

Interner Bericht

DESY F41-71/2

Mai 1971

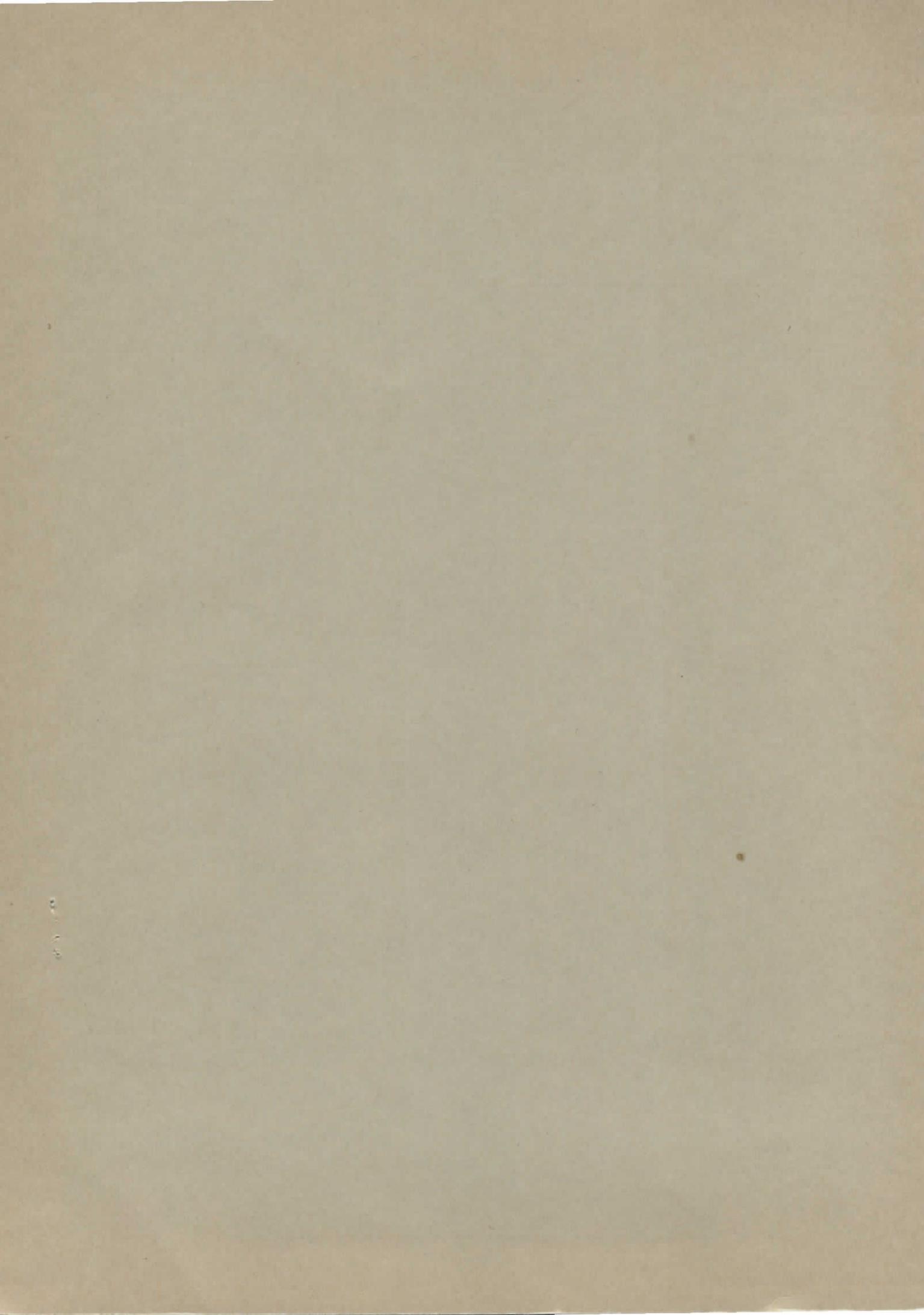
BESY-Bibliothek

20. AUG. 1971

Photoemission der Kaliumhalogenide
im Vakuumultraviolett

von

Diether Blechschmidt



PHOTOEMISSION DER KALIUMHALOGENIDE
IM VAKUUMULTRAVIOLETT

von

Diether Blechschmidt

Die vorliegende Arbeit entstand als Dissertation im Rahmen von
Forschungsarbeiten der Gruppe F41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Meßanordnung und Versuchsdurchführung	9
2.1 Lichtquelle und Monochromator	9
2.2 Probenkammer und Präparation der Proben	9
2.3 Messung der Spektralverteilung der Ausbeute	11
2.3.1 Elektronik	11
2.3.2 Die Messung der Ausbeute	11
2.4 Messung der Energieverteilung	13
2.4.1 Spektrale Verteilung des Photostroms bei festem Retardierungspotential	13
2.4.2 Messung der Energieverteilung bei fester Photonenenergie als Parameter	14
2.4.3 Modulationstechnik	15
2.5 Belüftungseinflüsse	18
2.6 Schichtdickenbestimmung	18
3. Meßergebnisse und Diskussion	20
3.1 Spektralverteilung der Ausbeute	20
3.1.1 Das "random-walk"-Modell	20
3.1.2 Grobstruktur	22
3.1.3 Feinstruktur	24
3.1.4 Statistische Berechnung der Ausbeute	25
3.2 Energieniveaus	28
3.2.1 Abstand zwischen Valenzband und $K^+ 3p$ -Niveau E_{VC}	30
3.2.2 Exzitonenbindungsenergien und Elektronenaffinität	31
3.2.3 Lage des Fermi-niveaus	32
3.3 Inelastische Elektron-Elektron-Streuung	33
3.3.1 Streuung im Valenzband	33
3.3.2 Streuung im Rumpfniveau $K^+ 3p$	36
3.3.3 Mehrfachstreuung	36
3.4 Rumpfanregungen	37
3.4.1 Rumpfexzitonen	38
3.4.1.1 Rekombination	40
3.4.1.2 Auger-Prozeß	41
3.4.2 Höhere Rumpfanregungen	42

	<u>Seite</u>
3.5 Strukturen im Energieverteilungsspektrum	44
3.6 Einfluß von Raumladungen	47
3.6.1 Experimentelle Werte für die Raumladung	47
3.6.1.1 Ausbeute	48
3.6.1.2 Energieverteilung	48
3.6.2 Berechnung der Raumladung	49
3.6.3 Leitungsmechanismus	51
3.6.4 Einfluß auf die Meßergebnisse	53
4. Literaturverzeichnis	56
5. Anhang	59
6. Zusammenfassung	72

1. Einleitung

Zum Verständnis zahlreicher physikalischer Eigenschaften von Festkörpern ist die Kenntnis ihrer elektronischen Struktur nötig. Unter allen näher untersuchten Verbindungen sind die Alkalihalogenide von besonderer Bedeutung, denn sie stellen neben den festen Edelgasen die typischsten Vertreter der Isolatoren dar. Ihre Valenzelektronen sind so fest an den Rumpf gebunden, daß das Leitungsband vom Valenzband durch eine breite Energielücke getrennt ist. Die Breite dieser Energielücke liegt für alle Alkalihalogenide im Energiebereich von 5,7 eV (NaJ) bis 11,8 eV (LiF). Deshalb beginnen die Alkalihalogenide erst im fernen Ultraviolett zu absorbieren.

In den optischen Spektren der Alkalihalogenide findet man bereits vor dem Einsatz der Interbandübergänge scharfe Linien exzitonerischer Anregungen.¹ Bei diesen Übergängen bleibt das Elektron nach seiner Anregung infolge der aus der starken Bindung der Valenzelektronen resultierenden geringen Abschirmung durch Coulombkräfte an sein Loch gebunden. Mit ausreichend hoher Photonenenergie lassen sich Elektronen aus dem ersten, unter dem Valenzband liegenden Rumpfzustand anregen. Er befindet sich für die verschiedenen Alkalihalogenide bei etwa 61 eV ($\text{Li}^+ 1s$),² 33 eV ($\text{Na}^+ 2p$),^{3,4} 20 eV ($\text{K}^+ 3p$),^{5,6} 16 eV ($\text{Rb}^+ 4p$),^{5,7} und 13 eV ($\text{Cs}^+ 5p$)^{5,8} unter dem Boden des Leitungsbandes. Dieser Energieabstand ist - ganz im Gegensatz zur Breite der Energielücke - weitgehend unabhängig von der Art des Halogenpartners.

Die Photoemission stellt neben der optischen Spektroskopie eines der wichtigsten Hilfsmittel dar, um Informationen über die elektronischen Eigenschaften der Festkörper zu gewinnen. Im Gegensatz zu optischen Spektren liefern photoelektrische Untersuchungen nicht nur die Übergangsenergie zwischen den betreffenden Anfangs- und Endzuständen, sondern über die Bestimmung der Energie

der Endzustände auch die absolute Lage der bei diesen Übergängen beteiligten Energieniveaus; dazu muß die Energieverteilung der Photoelektronen gemessen werden.

Die Messungen der Photoemission von Alkalihalogeniden waren bisher - bis auf eine einzige Ausnahme⁴ - auf den Energiebereich für Valenzbandanregungen beschränkt.⁹ Die Erweiterung auf das Gebiet der Rumpfanregungen stellt einen wichtigen Schritt dar, der es gestattet, nicht nur den Charakter der Rumpfanregungen näher zu verstehen, sondern auch deren besondere Unterschiede zu Valenzbandanregungen kennenzulernen. Es ist daher das Ziel der vorliegenden Arbeit, parallel zu optischen Messungen die photoelektrischen Untersuchungen auf den Energiebereich auszudehnen, in welchem neben den Valenzbandanregungen auch noch Anregungen von dem ersten Rumpfniveau beobachtet werden können.

Die photoelektrischen Eigenschaften der zu untersuchenden Proben sind sehr stark vom Reinheitsgrad der Oberfläche abhängig. Die Messungen sollten daher möglichst unter Ultrahochvakuumbedingungen durchgeführt werden. Um den hohen Druck in konventionellen Gasentladungslichtquellen ($p \approx 0,1$ Torr) von der Probenkammer ($p \approx 10^{-9}$ Torr) fernzuhalten, wird ein Fenster benötigt. Da es jedoch im Photonenenergiebereich oberhalb des Einsatzes der Fundamentalabsorption von LiF bei 11,8 eV keine transparenten Materialien mehr gibt, sind konventionelle Lichtquellen für unsere Messungen ungeeignet, sie scheiden nicht zuletzt auch wegen ihrer geringen Intensität und ihres unzureichenden Kontinuums aus. Wir haben die Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY in Hamburg als Lichtquelle gewählt. Ihre hervorragendsten Eigenschaften sind ein intensives Kontinuum und ein niedriger Druck in der Lichtquelle im 10^{-6} Torr-Bereich.

Das Intensitätsmaximum des uns zur Verfügung stehenden Monochromators¹⁰ befindet sich bei etwa 21 eV. Der Einsatz der Rumpfanregungen bei den Rubidium- und Cäsiumhalogeniden liegt zwar bei geringeren Anregungsenergien, jedoch bieten die Kaliumhalogenide diesen Verbindungen gegenüber den Vorteil einer kleinen Spin-Bahn-Aufspaltung des Rumpfniveaus (ca. 0,3 eV¹¹) und damit eine geringe Multiplizität von Strukturen in den Spektren, was erste Untersuchungen bedeutend erleichtert. Der systematische Vergleich der Spektren innerhalb der Reihe der Kaliumhalogenide bietet die Möglichkeit, Rumpfanregungen leichter von Valenzbandanregungen zu unterscheiden: durch den Austausch des Halogenions verschieben sich nur diejenigen Strukturen in ihrer energetischen Lage, die Übergängen vom Valenzband zugeordnet werden können. Rumpfanregungen in untere Leitungsbandzustände bleiben wegen der (bezüglich des Leitungsbandbodens) weitgehend festen Lage des K^+3p -Niveaus unverschoben.

Die Photoemission können wir uns der Einfachheit halber aus drei Schritten aufgebaut denken:

- a) durch die Absorption des Lichtes werden zunächst Elektronen in Zustände höherer Energie angeregt,
- b) sie bewegen sich dann an die Oberfläche und werden auf diesem Wege gestreut;
- c) sobald die Elektronen die Oberfläche erreicht haben, können sie ins Vakuum austreten, sofern ihre verbleibende Energie in bezug auf den Leitungsbandboden größer ist als die Elektronenaffinität.

Wir können daher Messungen der spektralen Verteilung der Ausbeute und der Energieverteilung der emittierten Elektronen dazu benutzen, sowohl die optischen Anregungsprozesse, als auch die verschiedenen Streumechanismen zu untersuchen.

Für die Kaliumhalogenide wurden die optischen Anregungen im Energiebereich oberhalb von 11,8 eV erst in den letzten Jahren durch Reflexions-^{6, 12-19} und Absorptionsmessungen^{5, 9, 20, 21} sowie durch die Bestimmung der Energieverluste bei Durchstrahlung mit Elektronen mittlerer Energie^{22, 23} untersucht. Dabei wurden die in den optischen Spektren gefundenen charakteristischen Strukturen mit Hilfe von Bandberechnungen als exzitonische Anregungen und Interbandübergänge interpretiert. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis einer Bandberechnung von Onodera et al.²⁴ für KJ. Danach liegt der oberste Punkt des Valenzbandes und der Boden des Leitungsbandes im Punkte Γ (dem Zentrum der Brillouin-Zone $\vec{k} = (0,0,0)$). In Richtung auf den Punkt X ($\vec{k} = \frac{\pi}{a}(1,0,0)$) und L ($\vec{k} = \frac{\pi}{2a}(1,1,1)$) hin spaltet das Valenzband unter dem Einfluß des Kristallfeldes auf. Der Einfluß des Kristallfeldes auf den tiefer liegenden Rump fzustand K^+3p ist wegen der starken Bindung der Rumpfelektronen vernachlässigbar klein. Exzitonische Niveaus sind in dieser Darstellung nicht enthalten, da sie kein Ergebnis von Bandstrukturberechnungen sind. Die energetische Lage der Exzitonen befindet sich etwa 0,5 eV unter den Leitungsbandminima, wie z.B. an den Punkten X und Γ ; dieser Wert entspricht näherungsweise der Exzitonen-Bindungsenergie. Das Valenzband ist, wie bei allen Alkalihalogeniden, von den p-Elektronen der äußersten Schale des Halogenions besetzt, dagegen hat der Boden des Leitungsbandes vorwiegend den s-symmetrischen Charakter der ersten unbesetzten Schale des Kaliumions.

Durch Anwendung der Vielwinkelmethode⁶ bei Reflexionsmessungen oder auch mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehungen können die optischen Konstanten n (Brechungsindex) und k (Absorptionsindex) bestimmt werden. Von besonderem Interesse ist der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_2(\omega)$ und der optische Absorptionskoeffizient $\alpha(\omega)$:

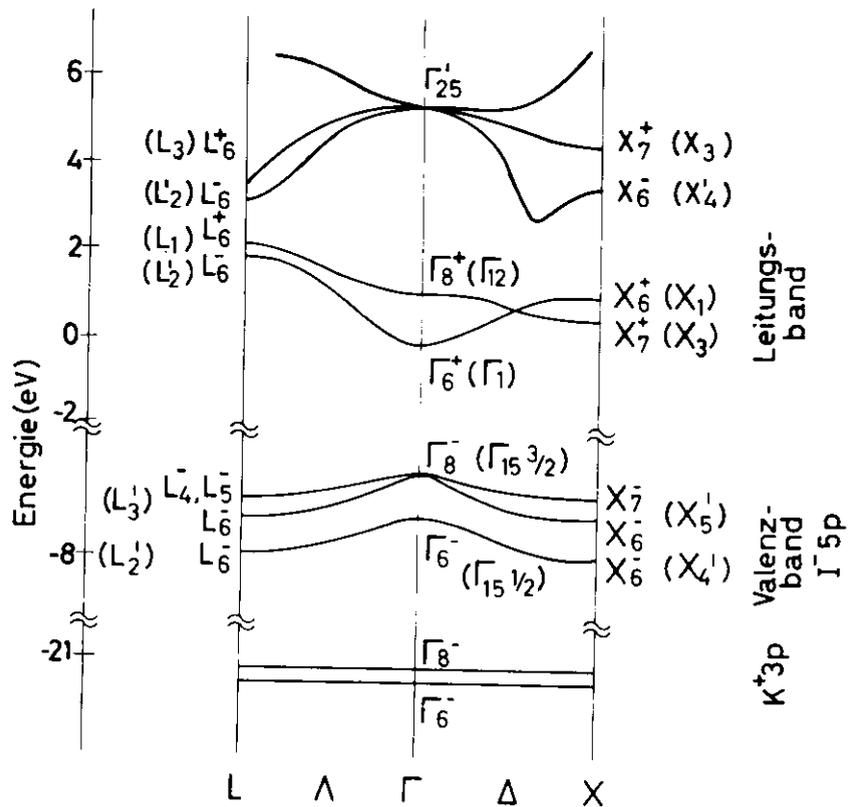


Abb. 1

Bandstrukturschema von KJ nach Onodera et al.²⁴ Es werden hier der untere Teil des Leitungsbandes, das Valenzband und das K⁺3p-Niveau gezeigt.

$$\varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega); \quad \alpha(\omega) = 4\pi k(\omega)/\lambda$$

($\lambda \equiv$ Vakuumwellenlänge des Lichtes).

$\varepsilon_2(\omega)$ ist eng verknüpft mit der pro Volumeneinheit am Ort z (gemessen von der vakuumseitigen Oberfläche) absorbierten Energie $A(\omega, z)$:

$$A(\omega, z) = \frac{\omega \varepsilon_2(\omega)}{4\pi} |\vec{E}(z, \omega)|^2$$

($\vec{E}(z, \omega) \equiv$ Amplitude der einlaufenden Welle) und ist damit proportional zur Zahl N der pro Volumen- und Zeiteinheit angeregten Photoelektronen:

$$N(\omega, z) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{8\pi\hbar} |\vec{E}_0|^2 \quad |\vec{E}_0|^2 \equiv \text{zeitlicher Mittelwert von } |\vec{E}(z, \omega)|^2$$

Infolgedessen können wir erwarten, daß $\varepsilon_2(\omega)$, soweit es durch Übergänge auf Endzustände oberhalb des Vakuumniveaus (vergl. Abb. 16) bestimmt wird, auch im Spektralverlauf der photoelektrischen Ausbeute wiedergegeben wird. Bei ausreichend dicken Schichten können Interferenzeffekte der einlaufenden Welle mit der von der Probenrückseite reflektierten Welle vernachlässigt werden.²⁵ Dann gilt:

$$|\vec{E}(z, \omega)|^2 = |E(0)|^2 \cdot \exp(-\alpha(\omega)z) \quad \text{für } d \gg 1/\alpha$$

($d \equiv$ Schichtdicke). Damit können wir bei bekanntem $\alpha(\omega)$ die Verteilung der angeregten Elektronen mit dem Ort in der Schicht angeben:

$$N(z) = N_0 \exp(-\alpha z) \quad (\omega \text{ fest})$$

Für die Energieverteilung der Photoelektronen bei fehlender inelastischer Streuung gilt die Beziehung^{26, 27}:

$$\begin{aligned} N(E) &\propto \sum_{V,L} \int_{BZ} d^3\vec{k} |M_{VL}|^2 \cdot \delta(E_L - E_V - \hbar\omega) \cdot \delta(E_L - E) \cdot P(E, \vec{k}) = \\ &= \sum_{V,L} \int_S d\vec{k} \frac{|M_{VL}|^2 \cdot P(E, \vec{k})}{|\nabla_{\vec{k}}(E_L - E_V) \times \nabla_{\vec{k}} E_L|} \end{aligned} \quad (1.1)$$

Hierbei bedeutet M_{VL} das Matrixelement der Übergangswahrscheinlichkeit, E_V die Energie der Valenzband- und E_L der Leitungsbandzustände, E die Energie der angeregten Elektronen, gemessen vom Boden des Leitungsbandes und $P(E, \vec{k})$ deren Austrittswahrscheinlichkeit. Die Summation erstreckt sich über alle Valenzband- und Leitungsbander, die Integration erfolgt über die gesamte Brillouinzone bzw. entlang der Schnittlinie S der beiden Energieflächen $E_L - E = 0$ und $E_L(\vec{k}) - E_V(\vec{k}) - \hbar\omega = 0$. Diese Beziehung wurde unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die optische Absorption ausschließlich durch direkte Übergänge ($\vec{k}_V = \vec{k}_L$) beschrieben werden kann. Die komplizierte Beziehung (1.1) kann aber unter gewissen Voraussetzungen durch das Produkt der Zustandsdichten im Valenzband ρ_V und im Leitungsband ρ_L angenähert werden:

$$N(E) \approx C \cdot P(E) \cdot \rho_V(E - \hbar\omega) \cdot \rho_L(E) \quad (1.2)$$

Diese Voraussetzungen sind:

- a) flache Bänder oder Bänder mit hohem Entartungsgrad oder
- b) starke inelastische Streuung (z.B. mit Phononen oder Elektronen) oder
- c) begrenztes Energieauflösungsvermögen der experimentellen Anordnung.

Da in vielen Fällen die gemessenen Energieverteilungskurven $N(E)$ durch Gl. (1.2) angenähert werden konnten, folgerte Spicer²⁸ daraus die Existenz sogenannter nichtdirekter Übergänge. Bei diesen Übergängen gilt der Impulserhaltungssatz für Elektronen nicht mehr: ($\vec{k}_V \neq \vec{k}_L$), im Gegensatz zu indirekten Übergängen, die unter der Beteiligung von Phononen ablaufen.

Wir können Gl. (1.2) dazu benutzen, um die Zustandsdichte im Valenzband abzuschätzen, denn die Voraussetzungen (a-c) sind alle mehr oder weniger erfüllt. Ist die Zustandsdichte im Leitungsband annähernd konstant, (was zweifellos eine sehr grobe Näherung darstellt) können wir die Strukturen in der gemessenen

Energieverteilungsfunktion $N(E)$ als Abbild der Zustandsdichte der Ausgangsniveaus interpretieren. Wir werden dieses Verfahren in der vorliegenden Arbeit nur selten und mit der gebotenen Vorsicht anwenden.

Photoelektrische Untersuchungen sind an Kaliumhalogeniden (ebenso wie an allen Alkalihalogeniden) mit sehr viel geringerer Genauigkeit ausgeführt worden, als optische Messungen. Im Anregungsbereich unterhalb 11,8 eV ist die Energieverteilung^{29,30} bei einigen wenigen festen Anregungsenergien und die Ausbeute^{9,29,31} gemessen worden. Im Anschluß an diesen Energiebereich liegen uns bis zu einer Anregungsenergie von 21 eV nur unbefriedigende Messungen vor^{+)9,31}. In einer weiteren Arbeit wurde der Photostrom als Funktion der Kollektorspannung an KCl-Aufdampfschichten bei acht verschiedenen Photonenenergien im Bereich von 10 - 50 eV gemessen.³²

Eines der Ziele der vorliegenden Untersuchungen ist es, den Zusammenhang der aus optischen Messungen erstmals bestimmten Größen ϵ_2 und α mit der gemessenen photoelektrischen Ausbeute zu untersuchen. Mit Hilfe von Energieverteilungsmessungen werden Streuprozesse näher behandelt, deren Verständnis eine der wichtigsten Voraussetzungen für die richtige Interpretation der Photoemission ist, da sich dabei die Energie der Elektronen auf dem Wege vom Anregungsort zur Oberfläche erheblich ändern kann. Eine weitere Problemstellung dieser Arbeit liegt in der Untersuchung der Zerfallsmechanismen exzitonischer Anregungen und die genaue Bestimmung der für quantitative Überlegungen notwendige absolute Lage von Energieniveaus. Schließlich werden die Anregungen vom K^+3p -

^{+) W}ährend der Niederschrift dieser Arbeit ist eine weitere Messung der photoelektrischen Ausbeute der Kaliumhalogenide mit Hilfe der Synchrotronstrahlung veröffentlicht worden.³³ Die Ergebnisse befinden sich in ausgezeichnete Übereinstimmung mit denjenigen der vorliegenden Arbeit und bestätigen somit nachträglich die hierin gegebene Interpretation.

Niveau in höhere Leitungsbandzustände untersucht. Der Einfluß von Raumladungspotentialen, die bei der Photoemission von Isolatoren die Interpretation der Meßergebnisse erschweren kann, ist bisher nie näher behandelt worden. Wir haben daher eine einfache Vorstellung entwickelt, nach welcher man diese Raumladungspotentiale quantitativ berechnen und damit die Meßergebnisse korrigieren kann.

2. MESSANORDNUNG UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

2.1 Lichtquelle und Monochromator

Als Lichtquelle diente uns das kontinuierliche Spektrum der Synchrotronstrahlung am Deutschen Elektronen-Synchrotron in Hamburg.^{34,35} Einen Überblick über die Anordnung von Lichtquelle, Monochromator und Probenkammer vermittelt Abb. 2. Das Licht verläßt das Synchrotron tangential zur Sollbahn der Elektronen und gelangt durch ein 40 m langes Rohr in nahezu senkrechtem Einfall auf das Gitter (Gold-Replica, 600 \AA - Blaze, 1200 Strich/mm, $R = 2217,6 \text{ mm}$ / $F = 30 \times 52 \text{ mm}$) eines modifizierten Wadsworth-Monochromators.¹⁰ Das gebeugte Licht wurde auf einen Austrittsspalt von 0,5 mm Spaltöffnung fokussiert und ergibt in dieser Anordnung eine Auflösung von 2 \AA (etwa 0,05 eV bei 20 eV). Bei optimalen Betriebsbedingungen des Beschleunigers (mittlere Endenergie der Elektronen 7 GeV, Strahlstrom 10 mA) konnte ein Photonenfluß von bis zu 10^8 Photonen/sec·cm² auf der Probe erzielt werden. Der Austrittsspalt diente zugleich als Druckstufe zwischen Monochromator und Probenkammer, denn das Vakuum im Monochromator war, da das Gitter nicht ausgeheizt werden konnte, mit 10^{-6} Torr für die vorliegenden Messungen unzureichend. Zur Unterdrückung von Streulicht konnte ein Tellur-Filter sowie von Licht zweiter Ordnung ein LiF-Filter in den Strahlengang zwischen Austrittsspalt und Probenkammer gebracht werden.

2.2 Probenkammer und Präparation der Proben

Die Messung der photoelektrischen Eigenschaften der Proben sowie deren Präparation erfolgte in einem ausheizbaren Ultrahochvakuumssystem (Typ Varian VT 102). Durch die Verwendung von Teflon als Isolationsmaterial innerhalb der Probenkammer war die Ausheiztemperatur auf 150° begrenzt. Mit Hilfe mehrerer starker Pumpen (Rotations- und Turbomolekularpumpe sowie zwei durch

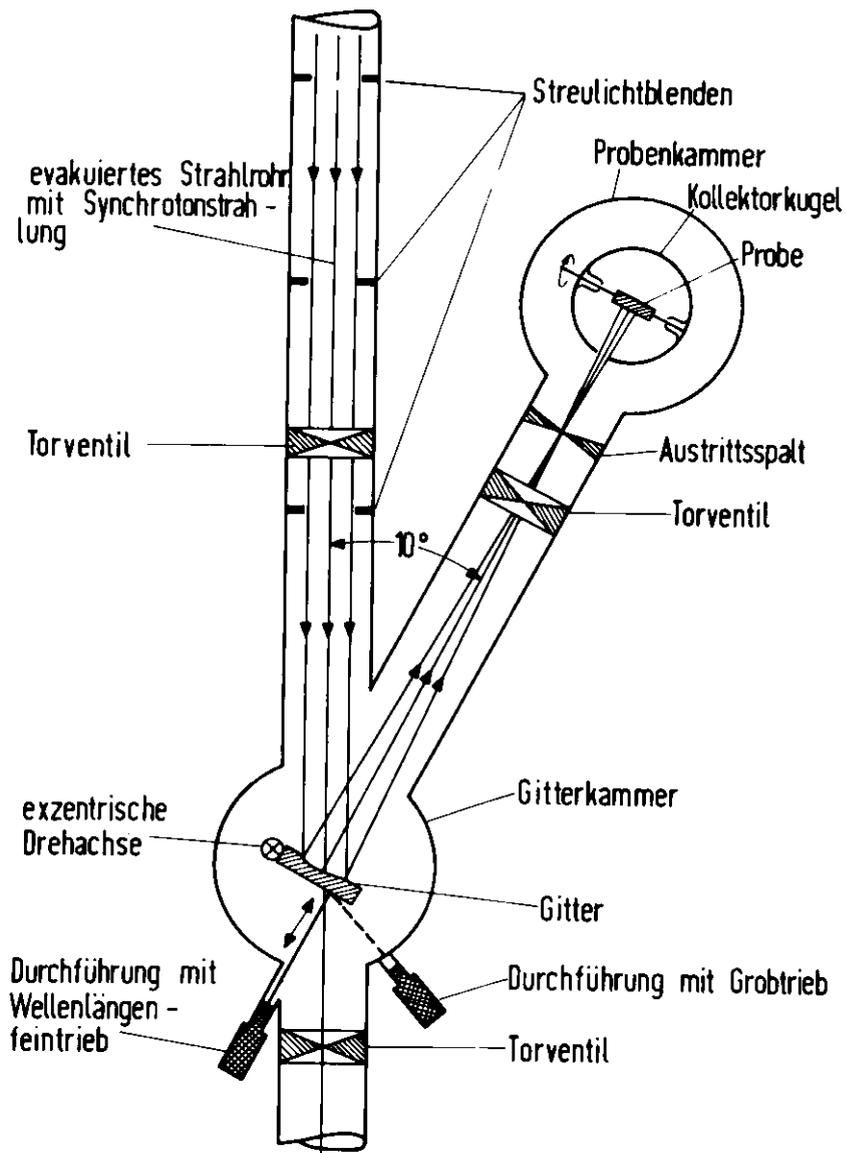


Abb. 2

Lichtquelle, Monochromator und Probenkammer, Schnitt durch die (horizontale) Synchrotronebene.

eine Titansublimationspumpe unterstützte Ionengetterpumpen) konnten die Messungen bei einem Druck im 10^{-9} Torr-Bereich ausgeführt werden.³⁶

Die Proben wurden in situ durch Aufdampfen aus Wolframschiffchen hergestellt. Als Probenträger haben wir mit Aluminium bedampfte Platten aus optisch ebenem Glas (20 x 15 x 5 mm) verwendet. Das Aufdampfmaterial der Firma Merck, Darmstadt, hatte die Reinheit "pro analysi". Die Träger waren im Zentrum einer innen vergoldeten und aus rostfreiem Stahl gefertigten Hohlkugel montiert (siehe Abb. 3), die als Kollektor für die Photoelektronen diente. Während des Aufdampfprozesses stieg der Druck in der Probenkammer für kurze Zeit auf wenige 10^{-8} Torr an.

Meridiane Bohrungen in der Kollektorkugel waren so angelegt, daß sie beim Aufdampfen als Blenden verhinderten, daß die Kugelfläche mitbedampft wurde. Sie waren aber groß genug, daß das von der Probe reflektierte Licht ungehindert den Kollektorinnenraum wieder verlassen konnte. Eine Bedampfung der Kollektoroberfläche hätte zu lokalen Veränderungen der Kollektorausstrittsarbeit ϕ und damit zu einer verminderten Energieauflösung (siehe Gl. (3.3)) bei Gegenfeldmessungen geführt; andererseits wären die durch das von der Probe reflektierte und auf den Kollektor treffende Licht produzierten Photoelektronen zu einer erheblichen Fehlerquelle bei Gegenfeldmessung geworden. Der Meßfehler bei unserer Anordnung war geringer als 0,01 % des maximalen Photostroms. Alle optischen Justierungen erfolgten nach dem Autokollimationsprinzip unter Verwendung eines Lasers.

Weitere Bohrungen im Kollektor ermöglichen photoelektrische Messungen nicht nur bei 0° Einfallswinkel, sondern auch bei Mehrfachen von 15° und beliebigen Polarisationswinkeln. Sie dienen weiterhin dem Druckausgleich zwischen der

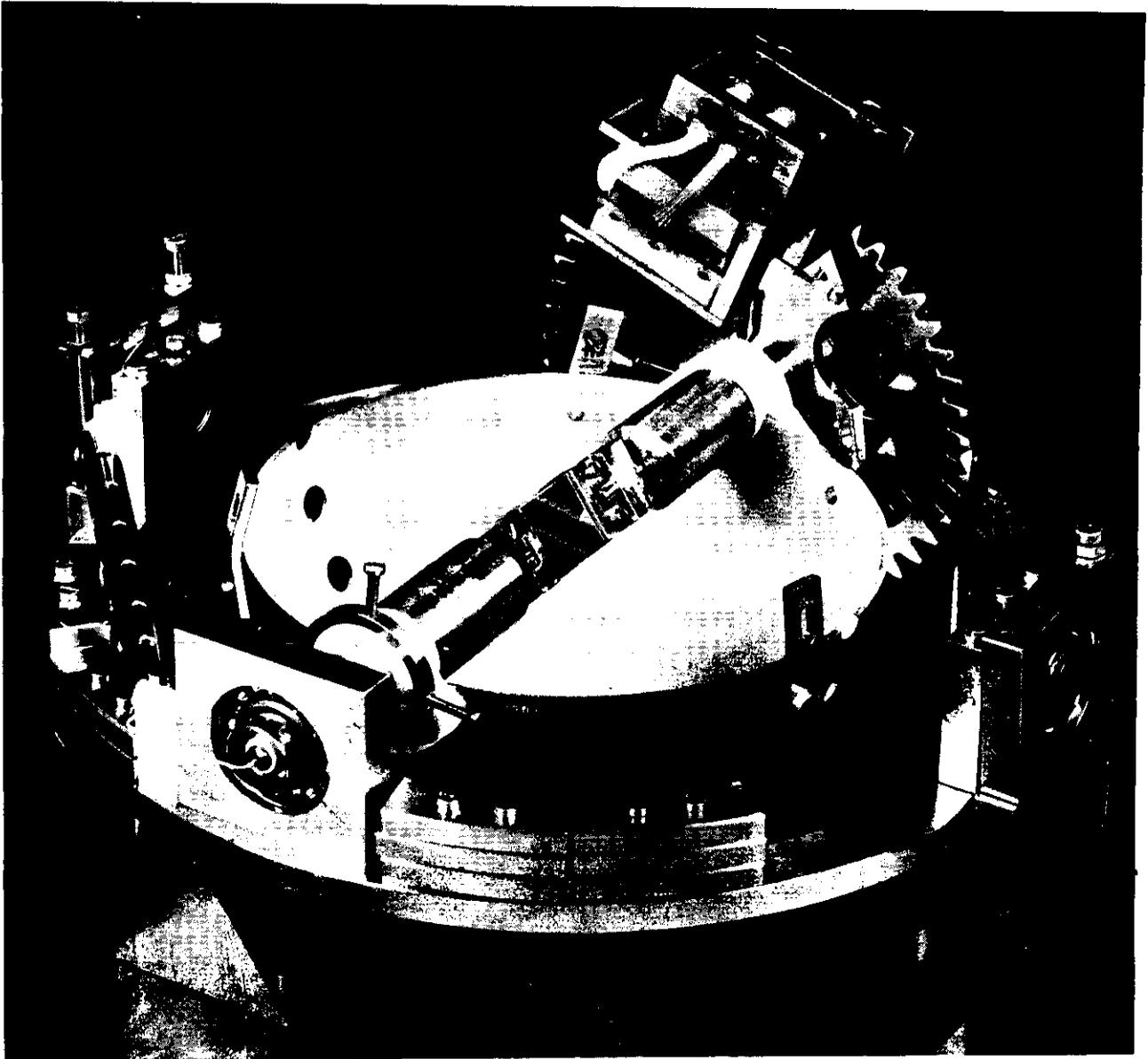


Abb. 3

Blick in den geöffneten Kollektorinnenraum. Die obere Kollektorkalotte ist abgenommen und gibt den Blick auf die Probe und deren Halterung frei. Das Licht fällt von rechts durch die Öffnung im Lagerbock auf die Probe. Der Einfallswinkel für das Licht in der gezeigten Einstellung beträgt 45 Grad. Die beiden Hülsen innerhalb der Kollektorkugel neben der Probe dienen zur Abschirmung anderer Potentiale als des Kollektorpotentials vom Innenraum. In der linken Bildhälfte ist ein Teil der Emitterleitung und über dem Zahnrad im Bild ganz oben eine Photodiode zu erkennen, mit welcher neben der Photoemission gleichzeitig die Reflexion der Probe gemessen werden kann.

Probenumgebung und Probenkammer. Die Messungen in der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich bei 0° Einfallswinkel ausgeführt.

2.3 Messung der Spektralverteilung der Ausbeute

2.3.1 Elektronik

Zur Verminderung der kapazitiven Last am Verstärkereingang (kleinere Zeitkonstante) sowie zur Abschirmung gegen die von den Getterpumpen erzeugten Ionen wurde bei den vorliegenden Messungen der Strom in die Probe bestimmt (Emitterstrom). Im Gegensatz zu Techniken, wie sie von anderen Autoren verwendet wurden (z.B. Ref. ³⁷) wurde der Kollektor niederohmig über eine stabilisierte Gleichspannungsquelle auf das gewünschte Potential gelegt, er diente dabei gleichzeitig als Abschirmung gegen Ionen und äußere elektrische Felder. (Siehe Abb. 4.)

Der Photostrom wurde durch Bestimmung des Spannungsabfalls über einen Ableitwiderstand R von 10^{10} Ohm mit einem Schwingkondensator-Elektrometer (Typ Cary, USA) gemessen. Dieser Wert entspricht der Forderung nach einer kleinen Zeitkonstanten des Elektrometers ($\Delta U_{CE} = R \cdot \Delta I \leq 0,05$ V, $I =$ Emitterstrom). Die gemessenen Photoströme lagen im Bereich von 10^{-11} A bis 10^{-15} A. Als Isolationsmaterial wurde ausschließlich Teflon verwendet, alle übrigen Teile im Ultrahochvakuum waren aus rostfreiem Stahl (V2A) gefertigt. Die Emitterleitung war auch innerhalb des Vakuums vollständig abgeschirmt und fest verlegt (zur Vermeidung von störenden Kapazitätsschwankungen).

