen feststellen. Daher wurde bei InAs sofort eine massive Verunreinigung durch ca. 500L H<sub>2</sub>O vorgenommen, die noch dadurch erhöht wurde, daß der

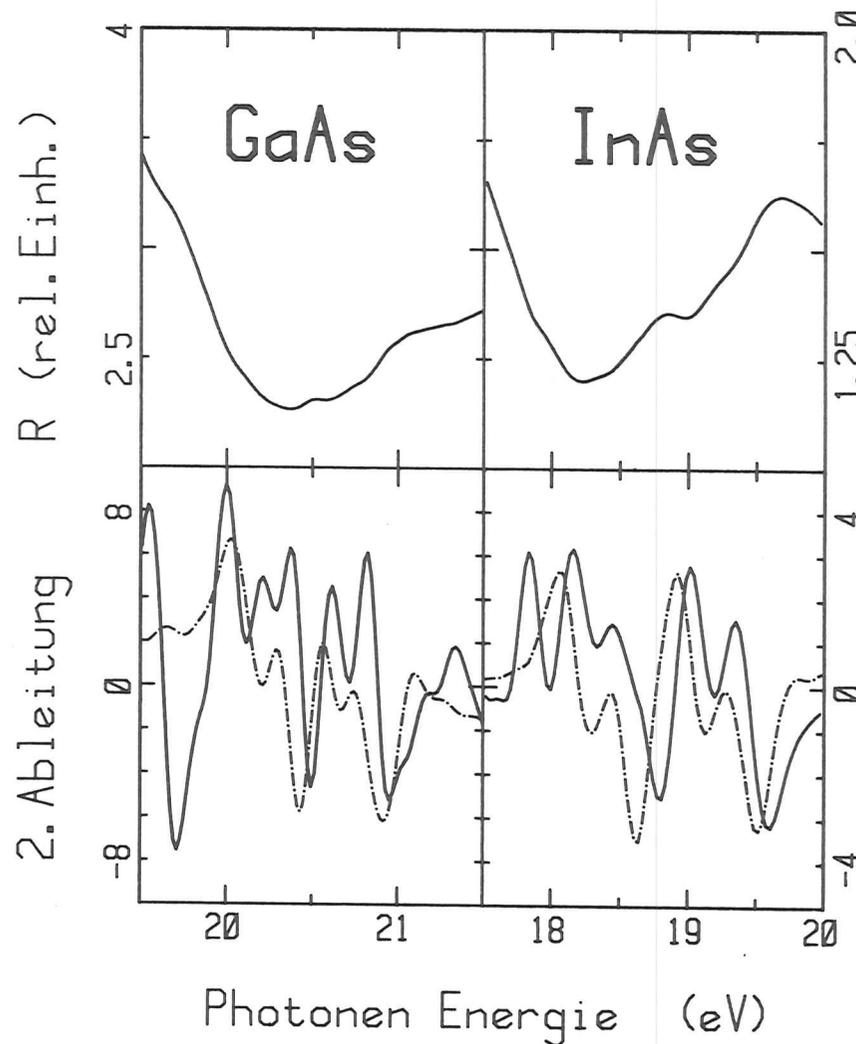


ABB. IV.7: Reflektivität und deren 2. Ableitung von gespaltenen GaAs- und InAs-Einkristallen und als Vergleich die 2. Ableitung der ungespaltenen Kristalle (---).

Kristall etwa eine halbe Stunde lang der natürlichen Atmosphäre ausgesetzt wurde. Die anschließend durchgeführten Reflexionsmessungen wurden schon in ABB.IV.6 gezeigt.

In ABB.IV.8 ist die zweite Ableitung dieses Spektrums zu sehen. Ein Vergleich mit der entsprechenden Abbildung für die saubere Oberfläche (s. ABB.IV.7) zeigt deutlich, daß nun neben der Veränderung des Grobverlaufes (s. Abschn.IV.3.1) auch die Oberflächenstruktur verschwunden ist und nur die vier Volumenexzitonen zu sehen sind. Damit steht eindeutig fest, daß es sich bei diesen Zusatzstrukturen um Oberflächenanregungen handeln muß.

1974 konnten Eastman und Freeouf (EFre74) in Messungen der photoelektrischen Ausbeute erstmals Übergänge aus den d-Niveaus in unbesetzte Oberflächenzustände bei Ge (111)- und GaAs (110)-Oberflächen beobachten, die energetisch in der Bandlücke zwischen Valenzbandoberkante und Leitungsbandunterkante liegen. ABB.IV.9 zeigt das Ergebnis für GaAs zusammen mit einem Absorptionsspektrum und einer berechneten Zustandsdichte nach EFre74. Der Energienullpunkt liegt dabei an der Valenzbandoberkante. Man sieht deutlich die beiden spinbahnaufgespaltenen Strukturen vor der Bandkante (=Einsatz der Absorption).

Die Atome (Ga bzw. As) an der Kristalloberfläche weisen im Gegensatz zu denen im Volumen nicht abgesättigte Bindungselektronen auf, die zu den sogenannten "dangling bonds" führen. Die Oberflächenanregungen sind diesen dangling bonds zuzuordnen.

1975 haben Lapeyre et al. (LAnd75) die Abhängigkeit der Oberflächenanregungen von der Polarisation des einfallenden Lichts

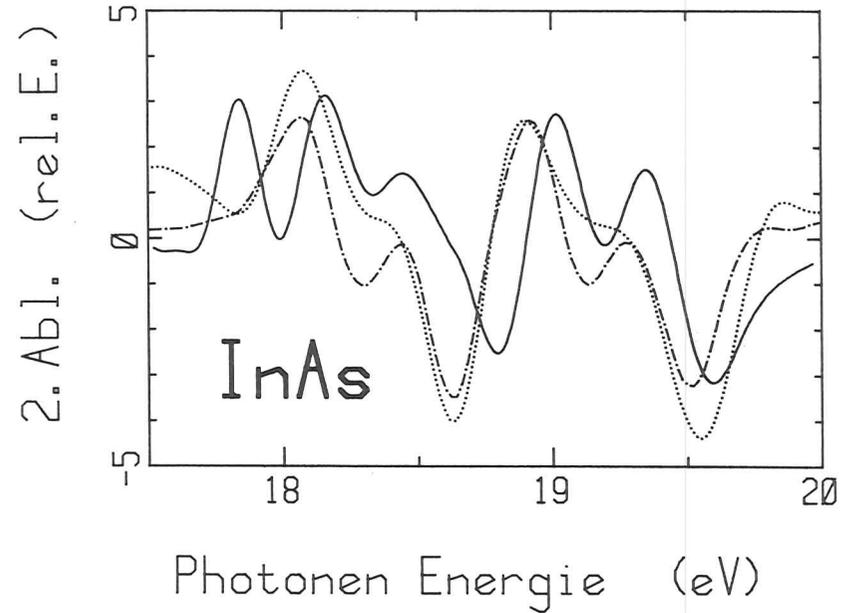


ABB. IV.8: Vergleich der 2. Ableitungen der Reflektivität von InAs zwischen ungespaltenen (---), gespaltenen (—) und anschließend verschmutzten Oberflächen (···).

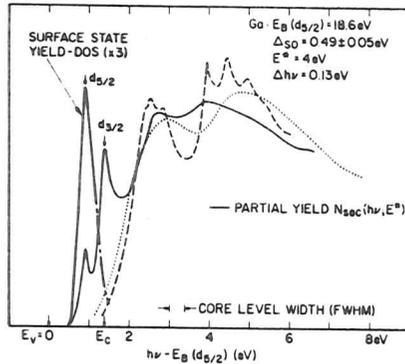


ABB. IV.9: Partielle photoelektrische Ausbeute von GaAs (—) zusammen mit Absorption (····) und einer berechneten Leitungsbandzustandsdichte (- - -) nach EFre74. Zu sehen sind die beiden aufgespaltenen Oberflächenexzitonen.

tes in Photoemissionsmessungen untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die Anregungen am deutlichsten für den Fall auftraten, daß der E-Vektor des einfallenden Lichtes vorwiegend parallel zur Richtung der Ga-dangling bonds lag. Das bedeutet, vom Ga 3d-Niveau lassen sich nur die Oberflächenexzitonen anregen, die durch die Ga-dangling bonds gebildet werden.

1976 wurden von Chelikowsky und Cohen (CCoh76a) für eine GaAs-(110)-Oberfläche die lokalen Zustandsdichten für die einzelnen Kristallebenen berechnet. Dies zeigen ABB.IV.10 und ABB.IV.11 nach CCoh76a. Die Volumenzustandsdichte ist zum Vergleich gestrichelt mit eingezeichnet. In ABB.IV.11 ist deutlich die unterschiedliche Orientierung der dangling-bonds für Ga und As in bezug auf die Oberfläche zu sehen. Die relative Energielage des Ga-Oberflächenexzitons, zurückzuführen auf die Ga-dangling bonds, ergibt sich nach diesen Berechnungen zu 1.0 eV oberhalb der Valenzbandoberkante (CCoh76a).

Mit diesem Wert und den Bindungsenergien der Ga3d-Rumpfniveaus in GaAs aus Tab.IV.3 würde man die spinbahnaufgespaltenen Übergänge in dieses Oberflächenexziton bei 19.64 und 20.09 eV ( $\pm 0.15$ ) erwarten. Die von Lapeyre et al. angegebenen Werte sind 19.65 und 20.15 ( $\pm 0.13$ ) eV. Unsere Werte stimmen mit 19.71 und 20.13 ( $\pm 0.02$ ) eV im Rahmen der Meßgenauigkeit sehr gut mit den Werten aus Photoemissionsmessungen und der Theorie überein.

In Tab.IV.7 werden die Energielagen der Oberflächenexzitonen bezüglich der Valenzbandoberkante in GaAs und InAs nach CCoh76a und GEas77 mit den Werten, die sich aus unseren Messungen

mit den Bindungsenergien der d-Rumpfniveaus aus Tab.IV.3 ergeben, verglichen.

Tabelle IV.7: Relative Energielagen (in eV) der Oberflächenexzitonen bezüglich Valenzbandoberkante nach verschiedenen Autoren.

