

Interner Bericht  
DESY F41-74/10  
Dezember 1974

Photoelektrische Ausbeutespektroskopie und Spektroskopie  
der Photoelektronen bei Anregung im extremen Vakuum Ultraviolett  
Anwendung der Meßmethoden auf trigonales Selen und auf Lithiumfluorid

von

Wolfgang Gudat



Photoelektrische Ausbeutespektroskopie und Spektroskopie der Photoelektronen bei Anregung im extremen Vakuum Ultraviolett

Anwendung der Meßmethoden auf trigonales Selen und auf Lithiumfluorid

von

Wolfgang Gudat



## Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Allgemeine Grundlagen	4
2.1 Vorbemerkung	4
2.2 Reflexion und Absorption von Licht	5
2.2.1 Optische Konstanten, Reflexion und Absorption	5
2.2.2 Absorption und Photoemission	7
2.3 Optische Anregungen in Festkörpern	8
2.3.1 Bändermodell	8
2.3.2 Exzitonen	10
2.3.3 Rumpfexzitonen	11
2.3.4 Doppelanregungen und kollektive Anregungen	12
2.4 Bändermodell und Photoemission	13
2.5 Elektronen aus Rekombinations- und Streuprozessen	15
2.6 Streuprozesse und Streuweglängen angeregter Elektronen	18
2.7 Experimentelle Ergebnisse für Streuweglängen	22
2.8 Transport und Austritt angeregter Elektronen	24
2.9 Weiterführende theoretische Arbeiten	27
3. Aufbau und Durchführung der Experimente	29
3.1 Lichtquelle, Monochromator und Vakuumsystem	29
3.2 Ausbeutemessungen	29
3.2.1 Schematischer Aufbau und technische Durchführung	29
3.2.2 Probenpräparation	31
3.2.3 Nachweiselektronik	32
3.2.4 Auswertung der gemessenen Spektren	33
3.2.5 Zum Referenzspektrum bei den Ausbeutemessungen	33
3.3 Energieverteilungsmessungen	37
3.3.1 Experimenteller Aufbau für Energieverteilungsmessungen	37
3.3.2 Bestimmung der Anfangsenergie	38
3.3.3 Einfluß von Raumladungen	40
3.3.4 Nachweiselektronik	40
3.4 Zur Meßgenauigkeit	42
3.4.1 Monochromator	42
3.4.2 Photoausbeutemessungen	42
3.4.3 Energieverteilungsmessungen	42

	<u>Seite</u>
4. Ausbeutespektroskopie	44
4.1 Vorbemerkungen	44
4.2 Begründung der Ähnlichkeit von Ausbeute- und Absorptionsspektren	44
4.3 Beispiele zur Ausbeutespektroskopie	52
4.3.1 Einfache Metalle: Aluminium, Lithium, Natrium	52
4.3.2 Edelmetalle: Gold und Silber	56
4.3.3 Halbleiter: Silizium	58
4.3.4 Isolatoren: Caesiumjodid, Lithiumchlorid, Aluminiumoxid	58
4.3.5 Legierung: Gold-Aluminium	63
4.4 Zwei Beispiele zur Oberflächenempfindlichkeit von Ausbeutemessungen	67
4.5 Zusammenfassung	68
5. Elektronenenergieverteilungsmessungen an Aluminium	70
5.1 Vorbemerkungen	70
5.2 Gesamtspektrum	70
5.3 Augerelektronen	72
5.4 Rumpfniveaus	74
5.5 Ergänzung zur Ausbeutespektroskopie	75
6. Anisotropieuntersuchungen an trigonalem Selen	77
6.1 Vorbemerkungen	77
6.2 Zur experimentellen Durchführung der Messungen	78
6.3 Ergebnisse und Vergleich mit anderen Messungen	79
6.4 Interpretation und Diskussion der Meßergebnisse	81
6.4.1 Grobverlauf der Spektren	81
6.4.2 Zur Kristallstruktur	82
6.4.3 Zum Unterschied zwischen $\gamma(\underline{E} \parallel \underline{c})$ und $\gamma(\underline{E} \perp \underline{c})$	82
6.4.4 Feinstruktur und Zustandsdichte	84
6.4.5 Einfluß der Elektron Loch Wechselwirkung	87
6.5 Zusammenfassung	90

	<u>Seite</u>
7. Optische und photoelektrische Eigenschaften von LiF im extremen Vakuum Ultraviolett	91
7.1 Einführung	91
7.2 Zur experimentellen Durchführung	92
7.3 Optische Konstanten von LiF	93
7.4 Ergebnisse und Diskussion der Ausbeutemessungen	95
7.4.1 Winkelabhängigkeit der Photoausbeute und Austrittstiefe der Elektronen	95
7.4.2 Spektrale Abhängigkeit der Photoausbeute	98
7.5 Ergebnisse und Diskussion der Energieverteilungsmessungen	102
7.5.1 Valenzband und Rumpfniveaus	102
7.5.2 Vergleich mit Bandstrukturrechnungen	104
7.5.3 Energieverteilung der langsamen Elektronen	107
7.6 Zur Interpretation des Absorptionsspektrums im Bereich der $\text{Li}^{+1s}$ Anregungen	110
8. Zusammenfassung	116
9. Anhang	120
A) Lichtquelle und Monochromator	120
B) Vakuumsystem und Probenkammer	122
C) Struktur, Bandstruktur und Auswahlregeln von trigonalem Selen	124
D) Referenzliste zur Abbildung 'Elektronenstreuweglängen in Festkörpern'	128
Literaturverzeichnis	130
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	139



## 1. Einleitung

Zu unserer heutigen Kenntnis über den elektronischen Aufbau von Festkörpern haben in bedeutendem Umfang optische Untersuchungen beigetragen. Im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich, in dem schwach gebundene Valenzelektronen angeregt werden, sowie im Röntgengebiet, in dem sehr stark gebundene Rumpfelektronen das optische Verhalten der Festkörper bestimmen, liegen seit langem experimentelle Ergebnisse vor. Bei der Untersuchung der Anregung von stark gebundenen Valenzelektronen und äußeren Rumpfelektronen hat sich die Synchrotronstrahlung als außerordentlich nützliche Lichtquelle erwiesen. Ihr intensives Kontinuum vom Infraroten bis zum Röntgengebiet verbunden mit einem hohen Polarisationsgrad hat aufschlußreiche Untersuchungen mit Hilfe von Absorptions- und Reflexionsmessungen ermöglicht.

Reflexionsmessungen sind praktisch auf einen Photonenenergiebereich unterhalb von 40 eV beschränkt. Zu höheren Energien nimmt das Reflexionsvermögen sehr schnell ab, so daß die reflektierte Intensität für eine zuverlässige Messung kaum ausreicht. In diesem Energiebereich macht man im allgemeinen von Absorptionsmessungen Gebrauch. Reflexions- und Absorptionsspektroskopie erlauben im extremen Vakuum Ultraviolet (EUV) im wesentlichen Aussagen über die Endzustände von elektronischen Anregungsprozessen.

Parallel zu diesen optischen Messungen wird der elektronische Aufbau von Festkörpern in zunehmendem Maße auch mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie studiert. Die Messung der Energieverteilung (EDC) der durch Photonen aus dem Spektralbereich des EUV ausgelösten Elektronen erlaubt Aussagen über die absolute Bindungsenergie und die Zustandsdichte der Ausgangszustände.

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, photoelektrische Emission im Spektralbereich 20 eV bis 230 eV Photonenenergie zu untersuchen. Dabei sollte sowohl die photoelektrische Ausbeute als auch die Energieverteilung der Photoelektronen gemessen werden.

Für die experimentelle Durchführung der Messungen war der Aufbau einer besonderen Probenkammer in Ultrahochvakuumbauweise notwendige Voraussetzung. Für die Ausbeutemessungen war die Entwicklung einer geeigneten Apparatur erforderlich und für die Energieverteilungsmessungen die Inbetriebnahme eines Energieanalysators.

Bereits die ersten Ausbeutemessungen zeigten eine erstaunliche Ähnlichkeit der Strukturen in Ausbeute- und Absorptionsspektren. Eine Ähnlichkeit der Spektren war bereits in früheren Messungen von Lukirskii und Mitarbeitern vornehmlich an

Isolatoren mit Hilfe des Bremskontinuums der Röntgenstrahlung beobachtet worden. Die Möglichkeiten, die die Messung der Photoausbeute mit Hilfe der Synchrotronstrahlung zur Untersuchung der optischen Eigenschaften bietet, waren bisher jedoch nicht erkannt worden. Diese Meßmethode, die wir "Ausbeutespektroskopie" nennen wollen, ermöglicht die Untersuchung von Proben, ohne die Notwendigkeit dünne Schichten herstellen zu müssen, wie es bei Transmissionsmessungen der Fall ist. Insbesondere macht erst die Anwendung dieser Meßmethode die Untersuchung von Einkristallen und Flüssigkeiten möglich.

Im umfangreichsten Teil dieser Arbeit hatten wir uns die Aufgabe gestellt, die Möglichkeiten und Grenzen dieser Ausbeutespektroskopie an Metallen, Isolatoren und Halbleitern aufzuzeigen und abzustecken. Dazu war die Untersuchung der Ausbeutespektren einer größeren Zahl von Substanzen unter verschiedenen Oberflächenbedingungen erforderlich (Al, Na, Li, Au, Ag, Mn,  $\text{AuAl}_2$ , Si, LiCl, CsJ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Diese Messungen führten in einigen Fällen auch zu neuen Resultaten über den Verlauf des Absorptionskoeffizienten.

Weiterhin sollte mit Hilfe von Ausbeutemessungen bei variablem Einfallswinkel des Lichtes auf die Probe geprüft werden, inwieweit ein einfaches Modell für eine quantitative Beschreibung der spektralen Abhängigkeit der Photoausbeute geeignet ist.

In einer Anwendung der Spektroskopiemethode sollte die Photoausbeute von anisotropen trigonalen Einkristallen von Selen in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung des Lichtes gemessen werden. Von der Verwendung einkristalliner Proben erwarten wir eine stärker ausgeprägte Feinstruktur der Spektren als in früheren Untersuchungen der 3d Absorption. Polarisationsabhängige Auswahlregeln sollten dann eine weitergehende Interpretation des Spektrums im Rahmen des Bändermodells ermöglichen.

Mit dem Ziel, quantitative Aussagen über die Elektron Loch Wechselwirkung zu gewinnen, sollte sowohl die Photoausbeute als auch die Energieverteilung der Photoelektronen von Lithiumfluorid gemessen werden. Anlaß zu dieser Untersuchung haben neben der grundsätzlichen Bedeutung der Elektron Loch Wechselwirkung in Isolatoren theoretische Berechnungen der  $\text{Li}^+$  Absorption gegeben, die hinsichtlich des Einflusses dieser Wechselwirkung zu völlig unterschiedlichen Ergebnissen gekommen waren. Eine weitere Prüfung der den theoretischen Berechnungen zugrunde liegenden Bandstruktur sollte mit Hilfe der Energieverteilung der Valenzbandelektronen durchgeführt werden.

Im folgenden Kapitel 2 werden theoretische Grundlagen bereitgestellt, die für die Interpretation von optischen Spektren und die Deutung von Energieverteilungsmessungen und Ausbeutespektren nützlich sein können. Im Kapitel 3 werden wir kurz auf die verwendete Meßapparatur eingehen sowie auf die Durchführung der Experimente. Die folgenden Kapitel 4 bis 7 behandeln die Ausbeutespektroskopie, Energieverteilungsmessungen an Aluminium, die Anisotropieuntersuchungen an Selen und die Untersuchung der optischen und photoelektrischen Eigenschaften von Lithiumfluorid. Jedes dieser vier Kapitel ist jeweils zusammen mit den Kapiteln 2 und 3 in sich weitgehend abgeschlossen. Sie enthalten auch eine kurze Einführung und, wo nach unserer Meinung angebracht, eine erste Zusammenfassung. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit wird im Anschluß an Kapitel 7 gegeben. Im Anhang werden noch einige apparative Details behandelt sowie Fragen zur Bandstruktur und zu Auswahlregeln von trigonalem Selen.

## 2. Allgemeine Grundlagen

### 2.1 Vorbemerkung

Elektronen, die infolge des photoelektrischen Effekts von den Atomen eines Festkörpers emittiert werden, unterliegen mannigfachen Wechselwirkungen mit den Atomen und Elektronen ihrer Umgebung. Dadurch werden Energie und Richtung der Photoelektronen geändert, bevor sie durch die Oberfläche des Festkörpers als freie Elektronen in das Vakuum austreten können. Die im Vakuum meßbare Energie- und Richtungsverteilung stimmt deshalb nicht mehr mit der ursprünglichen überein. Hier hat die konsequente Anwendung des Stufenmodells für die Photoemission (MT57, Sp58, Pu61, BS64, Th65, Ea72) wesentlich zur Interpretation der Meßergebnisse beigetragen. In diesem Modell wird der Photoemissionsprozeß als reiner Volumeneffekt betrachtet. Der primäre Wechselwirkungsort zwischen elektromagnetischer Strahlung und Elektron ist in den Atomen im Innern des Festkörpers lokalisiert. Der äußerst komplizierte Gesamtprozeß wird in einzelne Schritte zerlegt, die ihrerseits mit Hilfe weiterer Näherungen und Modelle getrennt beschreibbar sind. Schließlich werden diese Einzelschritte auf konsistente Weise zusammengefügt. Es ergeben sich die folgenden vier Schritte:

- 1) Elektromagnetische Strahlung trifft auf den Festkörper, wird teils reflektiert und dringt zum Teil in den Kristall ein und wird absorbiert.
- 2) Durch die Absorption der Photonen werden Elektronen in Zustände höherer Energie angeregt.
- 3) Die Elektronen bewegen sich an die Oberfläche, werden auf diesem Wege gestreut und verlieren Energie.
- 4) Die Elektronen, die die Oberfläche erreichen, können in das Vakuum austreten, wenn sie noch genügend Energie haben, die Potentialbarriere der Oberfläche zu überwinden.

In den folgenden Abschnitten wollen wir dieses Stufenmodell etwas näher erläutern, da wir unsere Meßergebnisse auch im Rahmen dieser Näherung diskutieren werden. In diesem Kapitel geht es uns aber auch darum, gewisse Grundlagen bereitzustellen, die einerseits für die Interpretation von optischen Spektren und andererseits für die Deutung von Photoelektronen-Energieverteilungsmessungen und von Photoausbeutespektren nützlich sein können. Deshalb werden wir auf die Beschreibung der elementaren Anregungsprozesse im Festkörper und auf die Beschrei-

bung des Elektronentransports etwas mehr Gewicht legen, als für ein Verständnis des Stufenmodells erforderlich wäre.

## 2.2 Reflexion und Absorption von Licht

### 2.2.1 Optische Konstanten, Reflexion und Absorption

Die Wechselwirkung eines Festkörpers mit elektromagnetischer Strahlung wird durch den dielektrischen Tensor  $\tilde{\epsilon}_{ij}(\omega, \underline{k})$  <sup>†</sup> beschrieben, der von der Frequenz  $\omega$  und dem Wellenvektor  $\underline{k}$  des Lichtes abhängt (AG66). Der komplexe Tensor, der ohne Magnetfeld symmetrisch ist, liefert in der linearen Optik den Zusammenhang zwischen angelegter Feldstärke  $\underline{E}$  und dielektrischer Verschiebung  $\underline{D}$  gemäß

$$D_i(\omega, \underline{k}) = \tilde{\epsilon}_{ij}(\omega, \underline{k}) \cdot E_j(\omega, \underline{k}) \quad (2.1)$$

(Summation über alle zweifach auftretenden Tensor Indices)

In optischen Experimenten wird die  $\underline{k}$ -Abhängigkeit, die sogenannte räumliche Dispersion, im allgemeinen vernachlässigt. Diskutiert wird diese Abhängigkeit z.B. in den Arbeiten (AG66) und (HT63).

Der Tensor, der je nach Kristallsystem bis zu sechs unabhängige Komponenten haben kann (den Fall eines optisch einachsigen Kristalls werden wir in Kapitel 6 behandeln), geht in optisch isotropen Systemen über in die komplexe Dielektrizitätskonstante (DK)

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (2.2)$$

Real- und Imaginärteil der DK sind durch die Dispersionsrelationen miteinander verknüpft: z.B. (St63)

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

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega_0}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (2.3b)$$

<sup>†</sup>) Komplexe Größen werden durch eine Tilde, Vektoren durch einfaches und Tensoren durch zweifaches Unterstreichen gekennzeichnet.

Diese Beziehungen gestatten es, die vollständige DK zu berechnen, auch wenn nur ein Teil durch die Messung zugänglich ist.

Der Brechungsindex  $n(\omega)$  und die Extinktionskonstante  $k(\omega)$  bilden Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}(\omega)$ , der über die Maxwell'sche Beziehung

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = (\tilde{n}(\omega))^2 \quad (2.4)$$

mit der DK verbunden ist.

Mit den eingeführten optischen Konstanten lassen sich die Absorption von elektromagnetischer Strahlung in einem Festkörper und die Reflexion an dessen Oberfläche in Abhängigkeit von der Polarisation des Lichtes berechnen (BW65). Für die Reflektivität  $R(\omega)$  erhält man bei einem Einfallswinkel  $\theta$  (gemessen zwischen dem  $\underline{k}$ -Vektor des Lichtes und der Flächennormalen) auf eine vakuumseitige Oberfläche die Beziehung

$$R_{s/p}(\omega, \theta) = |\tilde{r}_{s/p}(\omega, \theta)|^2$$

mit  $\tilde{r}_s(\omega, \theta) = \frac{\cos \theta - (\tilde{\epsilon}(\omega) - \sin^2 \theta)^{1/2}}{\cos \theta + (\tilde{\epsilon}(\omega) - \sin^2 \theta)^{1/2}} \quad (2.5a)$

$$\text{und } \tilde{r}_p(\omega, \theta) = \frac{(\tilde{\epsilon}(\omega) - \sin^2 \theta)^{1/2} - \tilde{\epsilon}(\omega) \cos \theta}{(\tilde{\epsilon}(\omega) - \sin^2 \theta)^{1/2} + \tilde{\epsilon}(\omega) \cos \theta} \quad (2.5b)$$

Der Index s (bzw. p) gibt an, daß der Feldstärkevektor des Lichtes senkrecht (bzw. parallel) zur Einfallsebene polarisiert ist.

Für den Fall senkrechter Inzidenz ( $\theta=0$ ) entfällt die Unterscheidung zwischen  $R_s$  und  $R_p$  und es gilt

$$R_s = R_p = R_o = \frac{(n(\omega)-1)^2 - k^2(\omega)}{(n(\omega)-1)^2 + k^2(\omega)} \quad (2.6)$$

Die Abschwächung der Strahlungsintensität  $I_o$  in dem Festkörper in Normalenrichtung (z-Achse) ist durch

$$I(\omega, z, \theta) = I_o(\omega) \exp\left(-z \frac{4\pi}{\lambda} \text{Im}(\tilde{\epsilon}(\omega) - \sin^2 \theta)^{1/2}\right) \quad (2.7)$$

gegeben. Für  $\theta=0$  geht diese Gleichung über in die vereinfachte Beziehung

$$I(\omega, z) = I_o(\omega) \exp(-\mu z) \quad (2.8)$$

in der der Absorptionskoeffizient  $\mu$  bestimmt ist durch

$$\mu(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) = \frac{\omega}{c} \frac{\epsilon_2(\omega)}{n(\omega)} \quad (2.9)$$

(c-Lichtgeschwindigkeit)

Der reziproke Wert des Absorptionskoeffizienten gibt die Eindringtiefe des Lichtes an. Mit Einführung eines komplexen Beugungswinkels aus dem Brechungsgesetz für absorbierende Medien (Ma56, MW68) kann der Exponent von Gl. (2.7), den wir ohne den Faktor  $z$  den effektiven Absorptionskoeffizienten  $\mu_e$  nennen wollen, durch den linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu$  ausgedrückt werden. Bei schwacher Absorption gilt:

$$\mu_e(\omega) = \frac{\mu(\omega)}{\cos\psi} \quad (2.10)$$

Im Spektralbereich des extremen Vakuum-Ultraviolett (EUV) kann für nicht zu große Einfallswinkel  $\Theta$  für den Beugungswinkel  $\psi$  in guter Näherung  $\Theta=\psi$  gesetzt werden. Die Änderung der Absorption mit dem Einfallswinkel des Lichtes ist dann proportional zu  $\sec\Theta$ .

### 2.2.2 Absorption und Photoemission

Zur quantitativen Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Absorption und angeregten Photoelektronen, dem ersten Schritt des Stufenmodells, wird angenommen, daß die Anzahl der in der Tiefe zwischen  $z$  und  $z+dz$  erzeugten Photoelektronen proportional zur dort absorbierten Intensität ist. Die Funktion  $A(\omega, z)$  beschreibe diesen Zusammenhang.  $A(\omega, z)$  gebe also den Quotienten an aus der Anzahl der pro Einheitsfläche erzeugten Photoelektronen und der Anzahl der Photonen, die auf die Einheitsfläche der beleuchteten Oberfläche fallen. Mit den Gleichungen (5) bis (7) ergibt sich

$$A(\omega, z) = W(1-R(\Theta))\mu_e(\omega)\exp(-\mu_e(\omega)z) \quad (2.11)$$

wobei mit  $W$  die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Photoelektronen infolge des Absorptionereignisses bezeichnet ist. Unter der Voraussetzung, daß der überwiegende elementare Anregungsmechanismus die Erzeugung von Elektronen-Loch Paaren ist, kann  $W=1$  gesetzt werden (vergl. Kap. 2.3). Durch Integration über die Tiefe ergibt sich die Gesamtzahl der angeregten Elektronen.

Wenn die Dicke der Probe nicht groß gegen die Absorptionsweglänge  $1/\mu_e$  des Lichtes ist, müssen zu Gl. (11) weitere Interferenzterme hinzugefügt werden, die sich durch die Reflexion an der zweiten Grenzfläche ergeben. Die Funktion  $A(\omega, z)$  ist von Pepper (Pe70) für einen Photoemitter der Dicke  $D$  vollständig angegeben worden. Dabei wurde in der Ableitung das erste Medium als homogen und nicht absorbierend angenommen, der Photoemitter und die Unterlage als einachsige anisotrop mit der optischen Achse entlang der Flächennormalen.

An dieser Stelle wollen wir darauf hinweisen, daß die Gl. (11) unter der Voraussetzung der strengen Gültigkeit der Fresnelschen Grenzbedingungen gilt. Wie in eingehenden Untersuchungen (Mi34, ST35, Ma37) gezeigt, sind diese aber für den Bereich der ersten wenigen Atomlagen einer Oberfläche für parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht nicht erfüllt und geben Anlaß zu einem Oberflächeneffekt (FE73, SA71). Da wir bei unseren Experimenten Licht mit senkrechter Polarisation verwendet haben, wollen wir auf diesen Effekt nicht weiter eingehen. Eine neuere sehr ausführliche Abhandlung dieses Problemkreises ist von Endriz (En73) gegeben worden.

## 2.3 Optische Anregungen in Festkörpern

### 2.3.1 Bändermodell

Zu den bestimmenden optischen Anregungsmechanismen zählen wir, wie bereits erwähnt, die Einelektronenanregung. Dieser Prozeß wird für Kristallanregungen zweckmäßigerweise im Bändermodell (GH68, Zi65) beschrieben.

Die Eigenfunktionen im periodischen Kristallpotential sind Blochfunktionen  $|n, \underline{k}\rangle$ , die durch den Bandindex  $n$  und den Wellenvektor  $\underline{k}$  charakterisiert sind. Im Bändermodell ist die Absorption eines Photons so zu verstehen, daß ein Elektron aus einem besetzten Zustand  $|n, \underline{k}\rangle$  in einen unbesetzten Leitungsbandzustand  $|n', \underline{k}'\rangle$  übergeht. In dem hier untersuchten Spektralbereich tragen Interbandübergänge zur Absorption bei. Für diese ist der Zusammenhang mit dem Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten durch die folgende Beziehung gegeben (GH68)

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\text{const}}{\omega^2 V} \sum_{\substack{n' \underline{k}' \\ n \underline{k}}} |\langle n' \underline{k}' | \underline{e} \underline{p} | n \underline{k} \rangle|^2 \delta(E_{n'}(\underline{k}') - E_n(\underline{k}) - \hbar\omega) \quad (2.12)$$

mit:  $\text{const.} : \frac{8\pi^2 e^2 \hbar^2}{m^2}$

- V : Volumen der Brillouinzone (BZ) des Kristalls
- $\underline{e}$  : Polarisationsvektor des einfallenden Lichtes
- $\underline{p}$  : Impulsoperator

Die  $\delta$ -Funktion in Gl. (2.12) gibt an, daß nur solche Übergänge einen Beitrag zu  $\epsilon_2$  liefern, wenn die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand gleich der eingestrahlten Photonenenergie ist. Der Polarisationsvektor  $\underline{e}$  im Matrixelement  $M_{nn'} = \langle n' \underline{k}' | \underline{e} \underline{p} | n \underline{k} \rangle$  weist auf die Abhängigkeit der Elektronenanregung von Polarisation und Einfallswinkel des Lichtes hin, die in einem anisotropen Festkörper von großer Bedeutung ist.  $M_{nn'}$  ist nur dann von Null verschieden, wenn die Beziehung (Impulssatz)

$$\underline{k} - \underline{k}' + \underline{\eta} = \underline{g} \quad (2.13)$$

gilt, in der  $\underline{\eta}$  den Photonenimpuls und  $\underline{g}$  einen reziproken Gittervektor angeben. Bei sogenannten direkten Übergängen vernachlässigt man  $\underline{\eta}(\underline{\eta} \ll \underline{k})$ . Im reduzierten Bandschema erhalten wir dann senkrechte Übergänge. Das Matrixelement hängt wesentlich von der Überlappung der Wellenfunktionen  $|n \underline{k}\rangle$  und  $|n' \underline{k}'\rangle$  ab sowie den Symmetrieeigenschaften dieser Funktionen. Die Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen sind korreliert mit der Kristallsymmetrie des untersuchten Festkörpers und ermöglichen die Bestimmung von Auswahlregeln für die elektronischen Übergänge, auch wenn die Wellenfunktionen nicht vollständig bekannt sind (St67, vergl. Anhang C. 3).

Unter der stark vereinfachten Annahme, daß das Matrixelement  $M_{nn'}$  durch ein bezüglich der  $\underline{k}$  Abhängigkeit gemittelttes Matrixelement  $\bar{M}(\omega)$  ersetzt werden kann, das dann nur noch von  $\omega$  abhängt, läßt sich Gl. (2.12) umschreiben in

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\text{const}}{\omega^2 V} |\bar{M}(\omega)|^2 \cdot N_k(\omega) \quad (2.14)$$

Danach sollte bei schwach von  $\omega$  abhängigem Matrixelement die kombinierte Zustandsdichte

$$N_k(\omega) = \sum_{nn'} \sum_{\underline{k}} \delta(E_{n'}(\underline{k}) - E_n(\underline{k}) - \hbar\omega) \quad (2.15)$$

bestimmend für den spektralen Verlauf von  $\epsilon_2$  sein. Insbesondere sollte bei Übergängen aus Rumpfniveaus, bei denen die  $E_n(\underline{k})$ -Abhängigkeit im allgemeinen schwach ist,  $\epsilon_2(\omega)$  bereits durch die Zustandsdichte des Leitungsbandes  $N_L(\omega)$  approximiert werden können. Im Rahmen dieser Theorie sind entsprechende Vergleiche zwischen berechneten und gemessenen  $\epsilon_2$ -Spektren durchgeführt worden. Gute Übereinstimmung hat man im Fundamentalbereich unter Einbeziehung der Matrixelemente, insbesondere bei Halbleitern gefunden (z.B. Ph66, GH68, Sa71). Die Näherung mit konstantem Matrixelement bei Rumpfanregungen führte zu recht unterschiedlichen Ergebnissen (z.B. GKYCP72, STZ73).

### 2.3.2 Exzitonen

Bei Einelektronenanregungen werden Elektron-Loch Paare erzeugt. Bei der bisherigen Betrachtung wurde die Coulomb Wechselwirkung zwischen angeregtem Elektron und zurückbleibendem Loch außer acht gelassen. Bei der Gegenüberstellung gemessener und auf der Grundlage der Einelektronennäherung berechneter Spektren hat sich gezeigt, daß es vor dem Einsatz der Interbandübergänge Strukturen gibt, die auf die Anregung von gebundenen Elektron-Loch Paaren, sogenannten Exzitonen, zurückzuführen sind (Kn63).

Bei der theoretischen Beschreibung von Exzitonen werden zwei Grenzfälle unterschieden. Das sogenannte Frenkel-Exziton (Fr31) steht für den Fall starker Bindung zwischen Loch und angeregtem Elektron. Die Ausdehnung des Exzitons ist so klein (Elektron und Loch sitzen am gleichen Gitteratom), daß das unabgeschirmte Coulombfeld wirkt. Es ergibt sich ein lokalisierter Anregungszustand, ähnlich dem einer atomaren Anregung. Dies kommt darin zum Ausdruck, daß die energetische Lage und die Oszillatorstärke für beide vergleichbar sind. Der exzitonische Anregungszustand kann aber von Atom zu Atom wandern.

Beim sogenannten Wannier-Exziton (Wa37, Kn63) liegt der entgegengesetzte Grenzfall vor. Die Bindung zwischen Elektron und Loch ist so schwach, daß der Radius des Exzitons mehrere Gitterkonstanten betragen kann. Die entscheidende Wechselwirkung ist hier durch ein abgeschirmtes Coulombpotential gegeben. In der Effektivmassen Näherung wird für die Energie des Elektrons (bzw. des Loches) eine Abhängigkeit vom Impuls wie beim freien Elektron angenommen. Unter der Voraussetzung einer direkten Bandlücke und direkter Exzitonen (Gesamtimpuls des Exzitons  $\underline{K} = 0$ ) liefert dieses Modell, das dem des freien Wasserstoffs sehr ähnlich ist, eine gegen den Bandabstand  $E_g$  konvergierende Linienreihe

$$E_{\ell} = E_g + B/\ell^2 \quad (2.16)$$

$\ell$  ist die Ordnungszahl des Seriengliedes und B gibt die Bindungsenergie des 1. Exzitons nach der Beziehung

$$B = \frac{m_r e^4}{2\hbar \epsilon^2(\underline{r})} = 13,6 \text{ eV} \frac{m_r}{m_o} \cdot \frac{1}{\epsilon^2(\underline{r})} \quad (2.17)$$

an. Die reduzierte Masse  $m_r$  wird dabei mit den sich aus den Bandkrümmungen ergebenden effektiven Massen von Elektron ( $m_E$ ) und Loch ( $m_L$ ) bestimmt. Bei großem Exzitonradius wird für die Abschirmungskonstante  $\epsilon(\underline{r})$  die statische DK ( $\epsilon_o$ ) gesetzt, da die benachbarten Ionen des Kristallgitters polarisiert werden. Bei kleinerem Exzitonradius verringert sich der Einfluß des trägen Gitters zugunsten der Polarisation der Valenz- und übrigen Hüllenelektronen und die DK für hohe Frequenzen ( $\epsilon_\infty$ ) beschreibt dieses Verhalten. Von Haken wurde mit Hilfe der Polaronentheorie (Ha56, Ha63) eine von der Ausdehnung des Exzitons abhängige DK angegeben, die zwischen  $\epsilon_o$  und  $\epsilon_\infty$  liegt und zu einem exponentiell abfallenden Wechselwirkungspotential führt. Wenn der Abstand zwischen Elektron und Loch so klein wird, daß sich die Wellenfunktionen bereits überlappen können, darf die Austauschwechselwirkung nicht mehr vernachlässigt werden, wie Onodera und Toyozawa (OT67) für Alkalihalogenide gezeigt haben.

Bei der Berechnung der Oszillatorstärke  $f_{ex}$  exzitonischer Anregungen geht das Übergangsmatrixelement für das Zentrum der BZ ( $\underline{k} = o$ ) ein. Sind die durch das Matrixelement bestimmten optischen Übergänge erlaubt, spricht Elliot (E157, E163) sinngemäß von direkten erlaubten Exzitonen (nach Nikitine (Ni69) Exzitonen I. Klasse), bei verbotenen Übergängen entsprechend von direkten verbotenen Exzitonen (Exziton II. Klasse). Die Oszillatorstärken für Anregungen in verschiedene Niveaus verhalten sich bei erlaubten Exzitonen wie  $\ell^{-3}$ . Die Oszillatorstärken verbotener Exzitonen sind proportional zu  $(\ell^2 - 1)\ell^{-5}$ . Bei verbotenen Exzitonen tritt das erste Glied der Serie also nicht auf. Nach Elliot (E157) beeinflußt die Exzitonenanregung auch die Kontinuumsabsorption in der Weise, daß die Absorption am Einsatz der Interbandübergänge erhöht wird.

### 2.3.3 Rumpfexzitonen

Auch bei der Anregung von Rumpfelektronen können Exzitonen auftreten. Die Existenz solcher Rumpfexzitonen konnte mit Hilfe von Photoemissionsmessungen für Anregungen aus den ersten p-symmetrischen Rumpfniveaus der Alkaliionen im Natriumchlorid (HKPSSK69) und in den Kaliumhalogeniden (BSS70) gefolgert werden.

Die Übertragung der oben erläuterten Exzitonentheorie auf Rumpfexzitonen zum Zweck einer detaillierten Interpretation ist allerdings problematisch, denn Rumpfbänder sind im allgemeinen flach und die effektiven Massen mithin groß. Die Exzitonенmasse entspricht daher weitgehend der effektiven Elektronenmasse. Zudem muß berücksichtigt werden, daß eine starke Lokalisierung des erzeugten Loches an das angeregte Atom gegeben ist. Um diese Effekte zu berücksichtigen, haben Altarelli und Dexter (AD72) die Effektiv-Massen Näherung modifiziert. Die Autoren fanden für Übergänge aus dem 2p-Rumpfniveau des Silizium eine schwache Exzitonenserie ( $B=0,04$  eV) sowie eine starke Anhebung der Kontinuumsabsorption in der Nähe des Einsatzes. Gerade der steile Anstieg in dem experimentellen Absorptionsspektrum (vergl. Abb. 4. 8) konnte mit Rechnungen im Rahmen der Einelektronennäherung (Ku71, vD72) nicht wiedergegeben werden.

Ansätze zur Interpretation von lokalisierten Rumpfanregungen als Frenkel- oder Wannier-Exzitonen sind in sehr ausführlichen Untersuchungen der festen Edelgase sowie deren Mischungen gemacht worden (HKNS71, Rö71, HKNRS72). In einer Reihe von Arbeiten an Alkalihalogeniden (NS69, NS71, Wa73) gibt es weitere Hinweise auf die Bedeutung lokalisierter Anregungen in Rumpfspektren. Daneben findet man aber ebensoviele Veröffentlichungen (BGKL70, LK71, KL71, BGFKSC70), in denen die Spektren der Rumpfanregungen in Alkalihalogeniden einzig und allein mit der Einelektronentheorie erklärt werden. In dem Kapitel 7 werden wir zeigen, daß auch in den letztgenannten Spektren der Einfluß der Elektron-Loch Wechselwirkung von besonderer Bedeutung ist, und daß insbesondere die attraktive Coulomb Wechselwirkung bis zu 10 eV betragen kann.

#### 2.3.4 Doppelanregungen und kollektive Anregungen

Neben der Anregung von Elektron-Loch Paaren werden auch Doppelanregungen, d.h. die simultane Anregung von zwei Elektronen durch ein Photon, diskutiert (Sa68, SIS66, ISS68). Rechnungen (He69, Mi62) für die zu erwartenden Wirkungsquerschnitte geben widersprüchliche Ergebnisse. In einigen Fällen hat man experimentell (HKPSSK69, HKSK69) gefunden, daß der Wirkungsquerschnitt für Doppelanregungen im Vergleich zu Einelektronenanregungen im EUV sehr klein ist.

Unter gewissen Voraussetzungen wird aber die Wahrscheinlichkeit für eine kollektive Anregung von Elektronen auf optischem Wege groß (St68, FF70). Das ist der Fall, wenn Plasmonen angeregt werden können. Neben Volumenplasmonen (Ra65) können an rauhen Oberflächen (ER70, ER71, ES71) oder in Verbindung mit einer

Einelektronenanregung (CM69) auch Oberflächenplasmonen auftreten (vergl. Kap. 2.6). In theoretischen Arbeiten (HLL67, Lu68) wird daneben auch die simultane Erzeugung eines Volumenplasmons und einer Einelektronenanregung, das sogenannte Plasmaron, gefordert. Im Gegensatz zu den erstgenannten Prozessen konnte die Plasmarontheorie aber noch nicht eindeutig experimentell bestätigt werden.

#### 2.4 Bändermodell und Photoemission

Der Zusammenhang zwischen DK und Bandstruktur ist mit Gl. 2.12 angegeben. Die  $\delta$ -Funktion in dieser Beziehung beschreibt eine Fläche konstanter Energiedifferenz im  $\underline{k}$ -Raum ( $E_{n'} - E_n = \hbar\omega$ ). Beim Photoemissionsprozeß wird durch die Festlegung definierter Anregungszustände  $E$  über die Bedingung  $E_n(\underline{k}) = E$  eine zweite Energiefläche definiert. Mit dieser zusätzlichen Bedingung wird die Energieverteilung der im Innern des Festkörpers angeregten Photoelektronen  $N_i(E, \omega)$  näherungsweise (Ka68, Ge70) wiedergegeben durch

$$N_i(E, \omega) \sim \frac{1}{\omega^2} \sum_{nn'} \int_{\substack{E_{n'} = E \\ E_{n'} - E_n = \hbar\omega}} d^3k |M_{nn'}|^2 \delta(E_n(\underline{k}) - \hbar\omega) \cdot \delta(E_n(\underline{k}) - E) \quad (2.18)$$

Die Umwandlung des Volumenintegrals in Gl. 2.18 in ein Linienintegral ergibt

$$N_i(E, \omega) \sim \frac{1}{\omega^2} \sum_{nn'} \int_{\ell} d\ell \frac{|M_{nn'}|^2}{|\nabla_{\underline{k}} E_n \times \nabla_{\underline{k}} E_{n'}|} \quad (2.19)$$

wobei jetzt der Integrationsweg über die Schnittlinie der beiden Energieflächen führt. Die innere Energieverteilung hängt damit auf komplizierte Weise von den Einelektronenenergien und vom Übergangsmatrixelement ab. Ähnlich wie bei der Berechnung von  $\epsilon_2(\omega)$  nach Gl.2.12 so treten auch hier bei Verschwinden des Nenners in Gl. 2.19 sogenannte van Hove Singularitäten auf, über deren topologisches Verhalten Kane (Ka68) grundlegend berichtet hat.

Die Gl. 2.18/19 beschreiben die Energieverteilung der angeregten Elektronen, wie sie im Festkörper vorliegt. Die im Vakuum meßbare Energieverteilung, die von Elektronen ohne inelastische Streuung (vergl. Kap. 2.6) gebildet wird, erhält man bei Berücksichtigung einer Austrittsfunktion  $P(E, \underline{k})$  im Integranden von Gl. 2.18/19 (Ka68). Auf die Funktion  $P$  werden wir in Kap. 2.8 eingehen.

Eine erhebliche Vereinfachung läßt sich erreichen, wenn die notwendige Integration im  $k$ -Raum in der Weise ausgeführt werden kann, daß die Energieverteilung  $N(E, \hbar\omega)$  durch ein Produkt aus Matrixelement  $|\underline{M}|^2$ , Zustandsdichte der besetzten Zustände  $N_V$ , Zustandsdichte der unbesetzten Zustände  $N_L$  und einer durchschnittlichen Austrittsfunktion  $P_{\text{eff}}$  wiedergegeben werden kann. Das wird bei hoher Photonenenergie möglich, da dann für jeden Anfangszustand ein Endzustand erreichbar ist (FEE73). Es ist auch möglich, wenn gewisse andere Voraussetzungen erfüllt sind, die eine Aufweichung der im periodischen Kristall streng gültigen  $k$  Auswahlregel bewirken. Dann gilt näherungsweise

$$N(E, \hbar\omega) \sim |\underline{M}|^2 \cdot N_V(E) \cdot N_L(E - \hbar\omega) \cdot P_{\text{eff}}(E) \quad (2.20)$$

Zu diesen Voraussetzungen, die im untersuchten Spektralbereich alle mehr oder weniger gut erfüllt sind, gehören (Ge70, Ea72):

Flache Bänder, starke Streuung beispielsweise durch Elektron-Elektron Streuung, Obefflächeneffekte, Vielteilcheneffekte, Lebensdauerverbreiterung der Zustände und schließlich begrenztes Auflösungsvermögen der Apparatur.

Bei der Spektroskopie von Valenzbandzuständen können bei Photonenanregungsenergien aus dem untersuchten Spektralbereich weitere Vereinfachungen gemacht werden. Als erstes ist die Zustandsdichte der Endzustände  $N_L(E)$  als weitgehend konstant anzusehen, da die hochangeregten Elektronen als freie Elektronen zu beschreiben sind, deren Zustandsdichte proportional zu  $\sqrt{E}$  geht. Bei einer Valenzbandbreite von etwa 6 eV und einer Anregungsenergie von ca. 100 eV würde die Variation der Endzustandsdichte lediglich einen Effekt von ca. 3 % bewirken. Diese Vereinfachung ist nicht zulässig bei der Photoelektronenspektroskopie im Ultravioletten. Dort beobachtet man eine deutliche Modulation der Spektren durch den Einfluß der Endzustandsdichte ("Bandstruktureffekt", EG72). Nach Freouff et al. (FEE73) wird die sogenannte Röntgengrenze - das ist die Photonenenergie, bei der der Einfluß der Endzustände vernachlässigbar wird - für Gold bei etwa 40 eV erreicht. Eine weitere Vereinfachung ist dadurch gegeben, daß auch die Austrittsfunktion  $P_{\text{eff}}$  als weitgehend konstant angesehen werden kann (vergl. Kap. 2.8). Auch das ist nicht ohne weiteres bei der UV-Photoelektronenspektroskopie der Fall.

Damit ist die Gl. 2.20 schon erheblich reduziert. Betrachten wir noch den photoelektrischen Wirkungsquerschnitt, der proportional zu  $|\underline{M}|^2$  ist. Setzen wir

diesen auch bei verschiedener Symmetrie der Ausgangszustände zunächst als weitgehend unabhängig von der Photonenenergie an. Dann ergibt sich unter Berücksichtigung einer Verbreiterungsfunktion  $B(E'-E)$ , die zum Teil der oben angegebenen Effekte Rechnung trägt, der folgende Zusammenhang zwischen der gemessenen Energieverteilung und der Zustandsdichte der Ausgangszustände

$$N(E, \hbar\omega) \sim \int N_V(E') B(E'-E) dE' \quad (2.21)$$

Das Energieverteilungsspektrum gibt demnach ein verbreitertes Abbild der Zustandsdichte der besetzten Zustände wieder. Die Näherung mit konstantem Matrixelement ist bei niedrigen Energien problematisch. Das wird auf Grund von Messungen deutlich, die gerade mit Hilfe der Energieabhängigkeit des photoelektrischen Wirkungsquerschnitts den Anteil von Valenzbandzuständen mit unterschiedlicher Symmetrie ermittelt haben (GTSC74). Die Näherungen für Gl. 2.21 sind andererseits um so besser erfüllt, je höher die Photonenenergie ist (FS70, Sh72).

Die Auswertung der elektronenspektroskopischen Messungen von Rumpfständen kann wegen der geringen energetischen Halbwertsbreite der Ausgangszustände auch nach Gl. 2.21 erfolgen. Jedoch muß genau wie bei Valenzbandanregungen ein Untergrund der Spektren durch inelastisch gestreute Elektronen berücksichtigt werden.

### 2.5 Elektronen aus Rekombinations- und Streuprozessen

Bisher haben wir nur den ungestreuten Anteil der Photoelektronen behandelt. In den folgenden Abschnitten soll aufgezeigt werden, welche Prozesse darüber hinaus zur Emission von Elektronen beitragen, die in einem Energieverteilungsspektrum (EDC) oder in einem Ausbeutespektrum zu messen sind. Zu diesem Zweck wollen wir die Elektronen einer Energieverteilung in die folgenden drei Gruppen aufspalten

- 1) primäre Photoelektronen (PE)
- 2) Elektronen (RE) aus Rekombinationsprozessen
- 3) Elektronen (SE), die in Streuprozessen der PE und RE gebildet werden.

Es sei erwähnt, daß häufig die Elektronen aus 2) und 3) mit dem Sammelbegriff "Sekundärelektronen" belegt werden (HB59).

#### 1) Primäre Photoelektronen

Die erste Gruppe wird von den im primären Absorptionsprozeß gebildeten Elektronen gestellt, die ohne inelastische Streuung (vergl. Kap. 2.6) den Festkörper verlassen können. Wie wir gesehen haben, gibt die Energieverteilung dieser Elek-

tronen Aufschluß über die Bindungsenergie der Ausgangszustände sowie deren Besetzungszahl. Der Energiebereich der PE ist mithin gegeben durch die ein- gestrahlte Photonenenergie und die Bindungsenergie der Ausgangszustände. Bei unseren Messungen erstreckt sich der Energiebereich der PE von 0 bis ca. 200 eV.