2.3.2 Die Messung der Ausbeute

Zur Messung der Ausbeute wurde die Kollektorspannung gegenüber der Probe auf +25 V gelegt. Die Verwendung eines X-Y-Schreibers gestattete es, die Ausbeute kontinuierlich als Funktion der Wellenlänge des einfallenden Lichtes

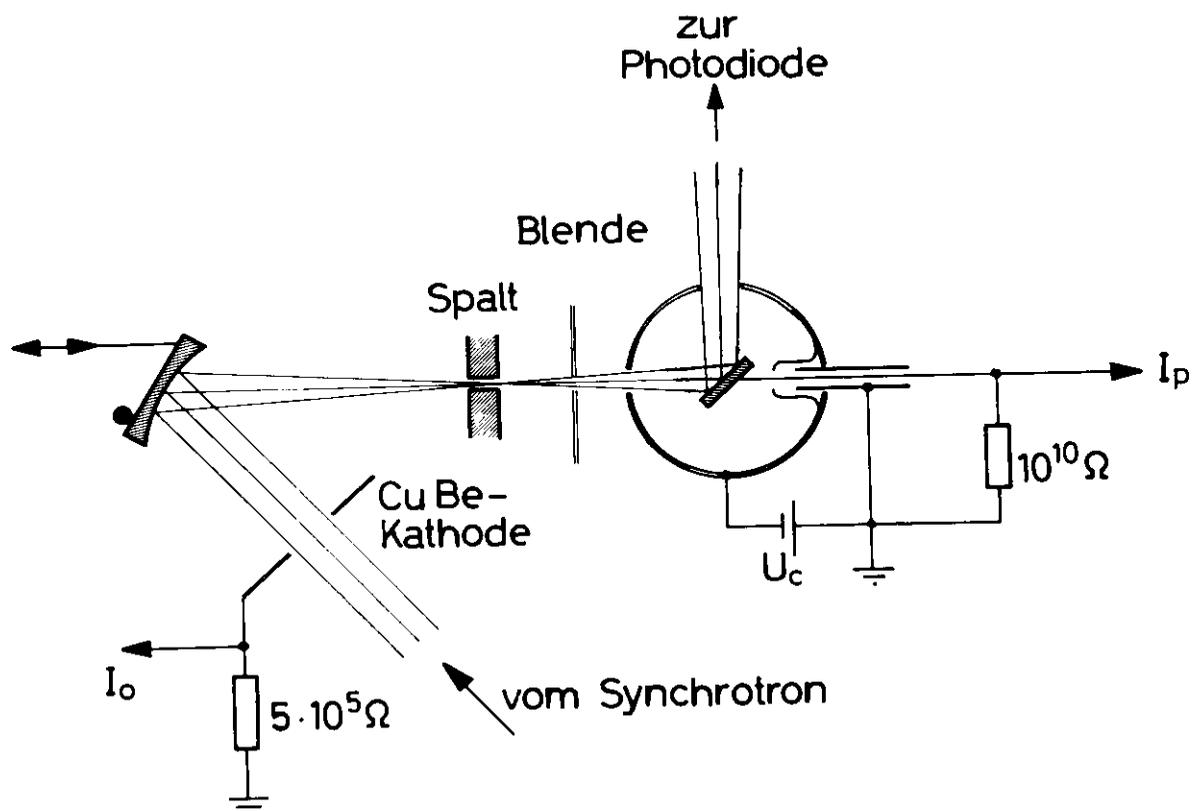


Abb. 4

Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung der Photoemission. Zur Kompensation der Intensitätsschwankungen der Synchrotronstrahlung wird die Photoemission I_0 einer in den Strahlengang zwischen Gitter und Synchrotron gebrachten (als Blende ausgebildeten) CuBe-Kathode gemessen. Das von der Probe kommende Signal I_p wird durch I_0 elektronisch dividiert und dann aufgezeichnet: $I = I_p/I_0$

zu messen.¹⁰ Während der Messung wurde die Intensität der Synchrotronstrahlung durch die Photoemission von einer Cu-Be-Blende als Kathode im Strahlengang zwischen Beschleuniger und Monochromator (Abb. 4) ermittelt. Zur Kompensation der Intensitätsschwankungen der Synchrotronstrahlung wurde das so erhaltene Signal nach Verstärkung als Vergleichsspannung für die schreiberinterne Y-Kompensationsbrücke benutzt. Abbildung 5 zeigt eine Originalausbeutekurve, die mit der beschriebenen Anordnung aufgenommen wurde.

Die relative spektrale Intensitätsverteilung (Photonen/sec) des auf die Probe auffallenden Lichts wurde durch einen mit Natriumsalicylat präparierten Photomultiplier bestimmt. Für diese Substanz kann im Bereich von 300 bis 2000 Å eine konstante Quantenausbeute angenommen werden.⁴¹ Die gemessenen Ausbeute-Spektren wurden mit der so gewonnenen Intensitätsverteilung reduziert.

Um aus der somit erhaltenen relativen Quantenausbeute pro einfallendes Photon die absolute Quantenausbeute pro absorbiertes Photon zu erhalten, ist es notwendig, die Zahl der einfallenden Photonen absolut zu bestimmen und die Reflektivität der Proben zu messen. Als geeignetes Standard wurde eine gealterte Al-Oberfläche empfohlen³⁹, die im Vakuumultraviolett eine maximale Quantenausbeute von 0,16 liefert.^{38, 39} Wir haben deshalb zu Beginn jeder Ausbeutemessung die Ausbeute der Probenunterlage, einer gealterten Aluminium-Aufdampf-Schicht bestimmt. Dieses Verfahren, durch Vergleich mit dem Al-Standard die absolute Quantenausbeute zu ermitteln, hat sich im Rahmen dieser Arbeit als sehr ungenau (Fehler: etwa 50 %) erwiesen. Auch die Verwendung von Au als Standard³⁹ (maximale Quantenausbeute 0,13) lieferte nicht ausreichend reproduzierbare Ergebnisse. Auf die Verwendung von Natriumsalicylat als Standard wurde verzichtet, da dessen absolute Quantenausbeute stark von den Herstellungsbedingungen abhängt.⁴¹

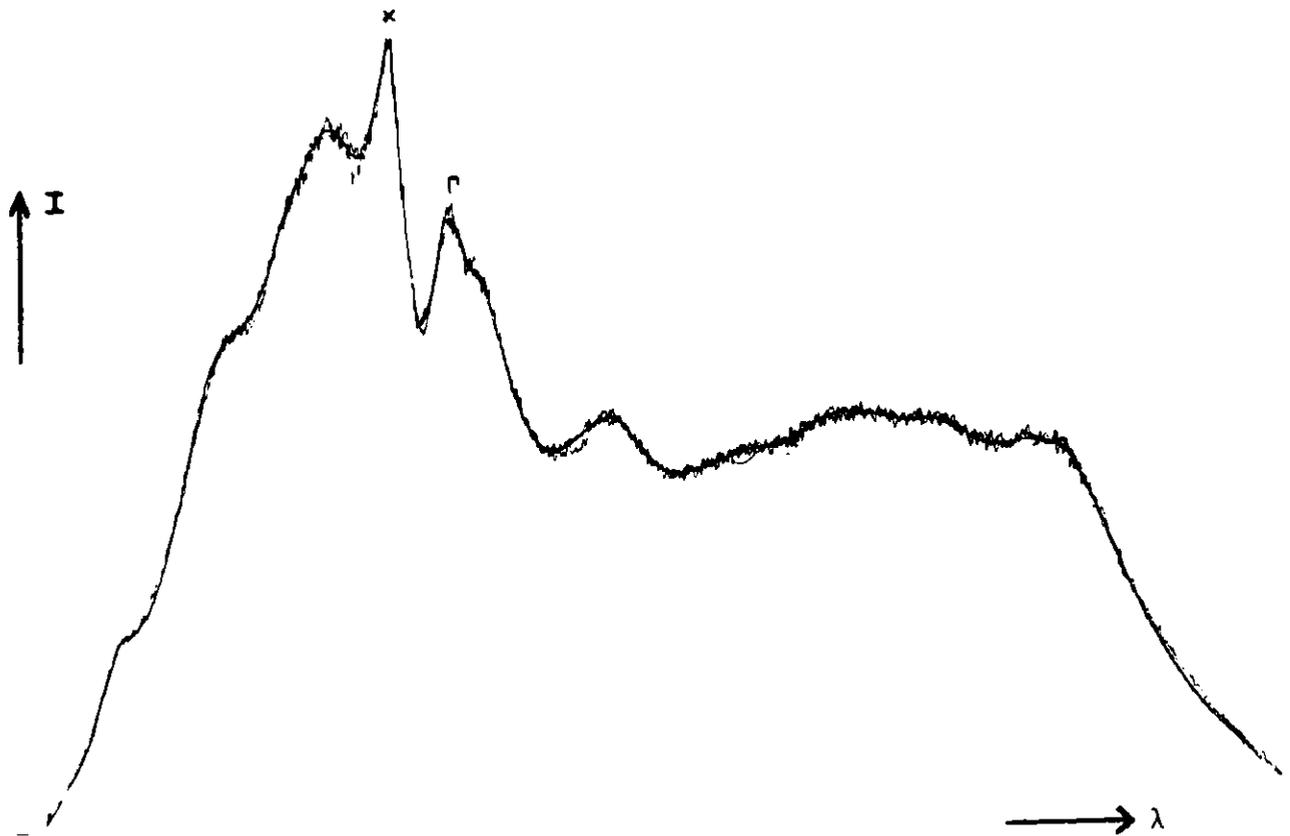


Abb. 5

Original einer Messung der Spektralverteilung des Photostroms von KCl. Die Meßkurve ist nicht auf die Intensitätsverteilung des auf die Probe fallenden Lichts reduziert. Die Abszisse gibt die Wellenlänge des einfallenden Lichts an.

Es wird auch keine Reduktion der Meßdaten auf die Zahl der absorbierten Quanten durchgeführt, denn die Reflektivität der Kaliumhalogenide ist im Bereich der Photonenenergien wenig oberhalb des Einsatzes der Emission bei kleiner Ausbeute geringer als ca. 25 %, im übrigen Spektralbereich kaum größer als 10 %^{6,18}, so daß eine Reduktion der Daten auf absorbierte Photonen lediglich eine geringfügige Verstärkung der gemessenen Strukturen zur Folge hätte.

2.4 Messung der Energieverteilung

Zur Bestimmung der Energie der Photoelektronen kann entweder die Spektralverteilung $I(\hbar\omega)$ des Photostroms bei fester Kollektorspannung U_R oder die Photostrom-Kollektorspannungscharakteristik $I(U_c)$ bei fester Photonenenergie $\hbar\omega$ gemessen werden. Je nach der Art der Problemstellung konnten wird die Vorteile beider Methoden nutzen: beispielsweise wurde zur Bestimmung der Maximalenergien von Elektronen, die für bestimmte Feinstrukturen im Ausbeutespektrum verantwortlich sind, die erste Methode, dagegen zur Untersuchung von Streuprozessen die zweite Methode angewandt.

2.4.1 Spektralverteilung des Photostroms bei festem Retardierungspotential

Bei dieser Methode bietet das Kontinuum der Synchrotronstrahlung besondere Vorteile: Die Messung erfolgt, wie es für die Ausbeute beschrieben wurde, jedoch bei festgehaltener negativer Kollektorspannung. Nun können nur diejenigen Photoelektronen die Probe erreichen, die genügend kinetische Energie besitzen, um gegen das Retardierungspotential anzulaufen.

Durch Vergleich solcher Spektren, die mit dem Retardierungspotential als Parameter aufgenommen wurden, können wir Aussagen darüber machen, im Bereich welcher Photonenenergien beispielsweise bevorzugt die Emission niederenerge-

tischer Elektronen auftritt. In dem betreffenden Gebiet des Spektrums tritt mit erhöhtem Retardierungspotential eine verstärkte Abnahme des Photostroms ein. Zudem lassen sich die Endzustände von optischen Übergängen, die als Feinstruktur im Spektrum zu erkennen sind, dadurch bestimmen, daß man dasjenige Retardierungspotential ermittelt, bei welchem die fragliche Struktur im Spektrum verschwindet (vergl. Abb. 26). Aus dem Retardierungspotential läßt sich dann die maximale kinetische Energie der Elektronen bestimmen, die für die betreffende Struktur im Ausbeutespektrum verantwortlich sind.

2.4.2 Messung der Energieverteilung bei fester Photonenenergie als

Parameter

Die konventionelle Methode, die Energieverteilung der Elektronen zu bestimmen, welche durch Photonen einer festen Energie ausgelöst werden, besteht darin, den Photostrom (bei der betreffenden Photonenenergie) als Funktion der Kollektorspannung zu messen. Zur Aufnahme solcher Stromspannungskurven wurde die Kollektorspannung mittels einer Rampe (motorgetriebenes Potentiometer) verändert, deren Ausgang gleichzeitig mit dem X-Eingang des X-Y-Schreibers verbunden war. Wegen des unvermeidlichen Verschiebungsstroms $I_V = C_{EK} \cdot \frac{dU}{dt}$ (C_{EK} = Kapazität zwischen Emitter und Kollektor), der sich dem Meßsignal überlagert, waren an die Konstanz der Rampenspannung U sowie an die Linearität deren zeitlicher Zunahme $\frac{dU}{dt}$ höchste Anforderungen gestellt, damit I_V kompensiert werden konnte. Durch die Verwendung eines 40-gängigen Präzisionspotentiometers unendlicher Auflösung (Firma Litton), welches von einem Motor sehr konstanter Drehzahl variiert wurde, gelang es, die zeitlichen Spannungsschwankungen unter dem Wert von 10^{-5} V/sec zu halten. Dies ergibt einen Meßfehler von weniger als 1 % bei Strömen von 10^{-14} A ($C_{EK} \approx 10$ pF). Abbildung 6 stellt eine mit dieser Technik aufgenommene Original-Meßkurve dar.

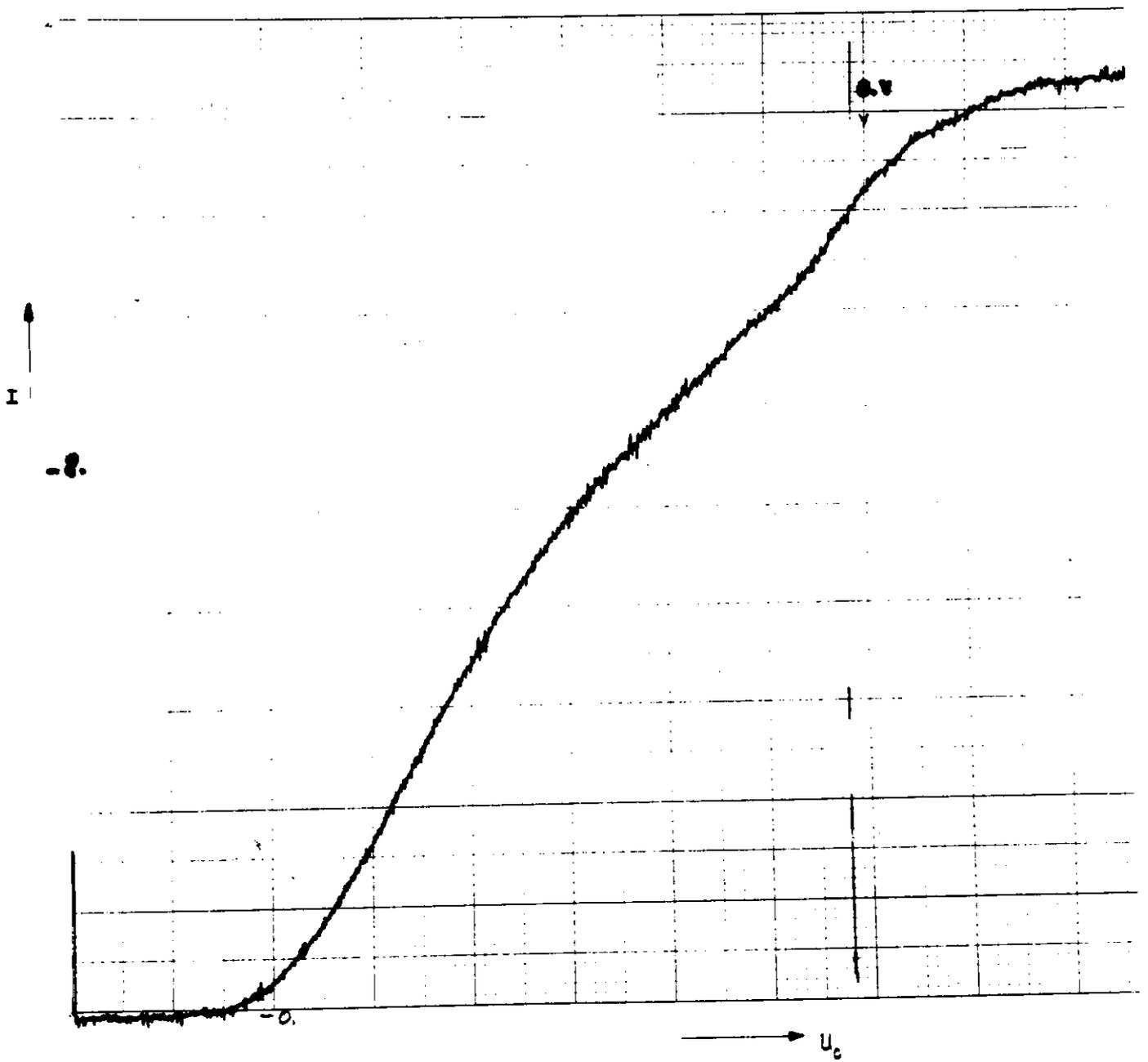


Abb. 6

Originalaufnahme einer Strom-Spannungskurve für KBr, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 15 eV.

Die Energieverteilung der Photoelektronen kann aus der Strom-Spannungskurve durch deren Differentiation ermittelt werden (vergl. Abb. 7). Die zu einer bestimmten Kollektorspannung U_c gehörende Ordinate $I(U_c)$ beziehungsweise $I(U_c + \Delta U_c)$ ist der Zahl der Elektronen proportional, die gegen U_c bzw. $U_c + \Delta U_c$ gerade noch anlaufen können. $I(U_c + \Delta U_c) - I(U_c)$ ist proportional zur Menge der Elektronen, deren kinetische Energie E im Intervall mit der Breite $\Delta E = -e \cdot \Delta U_c$ liegen. Der Differentialquotient $dI(U_c)/dU_c$ über U_c aufgetragen ist somit proportional zur Energieverteilung $N(E)$.

Damit die für die verschiedenen Photonenenergien erhaltenen Energieverteilungen miteinander verglichen werden können, werden sie in Ordinatenrichtung auf die entsprechende Ausbeute normiert. Die Ausbeute ist bekannt, somit kann man $N(E)$ erhalten, indem man die durch numerische Differentiation gewonnene Kurve integriert und das Integral auf die Ausbeute normiert:

$$Y(h\nu) = \int_0^{h\nu} N(E) dE = \text{const} \cdot I_s \quad N(E) \propto \frac{dI}{dU_c}$$

I_s = Sättigungsstrom für die Ausbeute

Die Differentiation, Normierung sowie die gesamte weitere in den folgenden Kapiteln diskutierte Auswertung wurde mit eigens dafür erstellten Programmen auf einer digitalen Rechenmaschine (IBM 360/75) durchgeführt.

2.4.3 Modulationstechnik

Durch periodische Modulation des Kollektorpotentials sind wir in der Lage, die Energieverteilung der Photoelektronen direkt zu messen. Diese Technik wurde schon früher in ähnlicher Form angewendet.³⁷ Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß auf ein graphisches Auswerteverfahren mit den damit

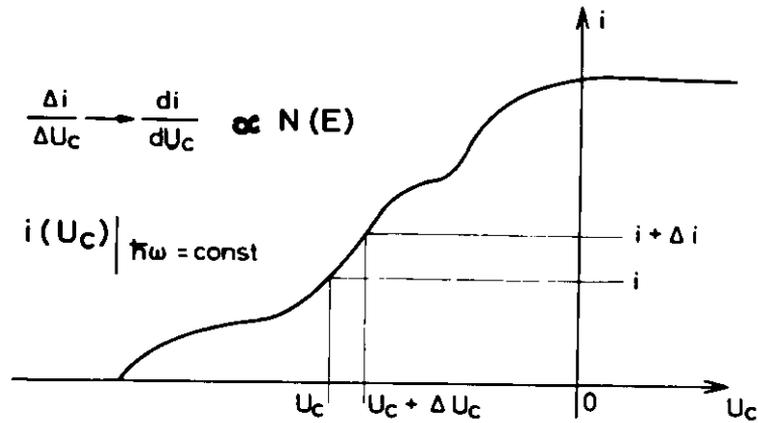


Abb. 7

Skizze zur Erläuterung des Zusammenhangs zwischen Energieverteilung und Stromspannungskurve.

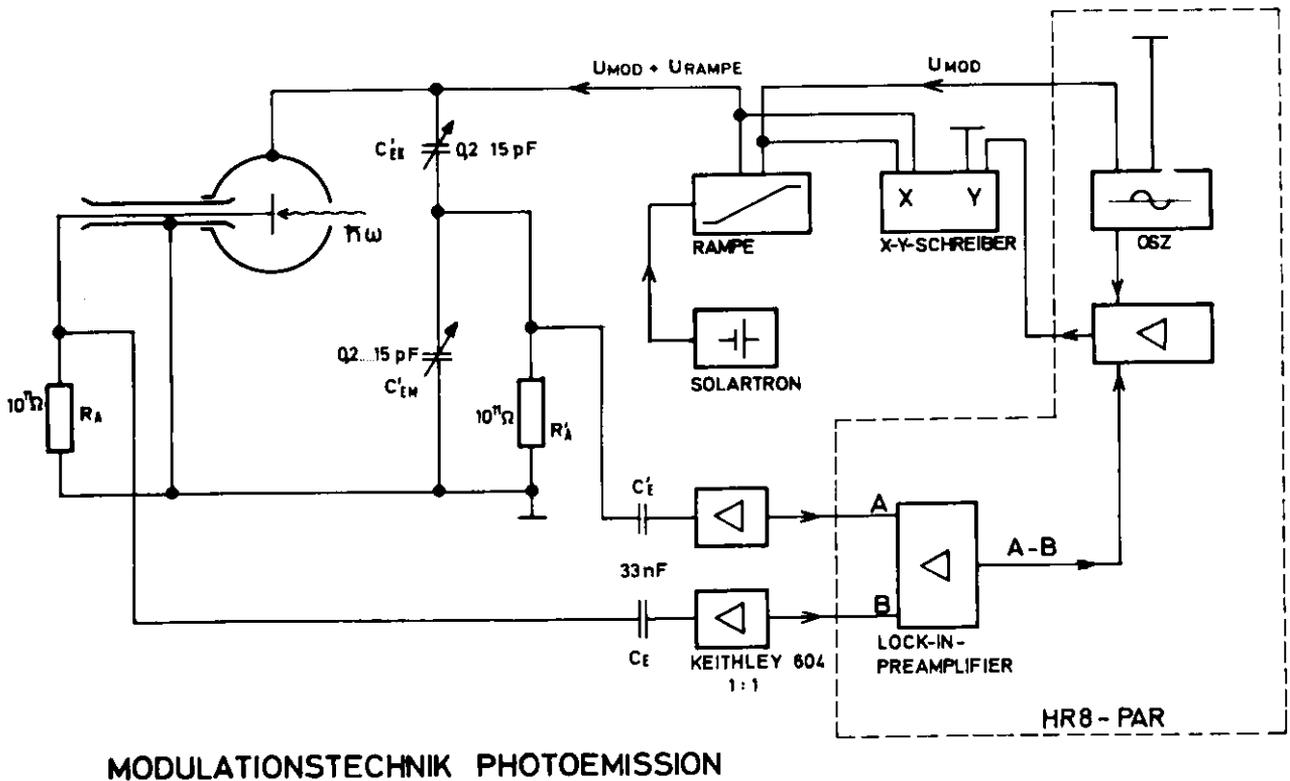


Abb. 8

Blockschaltbild zur Modulationstechnik. Erklärung siehe im Text.

verbundenen Ungenauigkeiten verzichtet werden kann. Dafür müssen wegen der hierbei notwendigen Empfindlichkeit (Ströme im 10^{-15} A - Bereich bei einer Energieauflösung von $\approx 0,2$ eV) erhebliche experimentelle Schwierigkeiten in Kauf genommen werden.

Bei dieser Methode wird der Kollektorspannung U_c eine Modulationsspannung $U_{Mod} = U_o \cos \omega t$ überlagert. Bei maximaler Gegenspannung $U_c + U_{Mod}$ kann die Zahl N der Elektronen zum Kollektor gelangen, bei minimalem Feld $U_c - U_{Mod}$ die Zahl $N + \Delta N$. Dies führt zu einem Emitterstrom $I(U_c) + I_o \cos(\omega t + \alpha)$. Da ΔN die Zahl der Elektronen ist, die im Energieintervall $(U_c - U_{Mod}; U_c + U_{Mod})$ liegen, ist I_o direkt zu $N(E)$ proportional mit der Energieauflösung $\Delta E = \sqrt{2} \cdot U_{Mod}$.

Durch die sich zeitlich ändernde Kollektorspannung entsteht ein Verschiebungsstrom, durch den von Emitter und Kollektor gebildeten Kondensator, der sich dem eigentlichen Meßsignal überlagert. Dieser ist bei einer typischen Arbeitsfrequenz von 3,7 Hz in der Größenordnung von 10^{-11} A, und kann das Meßsignal um Größenordnungen übertreffen. Zur Kompensation wurde die in Abb. 8 skizzierte Schaltung verwendet: Ein Kondensator C'_{EK} wird so abgestimmt, daß durch ihn genau derselbe Verschiebungsstrom fließt wie durch die Anordnung Probe - Kollektor. Das störende Signal wird nun nach dem Prinzip einer kapazitiven Brücke durch das mit C'_{EK} erzeugte kompensiert.

Besondere technische Schwierigkeiten entstanden bei der Konstruktion der Abstimmungsvorrichtung für den Kondensator C'_{EK} , der aus Gründen des Strahlungsschutzes durch Fernbedienung auf wenige 10^{-16} F abgestimmt werden muß und zugleich einen ohmschen Widerstand von mehr als 10^{15} Ohm besitzt. Ein zweiter Kondensator C'_{EM} hat die Aufgabe, die in der Brücke durch die Kapazität zwischen der Emitterzuleitung und der Masse auftretenden Phasenverschie-

bungen zwischen Stör- und Kompensationssignal zu eliminieren. Abbildung 10 zeigt das Innere der Kompensationsbrücke.

Einen Überblick über den schematischen Aufbau des Modulationsexperiments vermittelt Abb. 8: Die Oszillatoreinheit des phasenmodulierten Verstärkers HR8 (Princeton Applied Research) liefert die gewünschte Modulationsspannung, zu dieser wird die von der Rampe kommende Gleichspannung addiert. Die Emitter-Kollektor-Kapazität sowie die Emitter-Masse-Kapazität werden durch die Brückenschaltung mit den Kapazitäten C'_{EK} bzw. C'_{EM} kompensiert. Als Arbeitswiderstände dienen ein Paar Victoreen-Widerstände von 10^{11} Ohm. Der Gleichstromanteil $I(U_0)$ des Emitterstroms wird durch die Kondensatoren C_E und C'_E von den als Impedanzwandler dienenden Vorverstärkern (Keithley 604) ferngehalten. Stör- und Kompensationssignal A und B werden im Vorverstärker des HR8-Verstärkers subtrahiert, das weiter verstärkte Differenzsignal wird schließlich auf den Y-Eingang des Schreibers gegeben und als Funktion der Kollektor-Gleichspannung U_c (am X-Eingang) als Energieverteilung aufgezeichnet.

Das Synchrotron als Strahlungsquelle selbst ist bereits moduliert; es gibt alle 20 msec einen Lichtpuls von ca. 8 - 10 msec Dauer ab. Daher muß die Modulationsfrequenz ω weit unterhalb von 50 Hz liegen, um bei der zeitlichen Mittelwertbildung im phasenmodulierten Verstärker Schwebungen zu vermeiden. Eine zweite Forderung nach kleiner Modulationsfrequenz stellt die Bedingung $1/\omega C_{EM} \ll 10^{11} \Omega$. Da $C_{EM} \approx 5$ pF ist, muß $\omega \ll 2$ Hz sein. Bei einer Arbeitsfrequenz von $\nu = \omega/2\pi = 3,7$ Hz wurden jedoch noch ausreichende Ergebnisse erzielt.

Abbildung 9 zeigt die Energieverteilung von KJ bei einer Photonenenergie von 15 eV für zwei verschiedene Modulationsspannungen. Man erkennt die verschiedene Auflösung bei geänderter Modulationsspannung.

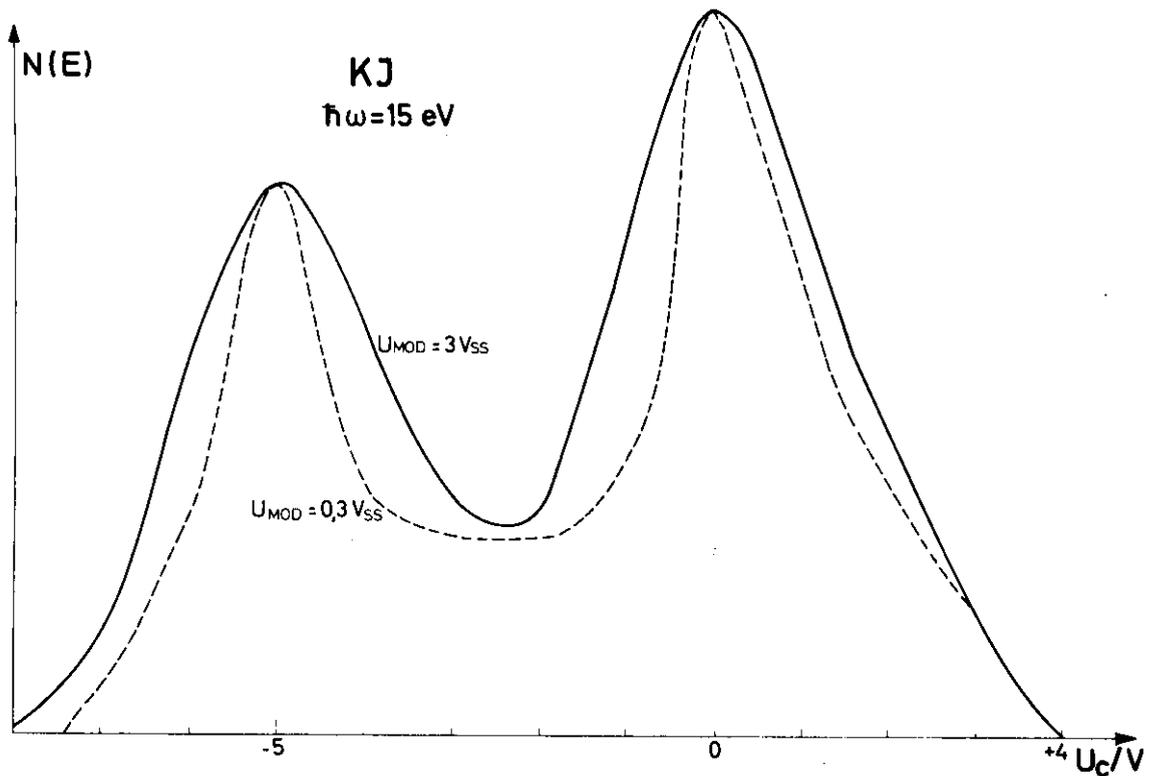


Abb. 9

Energieverteilungskurven von KJ, aufgenommen mit zwei verschiedenen Modulationsspannungen von $0,3 V_{\text{SS}}$ und $3,0 V_{\text{SS}}$. Man beachte die verbesserte Auflösung bei kleinerer Modulationsspannung.

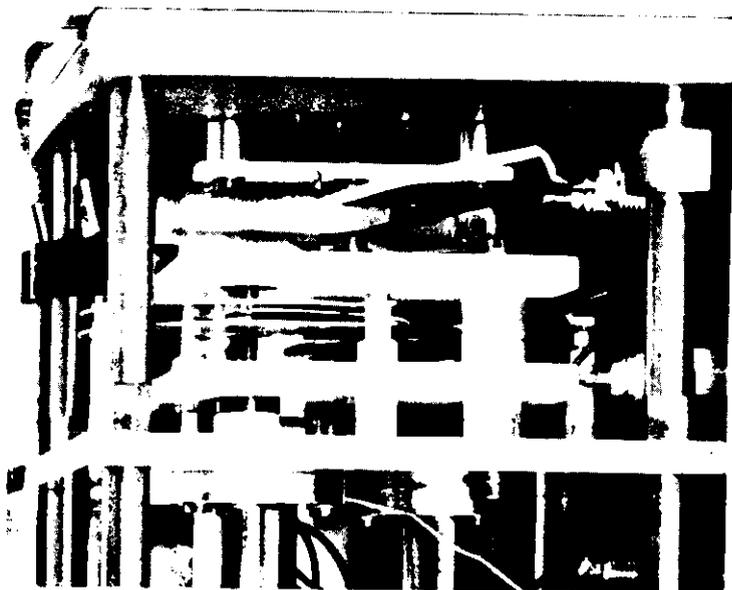


Abb. 10

Blick in den oberen Teil der geöffneten Kompensationsmeßbrücke:
Im Bild links unten erkennt man einen der beiden Kompensationskondensatoren, diese können durch Motoren mit extremer Untersetzung (1:64 000) eingestellt werden (im Bild nicht mehr sichtbar).

2.5 Belüftungseinflüsse

In Abb. 11 ist die Veränderung der Ausbeute einer etwa 2000 Å dicken KCl-Schicht, die im Vakuum von einigen 10^{-9} Torr aufgedampft wurde, dargestellt. Kurve 1 stellt die Ausbeute vor Belüftung, Kurve 2 die Ausbeute derselben Probe nach Belüftung mit trockenem Stickstoff dar. Kurve 3 zeigt das Ergebnis nach 5-minütiger Belüftung mit Luft von etwa 70 % Feuchtigkeit. Alle drei Kurven sind in ihrem Maximum bei etwa 25 eV aufeinander normiert.

Untersuchungen an anderen Proben haben gezeigt, daß deren Quantenausbeute während der Messung im Vakuum von einigen 10^{-8} Torr im Verlauf mehrerer Stunden um bis zu 10 % anwächst. Diese Zunahme ist vermutlich auf verstärkte Emission niederenergetischer Elektronen zurückzuführen (vergl. Abb. 12).

Aus diesen Ergebnissen ist zu sehen, daß Veränderungen der photoelektrischen Eigenschaften von Kaliumhalogeniden während der Messung im Vakuum von 10^{-6} Torr nicht ausgeschlossen werden können und daß die Messungen an in situ hergestellten Proben vorgenommen werden müssen. Dies ist bisher nicht genügend berücksichtigt worden: Selbst die Vakua in situ gemessener Alkalihalogenide waren bisher in keinem Fall besser als 1×10^{-7} Torr. ^{9, 31, 33}

2.6 Schichtdickenbestimmung

Da die Kaliumhalogenide sehr hygroskopisch sind, ist eine genauere Schichtdickenbestimmung außerhalb des Vakuums nicht möglich. Schichtdickeneffekte wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht systematisch untersucht. Einige Meßergebnisse, die im Teil V des Anhangs vorgestellt werden, zeigen, daß die Ausbeute der Kaliumhalogenide mit wachsender Schichtdicke zunimmt und bei etwa 1500 Å einen Sättigungswert erreicht.

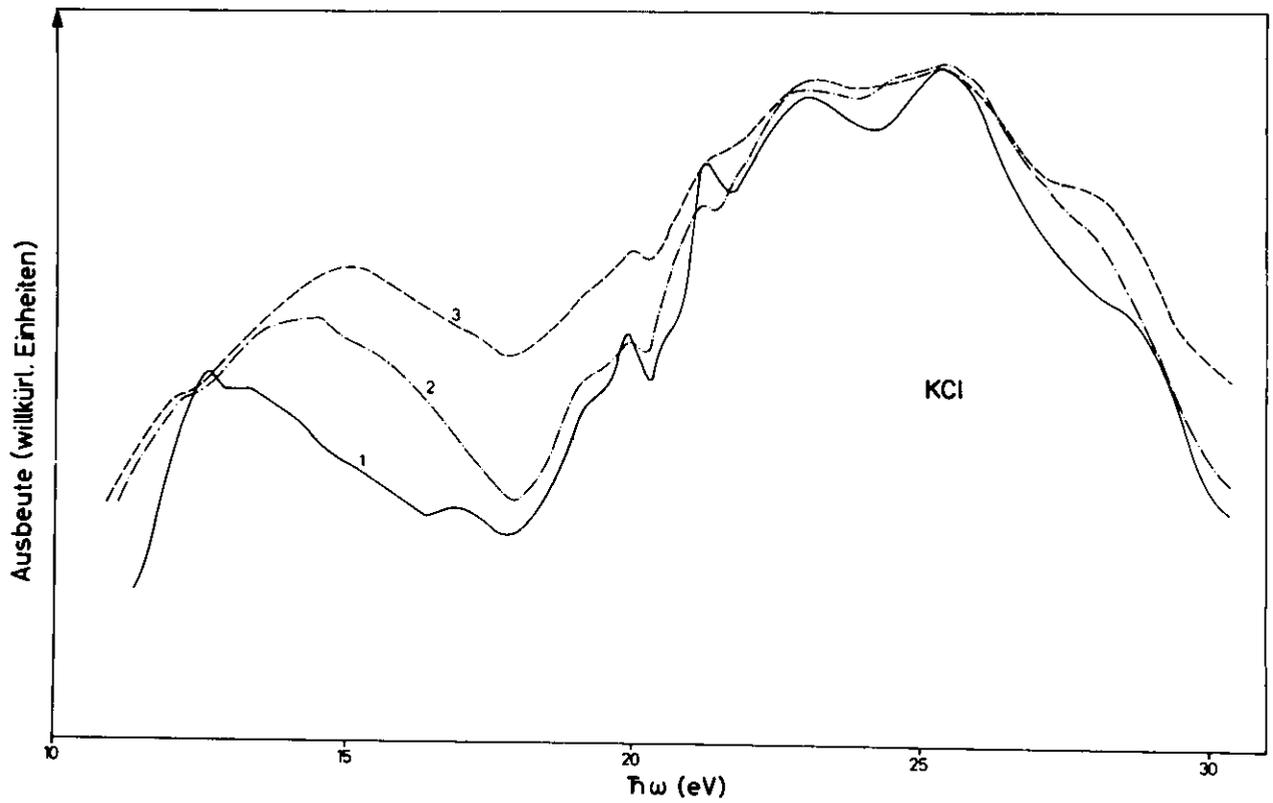


Abb. 11

Photoelektrische Ausbeute einer im Vakuum von etwa 10^{-9} Torr aufgedampften KCl-Schicht. 1: unmittelbar nach dem Aufdampfen; 2: nach Belüften der Probenkammer mit getrocknetem Stickstoff; 3: - nach weiterer Belüftung mit Luft von ca. 70 % relativer Feuchtigkeit. Die drei Kurven sind im hochenergetischen Maximum (25 eV) aufeinander normiert.