	CCoh76a	GEas77	diese Arbeit
GaAs	1.0	0.9	1.06±0.17
InAs		0.75	0.87±0.18

Die Unterschiede liegen in der Meßgenauigkeit von ca. 100-150 meV in den Photoemissionsexperimenten, die als Referenzdaten benutzt wurden.

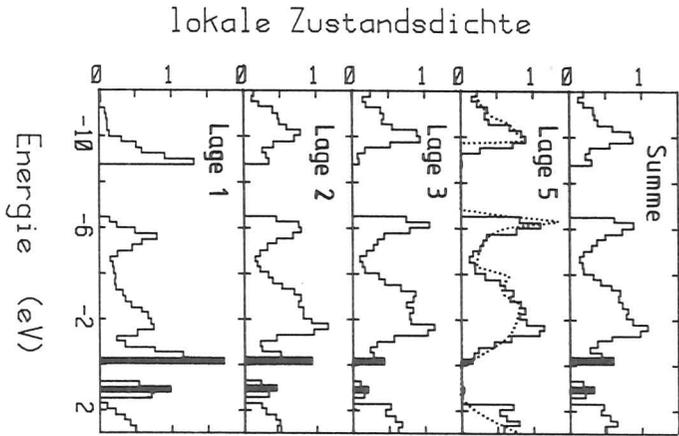


ABB. IV.10:

Lokale Zustandsdichte für verschiedene Kristallebenen beginnend an der (110)-Oberfläche. Die Volumenzustandsdichte ist punktiert eingezeichnet. Die Oberflächenzustände, die auf die Ga- und As-dangling bonds zurückzuführen sind, sind als Balken gekennzeichnet (nach Ccoh76a).

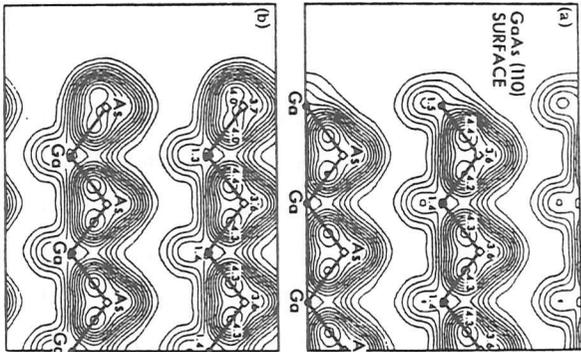


ABB. IV.11:

Berechnete Ladungsdichteverteilung im Bereich einer GaAs (110)-Oberfläche mit Ga-Atomen an der Oberfläche (Teil a) und As-Atomen an der Oberfläche (Teil b) nach Ccoh76a.

IV.4 Temperaturabhängigkeit

Im folgenden betrachten wir die Temperaturabhängigkeit der Exzitonen am Einsatz der d-Anregungen. ABB.IV.13 zeigt dazu bei RT und ca. 20 K (TT) die zweite Ableitung nach der Photonenenergie von GaAs und InAs. Es ist deutlich zu sehen, daß sich die Anregungsenergien der Volumenexzitonen etwa um 100 meV und die der Oberflächenexzitonen etwa nur um 20 meV verringern beim Übergang von TT zu RT. Die Beschreibung des Temperaturverhaltens muß sich hier auf die Variation der Anregungsenergien mit der Temperatur beschränken, da man - wie in den Reflexionsspektren ersichtlich (s.ABB. IV.5-7) - kaum verlässliche Angaben über Halbwertsbreiten in der geforderten Genauigkeit von wenigen meV machen kann.

Die einzige Aussage zur Halbwertsbreite ist, daß sie sich von ca. 100meV bei tiefen Temperaturen bis auf ca. 200meV bei RT vergrößert. Diese Angabe ist jedoch recht ungenau, da die Strukturen sehr schwach sind und sich die Methode der zweifachen Differentiation der Spektren ausschließlich zur Bestimmung von Energie-lagen, aber nicht zur Ermittlung von Halbwertsbreiten eignet. Daher muß bei den III/V-Verbindungen auf eine detaillierte Analyse verzichtet werden im Gegensatz zum Fall der K-Halogenide.

IV.4.1 Generelle Theorie zum Phononenterm

Wie in Kapitel III.4 schon ausgeführt, läßt sich der funktionale Zusammenhang zwischen Anregungsenergie und Temperatur mit Hilfe von zwei Anteilen beschreiben (s. Gl.III.7, III.8), dem

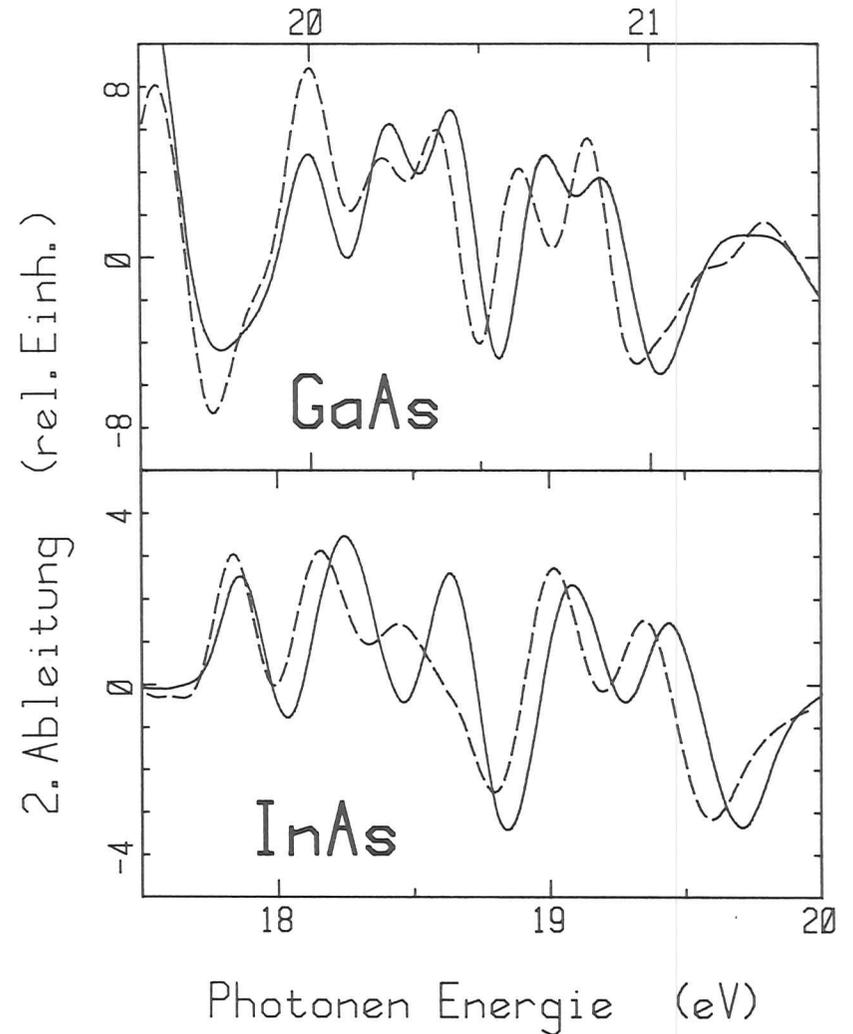


ABB.IV.12: 2. Ableitung der Reflektivität von GaAs und InAs bei ca. 20 K (—) und Raumtemperatur (- - -).

Volumenterm und dem Phononenwechselwirkungsterm. Der letztere läßt sich wie folgt entwickeln (Baum74, AHei76): Geht man davon aus, daß das gesamte Potential als Summe der Atompotentiale ausgedrückt werden kann und die Elektron-Kern-Wechselwirkung für schwingende Kerne mit Auslenkungen  $\vec{u}_1$  um die Ruhelage mit  $\vec{u}_1=0$  entwickelt werden kann, so erhält man folgenden Hamilton-Operator, wenn man nach dem zweiten Korrekturterm in der Entwicklung abbricht:

$$H = H_0 + H_1 + H_2 \quad \text{Gl.IV.2}$$

mit  $H_0$  = Hamilton-Operator für  $\vec{u}_\ell=0$

$$H_1 = \sum_{\ell} \vec{u}_{\ell} \cdot \vec{\nabla}_{\ell} V(\vec{r}-\vec{\ell})$$

$$H_2 = 1/2 \sum_{\ell} (\vec{u}_{\ell} \cdot \vec{\nabla}_{\ell})^2 V(\vec{r}-\vec{\ell})$$

$\vec{r}$  = Ortsvektor des Elektrons

$\vec{\ell}$  = Ortsvektor des Kernes  $\ell$

Dabei sind die Auslenkungen  $\vec{u}_1$  zeitabhängig. Die Fourieranalyse führt zu Termen  $\exp(i\omega t)$ , wobei  $\omega$  eine Phononenfrequenz darstellt. Wegen des großen Massenunterschiedes zwischen Elektron und Kern kann man in der adiabatischen Näherung die Zeitabhängigkeit jedoch vernachlässigen, d.h. während einer optischen Anregung eines Elektrons verändert sich die momentane Auslenkung des betreffenden Kernes nicht. Daher kann man die Auslenkung  $\vec{u}_1$  als statisch betrachten und die durch die Kernausslenkung gestörte Energie als Funktion eines Satzes von statischen Auslenkungen  $\{\vec{u}_1\}$  berechnen (AHei76). Dabei werden wiederum Terme vernachlässigt, die in  $\vec{u}_1$  von höherer Potenz als quadratisch sind:

$$E_{nk}(\{u_{\ell}\}) = \epsilon_{nk} + \langle nk | (H_1 + H_2) | nk \rangle + \sum_{n'k' (\neq nk)} \frac{|\langle n'k' | H_1 | nk \rangle|^2}{\epsilon_{nk} - \epsilon_{n'k'}} \quad \text{Gl.IV.3}$$

mit  $n$  = Bandindex  
 $k$  = Wellenvektor  
 $\epsilon_{nk}$  = ungestörte Energie