## 2) Elektronen aus Rekombinationsprozessen: Auger Elektronen

Die Elektronen der zweiten Gruppe gehen nicht mehr aus einer unmittelbaren Elektron Photon Wechselwirkung hervor. Die SE werden bereits in verschiedenen Folgeprozessen angeregt, von denen an erster Stelle die Bildung von Auger Elektronen zu nennen ist. Bei der Anregung von Rumpfelektronen werden stark gebundene Lochzustände gebildet. Das hat zur Folge, daß Elektronen aus dem besetzten Valenzband in diese Löcher "fallen". Die freiwerdende Energie wird strahlungslos an andere Valenzelektronen übertragen und die so angeregten Elektronen, die Auger Elektronen (Bu52) können den Kristall verlassen, da der energetische Abstand der Rumpfniveaus von den Valenzbändern im allgemeinen größer als die Schwellenenergie für den Einsatz der Photoemission ist. Übergänge der gerade geschilderten Art werden abgekürzt mit  $R \rightarrow VV'$ , wobei R für Rumpfniveau ( $K, L_1, L_2$  usf) steht und V für Valenzband (Bu52). Natürlich treten auch Augerübergänge nur zwischen Rumpfniveaus auf (BCFFMSPR72), genauso wie sie innerhalb des Valenzbandes möglich sind. Die Bedeutung der Auger Elektronen wird dadurch unterstrichen, daß die Wahrscheinlichkeit für Fluoreszenzemission erheblich geringer ist als der strahlungslose Übergang (BCFFMSPR72). Die kinetische Energie der Auger Elektronen hängt, im Gegensatz zu den PE, nicht von der Photonenenergie ab, sondern wird durch die beteiligten Energieniveaus des Kristalls bestimmt. Näherungsweise gilt (Bu52)

$$E(\text{Auger}) = E(R) - E(V) - E(V') \quad (2.22)$$

Durch Variation der Photonenenergie können deshalb in EDC-Spektren Auger Elektronen sicher von anderen Elektronen separiert werden (s. Kap. 5.3).

## Exzitonenzerfall

Die Endzustände für  $\Gamma$ -Exzitonen, also Exzitonen, die an Leitungsbandzustände im Mittelpunkt der BZ ankoppeln, liegen im allgemeinen unter dem Vakuumniveau. (Es werden auch negative Elektronenaffinitäten gefunden (BSS70, Me65, SSS73)). Deshalb können sie nicht direkt zur Photoemission beitragen. Zerfallsmechanismen, die wegen der begrenzten Lebensdauer von Exzitonen auftreten müssen, bewirken aber in Sekundärprozessen die Emission von Elektronen. Für Valenzbandexzitonen muß nach Apker und Taft (AT51) und Hepp (He51) ein Zerfall mit

nachfolgender Ionisation eines Farbzentruns in Erwägung gezogen werden. Nach O'Brian und Teegarden (OT66) ist ein Zerfall durch Ionisation schwach gebundener Elektronenzustände von Fremdatomen verantwortlich für die Elektronenemission. Im Falle negativer Elektronenaffinitäten (Bl 71) kommt aber auch in Betracht, daß ein Exziton an die Oberfläche des Kristalls wandern und dort in das Vakuum zerfallen kann. Für Rumpfexzitonen ist ein möglicher Zerfallsmechanismus die direkte Rekombination in Verbindung mit der Anregung eines Valenzelektrons (BSS71, LBHKG74). Die aus diesem Prozeß stammenden Elektronen sind energetisch nicht von direkt angeregten Valenzelektronen zu unterscheiden. Ein weiterer diskutierter Zerfallskanal besteht in einem dem Augerprozeß sehr ähnlichen Mechanismus (BSS71). Die beobachtbaren Elektronenenergien zeigen eine ähnliche Abhängigkeit von den Energieniveaus des Kristalls wie die oben diskutierten Auger Elektronen.

#### Plasmonenzerfall

Wenn die Wahrscheinlichkeit für eine kollektive Anregung von Elektronen auf optischem Wege groß ist (vergl. Kap. 2.3.4), treten Resonanzen bei den Plasmafrequenzen für Volumen- und Oberflächenplasmonen auf, die auch in Elektronenausbeutespektren nachweisbar sind. Die ersten diesbezüglichen Experimente sind bereits 1936 (IB36) an Alkalimetallen gemacht worden. Spätere Messungen an Aluminium (FGS69) im Ultrahochvakuum konnten quantitativ mit einem theoretischen Modell verglichen werden. Neuere Ergebnisse sind in der Arbeit (FF70) gegeben. Sie enthält auch eine Liste von früheren Untersuchungen.

Für uns ist der entscheidende Punkt in Bezug auf die Photoelektronenspektroskopie darin zu sehen, daß sowohl Oberflächen- (ER71, ES71) als auch Volumenplasmonen (KF67) in Einelektronenanregungen zerfallen und so zu den emittierten Elektronen beitragen können.

#### 3) Elektronen aus Streuprozessen

Die letzte Gruppe der SE entsteht aus den PE und RE durch nachfolgende Wechselwirkungen. Darauf werden wir im folgenden Abschnitt ausführlicher eingehen. Der Energiebereich dieser gestreuten Elektronen erstreckt sich daher von Anregungsenergien gerade oberhalb des Fermi-niveaus bis an den Energiebereich der PE und RE. Die Energie des überwiegenden Anteils der SE liegt bei primärer Anregung im hier untersuchten Spektralbereich aber unter etwa 20 eV.

## 2.6 Streuprozesse und Streuweglängen angeregter Elektronen

Zunächst sollen einige bereits benutzte, mit dem Elektronentransport verbundene Begriffe im Zusammenhang erläutert werden.

Die Begriffe der Streuweglänge  $l_s(E)$  (im Englischen: scattering length) und der mittleren freien Weglänge (mean free path) werden zur Kennzeichnung des Wegstückes gebraucht, das Elektronen der Energie  $E$  ohne eine bestimmte Wechselwirkung  $S$  im Mittel zurücklegen können. Die Austrittstiefe  $L(E)$  (<sup>†</sup>) von Elektronen, die mit einer definierten Anregungsenergie  $E$  in der Tiefe  $Z$  eines Festkörpers angeregt sind, wird dadurch begrenzt, daß die nach Streuungen verbleibende Energie nicht mehr zum Elektronenaustritt ausreicht.  $L(E)$  hängt auf komplizierte Weise von den  $l_s(E)$  ab. Bei der Interpretation von Photoausbeutemessungen wird der Begriff der effektiven Austrittstiefe  $L(\hbar\omega)$  gebraucht. Diese Größe  $L(\hbar\omega)$  gibt einen geeigneten Mittelwert aller  $L(E)$  Werte an, die bei der Anregung mit einer Photonenenergie  $\hbar\omega$  auftreten.

Wir werden im folgenden die Unterscheidung durch die Angabe der Abhängigkeit deutlich machen.

Wie bereits erwähnt, unterliegen angeregte Elektronen im Festkörper einer Reihe von Streuprozessen, die mit unterschiedlich hohen Energieverlusten verbunden sind. Die erste Gruppe solcher Prozesse ist dadurch gekennzeichnet, daß die Energie der gestreuten Elektronen im wesentlichen erhalten bleibt, der Impuls sich aber stark ändert. Zu diesen quasi-elastischen Streuprozessen gehören zum Beispiel:

Wechselwirkungen mit Phononen, mit Gitterfehlstellen, mit Fremdatomen und mit den Oberflächen.

Die inelastischen Streuprozesse bilden eine zweite Gruppe von Wechselwirkungen. Bei diesen ändern sich sowohl Energie als auch Impuls erheblich. Sie begrenzen daher die Reichweite angeregter Elektronen ganz wesentlich und geben damit Veranlassung zu den SE. Zu diesen inelastischen Streuprozessen gehören:

Elektron-Elektron Streuung, Elektron-Volumenplasmon Streuung,  
Elektron-Oberflächenplasmon Streuung.

---

<sup>†</sup>(escape depth, escape length, attenuation length)

### Elektron-Phonon-Streuung

Von den quasi-elastischen Prozessen wollen wir lediglich die Elektron-Phonon-Wechselwirkung diskutieren. In Isolatoren sind diese Prozesse vor allem wichtig für Elektronen, deren Anregungsenergien bezüglich der Oberkante des Valenzbandes kleiner als etwa der doppelte Wert der Energielücke  $E_g$  sind. Aus energetischen Gründen sind nämlich erst Elektron-Elektron Streuungen möglich, wenn die Photonenenergie größer als die Summe aus Energielücke und Abstand des ersten Exzitons ist (DM65, De65). Ist das aber der Fall, überwiegt die inelastische Streuung bei weitem (B171, BL73). Der maximale Energieübertrag bei der Elektron-Phonon-Wechselwirkung wird durch longitudinale optische (LO) Phononen bestimmt und beträgt typisch 10 meV bis 100 meV (Ki69).

Llacer und Garwin (LG69) haben die Streuwahrscheinlichkeit  $W(E)$  für Elektron-Phonon-Streuung in Alkalihalogeniden in Abhängigkeit von der Elektronenenergie für den Fall der Phononerzeugung  $W^+(E)$  und ebenfalls für deren Vernichtung  $W^-(E)$  berechnet. Danach wird die Streurrate  $W^+$  für Phononerzeugung gegenüber der der Vernichtung mit zunehmender Energie der LO Phononen höher. Für das Verhältnis  $W^+/W^-$  findet man beim CsJ mit LO Phononen von 10,5 meV nur einen Wert von  $\sim 1,6$ ; beim LiF hingegen mit LO Phononen von 82,2 meV einen Wert von  $\sim 26$ . Aus den Streuwahrscheinlichkeiten haben Llacer und Garwin weiterhin die mittlere freie Weglänge für Phononstreuung  $\lambda_{\text{pho}}(E)$  von angeregten Elektronen ( $0,25 \text{ eV} \leq E \leq 7,5 \text{ eV}$ ) berechnet. Man findet aus der Gleichung

$$\lambda_{\text{pho}}(E) = \sqrt{2E/m^*} \{W^+(E) + W^-(E)\}^{-1} \quad (2.23)$$

in erster Näherung eine lineare Abhängigkeit  $\lambda_{\text{pho}}(E) \approx A \cdot E + B$ , wobei die Konstante  $A$  mit der Ordnungszahl des Halogenides zunimmt. Mit der freien Elektronenmasse anstelle der effektiven Masse entnehmen wir beispielsweise für das LiF:  $4,5 \text{ \AA}/\text{eV}$ , entsprechend einem  $\lambda_{\text{pho}}(E)$  von  $22 \text{ \AA}$  bei 4 eV.

Mahan (Ma73) hat kürzlich berechnet, daß die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung von LO-Phononen in Isolatoren sehr groß ist, die Anregung von Oberflächenphononenmoden hingegen vernachlässigbar klein ist.

### Elektron-Elektron-Streuung

Im Gegensatz zu den Isolatoren ist in Metallen die Elektron-Elektron-Streuung (e-e) wegen der Überlappung von Valenz- und Leitungsband immer möglich. Deshalb wird in Metallen schon bei Elektronen mit wenigen eV Anregungsenergie die inelastische Streuung dominant sein. Nach Ritchie und Ashley (RA65) liegt der durchschnittliche Energieverlust angeregter Elektronen bei e-e Stößen etwa bei

der Hälfte der Anregungsenergie (bezogen auf das Fermi-niveau), wenn in der Rechnung die Austauschwechselwirkung berücksichtigt wird, und bei etwa zwei Dritteln der Anregungsenergie, wenn sie nicht berücksichtigt wird (vergl. hierzu auch Qu62).

Den meisten Rechnungen (Wo54, Qu62, MS64, RA65, K171) für inelastische Streuung liegt die Näherung für ein freies Elektronengas im Grenzfall hoher Dichte zugrunde. Das Aluminium kommt dieser Forderung am nächsten ( $r_s = 2,07$ ) und ist deshalb wohl auch das am besten untersuchte Metall.

In die Abb.2.1 haben wir die mittlere freie Weglänge für e-e Streuung nach der Arbeit von Kleinmann (K171) eingetragen. Kleinmann hat, wie schon vorher Ritchie und Ashley (RA65), die Austauschwechselwirkung berücksichtigt, was insbesondere im Gegensatz zu den ersten ausführlichen Rechnungen für Al nach Quinn (Qu62) eine Vergrößerung der Streuweglängen für niedrige Elektronenenergien zur Folge hat (vergl. Tab. 2.1). Die Kurve kann näherungsweise mit einer Parabel verglichen werden und es ergibt sich eine minimale Streuweglänge von  $5-6 \text{ \AA}$  bei etwa 30 eV.

Erste Rechnungen, die nicht von dem Modell des freien Elektronengases Gebrauch machen, gehen auf Berglund und Spicer (BS64) zurück. In der Störungstheorie wird angenommen, daß die Impulserhaltung nicht von Bedeutung ist und daß das die Anfangs- und Endzustände verbindende Matrixelement konstant ist. Ohne Anpassung an experimentelle Daten können mit dieser Rechnung deshalb auch keine absoluten Streuweglängen bestimmt werden. Die Energieabhängigkeit von  $\ell_e(E)$  wird aber richtig wiedergegeben. Mit sehr ausführlichen Rechnungen am Silizium konnte Kane (Ka67) die stark vereinfachenden Annahmen nach (BS64) rechtfertigen.

### Elektron-Plasmon-Streuung

Wenn die Energie angeregter Elektronen größer als die Grenzenergie  $E_{gr}$  für die Erzeugung von Volumenplasmonen ist, besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit für eine kollektive Elektronenanregung. Die ersten Rechnungen für solche Elektron-Plasmon Streuprozesse (e-p) wurden von Thomas (Th57) und von Quinn (Qu62) durchgeführt. In die Abb.2.1 haben wir die Ergebnisse für die e-p-Streuweglängen nach der verbesserten Rechnung von Kleinmann (K171) für das Aluminium eingetragen. Die Kurve setzt bei  $E_{gr}$  mit sehr großen Streuweglängen (Singularität) ein, läuft durch ein Minimum von etwa  $8 \text{ \AA}$  bei 40-50 eV und erreicht bei etwa 1000 eV einen Wert von ca.  $35 \text{ \AA}$ .  $E_{gr}$  hängt von der Dispersion der Plasmonen ab und ist zu höheren Energien als die der Volumenplasmonen ( $\hbar\omega_p$ ) bei  $\underline{k} = 0$  verschoben (Qu62, K171). Elson und Ritchie (ER72) haben die Dämpfung der Plasmonen berücksichtigt. Das Ergebnis ihrer Rechnung (ORNL72) zeigt (Abb.2.1), daß auch für Anregungs-

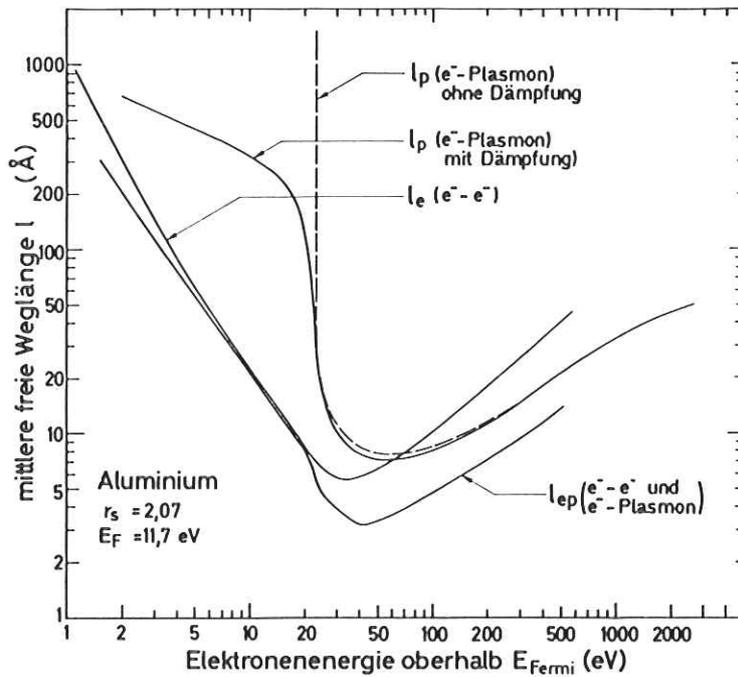


Abb.2.1 Mit den Parametern von Aluminium im Modell des freien Elektronengases berechnete mittlere freie Weglängen für Elektron-Elektron-Streuung ( $l_e$ , K171) und für Elektron-Plasmon-Streuung ohne (K171) und mit Berücksichtigung der Plasmondämpfung ( $l_p$ , ORNL72).  $l_{ep}$  gibt die effektive mittlere freie Weglänge für Elektron-Elektron- sowie Elektron-Plasmon-Streuung (mit Dämpfung) an.

Tabelle 2.1 Theoretische mittlere freie Weglängen (in Å) für Elektron-Elektron-Streuung ( $l_e$ , berechnet nach (RGNB69)) und Elektron-Plasmon-Streuung ( $l_p$ , berechnet nach (Qu62)). Die Elektronenenergie  $E$  (in eV) ist auf die Fermienergie  $E_F$  bezogen.  $\hbar\omega_p$  gibt die Energie des Volumenplasmons an.

	$E_F$	$\hbar\omega_p$	$l_e$	$l_e$	$l_e$	$l_p$	$l_p$	$l_p$	$l_p$	$l_p$
Li	4,7	8,0	24	12	5,1	7,9	6,9	7,0	7,4	9,8
Na	3,1	6,0	15	12	4,9	7,2	6,5	6,6	7,0	9,5
Al	11,7	15,7	80	14	5,2	9,4	8,0	7,9	8,2	11
Ag	5,5	9,2	31	13	5,2	8,0	7,0	7,1	7,5	10
Elektronenenergie $E:$			5	$\hbar\omega_p$	$2\hbar\omega_p$	$3\hbar\omega_p$	$4\hbar\omega_p$	$5\hbar\omega_p$	$10\hbar\omega_p$	

energien  $E$  der Elektronen, die kleiner als  $E_{gr}$  sind, die freie Weglänge für Plasmonstreuung nicht gegen Unendlich geht, wie es nach der Quinn'schen Theorie der Fall ist. Da die Summe der Einzelbeiträge von Plasmon- und Elektronstreuung die Lebensdauer der angeregten Elektronen bestimmt, kann für die Gesamtstreuungslänge  $\lambda_{ep}$  geschrieben werden (Qu62)

$$\frac{1}{\lambda_{ep}} = \frac{1}{\lambda_e} + \frac{1}{\lambda_p} \quad (2.24)$$

Die so ermittelten Werte sind als vierte Kurve in die Abb.2.1 aufgenommen. Wir stellen fest, daß nach diesen Rechnungen minimale  $\lambda_{ep}(E)$  Werte für inelastische Streuung oberhalb möglicher Plasmonanregungen auftreten und daß diese Werte dann für Al kleiner als  $4 \text{ \AA}$  sind. Ein Vergleich mit den verschiedenen experimentell bestimmten Streuweglängen (folgender Abschnitt, Abb.2.2) zeigt durchaus eine Übereinstimmung. Dieses Beispiel deutet bereits darauf hin, daß für angeregte Elektronen, sogenannte "heiße" Elektronen, mit einer Energie  $E > E_{gr}$  die Gesamtstreuungslänge ganz wesentlich durch Plasmonstreuung bestimmt wird. Um das noch deutlicher zu machen, haben wir mittlere freie Weglängen für diesen Prozeß für einige Metalle ermittelt, von denen wir auch die Photoausbeute gemessen haben. Die Werte wurden nach einer von Quinn (Qu62) angegebenen analytischen Beziehung berechnet und in der Tabelle2.1 zusammengestellt. Wir sehen, daß bereits für Elektronenenergien entsprechend  $2\hbar\omega_p$  die freie Weglänge durch Plasmonanregung auf Werte kleiner als  $10 \text{ \AA}$  begrenzt wird und daß die minimale Streuweglänge für diesen Prozeß bei etwa  $3\hbar\omega_p$  vorliegt. Das bedeutet, daß in Metallen mit geringer Plasmaenergie für Elektronen mit relativ geringer Anregungsenergie bereits ein effektiver Streumechanismus vorliegt, der die Austrittstiefe ungestreuter Elektronen auf nur wenige Atomlagen beschränkt. Zum Vergleich haben wir in der Tabelle2.1 auch die freie Weglänge für e-e Streuung für drei Energiewerte  $E$  mit  $E < \hbar\omega_p$  angegeben. Diese Werte wurden nach einer Arbeit von Ritchie und Mitarbeitern (RGNB69) angegebenen Beziehung ermittelt. Als ein Ergebnis halten wir fest, daß bei den Alkalimetallen, die ja eine geringe Austrittsarbeit haben, die freie Weglänge für e-e Streuung auch schnell mit zunehmender Anregungsenergie abnimmt.

Neben der Anregung von Volumenplasmonen besteht auch die Möglichkeit zur Anregung von Oberflächenplasmonen, wenn Elektronen die Grenzfläche Metall-Vakuum überqueren (NEC70, Hö65, SS69). In einer neueren Arbeit hat Mahan (Ma73) die Anregungswahrscheinlichkeit für solche Prozesse berechnet. Er konnte zeigen, daß Elektronen, die nahe der Oberfläche erzeugt werden, überwiegend Oberflächenanregungen machen und daß die tiefer erzeugten Elektronen eine größere Wahr-

scheinlichkeit für die Anregung von Volumenprozessen haben. Für ein angeregtes Elektron mit einer Energie von 30 eV in Aluminium finden wir beispielsweise anhand der Arbeit von Mahan, daß in der ersten Oberflächenschicht von 1-2 Å die Anregungswahrscheinlichkeit von Oberflächenplasmonen größer ist als die für Volumenplasmonen. Die durchschnittliche Anzahl von Oberflächenanregungen, die ein in einer Tiefe von ca. 2 Å erzeugtes Elektron verursachen kann, ergibt sich zu  $\sim 1,8$ .

Wegen der hohen Anregungswahrscheinlichkeit von Plasmonen durch angeregte Elektronen gewinnt für die gesamte Photoausbeute der Prozeß der Rekombination von Plasmonen in Elektron-Loch Paare an Bedeutung. Dieser Prozeß ist unter anderem von Pines (Pi64) theoretisch untersucht worden. Von Koch (v.K70) findet solches Zerfallen von Volumen- und Oberflächenplasmonen in Einelektronenanregungen in den Elektronenspektren von Al,  $Al_2O_3$  und KCl. Im Gegensatz zu der Arbeit von Koch's (v.K.70) schreibt Henrich (He73), der ebenfalls das Aluminium mit primärer Elektronenanregung untersucht hat, daß die Erzeugung eines Elektrons durch zerfallende Plasmonen unwahrscheinlich ist, daß hingegen die Bildung von Plasmonen durch angeregte Elektronen ein sehr wahrscheinlicher Prozeß ist.

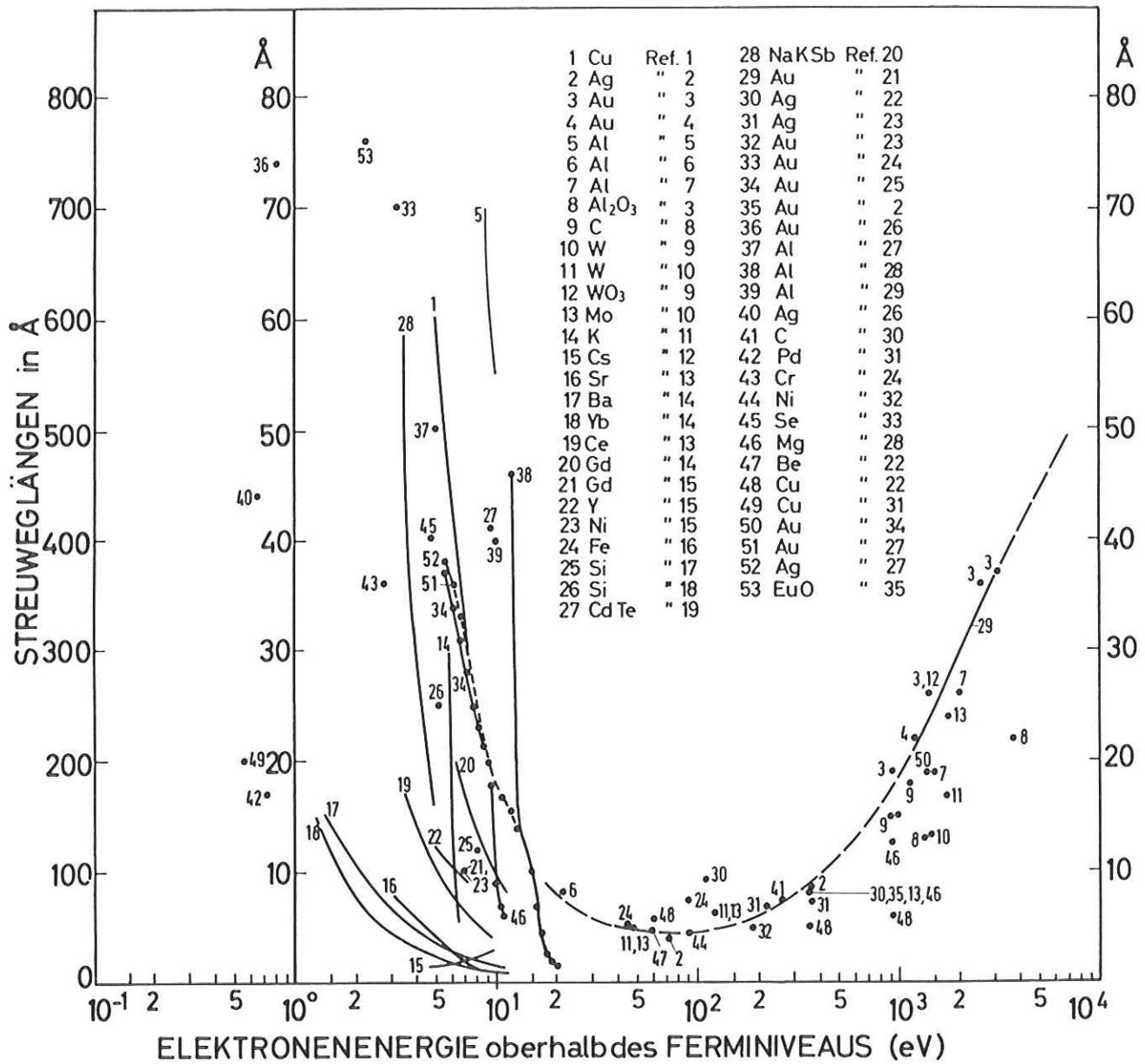
## 2.7 Experimentelle Ergebnisse für Streuweglängen

Wenn die Energie angeregter Elektronen einige eV beträgt, so sind die wesentlich bestimmenden Streuprozesse nach dem oben Gesagten die inelastischen. In dem Sinne sind die experimentell ermittelten Streuweglängen, die wir in der Abb.2,2 für eine Reihe von Metallen, Halbleitern und Isolatoren zusammengestellt haben,<sup>+</sup> zu sehen. In einigen Experimenten ist jedoch eine Trennung nach quasielastischen und inelastischen Prozessen vorgenommen worden.

In der Abb.2,2 ist die Streuweglänge in Angström-Einheiten aufgetragen gegen die Anregungsenergie der Elektronen, wobei diese in Metallen auf das Fermi-niveau und in Isolatoren auf die Oberkante des Valenzbandes bezogen ist. Für niedrige Anregungsenergien im Bereich von 1 eV finden wir große Streuweglängen (einige 100 Å). Das wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß für verschwindende Anregungsenergie ( $E < E_F$ ) die Streuweglänge extrem große Werte annehmen muß. Wegen des Pauli Prinzips müssen nämlich beide Elektronen nach dem Stoß oberhalb der Fermienergie liegen. Mit zunehmender Elektronenenergie wird die Streuweglänge allgemein geringer bedingt durch zunehmende e-e Streuung. Im Bereich typischer

---

<sup>+</sup> Die Referenzliste zur Abb.2,2 wird getrennt im Teil D des Anhangs gegeben.



**Abb.2.2** Experimentell ermittelte Elektronenstreuweglängen. Die Referenzen sind im Teil D des Anhangs zusammengestellt.

Austrittsarbeiten (etwa 4-5 eV) ergeben sich für die meisten der aufgeführten Substanzen  $\lambda(E)$  Werte kleiner als 40 Å. Mit weiter zunehmender Energie verringert sich die Streuweglänge auch weiter, da zunächst die Anregung von Oberflächenplasmonen, dann von Volumenplasmonen und schließlich auch die Anregung fest gebundener Rumpfelektronen möglich wird. Zwischen etwa 40 eV und 200 eV finden wir minimale Werte. Die Streuweglängen liegen hier in der gleichen Größenordnung wie der Abstand nächster Nachbarn im Kristallgitter (typische Werte 3 bis 5 Å). Oberhalb von 1 KeV nimmt die Streuweglänge schließlich wieder zu, ist aber erst oberhalb von 3 KeV größer als ca. 30 Å.

Es läßt sich unschwer ein allgemeiner Verlauf erkennen, den wir von ca. 200 eV bis 1000 eV und oberhalb von 4000 eV gestrichelt angedeutet haben. Dennoch gibt es keine für alle Materialien gemeinsame Kurve, die häufig zitierte "universelle Streuweglängenkurve"!

Es fällt auf, daß in der Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse von Streuweglängen keine Daten für Alkalihalogenide enthalten sind, die sonst als typische Vertreter heteropolar gebundener Isolatoren einen breiten Raum bei spektroskopischen Untersuchungen einnehmen. Uns sind keine Experimente bekannt, in denen die Energieabhängigkeit der Streuweglängen systematisch über einen größeren Energiebereich untersucht wird. Hinweise auf Streuweglängen bei inelastischer Streuung findet man bei Blechschmidt (B171), der für Kaliumjodid bei  $\hbar\omega = 15$  eV eine Größenordnung kleiner gleich 50 Å angibt und bei Baer und Lapeyre (BL73), die ebenfalls für KJ eine Zahl von  $\sim 15$  Å nennen.

Untersuchungen zur Phononenstreweglänge sind von Lewowski und Mitarbeitern (LBB70) an 5 Alkalihalogeniden durchgeführt worden. Aus der Abnahme der Photoausbeute eines Aluminiumemitters als Funktion einer Alkalihalogeniddeckschicht konnten bei einer Anregungsenergie entsprechend  $\hbar\omega = 4,9$  eV durchschnittliche Phononenstreweglängen von 10 Å bei NaF bis zu 110 Å bei CsJ gefunden werden. Eine primäre Anregungsenergie von 15,9 KeV wurde bei den Untersuchungen von McDonald und Mitarbeitern (MLD73) verwendet. Aus der Verteilung der gestreuten Elektronen ermittelten sie für LiF, NaCl, KCl und CsJ Austrittstiefen  $L(\hbar\omega)$  von 80 Å bis zu 125 Å, wobei als entscheidender Streuprozess die Elektron-Phonon Wechselwirkung angenommen wurde. Rumsh und Mitarbeiter (SRD63) haben mit Photonenanregung im Energiebereich weicher Röntgenstrahlung ebenfalls die Austrittstiefe von gestreuten Elektronen gemessen. Aus dem Verlauf der Schichtdickenabhängigkeit der Ausbeute entnehmen sie die Austrittstiefe  $L(\hbar\omega)$ , indem

sie die Schichtdicke, bei der die Ausbeute dem Grenzwert zustrebt, gleich  $L(\hbar\omega)$  setzen. Für NaCl, KCl und KBr findet man nach dieser recht groben Methode die Werte  $1000 \text{ \AA}$ ,  $600 \text{ \AA}$  und  $500 \text{ \AA}$ .

## 2.8 Transport und Austritt angeregter Elektronen

In den vorausgegangenen Abschnitten haben wir gesehen, wie groß die Vielfalt der Wechselwirkungen von hoch angeregten Elektronen in Festkörpern auf ihrem Weg vom Anregungsort bis zur Oberfläche ist. Eine vollständige analytische Beschreibung dieses Transportweges ist deshalb wohl kaum möglich. In einer Reihe von Arbeiten (Bi61, SW67, LG69, RGNB69, B171, NL73) ist daher das Transportproblem mit Hilfe sogenannter Monto-Carlo Rechnungen<sup>+</sup> quantitativ untersucht worden.

Im einfachsten Fall einer analytischen Darstellung nimmt man an (Ba50, HB59, BS64, LG69), daß die emittierten Elektronen nur elastische, isotrop verteilte Streuungen erlitten haben und daß inelastische Stöße zu einer Elektronenabsorption führen. Dann kann nämlich der Elektronentransport durch eine reduzierte Boltzmann-Gleichung beschrieben werden. Die Vernachlässigung desjenigen Terms in der allgemeinen Boltzmann-Gleichung, der die Streuung von "ruhenden" Elektronen in angeregte Zustände beschreibt, führt zu einer exponentiellen Ortsabhängigkeit der Transportfunktion  $P_A$  für ein Elektron mit der Energie  $E$ .

$$P_A(z, E) = P_0(E) \exp\left(-\frac{z}{\lambda(E) \cos \delta}\right) \quad (2.26)$$

Hier gibt  $P_0(E)$  die Austrittswahrscheinlichkeit für ein Elektron an, daß bereits die Oberfläche ( $z = 0$ ) erreicht hat.  $\delta$  gibt den Winkel an, den die Bewegungsrichtung des Elektrons mit der Oberflächennormalen einschließt (s. Abb. 2.3) und  $\lambda(E)$  ist eine mittlere freie Weglänge, die nur von der Elektronenenergie abhängt.

Die Berücksichtigung der vollständigen Boltzmann-Gleichung ist für die Ausbildung einer Elektronenkaskade von entscheidender Bedeutung. Eine Lösung läßt sich jedoch nicht mehr auf einfache Weise darstellen (Wo54). Eine zu Gl. 2.26 entsprechende Beziehung wurde von Llacer und Garwin (LG69) nach Monte-Carlo Rechnungen

<sup>+</sup> In Monte-Carlo Rechnungen wird mit Hilfe elektronischer Rechenmaschinen der Weg eines jeden einzelnen Elektrons von seiner Entstehung bis zu dessen Emission in das Vakuum oder dessen "energetischen Tod" simuliert.

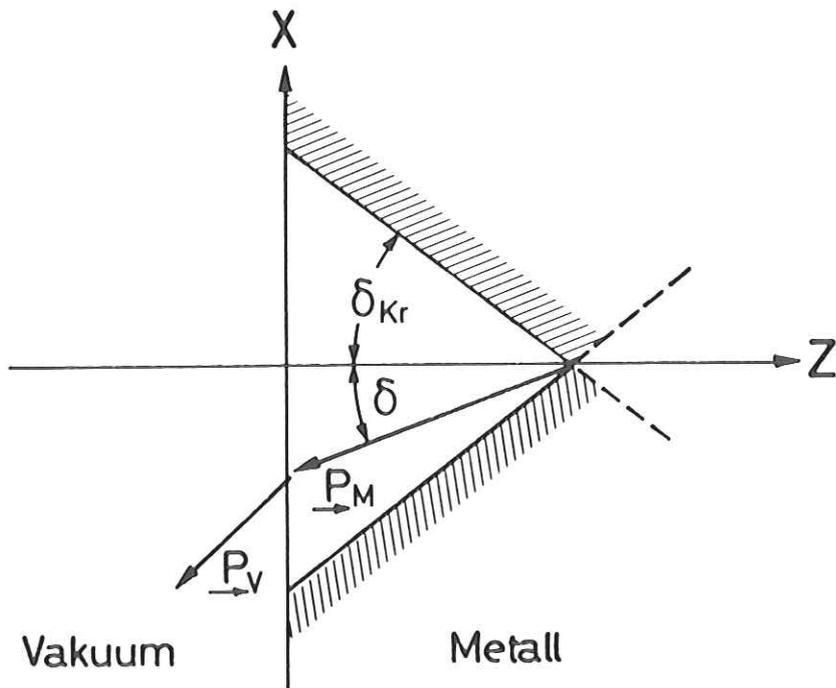


Abb.2.3 Schematische Darstellung des Austritts durch die Metalloberfläche eines in der Tiefe  $z$  mit Impuls  $\underline{P}_m$  angeregten Photoelektrons.  $\delta_{kr}$  gibt den maximalen Austrittswinkel an.

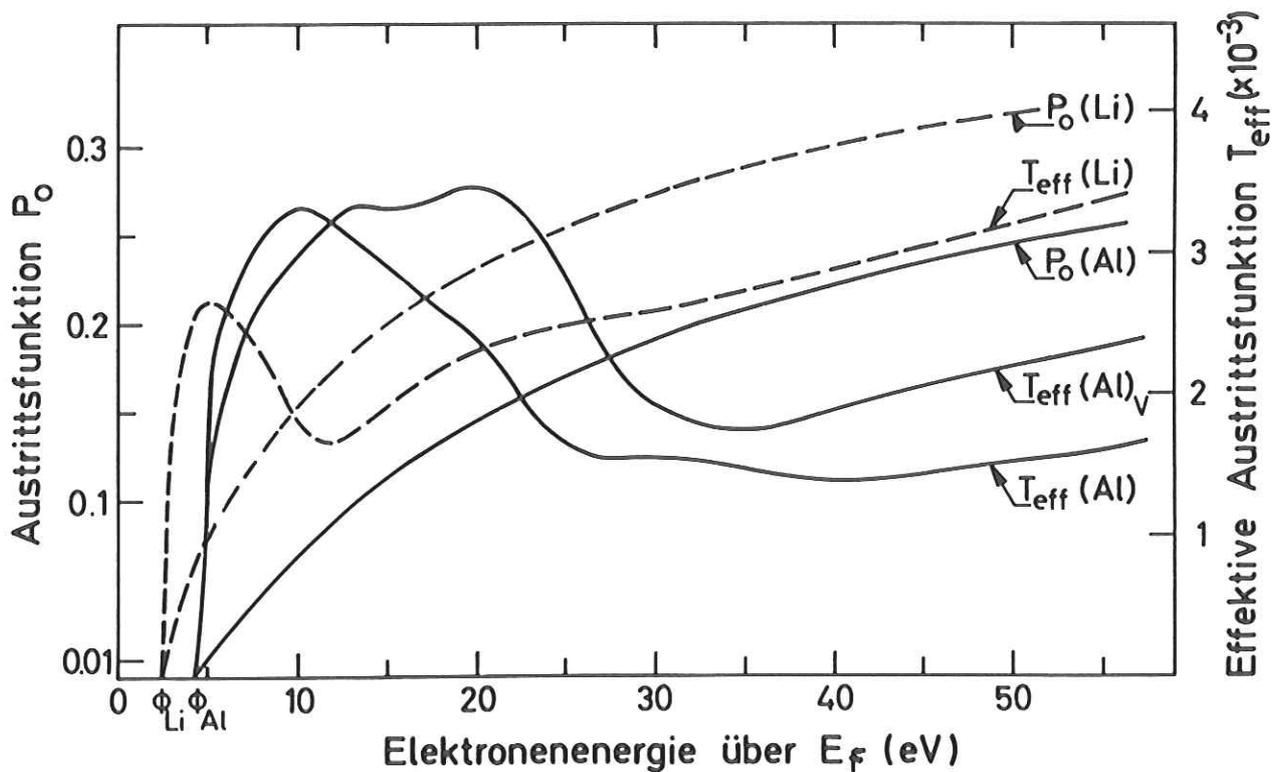


Abb.2.4 Im Modell des freien Elektronengases berechnete Austrittsfunktion  $P$  (Gl.2.34b) und effektive Austrittsfunktion  $T_{eff}$  (Gl.2.34a) für Photoelektronen aus dem K-Niveau von Lithium und aus den  $L_{2/3}$  Niveaus von Aluminium. Für weitere Einzelheiten vergleiche Text.

für Elektron Phonon Streuung in Alkalihalogeniden für Elektronenenergien bis zu 7,5 eV angegeben. Wir merken an, daß nach denselben Autoren (LG69) zu einem quantitativen Vergleich zwischen Experiment und Theorie eine Beschreibung mit einer gewichteten Summe von Exponentialfunktion notwendig ist.

Für die Austrittsfunktion  $P_o$  wird folgende Abhängigkeit angenommen

$$P_o(E) = 1 - \sqrt{\frac{E_{\min}}{E}} \quad \begin{array}{l} P_o(E) = 0 \text{ für } E < E_{\min} \\ P_o(E) \sim 1 \text{ für } E \ll E_{\min} \end{array} \quad (2.27)$$

In Isolatoren wird für  $E_{\min}$  üblicherweise die Elektronenaffinität  $E_A$  eingesetzt und  $E$  vom Boden des Leitungsbandes aus gerechnet. (De65, LG69). Da  $E_A$  im allgemeinen klein ist ( $E_A \lesssim 1$  eV), wird  $P_o(E)$  einer Stufenfunktion ähnlich.

Im Modell des freien Elektronengases für Metalle wird  $E_{\min}$  der Summe aus Fermienergie  $E_F$  und Austrittsarbeit  $\phi$  gleichgesetzt und  $E$  vom Boden des besetzten Elektronenbandes aus gezählt (Fo31). Da der Elektronenimpuls  $|\underline{p}|$  sich aus  $|\underline{p}| = \sqrt{2m_e E}$  ergibt, ist die Forderung für  $E_{\min}$  gleichbedeutend mit der Aussage, daß ein angeregtes Elektron durch die Oberfläche in das Vakuum austreten kann, wenn die Impulskomponente des Elektrons senkrecht zur Oberfläche ( $|\underline{p}| \cos \delta$ ) größer als ein kritischer Wert  $|\underline{p}_{kr}|$  ist, für den gilt:

$$|\underline{p}_{kr}| = \sqrt{2m_e (E_f + \phi)} \quad (2.28)$$

Der maximal auftretende Winkel  $\delta_{kr}$ , für den noch Elektronenemission möglich ist, ergibt sich aus

$$\cos \delta_{kr} = \sqrt{\frac{E_{\min}}{E}} \quad (2.29)$$

$\delta_{kr}$  definiert den sogenannten Austrittskegel für Elektronenemission (vergl. Abb.2.3). Die Integration über diesen Kegel ergibt die gesamte Austrittswahrscheinlichkeit

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

Im isotropen Fall wird die normierte Winkelverteilungsfunktion  $V(\eta, \delta) = 1$  und (2.30) geht über in

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

In der Abb.24 haben wir die Austrittsfunktion  $P_o$  für das Modell des freien Elektronengases mit den Parametern von Aluminium und Lithium dargestellt. Die Kurven, die gemäß Gl. (2.29-2.31) bei den Austrittsarbeiten einsetzen, steigen schwach mit zunehmender Elektronenenergie an. Beim Lithium, dem Metall mit kleinerer Fermienergie (4,7 eV), erreicht  $P_o$  den halben Maximalwert bei  $E \sim 24$  eV, beim Aluminium hingegen ( $E_F = 11,7$  eV) erst bei ca. 52 eV.

Wir können jetzt die im Innern des Festkörpers durch den primären Absorptionsprozeß erzeugte Elektronenenergieverteilung (Gl. 2.19) mit der beobachtbaren verknüpfen und damit die Zusammenfassung der Einzelschritte des Stufenmodells zur vollständigen Beschreibung angeben. Dazu setzen wir bei der Integration über den Austrittskegel die Anregungsfunktion  $A(\hbar\omega, z)$  nach Gl. (2.11) ein und eine normierte innere Energieverteilung  $N_i^I(E, \hbar\omega)$  ( $N_i(E, \hbar\omega)$  nach Gl. (2.19) dividiert durch  $\epsilon_2(\omega)$ ), Gleichung

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

ist unter der Voraussetzung  $\exp\left(-\frac{1}{\lambda(E)\cos\delta} + \mu\right)D \ll 1$  für beliebigen Lichteinfall und Schichtdicke angegeben (GA71). Für den Sonderfall senkrechten Lichteinfalls und sehr dicker Probe ( $D \gg 1/\mu$ ) gilt (BS64, Ea72)

$$N(E) = T_{\text{eff}} N_i^I(E, \hbar\omega) \quad (2.33)$$

wobei die effektive Austrittswahrscheinlichkeit  $T_{\text{eff}}$  bestimmt ist durch

$$T_{\text{eff}} = P_o(E) \frac{\mu \cdot \lambda(E)}{\mu \cdot \lambda(E) + 1} \cdot K(\mu, \lambda(E), P_o(E)) \quad (2.34a)$$

$$P_o(E) = \frac{1}{2} \left( 1 - \sqrt{\frac{E_F + \phi}{E_F + E}} \right) \quad (2.34b)$$

$$K = \frac{\mu \lambda(E) + 1}{\mu \lambda(E)} \left( 1 + \frac{1}{2P_o \mu \lambda(E)} \ln \left( 1 - \frac{2P_o \mu \lambda(E)}{1 + \mu \lambda(E)} \right) \right) \quad (2.34c)$$

Der Ausdruck  $\mu\lambda/(\mu\lambda+1)$  in Gl. (2.34a) wird mit Transportfaktor bezeichnet. Er gibt den Anteil der Elektronen an, die so nahe zur Oberfläche erzeugt werden, daß sie bei Impulsen senkrecht zur Oberfläche ungestreut austreten können. K ist ein Korrekturfaktor zum Transportfaktor und berücksichtigt die Winkelverteilung der Elektronen.