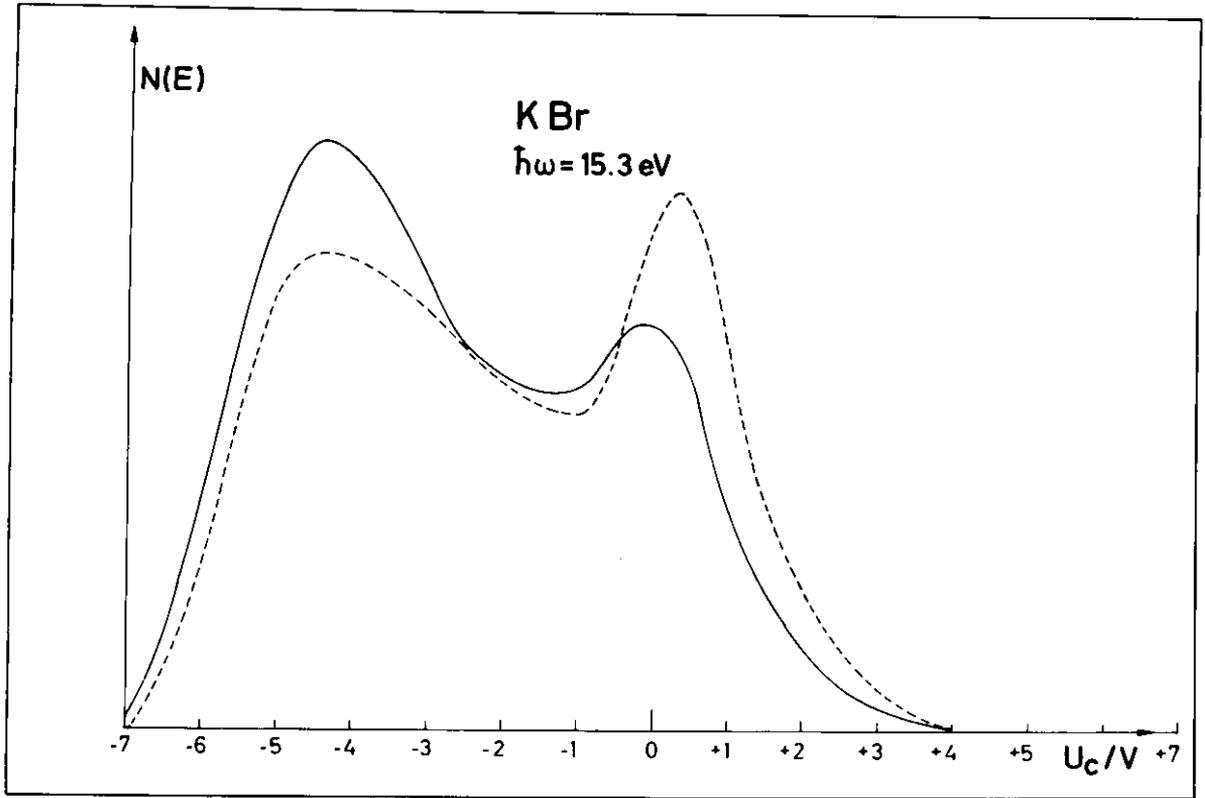


Abb. 12

Einfluß der Belüftung auf die Energieverteilung von KBr, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 15,3 eV. Die durchgezogene Linie zeigt die Energieverteilung vor der Belüftung, die gestrichelte danach.

Bei Schichten einer Dicke von 2000 - 5000 Å genügte die Kontrolle mit einem Tolansky-Interferrometer. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben weisen allgemein Schichtdicken aus diesem Bereich auf.

Die Schichtdicke wurde daher mit einem Quarz-Schichtdickenmeßgerät gemessen. Der Schwingquarz befand sich zwischen der Aufdampfquelle und der Probe soweit im Dampfstrahl, daß eine Schattenbildung auf der Probe gerade noch nicht erkennbar wurde. Die Eichung des Schwingquarzes wurde mit Silber durchgeführt.

3. MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 Spektralverteilung der Ausbeute

Die Spektren der photoelektrischen Ausbeute aller Kaliumhalogenide^{9,42} sind in Abb. 13 zusammen mit dem Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten ϵ_2 dargestellt, der durch Reflexionsmessungen an Einkristallen von KF¹⁵ sowie von KCl, KBr und KJ⁶ bestimmt wurde.

Die Abbildung zeigt die Ausbeute pro einfallendes Photon Y_e . Die Ausbeutespektren pro absorbiertes Photon $Y_a = Y_e / (1-R)$ weisen gegenüber den hier gezeigten keine große Abweichung auf, da die Reflektivität R in diesem Spektralbereich gering ist (siehe Kap. 2.3.2). Da die Feinstruktur in den Reflexionsspektren allgemein mit derjenigen der Ausbeute übereinstimmt⁴², hätte eine Umrechnung auf Y_a nur eine geringfügige Anhebung von Maxima sowie eine schwache Vertiefung der Minima zur Folge gehabt.

3.1.1 Das "random walk"-Modell

Erreicht ein angeregtes Elektron in einem Isolator oder Halbleiter dessen Oberfläche und ist seine Energie, gemessen vom Boden des Leitungsbandes, größer als die Elektronenaffinität E_a , so kann es ins Vakuum austreten. Bei seiner Bewegung innerhalb des Kristalls tritt es in Wechselwirkung mit den Ionen des Kristallgitters. Es kann dabei entweder Phononen emittieren oder absorbieren, aber auch durch Elektron-Elektron-Streuung Energie verlieren. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt werden, daß der letztere Prozeß erst ab Anregungsenergien von $\hbar\omega > 2E_g$ (E_g = Energielücke) möglich wird. Daher wollen wir uns zunächst auf den Photonenenergiebereich von $\hbar\omega < 2E_g$ beschränken.

Die maximale Quantenausbeute, die man für einen halbumendlichen Festkörper bei ausreichend hoher Photonenenergie ($\hbar\omega \gg E_{th}$) erwarten kann, ist 0,5 Elek-

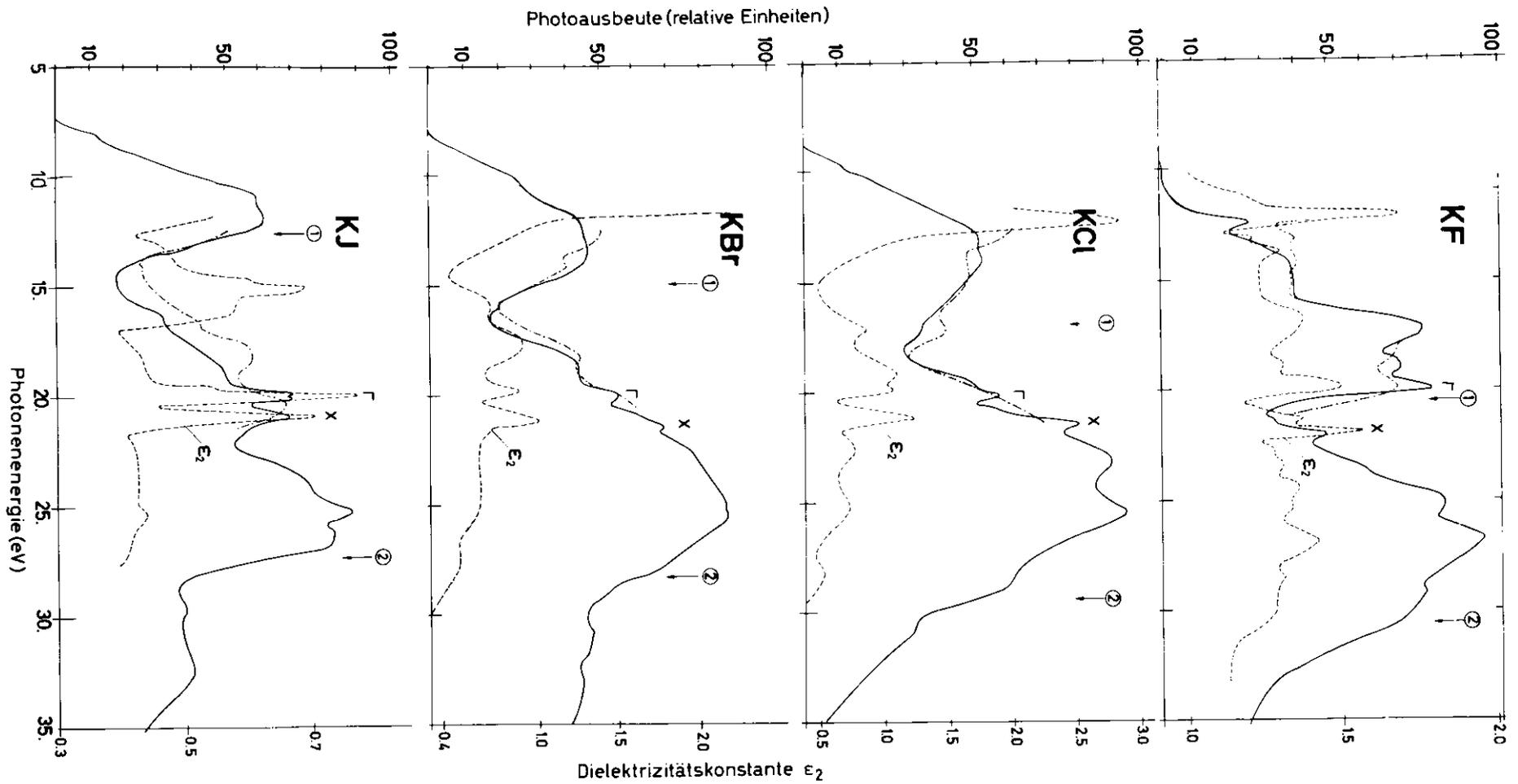


Abb. 13

Die relative photoelektrische Ausbeute (—) der Kaliumhalogenide. Zum Vergleich ist die Ausbeute einer früheren Veröffentlichung (-·-·-)⁹ sowie der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten ϵ_2 (----) aus Reflexionsmessungen an Einkristallen von KF^{15} sowie der anderen Kaliumhalogenide⁶ eingetragen. Die Pfeile kennzeichnen diejenigen Photonenenergien, bei welchen der Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung erwartet wird: Pfeil 1 für die Streuung bei $\hbar\omega = 2E_g$, Pfeil 2 für die Streuung bei $\hbar\omega = 2E_g + E_{vc}$ (vergl. Tab. III). Das K^+3p -Exzitonen-Dublett ist mit Γ und X gekennzeichnet.

tronen pro absorbiertes Photon. Duckett und Metzger^{9,31} haben jedoch in einer ersten Messung Werte von bis zu 0,8 El/Ph für den Photonenenergiebereich $\hbar\omega < 2E_g$ gefunden.

Ihre Erklärung ist die folgende: Durch die fehlende Elektron-Elektron-Streuung können die angeregten Elektronen (ganz im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Metallen, wo wegen der Überlappung von Leitungsband und Valenzband die Elektron-Elektron-Streuung für angeregte Elektronen stets möglich ist) sehr große Entfernungen zurücklegen, bevor ihre Energie durch Erzeugung von Phononen aufgebraucht ist. Nimmt man an, daß die Richtungsverteilung der Elektronen unmittelbar nach der Anregung sowie bei der Wechselwirkung mit Phononen isotrop ist, dann läßt sich die Wanderung der Elektronen durch den Kristall als Diffusion beschreiben. Dabei tritt die Festkörperoberfläche als Senke auf, denn emittierte Elektronen können nicht mehr an der Diffusion teilnehmen. Zudem werden fast alle Photoelektronen nahe der Oberfläche erzeugt. Wir müssen demzufolge eine Quantenausbeute erwarten, die je nach der freien Weglänge für die Elektron-Phonon-Streuung und der Eindringtiefe des Lichts den Wert von 0,5 El/Photon überschreitet.

Duckett und Metzger haben unter der Annahme einer sehr geringen Valenzbandbreite E_w ($E_w \ll \hbar\omega$), vernachlässigbarer Elektronenaffinität E_a ($E_a \ll \hbar\omega$), einer energieunabhängigen Streuweglänge für Elektron-Phonon-Streuung L sowie unter Vernachlässigung der Möglichkeit von Phononen-Vernichtung eine analytische Beziehung für die photoelektrische Ausbeute $Y(\omega)$ aus der oben beschriebenen Vorstellung abgeleitet. Sie erhalten:³¹

$$Y(\omega) \approx 1 - \operatorname{erf}(S) \cdot \exp(-S^2) \quad (3.1)$$

mit $S \equiv \alpha(\omega) \cdot L \cdot \sqrt{(E/3 \cdot E_{ph})}$ und $\operatorname{erf}(S) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^S e^{-t^2/2} dt$

dabei ist

α : = optische Absorptionskonstante

L: = mittlere Elektron-Phonon-Streuweglänge

E: = Energie des Elektrons im Kristall, gemessen vom
Boden des Leitungsbandes

E_{ph} : = mittlerer Energieverlust des Elektrons bei der
Streuung mit Phononen

Duckett und Metzger waren damals jedoch nicht in der Lage, ihre Beziehung (3.1) über den gesamten Spektralbereich zu prüfen, denn sie verfügten nicht über die Kenntnis der spektralen Abhängigkeit der Absorptionskonstanten $\alpha(\omega)$.

3.1.2 Grobstruktur

Das Gesamtbild der Ausbeutespektren ist bei allen Kaliumhalogeniden sehr ähnlich: nach dem Einsatz der Photoemission bei E_{th} (der sich mit abnehmender Ordnungszahl des Halogenpartners zu höheren Photonenenergien verschiebt, weil E_g dabei stärker wächst als E_a abnimmt) zeigt die Ausbeute einen steilen Anstieg. Es folgt ein weiter Bereich hoher Quantenausbeute bei kleinen Photonenenergien, dieser wird auf seiner hochenergetischen Seite durch ein ausgeprägtes Minimum zwischen 15 und 22 eV, je nach Art des Halogenpartners, begrenzt. Danach wächst die Ausbeute wieder stark an und erreicht Werte, die nahezu doppelt so groß sind, wie die für das niederenergetische Maximum. Weitere Zunahme der Photonenenergie führt schließlich zu einem starken Abfall der Ausbeute, dies ist für KJ am deutlichsten erkennbar.

Wir haben zur Bestimmung der absoluten Ausbeute ein Aluminium^{38,39} bzw. ein Gold-Standard^{39,40} benutzt. Die auf diese Weise gewonnenen Werte für die absolute Ausbeute stimmen weder mit den Ergebnissen von Duckett und Metzger^{9,31} im niederenergetischen Bereich, noch mit den Werten, die inzwischen auch im Photonenenergiebereich bis zu 40 eV von Sasaki et al.³³ mit Hilfe einer Ionisationskammer gewonnen wurden, überein. Unsere Werte sind in beiden

Fällen um 30 - 40 % zu klein. Da eine unzureichende Schichtdicke der von uns untersuchten Proben als Fehlerquelle ausgeschlossen werden kann, ist anzunehmen, daß die Quantenausbeute unserer Metallstandards kleiner war, als in der Literatur^{39,40} angegeben wurde. Daher haben wir unsere Ergebnisse auf die Werte von Metzger normiert und erhalten somit für die Ausbeute im hochenergetischen Maximum 1,0 für KF, 1,5 für KCl, 1,7 für KBr und 1,2 für KJ.⁴²

Die hohe photoelektrische Ausbeute kann durch das Fehlen der inelastischen Elektron-Elektron-Streuung erklärt werden, solange die Photonenenergie den Wert $2E_g$ nicht überschreitet (siehe Abb. 16). In diesem Bereich läßt sich der spektrale Verlauf der Ausbeute annäherungsweise durch das "random walk"-Modell beschreiben. Im Falle positiver Elektronenaffinität E_a ist bei der Photonenenergie $\hbar\omega=2E_g$ mit dem Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung jedoch eine starke Verminderung der Ausbeute zu erwarten (siehe Kap. 3.3.1). Sie nimmt schließlich wieder zu, wenn beide Elektronen, das gestreute und das streuende, genügend Energie besitzen, um die Probe zu verlassen. Unter der Voraussetzung, daß die Energie beider Elektronen nach dem Streuprozess im Mittel dieselbe ist, kann das Minimum der Ausbeute bei $2(E_g+E_a)$ erwartet werden, denn bei diesem Wert wird mit wachsender Photonenenergie die Emission beider Streupartner bei gleichzeitiger Abnahme der Zahl direkt angeregter Valenzelektronen möglich. Mit weiterer Erhöhung der Photonenenergie erhalten wir das hochenergetische Maximum bei etwa 25 eV, das etwa doppelt so hoch ist wie das niederenergetische.

Es kann sich bei diesem Prozeß nicht um Doppelanregungen handeln, wobei ein Photon zwei Elektronen direkt anregt^{43,44} denn diese Anregungen sollten nur bei bestimmten Photonenenergien auftreten und nicht im gesamten Spektralbereich $\hbar\omega > 2E_g$. Es handelt sich hier vielmehr um einen inelastischen Streuprozess des primär angeregten Elektrons mit einem Valenzelektron, wobei zwei

Photoelektronen erzeugt werden, die ihrerseits nicht mehr genügend Energie besitzen, um wieder gestreut zu werden.

Wir erwarten das Minimum bei $2E_{th} = 2(E_g + E_a)$, daraus können wir den Einsatz der Photoemission bestimmen und mit der direkten Messung von E_{th} vergleichen (vergl. Abb. 20, 21 und Tab. III). Tabelle I vergleicht die doppelte Photoenenenergie, für die die Photoemission einsetzt mit der Lage des Minimums. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Lage des Minimums nicht sehr genau erfolgen kann, ist die Übereinstimmung doch überraschend gut.

Tabelle I

	KF	KCl	KBr	KJ
$E_{min}/2$	10,7	9,1	8,25	7,3
E_{th}	10,5	8,9	8,0	7,3

3.1.3 Feinstruktur

Der Vergleich der Ausbeute $Y(\omega)$ mit optischen Daten $\epsilon_2(\omega)$ zeigt gute Übereinstimmung in den Feinstrukturen (vergl. Einleitung). Auch die Auflösung der Maxima im Ausbeutespektrum ist mit derjenigen optischer Messungen bei Raumtemperatur vergleichbar⁶. Wir können die Aufspaltung der Γ -Exziton-Struktur bei 20 eV für KJ in der Ausbeutekurve deutlich erkennen, sie zeigt sich in Reflexionsmessungen als Maximum und wird dort als Folge der Spin-Bahn-Aufspaltung des K^+3p -Niveaus interpretiert. Mittlerweile wird diese Deutung durch neuere Tieftemperatur-Reflexions-Messungen gestützt, dabei wurden die Spin-Bahn-Aufspaltung des Rump fzustandes für alle Kaliumhalogenide gefunden^{7,8}.

KF	KCl	KBr	KJ
9,9 weiche Schulter $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$	9,7 weiche Schulter $X_5' \rightarrow X_3$	10,2 weiche Schulter	≈8,3 weiche Schulter
12,3 Maximum $X_5' \rightarrow X_3$	10,8 weiche Schulter	13,4 Maximum	11,0 Schulter $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_{25}'$
14,4 Schulter	12,8 Maximum $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_{25}'$	16,1 Schulter	12,0 Maximum
≈15,4 weiche Schulter $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_{25}'$	13,7 Schulter	18,4 Schulter	13,5 Schulter
17,1 Maximum	≈17,5 Maximum		16,3 Schulter
17,2 weiche Schulter	19,4 Schulter		18,7 Schulter
17,5 weiche Schulter			
18,9 Maximum			
19,8 Maximum $K^+ 3p \rightarrow \Gamma_1$	20,2 Maximum $K^+ 3p \rightarrow \Gamma_1$	19,95 Maximum $\Gamma_8^-(K^+ 3p) \rightarrow \Gamma_1$	19,87 Maximum $\Gamma_8^-(K^+ 3p) \rightarrow \Gamma_1$
21,35 Schulter		20,05 weiches Maximum $\Gamma_6^- \rightarrow \Gamma_1$	20,05 Maximum $\Gamma_6^-(K^+ 3p) \rightarrow \Gamma_1$
22,0 Maximum $K^+ 3p \rightarrow X_3$	21,5 Maximum $K^+ 3p \rightarrow X_3$	21,4 Maximum $K^+ 3p \rightarrow X_3$	20,86 Maximum $K^+ 3p \rightarrow X_3$
23,4 Schulter	23,1 Maximum	22,5 Schulter	21,8 Schulter
25,1 Maximum $K^+ 3p \rightarrow \Gamma_{25}'$	25,6 Maximum $K^+ 3p \rightarrow \Gamma_{25}'$	25,8 Maximum $K^+ 3p \rightarrow \Gamma_{25}'$	23,9 Schulter
26,6 Maximum	28,6 Schulter	28,2 Schulter	25,3 Maximum $K^+ 3p \rightarrow \Gamma_{25}'$
29,2 Schulter	31,1 Schulter	30,6 Maximum	26,8 Maximum
≈31,1 Schulter		31,6 weiche Schulter	29,65 weiches Maximum
		≈33,0 Schulter	32,8 Maximum

Tabelle II

Energetische Lage der Feinstruktur (in eV) im Ausbeutespektrum der Kaliumhalogenide. Die näher bezeichneten Strukturen werden als exzitonische Übergänge vom Valenzband (oberer Teil der Tabelle) und vom $K^+ 3p$ -Niveau (mittlerer Teil) interpretiert (vergl. Kap. 3.4).

Die energetische Lage der Maxima in der Ausbeute ist zusammen mit deren Interpretation durch Tabelle II dargestellt. Da die Feinstruktur in der Ausbeute mit der Spektralstruktur von $\epsilon_2(\omega)$ korrespondiert,^{4,2} können wir die Interpretation optischer Spektren auf unsere Ergebnisse übertragen. Diese Aussage wird gestützt durch die in der Einleitung festgestellte Proportionalität zwischen ϵ_2 und der Zahl der angeregten Elektronen. Eine ähnliche Korrespondenz zwischen photoelektrischer Ausbeute und Absorptionsmessungen wurde bereits früher^{9,31} im Photonenenergiebereich bis 22 eV für die meisten Alkalihalogenide und bei NaCl im Bereich der Na^+2p -Anregungen⁴ diskutiert. Im ersten Fall war die Zuordnung jedoch wegen der unzureichenden spektralen Auflösung nicht sehr überzeugend.

Die enge Übereinstimmung zwischen der Ausbeute und ϵ_2 ist überraschend für Strukturen, welche den Anregungen in Zustände unterhalb des Vakuumniveaus zugeordnet werden müssen. Dies ist beispielsweise der Fall für Rumpfelektronen, deren Beitrag zur Photoemission nur mit Hilfe von Sekundärprozessen (Auger-Prozeß und direkte Rekombination, vergl. Kap. 3.4.1) erklärt werden kann. Diese Frage kann jedoch nur mit Hilfe von Energieverteilungsmessungen geklärt werden.

3.1.4 Statistische Berechnung der Ausbeute

Mit Hilfe des in jüngster Zeit berechneten Absorptionsindex k wurde im Rahmen dieser Arbeit die von Duckett und Metzger³¹ nach dem "random-walk"-Modell abgeleitete Beziehung (3.1) geprüft, das Ergebnis zeigt Abb. 15. Die Berechnung des Absorptionsindex k erfolgte nach der Vielwinkelmethode aus Reflexionsmessungen,⁶ die Ergebnisse sind mit denjenigen von Stephan et al.^{1,8} die mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehung ebenfalls aus Reflexionsmessungen gewonnen wurden, verglichen. (siehe Abb. 14). Die von Duckett und Metzger

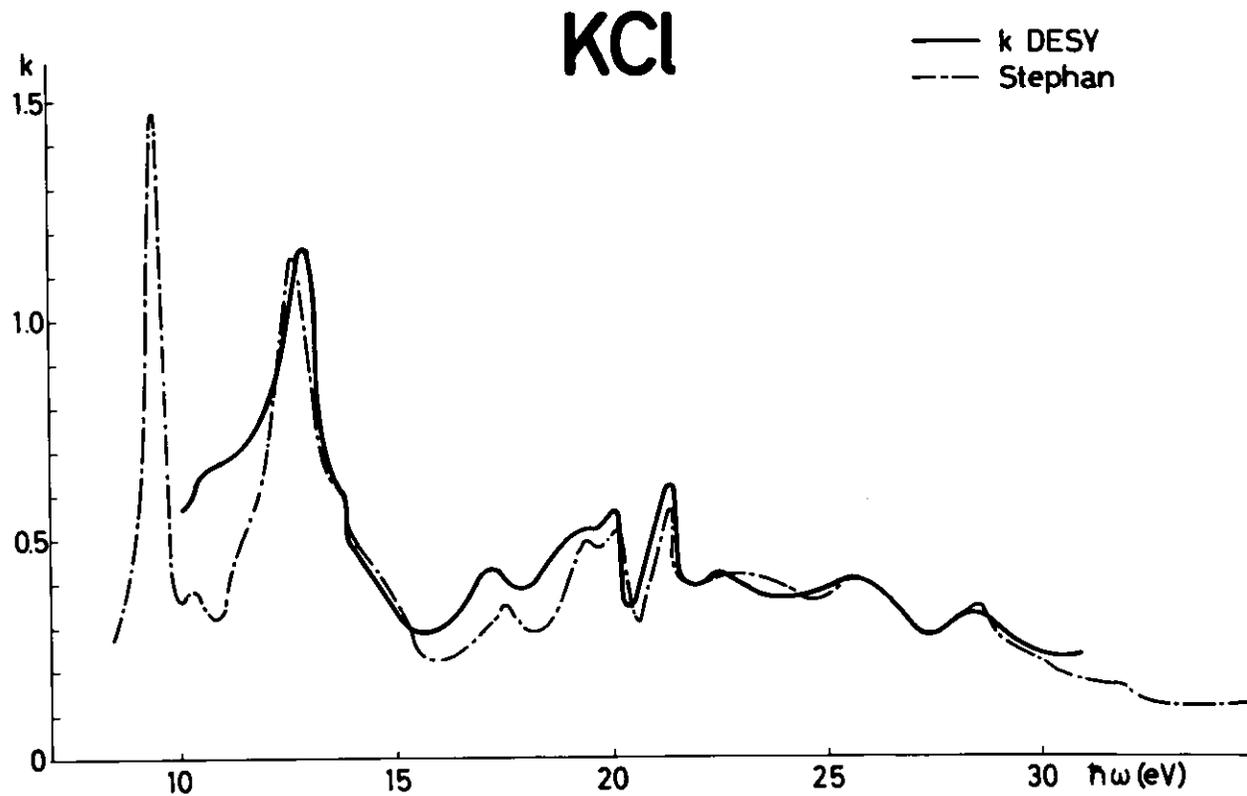


Abb. 14

Absorptionsindex k von KCl im Photonenenergiebereich von 10 bis 35 eV,
 gewonnen aus Reflexionsmessungen mittels Vielwinkelmethode (—)⁶:
 und Kramers-Kronig-Analyse (-.-.-)^{1,8}.

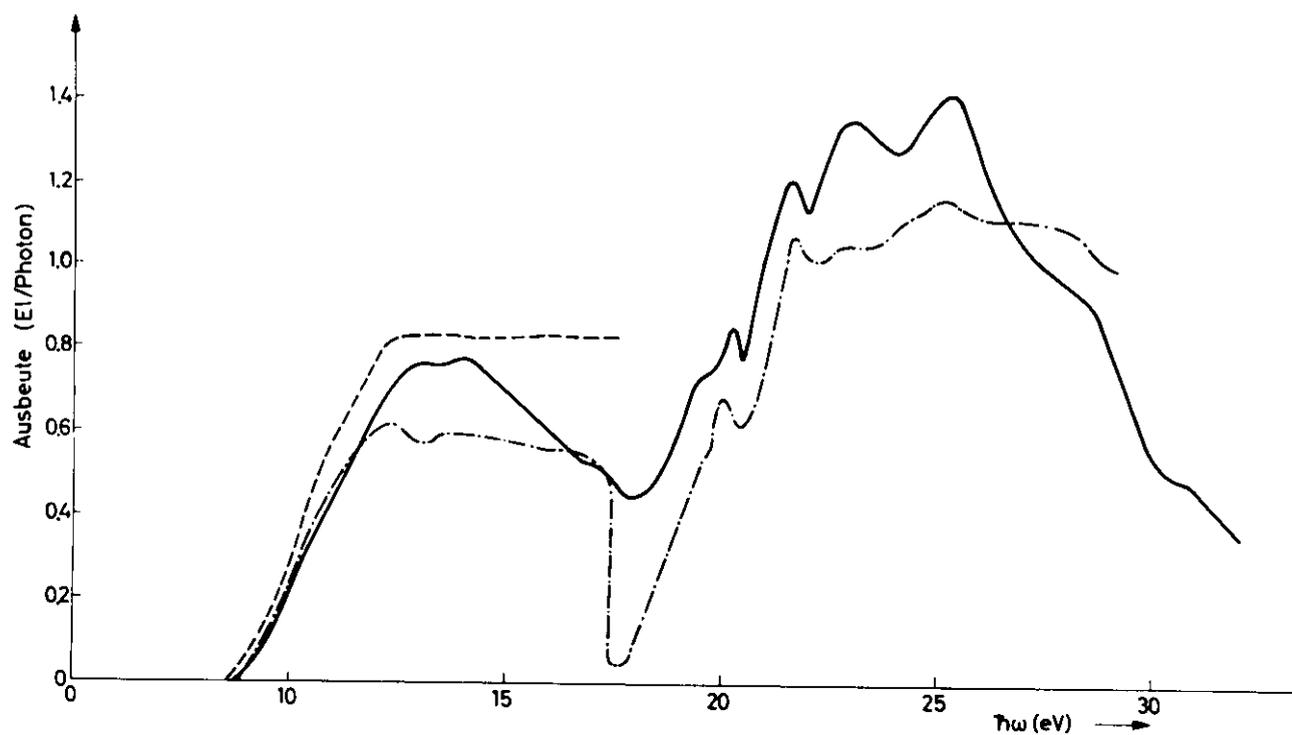


Abb. 15

Vergleich der berechneten photoelektrischen Ausbeute von KCl mit der Messung : — Experimentelles Ergebnis (der Absolutanschluß wurde durch Normieren auf die Messung von Metzger und Duckett im niederenergetischen Bereich⁹ durchgeführt); -.-.- Ergebnis der Monte Carlo Rechnung aus dieser Arbeit; ---- Ergebnis der Rechnung nach der von Metzger und Duckett³¹ entwickelten Beziehung.

abgeleitete Beziehung gibt die Ausbeute in ihrem Spektralverlauf nicht gut wieder, denn sie erreicht mit $\hbar\omega = 13$ eV ihren oberen Grenzwert von 0,83 El/Photon, ohne der spektralen Abhängigkeit von k Rechnung zu tragen. Dies liegt vermutlich an der Vernachlässigung der Elektronenaffinität E_a und der zu großen freien Weglänge für Elektron-Phonon-Streuung $L(E)$. Die Abnahme von $L(E)$ mit Verminderung der Energie der Elektronen⁴⁵ durch Phononen-Erzeugung ist bei der Ableitung von (3.1) nicht berücksichtigt worden.

In einer neueren Arbeit von Llacer und Garwin⁴⁵ ist die Streuwahrscheinlichkeit für die Elektron-Phonon-Streuung in Abhängigkeit der Elektronenenergie für den Fall der Phononenerzeugung als auch für deren Vernichtung für den Elektronenenergiebereich von 0,25 - 7,5 eV für zahlreiche Alkalihalogenide berechnet worden. Wir wollen uns im folgenden auf KCl beschränken, da diese Substanz eine geringe Valenzbandbreite (0,26 eV)¹¹ sowie positive Elektronenaffinität (0,2 eV; vergl. Tab. III) besitzt. Llacer und Garwin errechneten für KCl (Debeyetemperatur $\theta \approx 300^\circ$ K) eine etwa dreimal so hohe Wahrscheinlichkeit für Phononenerzeugung (W^+) als für deren Vernichtung (W^-) beim Streuprozeß mit Elektronen. Aus der Streuwahrscheinlichkeit läßt sich dann weiterhin unter der Annahme, daß die effektive Elektronenmasse m^* im Leitungsband gleich dessen freie Elektronenmasse ist⁺⁾ , die mittlere freie Weglänge $L(E)$ aus den Streuwahrscheinlichkeiten W^+ und W^- berechnen:

$$L(E) = \sqrt{2E/m^*} \left(W^+(E) + W^-(E) \right)^{-1}$$

Da $W^+(E) + W^-(E) \approx \text{const.} \cdot \sqrt{E}$ kann $L(E) \approx A \cdot E$ gesetzt werden.

+) Diese Annahme ist sicher nicht korrekt, stellt jedoch derzeit die einzige Näherung dar, da bis heute weder die effektiven Massen m^* noch experimentelle Werte für $L(E)$ vorliegen.

Ein weiteres Ergebnis dieser Rechnung ist, daß die Konstante A mit der Ordnungszahl des Halogenions zunimmt, für KCl ist $A = 10 \text{ \AA}/\text{eV}$.⁴⁵

Die bei einem Streuakt übertragene Energie ΔE bestimmt sich exakt aus der Phononendispersion $E_{\text{ph}}(\vec{q})$, man kann im Mittel annehmen:

$$|\langle \Delta E \rangle| \approx k\theta$$

($k =$ Boltzmannkonstante). Für KCl ist $k\theta = 0,026 \text{ eV}$. Llacer und Garwin fordern für den Streuprozeß die Erhaltung des Quasiimpulses. Das Ergebnis ist eine starke Vorwärtsstreuung und damit der Zusammenbruch des "random-walk"-Modells. Eine Möglichkeit für die Elektronen, sich ihres Impulses bei der Elektron-Phonon-Streuung zu entledigen, bietet sich in Umklappprozessen an, sie erscheinen somit als grundlegende Voraussetzung für das "random-walk"-Modell überhaupt.

Berücksichtigt man bei der Berechnung der Ausbeute die Energieabhängigkeit der mittleren freien Weglänge für inelastische Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die experimentellen Werte für die Elektronenaffinität und schließlich die Wahrscheinlichkeit für Phononenvernichtung, so kann man das Ergebnis nicht mehr analytisch darstellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb ein Monte-Carlo-Rechenprogramm⁴⁶ (siehe Anhang) entwickelt. Mit Hilfe dieses Programms wurde das "Schicksal" eines Leitungsbandelektrons vom Anregungsprozeß an bis zu dessen Austritt aus der Probe oder dessen energetischem "Tod" ($E < E_a$) simuliert. Die Richtungsverteilung sowie die Energie und neue Streuweglänge $L(E)$ wurde nach jedem Streuakt durch einen Zufallszahlengenerator neu bestimmt, bzw. neu berechnet. Abbildung 15 vergleicht das Ergebnis einer solchen Rechnung, die für den gesamten Spektralbereich für Photonenenergien im Abstand von $0,5 \text{ eV}$ durchgeführt wurde, mit der photoelektrischen Ausbeute, wie sie im Rahmen

dieser Arbeit gemessen wurde. Da sowohl das streuende als auch das gestreute Elektron in seiner Bewegung zur Oberfläche ebenfalls durch das "random-walk"-Modell beschrieben werden kann, wurde der Einfluß der Elektron-Elektron-Streuung für den Energiebereich $\hbar\omega > 2E_g$ in der Rechnung berücksichtigt. Für die mittlere freie Weglänge wurde der Wert von 50 Å angenommen (siehe Anhang V).

Die energetische Lage der Feinstrukturen in der berechneten Ausbeute korrespondiert im Vergleich mit dem Ergebnis aus der von Duckett und Metzger³¹ entwickelten Beziehung etwas besser mit der Messung. Der Grobverlauf stimmt mit dem experimentellen Ergebnis noch nicht gut überein. Das ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die bei der Berechnung der mittleren freien Weglänge $L(E)$ gemachte Annahme, die effektive Masse m^* der Elektronen sei gleich deren Ruhemasse m , eine sehr grobe Näherung ist. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das "random-walk"-Modell eine befriedigende Beschreibung der Photoemission für Photonenenergien $\hbar\omega < 2E_g$ darstellt. Mit seiner Hilfe läßt sich die Ausbeute aus optischen Daten (E_g , $k(\omega)$), zusammen mit der berechneten Elektron-Phonon-Streuweglänge $L(E)$ ⁴⁵ bei bekannter Elektronenaffinität E_a nicht nur annähernd in ihrem Spektralverlauf, sondern auch absolut bestimmen: die Abweichung zwischen der berechneten Ausbeute und dem experimentellen Ergebnis ist geringer als 25 %.

3.2 Energieniveaus

Zur quantitativen Analyse⁴⁷ der in den folgenden Kapiteln untersuchten Prozesse, wie z.B. die inelastische Elektron-Elektron-Streuung und der Zerfall von Exzitonen, ist die Kenntnis der Lage von Energieniveaus, die für die Photoemission eine Rolle spielen, eine wichtige Voraussetzung. Wir wollen daher den Abstand zwischen Valenzband und dem darunterliegenden Rumpfniveau K^+3p , die

Bindungsenergie des ersten Rumpfelektrons, die Elektronenaffinität und die Lage des Fermi-niveaus bestimmen. Voraussetzung hierzu ist die Kenntnis des Potentialschemas des Emitters in Bezug auf den Kollektor. Dieses ist in Abb. 16 schematisch dargestellt.

Die Emission der Photoelektronen beginnt bei der Photonenenergie $E_{th} = E_g + E_a$. Bei höheren Anregungsenergien werden Elektronen, die von einem Photon der Energie $\hbar\omega$ aus einem Energieniveau E unterhalb der Oberkante des Valenzbandes angeregt wurden und die bei einem inelastischen Streuprozess die Energie E_s verloren haben, durch ein Retardierungspotential U_r daran gehindert, den Kollektor zu erreichen und kehren zur Probe zurück:

$$eU_r(\hbar\omega, E, E_s) = \hbar\omega - (E + E_s) - (\Phi + \Delta) \quad e = |e| > 0 \quad (3.2)$$

Die dem Retardierungspotential U_r entsprechende kinetische Energie ist demnach:

$$E_{kin} = eU_r - E_{th} + (\Phi + \Delta) \quad (3.3)$$

Wir definieren das Stoppotential als das Retardierungspotential, das auch die hochenergetischsten, also die von der Oberkante des Valenzbandes angeregten, ungestreuten Elektronen daran hindert, den Kollektor zu erreichen. Es bestimmt sich dann aus der Gl. (3.2) mit $E = E_s = 0$; analog gilt für die ungestreuten Rumpfelektronen: $E_s = 0$ und $E = E_{vc}$.