Definiert man die temperaturabhängige Energie als thermisches Mittel über alle Sätze von Auslenkungen  $\{\vec{u}_1\}$  und setzt man die explizite Form von  $H_1$  und  $H_2$  aus Gl.IV.2 ein, so erhält man folgende Form (AHei76):

$$E_{nk}(T) = \epsilon_{nk} + \frac{1}{2} \sum_{\ell} \langle nk | \nabla_{\ell} V | nk \rangle \overline{u_{\ell}} + \sum_{\ell\ell' n'k' (\neq nk)} \frac{\langle nk | \nabla_{\ell} V | n'k' \rangle \langle n'k' | \nabla_{\ell'} V | nk \rangle}{\epsilon_{nk} - \epsilon_{n'k'}} \overline{u_{\ell} u_{\ell'}} \quad \text{Gl.IV.4}$$

Dabei verschwindet im Term 1. Ordnung der Anteil von  $H_2$ , da die Mittelung über  $\vec{u}_1$  identisch Null wird. Damit ist der Korrekturterm 1. Ordnung ausschließlich auf das quadratische Glied und der Korrekturterm 2. Ordnung auf das lineare Glied der Taylorentwicklung zurückzuführen. Die beiden Terme beschreiben die Wechselwirkung (WW) mit 2 Phononen bzw. mit 1 Phonon. Der zweite Anteil wird auch Selbstenergie (SE) oder Fan-Term genannt, da er von Fan erstmals eingeführt wurde (Fan51). Beim ersten Anteil in Gl.IV.4 entspricht das Matrixelement genau dem linearen Glied der Potenzreihenentwicklung einer Exponentialfunktion (Baum74). Würde man höhere Korrekturen mit  $H_4$ ,  $H_6$ , usw. berücksichtigen, erhielte man die weiteren Glieder dieser Exponentialfunktion (AHei76). Diese Funktion ist identisch mit dem Debye-Waller-(DW-) Faktor (Baum74, AHei76):

$$DW = \exp \left[ -\frac{1}{6} \langle |\vec{g}|^2 \overline{u_{\ell}^2} \rangle \right] \quad \text{Gl.IV.5}$$

mit  $\vec{g}$  = reziproker Gittervektor

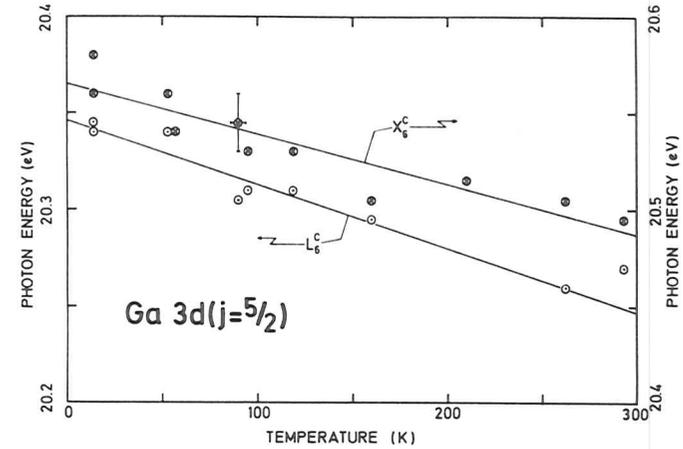
Tabelle IV.8: Historische Entwicklung bei der Berücksichtigung der einzelnen Phononen-Wechselwirkungsterme am Beispiel einiger Referenzen ("+" bedeutet berücksichtigt und "-" nicht berücksichtigt).

Referenz	SE	DW
	1 Phonon-WW	2 Phononen-WW
Fan51	+	-
Broo55	-	+
YCar70	-	+
ACMC74	-	+
Baum74	+	+
CAuv75	-	+
AHei76	+	+
AOLy76a	+	+

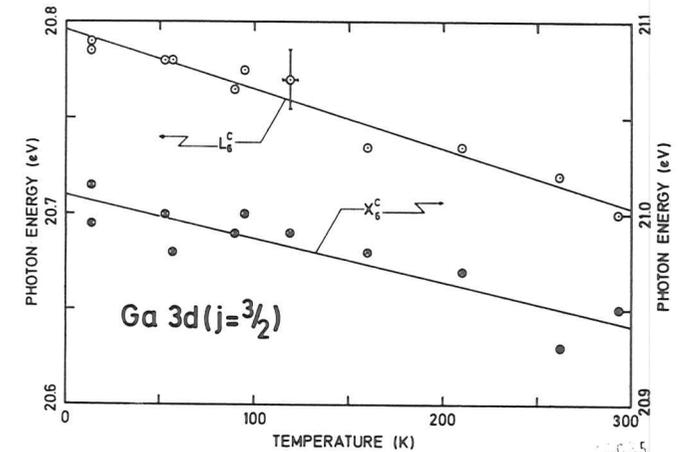
In Tab.IV.8 wird ein kurzer historischer Überblick über die Berücksichtigung der beiden Phononen-WW-Terme gegeben. Es ist deutlich zu sehen, daß etwa bis Mitte der 70er Jahre SE und DW-Faktor nur alternativ angewendet wurden. Erst nach den theoretischen Arbeiten von Baumann (Baum74) und Allen und Heine (AHei76) wird deutlich, daß bei einer genauen Analyse der Elektron-Phonon-Wechselwirkung sowohl die SE als auch der DW-Faktor berücksichtigt werden müssen. Baumann hat für einige III/V-Verbindungen beide Beiträge zur Temperaturabhängigkeit der Energielücken berechnet und miteinander verglichen. Dabei stellt sich heraus, daß in diesem Fall der SE-Beitrag etwa 5-25% des DW-Beitrages ausmacht (Baum74).

IV.4.2 Experimentelle Temperaturkoeffizienten

ABB.IV.13a, b zeigen die Anregungsenergien der Volumenexzitonon von GaAs für das Ga3d-Niveau mit  $j=5/2$  (ABB.IV.13a) und  $j=3/2$  (ABB.IV.13b) zwischen 0K und 300K. Stellvertretend ist jeweils ein Kreuz von Fehlerbalken eingezeichnet für die Ungenauigkeiten in den



20034



20035

ABB. IV.13: Temperaturabhängigkeit der Exzitonenanregungsenergien für GaAs beim Übergang vom  $3d_{5/2}$ -Niveau (oberer Teil) und  $3d_{3/2}$ -Niveau (unterer Teil).

absoluten Werten für Energie und Temperatur. Mit einer linearen Regression erhält man die in Tab.IV.9 angegebenen Temperaturkoeffizienten.

Tabelle IV.9: Temperaturkoeffizienten für die vier Volumenexzitonen in meV/K. In der 3.Spalte wurde über die Spin-Bahn-Partner gemittelt.

	3d (j=5/2)	3d (j=3/2)	$\overline{3d}$
L	-0.30±0.05	-0.31±0.02	-0.31±0.03
X	-0.26±0.04	-0.23±0.04	-0.25±0.03

#### IV.4.3 Berechnung der Temperaturabhängigkeit

##### a) Die verschiedenen Beiträge

1976 haben Aspnes et al. die Temperaturabhängigkeit der X-Anregung des Ga3d-Niveaus in GaP untersucht und getrennt für Ausgangs-(Ga3d) und Endzustand ( $X_6^C$ ) die einzelnen Beiträge zum Temperaturkoeffizienten abgeschätzt (AOLy76a). Für den Endzustand wurden beim Phononenterm sowohl der SE- als auch der DW-Term berücksichtigt und beim Volumenterm zwei Beiträge (HT und Vooo) unterschieden:

a) Der Hydrostatische Term HT beschreibt die relative Volumenabhängigkeit. Diese läßt sich entweder aus Druckabhängigkeiten der Energielücken (CCPa71) und dem linearen Ausdehnungskoeffizienten (PPMc67) oder aber nach der Methode von Cardona berechnen (Card72). Dabei wird berücksichtigt, daß die Pseudopotentialkoeffizienten bei Bandstrukturberechnungen immer nur für eine feste Gitterkonstante (gewöhnlich bei T=0K oder RT) berechnet sind, d.h. diese Koeffizienten sind ebenfalls volumenabhängig.

b) Der Vooo-Term (mittleres Pseudopotential) beschreibt die absolute Volumenabhängigkeit, die dadurch zustandekommt, daß sich

bei Volumenänderung die Abschirmung der äußeren Elektronen vom Kern durch sämtliche Rumpfelektronen ebenfalls ändert.

##### b) Berechnung der Einzelbeiträge

Analog zu diesen Abschätzungen für GaP kann man auch für GaAs die entsprechenden Beiträge zum Temperaturkoeffizienten der L- und X-Exzitonen abschätzen.

A) Ausgangszustand: Aufgrund der vernachlässigbaren Dispersion der Ga3d-Rumpfniveaus ist einleuchtend, daß für diese wie in GaP kein nennenswerter Phononenterm auftreten sollte. Da die Ausgangszustände in GaP und GaAs nahezu identisch sind, kann man für den volumenabhängigen Teil des Temperaturkoeffizienten des 3d-Niveaus den Wert von GaP (AOLy76a) übernehmen. Dieser ergibt sich aus dem Bindungsladungs ("bond charge")-Modell nach Phillips (Phil68a-d). Dabei berechnet man den Einfluß der punktförmig angenommenen Bindungsladungen, die sich zwischen den Gitteratomen befinden, auf das interessierende Atom in einem elektrostatischen Bild. Die Änderung dieser Coulomb-Energie aufgrund geänderter Gitterkonstanten ist dann der gewünschte Volumenterm.