Wir haben in Abb.2,4 neben den Funktionen  $P_0(E)$  für Li und Al auch die Funktionen  $T_{\text{eff}}$  eingetragen. Dazu haben wir angenommen, daß Elektronen aus den Li 1s-bzw. Al 2p Niveaus in Leitungsbandzustände angeregt werden. Die mittleren freien Weglängen  $\lambda(E)$  haben wir für das Al nach Abb.2,1 eingesetzt und für das Li nach den Formeln von Quinn (Qu62) und Ritchie et al. (RGNB69) berechnet. Der Absorptionskoeffizient ist für Al und Li (hier sind keine absoluten  $\mu$ -Werte bekannt) in einem Fall konstant zu  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  angenommen und außerdem für Al in einem zweiten Beispiel ( $T_{\text{eff}}(\text{Al})_{\text{V}}$ ) nach dem bekannten spektralen Verlauf des Absorptionskoeffizienten eingesetzt worden.

$T_{\text{eff}}$  erreicht im Gegensatz zu  $P_0$  innerhalb weniger eV sein Maximum und durchläuft ein mehr oder weniger ausgeprägtes Minimum, das durch den charakteristischen Verlauf der Streuweglänge  $\lambda(E)$  bewirkt wird. Die absoluten Werte von  $T_{\text{eff}}$  liegen bei einigen  $10^{-3}$  und sind damit etwa 1/10 so groß wie die von  $P_0(E)$ . Der Einfluß des energieabhängigen Absorptionskoeffizienten in  $T_{\text{eff}}(\text{Al})_{\text{V}}$  äußert sich im wesentlichen in einer Verbreiterung des ersten Maximums. Wir können daraus entnehmen, daß durch die Austrittsfunktion  $T_{\text{eff}}$  keine "scharfen Strukturen" in einer Energieverteilungskurve hervorgerufen werden.

## 2.9 Weiterführende theoretische Arbeiten

Die willkürliche Aufteilung des Photoemissionsprozesses in die Einzelschritte hat zur Folge, daß in der Beschreibung Mehrteilchenwechselwirkungen über den Gesamtprozeß nicht berücksichtigt sind. Auf die Bedeutung von kollektiven Effekten im Zusammenhang mit der primären Anregung (Ph65, Ho65) und auf Streueffekte (NG67) ist hingewiesen worden. Lundquist und Mitarbeiter (HLL67, Lu68) haben gezeigt, daß in bestimmten Fällen Paarbildung und Plasmonerzeugung in den optischen Anregungsprozeß einbezogen werden können.

Sutton (Su70) hat einen quantenmechanischen Formalismus entwickelt, bei dem optische Anregung, Streuung und Elektronenaustritt in einem einstufigen Bild zusammengefaßt sind. Bisher ist diese Theorie aber nur in niedrigster Ordnung, entsprechend dem Beitrag des Oberflächeneffekts, für den Fall eines einfachen Metalls gerechnet worden. Das wesentliche Ergebnis der Rechnung, das durch Experimente am Nickel (CM69) gestützt zu sein scheint, ist eine Struktur in der Energieverteilungskurve, die als Oberflächenplasmaron gedeutet wird. Ein anderer Weg zu einer einheitlichen Beschreibung ist von Schaich und Ashcroft (SA71) angegeben worden. Aber auch da konnte im Rahmen der Möglichkeiten zur quantitativen

Behandlung des Vielteilchenproblems nur der Einfluß der Oberfläche in Modellrechnungen diskutiert werden. Langreth (La71) berechnet den Anteil der ungestreuten Photoelektronen in einem gekoppelten Prozeß für ein vereinfachtes ein-dimensionales Modell. Die erwähnten Arbeiten und weitere theoretische Ergebnisse, die über den Rahmen des Stufenmodells hinausgehen (Mah70, Do70), lassen aber noch keine quantitativen Aussagen für die Photoemission von einem beliebigen Festkörper zu.

### 3. Aufbau und Durchführung der Experimente

#### 3.1 Lichtquelle, Monochromator und Vakuumsystem

Die vorliegenden Untersuchungen wurden am Deutschen Elektronen-Synchrotron durchgeführt. Das kontinuierliche Synchrotronstrahlungsspektrum (HK67, siehe Anhang, Teil A) wurde im Photonenenergiebereich 15 eV bis 280 eV mit Hilfe eines bei streifendem Lichteinfall arbeitenden Gittermonochromators (DK72, siehe Anhang, Teil A) mit einer Energieauflösung  $E/\Delta E$  von 500 bis 800 monochromatisiert. Der Polarisationsgrad  $P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$  des monochromatischen Lichtes betrug 0,9 bis 0,95, wobei der elektrische Vektor in der horizontalen Ebene liegt.

Wir haben gesehen (Kap. 2.6 und 2.7), daß die PES im EUV sehr oberflächenempfindlich ist. Extrem saubere Proben und beste Vakuumbedingungen sind deshalb als unabdingbare Voraussetzung zu fordern. Aus der Abbildung 3.1 können wir entnehmen, daß sich im Hochvakuum bei  $10^{-6}$  Torr bereits in wenigen Sekunden eine monoatomare Deckschicht adsorbierter Gase auf den Proben bildet. Erst bei Drücken  $< 10^{-9}$  Torr bleibt eine Probe, die auch unter solchen Bedingungen präpariert worden ist, für einige Stunden frei von störenden Oberflächenbedeckungen. Deshalb haben wir um den Austrittsspalt des Monochromators eine eigens hierfür konstruierte Experimentierkammer in Ultrahochvakuumbauweise (UHV) aufgebaut (siehe Abb. 32 und Anhang Teil B). Mit den noch zu beschreibenden Apparaturen können in diesem System Ausbeute- und Energieverteilungsmessungen im Druckbereich  $10^{-9}$  bis  $10^{-11}$  durchgeführt werden.

#### 3.2 Ausbeutemessungen

##### 3.2.1 Schematischer Aufbau und technische Durchführung

Ziel von Photoausbeutemessungen ist es, alle durch Photonen einer bestimmten Energie ausgelösten Elektronen nachzuweisen. Im Prinzip wird so eine Messung bereits dadurch möglich, daß man der emittierenden Photokathode einen isolierten Elektronenauffänger gegenüberstellt und den auftreffenden Elektronenstrom absolut mit einem Gleichstrommeßgerät bestimmt. Es gibt aber im wesentlichen 3 Gründe, die uns dazu veranlaßt haben, den experimentellen Aufbau etwas anders zu gestalten.

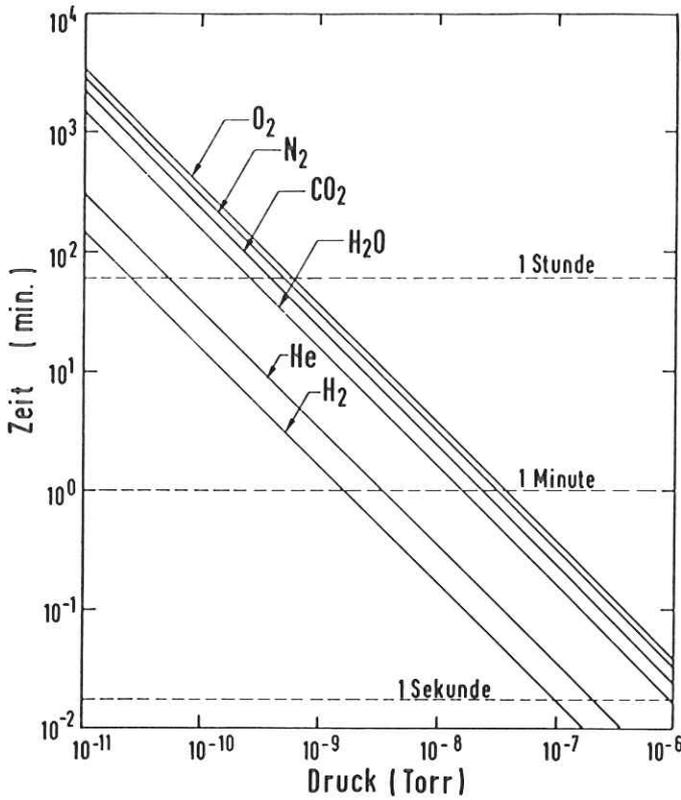


Abb. 3.1

Für einige häufig vorkommende Gase ist die Zeit, die zur Ausbildung einer monoatomaren bzw. monomolekularen Deckschicht erforderlich ist, als Funktion des Gasdrucks aufgetragen (entnommen Le65). Bei der Berechnung wurde angenommen, daß der Haftkoeffizient für alle Gase gleich Eins ist.

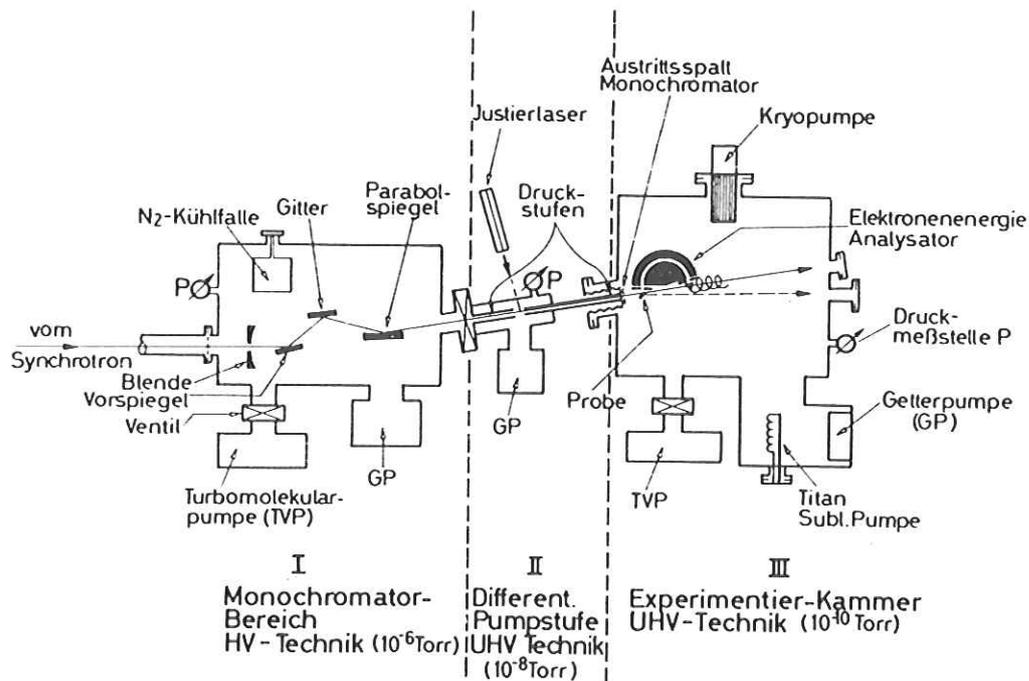


Abb. 3.2 Schematischer Aufbau der gesamten Meßapparatur. Einzelheiten werden in den Teilen A und B des Anhangs gegeben.

1. Eine reine Gleichstrommessung ist sehr schwierig durchzuführen. Dies wird insbesondere unter Berücksichtigung der Tatsache deutlich, daß bei vorgegebener Photonenintensität zur Erkennung von Feinstrukturen in den Ausbeutespektren Stromstärkeänderungen im Bereich von  $10^{-16}$  Amp. gemessen werden müssen.
2. Wie wir in Abb. 3.7 noch sehen werden, ändert sich die Intensität des monochromatischen Lichtes erheblich mit der Wellenlänge. Diese systematische Änderung der Primärintensität muß natürlich in den Ausbeutespektren berücksichtigt werden.
3. Aus verschiedenen Ursachen schwankt die Intensität der in den Monochromator gelangenden Synchrotronstrahlung kurzzeitig recht erheblich (vergl. Abb. 4 in GKK74). Es bedarf deshalb eines geeigneten Referenzsignals zur Kompensation (GKK74).

Durch den in der Abb. 3.3 schematisch dargestellten experimentellen Aufbau lassen sich die Punkte 1-3 leicht umgehen bzw. berücksichtigen.

Spektral zerlegtes Synchrotronlicht tritt durch den Austrittsspalt des Monochromators und wird unter einem streifenden Winkel von ca.  $4^{\circ}$  an einem mit Gold bedampften Spiegel reflektiert und trifft schließlich unter einem einstellbaren Winkel auf die Probe. Die emittierten Elektronen werden senkrecht zur Zeichenebene auf die 1. Dynode eines offenen Photomultipliers (Fa. Johnston, Typ MM1) hin beschleunigt und dort als Elektronenstrom nachgewiesen. Durch die Verwendung des Multipliers kann ohne Schwierigkeiten eine Elektronenvervielfachung um einen Faktor  $10^6$  erzielt werden. Der Spiegel dient gleichzeitig als Photokathode für einen weiteren Photomultiplier (Fa. Johnston, Typ MM 2). Der Quotient aus Elektronen- und Referenzdetektorsignal ergibt dann ein Ausbeutespektrum, das auf die Photoausbeute von Gold bei einem Glanzwinkel des Lichtes von  $4^{\circ}$  bezogen ist.

In der Abb. 3.4 haben wir die Meßapparatur etwas detaillierter dargestellt, um auf einige Besonderheiten hinzuweisen. Der soeben skizzierte Strahlengang über Austrittsspalt, Spiegel und Probe ist auch hier eingezeichnet. Daneben erkennen wir, daß die Probe fest mit dem Elektronendetektor verbunden ist und sich mit diesem um eine zur Einfallsebene senkrechte Achse kontinuierlich drehen läßt. Durch die gekoppelte Bewegung ist gewährleistet, daß die Probe immer denselben Bereich der 1. Dynode "sieht".

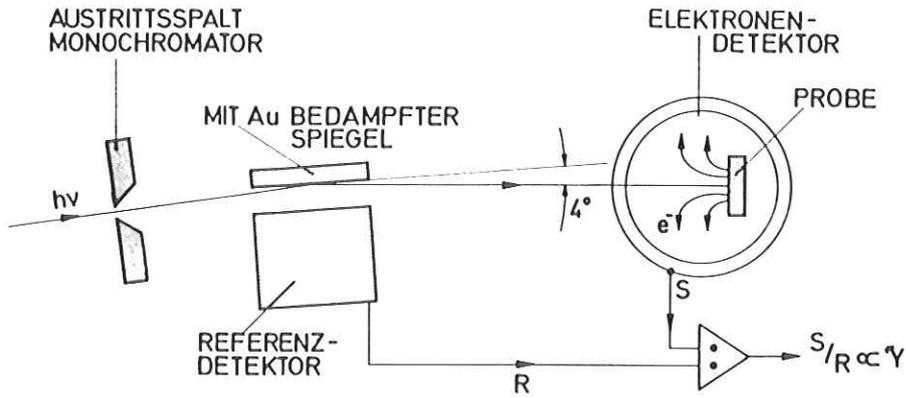


Abb.3.3 Schematische Anordnung zur Messung der photoelektrischen Ausbeute .

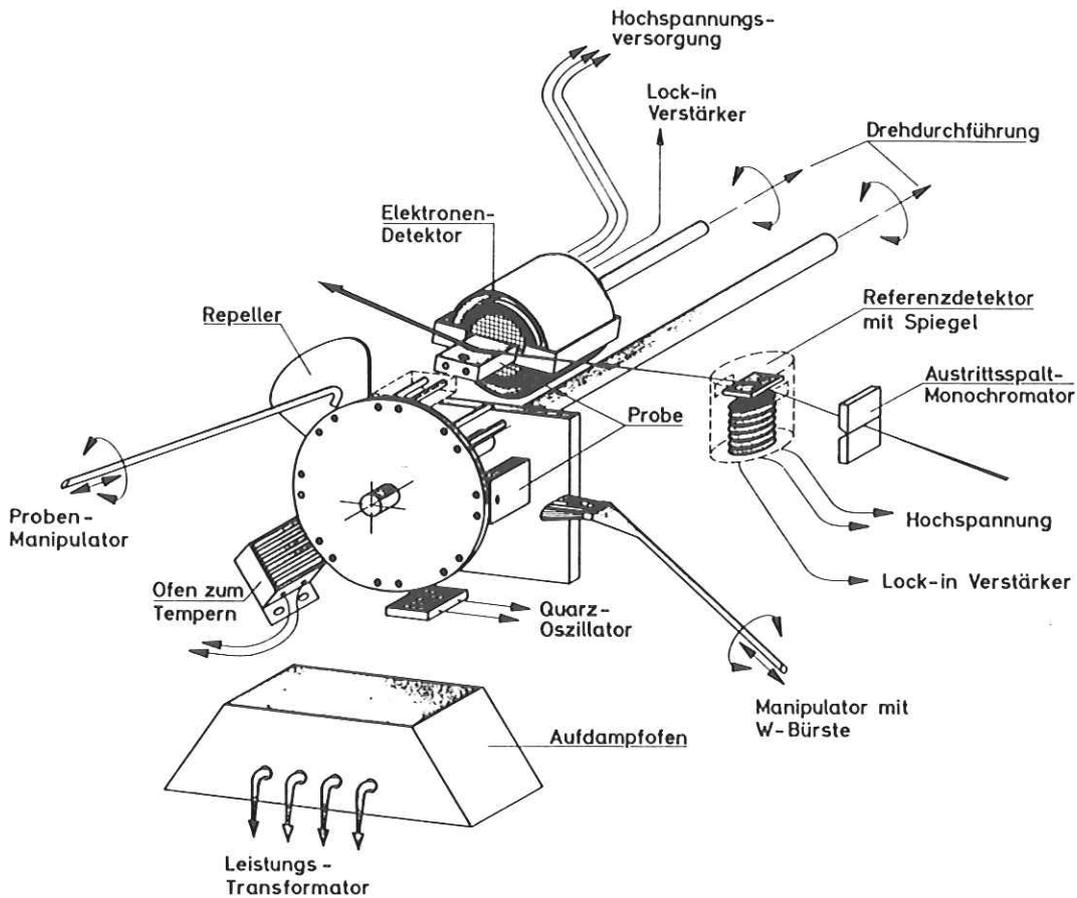


Abb.3.4 Halbschematische Darstellung der Apparatur zur Ausbeutemessung. Der Pfeil gibt den Strahlengang des Lichtes an.

Wir haben die Abhängigkeit des Detektorsignals von der Größe der ausgeleuchteten Probenfläche untersucht, indem wir die Eintrittsblende des Monochromators (vergl. Abb. 3.2 und Anhang Teil B) bei streifendem Lichteinfall auf die Probe verschieden weit geöffnet haben. Es stellte sich heraus, daß erst bei Glanzwinkeln kleiner als  $5^\circ$  der Fehler in der Photoausbeute durch die zunehmende ausgeleuchtete Oberfläche 2 % überstieg.

Für die Messung wird die mit Repeller bezeichnete, isoliert befestigte Platte mit Hilfe des Rades an die Probe gedreht. Probe und Repeller liegen gegenüber der ebenen Dynode des Multipliers auf negativem Potential. Durch diese Maßnahme werden die emittierten Elektronen auf den Detektor hin beschleunigt. Die Beschleunigungsspannung wurde gemäß der Abbildung 3.5 auf -450 V festgelegt. Bei dieser Spannung stellt sich das Maximum in der Sekundärelektronenausbeute des Dynodenmaterials (oxidiertes Cu-Be) ein, was auch im Einklang mit Literaturwerten ist (Ko56). Der plateauähnliche Verlauf der Kurve stellt sicher, daß für alle emittierten Elektronenenergien nahezu derselbe Verstärkungsfaktor vorliegt. Wir entnehmen der Abbildung auch, daß sich durch die Nachbeschleunigung ein Faktor von etwa 10 im Elektronenstrom gegenüber unbeschleunigten Elektronen gewinnen läßt.

Unter Verwendung des Probenmanipulators kann die Probe nach beendeter Messung von ihrer Position vor dem Multiplier auf eine leere Position des Probenrades (gestrichelt in Abb. 3.4 gezeichnet) geschoben werden, ohne das Vakuum zu brechen. Auf dem umgekehrten Wege läßt sich dann eine neue Probe in die Meßposition bringen. Insgesamt finden auf diesem Rad sieben Proben Platz.

### 3.2.2 Probenpräparation

Die sieben Probenträger können wahlweise mit Einkristallen oder mit feuerverpolierten planen Objektträgern bestückt werden.

Da wir die Einkristalle bei Atmosphärendruck einbauen müssen, sind die Oberflächen verunreinigt. Durch Kratzen mit einem Schaber aus Wolframcarbid oder vorsichtiges "Abbürsten" mit einer Bürste aus Wolframdrähten können die unsauberen Deckschichten der Proben entfernt werden. Daneben besteht die Möglichkeit, bei Substanzen mit niedrigem Schmelzpunkt diese durch Abdampfen zu reinigen. Dazu haben wir einen kleinen widerstandsgeheizten Ofen installiert.

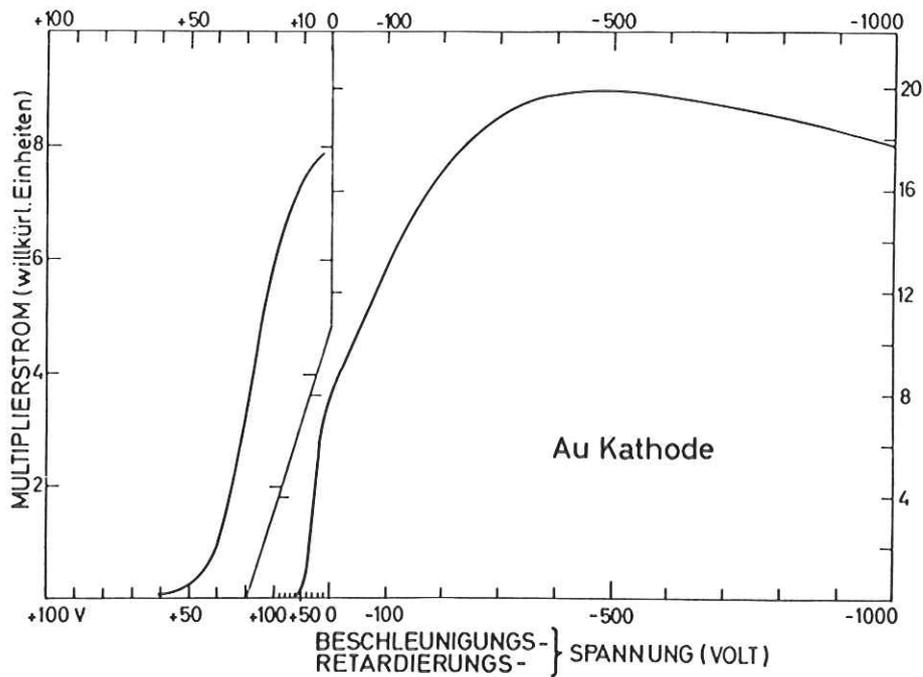


Abb. 3.5 Abhängigkeit des Anodenstroms des Elektronendetektors (Typ Johnston MM 1) von der Retardierungs- bzw. Beschleunigungsspannung, die an eine Goldphotokathode angelegt ist. Die erste Dynode des Detektors liegt dabei zusätzlich gegenüber der Kathode auf einem positiven Potential von  $\sim 30$  Volt.

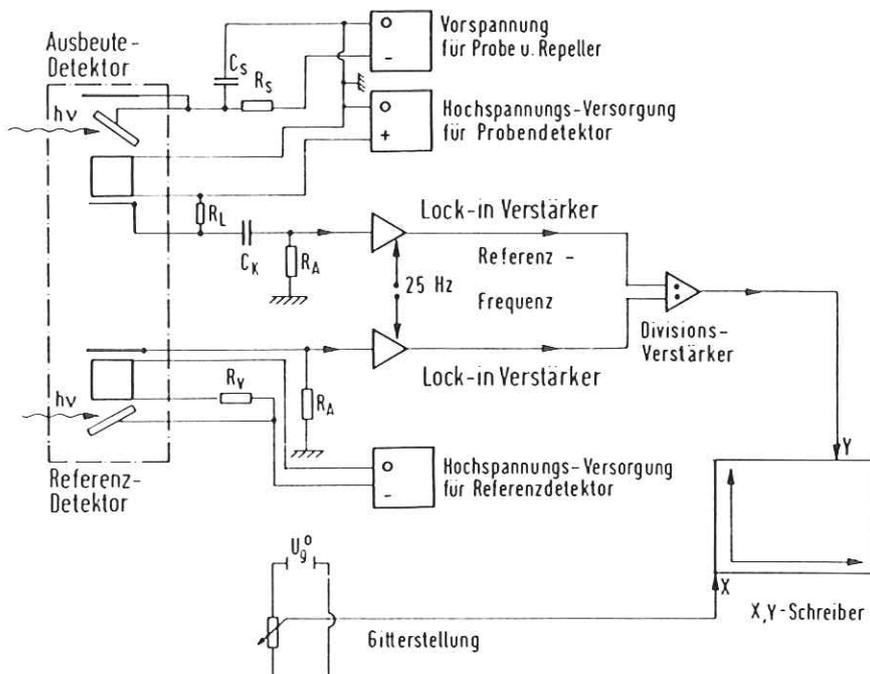


Abb. 3.6 Schematische Darstellung der bei den Photoausbeutemessungen verwendeten elektronischen Meßanordnung. Erklärung im Text.

Die am häufigsten angewendete Methode zur Herstellung von Proben ist die Vakuumverdampfung. Aus einem speziellen Verdampferofen können die Objektträger entweder nacheinander mit drei verschiedenen Substanzen in situ bedampft werden oder aber zugleich mit zwei Materialien zur Bildung von Legierungen. Die hergestellten Schichtdicken werden mit Hilfe eines Schwingquarzes, bei dem die zur Massenbelegung proportionale Frequenzänderung ausgenutzt wird, kontrolliert. Die hier notwendige Eichung des Quarzes erfolgte durch Vergleich der Schichtdicken mit den nach der interferometrischen Tolanski-Methode (Sa67) ermittelten Werten. Es wurde beobachtet, daß während des Aufdampfvorganges die Resonanzfrequenz des Quarzes aufgrund von zu starker Erwärmung driftete. Die Ablesung der durch die Aufdampfung erreichten Frequenzverschiebung erfolgte zwar erst nach Abkühlung des Quarzes. Wir gehen aber trotzdem davon aus, daß die Schichtdicke mit einem Fehler von  $\pm 50\%$  behaftet ist.

Die Ausgangssubstanzen lagen bei Metallen im allgemeinen in Stangen vor, bei Isolatoren in feinkristallinen Pulvern. Die Reinheit der Substanzen entsprach der "pro analysi". In besonderen Verdampfungsschiffchen, deren Form und Material von den zu verdampfenden Substanzen abhängt, wurden die Ausgangsstoffe zunächst unter Hochvakuumbedingungen eingeschmolzen. Die so vorbereiteten Schiffchen wurden dann in dem widerstandsgeheizten Verdampferofen montiert und der wiederum in der UHV-Probenkammer. Um eine optimale Ausgasung des zu verdampfenden Materials zu erreichen, haben wir die Schiffchen während des Ausheizens des Vakuumsystems bis an den Schmelzpunkt der Substanzen hochgeheizt.

Bei der Besprechung der Meßergebnisse der untersuchten Substanzen werden wir angeben, welche der Präparationsmethoden angewendet worden ist.

### 3.2.3 Nachweiselektronik

Die zur Aufzeichnung der Spektren verwendete elektronische Meßanordnung ist in der Abb. 3.6 schematisch dargestellt.

Der x-Eingang eines x-y-Schreibers wird wahlweise mit dem Abgriff eines Potentiometers verbunden, dessen Spannung über die Monochromatorfunktion mit der eingestellten Wellenlänge zusammenhängt oder mit dem Abgriff eines anderen Potentiometers, dessen Spannung proportional zu dem eingestellten Winkel des Elektrodendetektors ist.

Da die Strahlung des DESY mit 50 Hz gepulst ist (vergl. Anhang A), werden die Anodensignale von Ausbeute- und Referenzdetektor mit Hilfe von phasenempfind-

lichen Resonanzverstärkern (Fa. Ithaco, Modell 351) in Gleichspannungssignale von maximal 10 V konvertiert. Diese werden elektronisch dividiert (Fa. Burr Brown) und das Quotientensignal an den Y-Eingang des Schreibers gelegt.

Zur Unterdrückung möglicher Störsignale vom Wechselstromnetz und vom Beschleuniger selbst kann jeder zweite Puls vom Synchrotron mit Hilfe einer rotierenden geschlitzten Scheibe im Strahlrohr ausgeblendet werden. Die Lock-in-Verstärker betreibt man dann anstatt mit 50 Hz Triggersignalen nur mit 25 Hz.

#### 3.2.4 Auswertung der gemessenen Spektren

Die Ergebnisse der Ausbeutespektren lagen in Form von x-y-Schreiberkurven vor (siehe Abb. 3.8). Die Auswertung dieser Spektren erfolgte mit Hilfe eines Datenverarbeitungssystems, das aus einer PDP 8/e Rechenmaschine besteht in direkter Verbindung mit der Großrechenanlage IBM 370/168 des DESY Rechenzentrums (Ni73). Die Spektren werden dazu mit einem Kurvenfolger digitalisiert und in die PDP eingelesen. Nach dem Datentransfer zur IBM können dort alle notwendigen Rechnungen vorgenommen werden. Dazu gehören Standardprozeduren wie:

Umrechnung der x-Schreiberkoordinaten in Photonenenergiewerte mit Hilfe der Monochromatorfunktion (DK72), Aneinandersetzen und Einfügen von Kurvensegmenten und Division von Meßspektren durch Referenzspektren etc.

Daneben sind auch umfangreiche Berechnungen möglich, wie z.B.: Kramers-Kronig-Analyse, Reflektivität, effektiver Absorptionskoeffizient und Photoausbeute für beliebige Einfallswinkel des Lichtes, wenn man auf der IBM-Seite zusätzliche Rechenprogramme verwendet (Ni74). Die Ergebnisse der Rechnungen können auf Magnetbändern gespeichert und mit Hilfe eines "Plotters" in graphischer Darstellung ausgegeben werden.

#### 3.2.5 Zum Referenzspektrum bei den Ausbeutemessungen

Bei der Messung der Photoausbeute zeichnen wir den Quotienten  $Q(\hbar\omega)$  auf, der aus den Signalen von Elektronendetektor ED ( $\hbar\omega$ ) und Referenzdetektor RD ( $\hbar\omega$ ) gebildet wird (vergl. Kap. 3.2.1)

$$Q(\hbar\omega) = \frac{ED(\hbar\omega)}{RD(\hbar\omega)} = \frac{I_o(\hbar\omega)R(\text{Au}, 86^\circ)(1-R(\text{Pr}, \theta))Y(\text{Pr}, \theta)}{RD(\text{Au}, 86^\circ)} \cdot \text{const} \quad (3.1)$$

In Gl. 3.1 bedeuten

- $Y(\text{Pr}, \theta)$  : die Photoausbeute der Probe bei einem Einfallswinkel  $\theta$  des Lichtes  
 $I_o(\hbar\omega)$  : die Photonenintensität hinter dem Austrittsspalt des Monochromators  
 $R(\text{Au}, 86^\circ)$  : die Reflektivität der Goldkathode des Referenzdetektors bei  $86^\circ$  Einfallswinkel  
 $R(\text{Pr}, \theta)$  : die Reflektivität der Probe bei einem Einfallswinkel  $\theta$  des Lichtes  
const. : Konstante, die der Geometrie und Verstärkung Rechnung trägt

Da wir die Photoausbeute  $Y(\text{Pr}, \theta)$  bestimmen wollen, müssen wir wegen

$$Y(\text{Pr}, \theta) (1 - R(\text{Pr}, \theta)) = Q(\hbar\omega) \frac{RD(\text{Au}, 86^\circ)}{I_o(\hbar\omega) R(\text{Au}, 86^\circ)} \cdot \text{const.} \quad (3.2)$$

den spektralen Verlauf der anderen noch auftretenden Größen kennen.

In der Abb. 3.7 haben wir das Spektrum der Goldkathode des Referenzmultipliers  $RD(\text{Au}, 86^\circ)$  für den Energiebereich 20 bis 170 eV aufgezeichnet. (Bei der Aufnahme dieses Spektrums diente eine Photodiode vor der Eintrittsblende des Monochromators zur Kompensation gegen die Intensitätsschwankungen des Synchrotronlichtes.) Das Spektrum steigt zunächst monoton an und zeigt bei 84 eV und etwa 87,5 eV zwei kleine Strukturen, die sich entweder über die photoelektrische Ausbeute oder die Reflektivität bemerkbar machen. Ihre energetische Lage entspricht der von Elektronenanregungen aus den  $N_{6/7}$  Niveaus des Goldes. Nach dem Maximum zwischen 90-100 eV fällt das Spektrum im ganzen wieder ab. Strukturen bei 106 eV, 108 eV,  $\sim 117$  eV und 137 eV, die nicht durch die Goldkathode, sondern durch die optischen Elemente des Monochromators verursacht werden, überlagern sich diesem Abfall.

Das Absorptionsspektrum von Siliziumdioxid (EL67) zeigt in diesem Energiebereich starke Maxima bei 106 eV, 108 eV, 115 eV und 129 eV (Si  $L_{2/3}$ -Anregungen in  $\text{SiO}_2$ ). Es liegt nahe, die beobachteten Strukturen mit denen von  $\text{SiO}_2$  in Verbindung zu bringen. Da wir aber die Oberflächen aller optischen Elemente mit Gold bedampft haben, sollten wir eigentlich keine derartigen Strukturen beobachten (wohl aber bei unbedampften Glasspiegeln). Möglicherweise sind die an anderer Stelle (Anhang A) erwähnten Ablagerungen auf den optischen Elementen die Ursache für das Auftreten der Strukturen.

Der spektrale Verlauf der Absolutintensität  $I_o(\hbar\omega)$  wurde zusammen mit der Reflektivität  $R(\text{Au}, 86^\circ)$  als Produkt ermittelt, da sich bei den entsprechenden Messungen die Au-Referenzkathode im Strahlengang befand. Im unteren Teil der Abb. 3.7

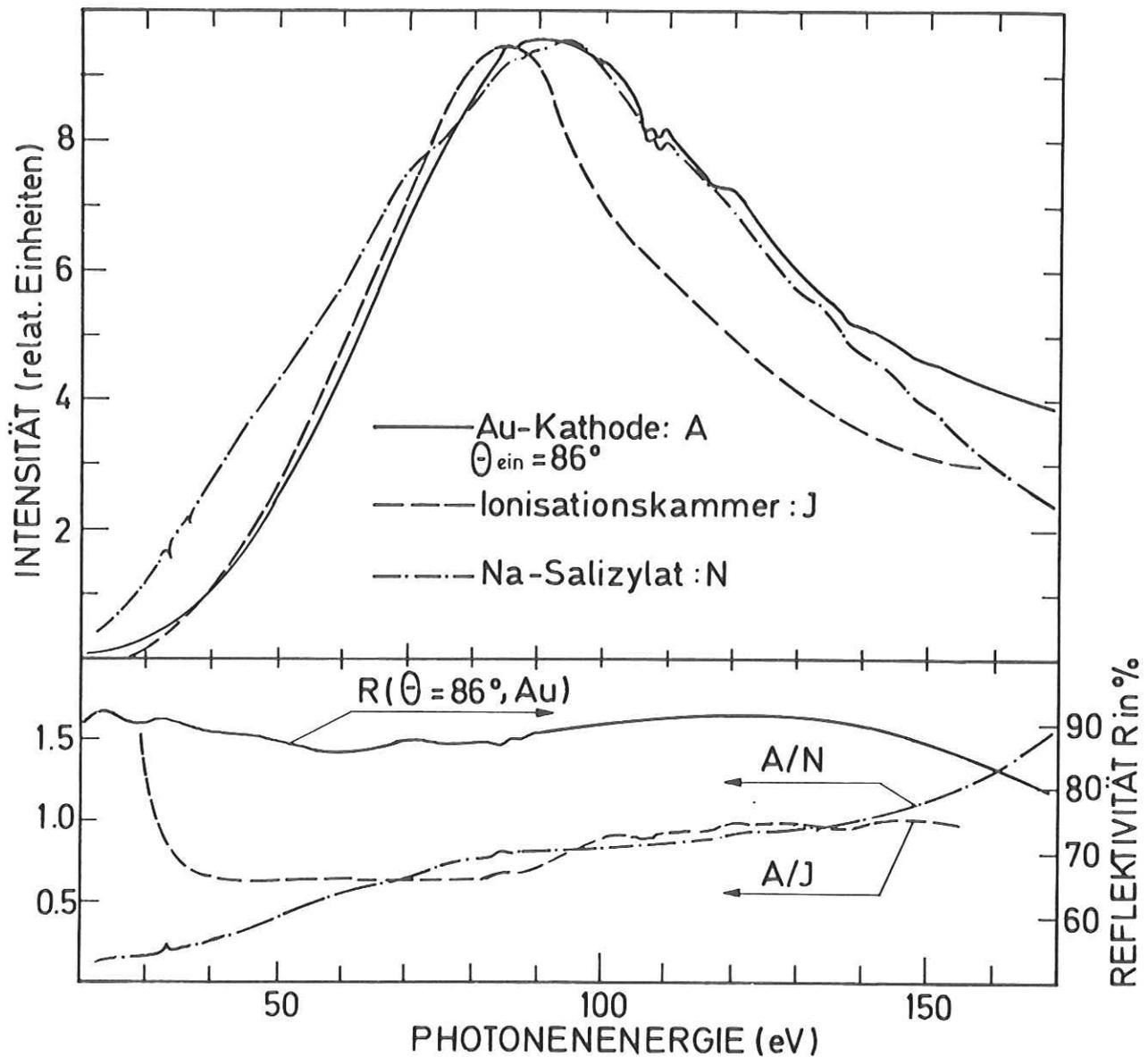


Abb.3.7 Der obere Teil der Abbildung zeigt den spektralen Intensitätsverlauf des monochromatischen Lichtes gemessen mit dem Referenzmultiplifier mit der Goldkathode, mit einer Ionisationskammer und einem Natriumsalizylat beschichteten, geschlossenen Photomultiplier. Die beiden Kurven A/N und A/J im unteren Teil der Abbildung, die durch Quotientenbildung aus den oben gezeigten Spektren ermittelt sind, geben Korrekturfunktionen zu den auf den Goldstandard bezogenen Ausbeutespektren an. Zusätzlich ist ein berechnetes Reflexionsspektrum von Gold für einen Einfallswinkel von  $86^\circ$  angegeben.

haben wir außerdem das aus optischen Konstanten (HGK74) berechnete Reflexionspektrum  $R(\text{Au}, 86^\circ)$  dargestellt.

$I_0 \cdot R(\text{Au}, 86^\circ)$  wurde auf zweierlei Weise bestimmt. Als ersten groben Anhalt haben wir die Fluoreszenzausbeute von Natriumsalizylat ( $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3$ ) zwischen 20 eV und 170 eV gemessen. Die absolute Fluoreszenzausbeute dieser Substanz ist unterhalb von 30 eV proportional zur einfallenden Intensität des Lichtes und wird deshalb als sekundärer Eichstandard benutzt (Sa67, Ba73). Es ist aber nicht klar, inwieweit diese Eigenschaft auch zwischen 40 und 170 eV zutreffend ist. Ganz offensichtlich zeigt unsere Messung zwischen 33 und 38 eV Strukturen, die auf die Anregung von Elektronen aus  $\text{Na}^+ 2p$  Zuständen zurückzuführen sind. Diese sind aber auch die einzigen erreichbaren Rumpfniveaus in diesem Spektralbereich (BB67).

Die zweite Bestimmung erfolgte mit Hilfe einer Ionisationskammer (GKL74). Die erforderlichen Messungen und der Bau der speziellen Kammer wurden von W. Lenth als Diplomarbeit im Zusammenhang mit dieser Arbeit durchgeführt. Der ermittelte spektrale Verlauf von  $I_0(\hbar\omega) \cdot R(\text{Au}, 86^\circ)$  ist ebenfalls in Abb. 3.7 eingetragen.

Der Vergleich mit dem Spektrum der Au-Kathode zeigt zwischen 40 eV und 90 eV Übereinstimmung. Das Intensitätsmaximum, das bei 10 mA Elektronenstrom im Synchrotron einem Photonenfluß von ca.  $7 \times 10^8$  Photonen pro Sekunde und eV auf der untersuchten Probe entspricht, ist in dem Spektrum der Kammermessung schmaler ausgebildet. Im hochenergetischen Bereich laufen die Kurven nahezu parallel verschoben. Die Kammermessung zeigt allerdings nicht die feinen Strukturen, da nur Messungen bei diskreten Photonenenergien ausgeführt werden konnten (GKL74).

Im unteren Teil der Abb. 3.7 haben wir den Quotienten aus Au-Referenz- und Natriumsalizylat-Spektrum einerseits und Au-Referenz- und Kammerspektrum andererseits aufgezeichnet. Diese Größe entspricht dem Bruch auf der rechten Seite von Gl. 3.2. Das gemessene Ausbeutespektrum müßte damit korrigiert werden, wenn man den wahren spektralen Verlauf der Ausbeute bestimmen wollte.

Die beiden eingezeichneten Korrekturkurven weichen unterhalb von 40 eV erheblich voneinander ab. Dafür gibt es folgende Erklärung: Die Na-Salizylat-Korrektur haben wir durch direkte elektronische Division gewonnen, während wir die zweite Korrekturkurve durch nachträgliche Division erstellt haben. Beide Kurven

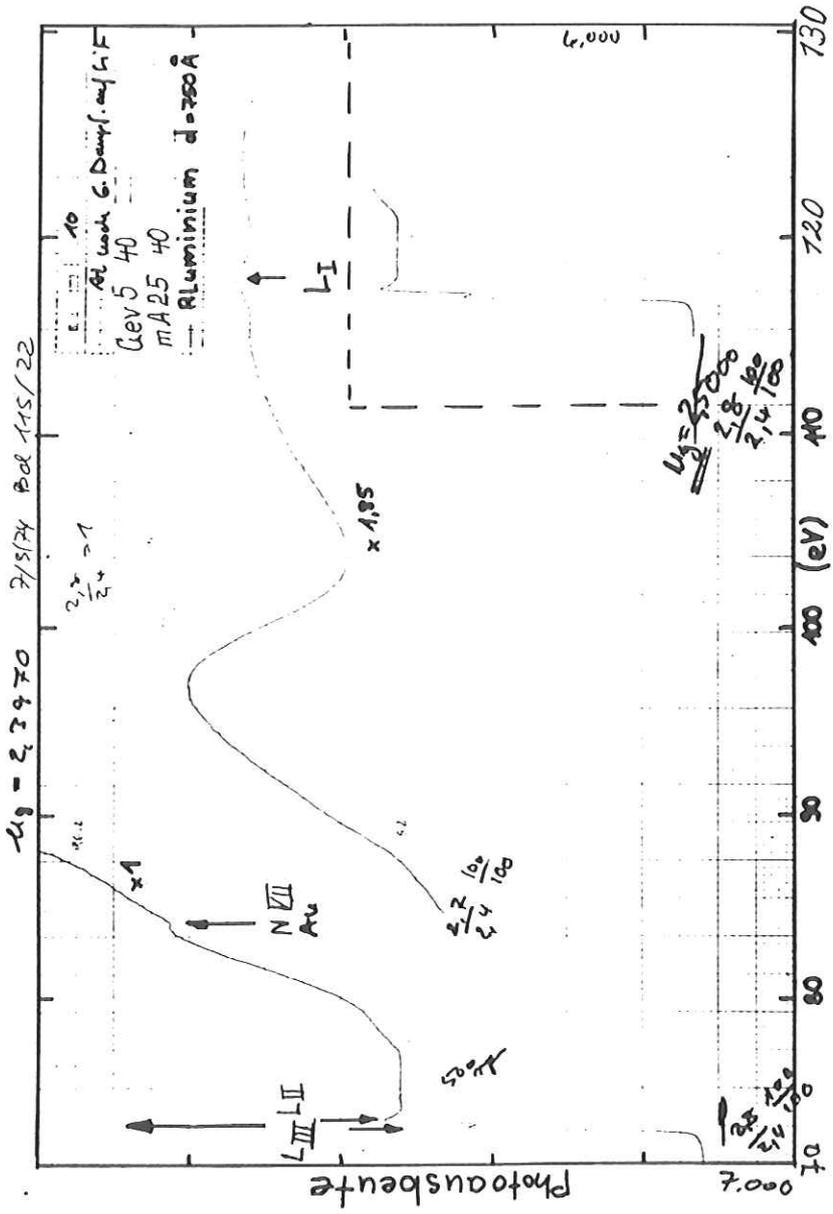


Abb.3.8 Original einer Messung der spektralen Photoausbeute von Aluminium.  
 Die Meßkurve ist mit Hilfe einer Goldreferenzkathode auf die einfallende Intensität des Lichtes normiert. Der Elektronenstrom im Synchrotron betrug bei der Messung 25 mA bei einer Energie von 5 GeV.

sind auf dasselbe Au-Referenzspektrum bezogen. Zwischen der Kammermessung und der Na-Salizylatmessung lag aber ein Zeitraum von etwa 6 Monaten. Geringfügige Änderungen der Transmission des Monochromators durch Veränderung der optischen Beläge, wie sie über so einen großen Zeitraum auch beobachtet wurden, erklären mithin den unterschiedlichen Verlauf der Korrekturkurven im niederenergetischen.