Der Zusammenhang zwischen dem Retardierungspotential und der Kollektorspannung U_c ergibt sich aus der Beziehung

$$U_r = -U_c$$

Wie in Kap. 3.6 gezeigt werden wird, ist diese Beziehung nur für sehr kleine Emitterströme gültig, da wegen der Isolatoreigenschaften der Probe mit

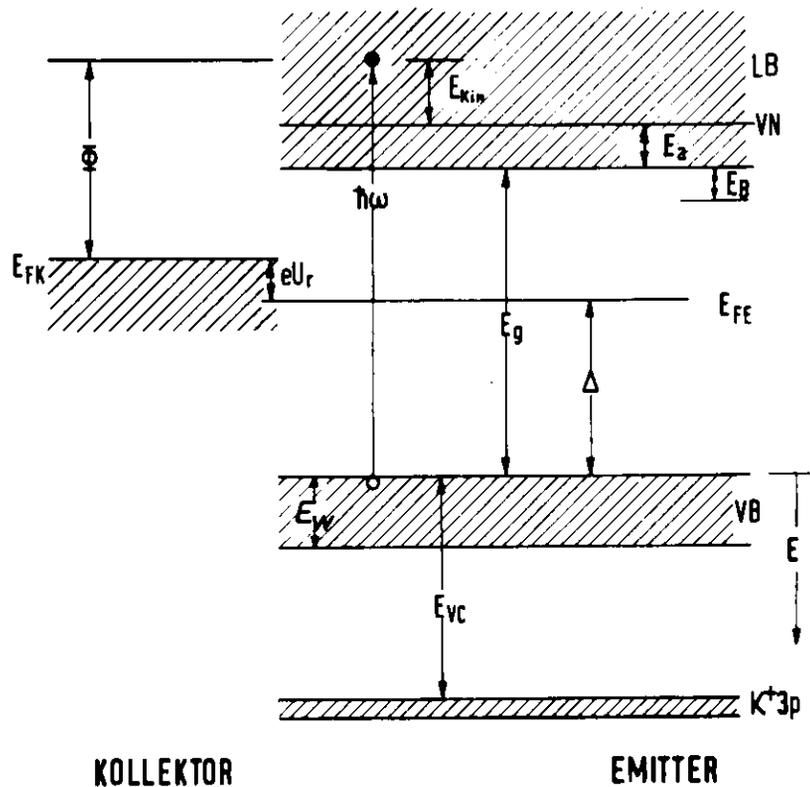


Abb. 16

Potentialschema für die Kaliumhalogenide unter Berücksichtigung der energetischen Lage der Probe zum Kollektor.

- | | |
|--|--|
| LB: Leitungsband | VB: Valenzband |
| VN: Vakuumniveau | E_a : Elektronenaffinität |
| E_g : Energielücke | E_{vc} : Energetischer Abstand der Valenzbandoberkante vom Rumpfniveau |
| E_{FE} : Fermi-niveau des Emitters | Δ : Energetischer Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandoberkante |
| E_{FK} : Fermi-niveau des Kollektors | U_r : Retardierungspotential |
| ϕ : Kollektoraustrittsarbeit | E_B : Exzitonenbindungsenergie |
| E_W : Breite des Valenzbandes | |

wachsendem Photostrom ein zunehmendes Raumladungspotential ϕ an deren Oberfläche entsteht (siehe Kap. 3.6) und diese damit nicht mehr das Potential Null wie an der Kontaktierung aufweist. Die Elektronen müssen somit nicht mehr die volle Spannungsdifferenz U_c zwischen Emitter (Metall-Unterlage) und Kollektor durchlaufen. Es gilt dann vielmehr

$$U_R = -(U_c - \phi(d, I)) \quad (3.4)$$

Die Betrachtungen in diesem Abschnitt beschränken sich auf Ergebnisse, wie sie bei sehr kleinen Emitterströmen für den Grenzfall $I \rightarrow 0$ und damit $\phi \rightarrow 0$ gewonnen wurden.

3.2.1 Abstand zwischen Valenzband und $K^+ 3p$ -Niveau E_{vc}

Die experimentellen Ergebnisse für die Stoppotentiale für ungestreute Elektronen sind in Abb. 17 und 18 als Funktion der Photonenenergie aufgetragen. Sie wurden aus den Einsatzpunkten des Photostroms bei der Messung der Ausbeutespektren für verschiedene Retardierungspotentiale sowie derjenigen von Strom-Spannungskurven mit der Photonenenergie als Parameter entnommen. Die Einsatzpunkte für die Emission aus dem $K^+ 3p$ -Niveau haben wir aus einer logarithmischen Auftragung in einer Weise, die man aus Abb. 19 erkennen kann, ermittelt. Der energetische Abstand der beiden Geraden ergibt E_{vc} . Da für KF die Energielücke E_g etwa gleich dem Bandabstand E_{vc} ist, kann E_{vc} in diesem Fall nur ungenau bestimmt werden, denn der Einsatz der Rumpfanregungen wird hier von der Emission niederenergetischer Elektronen überlagert.

Die so erhaltenen Werte (Tab. III) befinden sich in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen, wie sie aus optischen Messungen⁶ bestimmt wurden: E_{vc} ist dort aus der energetischen Differenz der Anregungsenergien für Valenzband- und Rumpf-Exzitonen unter der Annahme gleicher Bindungsenergien

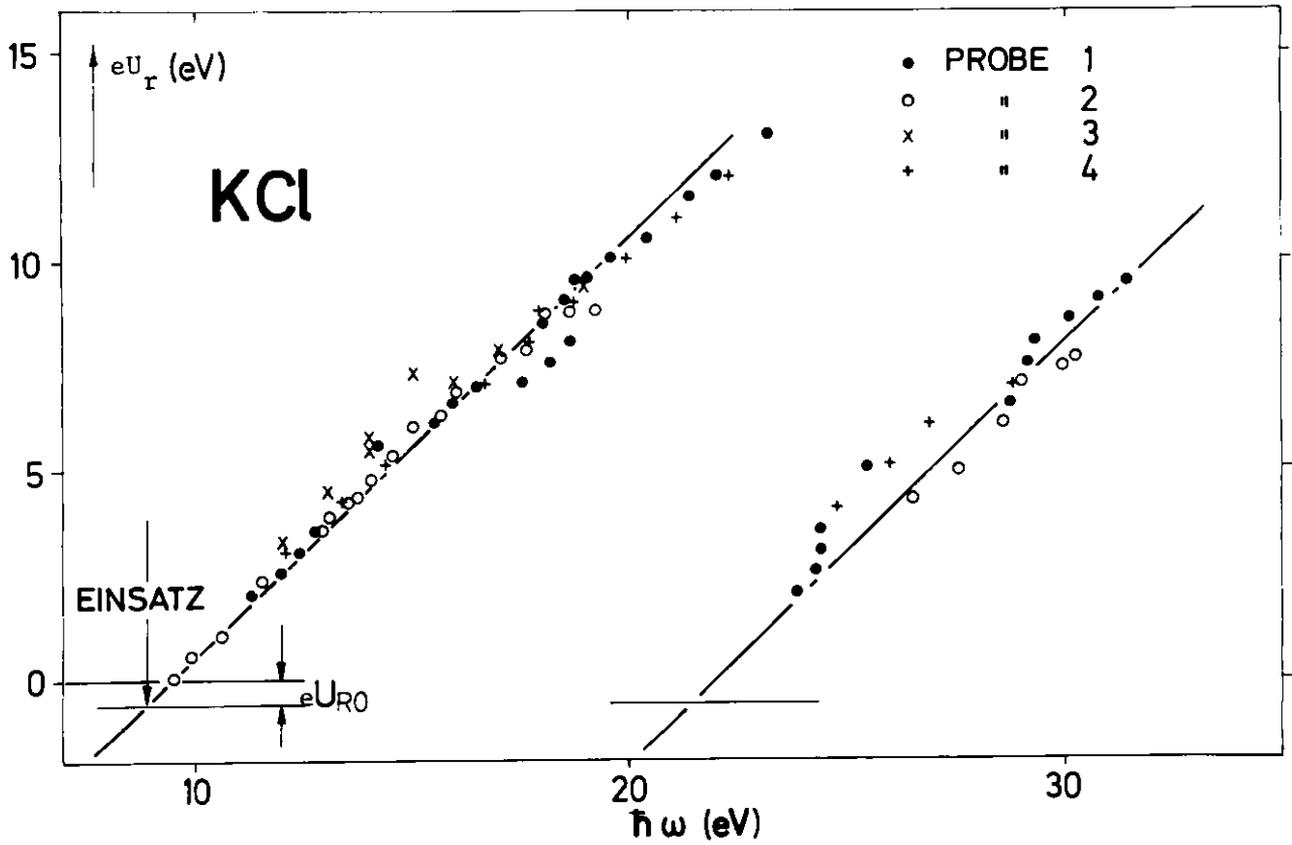
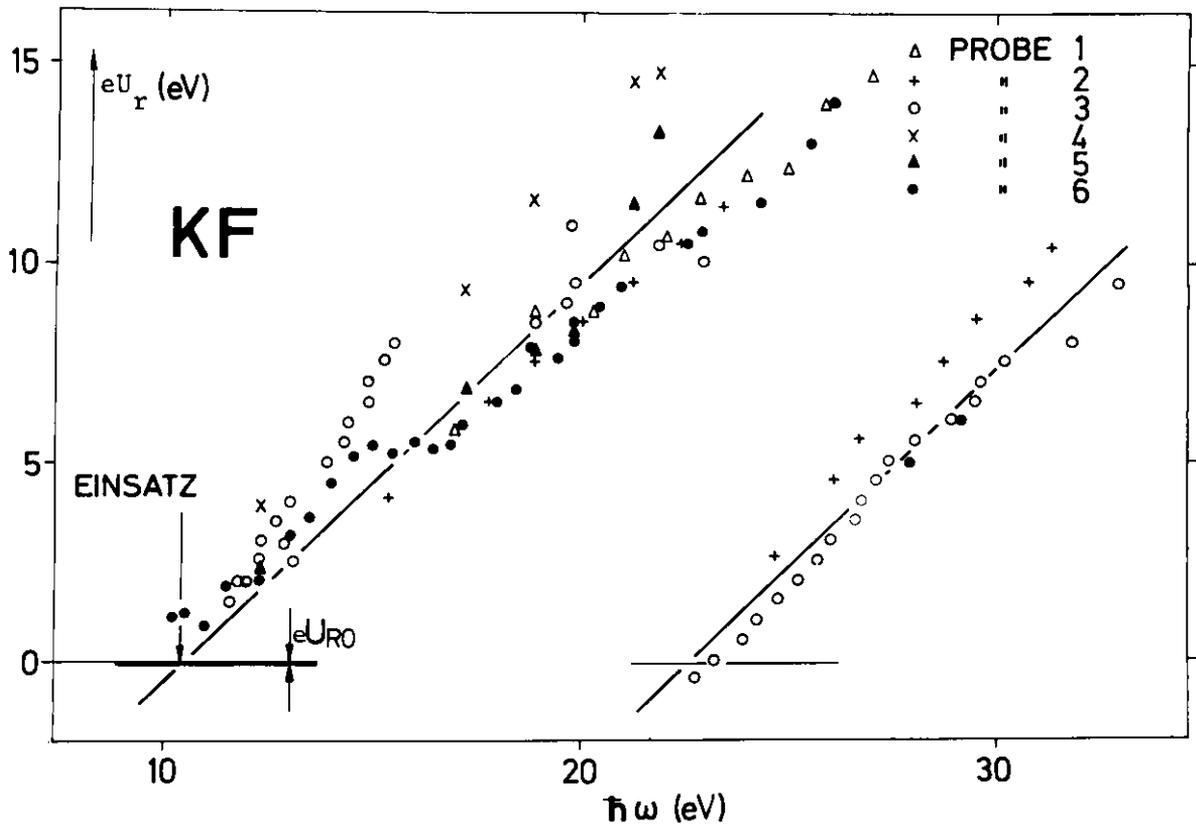


Abb. 17

Stoppotentialgeraden für Anregungen aus dem Valenzband und dem K^+3p -Niveau für KF und KCl.

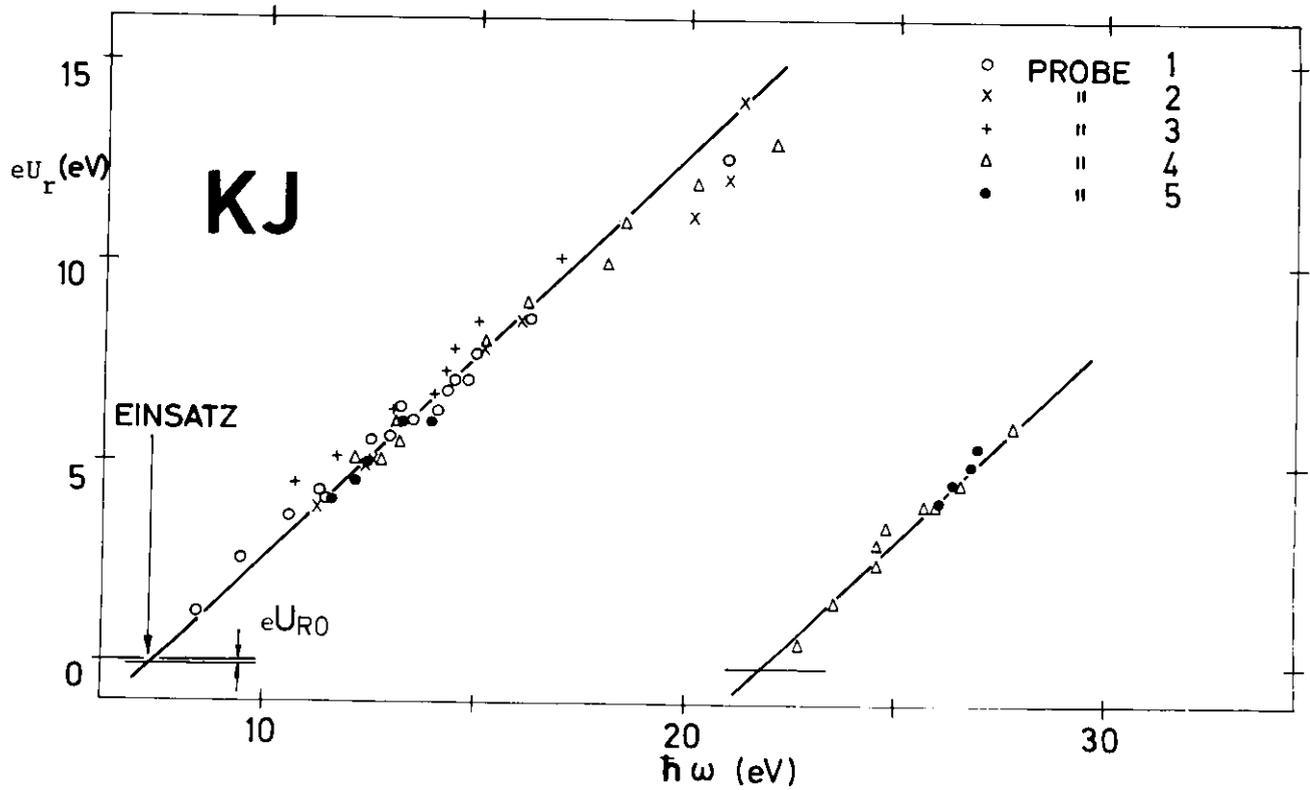
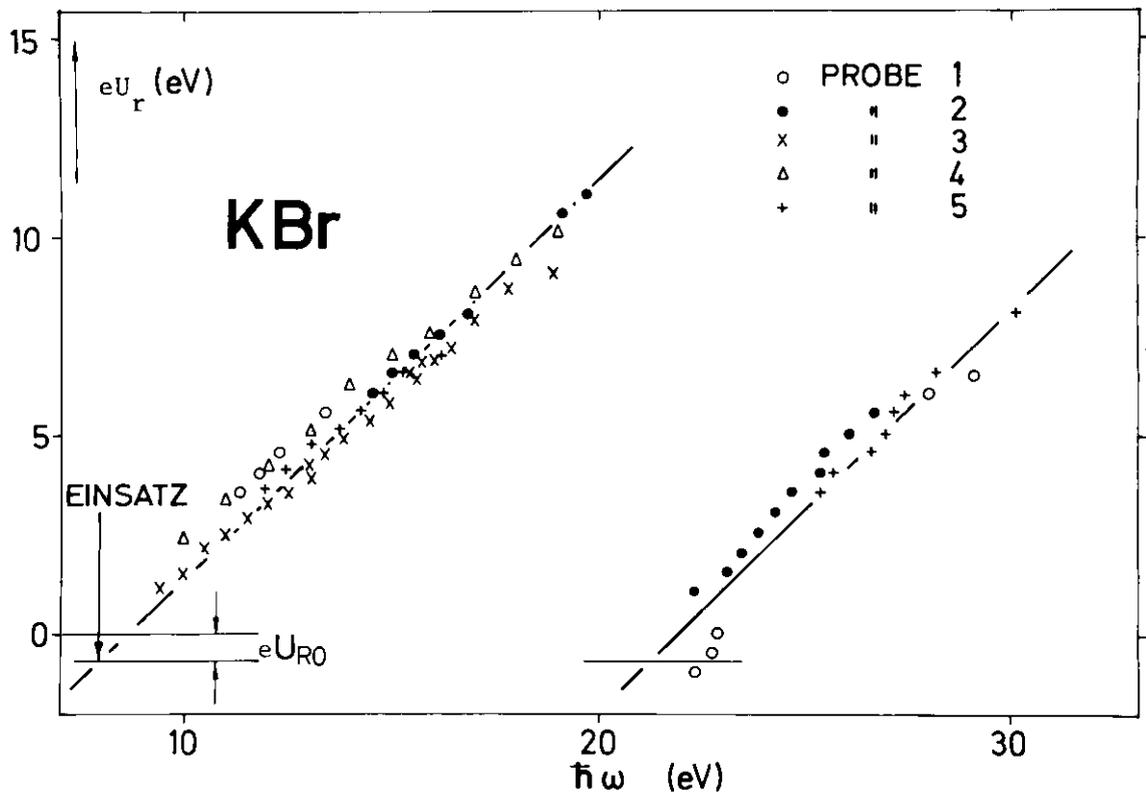


Abb. 18

Stoppotentialgeraden für Anregungen aus dem Valenzband und dem K^+3p -Niveau für KBr und KJ.

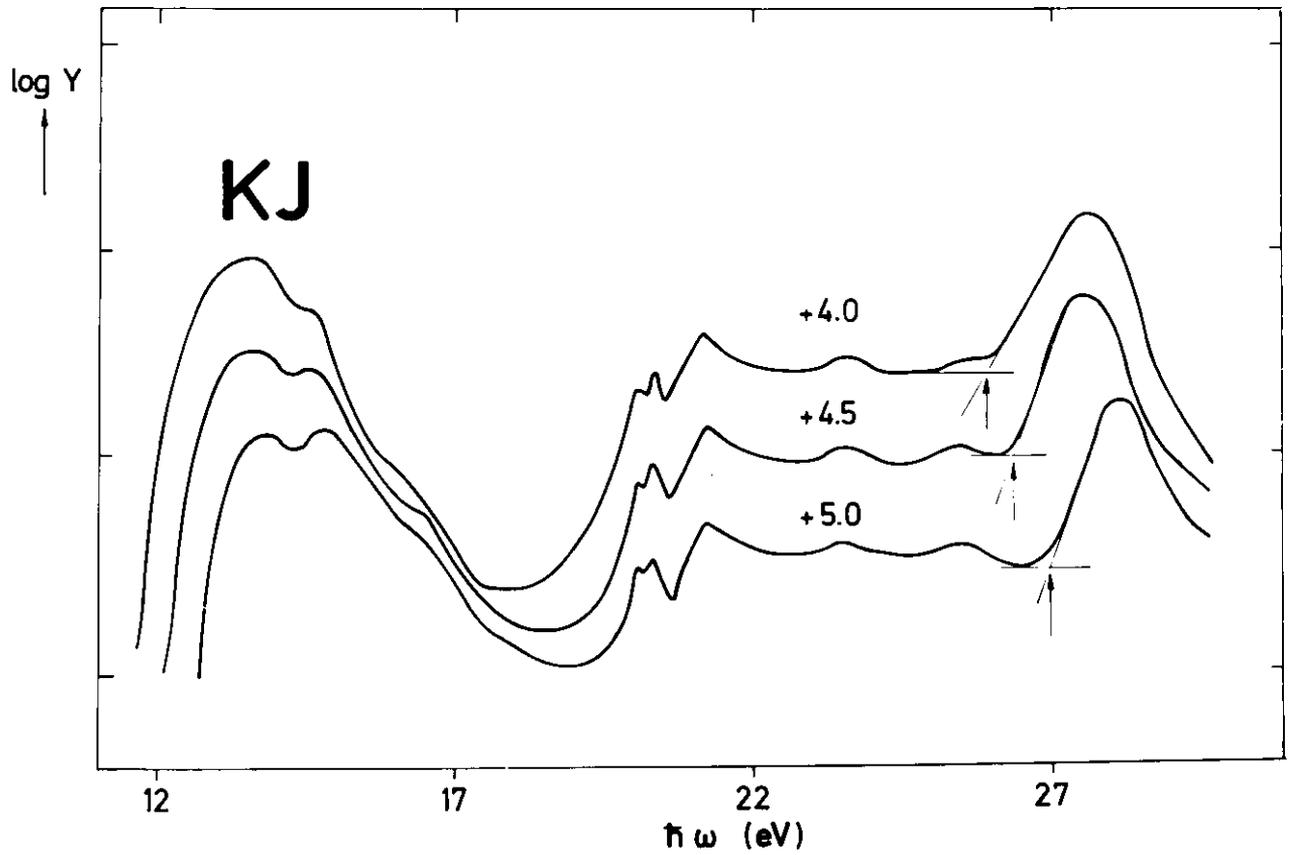


Abb. 19

Der Logarithmus des Photostroms von KJ zur Bestimmung des Einsatzes der Emission von K^+3p -Elektronen bei verschiedenen Retardierungspotentialen. Die Energien, bei welchen direkt angeregte K^+3p -Elektronen zum Photostrom beizutragen beginnen, sind durch Pfeile gekennzeichnet.

gewonnen worden (vergl. Kap. 3.2.2). Die Photoemission ist jedoch derzeit die einzige Methode, die es erlaubt, ohne derartige zusätzliche Annahmen die absolute Lage von tieferliegenden Niveaus zu ermitteln, außerdem ermöglicht sie es, diese Annahmen nachzuprüfen. Der mittlere Fehler unserer Werte in Tabelle III beträgt $\pm 0,5$ eV für KF und $\pm 0,2$ eV für die anderen Kaliumhalogenide.

Neuere Reflexionsmessungen an Einkristallen bei Temperaturen unter 10° K¹⁹ zeigen eine deutliche Schulter zwischen den Maxima des Γ - und des X-Exzitons. Sie kann als M_0 -Singularität für den Einsatz der K^+3p -Anregungen gedeutet werden, der bei $\hbar\omega = E_g + E_{vc}$ zu erwarten ist. Setzt man diese Interpretation als richtig voraus, so findet man auch hier im Rahmen der Meßgenauigkeit eine befriedigende Übereinstimmung zwischen photoelektrischen und optischen Daten, obgleich die ersten an dünnen Aufdampfschichten, die letzteren, außer im Falle des KF, an Einkristallen gemessen wurden. In Spalte 4 von Tabelle III findet man die Ergebnisse für E_{vc} , wie sie aus photoelektrischen und optischen Messungen unter Annahme gleicher Bindungsenergien für die Exzitonen^{6,15} sowie aus Tieftemperaturreflexionsmessungen¹⁹ und aus theoretischen Arbeiten^{24,56} bestimmt wurden.

Die Übereinstimmung von E_{vc} aus der Photoemission mit den Werten aus Tieftemperaturmessungen (Tab. III, Ref.¹⁹) zeigt außerdem, daß E_{vc} im Rahmen der Meßgenauigkeit im Gegensatz zu E_g temperaturunabhängig ist.

3.2.2 Exzitonenbindungsenergien und Elektronenaffinität

Die Bindungsenergien für das Valenzexziton E_{BV} und das Rumpfexziton E_{BR} werden aus

$$E_{BV} = E_g - \hbar\omega_v \quad \text{und} \quad E_{BR} = E_g + E_{vc} - \hbar\omega_R$$

bestimmt. Hierin bedeuten $\hbar\omega_V$ bzw. $\hbar\omega_R$ die Anregungsenergie für das Valenz- bzw. das Rumpfxiziton (aus Tab. II). Die Ergebnisse sind in Tabelle III, Spalten 5 und 6 zusammengestellt. Innerhalb der Fehlergrenzen erscheint die Annahme gleicher Bindungsenergien für Valenz- und Rumpfxizitonen also gerechtfertigt.

Tabelle III, Spalte 1 enthält weiterhin die Werte für E_{th} und vergleicht diese mit den Ergebnissen anderer Autoren. Die Differenz zwischen der Photonenenergie, bei welcher die Photoemission einsetzt (Spalte 2) und der aus optischen Messungen ermittelten Energielücke liefert die Elektronenaffinität E_a (Spalte 3). Bemerkenswert ist hierbei die Zunahme der Elektronenaffinität mit der Ordnungszahl des Halogenions. Die Tatsache, daß Kaliumfluorid negative Elektronenaffinität besitzt, ist eine Erklärung dafür, warum hier die Valenzbandexzitonen Γ zu 0,5 % und X sogar zu 25 % der maximalen Ausbeute sichtbar sind (vergl. Abb. 13).

3.2.3 Lage des Fermi-niveaus

Die Extrapolation der Stoppotentialgeraden in Abb. 17 und 18 für die Valenzelektronen ergibt das Stoppotential U_{ro} beim Wert $E_{th} = \hbar\omega$. Für KJ ist E_{th} beispielsweise 7,3 eV und damit wird $U_{ro} = 0,1$ eV. Setzt man diese Werte zusammen mit der für die Stoppotentialgeraden geltenden Bedingung $E = E_s = 0$ in Gl. (3.2) ein, so findet man $\bar{\Phi} + \Delta = E_{th} - eU_{ro} = 7,4$ eV. Nimmt man an, daß sich die Fermienergie von KJ in der Mitte der Energielücke befindet, so erhält man $\Delta = E_g/2 = 3,15$ eV und daraus $\bar{\Phi} = 4,25$ eV. Dieser Wert befindet sich in guter Übereinstimmung mit Messungen der Austrittsarbeit gealterter Gold-Oberflächen, wie der Kollektor sie darstellt, hierfür wurde der Wert von 4,3 eV gefunden⁵⁷.

	E_g	E_{th}	E_a	E_{vc}	$E_{BV}(\Gamma-Ex.)$	$E_{BR}(\Gamma-Ex.)$	Δ	$\Delta-E_g/2$
	1	2	3	4	5	6	7	8
KF	10,96 ⁴⁸	10,5 10,4 ⁵⁴	-0,5	10,14 ¹⁵ 10,04 ¹⁹	1,1 1,3 ⁴⁸		6,4	0,95
	10,9 ¹		-0,5 ¹					
	10,8 ⁴⁹							
	10,3 ¹⁵							
	10,8 ⁵⁰							
KCl	8,7 ⁵¹	8,9 8,7 ²⁹	0,2	12,5 12,4 ⁶ 12,6 ⁵⁶ 12,2 ¹⁹	1,0 0,93 ⁵¹	1,1	5,3	0,95
	8,7 ¹³		0,6 ³³					
	8,5 ¹		0,2 ¹					
			0,6 ⁵⁵					
KBr	7,3 ⁵²	8,0 8,1 ⁵⁴	0,7	13,3 13,3 ⁶ 13,3 ¹⁹	0,7 0,44 ⁵³	0,7	4,6	0,95
	7,8 ¹		0,3 ¹					
	7,2 ⁵³		0,9 ⁵⁵					
KJ	6,3 ⁵²	7,3 7,3 ⁵⁴ 7,3 ²⁹	1,0	14,5 14,6 ⁶ 15,0 ²⁴ 14,3 ¹⁹	0,7	0,8	3,15	0,0
	6,2 ¹		1,1 ¹					
			1,6 ⁵⁵					

Tabelle III

Energiewerte der Kaliumhalogenide: Die Elektronenaffinität E_a wurde aus der Differenz des Einsatzes der Photoemission E_{th} und der Energielücke E_g (aus Reflexionsmessungen⁴⁸⁻⁵¹ und Zwei-Photonen-Spektroskopie⁵² bestimmt. Die experimentellen Werte für den energetischen Abstand zwischen Rumpfniveau und Valenzbandoberkante E_{vc} werden mit Ergebnissen aus theoretischen Arbeiten^{24,56} sowie aus Reflexionsmessungen bei Zimmertemperatur^{6,15} sowie bei 100 K¹⁹ verglichen. Zur Bestimmung der Bindungsenergie von Valenzbandexzitonen E_{BV} und Rumpfexzitonen E_{BR} , siehe Kap. 3.2.2, zum Abstand des Fermi-niveaus von der Valenzbandoberkante Δ sowie zur Mitte der Energielücke $\Delta-E_g/2$, siehe Kap. 3.2.3. Ergebnisse aus dieser Arbeit sind ohne Referenzen aufgeführt.

Mit $\bar{\Phi} = 4,25$ eV und den für die anderen Substanzen ermittelten Werten für E_{th} und U_{ro} können wir Δ bestimmen. Das Fermi-niveau liegt danach bei den anderen Substanzen jeweils etwa 1,0 eV über der Mitte der Energielücke. Dies kann mit einer höheren Donatorenkonzentration (z.B. Störstellendichte) erklärt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle III, Spalten 7 und 8 zusammengestellt.

3.3 Inelastische Elektron-Elektron-Streuung

In diesem Abschnitt wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die zum Auftreten des Minimums in der Grobstruktur bei $2(E_g + E_a)$ führt (vergl. Kap. 3.1.2), mit Hilfe von Energieverteilungsmessungen näher untersucht. Zunächst betrachten wir die photoelektrischen Emissionsspektren $Y(\hbar\omega, U_r)$ der Kaliumhalogenide, diese sind in Abb. 20 und 21 dargestellt. Das Ergebnis für KJ ist repräsentativ für die anderen Verbindungen KF, KCl und KBr. Deshalb können wir uns in der Diskussion auf KJ (Abb. 21) beschränken.

3.3.1 Streuung im Valenzband

Die oberste Kurve in Abb. 21 ist das Ausbeutespektrum (vergl. Abb. 13). Die angeregten Photoelektronen werden solange nicht inelastisch gestreut, als ihre Streupartner in den gebundenen Zuständen keine Energie aufnehmen können. Da die streuenden Elektronen sich im gefüllten Valenzband befinden, ist die Energielücke E_g eine untere Schranke für die Energieaufnahme bei einem Streuakt. Daraus folgt, daß für Photonenenergien $\hbar\omega < 2E_g$, die angeregten Photoelektronen nicht durch Valenzelektronen gestreut werden können. Dies erklärt die Zunahme der Ausbeute vom Einsatz der Photoemission an bis zum ersten Maximum.

Der Einsatz der Streuung sollte bereits bei einer Photonenenergie erfolgen, bei der sich das streuende Elektron nach der Streuung in einem exzitonischen Zustand,

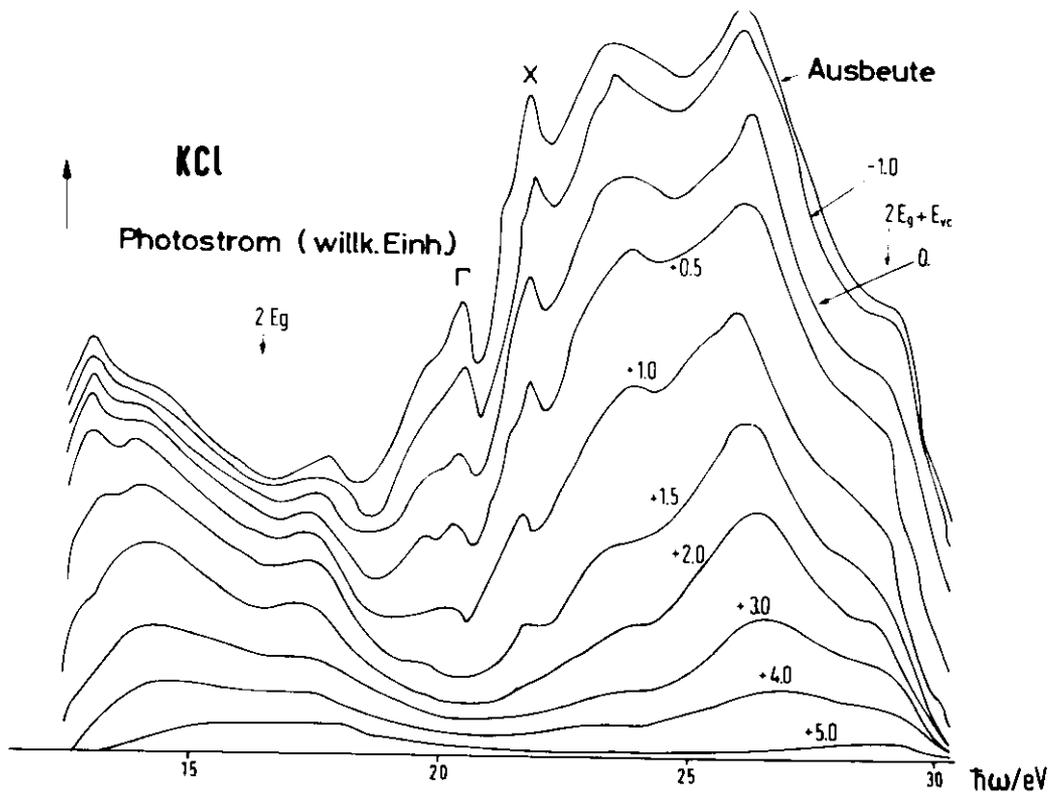
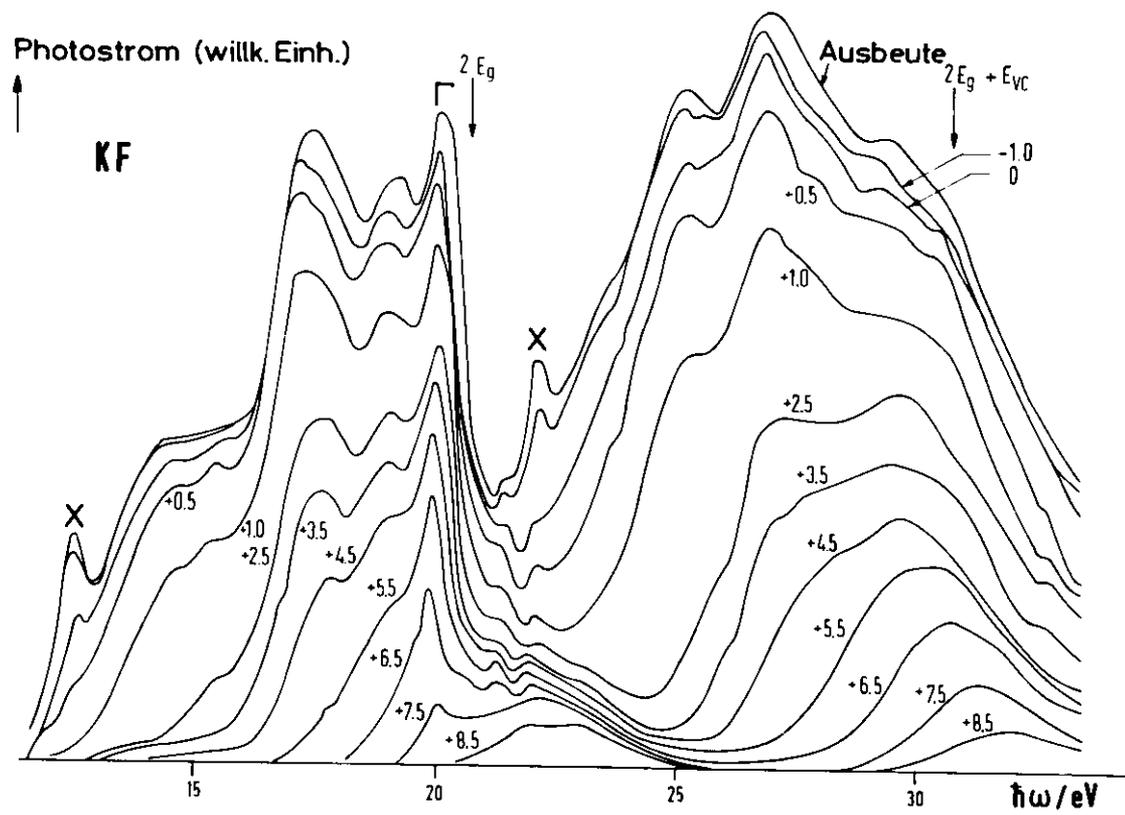


Abb. 20

Spektrale Verteilung des Photostroms für KF und KCl bei verschiedenen Retardierungspotentialen U_r .