B) Endzustand: Beim Endzustand geht man von den von Baumann angegebenen SE-Werten für die Energielücken in GaP bzw. GaAs aus. Dabei ergibt sich der Beitrag im wesentlichen für die Valenzbandoberkante, so daß man ihn für die  $L_6^C$ - und  $X_6^C$ -Endzustände vernachlässigen kann. Denn entscheidend ist die Stärke der Bandkrümmung, die an der Valenzbandoberkante wesentlich stärker ist.

a) Alle weiteren Beiträge (speziell DW und HT) lassen sich mit Hilfe der Pseudopotential-Theorie berechnen. Die Schrödingergleichung des gesamten Kristalls ist wegen der großen Anzahl der betei-

ligten Teilchen nicht exakt lösbar. Um mindestens für die äußeren Valenz- und Leitungsbandzustände Aussagen machen zu können, muß man Näherungen einführen. So ersetzt man das tatsächliche Potential durch das sog. Pseudopotential, das folgendermaßen definiert ist:

a) Außerhalb des Atomrumpfes darf dadurch weder eine Änderung in den Energieeigenwerten noch in den Wellenfunktionen der beteiligten Elektronen auftreten.

b) Innerhalb des Atomrumpfes erhält man Wellenfunktionen, die keine Knoten mehr aufweisen (d.h. dort werden keine weiteren gebundenen Zustände berücksichtigt). Dabei müssen sowohl Wellenfunktionen selbst als auch deren Ableitungen beim Übergang von innen nach außen völlig glatt ineinander übergehen.

Der generelle Hamilton-Operator mit den Entwicklungskoeffizienten hat dann folgende Form (z.B. CBer66):

$$H = - \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 + V(\vec{r}) \quad \text{Gl.IV.6}$$

$$\text{mit } V(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} \left[ V^S(\vec{g}) \cdot \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}) + i V^A(\vec{g}) \cdot \sin(\vec{g} \cdot \vec{r}) \right]$$

Experimentelle Daten wie z.B. Interbandübergangsenergien werden herangezogen, um dieses Pseudopotential ans Experiment anzupassen. Man erhält damit die Pseudopotentialkoeffizienten, die nach den reziproken Gittervektoren  $\vec{g}$  (bzw. dem Quadrat ihres Betrages) klassifiziert werden:  $V(\vec{g})$  bzw.  $V(|\vec{g}|)$  (z.B.:  $V(111)$  bzw.  $V_3$ ). Da beim Zinkblende- bzw. Diamantgittertyp zwei Atome in der Einheitszelle vorhanden sind, setzen sich die Koeffizienten z.B. der III/V-Verbindungen aus denen der einzelnen Komponenten zusammen, wobei es zwei Kombinationen gibt (CHei70):

$$\text{symmetrisch: } V^S(\vec{g}) = \frac{1}{2} \left[ V^{\text{III}}(\vec{g}) + V^{\text{V}}(\vec{g}) \right] \quad \text{Gl.IV.7}$$

$$\text{antisymmetr.: } V^A(\vec{g}) = \frac{1}{2} \left[ V^{\text{III}}(\vec{g}) - V^{\text{V}}(\vec{g}) \right] \quad \text{Gl.IV.8}$$

Im Fall des Diamantgitters, bei dem beide Atome der Einheitszelle identisch sind, sind die antisymmetrischen Koeffizienten identisch Null. Mit Hilfe dieser Pseudopotentialkoeffizienten lassen sich an allen kritischen Punkten der Brillouinzone Eigenwerte und Eigenfunktionen für jeden dort vorkommenden Symmetriotyp berechnen. Wir benutzen hierzu die Matrix-Darstellung nach Bassani (Bass66).

Für das  $X_6$  ( $X_4$ )-Band am X-Punkt lautet die Matrix (Bass66, CAuv75):

$$\begin{pmatrix} E_0 - V_4^a & \sqrt{2} (V_3^s - V_3^a) \\ \sqrt{2} (V_3^s - V_3^a) & E_0 + V_8^s - 2V_4^a \end{pmatrix} \quad \text{Gl.IV.9}$$

mit  $E_0$  = kinetische Energie

Nach Bassani ist die volle  $X_6$ -Matrix eine 5x5-Matrix. Da es im Valenzbandbereich nur ein  $X_6$ -Band gibt und uns nur das niedrigste  $X_6$ -Leitungsband interessiert, kann man diese Matrix auf die oben gezeigte 2x2-Form reduzieren (CAuv75). In allen Diagonalelementen kommt noch das Referenzpotential  $V_{000}$  hinzu, das die Abschirmung der äußeren Elektronen durch den Rumpf beschreibt. Da dieses aber eine Konstante ist, kann man es bei der Eigenwertberechnung vernachlässigen.

Am L-Punkt existieren im Valenzbandbereich zwei  $L_6$  ( $L_4$ )-Bänder, so daß man mindestens eine 3x3-Matrix benutzen muß. Wir reduzieren die ursprüngliche 6x6-Matrix (Bass66) jedoch auf die in Gl.IV.10 angegebene 4x4-Matrix. Denn bei den beiden untersten  $L_6$ -Leitungsbändern handelt es sich um eine Aufspaltung zwischen zwei sehr ähnlichen Bändern, wie sich an der 2x2-Untermatrix rechts unten zeigt. Das gleiche gilt auch für die zwei  $L_6$ -Bänder

im Valenzbandbereich, wie man an der 2x2-Untermatrix links oben erkennen kann. Beide Gruppen von  $L_6$ -Bändern entstehen nämlich aus den äußeren atomaren s(B)- und p(A)- bzw. s(A)- und p(B)-Niveaus der beiden beteiligten Atome A und B (z.B. Ga und As in GaAs) (Bass66).

Zur Berechnung des DW-Termes multipliziert man die Pseudopotentialkoeffizienten in der Matrix mit dem DW-Faktor (s.Gl.IV.5), wobei man die Exponentialfunktion entwickelt und nach dem linearen Glied abbricht:

$$V(\vec{g}, DW) = V(\vec{g}) \left[ 1 - \frac{1}{6} |\vec{g}|^2 u_R^2 \right] \quad \text{Gl.IV.11}$$

Die Eigenwerte werden bei zwei Temperaturen mit verschiedenen Werten für das mittlere Quadrat der Auslenkung der Atome aus ihrer Ruhelage (VGMI72) berechnet. Der DW-Beitrag ergibt sich dann aus der Differenz der Energieeigenwerte.

Der Hydrostatische Term HT läßt sich wie folgt aus der Matrixdarstellung berechnen:

Die kinetische Energie  $E_0$  ist von der Gitterkonstante abhängig (s.Gl.IV.9)<sup>†</sup>. Dies liefert den wesentlichen Beitrag. Mit sich ändernder Gitterkonstanten variieren aber auch die reziproken Gittervektoren. Damit ändern sich also auch die Pseudopotentialkoeffizienten. Deren Volumenabhängigkeit ergibt sich nach Melz (Melz71) und Cardona (Card72) wie folgt:

$$\frac{dV(\vec{g})}{d \ln v} = -\frac{1}{3} \frac{dV(\vec{g})}{d \ln g} - V(\vec{g}) \quad \text{Gl.IV.12}$$

mit  $v$  = Volumen

Damit ergibt sich dann die Abhängigkeit von der Gitterkonstanten zu:

<sup>†</sup>  $E_0$  wird dabei in atomaren Rydberg-Einheiten gemessen und ist dann proportional zu  $1/a_c^4$ .

$$\left[ \begin{array}{cc} \left[ \begin{array}{c} \sqrt{\frac{2}{3}} V_3^s \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} V_3^A \\ \sqrt{\frac{2}{3}} V_3^B \end{array} \right] & -\frac{\sqrt{2}}{2} V_3^A \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} V_3^A & \left[ \begin{array}{c} \sqrt{\frac{2}{3}} V_3^s \\ \sqrt{\frac{2}{3}} V_3^B \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} V_3^A \end{array} \right] \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} \sqrt{\frac{2}{3}} V_3^s \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} V_3^A \\ \sqrt{\frac{2}{3}} V_3^B \end{array} \right]$$

$$\left[ \begin{array}{cc} -\frac{\sqrt{2}}{2} V_3^A & \sqrt{\frac{2}{3}} V_3^s \\ \sqrt{\frac{2}{3}} V_3^B & -\frac{\sqrt{2}}{2} V_3^A \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} \sqrt{\frac{2}{3}} V_3^s \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} V_3^A \\ \sqrt{\frac{2}{3}} V_3^B \end{array} \right]$$

$$\left[ \begin{array}{cc} -\frac{\sqrt{2}}{2} V_3^A & \sqrt{\frac{2}{3}} V_3^s \\ \sqrt{\frac{2}{3}} V_3^B & -\frac{\sqrt{2}}{2} V_3^A \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} \sqrt{\frac{2}{3}} V_3^s \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} V_3^A \\ \sqrt{\frac{2}{3}} V_3^B \end{array} \right]$$

$$\left[ \begin{array}{cc} \frac{\sqrt{2}}{2} \left[ \begin{array}{c} V_8^s + 2V_8^B \\ V_{11}^s + 2V_{11}^B \end{array} \right] & -\frac{\sqrt{2}}{2} V_3^A \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} V_3^A & \frac{\sqrt{2}}{2} \left[ \begin{array}{c} V_8^s + 2V_8^B \\ V_{11}^s + 2V_{11}^B \end{array} \right] \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} \sqrt{\frac{2}{3}} V_3^s \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} V_3^A \\ \sqrt{\frac{2}{3}} V_3^B \end{array} \right]$$

$$\left[ \begin{array}{cc} \frac{\sqrt{2}}{2} \left[ \begin{array}{c} V_8^s + 2V_8^B \\ V_{11}^s + 2V_{11}^B \end{array} \right] & -\frac{\sqrt{2}}{2} V_3^A \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} V_3^A & \frac{\sqrt{2}}{2} \left[ \begin{array}{c} V_8^s + 2V_8^B \\ V_{11}^s + 2V_{11}^B \end{array} \right] \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} \sqrt{\frac{2}{3}} V_3^s \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} V_3^A \\ \sqrt{\frac{2}{3}} V_3^B \end{array} \right]$$

Gl. IV.10

mit  $E_0$  wie in Gl. IV.9, wobei  $V_{ooo}$  wiederum in den Diagonalelementen vernachlässigt ist.

$$\frac{dV(\sigma)}{d \ln a} = - \frac{dV(\sigma)}{d \ln g} - 3V(\sigma) \quad \text{Gl.IV.13}$$