Bei Berücksichtigung dieser Fakten kommen wir zu dem Schluß, daß sich das auf die Goldkathode normierte Ausbeutespektrum im wesentlichen durch eine über 150 eV schwach ansteigende Funktion vom "wahren" Ausbeutespektrum unterscheidet. Zusätzliche durch die Referenz hervorgerufene Strukturen können im Bereich der  $N_{6/7}$  Absorption (84,0 und 87,6 eV) des Goldes und im Bereich der breiten niederenergetischen Maxima bei ca. 24 eV und 33 eV auftreten. Da wir uns in den Ausbeutespektren der folgenden Kapitel im allgemeinen Strukturen in kleinen Energiebereichen ansehen werden, wird die Bedeutung des Korrekturspektrums noch weiter reduziert. Deshalb haben wir uns entschlossen, die meisten Ausbeutespektren lediglich bezüglich der erwähnten Strukturen zu korrigieren.

Da die Reflektivität  $R(\text{Pr}/\theta)$  der meisten untersuchten Proben selbst bei einem Einfallswinkel des Lichtes von  $45^\circ$  für Photonenenergien oberhalb von 40 eV vernachlässigbar klein ist (auch bei der hier konsequent verwendeten s-Polarisation) sollte das unmittelbar registrierte Quotientenspektrum  $Q(\hbar\omega)$  abgesehen von einer nichtlinearen Energieskala bereits das Ausbeutespektrum wiedergeben.

Um das zu zeigen, haben wir in der Abb. 3.8 eine originale x-y-Schreiberkurve einer Ausbeutemessung an Aluminium wiedergegeben. Das vorliegende Spektrum wurde bei einem Einfallswinkel des Lichtes von  $45^\circ$  gemessen. Diese Maßnahme erhöht die Photoausbeute um einen Faktor von  $\sim 1,4$  (vergl. Kap. 2.2.1) ohne eine nennenswerte Beeinflussung der Strukturen. Das Spektrum der Abb. 3.8 wurde unter sogenannten guten Meßbedingungen (25 mA Elektronenstrom im Synchrotron bei einer Energie von 5 GeV) aufgenommen und demonstriert die erreichbare Qualität der Spektren. Das Signal zu Rauschverhältnis liegt aber auch unter weniger günstigen Bedingungen zwischen 50 und 100. Das ist auch als einer der großen Vorteile von Ausbeutemessungen anzusprechen.

### 3.3 Energieverteilungsmessungen

#### 3.3.1 Experimenteller Aufbau für Energieverteilungsmessungen

Die experimentelle Anordnung zur Messung der Energieverteilung der Photoelektronen unterscheidet sich grundsätzlich von dem im vorigen Abschnitt geschilderten Aufbau für die Photoausbeute. Während dort alle Elektronen nachgewiesen werden sollen, gilt es hier nur die Elektronen zu erfassen, deren kinetische Energie in einem vorgegebenen Energieintervall zwischen E und E+ΔE liegt. Je kleiner das Intervall ΔE ist, desto schwieriger wird die Messung. Das ist bedingt durch stets vorhandene elektrische und/oder magnetische Störfelder oder durch lokal veränderte Potentialverhältnisse aufgrund unterschiedlicher Austrittsarbeiten, um nur einige der möglichen Gründe zu nennen.

Es ist eine Anzahl mehr oder weniger unterschiedlicher Meßmethoden entwickelt worden (Se72, ESCA67). Wir haben eine Anordnung gewählt, die als bestimmendes Element einen hemisphärischen elektrostatischen Analysator (Pu38) enthält. Diese wurde in Zusammenarbeit mit H. Petersen aufgebaut und in Betrieb genommen. Sie ist schematisch in der Abbildung 3.9 dargestellt. Bei diesem experimentellen Aufbau fällt die monochromatisierte Strahlung direkt auf die Probe, die möglichst dicht (ca. 7 - 8 cm) an den Austrittsspalt gebracht ist. Die ausgeleuchtete Fläche auf der Probe wird auf diese Weise trotz großen Einfallswinkels (75° - 60°) klein gehalten (vergl. Kap. 3.1), was für die Empfindlichkeit und das erreichbare Auflösungsvermögen des Analysators von Bedeutung ist. Der Anteil der emittierten Photoelektronen, deren Richtung im Bereich der Akzeptanz des Kugelkondensators liegt, kann durch den Eintrittsspalt und die Aperturblende treten und gelangt in das radialsymmetrische elektrische Feld zwischen den Kugelschalen. Alle Elektronen, deren kinetische Energie gleich der Transmissionsenergie des Analysators ist, werden nach Durchlaufen des Feldes auf den Austrittsspalt fokussiert. Nach Passieren des Spaltes müssen die Elektronen durch eine Blende treten, die gegenüber dem Spalt auf negativem Potential (entsprechend ca. zwei Drittel der Transmissionsenergie) liegt, um im Analysator sekundär erzeugte Elektronen dem Nachweis zu entziehen. Dahinter werden die Elektronen mit etwa 200 eV nachbeschleunigt und mit Hilfe eines Channeltrons registriert. Die Transmissionsenergie  $E_{Tr}$  des Analysators wird aus der Potentialdifferenz  $V_{diff}$  zwischen den beiden Kugelschalen mit den Radien  $R_A$  und  $R_I$  (A-Außen-, I-Innenkugel) bestimmt (Pu38):

$$E_{Tr} = V_{diff} (R_A/R_I - R_I/R_A)^{-1} \quad (3.3)$$

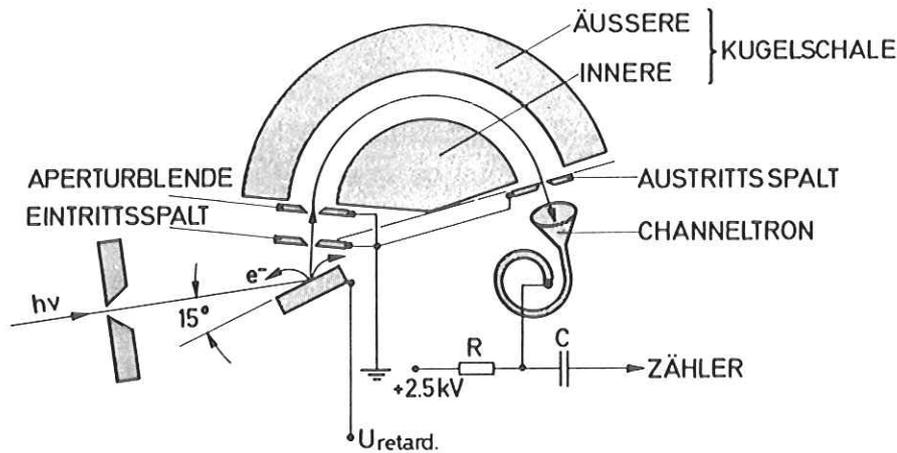


Abb.3.9 Schematische Anordnung zur Messung der Elektronenenergieverteilung.

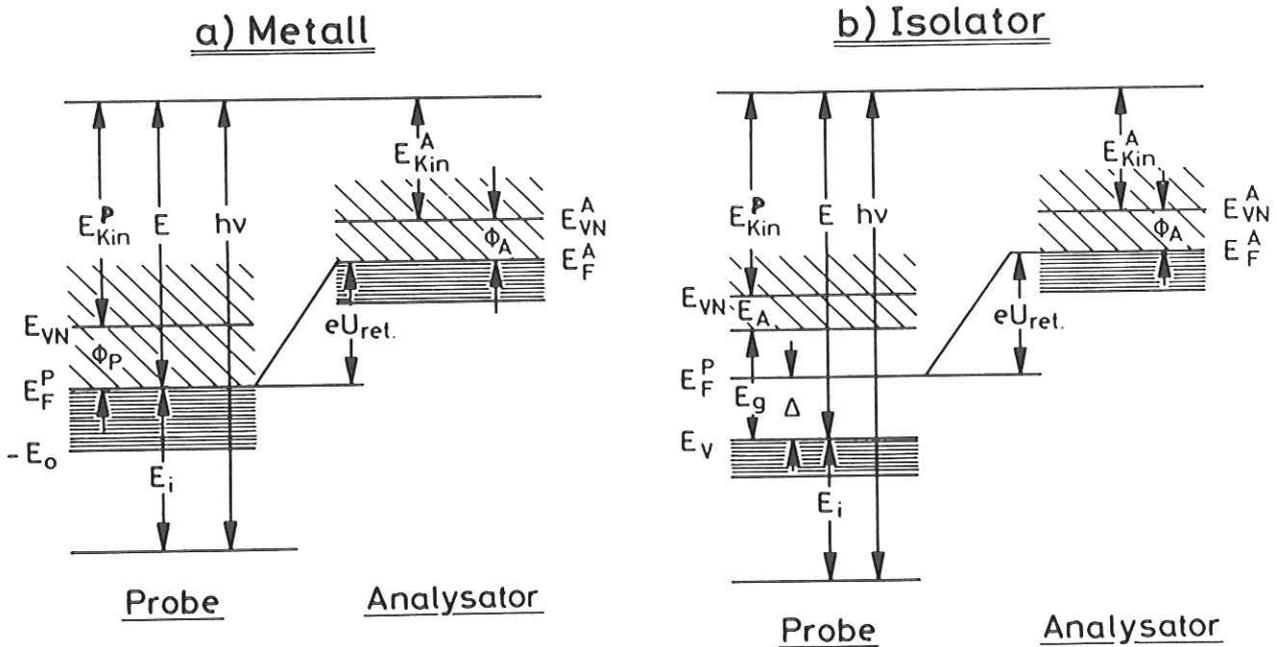


Abb.3.10 Potentialschema für ein Metall und einen Isolator unter Berücksichtigung der energetischen Lage der Probe zum Analysator.

$h\nu$ - Photonenenergie,  $E$ - Energie der angeregten Elektronen,  $E_{Kin}^P$  - kinetische Energie der emittierten Elektronen über der Probe,  $E_{Kin}^A$  - kinetische Energie der Elektronen im Analysator,  $E_i$ - Anfangsenergie der Elektronen,  $\phi_P$  und  $\phi_A$ - Austrittsarbeit von Probe und Analysatormaterial,  $E_F$ - Fermi-niveau,  $E_O$ - Boden des Leitungsbandes,  $E_V$ - Oberkante des Valenzbandes,  $E_A$ - Elektronenaffinität,  $U_{ret}$  - Retardierungs- bzw. Beschleunigungsspannung.

Mit den Zahlenwerten ( $R_A = 57$  mm,  $R_I = 43$  mm) erhalten wir

$$E_{Tr} = V_{diff}/0,5712$$

Bei vernachlässigbaren Bildfehlern (ESCA67) ist das Auflösungsvermögen  $\Delta E$  näherungsweise gegeben durch

$$\Delta E \approx \frac{s}{R_0} E_{Tr} \quad (3.4)$$

Hierin bedeuten  $s$  die Spaltbreite und  $R_0$  den mittleren Radius. Als obere Grenzwerte erhalten wir bei einer Transmissionsenergie von 100 eV, wie sie für die meisten Messungen benutzt wurde und einer Spaltbreite von  $s = 0,2$  mm ein  $\Delta E$  von etwa 0,4 eV und für  $E_{Tr} = 25$  eV entsprechend  $\Delta E = 0,1$  eV. Eine weitere Verbesserung des Auflösungsvermögens ist nicht sinnvoll, da die Halbwertsbreite der monochromatischen Strahlung in gleicher Größenordnung ist. Bei festgehaltener Transmissionsenergie wird ein volles Energieverteilungsspektrum gemessen, indem zwischen Probe und Eintrittsspalt je nach Erfordernissen eine beschleunigende oder retardierende Spannung angelegt wird. Die Bestimmung energetischer Abstände von Energieniveaus im Festkörper reduziert sich damit auf eine leicht zu handhabende Spannungsmessung.

Alle metallischen Bauteile des Analysators sind aus besonders behandeltem nicht-magnetischem, nichtrostendem Stahl hergestellt, um Kontaktpotentiale zu vermeiden. Der gesamte Analysator einschließlich des Channeltrons ist so in ein magnetisch abschirmendes Gehäuse aus  $\mu$ -Metall eingebaut, daß lediglich eine Öffnung für den Elektroneneintritt frei bleibt. Weitere Details werden anderswo gegeben (Pe75).

Die Proben werden durch Vakuumverdampfung (vergl. Kap. 3.2.2) auf polierte  $V_2A$ -Unterlagen hergestellt. Sie werden mittels eines Schwenkarms nach Beendigung des Aufdampfvorganges vor den Eintrittsspalt des Analysators geklappt und von außen über eine Justiervorrichtung in eine definierte Position gebracht.

### 3.3.2 Bestimmung der Anfangsenergie der Elektronen

In der Abb. 3.10 haben wir das Potentialschema zwischen Analysator und Probe für den Fall einer metallisch leitenden und einer isolierenden Probe aufgezeichnet. Die Anfangsenergie  $E_i$  der Elektronen wollen wir negativ zählen und

alle anderen Energiewerte positiv. Bei leitender Verbindung zwischen Analysator und Metall sind im thermodynamischen Gleichgewicht die Fermi-niveaus gleich. Damit ergibt sich aus Abb. 3.10a) unmittelbar die Anfangsenergie der Elektronen mit Bezug auf das Fermi-niveau aus

$$E_i = e U_{\text{ret}} + \phi_A + E_{\text{Kin}}^A - \hbar\omega \quad (3.5)$$

wobei

$$U_{\text{ret}} \begin{cases} \text{positiv, wenn } E_{\text{Kin}}^P > E_{\text{Kin}}^A + \phi_K \\ \text{negativ, wenn } E_{\text{Kin}}^P < E_{\text{Kin}}^A + \phi_K \end{cases}$$

$U_{\text{ret}}$  ist die Retardierungsspannung, die an die Probe gelegt wird,  $\phi_A$  die Austrittsarbeit des Analysators,  $\phi_K = \phi_A - \phi_P$  das Kompaktpotential zwischen Probe und Analysator und  $E_{\text{Kin}}^A$  gibt die fest eingestellte Transmissionsenergie des Analysators an, die wir deshalb auch durch  $E_{\text{Tr}}$  abkürzen wollen. Will man die Anfangsenergie der Elektronen, die bei primären Photoelektronen der Bindungsenergie gleichgesetzt werden kann, auf das Vakuumniveau der Probe beziehen, so muß zu  $E_i$  ersichtlich die Austrittsarbeit der Probe  $\phi_P$  addiert werden.

Im Falle einer isolierenden oder halbleitenden Probe läßt sich das Fermi-niveau nicht so leicht lokalisieren (CT72). In einer Probe mit einer gewissen Ladungsträgerkonzentration wird es irgendwo zwischen den überwiegend besetzten Valenzbändern und den überwiegend leeren Leitungsbändern liegen. Der Abstand des Fermi-niveaus von der Oberkante des Valenzbandes sei  $\Delta$ . Unter der Annahme, daß sich auch hier ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen wird, ergibt sich die Bindungsenergie dann aus Abb. 3.10b) zu

$$E_i = \Delta + e U_{\text{ret}} + \phi_A + E_{\text{Kin}}^A - \hbar\omega \quad (3.6)$$

Der Abstand  $\Delta$  hängt von der Beschaffenheit der Probe und von der eingestrahelten Photonenintensität ab und kann somit von Experiment zu Experiment unterschiedlich sein. Eine weitere Unsicherheit wird durch Aufladung der Probe verursacht. Deshalb empfiehlt es sich, in Isolatoren die Bindungsenergie direkt auf die Oberkante des Valenzbandes zu beziehen. Der Nullpunkt der Energieskala wird durch Extrapolation des Anstiegs der Valenzbandübergänge zum Untergrund ermittelt.

### 3.3.3 Der Einfluß von Raumladungen

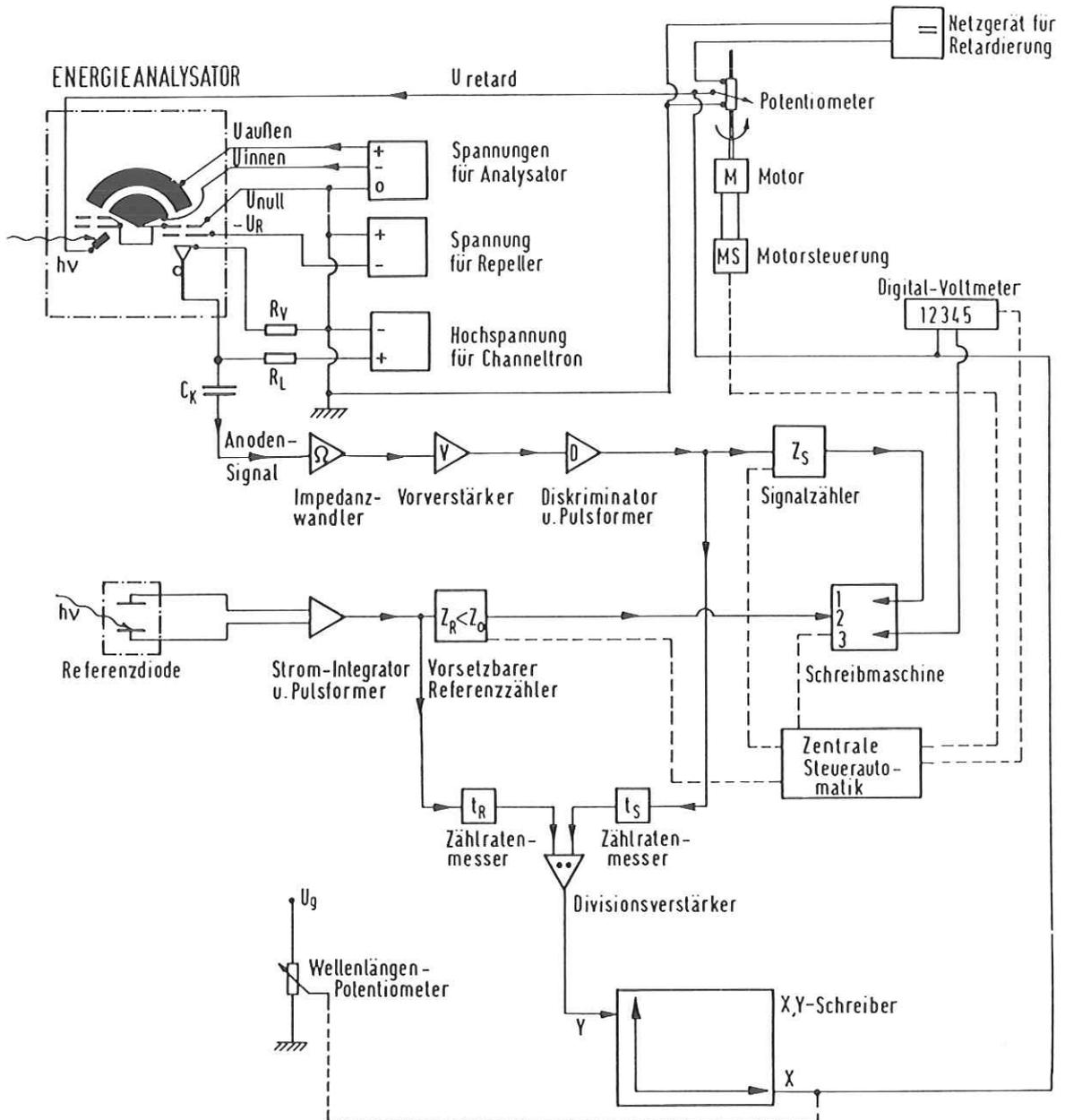
In idealen Isolatoren, wie zum Beispiel Lithiumfluorid, wird der Ladungstransport bei Raumtemperaturen durch die Wanderung von Ionen, durch Gitterleerstellen und durch Löcherleitung getragen (Li57). Die Beweglichkeit von Ionen und Leerstellen (HS68, IHS69) ist verschwindend klein gegenüber der Beweglichkeit von Elektronen (HT69) und selbst die Löcherbeweglichkeit (Bu60) beträgt nur etwa ein Hundertstel der der Elektronenbeweglichkeit. Die im Photoemissionsprozeß nahe der Oberfläche erzeugten Elektronen werden in kürzerer Zeit den Festkörper verlassen haben, als die ebenfalls erzeugten positiven Löcher die Rückseite der Probe erreicht haben. Infolgedessen wird sich eine positive Raumladung ausbilden, die zum Innern der Probe hin abfällt (Sp67a, FHKS68, CT72). Das damit verbundene Raumladungspotential  $V_R$  wirkt retardierend auf die emittierten Elektronen, so daß in Gl. 3.6 für die Anfangsenergie der Elektronen der Term  $eV_R$  berücksichtigt werden muß.

$$E_i = \Delta + eV_R + e U_{ret} + \phi_A + E_{Kin}^A - \hbar\omega \quad (3.7)$$

Gl. 3.7 macht deutlich, daß die Vernachlässigung von  $V_R$  eine zu hohe Bindungsenergie der Elektronen vortäuscht. Nun ist die Verschiebung des Energieverteilungsspektrums aber nicht der einzige Effekt, den eine Aufladung der Probe bewirkt. Zusätzlich wird eine deutliche Verbreiterung von Strukturen in der Energieverteilungskurve beobachtet, die dadurch hervorgerufen wird, daß Elektronen derselben Energie, die aber aus unterschiedlichen Tiefen der Probe stammen, eine unterschiedliche Retardierung erfahren haben. Als weitere Komplikation kommt die Abhängigkeit der Größe der Aufladung von der primären Photonenintensität, dem emittierten Elektronenstrom, der spezifischen Leitfähigkeit der Probe und der Temperatur hinzu. Wegen dieser Effekte sind Meßproben von Isolatoren in Form von Einkristallen für die Photoelektronenspektroskopie im UV und EUV Bereich ungeeignet. (In XPS-Messungen hat man aber Einkristalle verwendet, vergl. Kap 7.5) Stattdessen muß man zu dünnen Aufdampfschichten übergehen.

### 3.3.4 Nachweiselektronik

Die für die Energieverteilungsmessungen verwendete elektronische Meßanordnung ist in der Abb. 3.11 dargestellt. Hochstabilisierte Netzgeräte werden, zum Teil in Verbindung mit Spannungsteilern, zur Spannungsversorgung des Kugelkondensators eingesetzt. Die Retardierungsspannung, die an die Probe gelegt wird, kann mit Hilfe eines motorgetriebenen Potentiometers so eingestellt werden, daß



**Abb.3.11** Schematische Darstellung der elektronischen Meßanordnung für Energieverteilungsmessungen. Bei den vorliegenden Messungen wurden die Spektren vorwiegend mit Hilfe der Zählratemesser und des x-y Schreibers aufgezeichnet.

die Elektronen mit gewünschter kinetischer Energie auf die eingestellte Transmissionsenergie des Analysators beschleunigt bzw. retardiert werden.

Der Nachweis der Elektronen erfolgt, wie bereits erwähnt, unter Verwendung eines Channeltrons. Die in dem Detektor erzeugten Stromimpulse werden über einen Kondensator ausgekoppelt und über Vorverstärker und Diskriminator einem elektronischen Zähler und einem sog. Rate-Meter zugeführt.

In diesem experimentellen Aufbau dient eine Photodiode vor der Eintrittsblende des Monochromators (vergl. Abb. 3.2 und Anhang Teil A) als Monitor für die einfallende Photonenintensität. Der Photostrom dieser Diode, der nicht von der eingestellten Wellenlänge abhängt, wird in eine stromproportionale Zählrate umgewandelt und einem zweiten Zähler zugeführt.

Die statistische Folge der einzelnen Pulse wird mit Hilfe der Rate-Meter in Gleichspannungssignale umgesetzt. Die so erzeugten Signale von Channeltron und Referenzdiode werden elektronisch dividiert und der Quotient mittels eines x-y-Schreibers in y-Richtung aufgezeichnet. Bei Energieverteilungsmessungen ist der x-Eingang dabei an die Retardierungsspannung angeschlossen. Wird der Analysator auf eine feste Energie der Photoelektronen eingestellt, so liegt am x-Eingang eine zur veränderlichen Photonenenergie proportionale Spannung an. Auf diese Weise können Spektren mit konstanter Endzustandsenergie der Elektronen aufgezeichnet werden.

Die Dunkelzählrate der Meßanordnung betrug etwa 1 Puls pro Minute, wenn die Elektronenenergie im Synchrotron kleiner als 6 GeV war. Bei maximaler Elektronenenergie von 7,2 GeV wurde aber eine deutlich erhöhte Zählrate von etwa 4 Pulsen pro Sekunde gemessen. Diese starke Zunahme ist vermutlich auf den erhöhten Anteil harter Röntgenstrahlung im Kontinuum der Synchrotronstrahlung zurückzuführen. Der durch die Dunkelzählrate hervorgerufene konstante Untergrund wurde bei der Auswertung der EDC-Spektren abgetrennt. Die weitere Auswertung erfolgte ähnlich wie in Kap. 3.2.4 beschrieben.

### 3.4 Zur Meßgenauigkeit

#### 3.4.1 Monochromator

Die eingestellte Wellenlänge des Monochromators wird mit der Monochromatorfunktion (DK72) ermittelt. Die in diese Funktion eingehenden drei Parameter werden mit Hilfe eines Iterationsverfahrens bestimmt, das die Soll-Wellenlänge - die genau bekannter Literaturwerte - mit den gemessenen Wellenlängen von zur Eichung geeigneter Strukturen vergleicht. Durch die schwerpunktmäßige Auswahl von Eichwellenlängen (Festkörperabsorptionskanten und Edelgaslinien) konnte die Photonenenergie im Bereich 30 eV bis 120 eV mindestens auf  $\pm 0,2$  eV festgelegt werden. Bei höheren Photonenenergien können größere Abweichungen (0,5 bis 1 eV) auftreten. Das hat für unsere Ergebnisse aber keine wesentliche Bedeutung, da die gemessenen Strukturen im allgemeinen breit sind.

#### 3.4.2 Photoausbeutemessungen

Da wir in erster Linie an den Strukturen der Ausbeutespektren interessiert sind, haben wir nicht die absolute Photoelektronenausbeute ermittelt. Wie in Kap. 3.2.5 ausführlich dargestellt, ergeben sich durch die Wahl des Referenzspektrums über größere Energiebereiche (z.B. 50 eV) sogar topologisch verzerrte Spektren. Die relative Meßgenauigkeit dieser Spektren, die beim Vergleich zweier Messungen von Bedeutung ist, hängt neben der allgemeinen Elektronik (Kap. 3.2.3) entscheidend von den Detektoren ab. Wegen der Oberflächenempfindlichkeit der verwendeten offenen Multiplier (und Kathoden) hängt der Verstärkungsfaktor von der Vorgeschichte ab - z.B. vor und nach dem Ausheizen des Vakuumsystems. Es hat sich aber gezeigt, daß die Meßsysteme während eines Meßzyklus stabil arbeiten. Die Reproduzierbarkeit der Spektren war in den meisten Fällen besser als 5 %.

Die relative Meßgenauigkeit in einem kleineren Spektralbereich innerhalb eines Spektrums ist besser. Sie beträgt in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen des Synchrotrons ca. 1 % (vergl. Kap. 3.2.5, Abb. 3.4).

#### 3.4.3 Energieverteilungsmessungen

Bei den EDC-Messungen müssen wir die Genauigkeit der Messung der Elektronenenergie und die Genauigkeit der Intensitätsmessung betrachten.

In Kap. 3.3.2 und 3.3.3 sind wir auf die Bestimmung der Elektronenenergie bereits eingegangen. Wir haben gesehen, daß neben dem Problem der Austrittsarbeiten bei isolierenden Proben wegen der Aufladung erhebliche Schwierigkeiten in

der Festlegung der Bindungsenergie auftreten. Energiedifferenzen in den EDC-Spektren können aber recht gut bestimmt werden. Die erreichbare Genauigkeit wird durch die Halbwertsbreite der Strukturen bestimmt und beträgt typisch  $\pm 0,2$  eV.

Die Meßgenauigkeit des Verlaufs des Spektrums wird im wesentlichen durch die Elektronenstatistik bei niedriger Zählrate bestimmt. Daneben treten aber auch Langzeiteffekte durch die Art der Referenzsignalbildung (Kap. 3.3.4) auf. Durch mehrmaliges Messen zusätzlich zu hinreichend großer Zeitkonstante konnte eine relative Meßgenauigkeit von mindestens 5 % erreicht werden.

Die Genauigkeit der Messung der langsamsten Elektronen in einer Energieverteilung war wegen der Anordnung der Probe relativ zum Spaltsystem des Analysators von der Probenjustierung abhängig. Testmessungen ergaben, daß durch diesen Effekt aber nur Elektronen mit Energien  $\lesssim 5$  eV beeinflußt wurden. Weitere Einzelheiten hierzu werden an anderer Stelle gegeben werden (Pe75).

## 4. Ausbeutespektroskopie

### 4.1 Einführung

In der Abb. 4.1 haben wir den von uns gemessenen spektralen Verlauf der Photoausbeute von Aluminium dem Verlauf des Absorptionskoeffizienten im Photonenenergiebereich von 20 eV bis 140 eV gegenübergestellt. Die folgende Abb. 4.2 zeigt den entsprechenden Vergleich für das Lithiumchlorid im Energiebereich von 50 eV bis 80 eV. In beiden Fällen können wir eine erstaunlich gute Übereinstimmung zwischen Ausbeute- und Absorptionsspektrum feststellen.

Diese Ähnlichkeit haben bereits die Messungen der spektralen Photoausbeute im weichen Röntgengebiet ( $\hbar\omega > 100$  eV) gezeigt, die von Lukirskii und Mitarbeitern (LB64, LZ64, LSBS64) mit Hilfe charakteristischer Röntgenlinien und des Bremsstrahlungskontinuums von Röntgenröhren an einer Reihe von Isolatoren gemacht worden sind. Dieselben Autoren haben auch als erste auf diese Ähnlichkeit hingewiesen (LEZS66). Bei späteren Untersuchungen am Natriumchlorid (HKPSSK69) ist diese Eigenschaft auch für den Energiebereich 30 eV bis 50 eV (2p Anregungen von  $\text{Na}^+$  in NaCl) gefunden worden. Bei anderen Photoausbeutemessungen an Kaliumhalogeniden (B171, SIS71, BSS71) und festen Edelgasen (SSS73), die im Energiebereich der Valenzband- und der ersten Rumpfanregungen durchgeführt worden sind, findet man zwar noch eine energetische Zuordnung von Strukturen in den Ausbeute- und Absorptionsspektren (bzw.  $\epsilon_2$ -Spektren), der genauere Verlauf der Strukturen zeigt aber Abweichungen.

In diesem Kapitel soll untersucht werden, inwieweit Photoausbeutespektren von Festkörpern im extremen Vakuum Ultraviolett dem spektralen Verlauf des Absorptionskoeffizienten ähnlich sind. Dazu werden wir zunächst ein stark vereinfachtes Modell des Photoemissionsprozesses betrachten und anschließend an einer Reihe von Meßergebnissen an den verschiedenartigsten Substanzen (Metallen, Legierungen, Isolatoren und Halbleitern) die bemerkenswerte Ähnlichkeit zwischen Ausbeute- und Absorptionsspektrum aufzeigen.

### 4.2 Begründung der Ähnlichkeit von Ausbeute- und Absorptionsspektren (GK72a)

Die primäre Absorption von Photonen einer Energie  $\hbar\omega$  aus dem EUV-Bereich führt bei Anregung von Valenzelektronen zu hochangeregten Elektronen im Leitungsband. Sind daneben energetisch auch Rumpfanregungen ( $\text{Li}^+1s$  in LiCl und 2p in Al beispielsweise) möglich, so werden schwächer angeregte primäre Photoelektronen gebildet, dafür aber stark gebundene Rumpflöcher. Letztere geben nach Kap. 2.5 Veranlassung zu Rekombinationsprozessen, die zu Augerelektronen und Elektronen aus

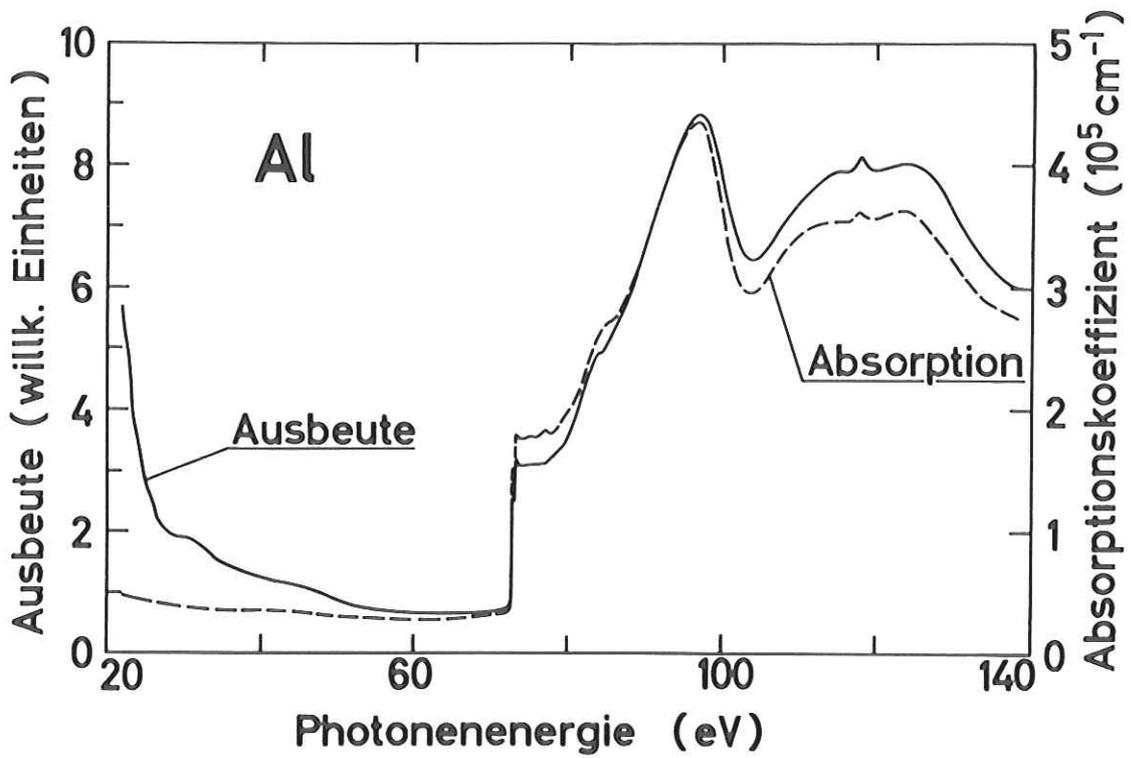


Abb.4.1 Photoausbeute- (Au-Referenz) und Absorptionsspektrum von Aluminium im Bereich der  $L_1$  und  $L_{2/3}$ -Anregungen.

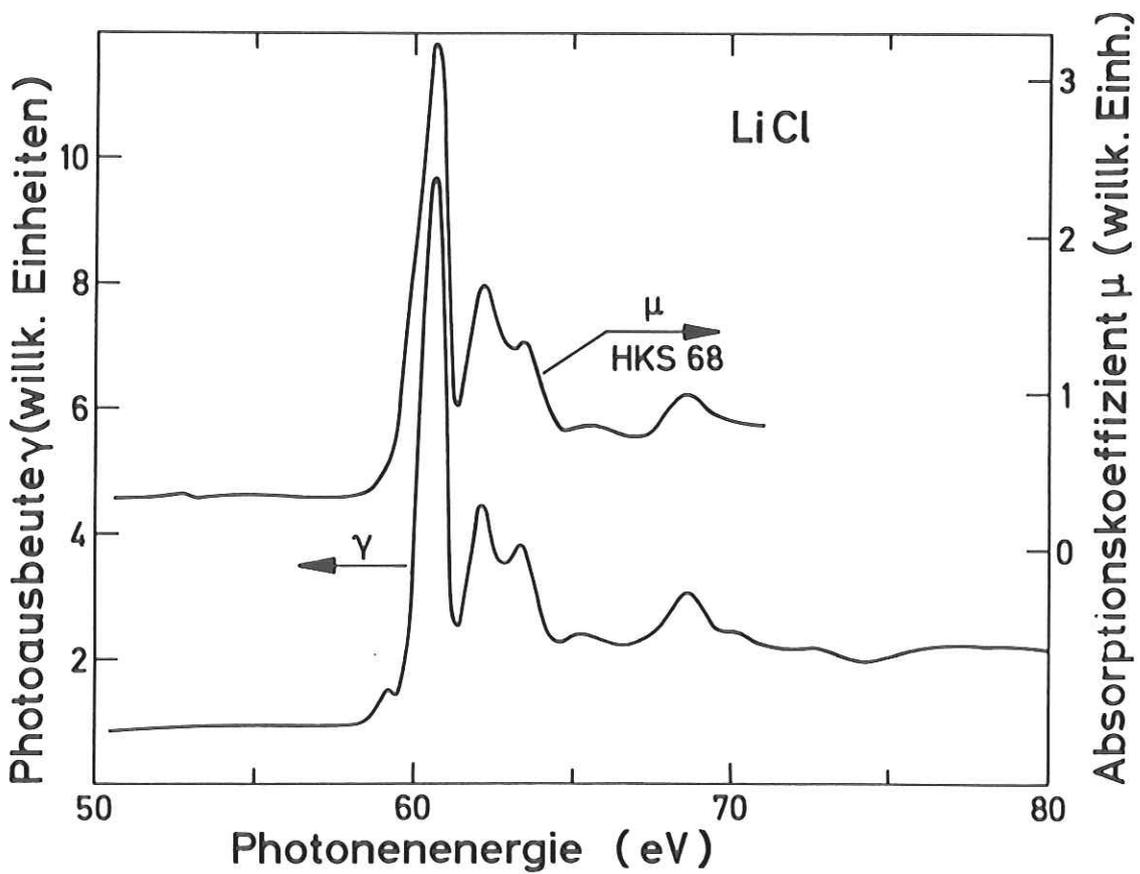


Abb.4.2 Photoausbeute- (Au-Referenz) und Absorptionsspektrum von LiCl im Bereich der  $Li^+ 1s$  Anregungen.

Exzitonzerfallsmechanismen führen. Insgesamt entstehen daher nach der Absorption hochenergetischer Photonen stets auch hochangeregte Elektronen neben den primären Photoelektronen (PE) unterschiedlicher Energie. Nach Kap. 2.6 unterliegen die heißen Elektronen einer Folge weiterer Wechselwirkungen, deren Wirkung darin besteht, die Energie der angeregten Elektronen zu reduzieren und dafür andere Elektronen vornehmlich aus dem besetzten Valenzband diskret oder kollektiv zu promovieren. Streuprozesse werden sich für alle Elektronen solange wiederholen, bis sie entweder

- i) in das Vakuum ausgetreten sind oder
- ii) in ihren Grundzustand zurückgekehrt sind.

Die Anregung hochenergetischer Elektronen zieht mithin eine Kaskade von Folgeprozessen nach sich. Die Wirksamkeit dieses Kaskadenprozesses in Bezug auf eine Elektronenmultiplikation wird deutlich, wenn man das Verhältnis  $V$  von ungestreuten zu gestreuten Elektronen in einer Energieverteilungskurve betrachtet (vergl. Kap. 7.5 und insbesondere Kap. 5.5). Bei  $\hbar\omega = 100$  eV finden wir bei Metallen und Isolatoren, daß  $V$  kleiner als 0,01 ist.

Da wir die Abhängigkeit der Photoausbeute von den optischen Konstanten des Festkörpers wegen des Kaskadenprozesses nicht exakt beschreiben können (Wo54), wollen wir die Ausbeute  $\gamma$  in Anlehnung an Rumsh et al. (RLS60) stark vereinfacht angeben. Dazu gebrauchen wir die in Kap. 2.5 gegebene schematische Einteilung der beobachtbaren Elektronen und schreiben die Gesamtausbeute ( $\gamma_{\text{tot}}$ ) als Summe der Anteile von inelastisch ungestreuten primären Photoelektronen ( $\gamma_p$ ), von ungestreuten Elektronen aus Rekombinationsprozessen ( $\gamma_R$ ) und von gestreuten Elektronen ( $\gamma_s$ ) (GK72 a).

$$\gamma_{\text{tot}} = \gamma_p + \gamma_R + \gamma_s \quad (4.1)$$

Den Anteil  $\gamma_p$  können wir direkt durch Integration der Energieverteilung nach Gl. (2.33) bestimmen

$$\gamma_p = \int_{E_{\text{min}}}^{\hbar\omega - E_{\text{min}}} N(E, \hbar\omega) dE \quad (4.2)$$

Der Augeranteil von  $\gamma_R$  könnte mit Hilfe einer geeigneten Erzeugungsfunktion (BS64, Ea72) in ähnlicher Form wie Gl. (4.2) dargestellt werden.

Wir wollen die Beschreibung aber noch erheblich stärker vereinfachen und machen dazu die folgenden Voraussetzungen:

- 1) Wir ersetzen die im Innern des Festkörpers vorliegende Energieverteilung der primären Photoelektronen PE aus dem Valenzband und den Rumpfbändern durch geeignete mittlere Elektronenenergien  $E_p^n$  für jedes Band n. Entsprechend führen wir mittlere Energien  $E_R^n$  für die aus Rekombinationsprozessen stammenden Elektronen ein. Für alle in Streuprozessen gebildeten Elektronen legen wir eine mittlere Energie  $E_S$  fest.
- 2) Wir vernachlässigen die Richtungsverteilung der angeregten Elektronen.
- 3) Wir beschreiben die Ortsabhängigkeit des Elektronentransports für primäre Photoelektronen, für Elektronen aus Rekombinationsprozessen (RE) und aus Streuprozessen (SE) durch eine exponentielle Form nach Gl. (2.26).
- 4) Wir setzen in die Transportgleichung nach Gl. (2.26) gemittelte Austrittstiefen  $L_P(E_P)$ ,  $L_R(E_R)$  und  $L_S(E_S)$  ein.
- 5) Wir berücksichtigen die Wahrscheinlichkeit zur Elektronenmultiplikation während des Elektronentransports durch einen von der Elektronenenergie der PE und RE abhängigen Multiplikationsfaktor  $M(E_{P/R})$ .
- 6) Wir beschreiben die Wahrscheinlichkeit des Elektronenaustritts durch gemittelte Austrittsfunktionen  $P_{P/R/S}$  (Gl. 2.27 und 2.31), ohne die Richtungsverteilung zu berücksichtigen.

Wir erinnern uns (Kap. 2.2), daß die in einer bestimmten Tiefe  $z$  des Festkörpers gebildete Anzahl von primären Photoelektronen proportional zur dort absorbierten Intensität ist. Dann läßt sich mit den angegebenen Voraussetzungen 1)-6) der Anteil der Photoausbeute  $\gamma_p^V$ , der von primären Photoelektronen aus dem Valenzband (Index V) stammt, schreiben,

$$\gamma_p^V(\hbar\omega) = \int_0^D A(\hbar\omega, z) P_p^V e^{-z/L_p(E_p^V)} dz \quad (4.3)$$

Mit der durch Gl. (2.11) eingeführten Funktion  $A(\hbar\omega, z)$ , die die Anzahl der erzeugten Photoelektronen als Funktion der Photonenenergie  $\hbar\omega$  und der Tiefe  $z$  des Festkörpers angibt, folgt

$$\gamma_p^V(\hbar\omega) = \int_0^D -W_p^V (1-R(\theta)) \mu_e(\hbar\omega) e^{-\mu_e(\hbar\omega)z} P_p^V e^{-z/L_p(E_p^V)} dz \quad (4.4)$$

Mit der praktisch immer erfüllten Annahme, daß die Schichtdicke  $D$  viel größer als die Eindringtiefe des Lichtes und die Austrittstiefe der Elektronen ist, ergibt sich

$$\gamma_p^V(\hbar\omega) = W_p^V (1-R(\theta)) P_p^V \frac{\mu_e(\hbar\omega)L_p(E_p^V)}{\mu_e(\hbar\omega)L_p(E_p^V)+1} \quad (4.5)$$

Da die Anzahl der Elektronen aus Rekombinationsprozessen ( $\gamma_R$ ) und Streuprozessen ( $\gamma_S$ ) proportional zur Anzahl der primär erzeugten Photoelektronen ist, läßt sich die gesamte Photoausbeute ( $\gamma_{tot}$ ) bei  $n$  Elektronenniveaus folgendermaßen darstellen:

$$\gamma_{tot}(\hbar\omega) = (1-R(\theta))\mu_e(\hbar\omega) \left\{ \sum_n \frac{W_p^n P_p^n L_p^n(E_p^n)}{\mu_e(\hbar\omega)L_p^n(E_p^n)+1} + \sum_n \frac{W_R^n P_R^n L_R^n(E_R^n)}{\mu_e(\hbar\omega)L_R^n(E_R^n)+1} \right. \quad (4.6)$$

$$\left. + \frac{P_S L_S(E_S)}{\mu_e(\hbar\omega)L_S(E_S)+1} \sum_n \left\{ W_p^n M_p^n(E_p^n) + W_R^n M_R^n(E_R^n) \right\} \right\}$$

$$\gamma_{tot}(\hbar\omega) = (1-R(\theta)) \mu_e(\hbar\omega) \cdot \{L\} \quad (4.7)$$

In den Anregungswahrscheinlichkeiten  $W_p$  und  $W_R$  sollten primäre kollektive Anregungen ( $W_p$ , Kap. 2.4) und strahlende Rekombinationsprozesse ( $W_R$ ) berücksichtigt sein, da diese die Anzahl der emittierten Elektronen reduzieren können.