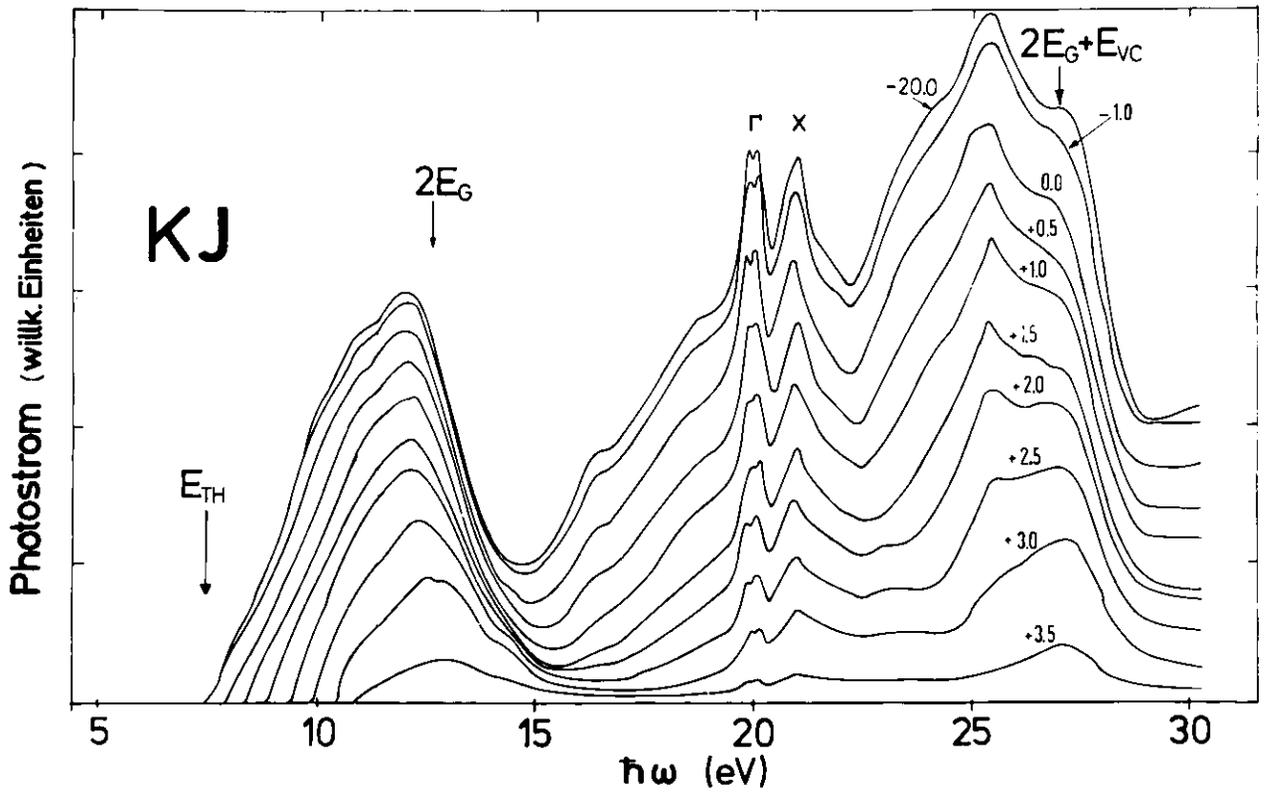
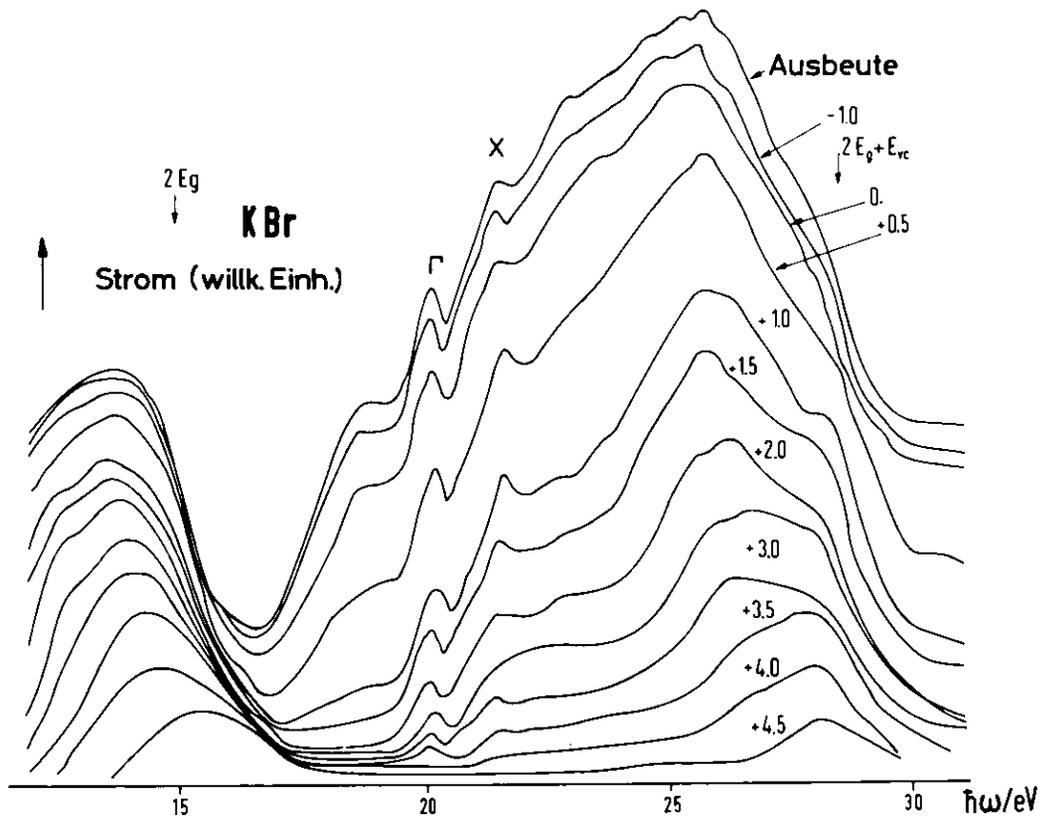


Abb. 21

Spektrale Verteilung des Photostroms für KBr und KJ bei verschiedenen Retardierungspotentialen U_r .

das gestreute am Boden des Leitungsbandes befindet.⁴² Dieser Prozeß ist jedoch auf die scharf definierte Photonenenergie $\hbar\omega = E_g + \hbar\omega_v$ ($\hbar\omega_v$ = Energie der ersten exzitonischen Anregung aus dem Valenzband) beschränkt, daher sollte er sich lediglich in einer scharfen Einsattelung in der Ausbeutekurve bei $E_g + \hbar\omega_v$ zeigen. Eine solche Struktur konnte jedoch nicht beobachtet werden (siehe Abb. 13).

Erst ab der kritischen Photonenenergie $\hbar\omega \geq 2E_g$ setzt dann die Streuung ein: das direkt angeregte Elektron regt dann ein zweites, ein Elektron eines Valenzband-Zustandes durch Stoß an. Dies hat zur Folge, daß statt nur einem hochenergetischen sich nun zwei niederenergetische Elektronen am Boden des Leitungsbandes unterhalb des Vakuumniveaus befinden. Dadurch wird die photoelektrische Ausbeute drastisch reduziert.

Der Einsatz der inelastischen Streuung zeigt sich in der hohen Dichte der Ausbeutekurven für verschiedene Retardierungspotentiale bei Photonenenergien etwas oberhalb $2E_g$, wogegen sich ihr großer Abstand an der niederenergetischen Flanke zum Minimum hin durch die Emission von vorzugweise niederenergetischen Elektronen erklären läßt. Bei Erhöhung des Retardierungspotentials nimmt das Maximum bei hohen Photonenenergien etwa doppelt so schnell ab, wie das niederenergetische. Daraus können wir ebenfalls schließen, daß der Anteil niederenergetischer Elektronen im Bereich großer Photonenenergien etwa doppelt so groß ist, wie im Bereich kleiner Anregungsenergien.

Das Abnehmen der Ausbeute auf den Wert Null im Minimum ist nicht möglich, weil die Streuweglänge für Elektron-Elektron-Wechselwirkung nicht Null sein kann. Außerdem ist die Breite des Valenzbandes aller Kaliumhalogenide⁵⁸ größer als die jeweilige Elektronenaffinität, es können daher gestreute Elektronen die Probe

bei einer Photonenenergie verlassen, bei der die vom Boden des Valenzbandes angeregten noch nicht genügend Energie besitzen, um gestreut zu werden.

Der Einsatz der inelastischen Elektron-Elektron-Streuung kann direkt in den Energieverteilungskurven (aus differenzierten Emitterstrom-Kollektorspannungskurven gewonnenen) beobachtet werden. Abbildung 22 enthält ausgewählte Energieverteilungskurven im Photonenenergiebereich von 10 bis 18 eV, gemessen an KJ. In der gewählten Darstellung (vergl. (3.6)) verschiebt sich ein Maximum, welches von ungestreuten Elektronen aus einem festen Ausgangszustand gebildet wird, nicht mit der Photonenenergie, die hier Parameter ist: es behält seine Lage auch bei Erhöhung der Photonenenergie von 10,0 eV auf 11,7 eV bei. (Die Breite der beobachteten Struktur sollte nach der in der Einleitung entwickelten Vorstellung der wahren Valenzbandbreite entsprechen, ist jedoch erheblich größer als der berechnete Wert⁵⁸, diese Diskrepanz kann als Folge auftretender Raumladungen erklärt werden, vergl. Kap. 3.6. Die Schlüsse, die in diesem Abschnitt gezogen werden, werden davon jedoch nicht berührt.) Bei 12,6 eV überschreitet die Photonenenergie gerade den Einsatz für die Streuung. Dies hat eine Verschiebung des Maximums zur Folge, die durch die Verminderung der Elektronen in der hochenergetischen Flanke des Maximums zusammen mit deren Auftreten in dessen niederenergetischen Flanke bei einsetzender Streuung erklärt werden kann. Mit zunehmender Photonenenergie können mehr und mehr gestreute Elektronen die Probe verlassen. Bei $\hbar\omega=14,5$ eV haben sich zwei deutlich getrennte Strukturen entwickelt, wobei das Maximum, welches aus den hochenergetischen Elektronen gebildet wird, sich bezüglich seiner Lage nicht wesentlich verändert hat. Schließlich kann man erkennen, daß bei 15,0 eV die Zahl der gestreuten Elektronen bereits die der ungestreuten übersteigt.

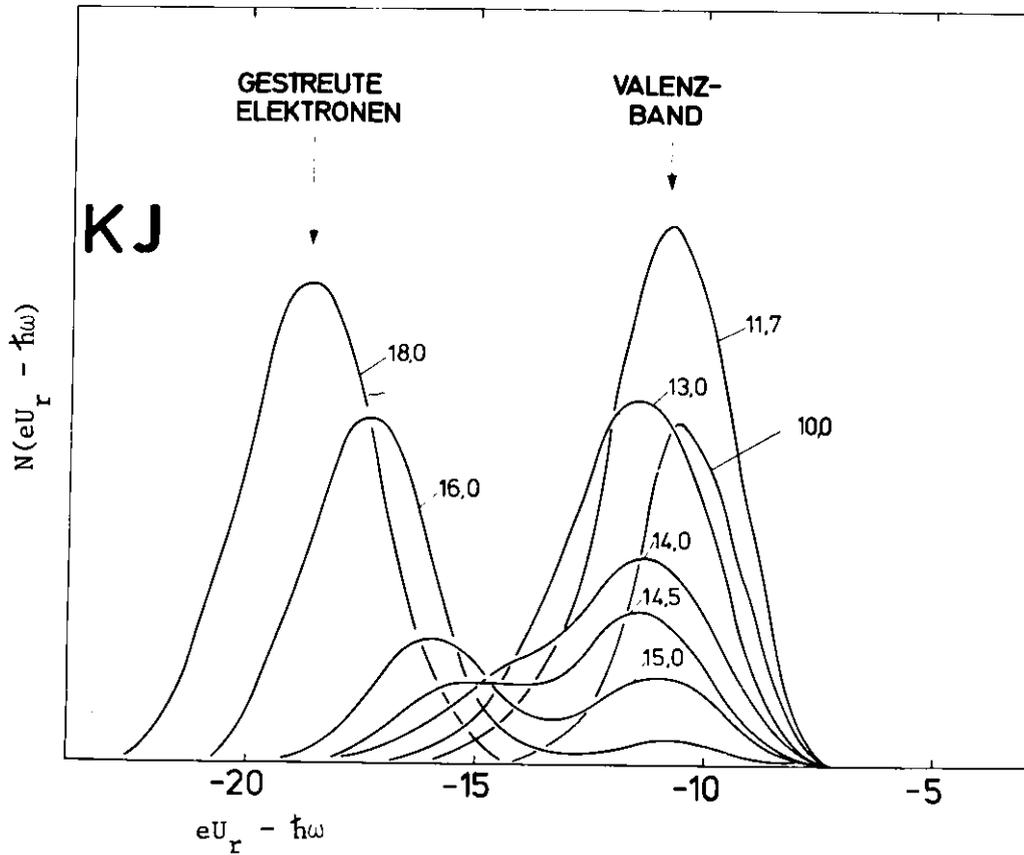


Abb. 22

Energieverteilungskurven von KJ bei verschiedenen Photonenenergien im Bereich von 10 bis 18 eV. Für die Abszisse siehe Gl. (3.2).

Das bisher beschriebene Verhalten wird in Abb. 23 quantitativ verfolgt. Das Höhenverhältnis der Maxima N_s/N_v ist hier für alle Kaliumhalogenide in Abhängigkeit von der Photonenenergie abgetragen. Der doppelte Wert der Photonenenergie, für den die Photoemission einsetzt $\hbar\omega=2(E_g+E_a)$, ist jeweils durch einen Pfeil gekennzeichnet. Bei diesem Wert nimmt das Verhältnis N_s/N_v drastisch zu, da die beiden gestreuten Elektronen nun die Probe mit wachsender Photonenenergie zu verlassen beginnen.

3.3.2 Streuung im Rumpfniveau K^+3p

Der steile Abfall der Ausbeute zwischen 25 eV und 30 eV kann für alle Kaliumhalogenide gleichermaßen beobachtet werden. Er findet bei der Photonenenergie $2E_g+E_{vc}$ statt. Bei diesem Wert besitzt ein Rumpfelektron genügend Energie, um ein zweites Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband anzuregen. Die Endzustände beider Elektronen liegen dann in Analogie zu den Verhältnissen beim ersten Minimum unter dem Vakuumniveau, was wiederum eine Verminderung der Ausbeute zur Folge hat.

Der zweite denkbare Prozeß, die Streuung eines hoch ins Leitungsband angeregten ungestreuten Elektrons aus dem Valenzband an Rumpfelektronen ist sehr unwahrscheinlich, da die Zahl der aus dem Valenzband angeregten ungestreuten Elektronen wegen deren hoher Energie über dem Leitungsbandboden E_{vc} nach dem über die Streuung oberhalb $2E_g$ gesagten sehr unwahrscheinlich ist.

3.3.3 Mehrfachstreuung

Bei $\hbar\omega > 3E_g$ sollte man den Einsatz für die Zweifachstreuung erwarten. Wie in Kap. 3.5 gezeigt wird, verteilt sich bei dem Streuakt die Gesamtenergie nach der Streuung im Mittel auf beide Streupartner zu gleichen Teilen. Danach ist ein

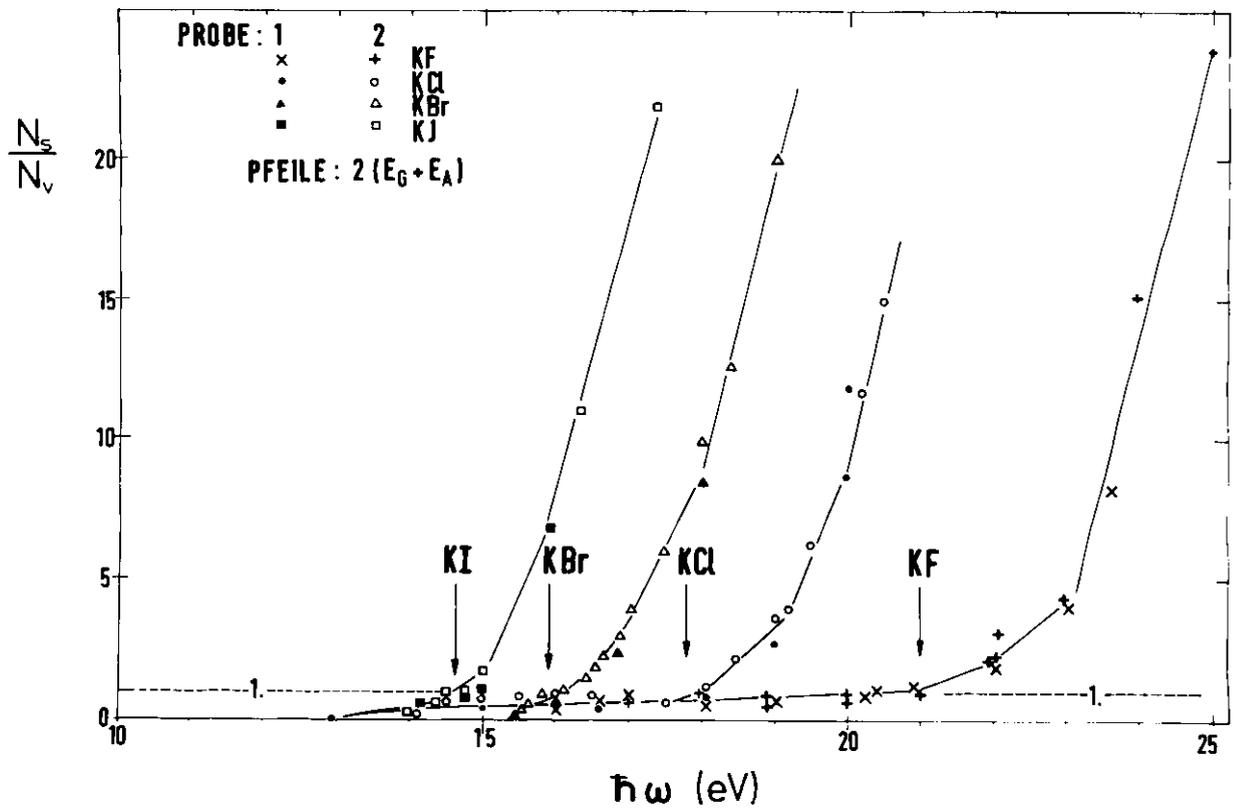


Abb. 23

Das Höhenverhältnis des Maximums von gestreuten zum Maximum der ungestreuten Elektronen N_s/N_v in den Energieverteilungskurven als Funktion der Photonenenergie für die Kaliumhalogenide.

Zweifach-Streuprozess erst bei $4E_g$ möglich. Dieser Prozess ist jedoch insofern von geringem Einfluß auf die Ausbeute, als er ganz im Gegensatz zur Situation bei $\hbar\omega=2E_g$ nur einen der überhaupt möglichen Streuprozesse darstellt, sich in-
folgendessen kaum als Minimum in der Ausbeute bemerkbar machen kann.

3.4 Rumpfanregungen

Trägt man die energetische Lage von Strukturen in der der Spektralverteilung des Photostroms (Abb. 20, 21) in einem Photonenenergie-Kollektorspannungs-Diagramm als Geraden ab, so daß deren maximale Länge der negativsten Kollektorspannung entspricht, bei welcher diese Strukturen im Spektrum gerade noch zu erkennen sind, erhält man Abb. 25 und 26. Diese Darstellung enthält darüber hinaus die Stoppotentialgeraden für Valenzband- und Rumpfanregungen (vergl. Kap. 3.2 und Abb. 17 und 18) sowie eine weitere Gerade, durch die diejenige Gegenspannung bestimmt wird, bei welcher auch die Elektronen mit der höchsten Energie, die aber bereits einmal gestreut wurden, retardiert werden. Diese Gerade verläuft parallel zur Stoppotentialgeraden für die Valenzbandanregungen im energetischen Abstand E_g .

Die gestrichelten Kurven in der Darstellung (10, 20 und 50 %) bestimmen zur jeweiligen Photonenenergie $\hbar\omega$ diejenige Kollektorspannung U_c , bei welcher der Photostrom noch 10, 20 bzw. 50 % seines Maximalwertes (für die Ausbeute) beträgt. Sie zeigen nochmals die inelastische Elektron-Elektron-Streuung: die Energie von weniger als 10 % aller Elektronen übersteigt den Betrag E_g , gemessen vom Boden des Leitungsbandes. Die Zunahme dieser Kurven unmittelbar nach dem Schnitt mit den Stoppotentialgeraden für die Valenzbandstreuung (d.h. der Stoppotentialgeraden für die Elektronen, die bei einem Streuprozess genau die Energie E_g verloren haben) läßt darauf schließen, daß auch solche Streuprozesse, bei welchen sich einer der beiden Streupartner nach der Streuung am

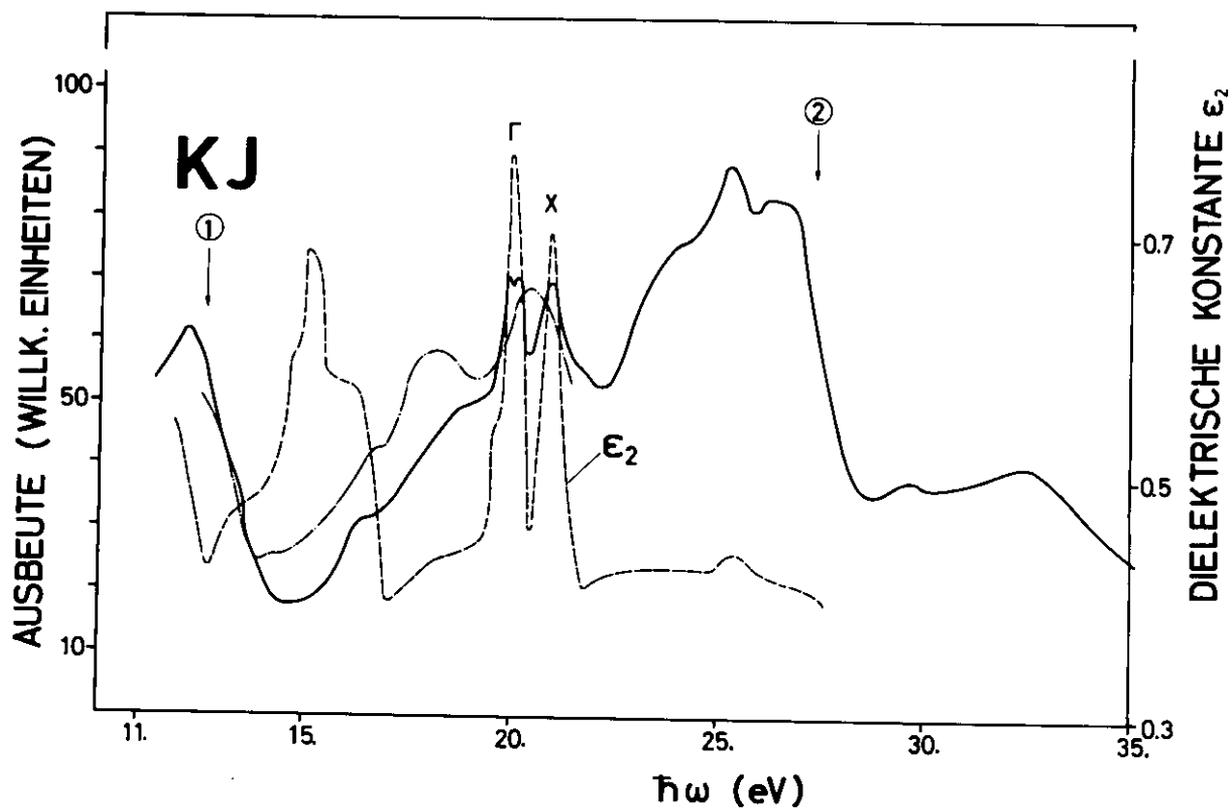


Abb. 24

Die relative photoelektrische Ausbeute von KJ (—) zusammen mit dem Ergebnis einer älteren Messung⁹ (-·-·-), und dem Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten ϵ_2 (---).⁶ Die Pfeile 1 und 2 bezeichnen den Einsatz der inelastischen Elektron-Elektron-Streuung bei $2E_g$ bzw. bei $2E_g + E_{vc}$.

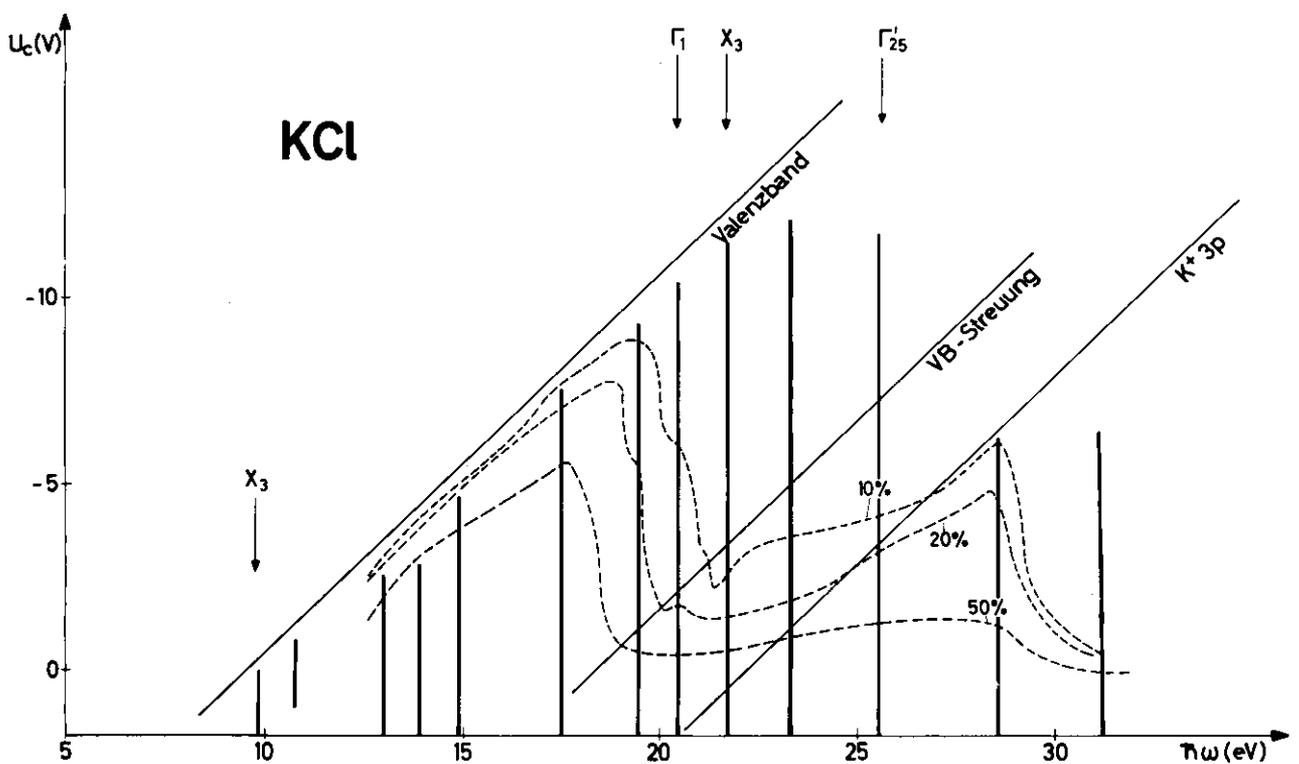
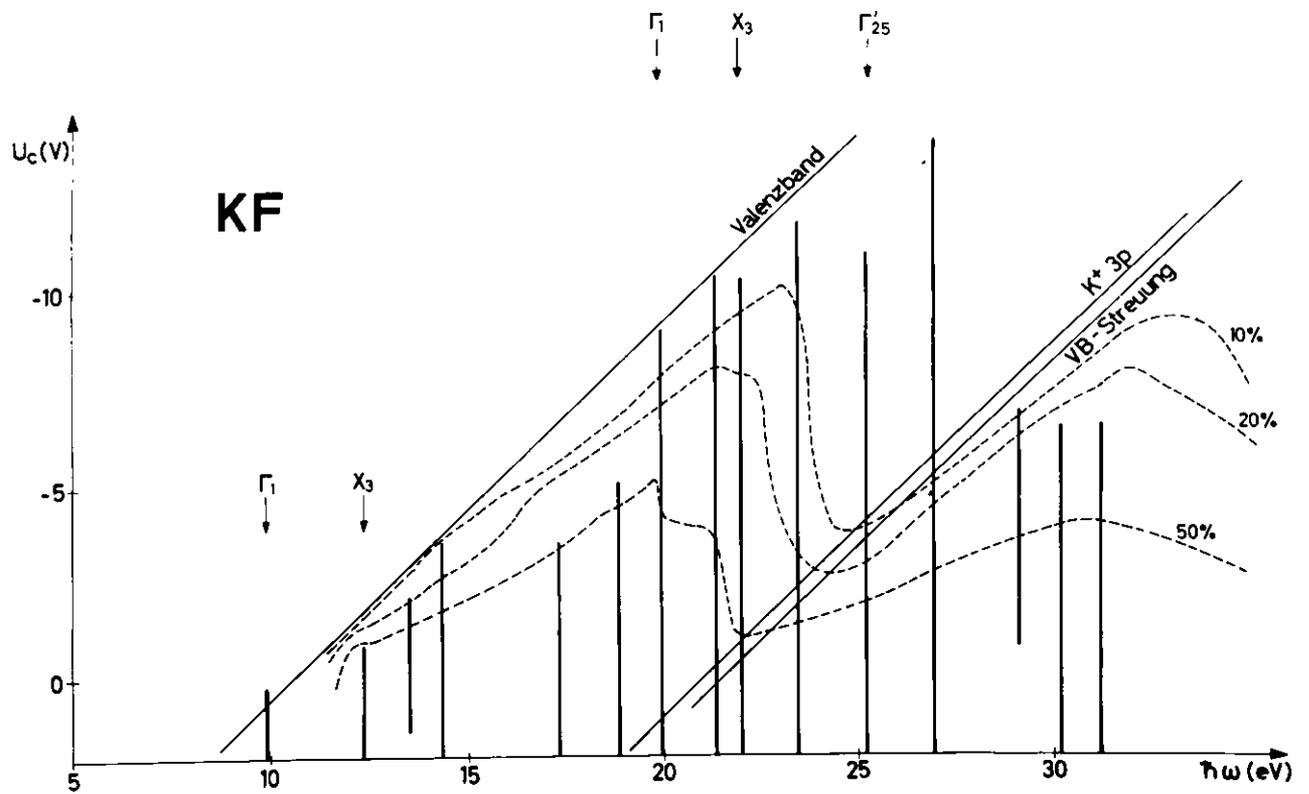


Abb. 25

Diagramm zur Darstellung der Maximal-Energie der für die verschiedenen Strukturen in der spektralen Verteilung des Photostroms von KF und KCl verantwortlichen Elektronen. Zur Erklärung siehe Kap. 3.6.1

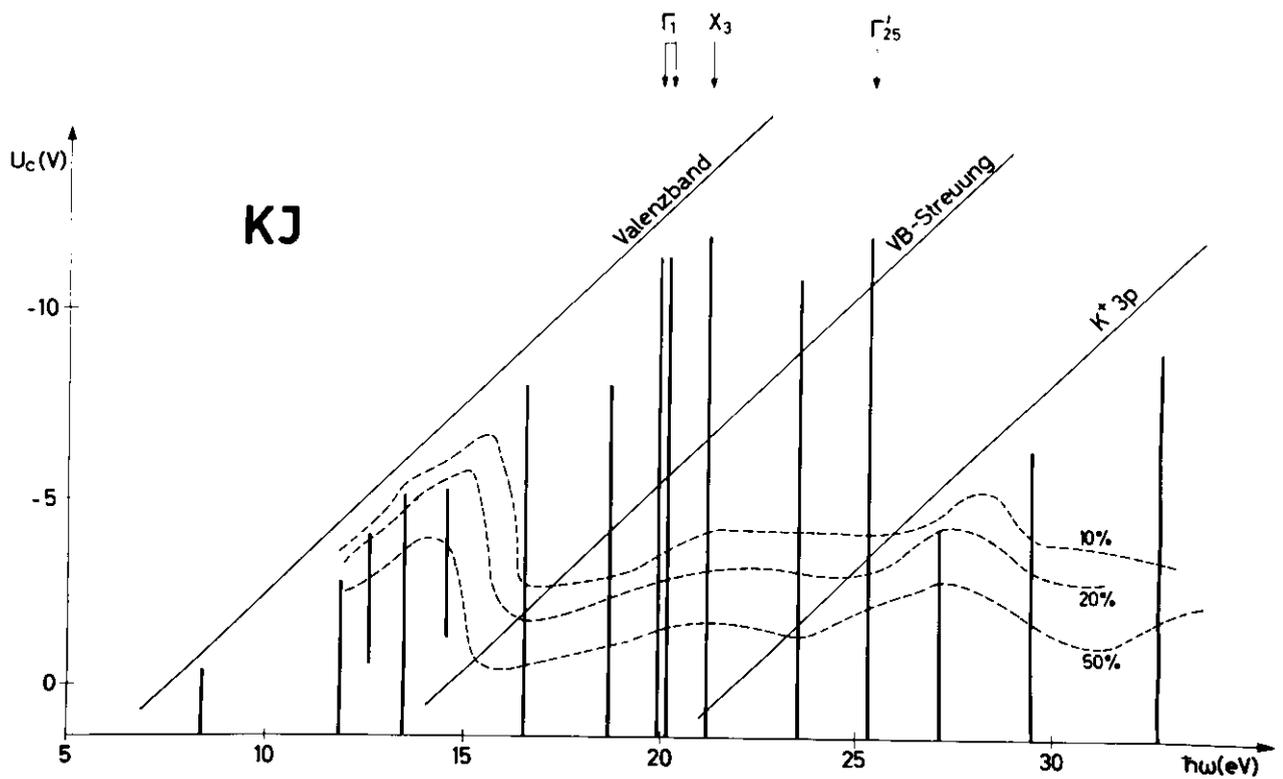
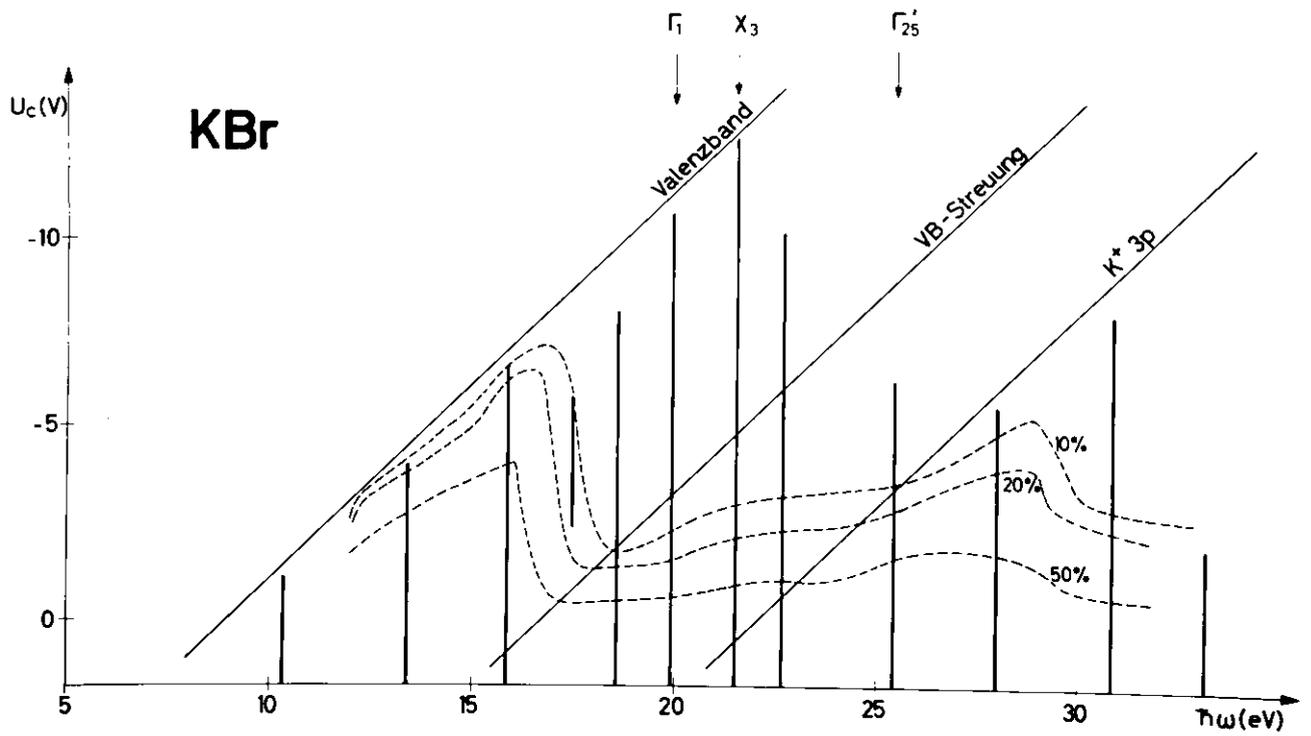


Abb. 26

Diagramm zur Darstellung der Maximal-Energie der für die verschiedenen Strukturen in der spektralen Verteilung des Photostroms von KBr und KJ verantwortlichen Elektronen. Zur Erklärung siehe Kap. 3.6.1

Boden des Leitungsbandes befindet, auch bei hohen Anregungsenergien noch auftreten. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß von allen inelastischen Streuprozessen nicht ausschließlich derjenige auftritt, bei welchem nach der Streuung beide Streupartner dieselbe Endenergie besitzen.

Es zeigt sich in dieser Darstellung darüber hinaus der Einsatz der Streuung im Rumpfniveau (vergl. Kap. 3.3.2) bei der Photonenenergie von $2E_g + E_{vc} \approx 28,5$ eV. Die Abnahme des zur Retardierung eines bestimmten prozentualen Anteils von Photoelektronen erforderlichen Retardierungspotentials $U_r = -U_c$ erfolgt bei diesem Wert. Sie ist nicht so ausgeprägt wie im Falle der Streuung im Valenzband, jedoch stellt sie sich neben dem Abfall in der Ausbeute als zusätzlicher Nachweis dieses Streuprozesses dar.

Aus dieser Darstellung wird ersichtlich, daß alle Maxima der photoelektrischen Ausbeute bis zur Anregungsenergie von 26 eV (einschließlich des Maximums bei 26,8 eV von KF) noch Elektronen enthalten, die so hochenergetisch sind, als seien sie direkt vom Valenzband aus angeregt worden und dann ohne inelastische Streuung zur Oberfläche gelangt. Da wir aber den Einsatz der Rumpfanregungen bereits bei etwa 20,5 eV erwarten, wollen wir zunächst auf das Dublett, das für alle Kaliumhalogenide bei etwa 20,0 (Γ) und 21,5 eV (X) zu finden ist, näher eingehen (siehe Tab. II und Abb. 13).

3.4.1 Rumpfexzitonen

Das auffallende Dublett im Ausbeutespektrum bei 20 eV und 21,5 eV (siehe Abb. 24) wird (vergl. die Bandstrukturberechnung von Onodera et al.²⁴ für KJ in Abb. 1) exzitonischen Rumpfanregungen im Punkt Γ und X der Brillouin-Zone zugeordnet.⁶ Diese Interpretation wird durch die Tatsache unterstützt, daß dieses Dublett für alle Kaliumhalogenide, sowohl in den optischen Spektren

als auch in der Ausbeute⁴² auftritt, und sich nicht in seiner energetischen Lage verschiebt, wenn der Halogenpartner ausgetauscht wird (vergl. Abb. 13).