Den ersten Term auf der rechten Seite kann man nach Melz (Melz71) aus den Interpolationskurven ermitteln, die das Pseudopotential als kontinuierliche Funktion von der reziproken Gitterkonstanten beschreiben. Dabei muß die Zusammensetzung des gesamten Pseudopotentials aus den Beiträgen der beteiligten Atome gemäß Gl.IV.7, IV.8 berücksichtigt werden. Wir benutzen die von Animalu und Heine berechneten Kurven (AHei65). Die Differenz dieses Termes zwischen  $L_6^C$  und  $X_6^C$  von 0.055meV/K (s.Tab.IV.11) stimmt genau mit der entsprechenden Differenz in den Druckkoeffizienten (CCPa71) überein, wenn man sie gemäß folgender Formel in Temperaturkoeffizienten umrechnet:

$$\frac{dE}{dT} = - \frac{dE}{dp} \cdot \frac{\alpha}{\chi} \quad \text{Gl.IV.14}$$

mit  $\alpha$  = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient

$\chi$  = isothermische Kompressibilität

b) V<sub>000</sub>-Term: Der letzte zu betrachtende Term ist das in der Matrixdarstellung mit den Pseudopotentialkoeffizienten auftretende Referenzpotential  $V_{000}$ . Dieses ist eine Funktion der Fermi-Energie der Valenzelektronen, wenn man sie im Modell des freien Elektronengases betrachtet (CHei70):

$$V_{000} = -2/3 E_F \quad \text{Gl.IV.15}$$

Diese ist wiederum von der Elektronendichte und damit vom Volumen abhängig. Im Bindungsladungs-("bond charge"-) Modell nach Phillips (Phil68a-d) sind in diesen Halbleitern nur diese "bond charges" als freie Ladungen zu betrachten. Das bedeutet, daß die Valenzelektronendichte durch die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_0$  des Kristalls

abgeschwächt wird.

In Tab.IV.10 sind alle Werte der in den oben beschriebenen Berechnungen benutzten Größen für GaAs zusammengestellt.

Tabelle IV.10: In den Berechnungen der einzelnen Beiträge zum Temperaturkoeffizienten im Endzustand ( $L_6^C, X_6^C$ ) benutzten Werte mit Angabe der Referenzen.

	$V_3^S$	$V_8^S$	$V_{11}^S$	Referenz
V (Ry)	-0.252	0.000	0.080	CCCo73
$\frac{dV}{d \ln a}$ (Ry)	0.316	-0.525	-0.357	(a)
	$V_3^a$	$V_4^a$	$V_{11}^a$	
V (Ry)	0.068	0.066	0.012	CCCo73
$\frac{dV}{d \ln a}$ (Ry)	-0.240	-0.168	-0.004	(a)
a (Å)	5.6534			PPNe67
$\alpha$ (K <sup>-1</sup> )	6.86 · 10 <sup>-6</sup>			PPNe67
$\epsilon_0$	10.9			YCar70
	T=300K	T=100K		
$\overline{u^2}$ (Å <sup>2</sup> )	0.0159	0.0066		VGMi72

a: Aus den Pseudopotentialkurven nach AHei65 unter Berücksichtigung von Gl.IV.7, IV.8 und Verwendung von Gl.IV.13 berechnet.

#### IV.4.4 Vergleich mit den experimentellen Werten

In Tab.IV.11 sind für GaAs und GaP (AOLy76a) die Ergebnisse der Berechnungen aller Beiträge zum Temperaturkoeffizienten zusammengestellt. In den beiden letzten Zeilen werden die Summe aller Beiträge (bei Vernachlässigung des Volumentermes für Ga3d) mit den experimentellen Werten verglichen. Man erkennt innerhalb der experimentellen Genauigkeit eine hervorragende Übereinstimmung.

Tabelle IV.11: Einzelbeiträge zum Temperaturkoeffizienten in meV/K für GaAs und GaP (AOLy76a) getrennt für Ausgangs- (Ga3d) und Endzustand ( $L_6^C$ ,  $X_6^C$ ) und Vergleich des sich daraus ergebenden gesamten Temperaturkoeffizienten mit experimentellen Werten.

	$3d \rightarrow L_6^C$	GaAs $3d \rightarrow X_6^C$	GaP $3d \rightarrow X_6^C$
<u>Leitungsband:</u>			
DW } Phononen	-0.109	-0.113	-0.125
SE } Phononen	-----	-----	-----
HT } Volumen	-0.234	-0.179	-0.16
V <sub>000</sub> } Volumen	+0.021	+0.021	+0.05
<u>Ga3d:</u>			
Phononen	-----	-----	-----
Volumen	<0.01	<0.01	<0.01
Summe	-0.322	-0.271	-0.24
Experiment	-0.31±.03	-0.25±.03	-0.24±.05

Im Gegensatz zum Ga3d-Rumpfniveau zeigt z.B. das Si2p-Rumpfniveau in Si eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit von +0.39 meV/K (ABBM77). Dies wird in einer neueren Arbeit von Hübner und Bechstedt (HB) bestätigt (HBec79a,b), die ausgehend von den experimentellen Daten von Aspnes et al. für die Anregung von Ga3d in GaP (AOLy76a) und von Si2p in Si (ABBM77) wiederum theoretische Abschätzungen der Einzelbeiträge zum Temperaturkoeffizienten durchgeführt haben. Dabei treten folgende Diskrepanzen zur Abschätzung nach Aspnes et al. auf:

- a) HB betrachten nicht die Temperaturabhängigkeit des Referenzpotentials V<sub>000</sub>.
- b) Stattdessen diskutieren sie jedoch im Endzustand eine

Änderung der Exzitonenbindungsenergie mit der Temperatur.

Da es sich bei den von uns betrachteten Übergängen in GaAs um exzitonische Anregungen handelt, müßten wir den zweiten Punkt eigentlich noch berücksichtigen. Dies würde zu einem zusätzlichen positiven Beitrag von ca. +0.02 bis +0.03 meV/K führen, also die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten sogar noch verbessern. Unsere Ergebnisse in Kap.IV.3 zeigen, daß die Exzitonen am Einsatz der d-Anregungen von GaAs und InAs stark lokalisiert sind. Die Berechnung von HB beruht jedoch auf dem Wannier-Modell, bei dem sich die abschirmende Dielektrizitätskonstante mit der Temperatur verändert. Diese Näherung halten wir für die hier diskutierten Exzitonen für nicht adäquat.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die experimentellen Daten für die Temperaturkoeffizienten hervorragend mit unseren theoretischen Werten übereinstimmen. Damit liegt zum ersten Mal ein direkter Hinweis dafür vor, daß die exzitonischen Übergänge am Einsatz der d-Anregungen in den III/V-Verbindungen bestimmten kritischen Punkten (L und X) in der Bandstruktur zugeordnet werden müssen. Dies konnte bislang immer nur indirekt geschlossen werden (Aspn76).

## V. Zusammenfassung

=====

Es wurden systematisch exzitonische Anregungen schwach gebundener Rumpfelektronen in Alkali-Halogeniden und Halbleitern mit Hilfe von Reflexionsmessungen bei tiefen Temperaturen mit hoher Auflösung untersucht. Als typische Vertreter wurden die  $K^+3p$ -Exzitonen in K-Halogeniden und Ga3d- und In4d-Exzitonen in III/V-Verbindungen ausgewählt. Das Ziel der Experimente war, die Natur der elektronischen Anregung aufzuklären, Oberflächeneffekte zu studieren und insbesondere durch Messung der Temperaturabhängigkeit die Exziton-Gitter-Wechselwirkung besser zu verstehen.

Die experimentellen Voraussetzungen waren:

- a) Eine hohe spektrale Auflösung von weniger als 5-10 meV.
- b) Extrem gute Statistik, um auch kleinste Effekte nachweisen zu können. Dazu wurde eine teilautomatisierte Datennahme mit Hilfe eines Computers erstellt.
- c) Extrem saubere Oberflächen. Dazu mußte eine Kristallspaltanlage entwickelt werden, mit der man im Ultrahochvakuum in einem Kryostaten spalten konnte.

Bei den K-Halogeniden dominiert eine starke Elektron-Loch-Wechselwirkung. Es wurden die von der Theorie vorhergesagten elektronischen Anregungen gefunden. Dabei konnte zum ersten Mal ein bisher nicht beobachtetes Exziton nachgewiesen werden. Damit wurde eine experimentelle Bestätigung der Ligandenfeld-Theorie für die Alkali-Halogenide geliefert. Außerdem ließ sich eine Bestimmung der Austausch-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch durchführen.

Die Temperaturabhängigkeit der Exzitonen läßt sich durch eine starke Kopplung an Gitterschwingungen mit einer Kopplungskonstanten  $S=4$  beschreiben. Die Abhängigkeit von der Gitterexpansion kann vernachlässigt werden. Dies wird am besten durch die Veränderung der Linienbreiten mit der Temperatur erkennbar. Diese Linienbreiten, hervorgerufen durch starke Kopplung an longitudinal optische Phononen, sind wie erwartet stark abhängig vom Halogenpartner. Das Exzitonenspektrum zeigt eine bemerkenswert große Ähnlichkeit zur Absorption von Farbzentren (F-Zentren) bezüglich Größe und Temperaturverhalten der Linienbreiten und der Energieverschiebung mit der Temperatur.

Die Untersuchungen an den sechs III/V-Verbindungen zeigen, daß es sich am Einsatz der Ga3d- und In4d-Anregungen um exzitonische Übergänge handelt mit Bindungsenergien von 100-200meV. Diese Exzitonen lassen sich den Leitungsbandminima am L- und X-Punkt der Brillouin-Zone zuordnen. Dabei ergeben sich für die In-Verbindungen bei den X-Exzitonen etwa dreimal so große Bindungsenergien von ca. 400-500meV wie bei den L-Exzitonen. Dagegen sind sie bei den L- und X-Exzitonen in den Ga-Verbindungen gleich groß.

Im Gegensatz zu den Alkali-Halogeniden zeigt sich bei den Halbleitern eine deutliche Oberflächenempfindlichkeit in den Reflexionsspektren, die sich in der Beobachtung von Oberflächenexzitonen mit deutlich geringerer Temperaturabhängigkeit äußert. Diese treten bei ungespaltenen Proben oder nach gezielter Kontamination der Oberfläche nicht mehr auf.