Gleichung (4.6) gibt die Ausbeute pro einfallendes Photon an. Die Ausbeute pro absorbiertes Photon  $Y_{Abs}(\hbar\omega)$  erhält man mit der Reflektivitätskorrektur aus

$$Y_{Abs}(\hbar\omega) = \frac{Y_{tot}(\hbar\omega)}{1-R(\theta)} \quad (4.8)$$

Nach Gl. (4.6) und (4.8) ist die Photoausbeute  $Y_{Abs}$  proportional zum Absorptionskoeffizienten  $\mu_e(\hbar\omega)$ . Der Proportionalitätsfaktor, den wir mit  $\{L\}$  abgekürzt haben, enthält aber noch im Nenner des Bruches jedes Summanden ein Produkt aus Absorptionskoeffizient  $\mu_e(\hbar\omega)$  und Austrittstiefe  $L(E)$ . Es ist deshalb notwendig, Gl. (4.6) zu diskutieren. Dabei ist es zweckmäßig, erst Metalle und Halbleiter mit schmaler Energielücke zu betrachten und später auf den Fall von Isolatoren überzugehen.

### Metalle

Wir wollen zunächst die Energieabhängigkeit der Multiplikationsfaktoren  $M_p(E_p)$  und  $M_R(E_R)$  untersuchen. Allgemein erwarten wir, daß beide Faktoren mit zunehmender Elektronenenergie  $E_R$  bzw.  $E_p$  größer werden, da die mittlere Anzahl der durch Streuung gebildeten langsamen Elektronen einer bestimmten Energie zunehmen sollte. Dies wird auch in Untersuchungen der langsamen Sekundärelektronen nach primärer Elektronenanregung gefunden (z.B. HB59). Die Anzahl der Sekundärelektronen nimmt monoton mit der primären Energie  $E_p^0$  zu. Die Form der Energieverteilung der langsamen Sekundärelektronen bleibt aber bereits oberhalb von  $E_p^0 \sim 20$  eV ungeändert (HB59). Nach einer Monte Carlo Rechnung (RGNB69), in der die primäre Elektronenanregung in Aluminium simuliert wurde, hängt die Anzahl der gestreuten langsamen Elektronen etwa linear von der primären Elektronenenergie ab.

Da die Anregungsenergie der primären Photoelektronen durch die Photonenenergie bestimmt wird, hängt  $M_p(E_p)$  implizit von  $\hbar\omega$  ab. Wir erwarten deshalb, daß  $M_p(E_p)$  mit zunehmender Photonenenergie im Mittel auch zunehmen wird. Der Faktor  $M_R(E_R)$  hängt nicht von  $\hbar\omega$  ab, da die Energie der Elektronen aus Rekombinationsprozessen nur durch die Elektronenniveaus des Metalls gegeben ist. Die Gesamtzahl der gestreuten Elektronen wird durch beide Faktoren bestimmt. Daher sollte die Photoausbeute mit zunehmender Photonenenergie im Mittel größer werden als durch den Absorptionskoeffizienten vorgegeben.

Die Ergebnisse der Ausbeutemessungen zeigen auch tatsächlich eine Zunahme von  $M_p(E_p)$  mit  $\hbar\omega$  an. Eine systematische Untersuchung der Energieabhängigkeit von  $M(E_p)$  konnte aber nicht durchgeführt werden, da es zu der Zeit nicht möglich war, die Photoausbeute absolut sehr genau zu messen.

Es wurde bereits in der Einführung darauf hingewiesen, daß bei hinreichend hohen Photonenenergien (abhängig vom elektronischen Aufbau der untersuchten Probe), das Verhältnis von gestreuten zu ungestreuten Elektronen sehr groß ist. Ferner ändert sich die Energieverteilung der langsamen Elektronen kaum noch. Dann ist der Beitrag der ersten beiden Summanden von  $\{L\}$  in Gl. (4.7) vernachlässigbar und mit einem durchschnittlichen Multiplikationsfaktor  $M_s$  anstatt der Summe läßt sich schreiben

$$\gamma_{\text{Abs}}(\hbar\omega) = \mu_e(\hbar\omega) \left\{ \frac{L_s(E_s)}{\mu_e(\hbar\omega)L_s(E_s)+1} \right\} M_s P_s \quad (4.9)$$

+) Für das Röntgengebiet (1-10 Å) liegen entsprechende Untersuchungen vor (SR63, RS63)

$M_s$  ist, wie oben dargelegt, eine mit  $\hbar\omega$  schwach ansteigende Funktion.  $P_s$  ist weitgehend unabhängig von  $\hbar\omega$ . Der spektrale Verlauf der Photoausbeute nach (4.9) ist daher durch ein moduliertes, mit  $\hbar\omega$  schwach ansteigendes Absorptionsspektrum gegeben. Die Modulation, hervorgerufen durch den Nenner in (4.9), ist umso schwächer, je kleiner das Produkt  $\mu_e(\hbar\omega) \cdot L_s(E)$  im Vergleich zu 1 wird. Oberhalb einer Photonenenergie von ca. 60 eV ist die Absorption bei senkrechtem Lichteinfall für die meisten Festkörper kleiner als  $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Mit zunehmender Photonenenergie wird die Absorption im allgemeinen geringer. Die mittlere Austrittstiefe der gestreuten Elektronen  $L_s(E_s)$  kann nach Kap. 2.6 und Abb. 2.2 für Metalle und Halbleiter kleiner als ca.  $30 \text{ \AA}$  angenommen werden, wenn man für  $E_s$  den zwei- bis dreifachen Wert der Austrittsarbeit wählt. Mithin ergibt sich für das Produkt  $\mu_e \cdot L_s(E_s) \lesssim 0,1 \ll 1$ . Die spektrale Photoausbeute von Metallen und Halbleitern ist demnach bei genügend hoher Photonenenergie dem Absorptionskoeffizienten proportional.

Im Bereich niedrigerer Photonenenergie darf der Beitrag der ungestreuten Elektronen zur Gesamtausbeute nicht vernachlässigt werden (vergl. Beispiel Au). Da die Austrittstiefe der ungestreuten Elektronen aber kleiner als die der gestreuten ist, sollte bei hinreichend kleinem Absorptionskoeffizienten auch in dem Bereich eine Übereinstimmung zwischen Absorptions- und Ausbeuteverlauf erkennbar sein.

### Isolatoren

Nach Abb. 4.2, die den Vergleich zwischen Ausbeute- und Absorptionsspektrum für das LiCl zeigt, gilt die gute Übereinstimmung der beiden Spektren offensichtlich auch für Isolatoren mit großem Bandabstand. Dies ist aus folgendem Grunde unerwartet.

Auch in Isolatoren ist der Kaskadenprozeß nach der primären Anregung von Photoelektronen mit hinreichend hoher Photonenenergie sehr wirksam, da bei einer hohen Anregungsenergie der Photoelektronen die Streuweglänge für Elektron Elektron Streuung klein ist (Kap. 2.7). Der überwiegende Anteil der Photoausbeute besteht aus langsamen Elektronen (vergl. Kap. 7.5), deren Energie kleiner als  $\sim 2 E_g$  ist (bezogen auf die Oberkante des Valenzbandes). Die Streuweglänge von angeregten Elektronen mit  $E < 2 E_g$  wird in guten Isolatoren, wie zum Beispiel Einkristallen von Alkalihalogeniden, im wesentlichen durch Elektron Phonon Streuprozesse begrenzt (Kap. 2.5). Die Austrittstiefe solcher Elektronen kann dann sehr leicht einige  $100 \text{ \AA}$  betragen, so daß das Produkt  $\mu_e(\hbar\omega)L_s(E_s)$  aus Gl. (4.9) eine Größenordnung

nahe von Eins annehmen oder sogar größer als Eins werden kann. Das hat eine hohe Photoausbeute zur Folge. Es bewirkt aber auch, daß die zu starken Absorptionsstrukturen korrespondierenden Ausbeutemaxima gemäß Gl. (4.9) stark gestaucht werden. Wird die mittlere Austrittstiefe  $L_s(E_s)$  der gestreuten Elektronen sogar größer als die Eindringtiefe des Lichtes ( $1/\mu_e$ ) so können fast alle gestreuten Elektronen den Festkörper verlassen. Man wird dann eine sehr hohe Ausbeute bei verschwindender Feinstruktur erwarten.

Da wir wegen der statischen Aufladung von isolierenden Proben (vergl. Kap. 3.3.3 und 7.2) aber nur Aufdampfschichten untersuchen können, ergeben sich zwangsläufig starke Abweichungen von einem idealen Isolator. Der unvermeidliche Einbau von Fremdatomen, die Ausbildung von Gitterfehlstellen, das Auftreten von Korngrenzen, um nur einige der Möglichkeiten zu nennen, bewirken eine erhebliche Reduktion der mittleren Austrittstiefe.

Bei der Messung der Sekundärelektronenausbeute  $\delta$  nach primärer Elektronenanregung hat man ähnliche Beobachtungen schon gemacht. So findet man beispielsweise für die Ausbeute eines frisch gespaltenen Einkristalls von NaCl einen Wert  $\delta = 13-16$ . Die Ausbeute eines mit Wasser polierten Einkristalls beträgt dagegen nur noch  $\delta = 8$  (HB59). Dieser Effekt wurde allein durch die Veränderung der Oberfläche hervorgerufen. Der Übergang von einem Kristall zu einer Aufdampfschicht sollte einen ebenso deutlichen Effekt bewirken.

Wir erwarten allerdings nicht, daß die Austrittstiefe in Aufdampfschichten von Isolatoren mit der Größenordnung in Metallen vergleichbar wird. Die erheblich größere Photoausbeute von Isolatoren (vergl. Tab. 4.1) macht das bereits deutlich. Nach den Ergebnissen von McDonald et al. (MLD73) an im Hochvakuum aufgedampften Alkalihalogenidschichten (Kap. 2.7) erwarten wir typische Austrittstiefen zwischen  $100 \text{ \AA}$  und  $200 \text{ \AA}$ . Das ist auch die Größenordnung, die wir aus der Schichtdickenabhängigkeit von LiF ermittelt haben.

Da die Absorptionskoeffizienten von Isolatoren sicherlich nicht größer als die von Metallen und Halbleitern sind, (Tab. 4.1) sollten wir auch bei Aufdampfschichten von Isolatoren noch eine recht gute Übereinstimmung zwischen Ausbeute- und Absorptionsspektrum beobachten.



### 4.3 Beispiele zur Ausbeutespektroskopie

In den folgenden Abschnitten wollen wir die Begründung für die Ähnlichkeit von Ausbeute- und Absorptionsspektren anhand experimenteller Ergebnisse vertiefen und damit gleichzeitig die Ausbeutespektroskopie einführen. Bei der Beschreibung der Resultate werden wir uns kurz fassen. Eine Interpretation der zum Vergleich herangezogenen Absorptionsspektren ist im allgemeinen in der Literatur gegeben. Das Aluminiumspektrum wollen wir zu Anfang exemplarisch ausführlicher diskutieren.

#### 4.3.1 Einfache Metalle: Aluminium, Lithium, Natrium

Wir haben die einfachen Metalle Al, Li, Na als erstes ausgewählt, weil hier die bei der Photoemission emittierten Elektronen durch die primäre optische Anregung aus nur zwei Bändern, dem Valenzband und dem am schwächsten gebundenen Rumpfniveau beobachtet werden kann.

#### Aluminium

Beim Aluminium werden bis zu  $\hbar\omega = 72,6$  eV zunächst nur die Elektronen aus dem 11,7 eV breiten Valenzband angeregt (GB70, HKSKS70). Da wir unsere Messungen mit senkrecht zur Einfallsebene polarisiertem Licht gemacht haben, werden keine Plasmonen durch absorbierte Photonen angeregt (FGS69). Das Ausbeutespektrum (vergl. Abb. 4.1) ergibt sich in diesem Bereich nach Gl. (4.7) zu

$$\gamma_{\text{tot}} = (1-R(\theta)) \left( P_p^V \frac{\mu_e^L p^V}{\mu_e^L + 1} + M_p^V P_s \frac{\mu_e^L s}{\mu_e^L + 1} \right) \quad (4.10)$$

Oberhalb  $E_B = 72,6$  eV setzen Übergänge aus 2p-Niveaus, die eine Spin Bahn Aufspaltung von 0,43 eV haben (CM68), ein. Im Energiebereich  $E_B < \hbar\omega < E_B + \phi_{\text{Al}}$  können primäre Photoelektronen aus dem 2p Niveau wegen der Austrittsfunktion  $P_p^V$  nicht zur Ausbeute beitragen. Die beobachtete Kante wird also offensichtlich durch Elektronen aus der Augerrekombination ( $L_{2/3}^{VV}$ ) und den anschließenden Streuprozessen gebildet. Das Kantenverhältnis im Ausbeutespektrum (Ausbeute oberhalb der Kante dividiert durch die Ausbeute vor der Kante) wird durch den konkurrierenden Prozeß der Fluoreszenz bestimmt. Da die Fluoreszenzausbeute aber klein ist (BCFFMSPR72), sollte das Kantenverhältnis vergleichbar mit dem des Absorptionsspektrums sein. Die Anregungsenergie  $E^V$  von Elektronen aus dem Valenzband bei  $\hbar\omega \approx 72$  eV ist mit  $60 \text{ eV} < E^V < 72 \text{ eV}$  nämlich vergleichbar mit der Augerelektronenenergie  $48 < E^A < 72 \text{ eV}$ . Austrittsfunktionen und Multiplikationsfaktoren sind somit annähernd gleich. Für diesen Bereich gilt dann:

$$\gamma_{\text{tot}} = (1-R(0)) \left\{ W_{\text{P}}^{\text{v}} \frac{\mu_e L_{\text{P}}^{\text{v}}}{\mu_e L_{\text{P}}^{\text{v}} + 1} + W_{\text{R}}^{\text{P}} \frac{\mu_e L_{\text{R}}}{\mu_e L_{\text{R}} + 1} + (W_{\text{P}}^{\text{v}} + W_{\text{R}}) M_{\text{P}} \frac{\mu_e L_{\text{S}}}{\mu_e L_{\text{S}} + 1} \right\} \quad (4.11)$$

Alle in diesem Photonenenergiebereich auftretenden Feinstrukturen des Absorptionskoeffizienten sollten sich nach Gl. (4.11) auch in den Ausbeutespektren zeigen wegen der Gültigkeit von  $(\mu_e L_{\text{S}}) \ll 1$  und  $L_{\text{S}} > L_{\text{P}}^{\text{v}}$ .

Die experimentelle Bestätigung für diese Aussage finden wir bereits in den vorliegenden Ausbeutespektren von Al (Abb. 4.1 und 4.3). Die aufgesetzte Spitze unmittelbar an der Absorptionskante<sup>†)</sup>, der sog. Spike (z.B. Ma73b), weist schon eine Feinstruktur des Absorptionsspektrums aus, die auch in der Ausbeute gesehen wird. Ein weiteres Beispiel werden wir bei der Legierung AuAl<sub>2</sub> finden.

Oberhalb  $\hbar\omega = E_{\text{B}} + \phi_{\text{Al}}$  wird energetisch auch die Emission direkt angeregter Rumpfelektronen möglich. Dieser Anteil liegt nach Energieverteilungsmessungen (s. Kap. 5.5) jedoch in der Größenordnung von einem Prozent, so daß sich mit Sicherheit keine um die Austrittsarbeit verschobene "zweite Kante" abzeichnen wird. Wir wollen prüfen, ob im Spektrum überhaupt eine Struktur bei der Photonenenergie zu finden ist.

In der Abb. 4.3 sehen wir Ausbeutemessungen (und zum Vergleich Transmissionsmessungen) im Bereich um die L<sub>2/3</sub> Kante in vergrößerter Darstellung. Etwa 4,2 eV oberhalb der L<sub>3</sub>-Kante erkennen wir einen schwachen Knick im Verlauf der Ausbeute. Die Austrittsarbeit von Al beträgt 4,1 eV (ES71). Die Übereinstimmung der Zahlen spricht dafür, daß der Anstieg durch primäre Photoelektronen verursacht wird. Im Gegensatz dazu steht allerdings, daß wir 6,5 eV oberhalb der L<sub>3</sub>-Kante einen ähnlichen Knick beobachten.

Es wird unsere Aufgabe sein, bei den folgenden Spektren darauf zu achten, ob im Abstand  $\phi$  hinter der Absorptionskante eine ähnliche Struktur auftritt. Wir können aber schon jetzt feststellen, daß diese Struktur um so schwächer sein wird, je höher die Wahrscheinlichkeit für inelastische Streuung ist, je geringer der Absorptionssprung ausfällt und je niedriger die Elektronenaffinität ist.

<sup>†)</sup> Die bisherige Erklärung dieser besonderen Feinstruktur durch einen Vielteilcheneffekt (Ma67) wird gerade in jüngster Zeit sehr umstritten (Do73, DCR73). Diese Besonderheit an der Absorptionskante wird auch in anderen leichten Metallen beobachtet. Wie wir noch sehen werden, ist der Spike beim Natrium stärker ausgeprägt als beim Al. Beim Lithium hingegen äußert sich diese Anomalie in entgegengesetzter Weise; nämlich in einer Abrundung der stufenähnlichen Kante, die im freien Elektronengasmodell durch das Abschneiden der Zustandsdichteverteilung durch die Fermifunktion zu erwarten wäre.

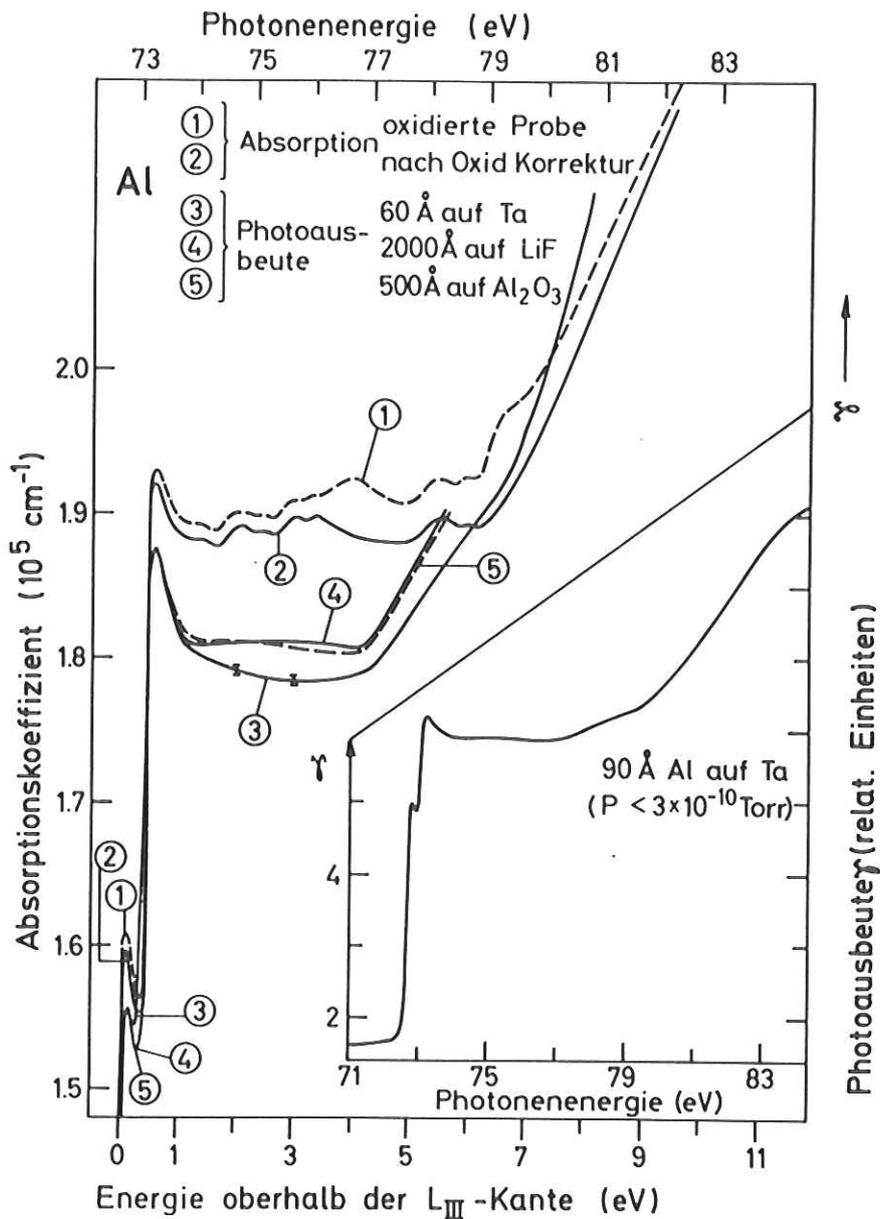


Abb. 4.3

Im Einsatz der Abbildung ist das Ausbeutespektrum einer 90 Å dicken Aluminiumschicht, die bei einem Druck kleiner als  $3 \cdot 10^{-10}$  Torr auf Tantalblech aufgedampft wurde, im Bereich der  $L_{2/3}$ -Kante dargestellt. Die Kurven 3 bis 5 geben die Ergebnisse weiterer Ausbeutemessungen an anderen Proben mit stark gedehntem Ordinatenmaßstab wieder. Zum Vergleich sind zwei Absorptionsspektren (1 und 2) nach Balzarotti et al. (BBB74) eingezeichnet, die mit nicht in situ präparierten Proben gemessen wurden.

Nach einem steilen Anstieg zeigen die Spektren der Abb. 4.1 bei etwa 97 eV ein ausgeprägtes Maximum. Zur Interpretation der breiten Strukturen zwischen 80 und 140 eV sind Zustandsdichteeffekte des Leitungsbandes (Co70), kollektive Plasmananregungen (97 eV Maximum, Lu68) und Kronigstrukturen (RSG73) vorgeschlagen worden. Wir wollen darauf aber nicht im einzelnen eingehen.

Dem zweiten breiten Maximum ist bei ca. 118 eV eine Spitze aufgesetzt. Diese wird durch den Einsatz von Übergängen aus dem 2s Rumpfniveau verursacht. Die Ausbeute wird durch Augerelektronen der Art  $L_1L_{2/3}V$  und  $L_1VV$  ausgelöst, wobei für die Coster-Kronig Übergänge  $L_1L_{2/3}V$  eine besonders hohe Wahrscheinlichkeit besteht (Bu52).

Der Vergleich des Verlaufs der Spektren in Abb. 4.1 über einen größeren Energiebereich zeigt auch das Anwachsen des Anteils der gestreuten Elektronen mit zunehmender Photonenenergie. Da das verwendete Referenzspektrum oberhalb von 100 eV nicht direkt proportional zur einfallenden Intensität ist (s. Kap. 3.2.5), haben wir keine quantitative Bestimmung des Multiplikationsfaktors durchgeführt.

Den spektralen Verlauf der Ausbeutemessungen im Bereich oberhalb der Absorptionskante haben wir ausführlich diskutiert. Aus der Abb. 4.3 geht nun aber hervor, daß die zum Vergleich eingezeichneten Absorptionsspektren (BBB74) durchaus nicht mit den Ausbeutespektren übereinstimmen. Das zweite Absorptionsspektrum, das aus dem ersten durch Korrektur einer oberflächlichen Oxidbedeckung hervorgegangen ist, zeigt eine Reihe von Feinstrukturen, die nach Balzarotti und Mitarbeitern (BBB74) auf Variationen in der Zustandsdichte des Leitungsbandes zurückzuführen sind.

Wir haben soeben erläutert, daß wir solche Strukturen auch in der Photoausbeute beobachten sollten und auch beobachtet haben (Beispiel  $AuAl_2$ ). Meßfehler abschließend ergeben sich daraus nach unserer Meinung zwei mögliche Erklärungen:

- a) Die Ausbeutespektren von Al sind wegen der geringen Austrittstiefe der Elektronen nicht repräsentativ für das massive Material.
- b) Mit den beiden Meßmethoden wurden unterschiedliche Proben untersucht.

Die Erklärung a) beinhaltet eines der grundsätzlichen Probleme bei Elektronenausbeute und Energieverteilungsmessungen. Wir wollen uns aber auf diesen speziellen Fall beschränken. Die Strukturen der Ausbeutespektren werden in dem zur Rede stehenden Energiebereich vorwiegend durch gestreute Augerelektronen verursacht. Für solche Elektronen können wir eine Austrittstiefe von 20 Å oder mehr

annehmen (Kap. 2.7)<sup>+)</sup> . Nach Rechnungen von Lang (La69) können wir davon ausgehen, daß die Ladungsdichte des Volumens bereits nach einer Oberflächenebene entsprechend ca.  $2 \text{ \AA}$  erreicht ist. Deshalb sollte a) hier nicht zutreffend sein.

Im Hinblick auf b) weisen wir darauf hin, daß die vier Ausbeutespektren (Abb. 4.3) an verschiedenen Proben gemessen wurden, die alle in situ aufgedampft waren. Der Druck während der Präparation war kleiner als  $5 \cdot 10^{-10}$  Torr. Die Proben für die Transmissionsmessungen wurden im Hochvakuum ( $10^{-6}$  Torr) aufgedampft, aber nicht in situ. Nach unseren Untersuchungen (GK73) wird aber gerade beim Aluminium beim Aufdampfvorgang im Hochvakuum noch ein erheblicher Anteil von Oxid in das Innere der Schicht eingebaut. Deshalb vermuten wir, daß der Ursprung der schwachen Strukturen in den Absorptionsspektren auf unvollständige Oxidkorrektur zurückzuführen ist und nicht auf elektronische Übergänge in Leitungsbänder mit hoher Zustandsdichte (BBB74). Durch eine Subtraktion des Oxidanteils des massiven  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wie es von Balzarotti et al. (BBB74) durchgeführt wurde, wird vermutlich auch nicht alle Struktur, die von in das Al-Gitter statistisch eingebauten O-Atomen hervorgerufen wird, eliminiert.

#### Lithium und Natrium

Lithium- und Natriumproben wurden in situ durch sukzessives Aufdampfen aus Nickelschiffchen auf V2A-Unterlagen hergestellt. Die maximalen Schichtdicken betragen einige  $1000 \text{ \AA}$ . Während des Dampfens stieg der Druck von einigen  $10^{-10}$  Torr bis in den  $10^{-7}$  Torr Bereich.

Die Abb. 4.4 zeigt das Ausbeutespektrum, das auf den Goldstandard bezogen ist, der zuletzt aufgedampften Lithium-Probe im Bereich 50 eV bis 80 eV im Vergleich zum Absorptionsspektrum (HKS70). Die allgemeine Übereinstimmung im Verlauf und in den Strukturen ist gut. Die Breite der K-Kante bei 55,0 eV beträgt im Ausbeutespektrum  $\Delta E_k (10 \% \text{ bis } 90 \%) = 0,75 \text{ eV}$  bei einer instrumentellen Auflösung von  $\sim 0,15 \text{ eV}$ . Das ist auch unter Berücksichtigung des stark abfallenden Untergrunds wesentlich breiter als im Absorptionsspektrum ( $\Delta E_k = 0,45 \text{ eV}$ ). Neben einer Verbreiterung der Kante durch Temperatureffekte (DRC73, KPL74) - die Absorptionsmessungen wurden bei  $70^\circ \text{ K}$  (HKS70), die vorliegenden Ausbeutemessungen bei Zimmertemperatur durchgeführt - halten wir auch eine Verbreiterung durch Verun-

---

+) In Kap. 5.3 werden wir die Energieverteilung der ungestreuten Augerelektronen untersuchen. Dort wird sich zeigen, daß wegen der extrem kleinen Austrittstiefe der Augerelektronen von 3 bis  $4 \text{ \AA}$  die Oberfläche von Bedeutung ist.

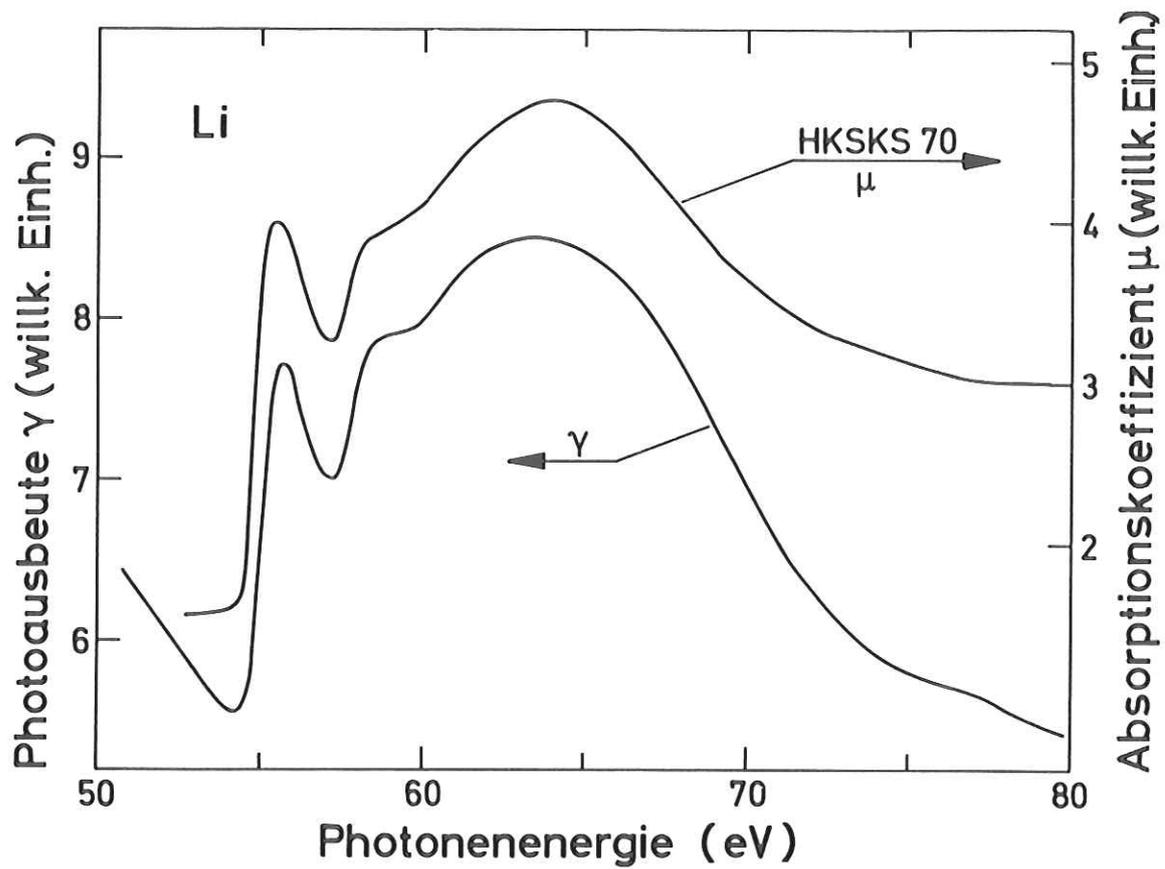


Abb.4.4 Photoausbeute- (Au-Referenz) und Absorptionsspektrum von Lithium.

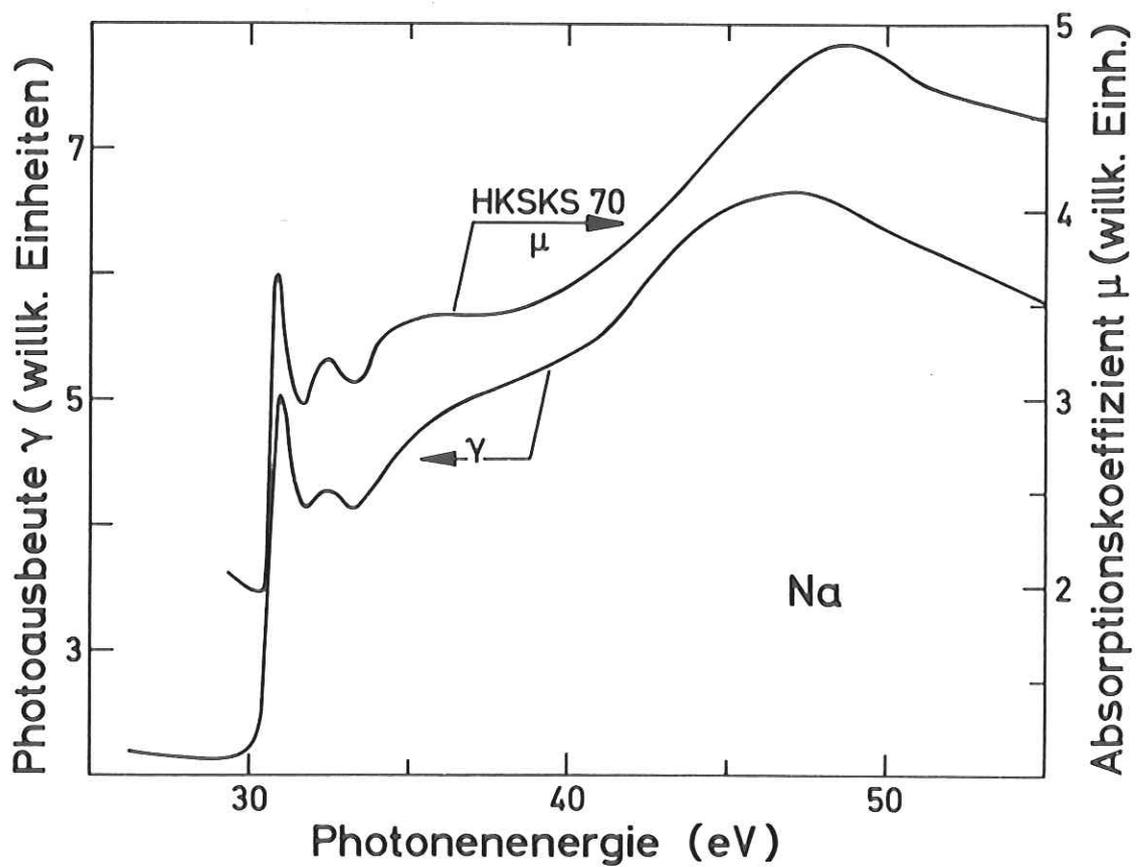


Abb.4.5 Photoausbeute- (Au-Referenz) und Absorptionsspektrum von Natrium.

reinigungen für möglich. Der im Vergleich zum  $\mu$ -Spektrum höhere Untergrund, der von der Kante aus zu niedrigerer Photonenenergie stark ansteigt, weist auf einen Oxidanteil hin. Bei der Photonenenergie  $\hbar\omega = E_B + \phi_{Li}$  ( $\phi_{Li} = 2,4$  eV) beobachten wir in beiden Spektren den Einsatz einer starken Struktur. Wir finden hier daher keinen Hinweis für den Einsatz direkt emittierter Elektronen aus dem K-Niveau.

Ausbeute- und Absorptionsspektrum (HKSKS70) von Natrium sind zwischen 25 eV und 55 eV in der Abb. 4.5 dargestellt. Die Strukturen in diesem Energiebereich werden durch Übergänge aus den  $L_{2/3}$ -Niveaus geprägt. Die allgemeine Übereinstimmung der Spektren ist wieder recht gut. Unterschiedlich ist - wie schon beim Lithium - die Breite der  $L_{2/3}$ -Kante. Aber auch die Maxima bei 35 eV und 50 eV weichen im Detail voneinander ab.

Durch wiederholtes Aufdampfen und Messen haben wir eine Reihe von Schichten untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die Strukturen hinter der Kante bei solchen Proben am stärksten waren, bei denen der Druckanstieg während des Aufdampfens auch am größten war. Es besteht daher der Verdacht, daß beim Na und wahrscheinlich auch bei allen drei leichten Metallen die in den Absorptionsmessungen und teilweise in Ausbeutemessungen beobachteten Strukturen unmittelbar hinter der Absorptionskante mindestens zum Teil auf den Einfluß von Oxid zurückzuführen sind.

Aus dem gleichen Grunde wie beim Lithiumspektrum erlaubt die Messung am Natrium keinen Rückschluß auf das Auftreten einer um die Austrittsarbeit verschobenen Struktur. Wegen der niedrigeren Austrittsarbeiten und der kleinen Streuweglängen von angeregten Elektronen in Li und Na (vergl. Kap. 2.6 und Tab. 2.1) erwarten wir trotz niedriger Photonenenergie ohnehin nur einen sehr schwachen Effekt.

#### 4.3.2 Edelmetalle: Gold und Silber

In dem untersuchten Energiebereich von 28 bis 170 eV werden in den Edelmetallen Gold und Silber Elektronen aus den Valenzbändern, den überlappenden d-Bändern und einer Anzahl von Bändern der Rumpfstände (Au:  $O_3, O_2, O_1, N_7, N_6$ ; Ag:  $N_3, N_2, N_1$ ) angeregt. Die Anregung der d-Elektronen in diesen Metallen führt zu ungewöhnlich starken Absorptionsstrukturen um 30 eV. Im Maximum erreichen die Absorptionskoeffizienten von Au und Ag Werte von  $2,4 \cdot 10^6$   $\text{cm}^{-1}$  und  $2,1 \cdot 10^6$   $\text{cm}^{-1}$  resp. (HGK74). Beim Aluminium ist die Absorption im Vergleich dazu um einen Faktor 50 geringer ( $(30 \text{ eV}) \sim 4 \cdot 10^4$   $\text{cm}^{-1}$ ). Mit zunehmender Photonenenergie wird die Absorption schwächer und beträgt um 100 eV nur etwa ein Zehntel des Maximal-

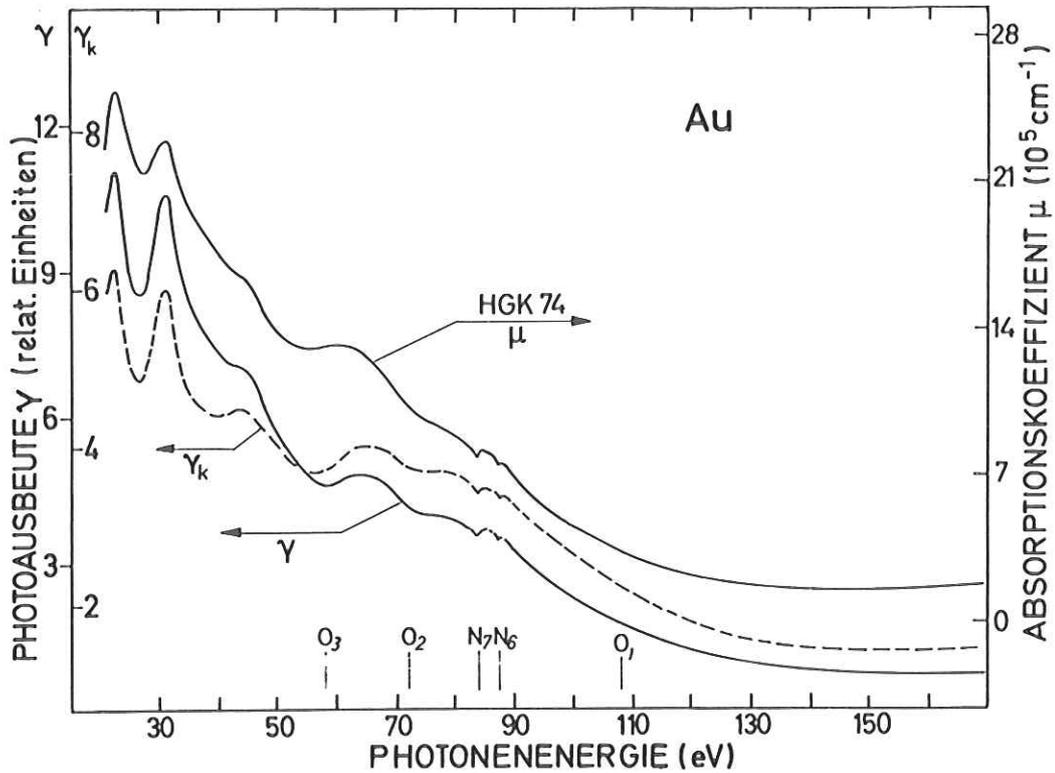


Abb. 4.6 Photoausbeute- und Absorptionsspektrum von Gold.  $\gamma$  auf Au-Referenz bezogenes und  $\gamma_K$  auf den wahren Intensitätsverlauf des einfallenden Lichtes korrigiertes Ausbeutespektrum. Die vertikalen Markierungen geben die energetische Lage des Einsatzes von Übergängen aus Rumpfniveaus an (ESCA67).

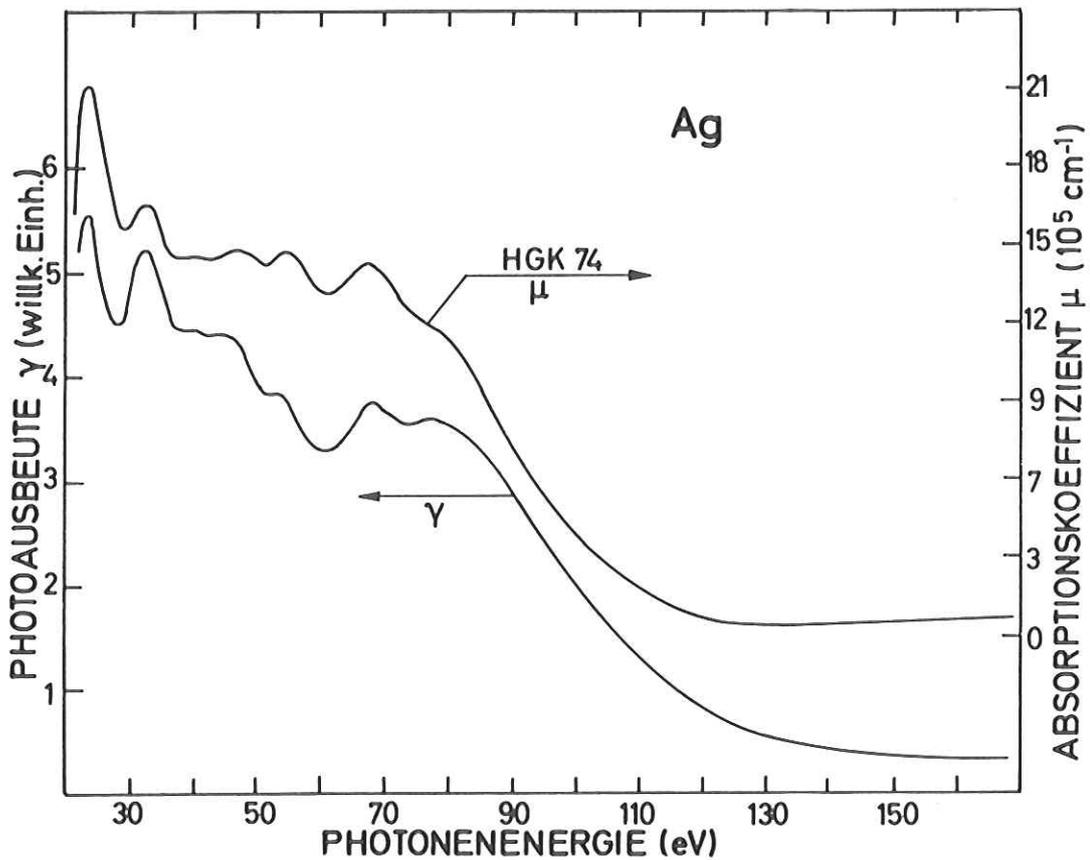


Abb. 4.7 Photoausbeute- (Au-Referenz) und Absorptionsspektrum von Silber.

wertes. Die Eindringtiefe des Lichtes verändert sich in diesem Bereich von etwa  $50 \text{ \AA}$  auf  $500 \text{ \AA}$ .

Hier ist nun interessant, wie weit Strukturen des Absorptionskoeffizienten auch in den Ausbeutespektren wiedergegeben werden.

Für die Ausbeutemessungen wurden Proben von Gold und Silber in mehreren Schichtdicken ( $30 \text{ \AA} - 700 \text{ \AA}$ ) durch Aufdampfen auf verschiedene Unterlagen hergestellt (V2A, Ta, Au, Ag, Al, Glas). Während des Aufdampfens stieg der Druck in der Probenkammer nicht über  $2 \times 10^{-8}$  Torr. Der Einfallswinkel des Lichtes betrug  $10^\circ$  bei den hier gezeigten Meßergebnissen von Gold und  $45^\circ$  bei denen von Silber.

Der Vergleich des Ausbeute- und des Absorptionsspektrums von Gold (HGK74) ist in der Abb. 4.6 durchgeführt, der entsprechende Vergleich für das Silber in der Abb. 4.7.

In beiden Fällen, beim Gold und beim Silber, stellen wir fest, daß die auf den Goldstandard bezogenen Ausbeutespektren im Gesamtverlauf in guter Übereinstimmung mit den Absorptionsspektren sind. Geringfügige Abweichungen beobachten wir in der Form einzelner Strukturen. Die vorliegende gute Übereinstimmung ist aber in gewisser Weise durch das Meßverfahren bedingt. Wegen des großen Energiebereichs dürfen wir hier nämlich nicht die Eigenschaften des Gold-Referenzspektrums vernachlässigen (Abb. 3.6). Die gestrichelte Kurve in Abb. 4.6 gibt den korrigierten Verlauf der Ausbeute für die Goldprobe an. Wir bemerken, daß der Gesamtverlauf nicht mehr so gut mit dem Absorptionskoeffizienten übereinstimmt. Mit abnehmender Photonenenergie wird das Spektrum mehr und mehr gestaucht. Der Einfluß des Transportfaktors  $(\mu_e L_s)/(\mu_e L_s + 1)$  der Gleichung (4.7) macht sich hier bemerkbar, da die Eindringtiefe des Lichtes ( $1/\mu_e$ ) in diesem Bereich nicht mehr erheblich größer als die Austrittstiefe  $L$  der Elektronen ist. Aus Abb. 2.2 entnehmen wir, daß Elektronen mit kinetischer Energie um  $5 \text{ eV}$  ( $\approx \phi_{\text{Au}}, \phi_{\text{Ag}}$ ) in Gold und Silber eine Streuweglänge von ca.  $15 \text{ \AA}$  bis  $20 \text{ \AA}$  haben. Das führt mit den oben angegebenen Eindringtiefen zu Werten von  $\mu L + 1 = 1,3-1,4$ .