Der Boden des Leitungsbandes wird von K^+4s Zuständen gebildet, sein energetischer Abstand zum K^+3p -Niveau, der in etwa mit der energetischen Lage des Exzitonendubletts im Ausbeutespektrum übereinstimmt, ist unabhängig von der Art des Halogenpartners. Dagegen ist das Valenzband von den p-Elektronen der äußersten Schale des Halogenions besetzt und verschiebt sich infolgedessen mit wachsender Ordnungszahl des Halogenpartners nach oben (E_g wird kleiner). Das läßt darauf schließen, daß nur Kaliumniveaus die Anfangs- und Endzustände des betrachteten Dubletts sein können. Weiterhin spricht für die exzitonische Natur dieser Maxima deren Halbwertsbreite, die beträchtlich geringer ist als diejenige energetisch benachbarter Maxima. Schließlich ist die Aufspaltung von 0,2 eV des Gamma-Exzitons ein weiterer Hinweis: dieser Wert wurde bei allen Kaliumhalogeniden bei¹⁹ Tieftemperatur-Reflexionsmessungen gefunden, er entspricht darüber hinaus dem theoretisch erwarteten Wert für die Spin-Bahn-Aufspaltung ($\Gamma_6^-; \Gamma_8^-$) des Rumpfzustandes K^+3p . Das X-Exziton hingegen zeigt diese Aufspaltung nicht, da seine Lebensdauer als Folge energetischer Entartung mit dem Leitungsband reduziert ist, möglicherweise auch durch die Tatsache, daß durch das Kristallfeld die Entartung im Rumpfzustand verringert und eine Auflösung des dann zu erwartenden Triplets unmöglich wird. Zusammenfassend kann man sagen, daß dieses Dublett im Ausbeute-Spektrum von Rumpfexzitonen herrührt.

Der Endzustand der Γ -Exzitonen jedoch liegt unter dem Vakuumniveau. Demnach können diese Exzitonen nicht direkt zur Photoemission beitragen. Da die Endzustände der X-Exzitonen nur sehr wenig über dem Vakuumniveau (KF und KCl) oder sogar darunter liegen (KBr und KJ), ist zu erwarten, daß Strukturen, die X-Exzitonen zugeordnet werden müssen, in der Spektralverteilung des Photostroms bereits bei geringen

Retardierungspotentialen verschwinden.

Die entsprechenden exzitonischen Anregungen aus dem Valenzband sind mit Ausnahme vom Γ -Exziton beim KF (vergl. Abb. 13) in der Ausbeute nicht zu finden. Für KF ist die Elektronenaffinität negativ (vergl. Tab. III), so daß das Exziton bei geringer Bindungsenergie nach der Wanderung an die Oberfläche direkt ins Vakuum zerfallen kann. In erster Linie kommt der Zerfall von Exzitonen mit nachfolgender Ionisation von F-Zentren als möglicher Zerfallsprozeß in Betracht.⁴⁰ Diese Valenzbandexzitonstruktur in der Ausbeute kann aber im Gegensatz zu der der Rumpfexzitonen bereits bei Anwendung geringer Retardierungspotentiale unterdrückt werden und liefert außerdem weniger als 2 % der maximalen Ausbeute bei 27 eV (Abb. 13). Daraus folgt aber, daß ein Sekundärprozeß für den Rumpfexzitonenzzerfall angenommen werden muß, der den Valenzbandexzitonen nicht zur Verfügung steht. Die einzigen beiden hierfür in Betracht kommenden Prozesse sind der Augerprozeß und die direkte Rekombination mit nachfolgender Anregung eines Valenzelektrons. Diese sind in Abb. 27 schematisch dargestellt. Wir können der Figur entnehmen, daß bei diesen beiden Zerfallsprozessen Photoelektronen entstehen, die sich hinsichtlich ihrer Endenergie unterscheiden.

3.4.1.1 Rekombination

Die Photoelektronen, die aus dem Rekombinationsprozeß stammen, sind energetisch von direkt angeregten Valenzelektronen ununterscheidbar, dagegen kann die maximale kinetische Energie der Augerelektronen nur $E_{vc} - E_{th}$ betragen. Dies bedeutet beispielsweise für KBr, daß keine Augerelektronen mit einer kinetischen Energie von mehr als 5,3 eV auftreten können. Die Exzitonstrukturen verschwinden jedoch erst bei einer Kollektorspannung, die so negativ ist, daß selbst ungestreute, von der Valenzbandoberkante angeregte Elektronen zurückgehalten werden

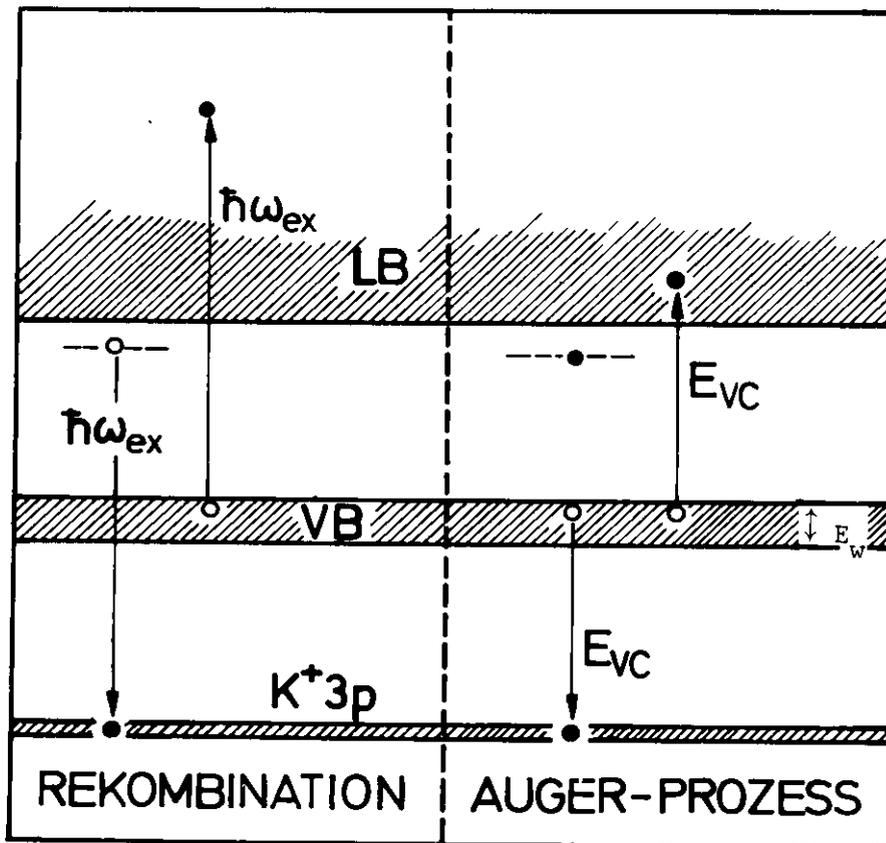


Abb. 27

Schematische Darstellung des Rekombinations- und Augerprozesses zur Interpretation der exzitonischen Strukturen in der photoelektrischen Ausbeute.

(vergl. Abb. 25 und 26). Dies bedeutet, daß der Prozeß der direkten Rekombination zumindest teilweise für das Exzitonen-Dublett im Ausbeutespektrum verantwortlich ist.⁴⁷

3.4.1.2 Auger-Prozeß

Die Frage, ob der Auger-Prozeß ebenfalls einen Beitrag leistet, kann im Prinzip durch Bestimmung des Verhältnisses des Maximums zum Untergrund als Funktion des Retardierungspotentials (d.h. der kinetischen Energie) beantwortet werden.

Wir wollen zunächst einmal annehmen, daß der Auger-Prozeß als Exzitonen-Zerfallsprozeß nicht in Frage kommt. Wir tragen dann das Verhältnis von Maximum zu Untergrund für die Strukturen des Γ - und X-Rumpfxzitons in Abhängigkeit von der Kollektorspannung auf. Wir erwarten ein konstantes Verhältnis in dem Bereich, in welchem keine Photoelektronen, die aus der direkten Rekombination stammen, mehr retardiert werden; denn da diese Elektronen alle vom Valenzband stammen, sind sie hinsichtlich ihrer Energie vom Untergrund prinzipiell ununterscheidbar.

Abbildung 28 zeigt das experimentelle Ergebnis für KBr. Wir können eine deutliche Variation des Maximum-zu-Untergrund-Verhältnisses im Kollektorspannungsbereich von $U_c = -3,0 \dots -1,8$ V feststellen. Die minimale kinetische Energie der Augerelektronen im Vakuum ist durch $E_{vc} - E_{th} - 2E_w$, die maximale durch $E_{vc} - E_{th}$ gegeben. Aus Gl. (3.2), Gl. (3.3) und Gl. (3.4) folgt für die kinetische Energie der bei einer Kollektorspannung U_c , der Schichtdicke d und dem beim Emitterstrom $I(U_c)$ emittierten Photoelektronen:

$$E_{kin} = -e \{U_c - \phi(d, I)\} - E_{th} + (\phi + \Delta) \quad (3.5)$$

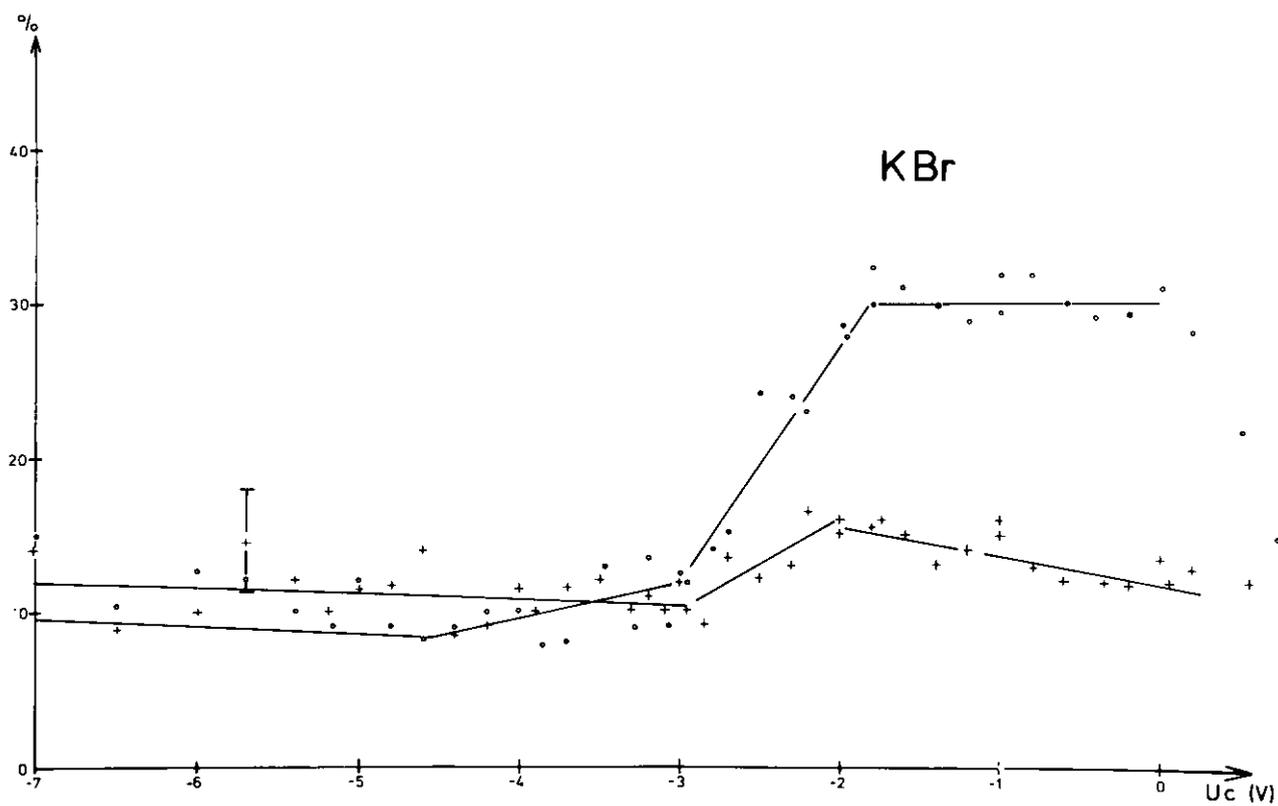


Abb. 28

Das Maximum-zu-Untergrund-Verhältnis der Rumpfeizitonenstruktur Γ (o) und X (+) in der spektralen Verteilung des Photostroms von KBr als Funktion der Kollektorspannung U_c .

Mit den Schichtdaten $d \approx 3000 \text{ \AA}$ und $I(-3,0) = 0,3 \text{ pA}$, $I(-1,8) = 0,8 \text{ pA}$ ergibt sich unter Verwendung des im Kap. 3.6.2 berechneten Raumladungspotentials $\phi(d,I)$ (vergl. Abb. 34) für das Energieintervall, in welchem mehr Elektronen retardiert werden als im übrigen Spektrum $E_{\text{kin}} = 4,0 \dots 4,7 \text{ eV}$. Da im Energiebereich von $E_{\text{kin}} = 3,5 \dots 5,3 \text{ eV}$ die Augerelektronen erwartet werden, ist die Übereinstimmung befriedigend. Die Verhältnisse liegen ähnlich für die anderen Kaliumhalogenide; die Energiebereiche, in welchen wir eine starke Änderung des Maximum-zu-Untergrundverhältnisses beobachten, werden mit dem Auger-Elektronen-Energiebereich in Tab. IV verglichen. Wir finden auch hier Übereinstimmung, so daß der Zerfall von Rumpfezzitonen nicht nur durch die direkte Rekombination, sondern, wenn auch in geringerem Maße, über den Auger-Prozeß erfolgen kann. Der Auger-Prozeß kann bei KF nicht stattfinden, da hier die Energielücke größer als der Bandabstand E_{vc} ist.

Die Untergrundhöhe wurde am Fuße der Exzitonenmaxima im Ausbeutespektrum gemessen. Da bei einer Photonenenergie, die zwischen den Anregungsenergien für das Γ - und X-Exziton liegt, der Einsatz der Übergänge aus dem Rumpfniveau ins Leitungsband beobachtet werden kann,¹⁹ ist zu erwarten, daß Auger-Übergänge auch als Folgeprozesse dieser Interbandanregungen Elektronen in den Untergrund des X-Exzitons liefern. Es sollte daher die Änderung des Maximum-zu-Untergrundverhältnisses im Falle des X-Exzitons nicht so stark sein, wie beim Γ -Exziton. Dies wird auch tatsächlich bei allen Kaliumhalogeniden beobachtet (vergl. Abb. 28). Daraus ist zu schließen, daß Auger-Übergänge stets als Folgeprozesse von Rumpfanregungen auftreten.

3.4.2 Höhere Rumpfanregungen

Erweitern wir die Diskussion auf Übergänge im Photonenenergiebereich $\hbar\omega > 22 \text{ eV}$, so finden wir anhand der Abb. 25 und 26, daß alle Geraden, die Strukturen bis 26 eV (sowie 26,8 eV bei KF) entsprechen, die Stopppotentialgerade für Anregungen

	1		2		3		4	
	MIN	MAX	MIN	MAX	MIN	MAX	MIN	MAX
KF	-	-	-	-	-0,6	-0,4	-	-
KCl	-0,5	-0,1	3,5	3,5	3,2	3,6	0,3	0,1
KBr	-1,8	-3,0	4,0	4,7	3,5	5,3	0,5	-0,6
KJ	-1,9	-5,2	3,9	5,5	4,2	5,3 [†]	-0,3	0,2

Tabelle IV

1 = Bereich der Kollektorspannung, für welchen das Maximum : Untergrundverhältnis stark variiert - Experiment

2 = Energiebereich der Elektronen, die für die Variation des Maximum-Untergrund-Verhältnisses verantwortlich sind (Umrechnung nach Gl. (3.5) unter Verwendung der Ergebnisse in Abb. 34)

3 = Theoretischer Energiebereich der Augerelektronen ($E_{vc} - E_{th}$; $E_{vc} - E_{th} - 2E_w$) - für E_w siehe Ref.⁵⁸

4 = Differenz zwischen Experiment und Erwartungswert

[†] Bei KJ ist die Maximalenergie durch den Einsatz inelastischer Elektron-Elektron-Streuung begrenzt

vom K^+3p -Niveau (vergl. Kap. 3.2) schneiden. Solche Strukturen können infolgedessen nur als hochenergetische Valenzbandübergänge interpretiert werden, aber auch als metastabile Rumpfexzitonen, also exzitonische Anregungen, deren Endzustände an höhere Leitungsbänder ankoppeln.

Der Zerfall von freien Elektron-Loch-Paaren durch direkte Rekombination als Folgeprozeß von Interbandanregungen ist sehr viel unwahrscheinlicher als derjenige exzitonischer Anregungen, da für die direkte Rekombination eine starke Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und dem zurückbleibenden Loch angenommen werden muß. Metastabile Exzitonen dagegen können außer dem direkten Zerfall ins Vakuum (nach Wanderung an die Oberfläche der Probe) auch über einen der beiden in Kap. 3.4.1 beschriebenen Mechanismen (Rekombination, Auger-Effekt) zur Photoemission beitragen. Die Entscheidung darüber, ob es sich hierbei um eine hochenergetische Valenzbandanregung oder um metastabile Rumpfexzitonen handelt, kann wieder durch den systematischen Vergleich der energetischen Lage der betreffenden Struktur in den Spektren aller vier Kaliumhalogenide getroffen werden. Das Auftreten der ausgeprägten Struktur bei etwa 25,1 bis 25,5 eV bei allen Kaliumhalogeniden, die in ihrer energetischen Lage (Tab. II, Abb. 13) unabhängig von der Art des Halogenpartners ist, läßt daher den Schluß zu, daß dieses Maximum einer metastabilen, exzitonischen Anregung aus dem Rumpfniveau zugeordnet werden kann. Als Endzustand findet man mit Hilfe von Bandstrukturberechnungen^{24,73} den Punkt Γ'_{25} (vergl. Abb. 1). Diese Interpretation wird dadurch gestützt, daß der energetische Abstand des Rumpfniveaus zum Punkt Γ'_{25} in der Brillouinzone für alle Kaliumhalogenide etwa derselbe ist, da beide Niveaus von K^+ -Zuständen gebildet werden.^{24,58} Die Maxima oberhalb von 26 eV (mit Ausnahme des Maximums bei 26,8 eV bei KF) dagegen sind auf Grund ihrer Maximalenergien direkten Rumpfübergängen ins Leitungsband zuzuordnen. (Vergl. Tab. II.)

3.5 Strukturen im Energieverteilungsspektrum

Abbildung 29 zeigt Energieverteilungskurven, gemessen an KCl für den Photonenenergiebereich von 10 bis 33 eV. Als Abszisse wurde die Differenz von Retardierungspotential und Photonenenergie gewählt. Man erkennt drei verschiedene Maxima: eines für Photonenenergien von weniger als 22 eV bei einem Abszissenwert von 12,5 eV und ein weiteres bei Photonenenergien von mehr als 26 eV bei einem Abszissenwert von 25 eV; beide Maxima ändern ihre Lage bei zunehmender Photonenenergie nicht. Das dritte Maximum verschiebt sich dagegen mit wachsender Photonenenergie zu kleineren Abszissenwerten.

Für Anregungen von einem festen Anfangszustand gilt $E = \text{const}$, damit folgt aus Gl. (3.2) bei fehlender inelastischer Streuung ($E_s = 0$):

$$eU_r - \hbar\omega = - (E + \bar{\phi} + \Delta) = \text{const} \quad (3.6)$$

Mit einsetzender inelastischer Elektron-Streuung bei $\hbar\omega = 2E_g$ wird $E_s \neq 0$. Die an das streuende Elektron abgegebene Energie E_s ist dann eine Funktion der Energie des Primär-Elektrons und damit von der anregenden Photonenenergie $\hbar\omega$: $E_s = E_s(\hbar\omega)$. Damit folgt aus Gl. (3.2):

$$eU_r - \hbar\omega = - E_s(\hbar\omega) - (E + \bar{\phi} + \Delta) = - E_s(\hbar\omega) + \text{const.} \quad (3.7)$$

Die festliegenden Maxima lassen sich folglich Anregungen aus dem Valenzband und aus dem Rumpfniveau zuordnen, ihre Lage wird durch Gl. (3.6) beschrieben. Aus der Differenz ihrer Abszissenwerte erhalten wir den Bandabstand E_{vc} . Wir finden hierbei die Werte 10,1, 12,6 und 13,6 eV für KF, KCl und KBr. Bei KJ ist kein Maximum für die Rumpfanregungen in der Energieverteilung, bei KBr nur schwach zu erkennen. Das kann damit begründet werden, daß mit zunehmender Valenzbandbreite von KF zu KJ auch der für gestreute Elektronen verfügbare Energiebereich anwächst. Daraus resultiert eine Verbreiterung des Maximums gestreuter Elektronen, dieses verdeckt dann die Lage des Maximums direkt angeregter Rumpfelektronen.

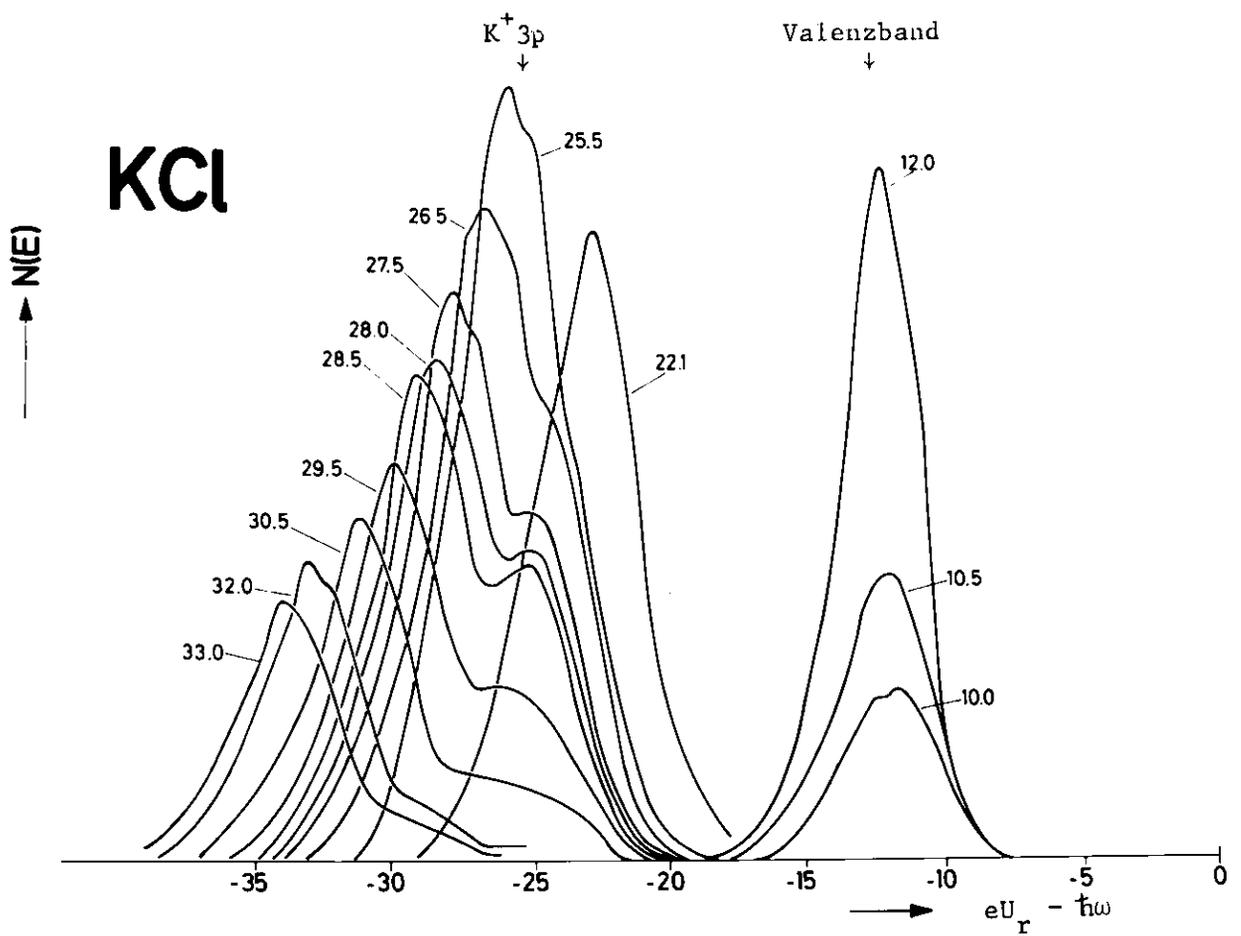


Abb. 29

Energieverteilung, gemessen an KCl im Photonenenergiebereich von 13 bis 29 eV. Der energetische Abstand des Valenzbandmaximums zum $K^+ 3p$ -Maximum beträgt 12,6 eV.

Das mit der Photonenenergie sich verschiebende Maximum kann durch Gl. (3.7) beschrieben werden und wird folglich den gestreuten Elektronen zugeordnet.

Die Verhältnisse werden übersichtlicher, wenn man die Lage der Maxima im Energieverteilungsspektrum als Funktion der Photonenenergie abträgt. Als Ordinate wählen wir wieder die Differenz von Retardierungspotential und Photonenenergie. Abbildungen 30 und 31 zeigen die Ergebnisse für alle Kaliumhalogenide. Die Geraden 1 und 3 stellen die nach Gl. (3.6) zu erwartende Lage von Valenzband und Rumpfniveau unter Verwendung der in Tabelle III angegebenen Werte dar. Dabei wurde angenommen, daß das Maximum der Valenzbandzustandsdichte sich in dessen Mitte befindet. Dann gilt für Valenzbandanregungen $E = E_w/2$ (E_w = Valenzbandbreite). Nehmen wir an, die Endenergie sei nach der Streuung im Mittel zu gleichen Teilen auf beide Streupartner verteilt, so erhält man mit Gl. (3.7) und $E_s(\hbar\omega) = \hbar\omega/2$ die Gerade 2.

Der Vergleich der Meßergebnisse mit diesen Geraden zeigt im Fall der Valenzband- und Rumpfniveaumaxima eine konstante Verschiebung der gemessenen Lage in den niederenergetischen Bereich (kleinere Retardierungspotentiale). Diese Verschiebung kann damit erklärt werden, daß die Annahme $E_s = 0$ für höhere Photonenenergien nicht mehr richtig ist: man muß dann berücksichtigen, daß die Elektronen nach der "random-walk"-Vorstellung auf dem Weg vom Anregungsort in größeren Schichttiefen $z > L(E)$ zur Probenoberfläche zahlreiche Phononen erzeugen können und dabei beträchtliche Energiebeiträge verlieren. Der Hauptgrund jedoch liegt in der Verminderung des effektiven Retardierungspotentials durch das Auftreten einer Raumladung an der Probenoberfläche (vergl. Kap. 3.6.3). Dieses bewirkt eine Verschiebung der Maxima in den niederenergetischen Bereich. Die experimentell gefundene Lage der Maxima gestreuter Elektronen verschiebt sich, gemessen an der Kurve 2, mit zunehmender Photonenenergie mehr und mehr in den niederenergetischen

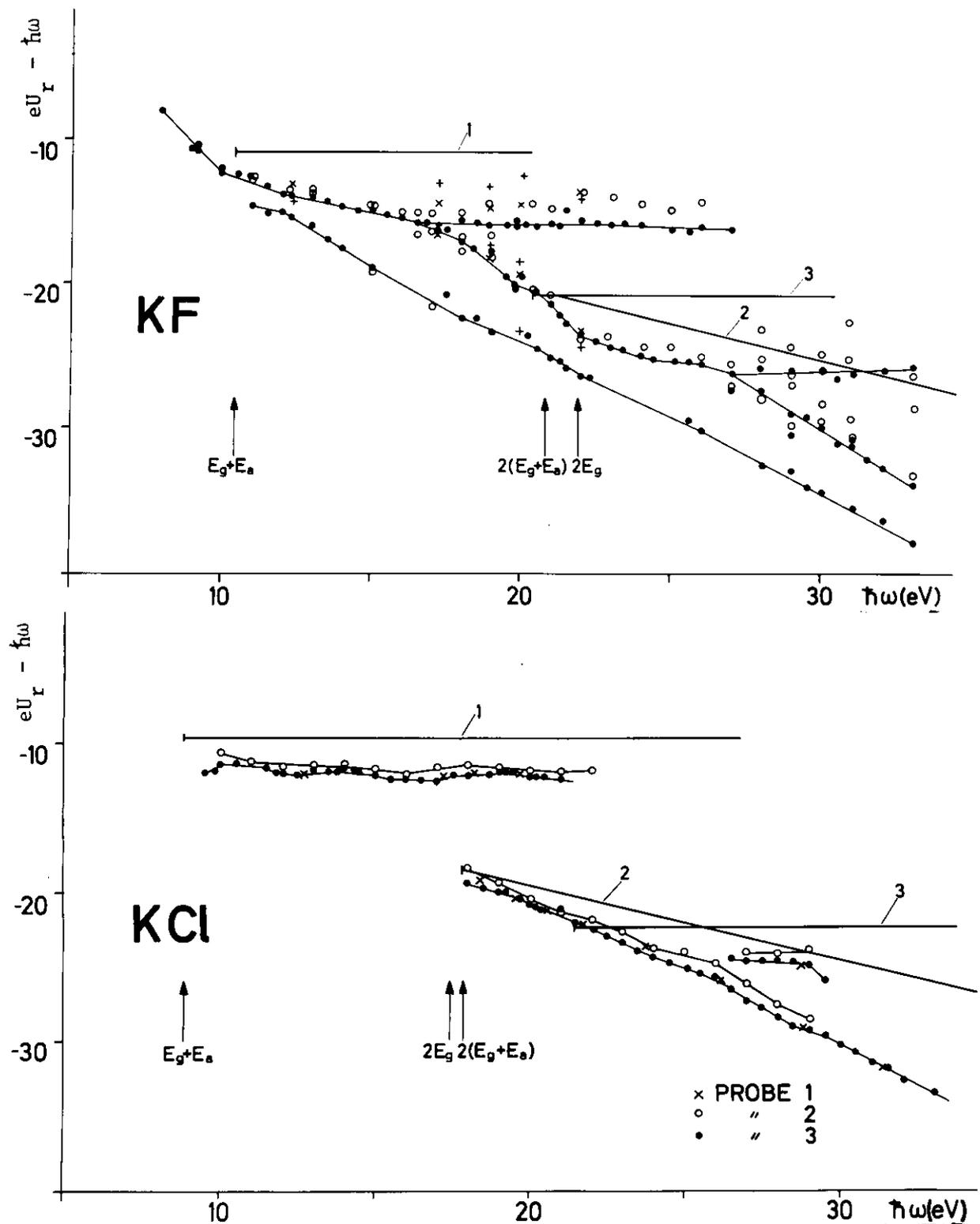


Abb. 30

Lage der Maxima in den Energieverteilungsspektren von KF und KCl. (Für die Ordinate siehe Gl. (3.2).) Die Geraden 1 und 3 zeigen die zu erwartende Lage der dem Valenzband bzw. dem K^+3p -Niveau korrespondierenden Struktur, Gerade 2 diejenige von Maxima gestreuter Elektronen unter der Annahme, daß die Gesamtenergie nach der Streuung auf beide Streupartner im Mittel zu gleichen Teilen übertragen wird.

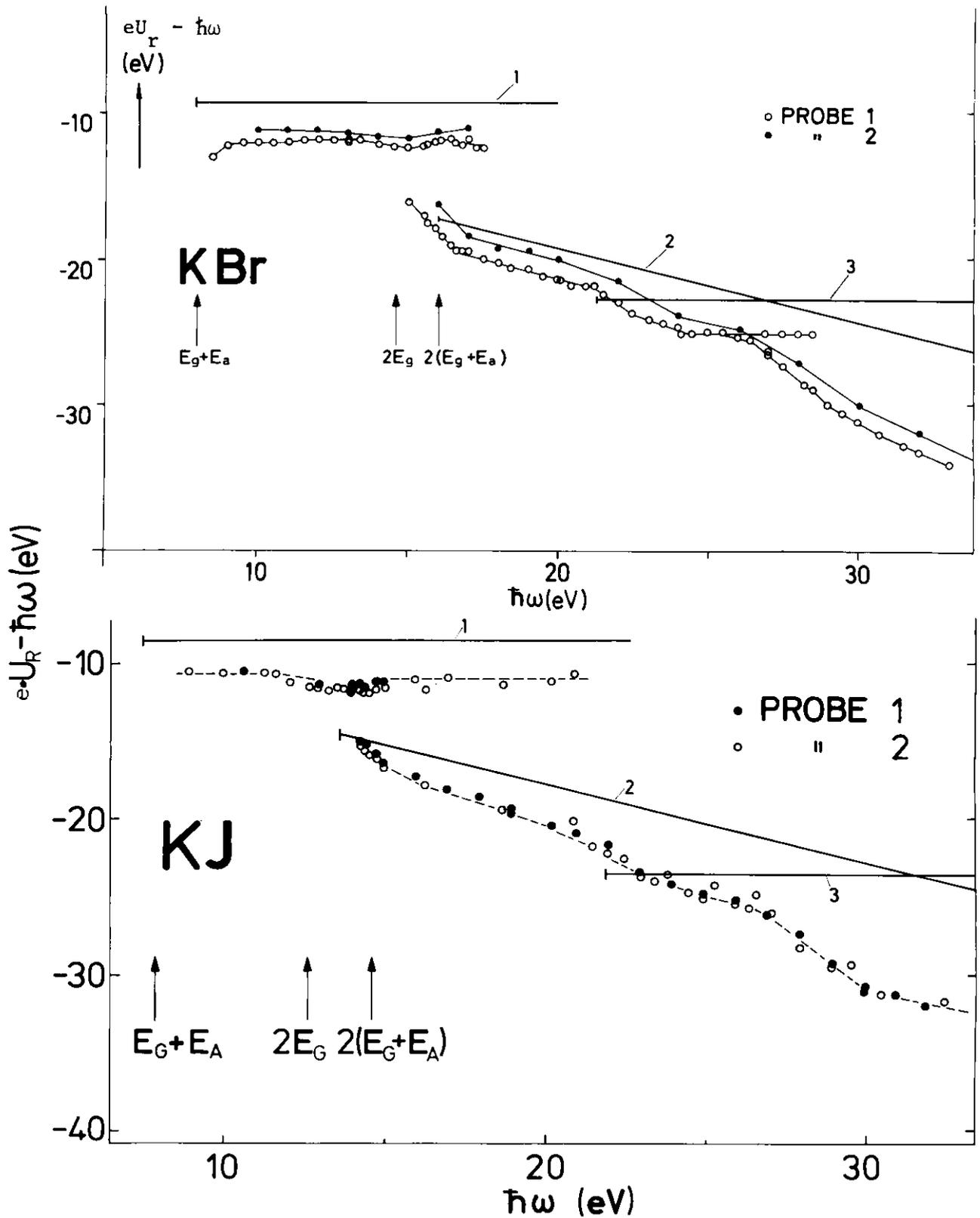


Abb. 31

Lage der Maxima in den Energieverteilungsspektren von KBr und KJ. (Für die Ordinate siehe Gl. (3.2).) Die Geraden 1 und 3 zeigen die zu erwartende Lage der dem Valenzband bzw. dem K^+3p -Niveau korrespondierenden Struktur, Gerade 2 diejenige von Maxima gestreuter Elektronen unter der Annahme, daß die Gesamtenergie nach der Streuung auf beide Streupartner im Mittel zu gleichen Teilen übertragen wird.

Bereich. Das läßt zunächst vermuten, daß die Streuung für eines der beiden Elektronen bevorzugt in Zustände niedrigerer Energie erfolgt als nach der obigen Verteilung zu erwarten wäre. Dann müßte sich aber aus Gründen der Energieerhaltung ein Maximum für den Streupartner mit der höheren Energie ausbilden. Eine solche Struktur konnte aber nicht gefunden werden.

Die Erklärung dafür ist die Zunahme des Emitterstroms bei wachsender Ausbeute mit Photonenenergien $\hbar\omega > 2(E_g + E_a)$ und dem dabei ansteigenden Raumladungspotential einerseits (Kap. 3.6), andererseits stellen Rumpfelektronen bei Anregungsenergien wenig oberhalb von $\hbar\omega = E_g + E_{vc} + E_a$ sowie Augerelektronen bei höheren Photonenenergien einen nicht unbeträchtlichen Anteil niederenergetischer Elektronen im Energieverteilungsspektrum und verursachen demzufolge eine Verschiebung der Maxima in den niederenergetischen Bereich.

Für KF wurde ein weiteres Maximum beobachtet, dessen Lage im Energieverteilungsspektrum gegenüber dem Streu-Maximum, wie es bei allen Kaliumhalogeniden gefunden wird, um einen festen Betrag in den niederenergetischen Bereich verschoben ist. Das Streu-Maximum selbst bildet sich bereits bei sehr viel geringeren Energien aus, als nach der in den vorhergehenden Kapiteln entwickelten Vorstellung zu erwarten ist. Der Grund hierfür konnte bisher nicht gefunden werden.

3.6 Einfluß von Raumladungen

Kaliumhalogenide sind ideale Isolatoren, deren Ladungstransport (bei gewöhnlicher Temperatur) ausschließlich über die Wanderung von Ionen (über Gitterleerstellen) erfolgt.⁵⁹ Nach Absorption von Photonen der Energie $h\nu > E_g$ werden neben den Photoelektronen zusätzlich Löcher im Valenzband erzeugt. Bei Rumpfanregungen im Bereich höherer Photonenenergien können zusätzlich Löcher im Valenzband über die im Kap. 3.4 untersuchten Sekundärprozesse entstehen. Die Anregung der Photoelektronen bei dickeren Schichten ($d \gg 1/\alpha$) erfolgt wegen der geringen Eindringtiefe des Lichtes (etwa 100 Å) praktisch nur in der Oberflächen-Randzone. Sie können wegen ihrer im Vergleich mit den Löchern ($\mu \approx 1..5 \text{ cm}^2/\text{Vsec}^{60}$) oder den Kaliumionen (-leerstellen) ($\mu \approx 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{Vsec}^{61,62}$) erheblich größeren Beweglichkeit ($\mu \approx 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vsec}^{63}$) sowie der geringen Entfernung des Anregungsortes von der Probenoberfläche in beträchtlich kürzerer Zeit die Probe verlassen als die zurückgebliebene positive Ladung benötigt, um zur Probenrückseite zu gelangen. Infolgedessen entsteht im Anregungsgebiet eine beträchtliche positive Raumladung,^{37,64,65,66} die bei der Bestimmung des wahren, auf die Photoelektronen wirkenden Retardierungspotentials berücksichtigt werden muß.