Die Temperaturabhängigkeit bei den Halbleitern kann durch

eine schwache Exziton-Phonon-Kopplung beschrieben werden. Es lassen sich für den Endzustand alle volumen- und phononenabhängigen Beiträge im Rahmen einer Pseudopotentialtheorie abschätzen. Dabei ergibt sich ein deutlicher Unterschied bestimmter Einzelbeiträge von den kritischen Punkten L und X im untersten Leitungsband. Im Gegensatz zu den Alkali-Halogeniden zeigt in diesem Fall auch die Volumenabhängigkeit deutliche Effekte. Die Summe der theoretisch ermittelten Beiträge stimmt hervorragend mit dem experimentellen Ergebnis überein. Damit wird zum ersten Mal die Zuordnung der Exzitonen zu den kritischen Punkten der Bandstruktur und zum anderen die von Aspnes et al. indirekt ermittelte energetische Reihenfolge der untersten Leitungsbandminima  $\Gamma$ -L-X direkt experimentell bestätigt.

Anhang A. Datennahme- und Steuerelektronik  
=====

ABB.A.1 zeigt die Meßelektronik in ihren Einzelteilen. Die Meßdaten werden zunächst punktweise zwischengespeichert. Sowohl das Meßsignal als auch das Referenzsignal werden jeweils über ein Pico-Amperemeter (V1, V2) verstärkt. Deren analoge Ausgangssignale werden einerseits zum Protokollieren auf einen Zeitschreiber (t-Schr.) gegeben. Zum anderen werden sie mit Hilfe von Spannungs-Frequenz-Konvertern (VFC1, VFC2) in Pulse gewandelt, deren Frequenz direkt proportional der anliegenden Eingangsspannung ist.

Der Meßzyklus pro Punkt kann in drei Abschnitte unterteilt werden, die von der speziell für diesen Zweck entwickelten Zyklussteuerung (ZS) überwacht werden:

Die ZS startet die Stepmotorsteuerung (SMS), die nach Beendigung des vorher festgelegten Wellenlängenintervalles eine Fertigmeldung an die ZS zurückgibt. Daraufhin wird von dieser ein Nachweis- bzw. Zählzyklus gestartet. Nach dessen Beendigung wird ein Speicherzyklus initiiert, in dem die Wellenlänge und der Meßzählerinhalt in Pufferspeichern (PS1, PS2) abgespeichert werden. Anschließend ergeht wieder ein Startimpuls an die SMS, solange die PS mit einer Speicherkapazität von je 256 Meßdaten noch nicht völlig gefüllt sind.

Alle Geräte für die endgültige Speicherung der gewünschten Informationen wie z.B. Meßzähler (MZ) und PS sind als Einschübe in einem CAMAC-System ausgelegt. Dieses ist über einen Controller (CC) mit dem Prozeßrechner des Typs PDP 11/45 verbunden. In CAMAC sind

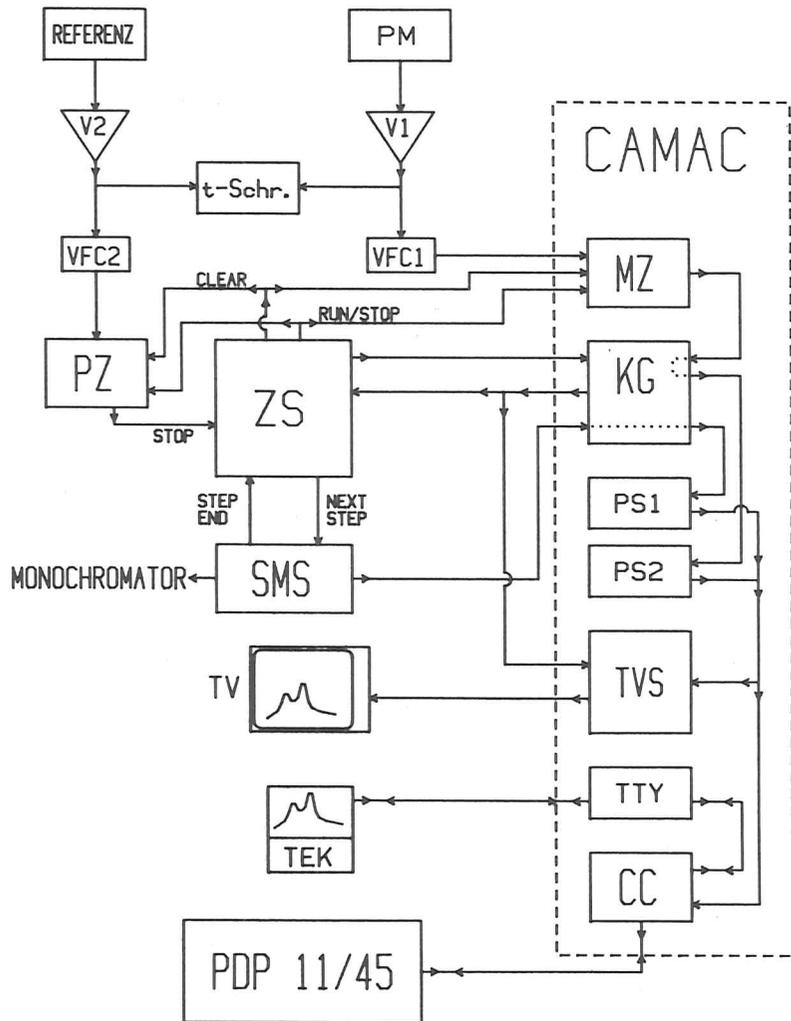


ABB. A.1: Nachweis- und Steuerelektronik. Genaue Beschreibung erfolgt im Text.

alle Einschübe untereinander und mit CC parallel über mehrere Daten- und Steuerleitungen verbunden, und der Rechner kann programmiert jedes dieser Geräte einzeln ansteuern (z.B. Stuc74). Da der Computer jedoch die Daten von mehreren Experimenten sammeln soll, werden hier nur die Datenauslesefunktionen und keinerlei Experimentsteuermöglichkeiten durch den Rechner benutzt. Im folgenden sollen die drei Abschnitte einzeln erläutert werden:

a) Mit dem eingangs in Kapitel II erwähnten Encoder mit einer Auflösung von  $10^{-3} \text{ \AA}$  wurde eine SMS entwickelt. Sie bietet neben dem kontinuierlichen Betrieb folgende Möglichkeiten: Man kann in jeder Richtung im Step-Betrieb fahren. Die Breite des Wellenlängenintervalles  $\Delta\lambda$  stellt man über zwei dekadische Schalter ein:

$$\Delta\lambda = n \cdot 10^m$$

$$\text{mit } n = 1, 2, \dots, 9$$

$$m = -3, -2, \dots, +1$$

Nach Beendigung des Intervalles wird ein Signal nach außen zur ZS gegeben und der Motor angehalten, bis ein erneuter Startbefehl kommt.

Zum Schutz der Mechanik ist am Monochromator in jeder Richtung ein Endabschalter eingebaut, der den Motor in der jeweiligen Richtung abschaltet. Beide besitzen in Wellenlängen betrachtet eine Hysterese von ca.  $400 \text{ \AA}$  ( $\hat{=} 8$  Spindelumdrehungen). Deshalb ist in der SMS für jede Richtung ein zusätzlicher elektronischer Endschalter eingebaut, der sich über je sechs dekadische Schalter in Einheiten von  $10^{-2} \text{ \AA}$  auf jeden beliebigen Wellenlängenwert einstellen läßt.

b) Nach der Fertigmeldung der SMS löscht die ZS zwei Zähler - einen Presetzähler (PZ) und den MZ - und startet sie daraufhin.

Diese weisen jeweils die Referenz- bzw. Meßpulse nach. Wird der im PZ eingestellte Zahlenwert ("Preset") erreicht, stoppt dieser, und es wird ein Signal an die ZS gegeben, die daraufhin den MZ anhält. Damit ist die Zählrate der Meßpulse immer auf gleiche einfallende Lichtintensität normiert.

c) Nun startet die ZS in einem bei DESY entwickelten Koppelgerät (KG) den Speicherzyklus: Zunächst wird die im BCD-Code vorliegende Wellenlängeninformation der SMS in Binärform gewandelt und dann in PS1 gespeichert. Anschließend wird der Inhalt des MZ in PS2 umgespeichert. Diese PS enthalten je 256 Kanäle, die jeder 20 Bit speichern können. Nach jedem Speichervorgang schalten diese PS automatisch auf den nächsten Kanal. Das KG meldet der ZS den Abschluß des Speicherzyklusses und zusätzlich, ob schon alle 256 Kanäle benutzt sind.

Gleichzeitig mit der Fertigmeldung an die ZS wird ein Fernsehsteuerungssystem (TVS) in CAMAC angesprochen, das daraufhin den aktuellen Inhalt eines PS auf einem handelsüblichen Fernsehapparat (TV) darstellt. Dies erfolgt nach wählbaren Programmen entweder graphisch oder numerisch mit mehreren unterschiedlichen Darstellungsmöglichkeiten. Somit hat man neben dem anfangs erwähnten analogen Protokoll auf einem Schreiber ständig eine optische Kontrolle über den augenblicklichen Inhalt des Zwischenspeichers. Besonders die numerische Darstellung ist bestens geeignet, um einen Nullabgleich aller vor den Zählern befindlichen Geräte (z.E. die beiden VFC's) durchzuführen.

Neben diesem Meßzyklus in festen Wellenlängenintervallen

bietet die ZS einen zweiten Meßmodus: Es kann auch nach verschiedenen einstellbaren Zeitintervallen (2sec. bis max. 90sec.) ein Zählzyklus gestartet werden. Damit entfällt dann der Zyklus der SMS. Dies ist z.B. von Vorteil bei schnellen, groben Übersichtsmessungen, bei denen es nicht auf eine genaue Wellenlängenangabe ankommt. Außerdem lassen sich damit auch ohne Wellenlängenänderung zeitliche Abläufe wie z.B. Proben temperatur oder der Druck in der Kammer festhalten.