Bei Photonenenergien um  $20 \text{ eV}$  bis  $30 \text{ eV}$  bleibt der Kaskadenprozeß auf wenige Generationsfolgen beschränkt. Nach Monte Carlo Rechnungen für das sehr ähnliche Kupfer (NL73) findet man für eine Photonenenergie von  $21 \text{ eV}$  etwa  $75 \%$  gestreute Elektronen. Von diesen sind  $61 \%$  einfach gestreute,  $32 \%$  zweifach gestreute und lediglich  $6 \%$  dreifach gestreute Elektronen. Das damit verbundene relativ große Verhältnis von ungestreuten zu gestreuten Elektronen wirkt sich in diesem Energiebereich aber nicht aus, da der Einsatz elektronischer Übergänge aus den zahl-

reichen Rumpfniveaus nicht mit starken Absorptionskanten verbunden ist. Deshalb werden wir auch hier keine "zusätzlichen" Strukturen (bei  $\hbar\omega = E_B + \phi$ ) finden.

Wir stellen noch einmal fest, daß über den vollen Energiebereich von 150 eV eine ausgezeichnete Korrespondenz zwischen den Strukturen in den Absorptions- und Ausbeutespektren besteht.

#### 4.3.3 Halbleiter: Silizium

In dem hier untersuchten Spektralbereich tragen in dem Elementhalbleiter Silizium nur Übergänge aus dem Valenzband und den Rumpfbändern der  $L_{2/3}$  und  $L_1$ -Zustände zur Absorption bei (GB70). Die Energielücke von Silizium ist mit 1,08 eV noch so klein, daß für den Kaskadenprozeß keine wesentlichen Einschränkungen gegeben sind. Die Streuweglängen für 5 eV Elektronen sind kleiner als  $30 \text{ \AA}$  (Kap.2.7). Wir erwarten daher, daß Ausbeute und Absorption den gleichen spektralen Verlauf zeigen. Die Interpretation des Ausbeutespektrums im Bereich der  $L_{2/3}$  Anregung schließt sich eng an die Erklärung für das Aluminium an, da der elektronische Aufbau mit nur zwei zur Absorption beitragenden Bändern sehr ähnlich ist.

Das Ausbeutespektrum (Abb. 4.8) wurde an einem Einkristall, der in Luft gespalten war, gemessen. Im wesentlichen die gleichen Ergebnisse erhielten wir an polierten Einkristallen, nachdem die verunreinigte Oberflächenschicht in situ bei einem Druck von einigen  $10^{-10}$  Torr durch mechanisches Kratzen (mit Borkarbid) abgetragen war. Das Absorptionsspektrum (BR72), das mit einer polykristallinen dünnen Schicht gemessen wurde, zeigt die sehr steilen Absorptionseinsätze, die man durch exzitonische Effekte zu erklären versucht hat (siehe Kap. 2.3). Die weniger steilen Kanten in den Ausbeutemessungen werden durch das schlechtere Auflösungsvermögen (0,2 eV bei 100 eV) hervorgerufen. Neben diesem instrumentell bedingten Unterschied erkennen wir, daß das Ausbeutespektrum mit zunehmender Photonenenergie schneller ansteigt. Diese Abweichung ist aber bereits auf den Einfluß von Oxid, das um 108 eV ein starkes Absorptionsmaximum hat, zurückzuführen. Bei den kleinen Strukturen handelt es sich nach Brown und Rustgi (BR72) um Zustandsdichtemaxima, die sich im Abstand der Spin Bahn Aufspaltung wiederholen.

#### 4.3.4 Isolatoren: Caesiumjodid, Lithiumchlorid, Aluminiumoxid

Wir haben in Kap. 4.2 begründet, daß auch die Ausbeutespektren von Aufdampfschichten von Isolatoren eine große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Absorptionsspektren zeigen sollten. Dazu sollen jetzt in einer Auswahl die experimentell

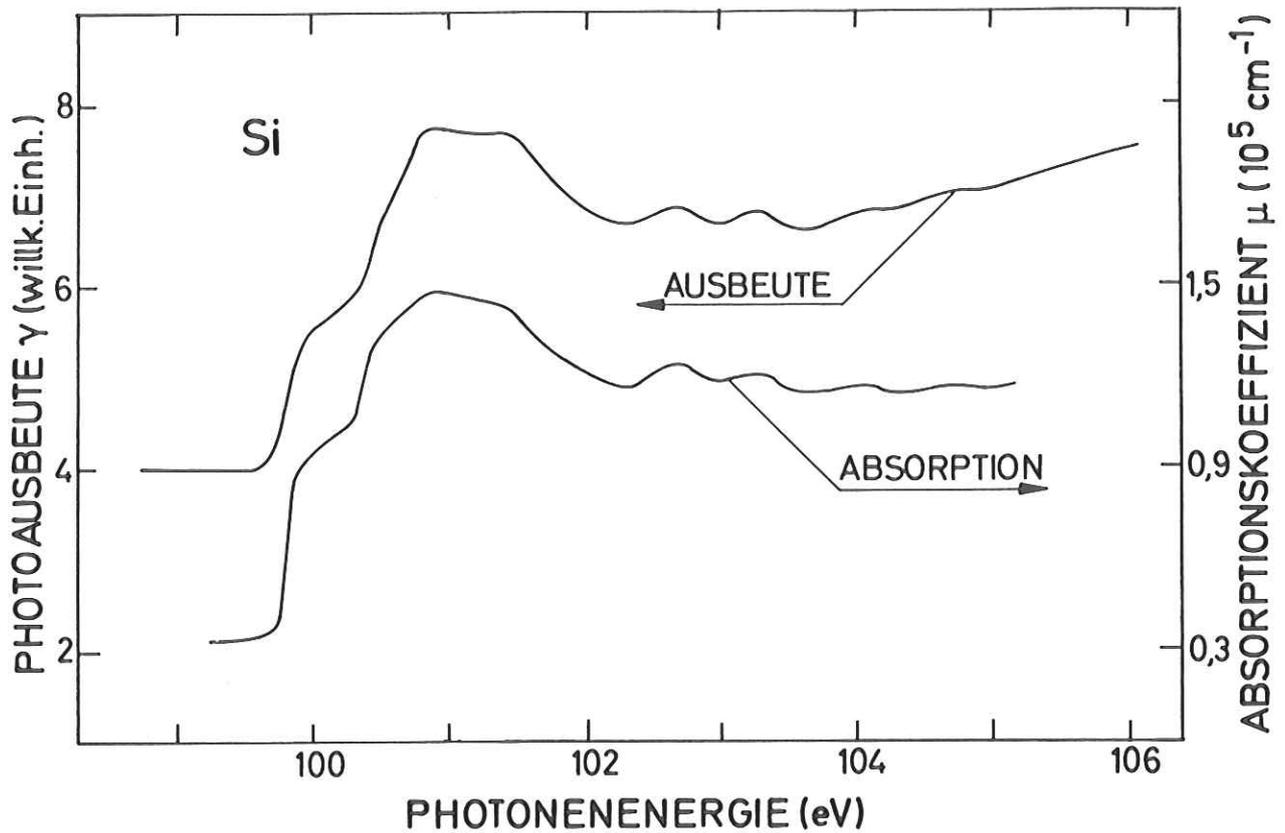


Abb. 4.8 Photoausbeutespektrum einer Spaltfläche eines Siliziumeinkristalls im Bereich der  $L_{2/3}$  Anregung im Vergleich zum Absorptionsspektrum einer polykristallinen Probe (BR72)

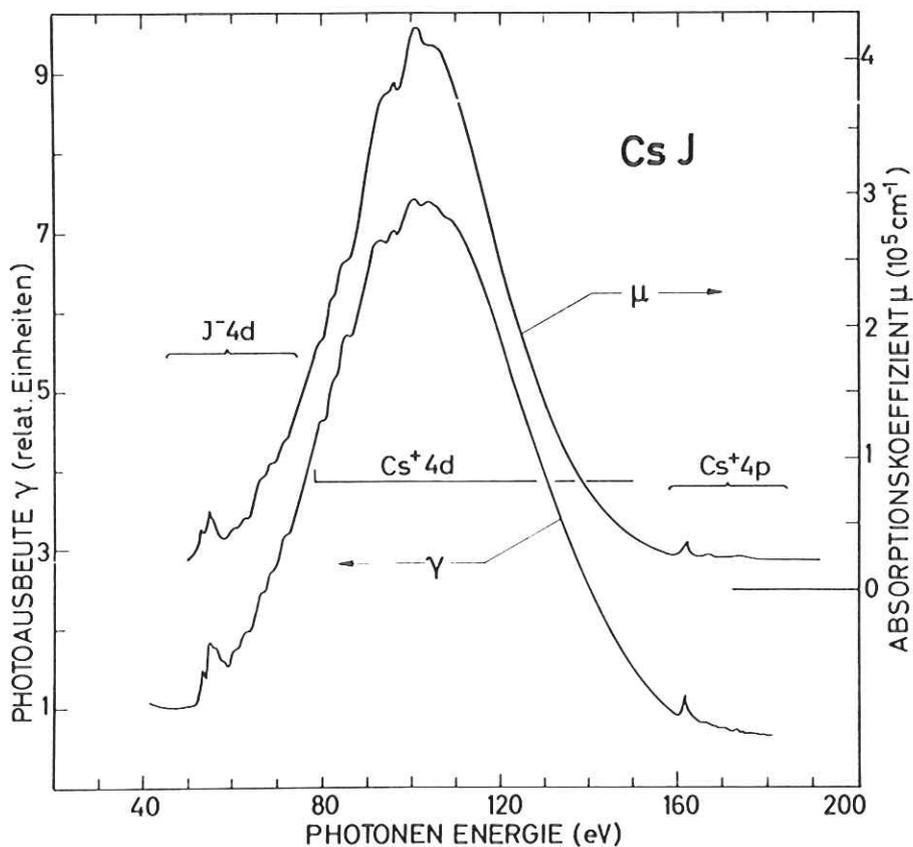


Abb. 4.9 Photoausbeute- und Absorptionsspektrum (CHLS70) von Caesiumjodid.

ermittelten Spektren von CsJ, LiCl und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorgestellt werden. Zusätzlich zu diesen haben wir die Ausbeutespektren von anderen Alkalihalogeniden (LiF (LSBS64), NaCl (HKPSSK69), KCl (LSBS64)) und oxidierten Metallen (Be/BeO (LSBS64), Ni/NiO, Pr/Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Ce/CeO<sub>3</sub>) aufgenommen.

In einigen Fällen, die oben durch die Referenzangabe kenntlich gemacht sind, handelt es sich nicht um erste Untersuchungen, sondern um Nachmessungen, die aber unter verbesserten experimentellen Bedingungen und Erweiterung des Energiebereichs durchgeführt sind. Bei allen Spektren fanden wir im untersuchten Photonenenergiebereich von etwa 30 eV bis 200 eV die vermutete gute Übereinstimmung zwischen Ausbeute- und Absorptionsspektrum.

### CsJ

Das CsJ hat von den Alkalihalogeniden mit 10,5 meV (LG69) die kleinste LO Phononenenergie. (Das LiF mit dem niedrigsten Molekulargewicht hat die höchste Phononenenergie von 82,2 meV). Die Phononstreuweglänge  $l_{\text{pho}}(E)$  ist daher im CsJ besonders groß. Da die Austrittstiefe  $L(E)$  von angeregten Elektronen mit Energien kleiner als  $2E_g$  im wesentlichen durch Phononstreuung bestimmt sein sollte, erwarten wir deshalb beim CsJ eine der größtmöglichen Austrittstiefen. Nach Rechnungen von Llacer und Garwin (LG69) hat ein 5 eV Elektron eine Austrittstiefe  $L(E)$  von etwa 600 Å. Das CsJ stellt deshalb einen ausgezeichneten Testfall zur Ausbeutespektroskopie an Isolatoren dar.

Die Photoausbeute von CsJ wurde an einer im UHV bei  $10^{-9}$  Torr aufgedampften Probe gemessen, wobei der Einfallswinkel des Lichtes  $45^\circ$  betrug. Die Dicke der CsJ Schicht auf der Silberunterlage betrug 1700 Å. Die Reinheit des Ausgangsmaterials wurde vom Hersteller (Fa. Merck) mit 99,99 % angegeben.

Das Ausbeutespektrum der Abb. 4.9 ist nicht auf den Goldstandard bezogen. Wegen des großen Energiebereichs wurde es korrigiert (Kap. 3.2.5) und entspricht so dem wahren Verlauf der Ausbeute. Das korrigierte Spektrum stimmt gut mit dem Absorptionsverlauf (CHLS70) überein. Wir stellen also fest, daß auch das Ausbeutespektrum einer unter UHV-Bedingungen aufgedampften Alkalihalogenidschicht nicht drastisch gegenüber dem Absorptionsspektrum verändert ist. Der Einfluß einer relativ großen Austrittstiefe der Elektronen<sup>+) macht sich aber bemerkbar, denn das dominante Maximum um 100 eV ist im Vergleich zum Absorptionsspektrum nach Cardona</sup>

---

+) Wir erinnern uns (Kap. 2.7), daß McDonald et al. (MLD73) bei Aufdampfschichten von CsJ für die langsamen Elektronen eine Austrittstiefe von 125 Å ermittelt haben.

et al. (CHLS70) gestaucht. Da beide Spektren mit etwa gleicher Gesamthöhe dargestellt sind, erklärt sich damit auch der größere Hub der Feinstrukturen der Ausbeutemessung an beiden Flanken des dominanten Maximums. Wir merken an, daß das Absorptionsspektrum nach Brown et al. (BGFKSC70) den gleichen Grobverlauf wie das Ausbeutespektrum zeigt. In den Feinstrukturen - insbesondere um 100 eV - weicht dieses Meßergebnis aber von den in Abb. 4.9 aufgezeichneten Spektren ab. Letztere lassen in den meisten Feinstrukturen eine gute Übereinstimmung erkennen. Geringfügige Abweichungen zeigen sich erst in den vergrößerten Darstellungen der Abb. 4.10 und 4.11, auf die wir noch eingehen.

Nach den Valenzbandübergängen setzen beim CsJ die ersten Rumpfanregungen ( $\text{Cs}^+5p$ ) bereits bei etwa 14 eV ein (SS72). Die Absorptionsstrukturen in dem untersuchten Spektralbereich werden durch Übergänge aus den fester gebundenen 4d- und 4p-Rumpfständen der  $\text{Cs}^+$ -Kationen und aus den 4d Rumpfständen der  $\text{J}^-$ -Anionen bestimmt (CHLS70). Die 4d-Anregungen des Jods, die einem auslaufenden Absorptionskontinuum der schwächer gebundenen Elektronen überlagert sind, setzen bei 50 eV ein. Die Feinstrukturen der bei etwa 78 eV einsetzenden  $\text{Cs}^+4d$ -Übergänge wiederum sind dem dominanten Maximum überlagert, das durch Jod 4d-Übergänge in f-symmetrische Endzustände verursacht wird. Auf der hochenergetischen Seite dieses  $d \rightarrow f$  Maximums (FC68, s. Kap. 6.4) finden wir einen erneuten Einsatz von Feinstrukturen aus  $\text{Cs}^+4p$  Rumpfständen.

Die vergrößerte Darstellung im Bereich der  $\text{Cs}^+4p$  Anregung (Abb. 4.10) zeigt deutlich, daß in der Ausbeutemessung mehr Feinstruktur beobachtet wurde als in der Transmissionsmessung ((CHLS70), vergl. auch Tabelle 4.2). Bemerkenswert ist nun, daß man bei neueren Untersuchungen an CsJ-Dampf (Ra74) einen dem Ausbeutespektrum sehr ähnlichen Verlauf der Feinstrukturen zwischen den beiden Maxima  $A_p^+$  (161,7 eV) und  $F_p^+$  (173,3 eV), den  $4p_{3/2}$  und  $4p_{1/2}$  Spin Bahn Partnern, gefunden hat (Tabelle 4.2). Weiterhin zeigen Messungen an Cs Dampf (PHR74) in diesem Spektralbereich ein Linienspektrum von zwei sich überschneidenden Serien in s- und d-symmetrische Endzustände. Wir können diese Korrelation der Strukturen in den CsJ-Spektren und dem Cs Spektrum als Hinweis auf den stark lokalisierten Charakter der Rumpfanregungen auffassen.

Auch im Bereich der Jod 4d-Anregungen (Abb. 4.11) finden wir kleine Unterschiede zu dem Absorptionsspektrum. Da wir im Ausbeutespektrum der  $\text{Cs}^+4p$  Anregungen bereits nachweislich mehr Feinstruktur gesehen haben als in den Absorptionsspektren, sind wir der Meinung, daß auch die zusätzlich beobachteten Strukturen um 60 eV auf Anregungen der 4d-Elektronen des Jods zurückzuführen sind.

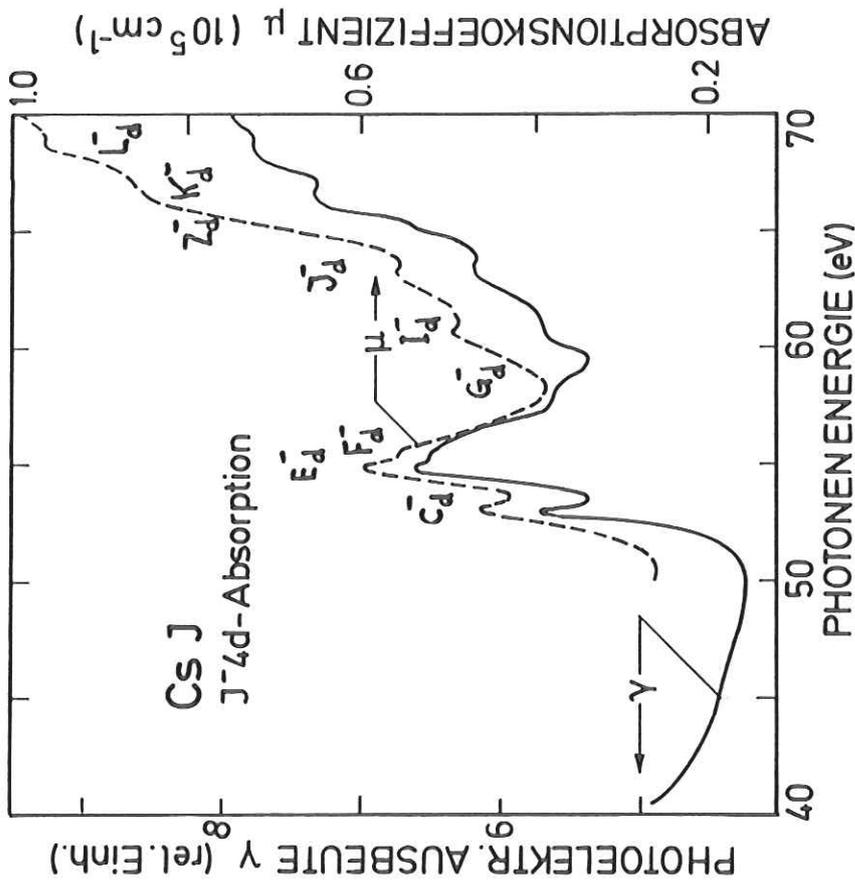


Abb.4.11 Feinstrukturen am Einsatz der  $\text{J } 4d$  Anregungen von CsJ im Photoausbeute- und Absorptionsspektrum (CHLS70)

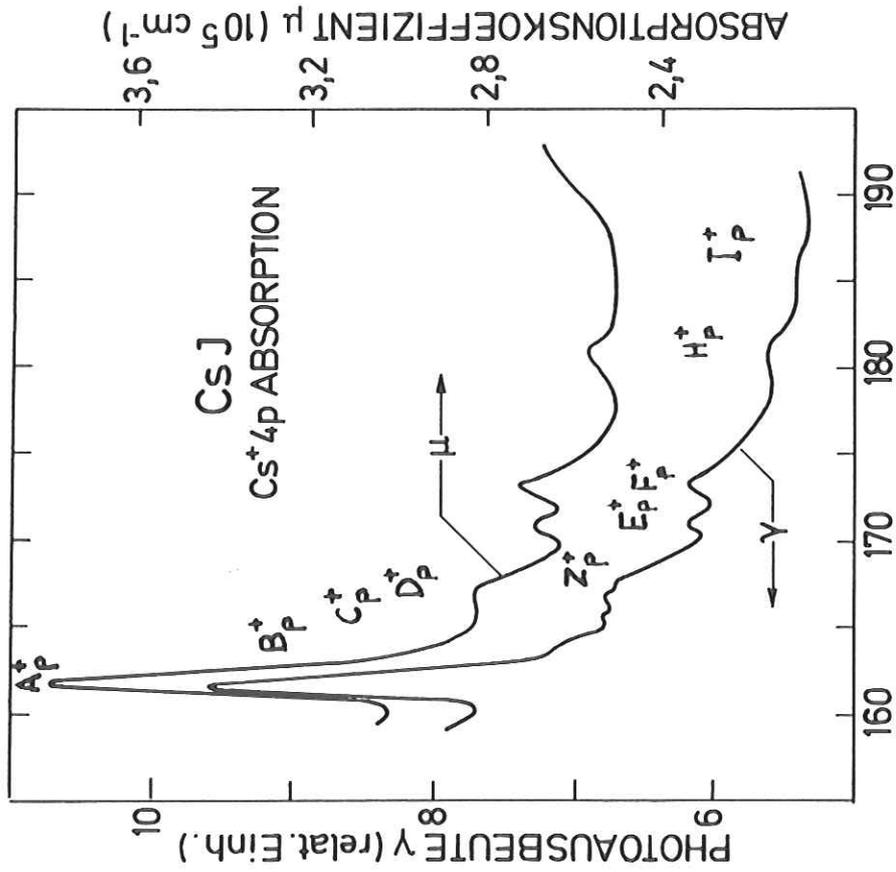


Abb.4.10 Feinstrukturen am Einsatz der  $\text{Cs } 4p$  Anregungen von CsJ im Photoausbeute- und Absorptionsspektrum (CHLS70)

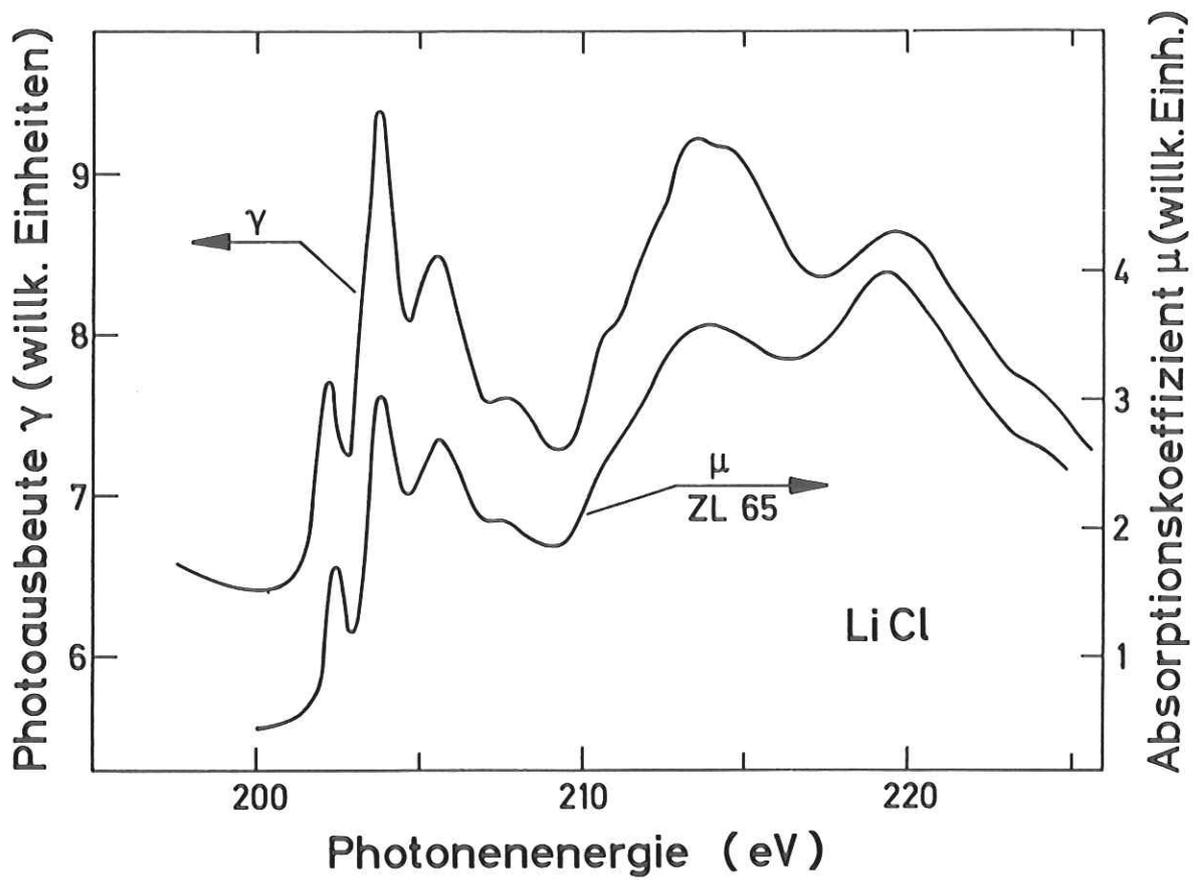


Abb.4.12 Photoausbeute- (Au-Referenz) und Absorptionsspektrum von Lithiumchlorid im Bereich der  $L_{2/3}$  Anregungen des Chlors.

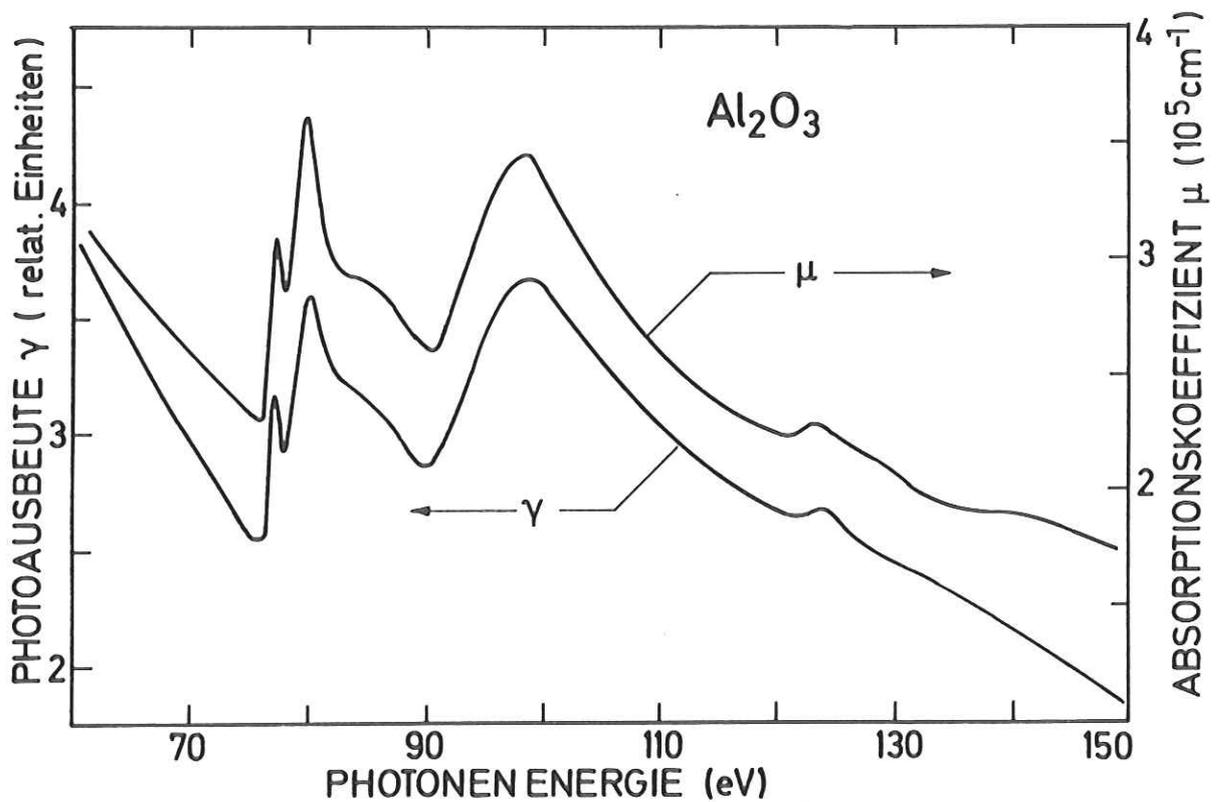


Abb.4.13 Photoausbeute- (Au-Referenz) und Absorptionsspektrum von Aluminiumoxid im Bereich der Aluminium- $L_{2/3}$  Anregungen.

Tabelle 4.2 Energetische Lage (in eV) der Feinstrukturen des CsJ Spektrums im Bereich der  $Cs^+4p$  und  $J^-4d$  Anregungen. Zum Vergleich sind die Werte von Absorptionmessungen von kristallinem CsJ nach der Arbeit (CHLS70), von der auch die Bezeichnung der Strukturen übernommen wurde, und von molekularem CsJ (Ra74) angegeben.

	<u><math>J^-4d</math> Anregungen</u>		<u><math>Cs^+4p</math> Anregungen</u>		
	Photoausbeute	Absorption (CHLS70)	Photoausbeute	Absorption (CHLS70)	Absorption Dampf (Ra74)
$C_d^-$	53,0±0,2	53,1	$A_p^+$	161,7 <sup>†)</sup>	161,3
$E_d^-$	54,8±0,2	54,9	$B_p^+$	164,0±0,5	162,6
$F_d^-$	55,6±0,3	55,7	$C_p^+$	165,6±0,3	163,6
$G_d^-$	58,3±0,4		$D_p^+$	166,8±0,3	164,5
$I_d^-$	60,3±0,4	60,8	$Z_p^+$	167,8±0,3	165,6
$J_d^-$	63,4±0,4	63,4	$E_p^+$	170,9±0,3	171
$Z_d^-$	65,2±0,4		$F_p^+$	173,3±0,3	172,7
$K_d^-$	66,4±0,3	66,4	$H_p^+$	181,0±0,5	
$L_d^-$	68,4±0,4	68,5	$I_p^+$	185,5±0,5	
$M_d^-$	71,8±0,5	71,8			

<sup>†)</sup> Das Maximum  $A_p^+$  wurde bei der Eichung (Kap. 3.5.1) der Energieskala als Fixpunkt gewählt.

### LiCl

Die Ausbeutemessungen von LiCl wurden ebenfalls an im UHV präparierten dünnen Schichten durchgeführt. Das Ausbeute- und das Absorptionsspektrum (HKS68) im Photonenenergiebereich von 50 bis 80 eV haben wir bereits in der Abb. 4.2 kennengelernt. Wir stellen wieder eine gute allgemeine Übereinstimmung fest. Wie schon bei anderen Substanzen ( $CsJ$ ,  $AuAl_2$ ) so finden wir auch in diesem Spektrum mehr Feinstruktur (Maximum bei etwa 59 eV) als in dem zum Vergleich eingezeichneten Absorptionsspektrum.

Die Strukturen in diesem Energiebereich werden durch Anregungen aus dem  $Li^+1s$  Niveau hervorgerufen. Den Einsatz von Interbandübergängen erwarten wir bei  $\hbar\omega = 62,5$  eV. Dies folgt aus Energieverteilungen (CT72, PS73) und Reflexionsmessungen (St70). Bei den Strukturen unterhalb von 62,5 eV sollte es sich demnach um

exzitonische Anregungen handeln. Wir haben hier unser erstes klares Beispiel dafür, daß Rumpfxzitonen zur spektralen Photoausbeute beitragen (vergl. Kap. 2.5) und eine dem Absorptionsverlauf sehr ähnliche Struktur liefern.

Das von uns gemessene Ausbeutespektrum und das Absorptionsspektrum nach Zimkina und Lukirskii (ZL65) sind im Photonenenergiebereich von 195 bis 225 eV in der Abb. 4.12 dargestellt. Für diesen Bereich, in dem Übergänge aus den  $Cl^{-}2p$  Niveaus zur Absorption beitragen, liegen mehrere Absorptionsmessungen vor (vergl. ANS71). Das Ausbeutemaximum bei etwa 213 eV mit der überlagerten Feinstruktur stimmt recht gut mit dem Absorptionsverlauf, den Aita et al. (ANS71) bei einer Proben-temperatur von 25° K ermittelt haben, überein. Die Struktur bei 220 eV stimmt nicht überein. Elango und Saar (ELS71) geben einen Verlauf an, der von beiden eingezeichneten Spektren abweicht.

Die beiden ersten Maxima in Abb. 4.12 werden auch hier auf exzitonische Anregungen zurückgeführt (Pa74). Den Anstieg bei 210 eV und die anschließenden Strukturen hat man zunächst versuchsweise durch Doppelanregungen erklärt (ISS68, SIS66, vergl. Kap. 2.3.4). In einer späteren Arbeit (ANS71) wird angedeutet, daß insbesondere der Anstieg durch verzögerten Einsatz (FC68) von p-d Übergängen verursacht sein könnte. Elango und Saar (ELS71) führen die Struktur bei 220 eV auf Plasmonanregungen, die zugleich mit Einelektronenübergängen angeregt werden, zurück.

### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Als Beispiel für ein Metalloxid ist das Ausbeutespektrum von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Abb. 4.13 dargestellt. Die Proben für diese Messungen wurden nicht in situ präpariert. Sie wurden durch Verdampfen von reiner Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik mit Hilfe einer Elektronenstrahlkanone hergestellt.

Es ist bemerkenswert, daß Aluminiumschichten, die nicht in situ präpariert wurden oder solche, die zwar in situ aufgedampft, später aber oxidiert wurden, die gleichen Ausbeutespektren zeigten, wie reine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Aufdampfschichten. Wir können daraus entnehmen, daß amorphe und polykristalline Proben die gleichen Spektren liefern. Das ist in Übereinstimmung mit früheren Absorptionsmessungen von Fomichev (Fo68). Wir können daraus aber auch entnehmen, daß eine "natürliche" Oxidbedeckung von ca. 25 Å Dicke auf einer Al-Schicht bereits ausreichend ist, um die starke L<sub>2/3</sub>-Struktur des reinen Metalls vollständig (< 1 %) zu unterdrücken. Wir sehen darin einen Hinweis auf extrem starke Elektronstreuung in der amorphen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Deckschicht.

Der Vergleich mit dem Absorptionsverlauf nach (HGK74) macht wieder die gute Übereinstimmung zwischen beiden Spektren hinsichtlich Gesamtverlauf und Feinstruktur deutlich. Geringfügige Abweichungen beobachten wir lediglich oberhalb der Al  $L_1$ -Anregungen bei ca. 123 eV. Auf eine Interpretation der Strukturen wird sehr ausführlich in den Arbeiten (Fo68) und (BBBHGP74) eingegangen.

#### 4.3.5 Legierung: Gold-Aluminium

Erste Absorptionsmessungen (GKK72, Ka72) an der intermetallischen Verbindung  $AuAl_2$  im Photonenenergiebereich 60 bis 130 eV ergaben, daß Übergänge aus den Al  $L_{2/3}$  Niveaus bei einer um 0,3 eV höheren Energie einsetzen als im reinen Aluminium. Die Spektren zeigten ferner 1,3 eV hinter diesem Einsatz eine starke Absorptionsstruktur, die hinsichtlich Steilheit und Feinstrukturaufspaltung der  $L_{2/3}$  Kante des reinen Metalls sehr ähnlich war. Da es Hinweise dafür gab, daß die Aufdampfschichten neben  $AuAl_2$  ( $CaF_2$ -Kristallstruktur) noch Beimischungen anderer Phasen enthielten, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden, welcher dieser beiden Strukturen man das Fermi-niveau der reinen Legierung  $AuAl_2$  zuordnen sollte.

Die Ergebnisse von Fluoreszenzmissionsmessungen (KWHF72) deuteten auf einen Einsatz bei der ersten schwachen Struktur hin. Diese Zuordnung beinhaltete dann, daß die Endzustände für die kantenähnliche zweite Struktur innerhalb des Leitungsbandes der Legierung zu lokalisieren wären. Eine ähnlich drastische Energieabhängigkeit von Matrixelement und/oder Zustandsdichte hatte man bei Metallen und Legierungen noch nicht beobachtet.

Eine erneute Bestimmung der Absorptionsstrukturen von wohl definierten Proben sollte in dieser wichtigen Frage eine Entscheidung möglich machen. Die besonderen Eigenschaften der Ausbeutespektren voraussetzend, haben wir die Photoausbeute von zwei verschiedenen  $AuAl_2$ -Kristallen gemessen. Bei diesen Kristallen<sup>+)</sup>  handelte es sich um Proben, deren Stöchiometrie und Homogenität sorgfältig geprüft und an denen bereits vorher Fluoreszenzuntersuchungen (Kä72, KWHF72) durchgeführt worden waren.

Um oberflächliche Oxidbedeckungen zu entfernen, wurden die beiden Kristalle vor den Messungen in einem Vakuum von  $2 \times 10^{-10}$  Torr mit Hilfe einer Wolframbürste (vergl. Kap. 3.2) mechanisch gereinigt. Die Spektren beider Kristalle stimmten

---

+) Die Kristalle wurden uns freundlicherweise von Frau Dr. E. Källne, Uppsala, Schweden, und Herrn Dr. D.J. Fabian, Strathclyde, Schottland, zur Verfügung gestellt.

in der energetischen Lage der Strukturen überein. Geringfügige Abweichungen wurden in der Form von Feinstrukturen beobachtet.

Neben den Untersuchungen an den Kristallen haben wir zum Vergleich auch Messungen an dünnen Aufdampfschichten durchgeführt. Dazu wurden die reinen Metalle Gold und Aluminium etwa im Verhältnis 1:2 in situ übereinander auf Tantalblech gedampft und anschließend bei verschiedenen Temperaturen (bis 280° C) getempert. Während der gesamten Präparation war der Druck nie schlechter als  $2 \times 10^{-9}$  Torr.

Die Ausbeutespektren der  $\text{AuAl}_2$ -Kristalle und der getemperten dünnen Schicht stimmen nach Abb. 4.14 recht gut überein. Wir entnehmen daraus, daß sich im Diffusionsprozeß die stabilste Phase  $\text{AuAl}_2$  des Systems Au-Al ausgebildet (Ha58) hat. Unterschiede beobachten wir im Bereich 75 eV bis 85 eV. Diese Abweichungen sind aber zweifellos auf unvollständiges Entfernen der Oxideckschicht bei den kristallinen Proben zurückzuführen (die ersten Absorptionsmaxima bei amorphem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  findet man bei 77,2 eV und 79,8 eV (vergl. Abb. 4.13).

Von dem zum Vergleich eingezeichneten Absorptionsspektrum (Ha74) weichen die beiden Kurven im Gesamtverlauf ab. Dabei wird der Unterschied noch deutlicher, wenn der Verlauf des Referenzspektrums der Ausbeutekurven berücksichtigt wird. Wir merken an, daß das Absorptionsspektrum der Abb. 4.14 bereits das Ergebnis einer Nachmessung zu der Arbeit (GKK72) ist. Diese neuere Kurve (Ha74) wurde nach verbesserter Probenpräparation aufgenommen. Das oben zitierte erste Absorptionsspektrum stimmt im Gesamtverlauf mit den Ausbeutespektren überein. In der Form der Feinstrukturen gibt es aber einige Abweichungen.

In der Tabelle 4.3 sind die Strukturen der einzelnen Spektren zusammengestellt. Übereinstimmend ergibt sich danach bei allen Messungen der Einsatz der Absorption bei 72,9 eV. Die Al  $L_3$  und  $L_2$  Kanten sind in der Legierung um  $\sim 0,4$  eV zu höherer Energie verschoben. Das geht klar aus den Ausbeutemessungen hervor. Die Endzustände der kantenähnlichen Maxima D bei 74,6 eV und E bei 75,0 eV liegen dann 1,5 eV im Leitungsband der Legierung.

In der Arbeit (GKK72) wurde diese Struktur auch bereits mit einem starken Maximum in der berechneten Zustandsdichte von  $\text{AuAl}_2$  (Sw71) verglichen, das von s-symmetrischen Zuständen gebildet wird. Der beobachtete extrem steile Anstieg kann jedoch nicht mit dem Ergebnis der Rechnung (Sw71) erklärt werden.

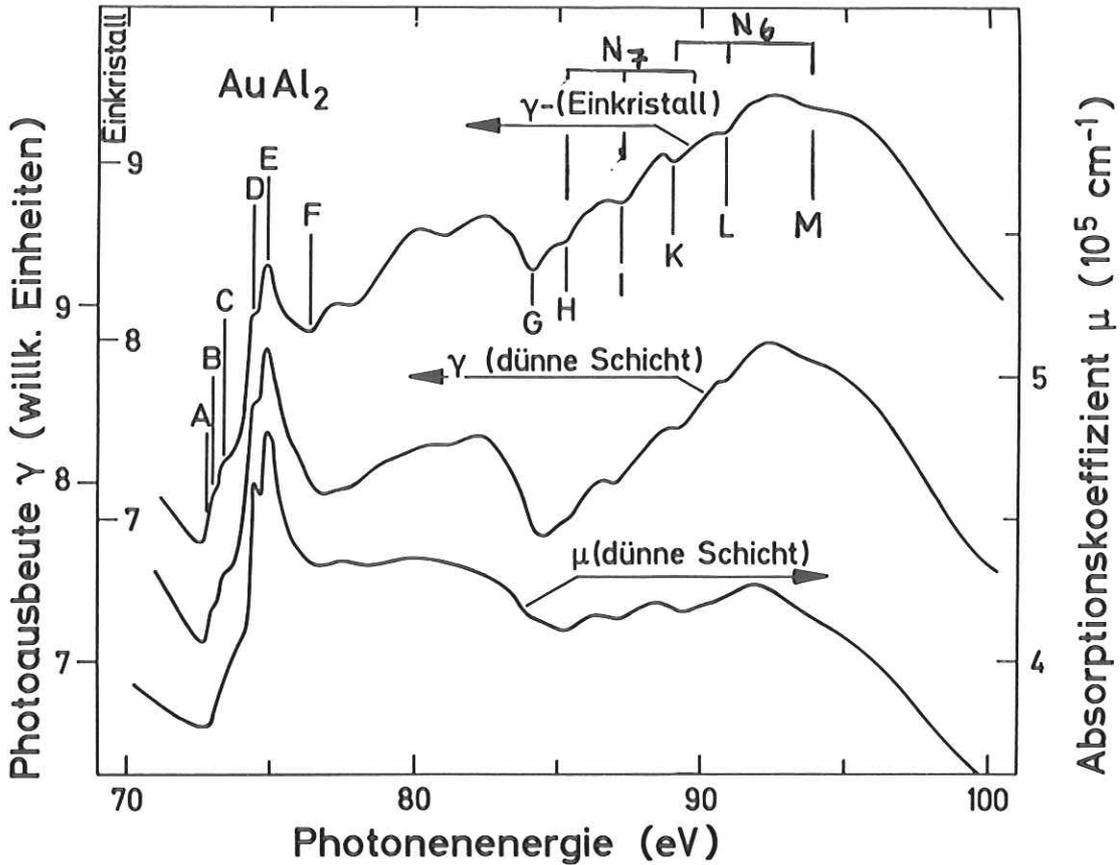


Abb.4.14 Ausbeutespektren (Au-Referenz) eines  $\text{AuAl}_2$ -Kristalls und einer in situ aufgedampften Probe im Energiebereich der  $2\text{Al } L_{2/3}$ - und der  $\text{Au } N_{6/7}$  Anregungen. Zum Vergleich ist das Absorptionsspektrum einer Aufdampfschicht von  $\text{AuAl}_2$  (Ha 74) angegeben.

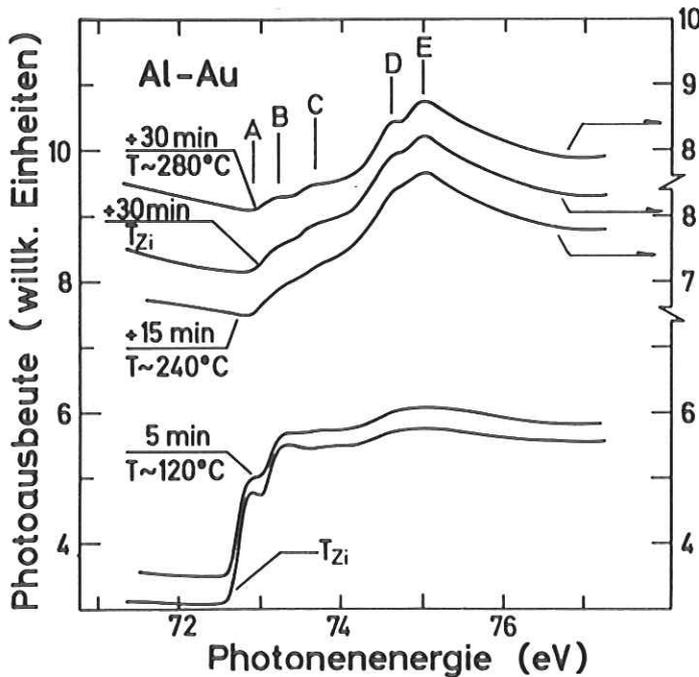


Abb.4.15

Ausbeutespektren (Au-Referenz) einer im Verhältnis 2:1 gedampften Aluminium-Gold Doppelschicht bei verschiedenen Stadien des durch Temperung beschleunigten Legierungsprozesses. Bereits unmittelbar nach dem Aufdampfen bei Zimmertemperatur  $T_{\text{Zi}}$  hat die Legierungsbildung eingesetzt.