3.6.1 Experimentelle Werte für die Raumladung

Die Verfälschung photoelektrischer Meßgrößen von Proben mit geringer spezifischer Leitfähigkeit unter dem Einfluß von Raumladungen ist bereits früher erkannt worden. Bisher wurden jedoch keine Raumladungskorrekturen durchgeführt, obgleich die veröffentlichten Daten mit Fehlern behaftet sind, die durch Raumladungspotentiale von bis zu mehreren Volt hervorgerufen wurden.^{30,32,66} Im folgenden Kapitel soll nun die Größenordnung des Raumladungspotentials aus verschiedenen Meßgrößen der vorliegenden Arbeit abgeschätzt werden. Der Einfluß der Raumladung auf die einzelnen Meßgrößen wird dann im Kap. 3.6.4 näher untersucht.

3.6.1.1 Ausbeute

Zur Messung der Ausbeute ist Voraussetzung, daß selbst die niederenergetischsten Elektronen den Kollektor erreichen können. Das ist genau dann der Fall, wenn gilt:

$$eU_{ro} = E_{th} - (\Phi + \Delta)$$

dies folgt durch Einsetzen von $E_{kin} = 0$ in Gl. (3.2). Ersetzt man darin U_{ro} durch die Beziehung (3.6), so gilt für die Kollektorspannung, die mindestens angelegt werden muß, um die Ausbeute zu messen:

$$U_{co} \geq \phi(o) - \frac{1}{e} (E_{th} - (\Phi + \Delta)) \quad (3.8)$$

Bei allen Kaliumhalogeniden wurde die Sättigung in der Ausbeute erst bei Kollektorspannungen von 3 - 5 V erreicht. Der Wert für $E_{th} - (\Phi + \Delta)$ kann der Tabelle III entnommen werden, er liegt für alle Proben zwischen -0,1 und -0,7 eV. Dann liegt das Raumladungspotential ϕ im Bereich von 2,3 - 4,9 V.

Wir haben auch den Versuch unternommen, an dünnen Einkristallen die Ausbeute zu bestimmen. Es war jedoch selbst mit einer Kollektorspannung von +2500 V nicht möglich, mehr als nur 1 % des zu erwartenden Emittierstroms für die Ausbeute zu messen ($I_{max} \ll 10^{-15}$ A).

3.6.1.2

Energieverteilung

Der Einfluß des Raumladungspotentials ist von großer Bedeutung auf die Messung der Energieverteilung, sowohl bei der Aufnahme der Strom-Spannungs-Charakteristik als auch bei der Anwendung der Modulationstechnik. Abb. 32 zeigt die Energieverteilung von KBr bei einer Photonenenergie von 11,8 eV. Die Gesamtbreite dieser

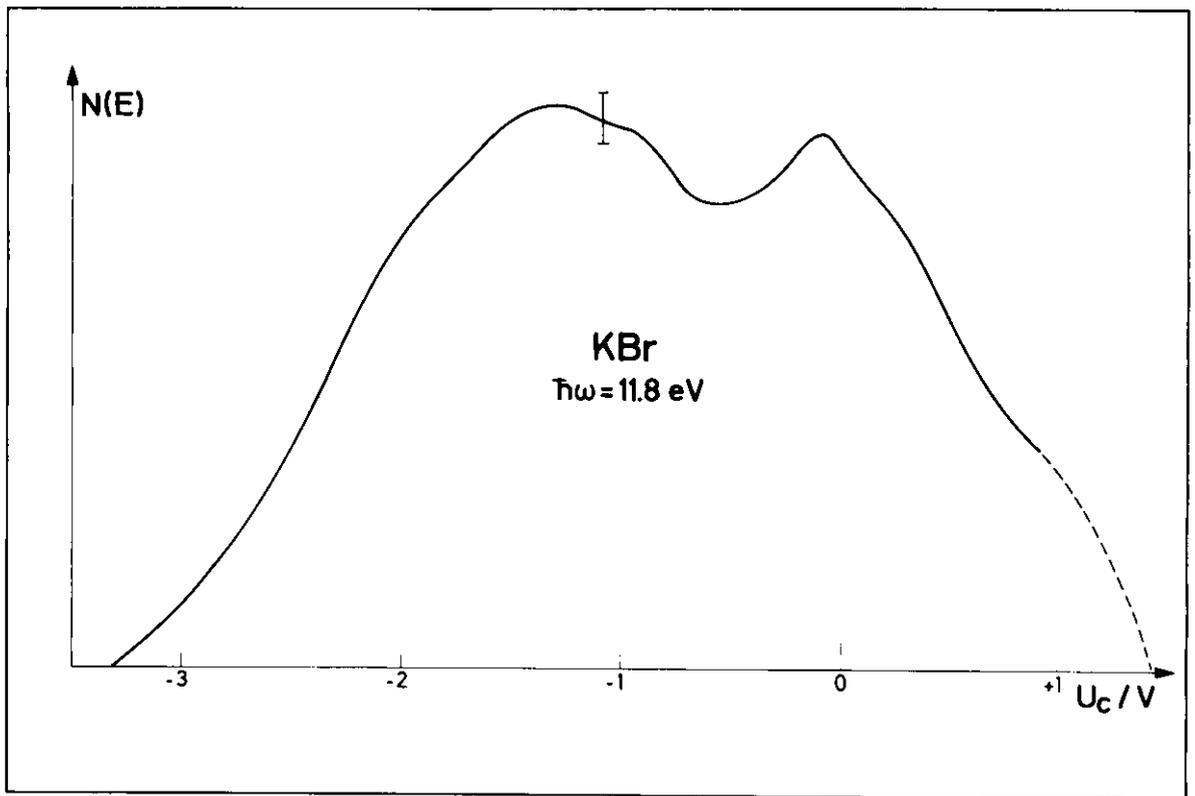


Abb. 32

Raumladungsverbreiterte KBr-Energieverteilungskurve, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 11,8 eV.

Kurve, die der Valenzbandbreite E_w von $0,9 \text{ eV}^{58}$ entsprechen sollte, beträgt $\Delta U_c = 4,6 \text{ Volt}$. Vernachlässigt man die Elektronen-Phonon-Wechselwirkung, so ergibt sich für das verbreiternde Raumladungspotential der Wert $3,7 \text{ V}$.

3.6.2 Berechnung der Raumladung

Die Annahme, der Ladungstransport werde durch die Wanderung positiver Ladungsträger im Potentialfeld der Raumladung bestimmt, führt zu dem Ansatz:

$$\vec{j}(\vec{r}) = - e\mu(T)N(\vec{r}) \cdot \text{grad } \phi(\vec{r})$$

mit

μ : Beweglichkeit der positiven Ladungsträger

N : Dichte der positiven Ladungsträger

ϕ : Raumladungspotential

j : Stromdichte der positiven Ladungsträger

T : Temperatur

Die Lösung dieser Gleichung erfolgt im Anhang IV. Das Ergebnis lautet für das Raumladungspotential:

$$\phi(I, d, z) = \int_d^z \sqrt{\frac{2e\gamma}{\alpha\mu\epsilon\epsilon_0} \left\{ \exp(-\alpha d) - \frac{I}{Qe} \alpha z' + \exp(-\alpha z') - 1 \right\}} dz' \quad (3.9a)$$

daraus die Dichte der positiven Ladungsträger:

$$N(z) = \frac{\epsilon\epsilon_0}{e} \cdot \frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi(z) \quad (3.9b)$$

und die elektrische Feldstärke:

$$F(z) = \frac{\partial}{\partial z} \phi(z) \quad (3.9c)$$

mit

d: Schichtdicke

z: Abstand eines Punktes im Inneren der Probe gemessen von deren Oberfläche

γ : Zahl der pro Sekunde und cm^2 in die Probe eindringenden Photonen

I: Emitterstrom

ϵ : Statische Dielektrizitätskonstante der Probe

α : Absorptionskonstante ($\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$)

e: Elementarladung $e = |e| > 0$

Q: beleuchtete Fläche

Die Gleichungen (3.9) sind analytisch nicht lösbar. Sie wurden daher mit Hilfe einer digitalen Rechenmaschine graphisch dargestellt. Wir haben dabei die Rechnung sowohl für den Fall reiner Löcherbeweglichkeit durchgeführt ($\mu_L = 5 \text{ cm}^2/\text{Vsec}^{60}$), als auch unter der Annahme, daß der Transport positiver Raumladung nur durch K^+ -Fehlstellen-Wanderung ($\mu(300^\circ \text{ K}) = 9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{Vsec}^{62}$) erfolgt. Das Ergebnis der Rechnung für ϕ nach Gl. (3.9a) bei Annahme reiner Löcherleitung ist, verglichen mit den experimentellen Werten um den Faktor 10^{-6} zu klein. Setzen wir dagegen voraus, daß der Ladungstransport ausschließlich durch K^+ -Fehlstellenwanderung beschrieben werden kann, so finden wir sehr gute Übereinstimmung zwischen der Rechnung und den experimentellen Werten. Dies kann z.B. anhand von Abb. 32 demonstriert werden: die Dicke der Probe, deren Energieverteilungskurve gezeigt wird, betrug etwa 3500 \AA , der Sättigungsstrom $3,4 \text{ pA}$. Aus Abb. 34 kann nun für KJ[†] der errechnete Wert für das zu erwartende Raumladungspotential entnommen werden: $\phi(0) \approx 3,5 \text{ eV}$. Der Vergleich des experimentellen ($\phi=3,7 \text{ eV}$, vergl. Kap. 3.6.1.2) mit dem berechneten Wert stützt somit die gegebene Interpretation.

†) Der Vergleich der K^+ -Fehlstellenbeweglichkeiten, wie sie von Itami et al. für KJ⁶² und KBr⁶¹ gefunden wurden, berechtigt dazu, die rechnerischen Ergebnisse für KJ auch in erster Näherung auf KBr zu übertragen.

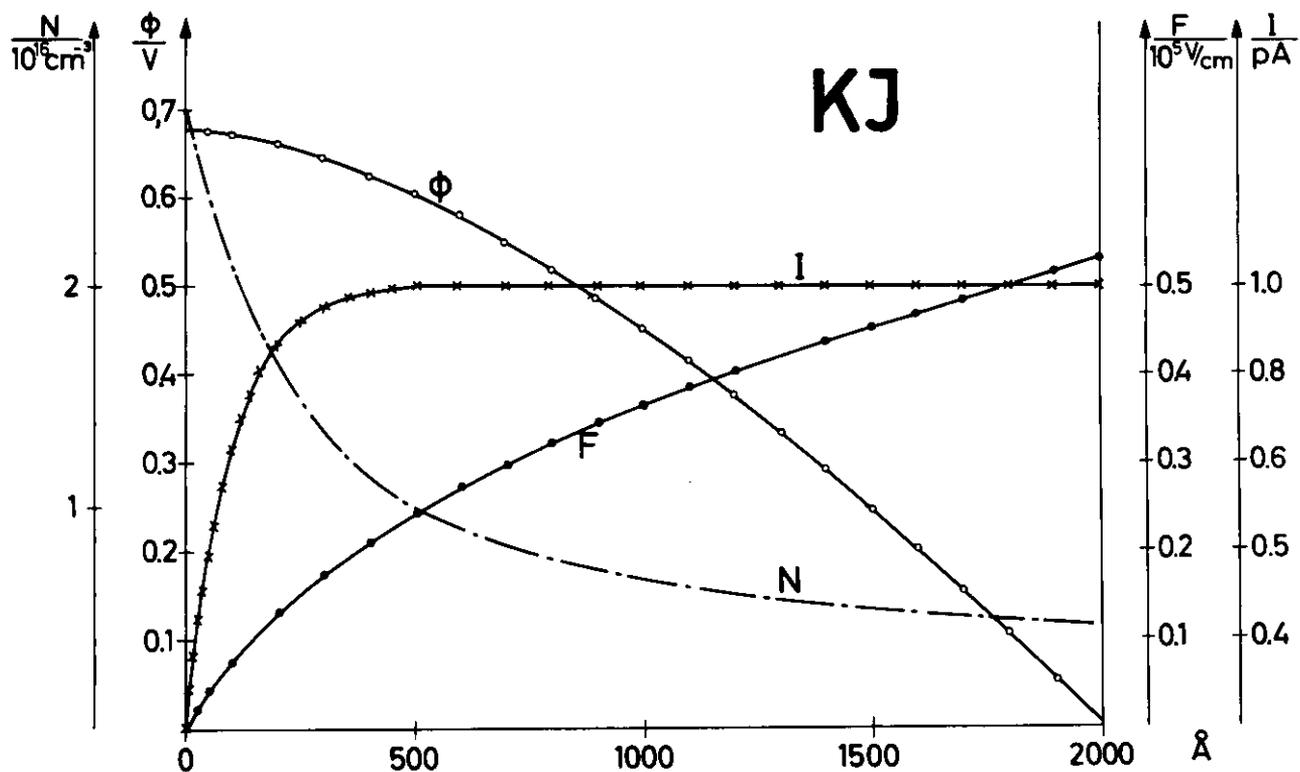


Abb. 33

Raumladungspotential ϕ , Ladungsträgerkonzentration N , Feldstärke F und der Strom positiver Ladungsträger I in einer KJ-Schicht als Funktion der Entfernung von der vakuumseitigen Oberfläche, berechnet nach Gl. (3.5) für die Parameter: $d = 2000 \text{ \AA}$, $\mu = 6,3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$, $\alpha = 10^6 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 5$ und $I(2000 \text{ \AA}) = 10^{-12} \text{ A}$.

Der Leitfähigkeitsmechanismus wird im Kap. 3.6.3 ausführlich diskutiert.

Zunächst stellen wir die Ergebnisse der Rechnung vor. Das Raumladungspotential ϕ (Gl. 3.9a), die Dichte der positiven Ladungsträger N (Gl. 3.9b) und die elektrische Feldstärke F (Gl. 3.9c) als Funktion des Ortes z in der Schicht (gemessen von der vakuumseitigen Oberfläche) sind in der Abb. 33 für die Parameter $d = 2000 \text{ \AA}$, $Q = 0,27 \text{ cm}^2$, $I = 10^{-12} \text{ A}$, $\alpha = 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ^{6,18} und $\epsilon = 5$ ^{67,74} graphisch dargestellt. Danach beträgt das Raumladungspotential an der Probenoberfläche etwa 0,7 eV und ändert sich nur geringfügig innerhalb des Anregungsbereichs der Photoelektronen. Darüber hinaus gewinnt man aus Gl. (3.9a) die Abhängigkeit des Raumladungspotentials von der Schichtdicke bei festem Emitterstrom bzw. vom Emitterstrom mit der Schichtdicke als Parameter. Die Ergebnisse dafür sind in Abb. 34 bzw. in Abb. 35 dargestellt. Das Raumladungspotential nimmt danach bereits bei kleinen Strömen stark zu. Dabei erhalten wir einen spezifischen Leitwert von $\sigma = e\mu N = 10^{-16} \text{ \Omega}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, dieser Wert stimmt größenordnungsmäßig mit dem von Weingärtner et al.⁶⁸ für die Leitfähigkeit von KCl-Einkristallen bestimmten Wert überein. Wegen der hohen elektrischen Aufladung der Proben ist es daher unmöglich, photoelektrische Untersuchungen an gespaltenen Kristallen durchzuführen.

3.6.3 Leitungsmechanismus

Das Valenzband der Kaliumhalogenide wird von den p-Elektronen der äußersten Schale des Halogenpartners gebildet. Ein Loch im Valenzband entspricht demnach (im \vec{k} -Raum) einem neutralen Halogenatom am Anregungsort (im Ortsraum). Dieses Halogenatom könnte nun den kurzen Weg zur Probenoberfläche zurücklegen und dann ins Vakuum austreten (Photolyse), es kann aber auch von seinem nächsten Nachbarn ein Elektron erhalten. Im ersteren Fall wird die zurückbleibende positive Ladung dann zwangsläufig durch die Wanderung von Kaliumionen bzw.

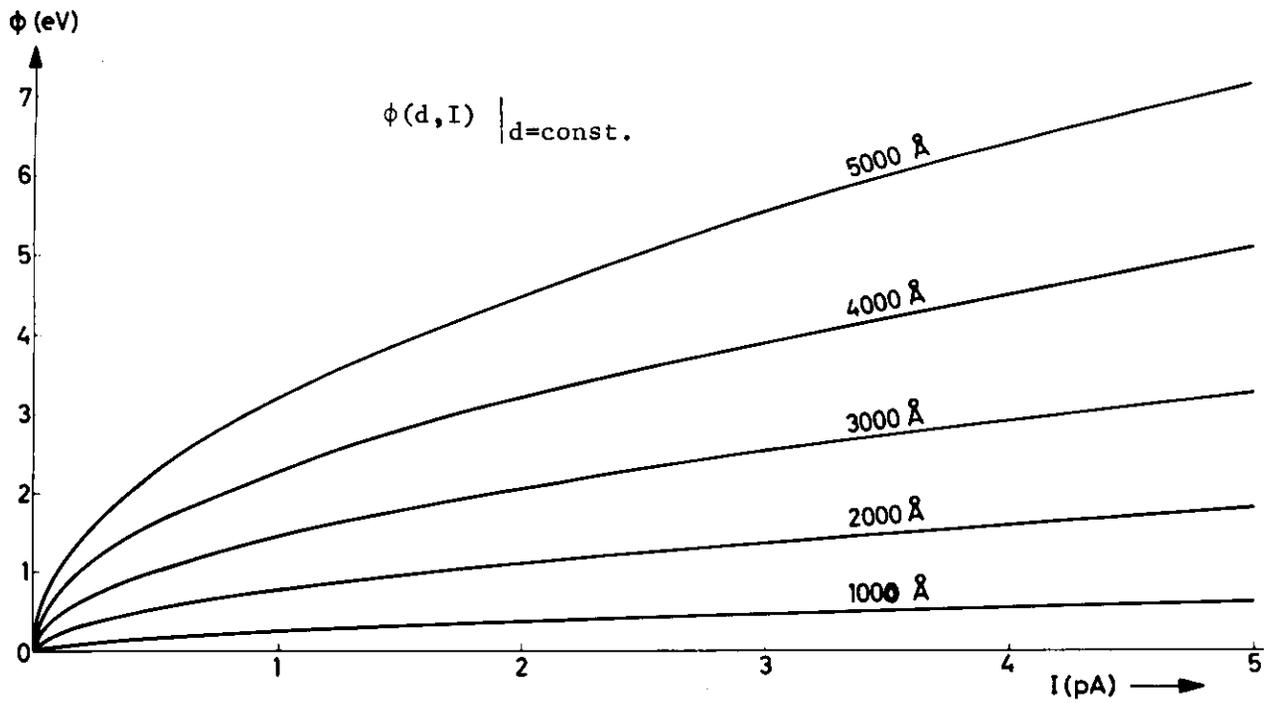


Abb. 34

Raumladungspotential ϕ an der Oberfläche einer KJ-Schicht als Funktion des Emitterstroms I mit der Schichtdicke d als Parameter, berechnet nach Gl. (3.5)

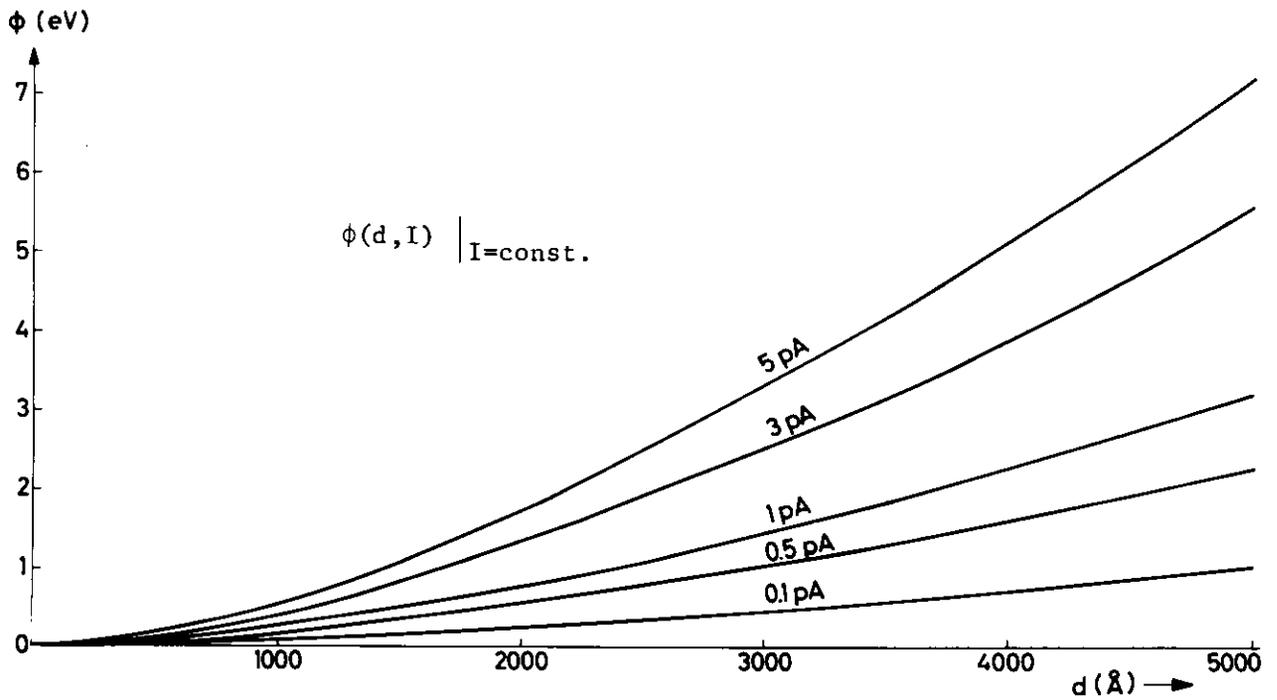


Abb. 35

Raumladungspotential ϕ an der Oberfläche einer KJ-Schicht als Funktion der Schichtdicke d mit dem Emitterstrom I als Parameter, berechnet nach Gl. (3.5).

deren Fehlstellen zur Metallkontaktierung abgebaut. Die hierdurch verursachte Störung der lokalen stöchiometrischen Zusammensetzung bleibt wegen der kleinen Ströme ohne Rückwirkung auf die Meßergebnisse. Der zweite Fall wird im Rahmen des Energiebändermodells als Löcherleitung beschrieben.

Der Nachweis von Halogenatomen im Restgasspektrum durch Beschuß von Alkalihalogeniden mit hochenergetischen Elektronen⁶⁹ bei gleichzeitiger Bildung von Alkalimetallclustern ist bereits früher⁷⁰ geführt worden. Wegen der dabei unterschiedlichen Impulsüberträge können wir diese Ergebnisse aber nicht ohne weiteres auch bei Bestrahlung mit VUV-Strahlung erwarten. Im Rahmen dieser Arbeit ist durch massenspektroskopische Untersuchungen des Restgases nachgewiesen worden, daß bei intensiver Bestrahlung einer KCl-Schicht mit Photonen der Energie von 7 - 12 eV keine freien Halogenatome ins Vakuum austreten (vergl. Anhang II).

Wir müssen daher zunächst annehmen, daß der Ladungstransport in der Probe von der Diffusion der Löcher zur Probenrückseite getragen wird. Die Wahrscheinlichkeit $p(z)$ dafür, daß ein Loch im Valenzband die Strecke z (vom Anregungs-ort zur Metallkontaktierung) zurücklegt, wird durch seine Lebensdauer bestimmt. Auf diesem Weg kann es durch Rekombination mit Fehlstellen (F-Zentren, Zwischengitteratome, Fremdatome) für den Ladungstransport verlorengehen. Eine grobe Abschätzung für die Wahrscheinlichkeit (zur Ableitung siehe im Anhang) liefert:

$$p(z) = 1 - \operatorname{erf}(z \cdot \sqrt{3aN/z})$$

hierbei bedeutet N die Zahl der Fehlstellen pro Volumeneinheit und a die Gitterkonstante. (Zur Definition der Funktion $\operatorname{erf}(z)$ siehe Gl. (3.1).)

Daraus ergibt sich für eine 1000 \AA dicke Probe mit einer Fehlstellendichte von $N \gg 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (ein Wert, welcher Aufdampfschichten mit der Reinheit "pro analysi" entspricht ⁷⁴) und $a=5 \text{ \AA}$:

$$p(1000 \text{ \AA}) \ll 10^{-17}$$

Da neben der Rekombination mit Fehlstellen noch zusätzliche, den Ladungstransport hemmende Faktoren (Korngrenzen als Barrieren für Löcherleitung) auftreten können, erscheint der Abbau der positiven Ladung durch Löcherleitung ausgeschlossen. Daraus folgt, zusätzlich belegt durch das quantitative Ergebnis der Rechnung für ϕ , daß für den Ladungstransport nur Ionenleitung in Frage kommen kann. Daran nehmen wegen der K^+ -Ionenradien fast ausschließlich K^+ -Fehlstellen teil.⁵⁹

3.6.4 Einfluß auf die Meßergebnisse

Das Raumladungspotential nimmt mit dem Emitterstrom zu (Abb. 35), infolgedessen ist die gemessene Strom-Spannungskurve gegenüber der wahren geschert. Diese Scherung ist nicht linear und erfolgt, wie aus Abb. 36 zu ersehen ist, stets in Richtung höherer Kollektorspannungen. Die gemessenen Kurven sind deshalb gegenüber der wahren Energieverteilung in den niederenergetischen Bereich verschoben. Die Verschiebung der Maxima erfolgt dabei um den Betrag des Raumladungspotentials, welches bei dem jeweiligen Emitterstrom in der Strom-Spannungskurve entsteht.

Wir finden zusätzlich eine Verringerung der Strukturhöhen und Verbreiterung der Maxima. Letztere ist gleich der Differenz der Raumladungspotentiale, wie sie aus den Strömen bestimmt werden können, die bei der Aufnahme der Strom-Spannungskurven bei den entsprechenden Kollektorspannungen herrschten.

Bei den Kaliumhalogeniden werden mehr als 99 % aller Photoelektronen im Bereich von bis zu 500 Å Tiefe angeregt. Da die Abnahme des Raumladungspotentials bei kleinen Strömen über diesen Bereich jedoch geringer ist als 0,1 eV (vergl. Abb. 33), kann es im Rahmen der Meßgenauigkeit als konstant angesehen werden. Wir können somit bei Strömen von weniger als 1 pA die Ortsabhängigkeit des Raumladungspotentials vernachlässigen. Damit gilt für das effektive Retardierungspotential:

$$U_r = - (U_c - \phi(o))$$

Bei höheren Strömen ($I \geq 3$ pA) kann die Annahme eines über den ganzen Anregungsbereich konstanten Raumladungspotentials nicht mehr aufrechterhalten werden, da die Abnahme des Raumladungspotentials in diesem Gebiet größer wird als die Auflösung bei Energieverteilungsmessungen (ca. 0,3 eV). Die gemessene Energieverteilung ist dann vielmehr eine Superposition von Beiträgen aus verschiedenen Tiefen des Anregungsbereichs. Diese sind jeweils um den Wert energetisch gegeneinander verschoben, wie sich das Raumladungspotential mit dem Anregungsort geändert hat. Im Endeffekt erhalten wir im Bereich sehr hoher Emitterströme eine geringfügig verringerte Energieauflösung.³⁷

Aufdampfschichten müssen zur Vermeidung von Raumladungseinflüssen so dünn als möglich hergestellt werden. Unterhalb eines bestimmten Wertes ($d \approx 10/\alpha$) werden jedoch verschiedene photoelektrische Meßgrößen (Ausbeute, Energieverteilung) schichtdickenabhängig (siehe im Anhang V). Als Abhilfe bietet sich die Erzeugung von Ladungsträgern im Probeninneren an. Man könnte dies beispielsweise durch Ionisation von F-Zentren mit langwelligem Licht hoher Intensität (z.B. Laser) erreichen, dies ist aber im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen nicht durchgeführt worden.

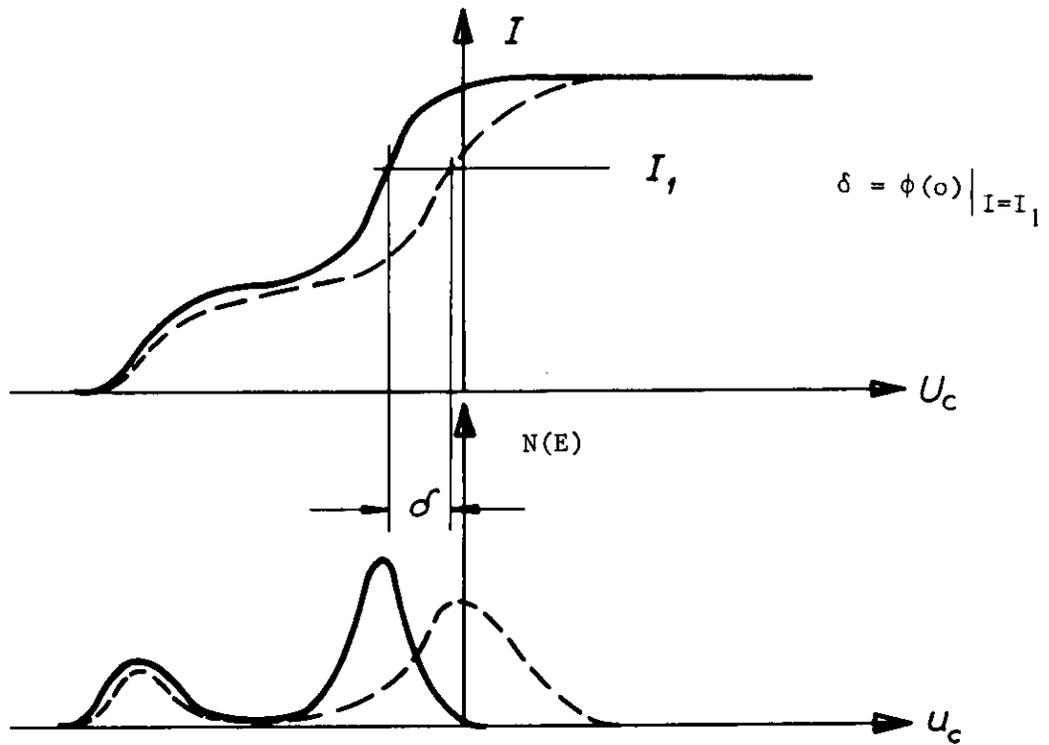


Abb. 36

Die Scherung $\delta(I)$ der Energieverteilungskurven unter dem Einfluß des Raumladungspotentials ϕ an der Probenoberfläche. Die oberen Kurven stellen die wahre (—) sowie die gemessene (---) Stromspannungskurve dar, die darunterliegende die daraus durch Differentiation gewonnenen Energieverteilungen.

Gleichung (3.9a) liefert eine einfache Beziehung für die Temperaturabhängigkeit des Raumladungspotentials ϕ . Mit der Temperaturabhängigkeit der Fehlstellenbeweglichkeit⁶¹ $\mu(T) = A \cdot \exp(-B/kT)$ gewinnen wir aus (3.9a)

$$\phi(T) = C_0 \cdot \exp(B/2kT) \quad (3.10)$$

mit $C_0 \equiv \phi(T_0) \exp(-B/2kT_0)$;

Mit abnehmender Temperatur nimmt also das Raumladungspotential stark zu.

Abschließend ist zu bemerken, daß die Elektron-Phonon-Wechselwirkung (als innerer Effekt) zusätzlich zur Verfälschung der Energieverteilungskurven beiträgt, da die Elektronen auf ihrem Wege vom Anregungsort zur Oberfläche zahlreiche Phononen erzeugen und vernichten können und sich ihre Energie dabei beträchtlich ändern kann.⁷²

4. Literaturverzeichnis

1. J.E.Eby, K.J.Teegarden und D.B.Dutton, Phys.Rev. 116, 1099 (1959)
2. R.Haensel, C.Kunz und B.Sonntag, Phys.Rev.Letters 20, 262 (1968)
3. R.Haensel, C.Kunz, T.Sasaki und B.Sonntag, Phys.Rev.Letters 20, 1436 (1968)
4. R.Haensel, G.Keitel, G.Peters, P.Schreiber, B.Sonntag und C.Kunz
Phys.Rev.Letters 23, 530 (1969)
5. H.Saito, Science of Light 20, 1 (1971)
6. D.Blehschmidt, R.Klucker und M.Skibowski, phys.stat.sol. 36, 625 (1969)
7. C.J.Peimann und M.Skibowski, wird veröffentlicht in phys.stat.sol. 46 (1971)
8. D.Blehschmidt, V.Saile, M.Skibowski und W.Steinmann, wird veröffentlicht in
Phys.Letters (A), (1971)
9. P.H.Metzger, J.Phys.Chem.Sol. 26, 1879 (1965)
10. M.Skibowski und W.Steinmann, J.Opt.Soc.Am. 57, 112 (1967)
11. H.Overhoff, Verhandl. DPG, (5), 310 (1970), und
E.C.Moore, NBS-Circular No. 467, Vol.I (1949)
12. H.R.Philipp und H.Ehrenreich, Phys.Rev. 131, 2016 (1963)
13. D.M.Roessler und W.C.Walker, Phys.Rev. 166, 599 (1968)
14. M.Watanabe, Y.Nakamura, Y.Nakai und T.Murata, J.Phys.Soc.Japan 24, 428 (1968)
15. G.Stephan und S.Robin, Compt.Rend. 267B, 1286 (1968)
16. G.Stephan, E.Garignon und S.Robin, Compt.Rend. 268, 408 (1969)
17. G.Stephan und S.Robin, Optics Comm. 1, 40 (1969)
18. G.Stephan, Dissertation, Universität Rennes 1970
19. D.Blehschmidt, R.Haensel, E.E.Koch, U.Nielsen und M.Skibowski,
phys.stat.sol. 44, 787 (1971)
20. H.Saito, S.Saito, R.Onaka und B.Ikeo, J.Phys.Soc.Japan 24, 1095 (1968)
21. M.Watanabe, Y.Nakamura, Y.Nakai und T.Murata, J.Phys.Soc.Japan 26, 1014 (1969)
22. M.Creuzburg, Z.Physik 196, 433 (1966)
23. P.Keil, Z.Naturforsch. 23a, 948 (1968) und Z.Physik 214, 266 (1968)
24. Y.Onodera, M.Okazaki und I.Inoui, J.Phys.Soc.Japan 21, 2229 (1966)

25. M.Skibowski, Dissertation, Universität München 1967
26. D.Brust, Phys.Rev. 139, A489 (1965)
27. U.Gerhard, Festkörperprobleme X, F.Vieweg-Verl. Braunschweig, S. 175 (1970)
28. W.E.Spicer, Phys.Rev. 154, 385 (1967) und die hierin zitierte Sekundärliteratur
29. J.W.Taylor und P.L.Hartmann, Phys.Rev. 113, 1421 (1959)
30. H.Philipp, E.A.Taft und L.Apker, Phys.Rev. 120, 49 (1960)
31. S.W.Duckett und P.H.Metzger, Phys.Rev. 137, A953 (1965)
32. R.G.Newburgh, Phys.Rev. 132, 1570 (1963)
33. T.Sasaki, Y.Iguchi, H.Sugawara, S.Sato, T. Nasu, A.Ejiri, S.Onari, K.Kojima und T.Oya, J.Phys.Soc.Japan 30, 580 (1971) und
H.Sugawara, T.Sasaki, Y.Iguchi, S.Sato, T.Nasu, A.Ejiri, S.Onari, K.Kojima und T.Oya, Optics Comm. 2, 333 (1970)
34. R.Haensel und C.Kunz, Z.Angew.Physik 23, 276 (1967)
35. R.P.Godwin, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 51 (1969)
36. B.Feuerbacher, M.Skibowski und R.P.Godwin, Rev.Sci.Instr. 40, 305 (1969)
37. W.E.Spicer, Rev.Sci.Instruments 35, 1665 (1967)
38. J.A.R.Samson und R.B.Cairns, Rev. Sci. Instruments 36, 19 (1965)
39. R.B.Cairns und J.A.R.Samson, J.Opt.Soc.Am. 56, 1568 (1966)
40. L. Apker und E. Taft, Phys.Rev. 79, 964 (1950)
41. J.A.R.Samson, Techniques of VUV-Spectroscopy, J.Wiley & Sons Inc.,
New York 1967, S. 215
42. D.Blechsmidt, M.Skibowski und W.Steinmann, Optics Comm. 1, 275 (1970)
und Solid State Conference Manchester 1970
43. T.Miyakawa, J.Phys.Soc.Japan 17, 1898 (1962)
44. J.C.Hermanson, Phys.Rev. 177, 1234 (1969)
45. J.Llacer und E.L.Garwin, J.Appl.Phys. 40, 2766 (1969)
46. E.Cashwell und C.Everett, Monte Carlo Methods for random walk,
Pergamon Press 1959

47. D.Blechs Schmidt, M.Skibowski und W.Steinmann, *phys.stat.sol.* 42, 61 (1970)
und *Verhandl. DPG* (3), 186 (1970) und *Verhandl. DPG* (5), H86 (1970)
48. T.Tomiki und T.Miyata, *J.Phys.Soc.Japan* 27, 658 (1969)
49. K.J.Teegarden und G.Baldini, *Phys.Rev.* 155, 896 (1967)
50. T.Miyata und T.Tomiki, *J.Phys.Soc.Japan* 24, 954 (1968)
51. T.Tomiki, *J.Phys.Soc.Japan*, 22, 463 (1967)
52. D.Frölich und B.Staginnuns, *Phys.Rev.Letters* 19, 496 (1967)
53. T.Tomiki, *J.Phys.Soc.Japan* 27, 791 (1969)
54. E.A.Taft und H.R.Philipp, *J.Phys.Chem.Sol.* 3, 1 (1957)
55. T.Timusk und W.Martiessen, *Phys.Rev.* 128, 1656 (1962)
56. L.P.Howland, *Phys.Rev.* 109, 1927 (1958)
57. V.S.Fomenko, *Handbook of Thermoionic Properties*, Plenum Press, New York 1966
58. H.Overhoff, *phys.stat.sol.* 43, 575 (1971)
59. A.B.Lidiard, *Handb.Physik XX* (1957), S. 20, S. 246, S. 301
60. R.H.Bube, *Photoconductivity of Solids*, J.Wiley & Sons Inc., New York 1960
S. 269
61. H.Hoshino und M.Shimoji, *J.Phys.Chem.Sol.* 29, 1431 (1968)
62. T.Itami, H.Hoshino und M.Shimoji, *J.Phys.Chem.Sol.* 30, 1603 (1969)
63. H.Hirth, U.Toedheide-Haupt, *phys. stat.sol.* 31, 425 (1969)
64. G.F.J.Garlick, *Handb.Physik XIX* (1956), S. 317
65. R.S.Bauer und W.E.Spicer, *Phys.Rev.Letters* 25, 1283 (1970)
S.Fadley, S.B.M.Hagström, M.P.Klein und D.A.Shirley, *J.Chem.Phys.*
48, 3779 (1968)
67. W.Buehrer, *phys.stat.sol.* 41, 789 (1970)
68. G.Weingärtner, U.Toedheide und W.Ruppel, *Z.Angew.Physik* 25, 257 (1968)
69. H.Steffen, R.Niedermayer und H.Mayer, *Thin Films (GB)*, 1, 223 (1969)
70. M.Creuzburg, *Zeitschrift f. Naturforsch.* 20 (a), 1732 (1965)
71. M.H.Hebb, *Phys.Rev.* 81, 702 (1951)
72. T.Lewowski, P.Bastie und M.Bizouard, *phys.stat.sol.(a)* 2, 847 (1970)
73. A.B.Kunz, *J.Phys.Chem.Sol.*, 31, 265 (1970)
74. F.C.Brown und N.Inchauspé, *Phys.Rev.* 121, 1303 (1961)

5. Anhang

- I) Beschreibung des Monte-Carlo-Programms zur Berechnung der photoelektrischen Ausbeute
- II) Restgasanalyse zur Untersuchung photochemischer Zersetzung
- III) Ableitung der Wahrscheinlichkeit von Löcherleitung
- IV) Berechnung des Raumladungspotentials bei Photoemission von Isolatoren
- V) Einfluß der Schichtdicke

I) Im folgenden wird das Prinzip des Monte-Carlo-Programms beschrieben, mit welchem die photoelektrische Ausbeute und die Energieverteilung der Photoelektronen von Kaliumhalogeniden berechnet wurde. Der Programmablauf erfolgt nach folgendem Schema:

1) Einlesen der Daten:

- Photonenenergie $\hbar\omega$
- Absorptionskoeffizient k
- Elektronenaffinität E_a
- Energielücke E_g
- Schichtdicke d
- Streuweglänge für Elektron-Phonon-Wechselwirkung $L(E)$ als Funktion der Elektronenenergie E über dem Leitungsbandboden
- mittlerer Energieübertrag bei der Elektron-Phonon-Wechselwirkung ΔE

2) Optische Anregung:

Die absorbierten Photonen erzeugen insgesamt M angeregte Photoelektronen mit den Ortskoordinaten z_i und der Verteilung m_i

$$\sum_i^I m_i = M; \quad z_i = i \cdot s; \quad s = 5 \text{ \AA}; \quad i = 1, \dots, I; \quad I = d/s$$

die Verteilung m_i wird nach dem Absorptionsgesetz bestimmt:

$$m_i = m(z_i) = m_0 \cdot \exp\left(-\frac{4\pi k}{\lambda} z_i\right) \text{ mit } \lambda = 2\pi c/\omega$$

3) Im nächsten Schritt wird das "Schicksal" jedes einzelnen der M Elektronen simuliert. Es sei zunächst nur der Photonenenergiebereich $\hbar\omega < 2E_g$ (nur Elektron-Phonon-Wechselwirkung) betrachtet. Für die Ortskoordinate ζ_0 und die Energie E_0 unmittelbar nach der Anregung in einer bestimmten Schichttiefe

gilt dann

$$\zeta_0 = z_i$$

$$E_0 = \hbar\omega - E_g$$

Nach dem j-ten Schritt (Wechselwirkung mit j Phononen) gilt

$$\zeta_j = \zeta_{j-1} + \frac{L(E_{j-1}) \cdot w_3}{(w_1^2 + w_2^2 + w_3^2)^{1/2}}$$

und

$$E_j = E_{j-1} - \frac{w_4}{|w_4|} \cdot \Delta E$$

w_1, w_2, w_3 sind gleichverteilte Zufallszahlen aus dem Intervall $(-1; +1)$,
 w_4 aus $(-\frac{1}{3}; +\frac{2}{3})$.