Zur Kommunikation mit dem Rechner ist als letztes ein graphisches Bildschirmterminal (TEK) wiederum über CAMAC (TTY) angeschlossen. Über dieses TEK gibt der Experimentator dem Rechner den Befehl zum Auslesen der beiden PS, nachdem alle 256 Kanäle gefüllt sind. Anschließend kann dann wieder über 256 Meßpunkte die Datennahme und Zwischenspeicherung vollautomatisch erfolgen, solange die ZS auf Meßbetrieb eingestellt ist.

Anhang B. Programme zur Datennahme und -auswertung  
=====

Für die Datenspeicherung im Computer ist ein Programm "EXPER" (SBei76-80) entwickelt worden, das die Daten von fünf verschiedenen, gleichzeitig laufenden Experimenten im Synchrotron-Strahlungslabor erfaßt. Jedem Experiment stehen eigene feste Datenrekords zur Verfügung. Zur Identifizierung kann jedem Datensatz ein Kommentartext beigefügt werden. Außerdem werden automatisch Datum und Uhrzeit der Messung vermerkt. Bei dem hier benutzten graphischen Terminal (TEK) bildet das Programm die gespeicherten Daten zur Kontrolle auf dem TEK ab. Der Experimentator muß dann die Daten als korrekt quittieren oder ein erneutes Auslesen der Zwischenspeicher initiieren. Sind die Daten akzeptiert, löscht das Programm die beiden PS und den Kanalzähler im KG (s.auch ABB.A.1). Außerdem lassen sich alle anderen zur Verfügung stehenden Rekords graphisch kontrollieren.

Zur Auswertung steht ein umfangreiches Programm "DSPLAY" (SBei76-80) zur Verfügung, das die Daten auf einem graphischen Bildschirm darstellt und folgende Manipulationen erlaubt: Man kann auf die Spektren die vier Grundrechenarten anwenden, Kurven an einem Festwert spiegeln oder dort den Kehrwert bilden. Daten lassen sich exponentieren und logarithmieren (dekadisch und nach e-Funkt.). Zwei Spektren mit identischem X-Koordinatenbereich lassen sich nach den vier Grundrechenarten miteinander verarbeiten. Kurvenpunkte lassen sich korrigieren oder löschen. Weiterhin stehen Differenzierungs- und Glättungsunterprogramme zur Verfügung neben weiteren hier nicht erwähnten Subroutinen.

An dieser Stelle ist wichtig das bei der Glättung und der Differenzierung benutzte Verfahren: Für jeden Punkt wird durch diesen und jeweils zwei davor und dahinter liegende Punkte ein Polynom 2.Grades gelegt. Dessen Wert bzw. Ableitung an dem betreffenden Punkt wird als geglätteter bzw. differenzierter Wert genommen. Dieses "Fünf-Punkte-Fenster" läßt sich vom dritten bis zum drittletzten Datenpunkt anwenden. Bei den vier verbleibenden Randpunkten wird wie folgt verfahren:  
Bei dem ersten und letzten wird eine Gerade durch die beiden ersten und die beiden letzten Punkte benutzt. Beim zweiten und vorletzten Punkt wird das Polynom durch nur drei Punkte (einer davor und einer dahinter) gelegt und ansonsten wie beim "Fünf-Punkte-Fenster" verfahren.

Zur Anpassung von Gauß- oder Lorentz-Oszillatoren an die Spektren wurden die Fitprogramme "DGFIT" und "DLFIT" (Gürt79) verwendet, um gute Startwerte für die Oszillatorparameter zu erhalten. Diese wurden mit einer in "DSPLAY" vorhandenen Subroutine in einem "Try&Error"-Verfahren durch Vergleich mit der experimentellen Kurve noch weiter optimiert.

Am Ende können die Spektren mit Hilfe verschiedener Graphikprogramme auf einem Digitalplotter mit Achsen und Beschriftung ausgegeben werden.

Literaturverzeichnis

ABBM77 D.E.Aspnes, R.S.Bauer, R.Z.Bachrach, J.C.McMenamin  
Phys.Rev. B16, 5436 (1977)

ACSS77 D.E.Aspnes, M.Cardona, V.Saile, G.Sprüssel  
Meßdaten, unveröffentlicht

ACSS79 D.E.Aspnes, M.Cardona, V.Saile, M.Skibowski, G.Sprüssel  
Sol.State Comm. 31, 99 (1979)  
auch: DESY SR-79706

AlHei65 A.O.E.Animalu, V.Heine  
Phil.Mag. 12, 1249 (1965)

AHei76 P.B.Allen, V.Heine  
J.Phys.C 9, 2305 (1976)

A01s74 D.E.Aspnes, C.G.Olson  
Phys.Rev.Lett. 33, 1605 (1974)

A0Ly75 D.E.Aspnes, C.G.Olson, D.W.Lynch  
Phys.Rev. B12, 2527 (1975)

A0Ly76a D.E.Aspnes, C.G.Olson, D.W.Lynch  
Phys.Rev.Lett. 36, 1563 (1976)

A0Ly76b-d D.E.Aspnes, C.G.Olson, D.W.Lynch  
Phys.Rev. B14, 2534 (1976)  
Phys.Rev.Lett. 37, 766 (1976)  
Phys.Rev. F14, 4450 (1976)

Aspn76 D.E.Aspnes  
Phys.Rev. B14, 5331 (1976)

Bass66 F.Passani  
"Semiconductors and Semimetals", ed. by R.K.Willardson, A.C.  
Beer (Academic Press, New York 1966) Vol.1, 21

Baum74 K.Baumann  
Phys.Stat.Solidi (b) 63, K 71 (1974)

BBo69 G.Baldini, A.Bosacchi, E.Bosacchi  
Phys.Rev.Letters 23, 846 (1969)

BBos68 G.Baldini, E.Bosacchi  
Phys.Rev. 166, 863 (1968)

BBSk77 F.C.Brown, R.Z.Bachrach, M.Skibowski  
Phys.Rev. B15, 4781 (1977)

BCFF72 W.Bambynek, B.Grasemann, R.W.Finck, H.U.Freund, H.Mark, C.D.  
Swift, R.E.Price, R.V.Rao  
Rev.Mod.Phys. 44, 716 (1972)

BHKN71 D.Elechs Schmidt, R.Haensel, E.E.Koch, U.Nielsen, M.Skibowski  
Phys.Status Solidi (b) 44, 787 (1971)

BKSk69 D.Elechs Schmidt, R.Klucker, M.Skibowski  
Phys.Status Solidi 36, 625 (1969)

Elec71 D.Elechs Schmidt  
Dissertation Univ. München 1971  
auch: Int.Per. DESY F41-71/2

Bolo77 O.N.Bolonin  
Sov.Phys.Solid State 19, 1088 (1977)

Brow74 F.C.Brown  
Sol.State Phys. 29, 1 (1974)

Erow78 F.C.Brown  
"Synchrotron Radiation Research" ed. S.Doniach, H.Winick,  
Plenum 1978

ESSt70 D.Elechs Schmidt, M.Skibowski, W.Steinmann  
Phys.Stat.Solidi 42, 61 (1970)

Card72 M.Cardona  
"Atomic Structure and Properties of Solids", ed. by E.Burstein  
(Academic, New York, 1972), 514

CAuv75 J.Camassel, D.Auvergne  
Phys.Rev. B12, 3258 (1975)

CBer66 M.L.Cohen, T.K.Fergstreser  
Phys.Rev. 141, 789 (1966)

CCoh76a J.R.Chelikowsky, M.L.Cohen  
Phys.Rev. B13, 826 (1976)

CCoh76b J.R.Chelikowsky, M.L.Cohen  
Phys.Rev. B14, 556 (1976)

CCPa71 Don L.Camphausen, G.A.Neville Connell, W.Paul  
Phys.Rev.Lett. 26, 184 (1971)

CEas80 T.C.Chiang, D.E.Eastman  
wird veröffentlicht (Preprint)

CEHa74 P.H.Citrin, P.Eisenberger, D.R.Hamann  
Phys.Rev.Lett. 33, 965 (1974)

CGKS70 M.Cardona, W.Gudat, E.E.Koch, M.Skibowski, B.Sonntag, P.Y.Yu  
Phys.Rev.Letters 25, 659 (1970)  
auch: DESY 70/37

CHei70 M.L.Cohen, V.Heine  
Sol.State Phys. 24, 37 (1970)

- CSPo67 M.Cardona, K.L.Shaklee, F.H.Pollak  
Phys.Rev. 154, 696 (1967)
- CTho72 P.H.Citrin, T.D.Thomas  
J.Chem.Phys. 57, 4446 (1972)
- DKZe67 P.J.Dean, G.Kaminsky, R.B.Zetterstrom  
J.Appl.Phys. 38, 3551 (1967)
- DTho66 P.J.Dean, D.G.Thomas  
Phys.Rev. 150, 690 (1966)
- EFre74 D.E.Eastman, J.L.Freeouf  
Phys.Rev.Lett. 33, 101 (1974)
- EKKA78 W.Eberhardt, G.Kalkoffen, C.Kunz, D.E.Aspnes, M.Cardona  
Phys.Stat.Solidi (b) 88, 135 (1978)
- ETDu59 J.E.Eby, K.J.Teegarden, D.B.Dutton  
Phys.Rev. 116, 1099 (1959)
- EWSY71 A.Ejiri, M.Watanabe, H.Saito, H.Yamashita, T.Sibaguchi, H.  
Nishida, S.Sato  
III.Int.Conf.on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Tokyo  
(1971), 1pB1
- Fan51 H.Y.Fan  
Phys.Rev. 82, 900 (1951)
- Fowl68 W.B.Fowler  
"Physics of Color Centers"  
(Academic Press, New York, London 1968), 53
- GEas77 W.Gudat, D.E.Eastman  
"Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces" ed.  
by B.Feuerbacher, B.Fitton, R.F.Willis (John Wiley & Son,  
London 1978), 315  
auch: Int.Ber. DESY F41-77/o4
- Godw69 R.P.Godwin  
"Springer Tracts in Modern Physics" 51, 1 (1969) ed. by G.  
Höhler, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- Guda70 W.Gudat  
Diplomarbeit Univ. Hamburg 1970  
auch: Int.Ber. DESY F41-70/8
- Gürt79 P.Gürtler  
Dissertation Univ. Hamburg 1979  
auch: Int.Ber. DESY F41-79/o5
- HBec79a,b K.Hübner, F.Bechstedt  
Phys.Stat.Solidi (b) 96, 351 (1979)  
Phys.Stat.Solidi (b) 96, 595 (1979)