Tabelle 4.3 Energetische Lage (in eV) der Feinstrukturen im Spektrum von AuAl<sub>2</sub> im Bereich der Al L<sub>2/3</sub><sup>-</sup> und Au N<sub>6/7</sub> Absorption

	Photoausbeute		Absorption	XPS und Emission
	Einkristall	Aufdampf- schicht	Aufdampf- schicht	
A Einsatz L <sub>3</sub>	72,9	72,9	72,9	72,9 <sup>a</sup>
B Max L <sub>3</sub>	73,25±0,2	73,3		
C Max L <sub>2</sub>	73,65±0,2	73,7		
D Max	74,6 ±0,2	74,6	74,5	
E Max	75,0 ±0,1	75,0	74,9	
F Min	76,5 ±0,3	76,9	76,6	
G Einsatz Au N <sub>7</sub> Metall	84,1 ±0,2	84,4	84,0	83,15 <sup>b</sup>
H Einsatz Au N <sub>7</sub> Legierung	85,3 ±0,3	85,5	85,3	84,5 <sup>b</sup>
I Min	87,1 ±0,3	87,2	87,2	
K Einsatz Au N <sub>6</sub> Legierung	89,2 ±0,4	89,5	89,5	
L Min	91,0 ±0,4	91,0		
M Min	93,8 ±0,5	93,8		

Die Energieangaben für die Photoausbeute-, die Absorptions- (Ha74) und die Röntgenemissionsmessung (a; KWHF72) sind auf den Einsatz der Al L<sub>3</sub> Kante im reinen Al bei 72,6 eV bezogen, die Werte der XPS-Messung (b, WHP71) auf die Bindungsenergie von Rh M<sub>5</sub> bei 306,6 eV.

Die Strukturen im Bereich von 76 eV bis 84 eV sind wegen des bereits erwähnten Oxid- einflusses in dem Ausbeutespektrum der kristallinen Probe verfälscht. Das Spektrum der unter UHV-Bedingungen hergestellten Aufdampfschicht zeigt auch in der Energie- lage abweichende und stark reduzierte Strukturen. Das Absorptionsspektrum weist hier weniger Feinstruktur auf. Doch im Hinblick auf die zahlreichen Maxima und Minima oberhalb von 85 eV sind Feinstrukturen in diesem Bereich nicht auszuschließen. Zur genaueren Untersuchung sind aber weitere Messungen an besser präparierten kri- stallinen Proben erforderlich.

Im reinen Gold finden wir den Einsatz der  $N_7$  Absorptionskante bei 84 eV und den der  $N_6$  Kante bei 87,6 eV. Die Spektren zeigen in diesem Bereich eine ganze Reihe von Strukturen.

Eine Deutung ist nicht frei von Spekulation. Eine Grundlage ist uns aber durch ESCA-Messungen (WHP71) gegeben. Danach verschiebt sich das  $N_7$  Niveau des Goldes beim Übergang zur Legierung  $AuAl_2$  um 1,35 eV zu höherer Bindungsenergie. Das würde bedeuten, daß wir den Einsatz der  $N_7$  Kante bei 85,3 eV finden müßten und im Abstand der Spin Bahn Aufspaltung den Einsatz der  $N_6$  Übergänge bei etwa 89 eV. Die Minima H und K könnten demnach dem Einsatz der  $N_7$  und der  $N_6$  Übergänge zugeordnet werden. Ausgehend von dieser Zuordnung ließen sich dann die Minima L und M und die darauf folgenden Maxima durch Übergänge aus dem  $N_6$  Niveau in Leitungsbandbereiche mit ansteigender Zustandsdichte erklären. Die Strukturen I und K sind dann durch Übergänge aus dem  $N_7$  Niveau zu begründen, wobei berücksichtigt werden muß, daß bei der Struktur K die Überlagerung eines Minimums ( $N_7$ ) und eines Maximums ( $N_6$ ) auftritt (vergl. Abb. 4.14).

Die noch verbleibende Struktur G bei 84,1 eV wird zumindest teilweise durch die Normierung auf das Ausbeutespektrum von Gold erklärt. Eine quantitative Abtrennung der Störung ist nicht unproblematisch. Dem Absorptionsspektrum entnehmen wir aber, daß dies Minimum dort erheblich schwächer auftritt.

In den Arbeiten von Watson et al. (WHP71) und Karlau (Ka72) wird das Problem der Ladungsverschiebung in dieser Legierung ausführlich diskutiert. Wir wollen hier deshalb nicht darauf eingehen.

Die durch Legierungsbildung hervorgerufenen Veränderungen der Al  $L_{2/3}$  Strukturen wird an der aufgedampften Probe bei verschiedenen Stadien der Temperung deutlich (Abb. 4.15). Die Diffusion von Al in Gold und umgekehrt ist bei Zimmertemperatur bereits so groß, daß sich die starken Absorptionsstrukturen D und E der Legierung in dem sonst flachen Aluminiumspektrum (s. Kap. 4.2) schon unmittelbar nach dem Aufdampfen der Doppelschicht andeuten. Mit zunehmender Temperung wachsen diese Strukturen aus dem Untergrund, während gleichzeitig die Al  $L_{2/3}$  Struktur stark reduziert wird. Nach einer Gesamtzeit von etwa 1,5 Stunden finden wir zwei Paare von Strukturen, die beide gegen die Lage im reinen Al verschoben sind.

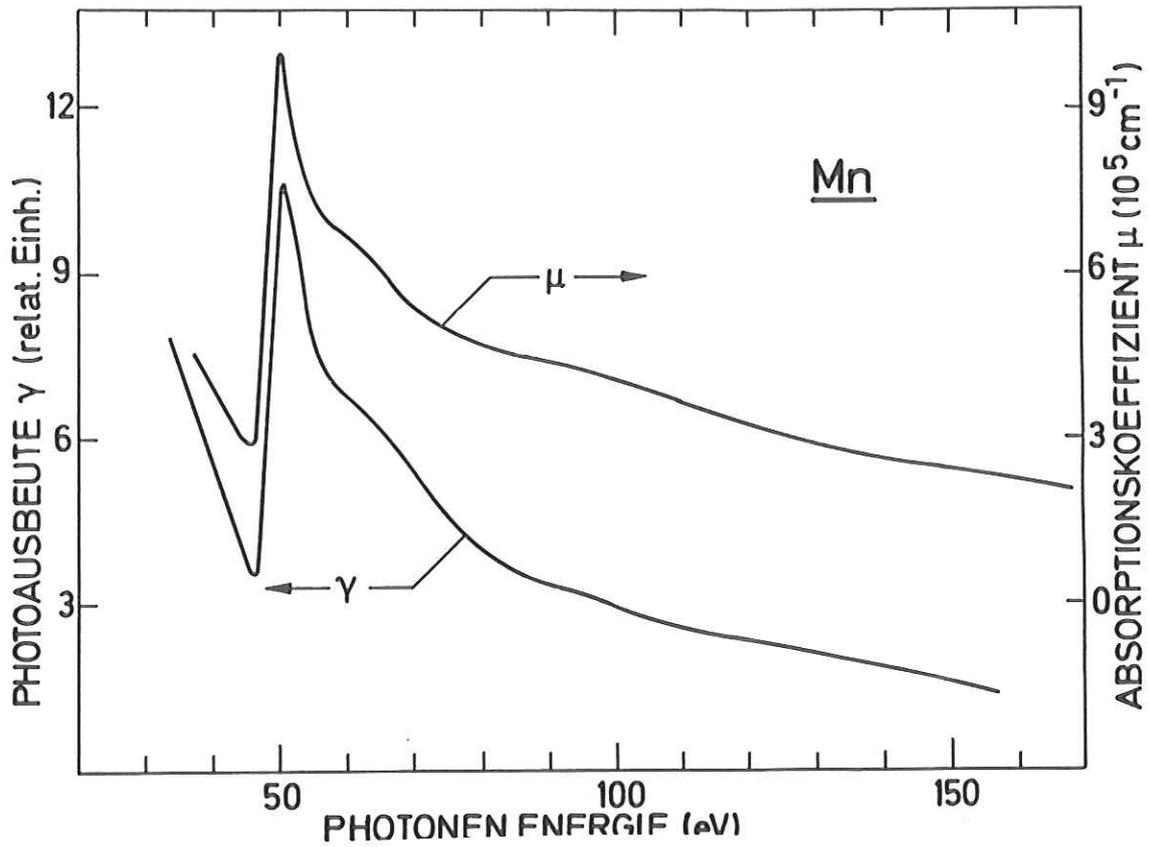


Abb. 4.16 Photoausbeute-(Au-Referenz) und Absorptionsspektrum (SHK69) von Mangan-Aufdampfschichten im Bereich der 3p Anregungen.

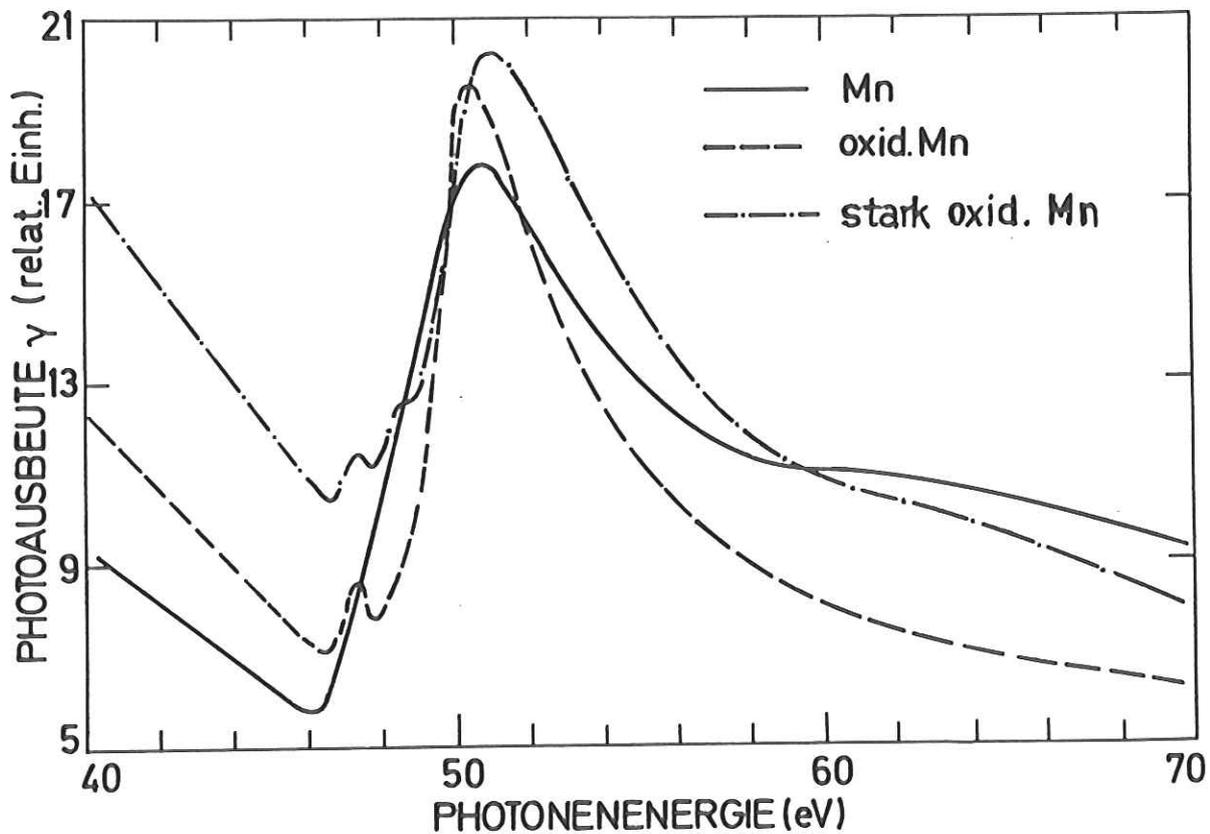


Abb. 4.17 Ausbeutespektrum (Au-Referenz) einer "sauberen" Aufdampfschicht von Mangan im Vergleich mit den Spektren derselben Probe nach schwacher Belüftung ( $3 \times 10^{-2}$  Torr sec) und starker Oxidation mit Sauerstoff.

#### 4.4 Zwei Beispiele zur Oberflächenempfindlichkeit von Ausbeutemessungen

Um Ausbeutemessungen von reinen Metallen zu messen, ist es notwendig, die Präparation der Proben in situ unter UHV-Bedingungen durchzuführen. Wenige Monoschichten von Fremdatomen auf den Probenoberflächen reichen bereits aus, die Spektren erheblich zu verändern.

Wir wollen diese Aussage am Beispiel der Photoausbeute des Übergangsmetalls Mangan verdeutlichen. Das Ausbeutespektrum einer bei einem Basisdruck von  $7 \times 10^{-11}$  Torr aufgedampften Manganschicht ist zusammen mit dem von Sonntag et al. (SHK69) gemessenen Absorptionsspektrum in der Abb. 4.16 dargestellt. Die gut übereinstimmenden Strukturen werden durch Übergänge aus den 3p-Niveaus in die nur zum Teil besetzten 3d-Zustände hervorgerufen. Sie sind einem Kontinuum intensiver Valenzbandanregungen überlagert. Im Gegensatz zu kürzlich publizierten Absorptionsmessungen an Mangan und Manganhalogeniden (NNTT74) finden wir in Übereinstimmung mit Sonntag et al. (SHK69) im Verlauf der  $M_{2/3}$  Absorptionskante keinen Hinweis auf eine Doppelstruktur durch die Spin Bahn Aufspaltung der Ausgangszustände.

Nachdem in der Experimentierkammer der Druck kurzfristig (20 s) auf  $5 \times 10^{-4}$  Torr verschlechtert worden war, wurde das in Abb. 4.17 gestrichelt gezeichnete Spektrum gemessen. Wir stellen fest, daß sich der Absorptionsverlauf erheblich geändert hat. Ähnlich wie bei den seltenen Erdmetallen (Lanthaniden, HRS70), beobachtet man beim oxidierten Mangan am Einsatz der Absorption Feinstrukturen. Die energetische Breite vom Minimum zum Maximum der Absorption hat sich nur unwesentlich geändert.

Das strichpunktierte Spektrum der Abb. 4.17 wurde gemessen, nachdem die Probenkammer mit reinstem Sauerstoff für ca. 5 Minuten bis zu einem Druck von  $10^{-3}$  Torr geflutet war. Das Ausbeutespektrum hat sich noch weiter verändert. Am Einsatz der  $M_{2/3}$  Übergänge, der sich gegenüber dem Metall um etwa 0,5 eV zu höherer Energie verschoben hat, beobachten wir zwei Strukturen in einem Abstand von 1,3 eV. Der Anstieg zum Maximum der Absorption erfolgt beim stark oxidierten Mangan innerhalb von 2 eV im Gegensatz zum reinen Metall, bei dem wir 4,7 eV gemessen haben.

Der Verlauf der Absorptionsspektren der Manganhalogenide, die von Nakai et al. (NNTT74) gemessen wurden, stimmt bemerkenswert gut mit dem Ausbeutespektrum der stark oxidierten Manganprobe überein. Wir können das als Anzeichen dafür deuten, daß die optische Anregung weitgehend durch das ionisierte Mangan bestimmt wird. Die Übergänge aus den 3p-Niveaus in die recht gut lokalisierten 3d-Zustände des Mn hängen kaum von der atomaren Umgebung ab. (GK72b)

Im Gegensatz zu Metallen, die sehr kleine Elektronenaustrittstiefen haben, bleibt die Photoausbeute von in situ aufgedampften Isolatorschichten im spektralen Verlauf unverändert, wenn die Vakuumbedingungen zwischen zwei Messungen im gleichen Maß wie bei den Untersuchungen an Metallen variiert werden. Dies wurde zumindest an Proben von LiF und KCl festgestellt. Die Ursache dafür ist die relativ große Elektronenaustrittstiefe in Isolatoren. Wie schon Lukirskii et al. (LEZS66) beim LiF beobachtet haben, unterscheiden sich die Strukturen in den Ausbeutespektren von in situ und nicht in situ präparierten Proben nicht wesentlich. Das Ausbeutespektrum einer nicht in situ hergestellten CsJ-Aufdampfschicht ist in Abb. 4.18 dargestellt. Es zeigt im wesentlichen den gleichen Verlauf wie das Spektrum einer in situ unter UHV-Bedingungen präparierten Aufdampfschicht (vergl. Abb. 4.9)

#### 4.5 Zusammenfassung

Wir haben in diesem Kapitel mit Hilfe eines einfachen Modells die Ähnlichkeit zwischen Ausbeute- und Absorptionsspektren im extremen Vakuum Ultraviolett begründet. An einer Auswahl von Ausbeutespektren an Metallen, Halbleitern, Legierungen und Isolatoren haben wir auf experimentellem Wege diese Ähnlichkeit generell bestätigen und anhand der einzelnen Beispiele auftretende Abweichungen aufzeigen und erklären können.

Die beobachteten Unterschiede waren aber in keinem Fall so groß, daß beispielsweise Absorptionsstrukturen in den Ausbeutespektren "fehlten" oder daß die Form von Feinstrukturen in den beiden Spektren vollständig voneinander abwich. Wie erwartet haben wir lediglich festgestellt, daß Strukturen in der Photoausbeute je nach Größe des Produkts aus Elektronenaustrittstiefe und Absorptionskoeffizient im Vergleich zu den entsprechenden Absorptionsstrukturen gestaucht werden. Dies konnte bei den Spektren von Alkalihalogeniden und denen von Au und Ag im Energiebereich von 20 eV bis 50 eV beobachtet werden. Allgemein ergab sich beim Vergleich von Absorptions- und Ausbeutekurven über einen großen Spektralbereich, daß die Ausbeutespektren mit zunehmender Photonenenergie stärker anstiegen als die Absorptionsspektren bzw. schwächer abfielen. Dieses Verhalten wurde durch die Energieabhängigkeit des bei der Elektronenstreuung auftretenden Multiplikationsfaktors  $M(E)$  erklärt. Wir haben gesehen, daß die Photoausbeute von Metallen im Gegensatz zu der von Isolatoren extrem oberflächenempfindlich ist. Das wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß in Metallen wegen der sehr kleinen Elektronenaustrittstiefe nur ein der Oberfläche sehr naher Bereich der Meßprobe zur Photoausbeute beiträgt. Die vorliegenden Ausbeutemessungen an Metallen lassen

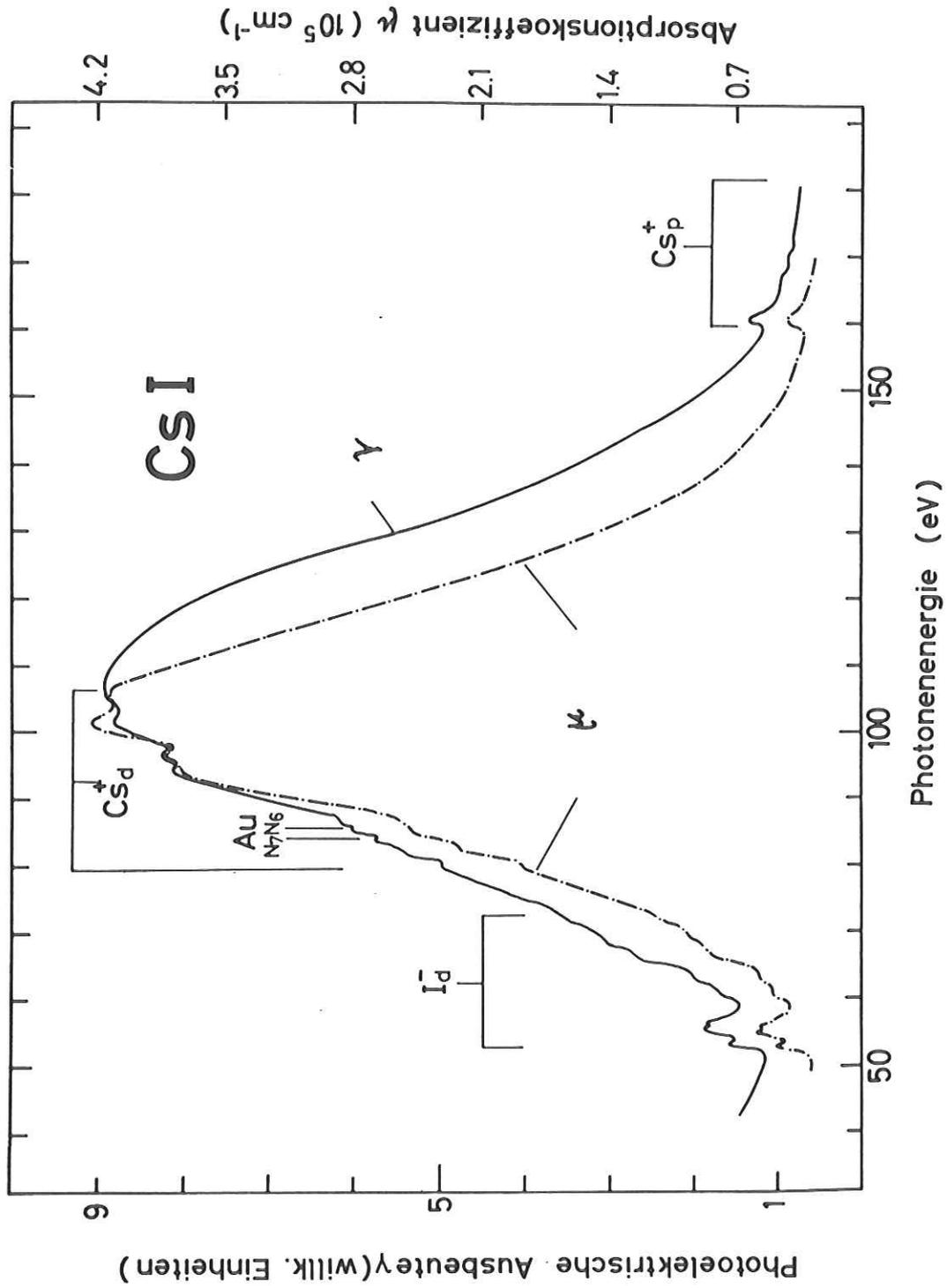


Abb. 4.18 Das im Hochvakuum gemessene Photoausbeutespektrum einer nicht in situ präparierten Aufdampfschicht von Caesiumjodid ist dem Absorptionsspektrum (CHLS70) gegenübergestellt. Die  $Au N_{6/7}$ -Strukturen sind durch das Referenzspektrum der Goldkathode verursacht.

aber erkennen, daß die Spektren trotz der geringen Austrittstiefe der Elektronen charakteristisch für den Festkörper sind.

Diese Einschränkungen im Auge behaltend stellen wir zusammenfassend fest, daß die Messung der Photoausbeute bei Anregung im EUV eine Spektroskopiemethode darstellt, die über die elektronischen Eigenschaften von Festkörpern im wesentlichen die gleichen Aussagen zuläßt wie die Absorptionsspektroskopie. Mit ihrer Hilfe ist man in der Lage, Proben zu untersuchen, die in Absorption nur sehr schwierig oder gar nicht untersucht werden können. Hierzu gehören zum Beispiel Messungen an (anisotropen) Einkristallen, an Legierungskristallen oder an flüssigen Metallen (KPL74). Daneben sind wegen der Oberflächenempfindlichkeit der Photoausbeute spezifische Oberflächenuntersuchungen, wie beispielsweise an adsorbierten Gasen oder an aufgedampften Deckschichten von Fremdatomen mit weniger als einer Monolage möglich. Wenn man nicht die gesamte Photoausbeute mißt, sondern nur einen Teil der langsamen Elektronen, der aber auch charakteristisch für die Absorption ist, hat man (in gewissen Grenzen) die Möglichkeit, durch Variation der nachgewiesenen Elektronenenergie die Proben mit unterschiedlicher "Meßtiefe" zu untersuchen.

## 5. Elektronenenergieverteilungsmessungen an Aluminium

### 5.1 Vorbemerkungen

Mit den Ergebnissen von Energieverteilungsmessungen an Aluminium (GKP74a) haben wir mehrere Ziele verfolgt. Zunächst sollte die neu aufgebaute Apparatur geprüft werden. Weiterhin sollten Energieverteilungsmessungen bei Anregung mit Photonen um 100 eV, die hier zum ersten Mal durchgeführt wurden, die Interpretation zur Ausbeutespektroskopie festigen. Schließlich sollten Fragen der Anregung von Plasmonen und der Emission von Augerelektronen betrachtet werden.

Die Proben für die vorliegenden Messungen wurden als dünne Schichten durch Vakuumverdampfung in situ hergestellt (vergl. Kap. 3.3). Die Ausgangssubstanzen, die als 1 mm dicke Drähte mit einer Reinheit von 99,99 % vorlagen, wurden von besonders geformten 1 mm starken Wolframdrähten verdampft. Als Unterlagen für das Kondensat dienten polierter V2A-Stahl und dicke Aufdampfschichten von Gold. Das Aluminium wurde in mehreren Schichten mit einer Gesamtstärke von einigen  $100 \text{ \AA}$  aufgebracht. Der Basisdruck in der Experimentierkammer betrug  $6 \times 10^{-10}$  Torr bei den Messungen, die wir an "sauberen" Oberflächen durchgeführt haben. Während des Aufdampfens stieg der Druck auf  $2 \times 10^{-9}$  Torr. Unter diesen Bedingungen setzte eine merkliche Kontamination erst nach einigen Stunden ein (vergl. Kap. 5.4).

### 5.2 Gesamtspektrum

Die Abb. 5.1 zeigt das Energieverteilungsspektrum von Aluminium über den vollen durch die Photonenenergie von 101,8 eV bestimmten Energiebereich. Auf der Ordinate ist die Zählrate in relativen Einheiten aufgetragen. Die untere Abszissenskala gibt die Anfangsenergie  $E_1$  der Elektronen (Gl. (3.5)) gegenüber der Fermienergie  $E_F$  an und die obere Skala die Anregungsenergie  $E$  der Elektronen mit Bezug auf das Fermi-niveau (Kap. 3.3.2). Bei dieser Messung war die Transmissionsenergie des Analysators auf 150 eV eingestellt, um auf Kosten schlechterer Auflösung ( $\Delta E \approx 1 \text{ eV}$ ) eine höhere Zählrate zu erlangen. Wir ersehen aus der Abb. 5.1, daß die Intensität unter diesen Bedingungen von den langsamen zu den schnellen Elektronen (obere Skala von rechts nach links) um einen Faktor größer als 300 abnimmt. Die Zählrate für die vom Valenzband emittierten schnellen Elektronen beträgt ca. 50 Pulse pro Sekunde bei einem Elektronenstrom von 20 mA im Synchrotron. Oberhalb der durch Valenzbandanregungen geprägten Doppelstruktur steigt das EDC-Spektrum bei  $E = 73 \text{ eV}$  bedingt durch den Einsatz von  $L_{2/3}$  VV Augerelektronen steil an und geht mit abnehmender Anregungsenergie in zwei weitere Maxima über, die den Strukturen des Valenzbandes ähnlich sind. Der erneute steile

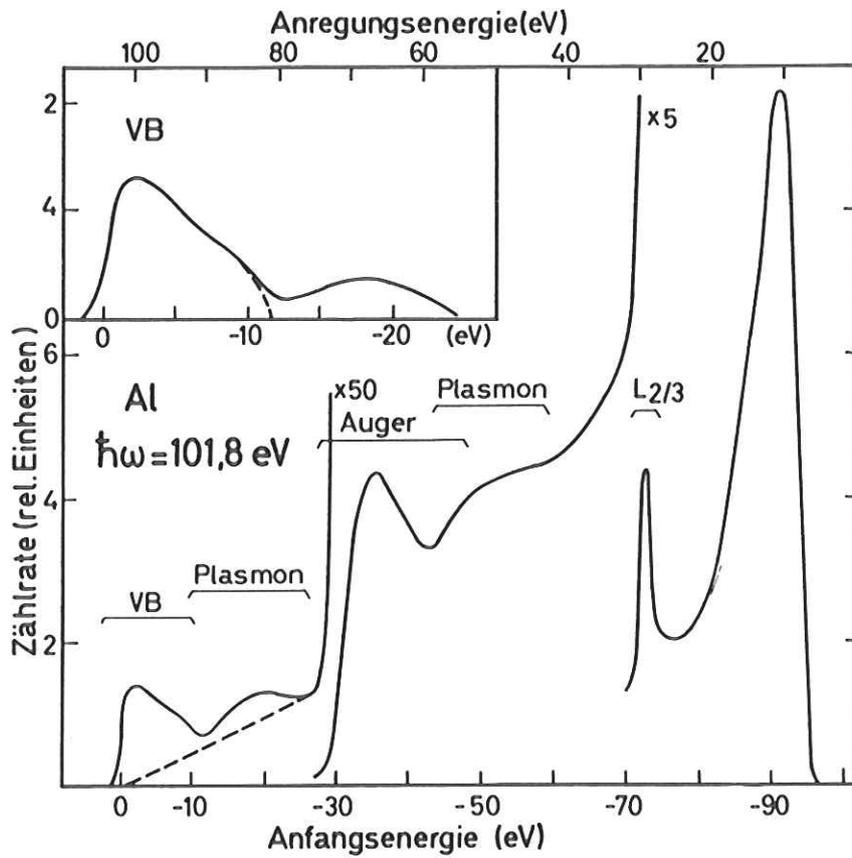


Abb.5.1 Elektronenenergieverteilung von Aluminium bei einer Photonenenergie von 101,8 eV. Im Einsatz ist der Bereich der Valenzbandelektronen (VB) nach Abtrennung der gestreuten Elektronen dargestellt. Anfangs- und Anregungsenergie sind auf das Ferminiveau bezogen.

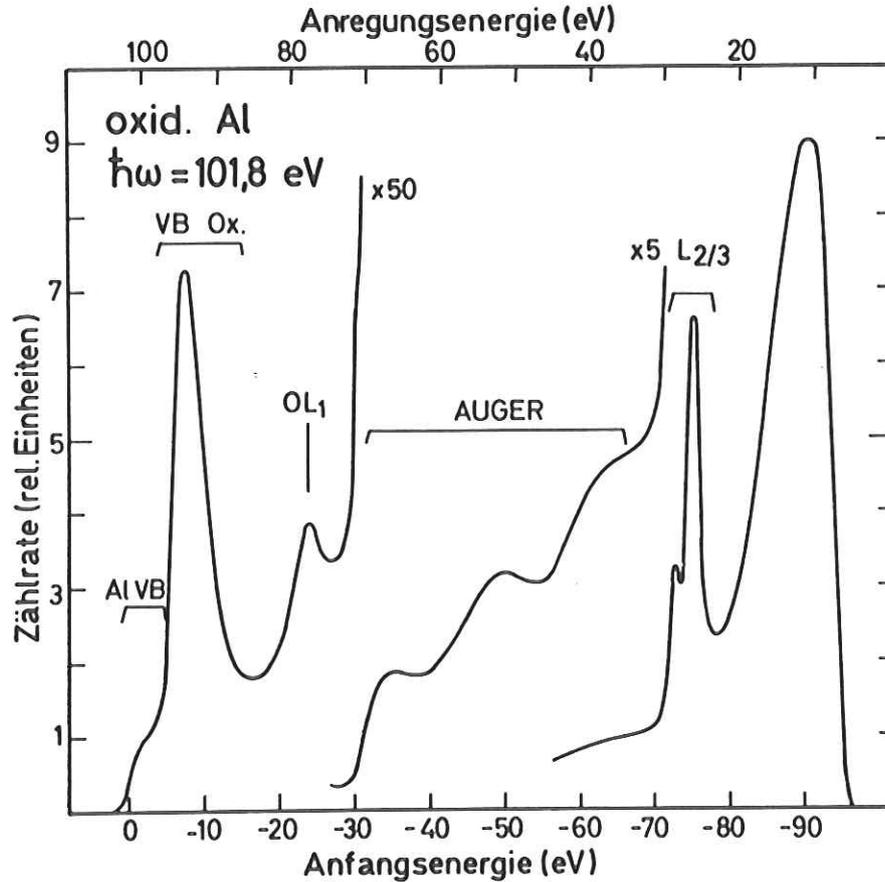


Abb.5.2 Elektronenenergieverteilung von einer teilweise oxidierten Aluminium-aufdampfschicht bei einer Photonenenergie von 101,8 eV.

Anstieg und das Maximum bei  $E = 29$  eV werden durch einsetzende  $L_{2/3}$  Anregungen bewirkt. Unterhalb  $E \sim 30$  eV wird der Verlauf der EDC in zunehmendem Maße durch den Anteil der gestreuten Elektronen bestimmt, die durch Elektronenmultiplikationen während des Kaskadenprozesses gebildet sind. Die Energieverteilung dieser Sekundärelektronen  $S(E)$  hat für alle Metalle den gleichen typischen Gesamtverlauf, wie man ihn auch in der Sekundärelektronenspektroskopie nach primärer Elektronenanregung findet (Ha69, Wo54, De59).  $S(E)$  steigt sehr steil mit abnehmender Anregungsenergie an und läuft über ein Maximum, das durch die Elektronenaustrittsfunktion bestimmt ist (Wo54).

Für die Zustandsdichte des Valenzbandes  $N(E)$  von Aluminium erwartet man im Modell des freien Elektronengases einen zu  $\sqrt{E}$  proportionalen Verlauf, der vom Boden des Valenz-Leitungsbandes ( $E=0$ ) zu seinem Maximalwert bei der Fermienergie ( $E_F = 11,7$  eV) ansteigt und dort durch die Fermiverteilung abgeschnitten wird. Genauere Rechnungen für  $N(E)$  (KS70) zeigen ca. 7 eV oberhalb des Valenzbandbodens noch Feinstrukturen, die dem  $\sqrt{E}$  Verlauf überlagert sind und die von Zuständen aus der Umgebung von kritischen Punkten stammen. Den geschätzten Anteil der gestreuten Elektronen im Valenzbereich haben wir gestrichelt in Abb. 5.1 eingezeichnet und die sich durch Differenzbildung ergebende Kurve im Einsatz vergrößert dargestellt. Den Ursprung des zweiten breiten Maximums schreiben wir wegen des energetischen Abstands ( $\sim 16$  eV) Volumenplasmonen zu. Für einen genaueren Vergleich (BB73) war unser statistischer Fehler aber zu groß.

In Abb. 5.2 haben wir als Ergänzung bzw. zum Vergleich die zu Fig. 5.1 entsprechende EDC einer teilweise oxidierten Aluminiumprobe aufgezeichnet. Unübersehbar hat sich das Spektrum im Valenzbandbereich dahingehend geändert, daß ca. 8 eV oberhalb der Fermienergie von reinem Al eine neue Struktur entstanden ist. Diese ist vermutlich auf ein neu gebildetes Valenzband der amorphen Oxideckschicht zurückzuführen. Bei  $E_1 = -24$  eV finden wir ein weiteres Maximum, dessen Ursprung  $L_1$  Anregungen der Sauerstoffatome des Oxids sind. Die energetische Lage dieser Struktur ist in Übereinstimmung mit ESCA-Messungen von Fahlmann et al. (FHNS65). Im Bereich mittlerer Anregungsenergien ist bei  $E \sim 40$  eV eine breite Struktur entstanden. Zu dem  $L_{2/3}$  Maximum des reinen Al hat sich bei höherer Bindungsenergie ein weiteres ausgebildet. Eine sehr grobe Abschätzung des Oxidanteils der oxidierten Probe unter Zugrundelegung der Streuweglänge von 50 eV Elektronen führt zu Werten von weniger als einer Monoschicht.

Abbildung 5.3 zeigt auch die Erzeugung von Oberflächenplasmonen durch 100 eV Elektronen, die aus den  $L_{2/3}$  Niveaus stammen. Die mit der Plasmonenanregung verbundenen Energieverluste führen zu Maxima im Abstand von  $\hbar\omega = 10,5$  eV und  $\hbar\omega = 15,5$  eV von der  $L_{2/3}$  Struktur. Diese Werte sind in Übereinstimmung mit Energieverlustmessungen (Ra65) und XPS-Messungen (BB73, KLPS73). Das Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenanregungen ist nach Abb. 5.3 aber größer als bei den XPS-Messungen (BB73). Das könnte an der energieabhängigen Anregungswahrscheinlichkeit liegen oder aber an unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit.

Abbildung 5.3 zeigt mit dem Maximum bei  $E \sim 67$  eV auch die  $L_{2/3}$  VV-Augerelektronen. Das flache breite Maximum bei  $E \sim 53$  eV führen wir auf solche gestreuten Augerelektronen zurück, die Plasmonen erzeugt haben. Wegen der breiten Energieverteilung der Augerelektronen ( $\sim 20$  eV) überlappen sich hier jedoch Oberflächen- und Volumenanregungen.

### 5.3 Augerelektronen

In Abb. 5.4 ist der Energiebereich der Augerübergänge noch einmal vergrößert dargestellt. Die Deutung des Maximums bei  $E = 67$  eV als  $L_{2/3}$  VV Augerelektronen wird dadurch begründet, daß diese Struktur bei geänderter Photonenenergie bei derselben Anregungsenergie auftritt (vergl. Kap. 2.5). Ähnlich wie bei den Valenzbandstrukturen sind auch die Augerelektronen einer Verteilung von gestreuten Elektronen überlagert. Dieser Anteil ist näherungsweise gestrichelt eingezeichnet. Im oberen Teil der Abb. 5.4 ist die sich durch Differenzbildung ergebende Energieverteilung als durchgezogene Kurve eingetragen, wobei der Energienullpunkt einer Anregungsenergie von  $E = 73$  eV entspricht. Nach Gl. (2.18) ist das die maximal zu erwartende Energie eines Augerelektrons aus dem Valenzband, wenn ein Loch im  $L_2$  Niveau gefüllt wird. Das zweite bei etwa 20 eV auftretende Maximum wird auf Plasmonstreuung zurückgeführt (Po73). Deshalb extrapolieren wir die EDC vom ersten Maximum bei etwa 6,5 eV zu höherer Energie wie eingezeichnet.

Im einfachsten Falle erwartet man, daß die EDC der  $L_{2/3}$  VV Augerelektronen durch die Selbstfaltung der Zustandsdichte des Valenzbandes gegeben ist (La53) gemäß der Beziehung (Po73)

$$N(E_R - 2\xi) = \text{const} \cdot \int_0^{\xi_u} d\Delta \cdot \rho(\xi + \Delta) \rho(\xi - \Delta) \quad (5.1)$$

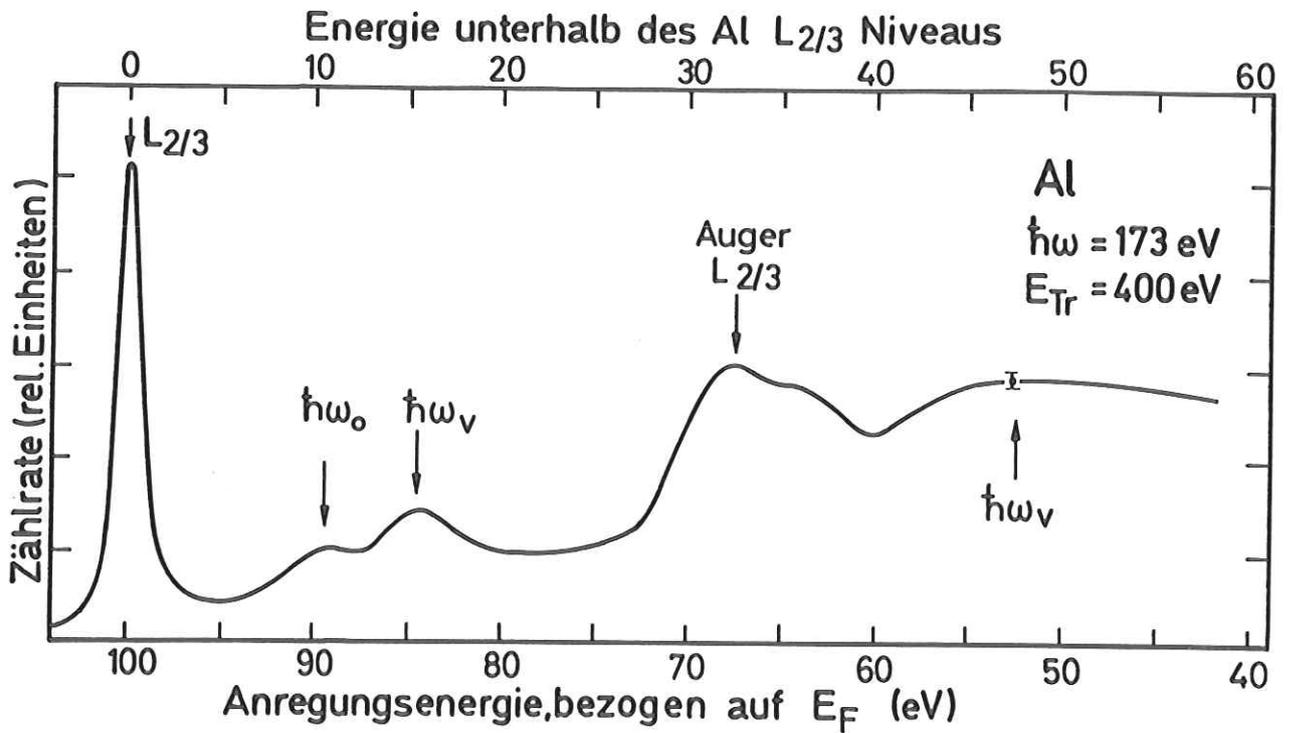


Abb. 5.3 Anregung von Oberflächen- ( $\hbar\omega_o$ ) und Volumenplasmonen ( $\hbar\omega_v$ ) durch  $L_{2/3}^{VV}$  Augerelektronen und angeregte Elektronen des  $L_{2/3}^o$  Niveaus von Aluminium

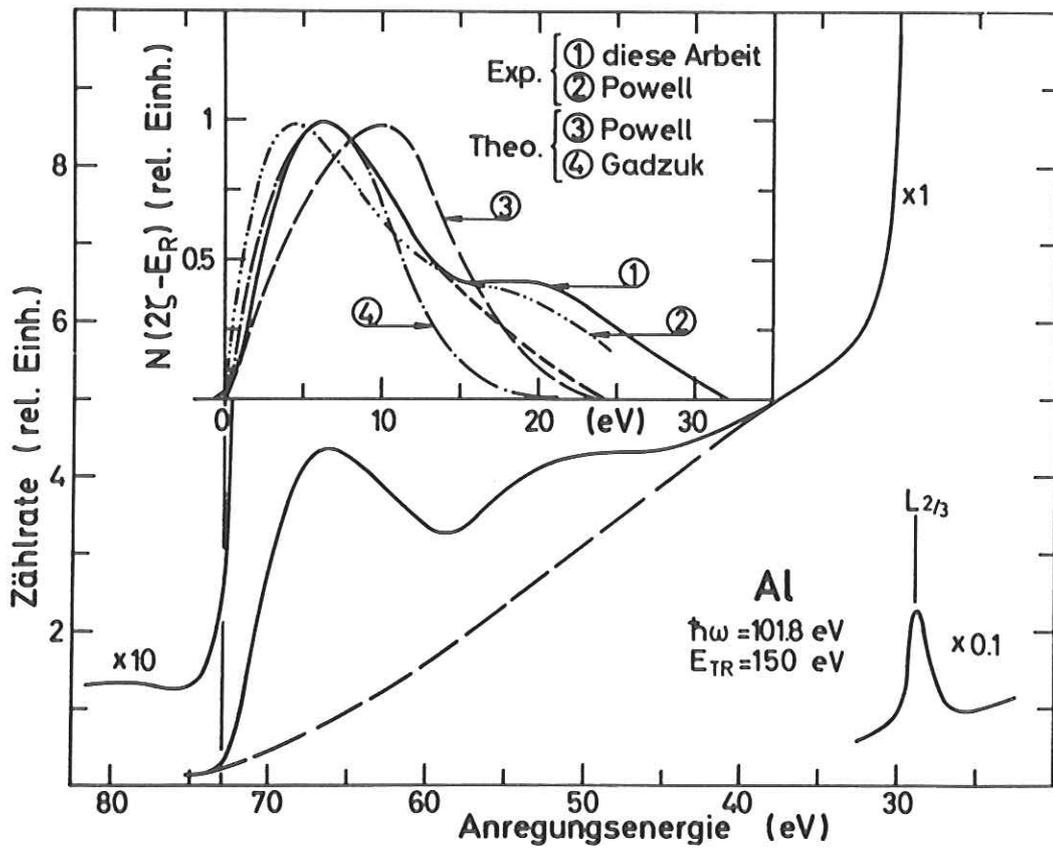


Abb. 5.4 Die Energieverteilung der  $L_{2/3}^{VV}$  Augerelektronen von Aluminium wird im Einsatz nach Abtrennung der gestreuten Elektronen mit einer weiteren experimentell ermittelten Verteilung (Po73) sowie zwei berechneten Verteilungen (Po73, Ga74) verglichen. Der Nullpunkt ( $E_{Fermi}$ ) der Anregungsenergieskala wurde aus der Lage des  $L_{2/3}$  Maximums und der Photonenenergie ermittelt.

in der  $\xi$  die Elektronenenergie im Valenzband angibt ( $\xi=0$  am Ferminiveau und  $\xi=\xi_1$  am Boden des Valenzbandes),  $E_R$  die Bindungsenergie des Rumpfniveaus,  $\rho(\xi)$  die Zustandsdichte des Valenzbandes und  $2\Delta$  die Energiedifferenz der bei dem Augerprozeß beteiligten Valenzbandelektronen. Für die Integration gilt:  $\xi_u = \xi$ , wenn  $\xi < \frac{1}{2} \xi_1$  und  $\xi_u = \xi_1 - \xi$ , wenn  $\xi > \frac{1}{2} \xi_1$ .