4) Diese Rekursionsformeln werden solange auf die Ortskoordinate ζ_j und Energie E_j des Elektrons angewandt, bis entweder

a) $E_j < E_a$

oder b) $\zeta_j > s$ oder $\zeta_j \geq d$ (mit $s \equiv \frac{E_j \cdot L(E_0)}{2\Delta E}$)

oder c) $\zeta_j \leq 0$

wird. Der Fall a) bedeutet, daß das Elektron nicht mehr genügend Energie besitzt, die Probe zu verlassen, b) das Elektron ist entweder so weit von der Oberfläche entfernt, so daß es diese aus energetischen Gründen auch auf direktem Wege nicht mehr erreichen kann, oder es wurde an der Metallkontaktierung an der Probenrückseite eingefangen und c) das Elektron tritt ins Vakuum aus.

5) Im Fall a) oder b) wird die Rekursion abgebrochen und das "Schicksal" des nächsten Elektrons simuliert, im Fall c) ebenfalls, jedoch erst nachdem das Elektron entsprechend seiner Endenergie E_j in einem Zähler $n(E_j)$ registriert wurde.

Dieses Verfahren wird zunächst auf alle m_i Elektronen einer bestimmten Schichttiefe z_i angewandt, bevor die Berechnung für die nächste Schichttiefe z_{i+1} erfolgt. Ist das "Schicksal" aller M Elektronen bestimmt, so wird die Quantenausbeute

$$Y = \left(\sum_{\ell} n(E_{\ell}) \right) / M; \quad E_{\ell} = \ell \cdot 0,1 \text{ eV}; \quad (\ell = 1. \dots, 350)$$

berechnet.

6) Mit Hilfe statistischer Fehlerrechnung wird dann die Genauigkeit des Ergebnisses abgeschätzt. Ist der Fehler größer als 5 %, so wird das Verfahren wiederholt (ab Punkt 2), ohne daß jedoch der Ergebnisspeicher $n(E_k)$ gelöscht würde; mit dem Wert $m_0 = 10^4$ war jedoch eine solche Verbesserung der Statistik meist nicht erforderlich. Bei ausreichender Genauigkeit erfolgt sodann der Ausdruck von Ausbeute Y und Energieverteilung $n(E_k)$.

7) Überschreitet die Photonenenergie $\hbar\omega$ den Wert $2E_g$, wird inelastische Elektron-Elektron-Wechselwirkung möglich. Für die inelastische Elektron-Elektron-Streuweglänge wurde der Wert von 50 \AA angenommen (siehe Anhang V). Zur Ermittlung des Wechselwirkungsortes wird dann die in Punkt 3) angegebene Rekursionsformel angewendet, außerdem wird die Verteilung der Endenergie auf beide Streupartner zu gleichen Teilen angenommen: $E_1 = (\hbar\omega - E_g)/2$ sofern sich der Wechselwirkungsort innerhalb der Probe befindet ($\zeta_1 \geq 0$); liegt er jedoch im Vakuum ($\zeta_1 < 0$), ist $E_1 = \hbar\omega - E_g$. Im ersten Fall wird das Verfahren für zwei unabhängig voneinander entstandene Elektronen mit den Startwerten ζ_1 und E_1 nach Punkt 2) bis 6) ausgeführt, der zweite entspricht Punkt 4c.

8) Der Einfluß eines elektrischen Feldes, wie es beim Auftreten einer Raumladung entsteht, auf die Diffusion ("random walk") der Elektronen in der Probe, läßt sich leicht durch Addition der Driftterme

$$\zeta_D = \frac{e \cdot L^2(E_j) \cdot I}{4 \cdot Q \cdot \sigma \cdot E_j} \quad (6.1)$$

und

$$E_D = \frac{e \cdot I}{Q \cdot \sigma} \cdot (\zeta_j - \zeta_{j-1}) \quad (6.2)$$

berücksichtigen. Zur Ableitung von (1) und (2) wurde ein linearer Abfall des Raumladungspotentials $\phi(z)$ mit wachsender Schichttiefe z angenommen (ohm'sche Leitung):

$$\phi(z) = \frac{I}{Q\sigma} (d-z)$$

(Hierin bezeichnet I den Emitterstrom, Q die beleuchtete Fläche und σ die spezifische Leitfähigkeit.)

Dann ist die Beschleunigung b eines Elektrons bei angenommener isotroper Masse m^{\neq} in Richtung auf die Oberfläche

$$b = \frac{-e}{m^{\neq}} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \phi(z) = \frac{eI}{Q\sigma m^{\neq}}$$

und sein Energiegewinn E_D zwischen zwei Stößen an den Orten ζ_{j-1} und ζ_j

$$E_D = -e \{ \phi(\zeta_j) - \phi(\zeta_{j-1}) \} = \frac{eI}{Q\sigma} (\zeta_{j-1} - \zeta_j)$$

Für den Weg (Driftterm ζ_D), um den das Elektron im Mittel bei einer mittleren Laufzeit τ zwischen zwei Stößen der Oberfläche näher kommt, gilt:

$$\zeta_D = \frac{1}{2} b \tau^2 = \frac{eI}{2m^{\neq} Q\sigma} \tau^2$$

Aus seiner Energie E läßt sich bei bekannter mittlerer freier Weglänge $L(E)$

$$\tau^2 = m^{\neq} L^2(E) / 2E$$

abschätzen. Durch Einsetzen in die vorhergehende Beziehung erhalten wir (1). Für die Werte $\sigma = 10^{-16} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, $I = 5 \cdot 10^{-12} \text{ A}$, $L(E_j) = A \cdot E_j$ ($A = 10 \text{ \AA/eV}^{\frac{1}{2}}$)^{4,5} und $Q = 1 \text{ cm}^2$ ergab sich bei einem resultierenden Feld von ca. 10^5 V/cm keine bemerkenswerte Abweichung der Ergebnisse von denjenigen für den feldfreien Fall.

II) Zum Nachweis einer möglicherweise stattfindenden photochemischen Zersetzung während der Photoemission wurde ein Versuch bei folgender Anordnung durchgeführt: Eine KCl-Schicht (von etwa 5000 \AA Dicke) wurde auf eine mit Al bedeckte Glasplatte aufgedampft. Diese Probe wurde dann unmittelbar hinter den auf 5 mm vergrößerten Austrittsspalt des Monochromators montiert. In unmittelbarer Nachbarschaft ($\approx 3 \text{ cm}$) der Probe befand sich die Glühkathode des zur Restgasanalyse verwendeten Massenspektrometers. Probe und Glühkathode waren so angebracht, daß möglicherweise von der Oberfläche emittierte Chloratome oder -moleküle direkt ins Massenspektrometer eintreten konnten. Das Gesamtvolumen der Probenkammer war geringer als 2 Liter, durch Ausheizen und mit Hilfe einer Ionengetterpumpe konnte ein Druck im 10^{-8} Torr-Bereich erreicht werden. Darüber hinaus war es möglich, den Photostrom der Probe zu messen, er betrug einige 10^{-10} A bei Bestrahlung der Probe mit Licht der nullten Ordnung. Die Restgasempfindlichkeit des Massenspektrometers war besser als 6×10^{-11} Torr für atomares Chlor sowie 1×10^{-11} Torr für Cl_2 , entsprechend einer Gesamtzahl weniger als von 10^9 Atomen (Molekülen) im Gesamtvolumen.

Da bei einem Photostrom von mehreren 10^{-10} A mindestens 10^9 Löcher in der Sekunde erzeugt werden, müßte bei nur 10 % Wahrscheinlichkeit für den Prozeß der Photolyse bereits nach 10 sec Bestrahlungszeit die Nachweis-Schwelle überschritten worden sein. Da aber selbst nach einer Meßzeit von bis zu 1500 sec bei ausgeschalteter Pumpe keine spezifische Änderung des Restgasspektrums beobachtet werden konnte, kann geschlossen werden, daß eine photochemische Zersetzung bei Bestrahlung mit Photonen nicht stattfindet.

III) In diesem Abschnitt soll die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Loch, welches in der Tiefe z (gemessen von der Probenoberfläche) in einer Schicht der Dicke d zur Rückseite gelangen kann, abgeschätzt werden. Es wird dabei zur Voraussetzung gemacht, daß das bei der Absorption eines Photons erzeugte Loch (in Analogie zu

den Verhältnissen für das gleichzeitig angeregte Elektron) in seiner Bewegung im Kristallgitter durch Diffusion beschrieben werden kann. Dabei springt das Loch jeweils mit einem Schritt nur bis zum benachbarten Halogenion, bevor es beim nächsten Schritt seine Richtung ändert. In erster Näherung soll der Einfluß der Drift im elektrischen Feld vernachlässigt werden - diese Aussage ist mit Hilfe der in Abschnitt I) beschriebenen Monte-Carlo-Rechnung für eine Feldstärke von 10^5 V/cm in der Probe nachgeprüft worden.

Das Loch kann auf dem Weg in der Probe an Punktfehlern, wie ⁵⁹

- Fremdatomen oder -molekülen an Gitterplätzen des K^+ - oder Halogenions
- F-Zentren
- Zwischengitteratomen

eingefangen werden. Außerdem können Korngrenzen den Übertritt des Loches von einem zum Nachbar-Kristallit verhindern. Der Betrag des Abstands des Anregungsortes zum Ort, an welchem das Loch eingefangen wird, beträgt:

$$L = \left(\sum_i^n L_i^2 \right)^{1/2} = (n \cdot f)^{1/2} \quad \text{mit} \quad f \equiv \frac{2}{3} \cdot a^2 \quad ^{31)}$$

Hierbei ist f das Quadrat der mittleren Schrittweite, n die mittlere Schrittzahl vor dem Einfang, L_i die Schrittweite für den i -ten Schritt und a die Gitterkonstante. n kann als Maß für die Lebensdauer des Loches bei seiner Wanderung in der Probe angesehen werden.

Ist N die Dichte der Punktfehler, so findet man auf $1/(a^3 N)$ Atome in regulärer Anordnung einen Punktfehler. Infolgedessen kann das Loch im Mittel $n=1/(a^3 N)$ Schritte machen, bevor es eingefangen wird und für den Ladungstransport verloren geht.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein "random walker", wie es das Loch darstellt, aus der Tiefe z zur Probenrückseite gelangen kann, ist dann ⁷¹

$$p(z) = 1 - \operatorname{erf}((d-z)/L) = 1 - \operatorname{erf}\left(z \frac{2}{3} a N\right)^{1/2}$$

IV) Die Anregung der Photoelektronen erfolgt wegen der geringen Eindringtiefe des Lichts (ca. 100 \AA) im Bereich einer schmalen Oberflächenrandzone. Wegen ihrer Beweglichkeit, die diejenige positiver Ladungsträger, wie z.B. Löcher um mindestens 3 Größenordnungen übertrifft, sowie auf Grund der geringen Entfernung ihres Anregungsortes, können die angeregten Elektronen nicht nur den Anregungsbereich, sondern auch die Probe in sehr viel kürzerer Zeit verlassen, als die zurückbleibende, positive Ladung aus dem Anregungsbereich durch die gesamte Probe zur Rückseite gelangt. Dabei wird sich im Verlauf ein stationäres Gleichgewicht herausbilden, das durch eine positive Raumladung nahe dem Anregungsgebiet in der Probe charakterisiert ist. Diese Raumladung muß so groß sein, daß pro Zeiteinheit ebensoviel positive Ladung zur Probenrückseite abgeführt, wie durch Absorption von Licht neu erzeugt wird. Damit wird also der Emitterstrom durch den Transport positiver Ladung durch die Probe zur Rückseite bestimmt. Er kann durch die Transportgleichung

$$j(z) = - \mu \rho(z) \frac{\partial}{\partial z} \phi(z) \quad (6.3)$$

beschrieben werden. Hierbei wird angenommen, daß der Vektor Stromdichte $\underline{j}(\underline{r})$ wegen der im Vergleich zur Ausdehnung der Probe geringen Dicke nur eine Normalkomponente zur Oberfläche $j \equiv j_z$ besitzt. Weiterhin bedeutet $\rho(z)$ die positive Raumladungsdichte und μ deren Beweglichkeit, $\phi(z)$ beschreibt das Raumladungspotential. Die Koordinate z gibt den Ort in der Probe in Normalenrichtung, gemessen von der vakuumseitigen Oberfläche an.

Durch Einsetzen der Poissongleichung:

$$\epsilon \epsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi(z) = \rho(z) \quad (6.4)$$

in Gl. (6.3) folgt:

$$j(z) = -\mu \epsilon \epsilon_0 \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi(z) \right) \frac{\partial}{\partial z} \phi(z) = -\frac{\mu \epsilon \epsilon_0}{2} \frac{\partial}{\partial z} \left(\left(\frac{\partial}{\partial z} \phi(z) \right)^2 \right) \quad (6.5)$$

Aus der Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial z} j(z) + \frac{\partial}{\partial t} \rho(z) = 0 \quad (6.6)$$

kann die Stromdichte bei bekannter Ladungsträgerproduktion bestimmt werden:

$$j(z) = j(d) - \int_d^z \frac{\partial}{\partial t} \rho(z') dz' \quad (6.7)$$

hierin bedeutet d die Schichtdicke der Probe.

Die Zahl der in der Schicht zwischen den Koordinaten z und z+dz pro Zeit- und Flächeneinheit absorbierten Photonen ist

$$dA = -d(\gamma \cdot \exp(-\alpha z)) = \alpha \gamma \cdot \exp(-\alpha z) dz \quad (6.8)$$

γ ist die in die Probe eindringende Photonenstromdichte: $\gamma = I_e(1-R)$ und α die reziproke Eindringtiefe der Photonen.

Dann gilt für die Zunahme der Ladungsträgerdichte pro Zeiteinheit am Ort z:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(z) = e \alpha \gamma \cdot \exp(-\alpha z) \quad (6.9)$$

mit Gl. (6.7) folgt daraus:

$$j(z) = j(d) + e \gamma \cdot \exp(-\alpha z) - e \gamma \cdot \exp(-\alpha d) \quad (6.10)$$

durch Einsetzen in Gl. (6.5) ergibt sich:

$$\frac{\mu \epsilon \epsilon_0}{2} \left(\frac{\partial}{\partial z} \phi(z) \right)^2 = C_1 + C_2 z + \frac{e\gamma}{\alpha} \exp(-\alpha z) \quad (6.11)$$

mit $C_1 = \frac{\mu \epsilon \epsilon_0}{2} \left. \left(\frac{\partial}{\partial z} \phi(z) \right)^2 \right|_{z=0} - \frac{e\gamma}{\alpha}$

$$C_2 = -j(d) + e\gamma \exp(-\alpha d)$$

daraus folgt für das Raumladungspotential:

$$\phi(z) = \phi(d) + \int_d^z \sqrt{\frac{2}{\mu \epsilon \epsilon_0} (C_1 + C_2 z' + \frac{e\gamma}{\alpha} \exp(-\alpha z'))} dz' \quad (6.12)$$

Dabei gelten folgende Randbedingungen:

- 1) $\phi(d) = 0$ d.h. das Potential an der Metallkontaktierung (Probenrückseite) ist Bezugspunkt
- 2) $j(d) = I/Q$ d.h. der Emitterstrom I und die beleuchtete, also für die Photoemission betrachtete Oberfläche sind bekannt.
- 3) Die Normalkomponente der dielektrischen Verschiebung geht stetig durch die Grenzfläche Probe-Vakuum:

$$\epsilon \left. \frac{\partial}{\partial z} \phi(z) \right|_{z=0} = (U_c - \phi(0)) / (R-d) \approx (U_c - \phi(0)) / R$$

daraus folgt

$$\left. \frac{\partial}{\partial z} \phi(z) \right|_{z=0} = \frac{U_c - \phi(0)}{\epsilon R} \quad (6.13)$$

Hierbei beschreibt U_c die Kollektorspannung und R den Abstand des Kollektors von der Probenoberfläche.

Das in Gl. (6.12) angegebene Integral ist nicht geschlossen analytisch integrierbar. Die Lösung erfolgte deshalb mit Hilfe einer numerischen Rechenmaschine. Eine weitere Komplikation stellt die Berechnung der Integrationskonstanten C_1 , da diese bereits das Ergebnis $\phi(0)$ voraussetzt. Die Lösung wurde durch eine "trial-and-error-routine" ermöglicht, wobei $\phi(0)$ zunächst aus Gl. (6.12) und (6.13) durch Iteration gerechnet wird. Dabei war mit den der Berechnung zugrunde gelegten Parametern:

$$\begin{aligned} \alpha &= 10^6 \text{ cm}^{-1} & \gamma &= 10^7 \text{ Photonen/sec}\cdot\text{cm}^2 \\ \varepsilon &= 5 & Q &= 0,27 \text{ cm}^2 \text{ (Blendendurchmesser } 0,6 \text{ cm)} \end{aligned}$$

sowie einer Kollektorspannung von weniger als 1000 V eine starke Konvergenz des Verfahrens zu beobachten, was die Vernachlässigung des ersten Terms von C_1 rechtfertigt. Dies bedeutet physikalisch, daß der Einfluß der Kollektorspannung auf das Raumladungspotential im Sättigungsbereich des Photostroms ($I > I_s$) für Kollektorspannungen von weniger als 1000 V vernachlässigt werden kann.

Wir erhalten das Ergebnis:

$$\phi(I, d, z) = \int_d^z \sqrt{\frac{2e\gamma}{\alpha \mu \epsilon \epsilon_0} \left\{ \left(\exp(-\alpha d) - \frac{I}{eQ\gamma} \right) \alpha z' + \exp(-\alpha z') - 1 \right\}} dz'$$

V) Einfluss der Schichtdicke

Die Veränderungen photoelektrischer Eigenschaften als Funktion der Schichtdicke können weitere Informationen über die bei der Photoemission ablaufenden Prozesse liefern. Deshalb ist der Einfluss der Schichtdicke auf die Spektralverteilung der photoelektrischen Ausbeute sowie auf die Energieverteilung der Photoelektronen von Interesse. Wir wollen im Folgenden nur die für KJ gefundenen Ergebnisse diskutieren, KJ hat sich bei diesen Untersuchungen als repräsentativ für die anderen Kaliumhalogenide erwiesen.

Abbildung 37 zeigt die Spektralverteilung der Ausbeute von KJ mit der Schichtdicke d als Parameter. Die unterste Kurve stellt die Ausbeute der Aluminium-Unterlage dar. Auf diese wurde dann (ohne Unterbrechung des Vakuums) schrittweise KJ hinzugedampft und dann jeweils bei einer mittleren Massenbelegungsdicke ⁺) von 8, 95, 180, 270, 1235 und 3660 \AA die Spektralverteilung der Ausbeute gemessen. Bereits bei einer Schichtdicke von 8 \AA (mittlere Massenbelegung) ist eine verhältnismäßig hohe Ausbeute zu beobachten, es sind auch alle die für KJ charakteristischen Feinstrukturen zu erkennen. Bei weiterer Erhöhung der Schichtdicke nimmt die Ausbeute zu und erreicht bei ca. 1000-1500 \AA ihren höchsten Wert.

Mit wachsender Schichtdicke erfolgt die Zunahme der Ausbeute im Photonenenergiebereich oberhalb des Minimums bei $2(E_g + E_a)$ etwa doppelt so stark wie im Anregungsbereich darunter. Im Minimum dagegen bleibt sie nahezu unverändert. Die energetische Lage von Strukturen in der Ausbeute verschiebt sich nicht mit wachsender Schichtdicke.

Bei dünnen Schichten ($d < 2/\alpha$) können Photoelektronen emittiert werden, die vom Aluminium stammen, da dort ein Teil des Lichts wegen der geringen Schichtdicke von KJ und wegen dessen Inselstruktur absorbiert wird. Dieses Verhalten ist aus

⁺) Die Bestimmung der Schichtdicke d mit dem Schwingquarz erfolgt über die (zur Frequenzänderung proportionalen) Massenbelegung $\rho \cdot d$; als Massenbelegungsdicke soll hier der Quotient aus der mittleren Massenbelegung und der Dichte ρ des Aufdampfgutes in kompakter Form verstanden werden.

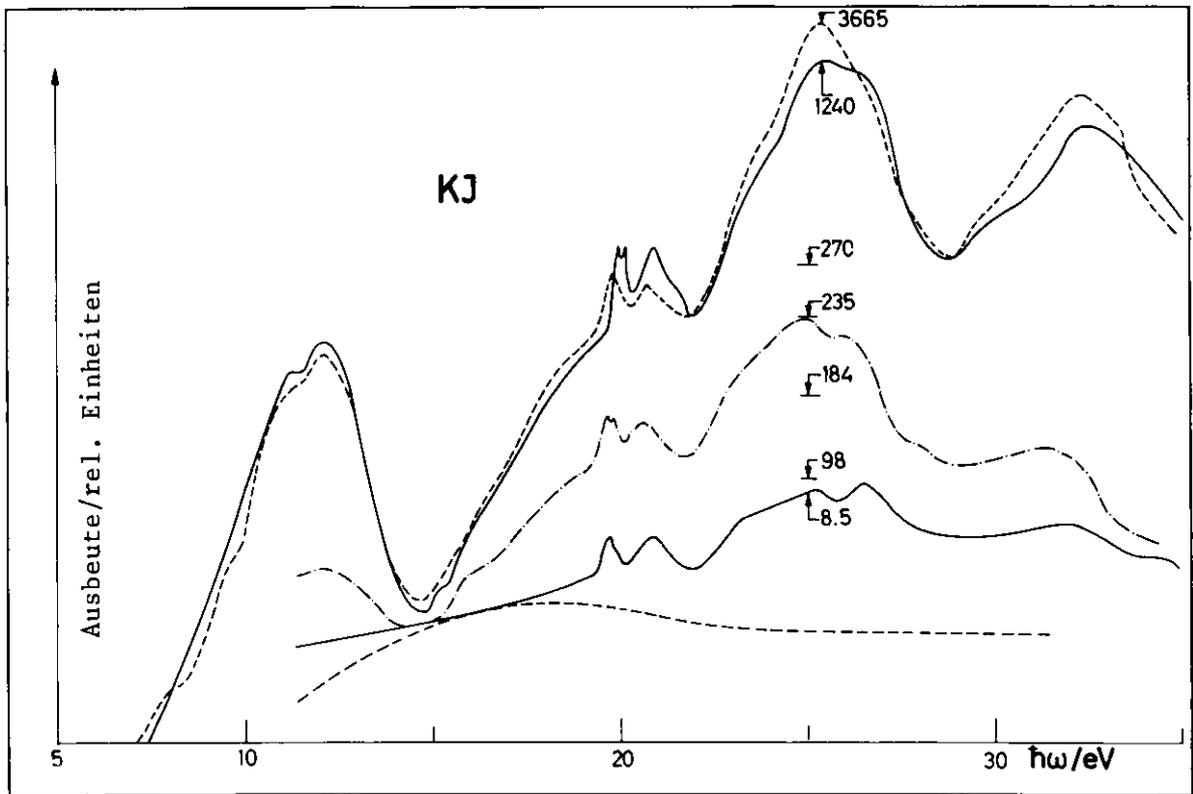


Abb. 37

Schichtdickenabhängigkeit der Ausbeute von KJ. Die Schichtdicke ist in Einheiten von 1 \AA angegeben. Die unterste Kurve (---) zeigt zum Vergleich die Ausbeute der Al-Unterlage.

Abbildung 38 zu ersehen: dort ist die Schichtdickenabhängigkeit der Energieverteilung bei 15 eV, gemessen an derselben KJ-Probe, deren Ausbeutekurven in Abbildung 37 gezeigt wurden, dargestellt. Daraus ersehen wir, daß mit wachsender Schichtdicke die Zahl der hochenergetischen Elektronen auf Kosten der niederenergetischen zunimmt. Die Ausbildung der beiden für diese Anregungsenergie typischen Maxima (gestreute und direkt aus dem Valenzband angeregte Elektronen, vergl. Abb. 22) erfolgt erst bei höheren Schichtdicken.

Daß die Zunahme der Ausbeute im Bereich hoher Photonenenergien ($h\nu > 2E_g$) mit wachsender Schichtdicke etwa doppelt so groß ist, wie im niederenergetischen, können wir damit begründen, daß die mittlere freie Weglänge für Elektron-Elektronstreuung sehr viel kleiner ist, als für Elektron-Phonon-Wechselwirkung und im Gegensatz zu der letzteren mit wachsender Energie der Elektronen im Leitungsband abnimmt. Werden die Schichtdicke und die Streuweglänge für Elektron-Elektron-Wechselwirkung miteinander vergleichbar, so sollte mit der verminderten Streuwahrscheinlichkeit die Zunahme der Ausbeute im hochenergetischen Bereich weniger als doppelt so hoch sein, als im niederenergetischen. Da die Zunahme jedoch auch bei dünnsten Schichten bereits doppelt so groß ist, müssen wir daraus schließen, daß die mittlere Streuweglänge für Elektron-Elektron-Streuung geringer ist, als die mittlere Kristallitgröße einer 8 Å dicken KJ-Schicht, d.h. höchstens 50 Å beträgt.

Aus dem Auftreten aller Feinstrukturen in der Ausbeute bereits bei geringsten Schichtdicken kann geschlossen werden, daß die elektronische Struktur der Kaliumhalogenide bereits bei Kristalliten einer Größe von nur weniger Elementarzellen gleich der des Festkörpers mit makroskopischen Dimensionen ist.

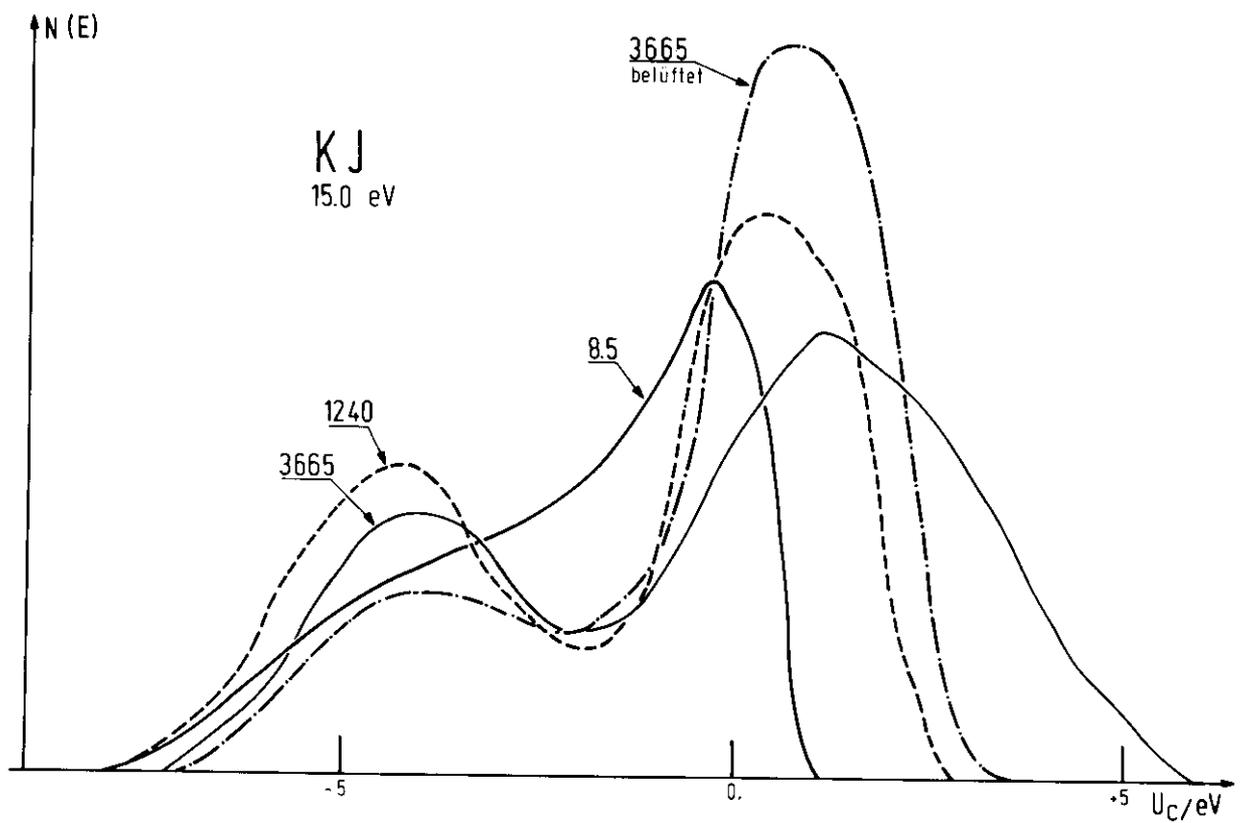


Abb. 38

Schichtdickenabhängigkeit der Energieverteilung der Photoelektronen, die aus KJ bei einer Anregungsenergie von 15,0 eV emittiert werden. Die Schichtdicke ist in Einheiten von 1 \AA gegeben. Außerdem enthält die Darstellung die Energieverteilungskurve der belüfteten Probe.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die photoelektrischen Eigenschaften der Kaliumhalogenide im Photonenenergiebereich von 5 - 35 eV untersucht. In diesem Bereich findet man exzitonische Anregungen und Interbandübergänge sowohl aus dem Valenzband, als auch aus dem ersten Rumpfniveau K^+3p , das sich etwa 20 eV unter dem Boden des Leitungsbandes befindet. Als Lichtquelle diente die Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY in Hamburg. Alle Messungen wurden bei einer spektralen Auflösung von 2 \AA (0,06 eV bei 20 eV) unter Ultrahochvakuumbedingungen an Aufdampfschichten durchgeführt.

Die gemessene Spektralverteilung der photoelektrischen Ausbeute ist gekennzeichnet durch ein tiefes Minimum, welches beim doppelten Wert der Einsatzenergie für die Photoemission auftritt. Dabei ist die Ausbeute auf dessen hochenergetischen Seite größer als ein Elektron pro absorbiertes Photon und etwa doppelt so groß wie auf der niederenergetischen. Ab einer Anregungsenergie von etwa 28 eV nimmt die Ausbeute wieder ab. Dieser Grobstruktur ist eine ausgeprägte Feinstruktur überlagert, die in ihrem spektralen Verlauf sehr gut mit den Maxima des Imaginärteils $\epsilon_2(\omega)$ der Dielektrizitätskonstanten korrespondiert.

Sowohl der Grobverlauf als auch die Feinstruktur wurden mit Hilfe von Energieverteilungsmessungen näher untersucht. Man gewinnt dabei zunächst die für eine quantitative Analyse notwendigen Werte für die Elektronenaffinitäten, die Bindungsenergien der Exzitonen, die energetischen Abstände zwischen Oberkante des Valenzbandes und dem Rumpfniveau K^+3p und die Lage der Fermi-niveaus der Kaliumhalogenide.

Der Grobverlauf ist im niederenergetischen Anregungsbereich durch das Fehlen inelastischer Elektron-Elektron-Streuung gekennzeichnet. Durch Energieverteilungsmessungen konnte erstmals der Nachweis geführt werden, daß die inelastische Streuung optisch angeregter Elektronen mit Valenzelektronen einsetzt, sobald die Anregungsenergie den doppelten Wert der Energielücke übersteigt. Sowohl das optisch angeregte Elektron, als auch das streuende Valenzelektron besitzen nach der Streuung nicht mehr ausreichend Energie, um die Probe zu verlassen. Die Ausbeute nimmt dadurch stark ab. Erst bei höheren Anregungsenergien im Minimum der Ausbeute erhalten dann beide Streupartner genügend Energie, um den Festkörper verlassen zu können. Dies ist auch der Grund für das Auftreten einer außergewöhnlich hohen Ausbeute auf der hochenergetischen Seite des Minimums. Die erneute Abnahme der Ausbeute bei etwa 28 eV läßt sich als Folge der Streuung optisch angeregter Rumpfelektronen mit Valenzelektronen nachweisen.

Die gemessene Ausbeute wurde mit dem Ergebnis einer Monte-Carlo-Rechnung verglichen, die unter Zugrundelegung des "random-walk"-Modells durchgeführt wurde. Für die Rechnung wurden der optische Absorptionskoeffizient $\alpha(\omega)$ aus Reflexionsmessungen sowie berechnete Elektron-Phonon-Streuweglängen verwendet. Zwischen Rechnung und Messung wurde eine befriedigende quantitative Übereinstimmung festgestellt.

Das Auftreten von Strukturen im Ausbeutespektrum, die zweifelsfrei Rumpfelektronen zugeordnet werden können, wurde näher untersucht. Da die Endzustände dieser Anregungen unter dem Vakuumniveau liegen, können nur Zerfallsprozesse dieser Exzitonen für das Auftreten solcher Strukturen verantwortlich sein. Mit Hilfe genauer Energieanalyse konnte nachgewiesen werden, daß Rumpfelektronen sowohl durch die direkte Rekombination als auch über einen Auger-Prozeß zerfallen können. Die dabei freiwerdende Energie wird einem Valenzelektron übertragen. Diese Interpre-

tation wird gestützt durch das Fehlen von Strukturen in der Ausbeute, die exzitonischen Anregungen aus dem Valenzband zugeordnet werden müssen, denn diesen Anregungen steht keiner der beiden Zerfallsprozesse zur Verfügung.

Weiterhin wurde die maximale Energie der Photoelektronen bei allen den Anregungsenergien bestimmt, für die in der Ausbeute charakteristische Strukturen auftreten. In Verbindung mit der systematischen Untersuchung der Verschiebungen der spektralen Lage dieser Strukturen beim Austausch der Halogenpartner ist es damit in einigen Fällen möglich, Rumpfanregungen von Valenzbandübergängen zu unterscheiden. Ein Teil der auf diese Weise identifizierten Übergänge aus dem Rumpfniveau besitzt exzitonischen Charakter. Rumpfanregungen in Endzuständen, die mehr als ca. 8 eV über dem Leitungsband liegen, konnten als reine Interbandübergänge nachgewiesen werden.

Bei photoelektrischen Untersuchungen an Isolatoren wird die Energieanalyse der emittierten Elektronen durch das Auftreten von Raumladungen in der Probe sehr erschwert. In der vorliegenden Arbeit wurde ein einfaches Modell entwickelt, auf dessen Grundlage erstmals eine quantitative Berechnung des Raumladungspotentials in der Probe durchgeführt wurde. Die berechneten Werte stimmen größenordnungsmäßig mit den beobachteten Raumladungspotentialen überein. Ihr Einfluß auf die Meßergebnisse wird diskutiert und gezeigt, wie die einzelnen Meßgrößen mit Hilfe der berechneten Werte korrigiert werden können.

Die vorliegende Arbeit entstand innerhalb der Forschungsgruppe F 41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg in den Jahren 1968 - 1971.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. W. Steinmann, dessen persönlicher Einsatz und wissenschaftliche Betreuung wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dr. M. Skibowski danke ich für seine Mitarbeit bei Messungen sowie für zahlreiche Diskussionen, die Anregungen während der Entstehung großer Teile dieser Arbeit gegeben haben.

Allen Mitgliedern der Gruppe F 41, insbesondere meinem Kollegen Herrn Dipl.-Phys. R. Klucker sowie Herrn cand.phys. K. Schwendtner, sei hier für ihre Zusammenarbeit gedankt.

Bei Frau E. Thumann möchte ich mich für das Schreiben der Arbeit bedanken.