- HIKo77 R.-P.Haelbich, M.Iwan, E.E.Koch  
Physik Daten/Physics Data, Vol.8-1, ZAED, Karlsruhe 1977
- HKNi73 H.J.Hagemann, R.Klucker, U.Nielsen  
Int.Ber. DESY F41-73/10
- HKun67 R.Haensel, C.Kunz  
Z.Angew.Physik 23, 276 (1967)  
auch: DESY 67/15
- IKun77 M.Iwan, C.Kunz  
Phys.Lett. 60A, 345 (1977)  
auch: DESY SR-77/o2
- Iwan76 M.Iwan  
Diplomarbeit Univ. Hamburg 1976  
auch: Int.Ber. DESY F41-76/o9
- Kitt69 C.Kittel  
"Einführung in die Festkörperphysik"  
2.Auflage (R.Oldenbourg Verlag, München-Wien 1969), 201
- KMor70 T.Kobayasi, A.Morita  
J.Phys.Soc.Japan 28, 457 (1970)
- KNie73 R.Klucker, U.Nielsen  
Comp.Phys.Comm. 6, 187 (1973)  
auch: DESY SR-7375
- KReh78 D.F.Kyser, V.Rehn  
Phys.Rev.Lett. 40, 1038 (1978)
- Kram27 H.A.Kramers  
Atti.Congr.Intern.Fis.Como 2, 545 (1927)
- Kron26 R.Kronig  
J.Opt.Soc.Am. 12, 547 (1926)
- KToy79 A.Kotani, Y.Toyozaawa  
Topics in Current Physics 10, 169 (1979)
- Kunz79 C.Kunz  
Topics in Current Physics 10, 1 (1979)
- LAnd75 G.J.Lapeyre, J.Anderson  
Phys.Rev.Lett. 35, 117 (1975)
- LBör73III7 Landolt-Börnstein  
"Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und  
Technik"  
Neue Serie, Gruppe III, Band 7, Springer-Verlag, Berlin,  
Göttingen, Heidelberg, 1973
- LLud61 G.Leibfried, W.Ludwig  
"Theory of Anharmonic Effects in Crystals"  
Sol.State Phys., Vol.12, 275 (1961)

- LPMK74 L.Ley, R.A.Pollak, F.R.Mc Feely, S.P.Kowalczyk, D.A.Shirley  
Phys.Rev. B9, 600 (1974)
- Lync79 D.W.Lynch  
Topics in Current Physics 10, 357 (Springer 1979)
- Melz71 P.J.Melz  
J.Phys.Chem.Solids 32, 209 (1971)
- Mark59 J.J.Markham  
Rev.Mod.Phys. 31, 956 (1959)
- Mark66 J.J.Markham  
Sol.State Phys., Suppl. 8 (1966)
- Moor49 C.E.Moore  
Circ. NBS 467 (1949) "Atomic Energy Levels I"
- OCYa72 A.Onton, R.J.Chicotha, Y.Yacoby  
Proceedings of the 11 th International Conference on the  
Physics of Semiconductors, Warsaw ed. by M.Miasek (PWN, Warsaw,  
1972), 1023
- OOIn66 Y.Onodera, M.Okazaki, I.Inoui  
J.Phys.Soc.Japan 21, 2229 (1966)
- OToy67 Y.Onodera, Y.Toyozawa  
J.Phys.Soc.Japan 22, 833 (1967)
- PCas69 M.B.Panish, H.C.Casey Jr.  
J.Appl.Phys. 40, 163 (1969)
- PEhr63a H.R.Philipp, H.Ehrenreich  
Phys.Rev. 129, 1550 (1963)
- PEhr63b H.R.Philipp, H.Ehrenreich  
Phys.Rev. 131, 2016 (1963)
- Phil68a-d J.C.Phillips  
Phys.Rev. 166, 832 (1968)  
Phys.Rev. 168, 905 (1968)  
Phys.Rev. 168, 912 (1968)  
Phys.Rev. 168, 917 (1968)
- PLLJ73-75c R.T.Poole, R.C.G.Leckey, J.Liesegang, J.G.Jenkin  
Chem.Phys.Lett. 22, 101 (1973)  
Chem.Phys.Lett. 23, 194 (1973)  
Chem.Phys.Lett. 31, 308 (1975)  
Phys.Rev. B11, 5179 (1975)  
Phys.Rev. E11, 5190 (1975)
- PPMc67 E.D.Pierron, D.L.Parker, J.B.McNeely  
J.Appl.Phys. 38, 4669 (1967)
- PVMa74 G.D.Pitt, M.K.R.Vyas, A.W.Mabbit  
Solid State Comm. 14, 621 (1974)

- RWal68 D.M.Roessler, W.C.Walker  
Phys.Rev. 166, 599 (1968)
- Sail76 V.Saile  
Dissertation Univ. München 1976
- Sail78 V.Saile  
Nucl.Instr.and Meth. 152, 59 (1978)
- Sait71 H.Saito  
Science of Light 20, no.1 (1971)
- Sato73 C.Satoko  
Solid State Comm. 13, 1851 (1973)
- SBei76-80 G.Sprüssel, O.Beimgraben  
"Interne Bedienungsanweisungen für Programme am  
Prozeßrechner PDP 11/45", unveröffentlicht
- SCWe74 D.D.Sell, H.C.Casey Jr., K.W.Weicht  
J.Appl.Phys. 45, 2650 (1974)
- SGKK76 V.Saile, P.Gürtler, E.E.Koch, A.Kozevnikov, M.Skibowski, W.  
Steinmann  
Appl.Opt. 15, 2559 (1976)  
auch: DESY SR-76/05
- SGli67 H.L.Schläfer, G.Gliemann  
"Einführung in die Ligandenfeldtheorie"  
Akademische Verlagsanstalt, Frankf./Main (1967)
- SGRo69 G.Stephan, E.Garignon, S.Robin  
C.R.Acad.Sci. (France) 268, 408 (1969)
- SRob67-69 G.Stephan, S.Robin  
Solid State Comm. 5, 883 (1967)  
C.R.Acad.Sci. (France) 267, 408 (1968)  
Opt.Comm. 1, 40 (1969)
- SSDD73 D.D.Sell, S.E.Stokowski, R.Dingle, J.V.DiLorenzo  
Phys.Rev. E7, 4568 (1973)
- SSSa78 M.Skibowski, G.Sprüssel, V.Saile  
Proceed. 14th Intern. Conf. Phys. Semiconductors, Edinburgh  
1978 (ed. by B.L.H.Wilson)  
Inst.Phys., Bristol, Conf. Ser. 43, 1359 (1979)
- SSSa79 G.Sprüssel, M.Skibowski, V.Saile  
Solid State Comm. 32, 1091 (1979)  
auch: DESY SR-79/14
- SSSa80 M.Skibowski, G.Sprüssel, V.Saile  
Invited Paper VI.Int.Conf.on VUV Rad.Phys. (Charlottesville,  
Virginia, 1980)  
Appl.Optics 19, 3978 (1980)

- SSug73 C.Satoko, S.Sugano  
J.Phys.Soc.Japan 34, 701 (1973)
- STCa74 N.V.Shevchik, J.Tejada, M.Cardona  
Phys.Rev. B9, 2627 (1974)
- STKa70 S.Sugano, Y.Tanabe, H.Kamimura  
"Multipletts of Transition-Metal Ions in Crystals"  
Academic Press, New York 1970
- Stuc74 H.-J.Stuckenberg  
Int.Ber. DESY F56-74/1
- TBal67 K.J.Tegarden, G.Baldini  
Phys.Rev. 155, 896 (1967)
- Thur75 C.D.Thurmond  
J.Electrochem.Soc. 122, 1133 (1975)
- TMTs73-74 T.Tomiki, T.Miyata, H.Tsukamoto  
J.Phys.Soc.Japan 35, 495 (1973)  
Z.Naturf. 29a, 145 (1974)
- Toyo58 Y.Toyozawa  
Progr.Theor.Phys. 20, 53 (1958)
- Toyo74 Y.Toyozawa  
"Vacuum Ultraviolet Radiation Physics"  
Proceed. IV.Int.Conf. on VUV Rad.Phys. Hamburg 1974 (Pergamon),  
317
- TPPC76 P.Thiry, Y.Petroff, R.Pincheaux, J.R.Chelikowsky, M.L.Cohen  
Solid State Comm. 20, 1107 (1976)
- Vars67 Y.P.Varshni  
Physica 34, 149 (1967)
- VGMi72 J.F.Vetelino, S.P.Gaur, S.S.Mitra  
Phys.Rev. B5, 2360 (1972)
- YCar70 P.Y.Yu, M.Cardona  
Phys.Rev. B2, 3193 (1970)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit fertigte ich in den Jahren 1976 bis 1980 als Gast in der Forschungsgruppe F41 des Deutschen Elektronensynchrotrons DESY an.

Für die Überlassung des Themas und die Förderung und persönliche Unterstützung der Arbeit möchte ich insbesondere Herrn Prof. Dr. M.Skibowski danken.

Darüberhinaus danke ich besonders Herrn Dr. V.Saile für die aktive Hilfe bei der Durchführung der Messungen und die kritische Diskussion der Meßergebnisse.

Der Werkstatt des Instituts für Experimentalphysik der Universität Kiel danke ich für den Bau der Kristallspaltanlagen und Probenhalterungen sowie Herrn O.Beimgraben für seine intensive Hilfe bei Elektronikproblemen.

Allen weiteren Mitgliedern der Gruppe F41, die mit mir die Meßergebnisse diskutiert haben, möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Ferner danke ich Frau U.Steusloff, Frau H.Lehmann und ganz besonders meiner Gattin Frau C.Sittig-Sprüssel für ihre intensive Hilfe bei den Schreibarbeiten.