Powell (Po73) hat die Gl. (5.1) mit der bekannten Zustandsdichte (KS70) von Al berechnet und experimentell die Energieverteilung der Augerelektronen nach primärer Elektronenanregung bestimmt. Seine Ergebnisse sind mit in Abb. 5.4 aufgenommen. Wir haben jedoch in seiner experimentellen Kurve den Energienullpunkt um ca. -1,5 eV an den Einsatz der Energieverteilung der Augerelektronen verschoben. (Der Autor schließt einen systematischen Fehler in der Energieeichung nicht aus (Po73).) Ein Vergleich der Spektren zeigt, daß die experimentellen Kurven im wesentlichen die gleiche Form haben, die Lage der Maxima sich aber trotz der durchgeführten Verschiebung noch um ca. 2 eV unterscheidet. Beide experimentellen Ergebnisse stimmen aber weder in der energetischen Lage noch in der Form mit der nach Gl. (5.1) berechneten Kurve überein. Die  $\rho \cdot \rho$ -Kurve ist um 5,5 eV bzw. 3,5 eV zu höherer Energie verschoben. Powell (Po73) hat daraus gefolgert, daß die in Gl. (5.1) gemachte Vernachlässigung des energieabhängigen Matrixelements nicht zulässig ist und infolgedessen die Valenzbandzustandsdichte nicht auf einfache Weise aus der EDC der Augerelektronen ermittelt werden kann. In einer neueren Arbeit hat Gadzuk (Ga74) gezeigt, daß die Berücksichtigung des Matrixelementes nur eine energetische Verschiebung von  $\sim 0,5$  eV bewirkt, daß hingegen der Einfluß der Oberfläche einen weit größeren Effekt ausmacht. Gadzuk (Ga74) hat die Gl. (5.1) durch

$$N(E_R - 2\xi) \propto \int_0^{-\infty} dz \exp(z/\lambda(E)\cos\theta) \int_0^{\xi_u} d\Delta \rho(\xi+\Delta; z) \rho(\xi-\Delta; z) \quad (5.2)$$

ersetzt, in der neben einer lokalen Zustandsdichte  $\rho(\xi, z)$  auch die mittlere freie Weglänge  $\lambda(E)$  der Augerelektronen berücksichtigt ist.

Wir haben das Ergebnis (Ga74) der Rechnung nach Gl. (5.2) mit in die Abb. 5.4 eingezeichnet. Bei einer Streuweglänge von etwa  $1 \text{ \AA}$  stimmt die energetische Lage des Maximums mit unserem experimentellen Ergebnis überein. Im Abfall der Kurven oberhalb von etwa 10 eV treten deutlich Abweichungen auf. Bei einer realistischen Streuweglänge von  $\sim 4 \text{ \AA}$  für 60 bis 70 eV Elektronen in Al ergibt die Rechnung (Ga74) allerdings eine Energieverteilung, bei der das Maximum um etwa 1,5 eV gegen das experimentelle Ergebnis zu höherer Energie verschoben ist.

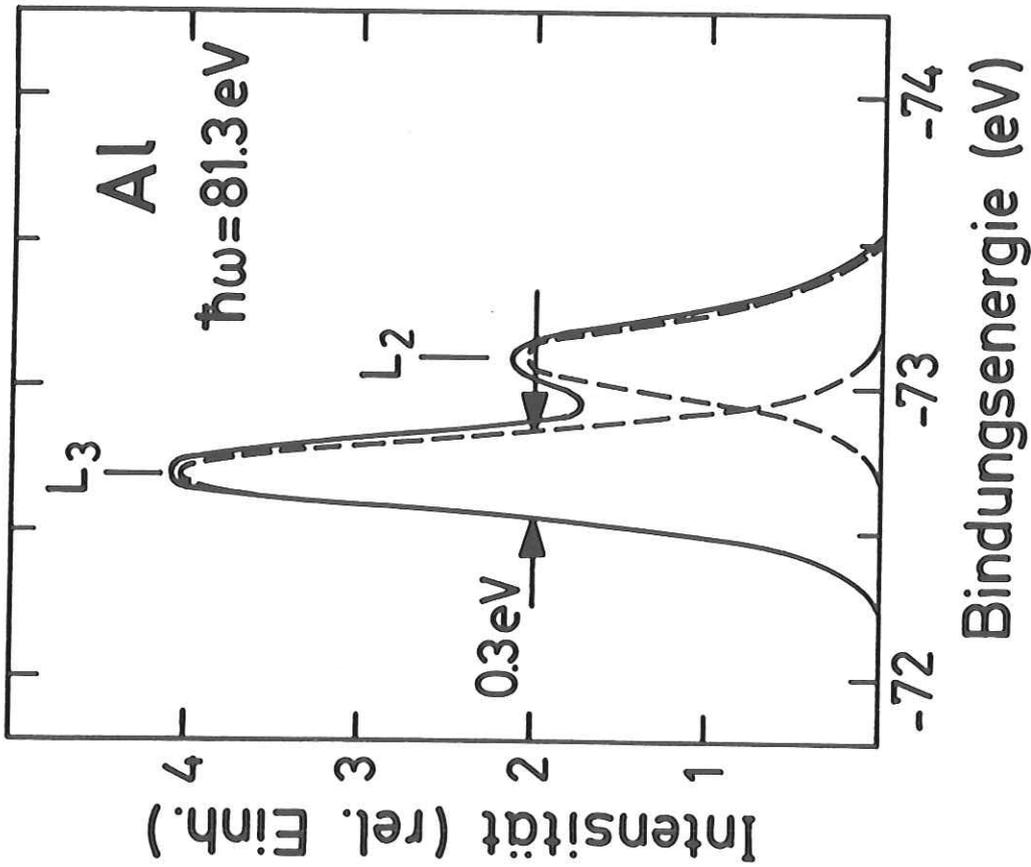


Abb. 5.5 Entfaltung der Aluminium  $L_{2/3}$ -Struktur in die  $L_3$ - und die  $L_2$ -Komponente nach Abtrennung des Anteils der gestreuten Elektronen.

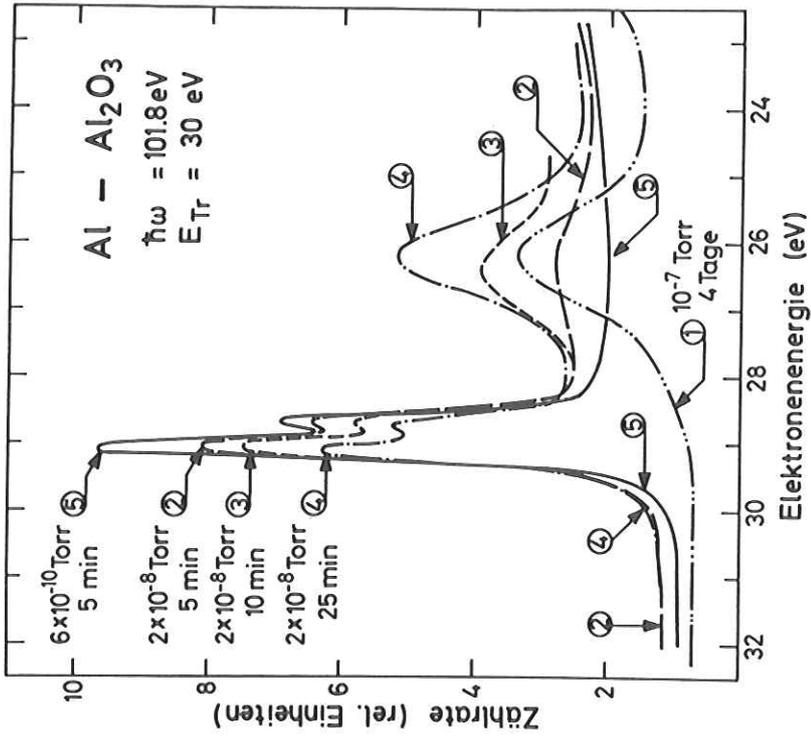


Abb. 5.6 EDC's von Photoelektronen aus Al  $L_{2/3}$  Zuständen von "sauberm" Aluminium (5) und von oxidiertem Aluminium (1-4). Die Zählrate der Elektronen mit Ausgangszuständen im reinen Al sinkt, während die der Elektronen aus Al  $L_{2/3}$  Zuständen in amorphen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit zunehmender Schichtdicke anwächst.

Die Rechnung (Ga74) zeigt, daß die Berücksichtigung einer lokalen Zustandsdichte in Verbindung mit der Austrittstiefe der Elektronen zu einer Verschiebung des Maximums der Energieverteilung der Augerelektronen führt. Eine quantitative Übereinstimmung ist aber nicht zu erreichen, so daß zur Erklärung der beobachteten Augerelektronen Energieverteilung weiterhin andere Effekte herangezogen werden müssen.

Gadzuk (Ga74) deutet an, daß Matrixelementeffekte im Oberflächenbereich von Bedeutung sein können. In die Berechnung der Energieverteilung der Augerelektronen (Gl. 5.2) geht im Gegensatz zu der Energieverteilung der elastisch gestreuten Photoelektronen (Gl. 2.17) das Produkt der lokalen Zustandsdichteverteilungen ein. Abweichungen in der lokalen Zustandsdichte von der des Volumens zeigen sich in der Energieverteilung der Augerelektronen daher besonders deutlich.

#### 5.4 Rumpfniveaus

Die Bindungsenergien der  $L_2$  und  $L_3$  Rumpfniveaus von Aluminium betragen nach Absorptionsmessungen (CM69)  $E_B(L_3) = (72,72 \pm 0,02)$  eV und  $E_B(L_2) = (73,16 \pm 0,02)$  eV. Von diesen und anderen Messungen (HKS70) weiß man auch, daß die Halbwertsbreite dieser Niveaus kleiner als 0,1 eV ist. Deshalb ermöglicht die in einer EDC ermittelte Breite und Form dieser Niveaus einen Rückschluß auf Energieauflösung und Transmissionscharakteristik des Analysators. In der Abb. 5.5 haben wir unser Ergebnis für  $\hbar\omega = 81,3$  eV und  $E_{Tr} = 30$  eV dargestellt. Wir haben dazu den Untergrund der gestreuten Elektronen (vergl. Abb. 5.8) subtrahiert und mit der bekannten Spin-Bahn Aufspaltung von 0,43 eV (CM69) eine Zerlegung in die  $L_3$  und  $L_2$  Komponente durchgeführt. Die Symmetrie der Kurven deutet auch auf eine symmetrische Transmissionsfunktion des Analysators hin. Die ermittelte totale Halbwertsbreite von 0,3 eV ergibt unter der Annahme Gaußscher Linienprofile bzw. Fensterfunktionen und einer Halbwertsbreite des monochromatischen Lichtes von 0,2 eV eine Auflösungsenergie des Analysators von 0,2 eV, was auch im Einklang mit theoretischen Abschätzungen ist (vergl. Kap. 3.3.1). Diese Ergebnisse, die wir auch bei Messungen mit einer Photonenenergie von 102 eV erzielten, deuten daraufhin, daß Verbreiterungen der Strukturen während des Elektronentransports unerheblich sind. Das Höhenverhältnis aus  $L_3$  und  $L_2$ -Maximum entspricht mit dem Zahlenwert von 2:1 auch dem statistischen Gewicht der beteiligten Niveaus von  $j=3/2$  und  $j=1/2$ .

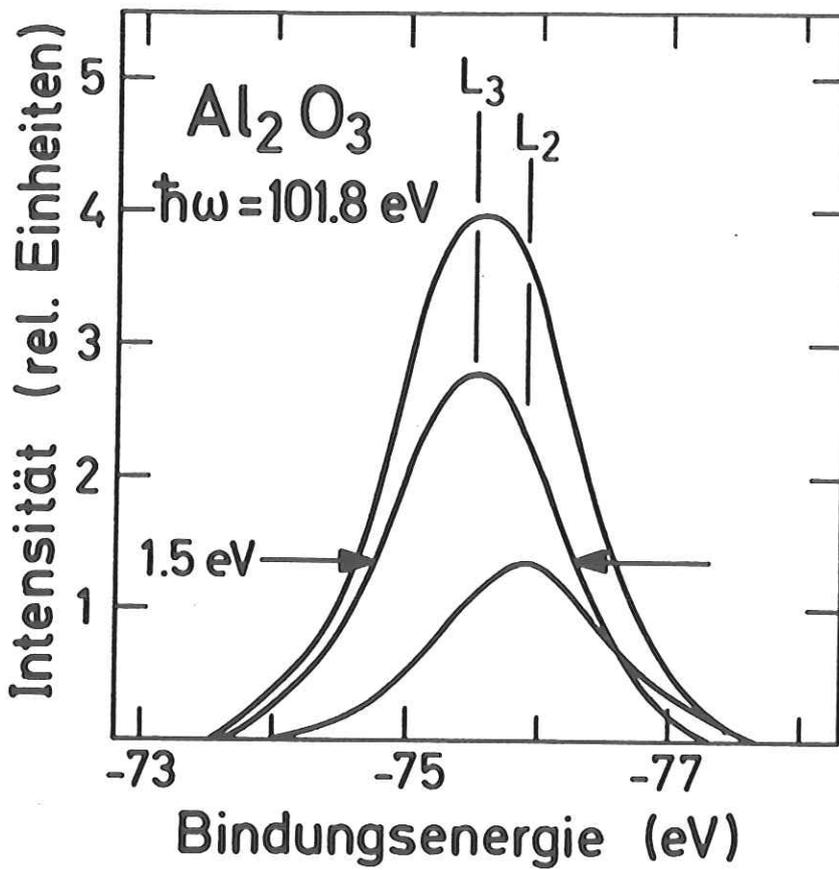


Abb. 5.7

Entfaltung der Al  $L_{2/3}$  Struktur von amorphen  $Al_2O_3$  in die  $L_3$ - und die  $L_2$ -Komponente nach Abtrennung des Anteils der gestreuten Elektronen.

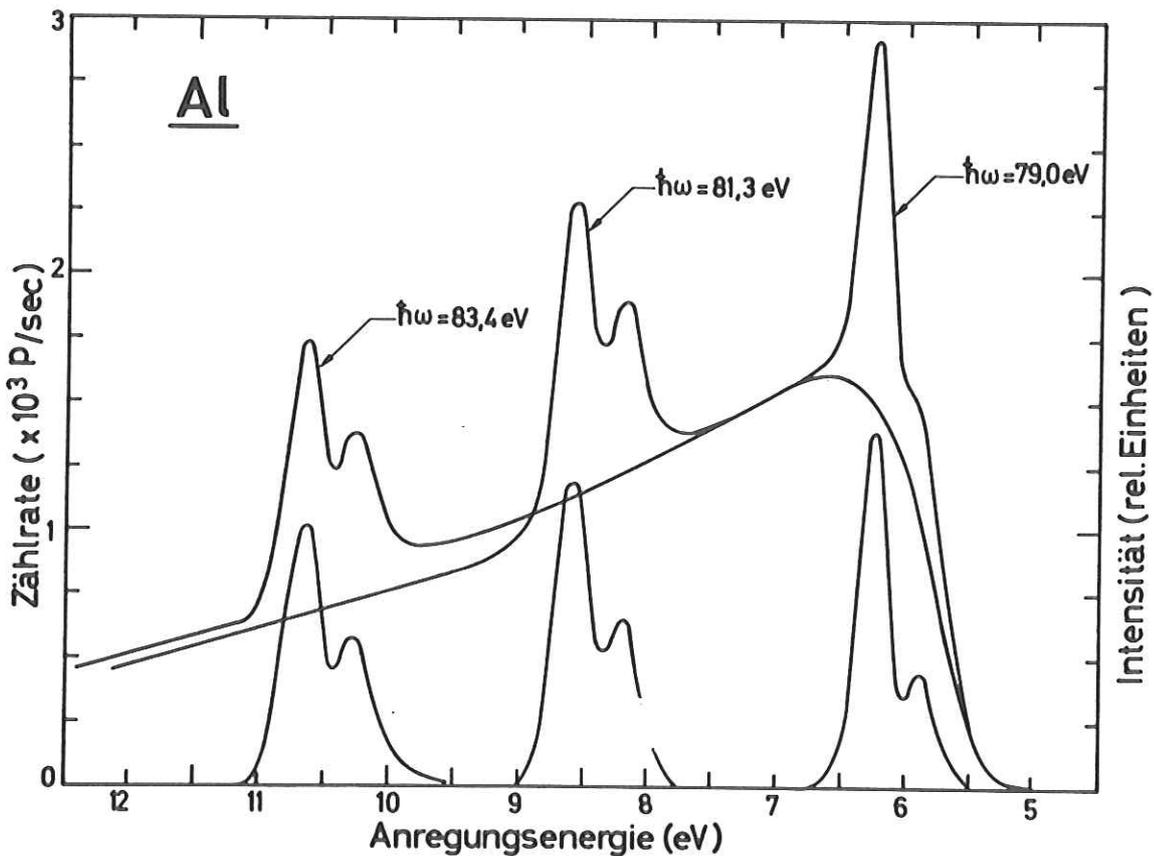


Abb. 5.8 Energieverteilung der  $L_{2/3}$  Photoelektronen von Aluminium bei verschiedenen Photonenenergien. Die Maxima der  $L_{2/3}$  Elektronen sind in den gemessenen Spektren ( $E_{Tr} = 30$  eV) der Energieverteilung der gestreuten Elektronen überlagert. Im unteren Teil der Abbildung sind die Strukturen vom Untergrund abgetrennt.

Von besonderem Interesse sind die chemische Verschiebung (ESCA67) und die sehr starke Verbreiterung (Ci73) des Al  $L_{2/3}$  Niveaus beim Übergang vom reinen Aluminium zum Aluminiumoxyd. In der Abb. 5.6 haben wir hochaufgelöste Energieverteilungsspektren für verschiedene Stadien der Oxidation von Al-Aufdampfschichten eingezeichnet. Ein für die Präparation und Meßtechnik wesentliches Ergebnis ist die Tatsache, daß ein Vakuum von  $2 \times 10^{-8}$  Torr nicht zur photoelektronenspektroskopischen Untersuchung von sauberen Oberflächen ausreichend ist. Abschätzungen der Bedeckungszeit mit Hilfe der Angaben der Abb. 3.1 ergeben bei den obigen Bedingungen ca. 10 min für die Bildung einer Monoschicht von amorphen Oxid auf der Al Probe.

Als weitere Ergebnisse finden wir die erwartete starke Verbreiterung der  $L_{2/3}$  Strukturen und eine chemische Verschiebung der Rumpfniveaus in Metall und Oxid von  $\Delta E = (2,8 \pm 0,2)$  eV. In der Abb. 5.7 haben wir für eine stark oxidierte Probe die zu Abb. 5.5 entsprechende Aufspaltung in  $L_2$  und  $L_3$  Anteile durchgeführt. Die leichte Asymmetrie der Strukturen ist sehr wahrscheinlich auf die Abtrennung des Anteils der gestreuten Elektronen zurückzuführen. Wegen des effektiven instrumentellen Auflösungsvermögens entsprechend etwa 0,28 eV kann die beobachtete Halbwertsbreite von  $\Delta E = 1,5$  eV nahezu vollständig auf die wahre Breite des Rumpfniveaus bezogen werden. Die Verbreiterung der  $L_{2/3}$  Strukturen macht damit einen Faktor von 15 aus. Diese Breite ist im Einklang mit der Breite der ersten Strukturen im  $Al_2O_3$  Ausbeutespektrum (Abb. 4.13). Nach Citrin (Ci73), der für die wahre Linienbreite des  $L_2$  bzw.  $L_3$  Niveaus in  $Al_2O_3$  aus ESCA-Messungen nur 1 eV angibt, ist dieser äußerst starke Effekt auf interatomare Augereffekte zurückzuführen. Dieser Augerprozeß, bei dem das anfängliche Loch und das "fallende" und emittierte Elektron von verschiedenen Atomen stammen, soll mit hoher Wahrscheinlichkeit auftreten und daher zu der Lebensdauererweiterung führen. Mit unseren experimentellen Ergebnissen können wir leider nicht bestimmen, inwieweit der von Citrin (Ci73) vorgeschlagene Mechanismus zutreffend ist. Auch eine statistisch variable Bindungsenergie der  $L_{2/3}$  Zustände aufgrund der amorphen Beschaffenheit des  $Al_2O_3$  kommt als Erklärung in Betracht.

### 5.5 Ergänzung zur Ausbeutespektroskopie

Bei der Begründung der Ausbeutespektroskopie haben wir gefragt, wie groß der Anteil der ungestreuten Elektronen aus den  $L_{2/3}$ -Rumpfniveaus des Al zur gesamten Photoausbeute ist, wenn die Photonenenergie der Summe aus Bindungsenergie und Austrittsarbeit entspricht. Eine Abschätzung können wir aus Abb. 5.8 entnehmen,

wo die EDC-Spektren für drei Photonenenergien 83,4 eV, 81,3 eV und 79 eV aufgezeichnet sind. Die drei Kurven sind willkürlich in der Höhe zu einem etwa gleichen Verlauf der gestreuten Elektronen angepaßt. Im unteren Teil der Abbildung haben wir den Anteil der direkt emittierten Elektronen abgetrennt. Die Form des Spektrums für  $\hbar\omega=79$  eV läßt trotz der recht groben Separation vermuten, daß die Austrittsfunktion sich hier noch bemerkbar macht. Für  $\hbar\omega=81,3$  eV hingegen sieht das Doppelmaximum bereits symmetrisch aus. Das Verhältnis von gestreuten zu ungestreuten Elektronen ist für alle drei Photonenenergien kleiner als 5 %. Die Berücksichtigung des viel steileren Einfallswinkels bei den Ausbeutemessungen dürfte diesen Wert noch weiter reduzieren. Am Einsatz der Übergänge reduziert die Austrittsfunktion dieses Verhältnis zusätzlich. Wir können daher verstehen, daß der Beitrag der ungestreuten Elektronen in der Nähe des Einsatzes bei  $\hbar\omega=E_B+\phi_{A1}$  in der Größenordnung von ca. einem Prozent des  $L_{2/3}$  Kantenverhältnisses liegt.

## 6. Anisotropieuntersuchungen an trigonalem Selen

### 6.1 Vorbemerkungen

Die optischen Eigenschaften des anisotropen trigonalen Selen sind über einen weiten Spektralbereich untersucht worden (siehe z.B. Gr69, SCT73). Bis zu einer Photonenenergie von 30 eV konnte der dielektrische Tensor von Selen aus Reflexionsmessungen an einkristallinen Proben ermittelt werden (TC67, KKT71). Die experimentellen Ergebnisse für den Bereich der Valenzbandanregungen stimmen nahezu quantitativ mit den Resultaten aus Bandstrukturberechnungen überein (Sa68, Sa71). Mit Hilfe von Transmissionsmessungen an dünnen Aufdampfschichten (CGSY70, STZ72) wurden die Anregungen der 3d- und 3p Rumpfniveaus bis zu einer Photonenenergie von 170 eV studiert. Die Strukturen am Einsatz der 3d-Übergänge ( $\sim 55$  eV), die für polykristalline und amorphe Proben gleich waren (CGSY70), wurden mit der Zustandsdichte des Leitungsbandes (vergl. Kap. 2.3) verglichen. Mit Reflexionsmessungen an Einkristallen (Rö71) hat man auch versucht, die markanten Strukturen bei 55 eV auf ihre Abhängigkeit von der Polarisation des Lichtes zu untersuchen. Es wurde jedoch kein Anisotropieeffekt gefunden, da neben einer zu geringen Energieauflösung des verwendeten Monochromators vermutlich auch die Meßgenauigkeit wegen der sehr niedrigen Reflektivität der Probe begrenzt war. Nach unserer Kenntnis gibt es bisher überhaupt nur eine erfolgreiche Untersuchung (WYNSO71) zur Polarisationsabhängigkeit optischer Anregungsprozesse im ultraweichen Röntgengebiet. Es handelt sich dabei um eine Transmissionsmessung an einem wenige  $\mu\text{m}$  dicken CdS Splitter im Energiebereich der Schwefel  $L_{2/3}$  Absorption (160 bis 170 eV). Bei dem Experiment mußte wegen der geringen transmittierten Intensität das Spektrum mit sehr langer Belichtungszeit photographisch registriert werden.

Für solche Anisotropieuntersuchungen bietet die Ausbeutespektroskopie unter Ausnutzung polarisierter Synchrotronstrahlung eine sehr gute Anwendungsmöglichkeit, die die oben angedeuteten und teilweise nicht zu bewältigenden experimentellen Schwierigkeiten bei Reflexions- und Transmissionsmessungen umgeht. Wir wollen von der Meßmethode Gebrauch machen, um die Polarisationsabhängigkeit der Absorption von trigonalem Selen zwischen 40 eV und 190 eV auszumessen.

Im zu untersuchenden Spektralbereich tragen die 3p, 3d, 4s und 4p Elektronen der Selenatome zur Absorption bei. Die fester gebundenen  $3p^6$  und  $3d^{10}$  Terme bilden wegen der Spin Bahn Aufspaltung jeweils zwei schmale Rumpfbänder, die schematisch in der Abb. 6.1 aufgezeichnet sind. In der "tight-binding" Näherung

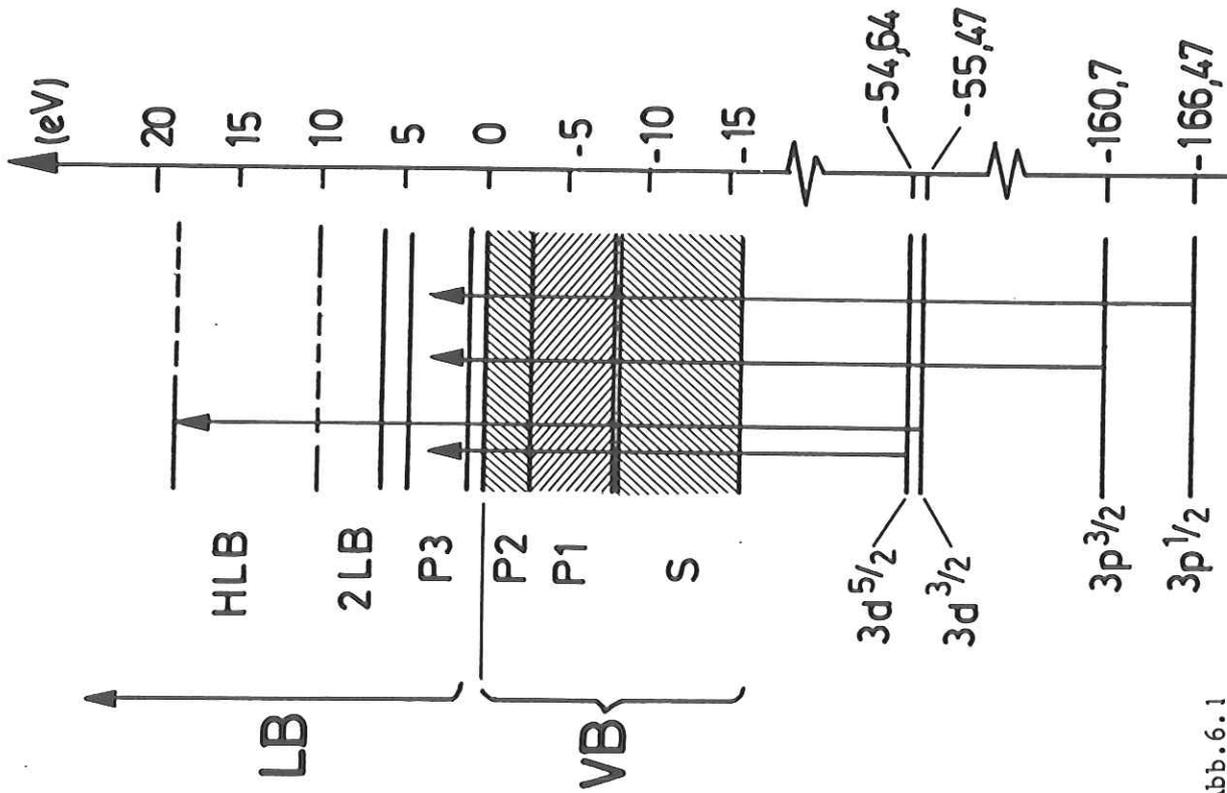


Abb.6.1

Bandschema von Selen

Die energetische Lage der 3p- und 3d- Rumpfbänder bezüglich der Oberkante des Valenzbandes (VB) ist der Arbeit (SCT73) entnommen. Die Valenzbänder (S, P1, P2) und die Leitungsbandtripletts (P3, 2LB) sind nach (Sa68) eingetragen. HLB deutet

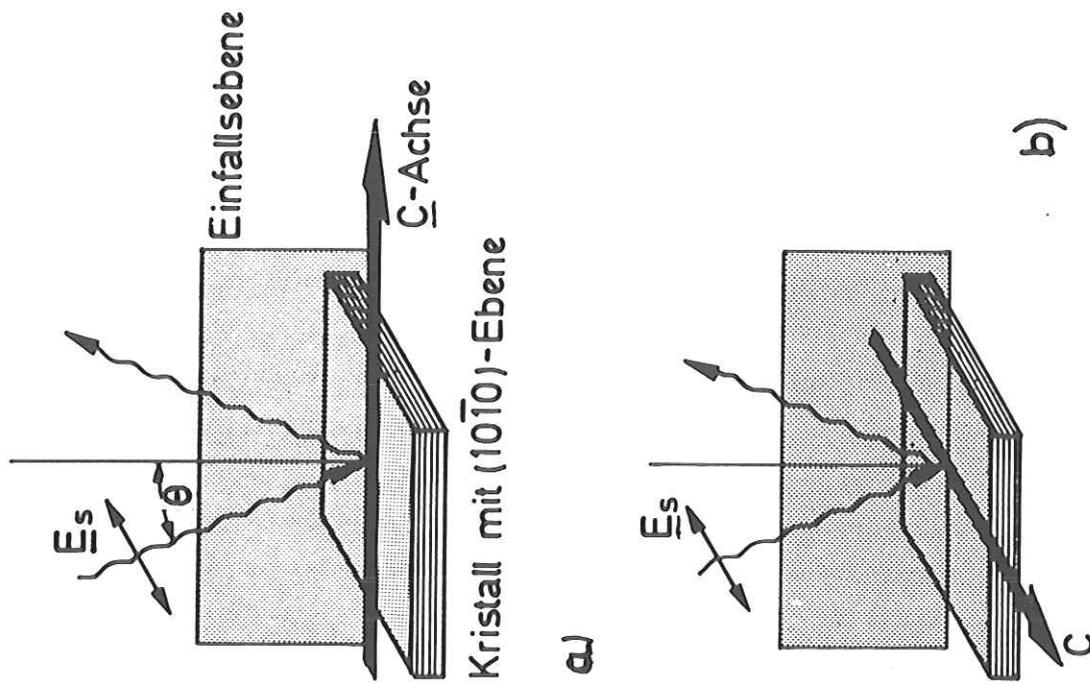


Abb.6.2

Senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht fällt so auf eine (10 $\bar{1}0$ ) Spaltfläche eines Selenkristalls, daß im Fall a) der elektrische Vektor  $\underline{E}_s$  senkrecht zur optischen  $\underline{c}$ -Achse und im Fall b) parallel zur  $\underline{c}$ -Achse liegt.



Messungen an Galliumselenid Einkristallen (WM72) haben gezeigt, daß Spaltflächen extrem inert sind. Die Bindungsverhältnisse des trigonalen Selen sind nun in gewisser Weise mit denen von Galliumselenid vergleichbar. Deshalb haben wir versuchsweise einen Selenkristall sogleich nach dem Spalten in Laborluft in die Probenkammer eingebaut und gemessen. Das Ausbeutespektrum dieser Probe zeigte den erwarteten Verlauf der 3d-Absorption (CGSY70). Da diese Probe in situ um  $360^\circ$  um eine zur Oberfläche senkrechte Achse gedreht werden konnte, waren Ausbeutemessungen mit den Bedingungen  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  und  $\underline{E} \perp \underline{c}$  in den Stellungen  $0^\circ$  und  $180^\circ$  bzw.  $90^\circ$  und  $270^\circ$  möglich.

Aufbauend auf diesen Erfahrungen und den guten Ergebnissen an Silizium Spaltflächen (vergl. Kap. 4.3) wurde die Probenpräparation der Messungen, deren Ergebnisse wir in den nächsten Abschnitten diskutieren wollen, wie folgt durchgeführt. Zwei frische Spaltflächen von ein und demselben Selenkristall wurden unmittelbar vor dem Evakuieren der Probenkammer hergestellt und in Positionen  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  und  $\underline{E} \perp \underline{c}$  auf dem Probenrand der Meßapparatur (vergl. Kap. 3.3) montiert. Die Genauigkeit der Orientierung der  $\underline{c}$ -Achse in Bezug auf die Lage des  $\underline{E}$ -Vektors (horizontal verlaufend) des Lichtes betrug etwa  $\pm 3^\circ$ .

Nach dem Ausheizen der Meßapparatur (siehe Anhang B) wurde festgestellt, daß sich trotz niedriger Ausheiztemperatur um die Einkristalle bereits Selen niedergeschlagen hatte. Die Spaltflächen zeigten für das bloße Auge aber keine Veränderung. Das wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß der Niederschlag wohl durch Sublimation im Hochvakuum erfolgt ist. Bei einem Druck im unteren  $10^{-10}$  Torr Bereich wurden die Kristalle schließlich noch einmal für eine Zeitdauer von etwa 5 Minuten auf ca.  $150^\circ$  C erhitzt. Wir meinen, daß die so vorbereiteten Proben als repräsentativ für den Einkristall und als weitgehend "sauber" anzusehen sind.

### 6.3 Ergebnisse und Vergleich mit anderen Messungen

In der Abb. 6.3 sind die Ausbeutespektren für senkrecht und parallel polarisiertes Licht für den an Luft gespaltenen und im Hochvakuum gemessenen Einkristall gezeigt. Die Kurven sind direkt vom Meßblatt abgezeichnet und daher in der Energieskala nicht linear. Wir stellen zunächst fest, daß sich die beiden Spektren in ihrer Intensität um einen Faktor  $\sim 1,5$  unterscheiden.

Tabelle 6.1 Energetische Lage (in eV) der gemessenen Feinstrukturen in den Ausbeutespektren von trigonalem Selen für die Polarisationsrichtungen  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  und  $\underline{E} \perp \underline{c}$ . Zum Vergleich sind die Ergebnisse aus Absorptionsmessungen (CGSY70) und XPS-Messungen (SCT73) für polykristallines Selen angegeben. Bei den XPS-Messungen ist die Bindungsenergie auf die Oberkante des Valenzbandes bezogen.

		Photoausbeute		Absorp- tion	XPS	
		$\underline{E} \perp \underline{c}$	$\underline{E} \parallel \underline{c}$			
	O	54,2	54,3	~53		
	A	55,0	55,0	55,2	3d5/2	54,64
P3	B	55,85	55,95	56,2		
	C	56,4	56,25		3d3/2	55,47
	D		~58	58		
	E	61,7	61,0			
2LB	F	63,2	61,9	63		
	G		63			
	G	67				
HLB	H		70			
	3/2	161,5	161,5	162,0		160,7
3p	1/2	167	167	168,5		166,47

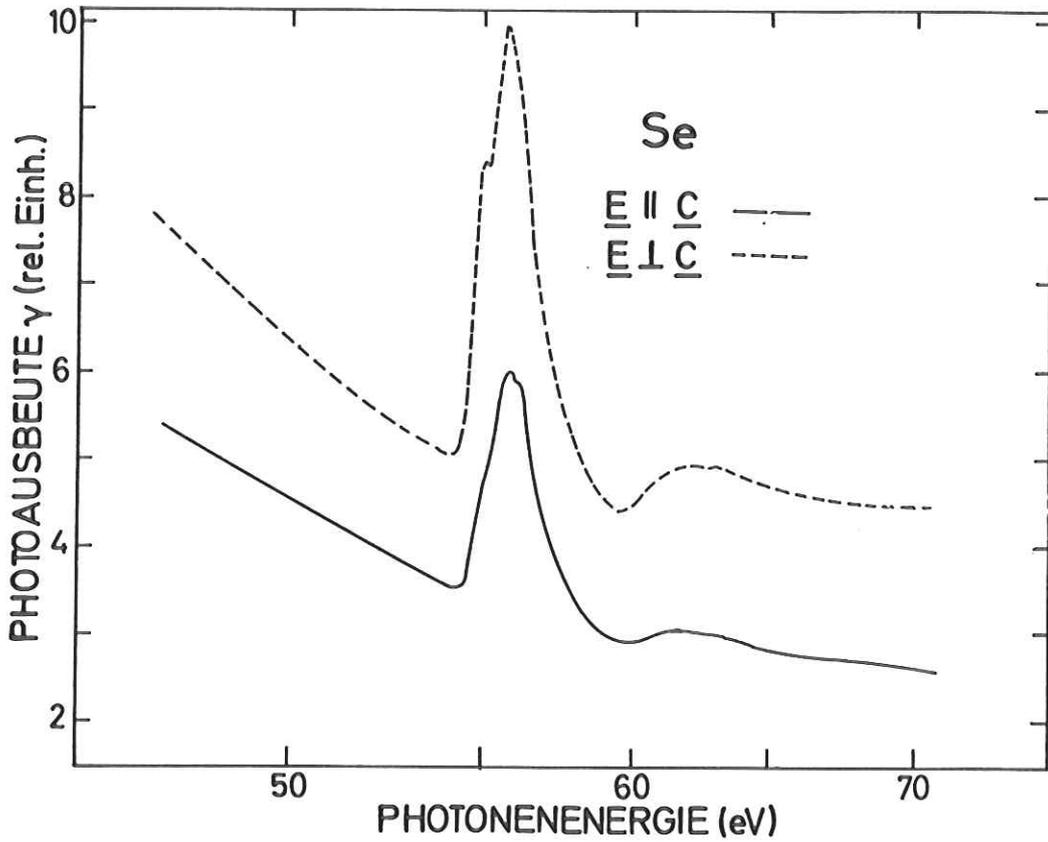


Abb.6.3 Photoausbeute eines an Luft gespaltenen Selenkristalls am Einsatz der 3d-Übergänge für senkrecht ( $E \perp c$ ) und parallel ( $E \parallel c$ ) zur  $c$ -Achse polarisiertes Licht.

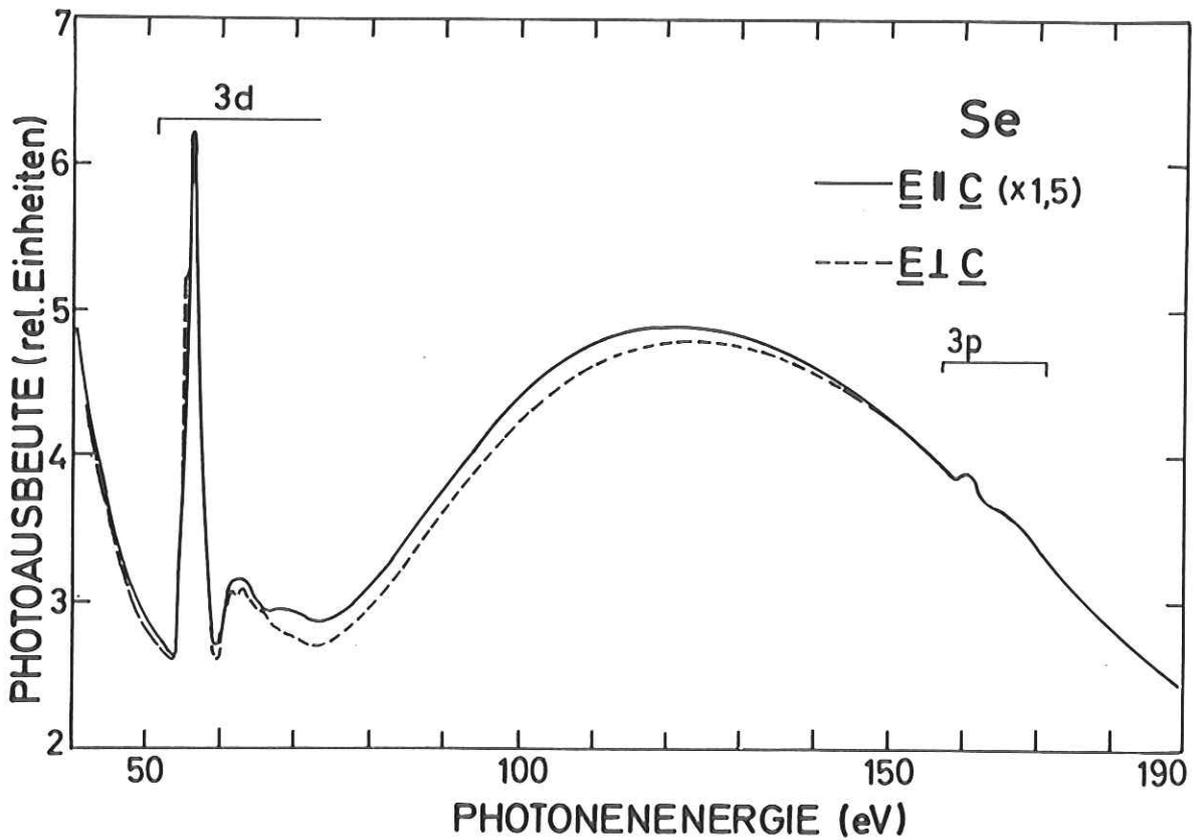


Abb.6.4 Photoausbeutespektren von Einkristallspaltflächen von Selen für senkrecht und parallel zur  $c$ -Achse polarisiertes Licht.

In der Abb. 6.4 sind die Ausbeutespektren der unter UHV-Bedingungen präparierten und gemessenen Proben für die Orientierung  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  und  $\underline{E} \perp \underline{c}$  im Energiebereich von 40 eV bis 190 eV dargestellt. Es ist zu beachten, daß sich die beiden Spektren in ihrer Intensität um den Faktor  $1,5 \pm 0,1$  unterscheiden. Mit diesem Wert ist das Spektrum mit  $\underline{E} \parallel \underline{c}$ , in der Darstellung multipliziert, da dann beide Kurven im hochenergetischen Teil zusammenfallen und den Vergleich erleichtern.

Schematisch lassen sich die beiden Spektren in drei Bereiche gliedern. Bis zu etwa 54 eV wird die Absorption durch auslaufende Valenzbandanregungen bestimmt. Dann setzen sehr deutlich Übergänge aus den äußersten d-symmetrischen Rumpfniveaus ein (CGSY70), die zu einem etwa 20 eV breiten Bereich mit unterschiedlich ausgeprägten Strukturen führen. Daran schließt sich ein sehr breites Kontinuum an, das sich über mehr als 100 eV erstreckt. Als einzige Feinstrukturen sind diesem zwei Maxima bei 161,5 eV und 167 eV überlagert.

Neben dem bereits erwähnten Faktor von 1,5 weisen die Spektren für verschiedene Polarisationsrichtung im Strukturbereich weitere Unterschiede auf. Die dominante Struktur um 56 eV (Abb. 6.5) zeigt für  $\underline{E} \perp \underline{c}$  zwei deutlich getrennte Maxima, für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  aber lediglich eine schwache Einsenkung an der Spitze. Im Bereich des zweiten Absorptionsbandes um 62 eV ergeben sich auch geringe Unterschiede, die schon nahe an der experimentellen Nachweisgrenze liegen. Deutlichere Abweichungen finden sich wieder um 70 eV, wo sich für  $\underline{E} \perp \underline{c}$  bei 67 eV und für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  bei 70 eV jeweils flache Maxima zeigen. In der Tabelle 6.1 haben wir die Lagen der Strukturen zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse der früheren Transmissionsmessungen nach Cardona et al. (CGSY70) eingetragen sowie neuere XPS-Daten von polykristallinen Proben (SCT73).

Der spektrale Verlauf des Absorptionskoeffizienten nach Cardona et al. (CGSY70), den wir in Abb. 6.6 dargestellt haben, und das von uns ermittelte Ausbeutespektrum stimmen im allgemeinen überein, wenn wir die Strukturen in den Ausbeutespektren isotrop mitteln. Wie bereits bei früheren ähnlichen Vergleichen (Kap. 4.3) zeigt sich auch hier, daß über einen größeren Energiebereich gesehen Verzerrungen in den Ausbeutespektren auftreten können, die aber nicht die energetische Lage von Feinstrukturen beeinflussen. Da wir im folgenden lediglich an den unterschiedlichen Strukturen der Ausbeutespektren für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  und  $\underline{E} \perp \underline{c}$  interessiert sind, haben wir das Ausbeutespektrum nicht bezüglich der spektralen Abhängigkeit der Gold-Referenz (Kap. 3.2.5) korrigiert.

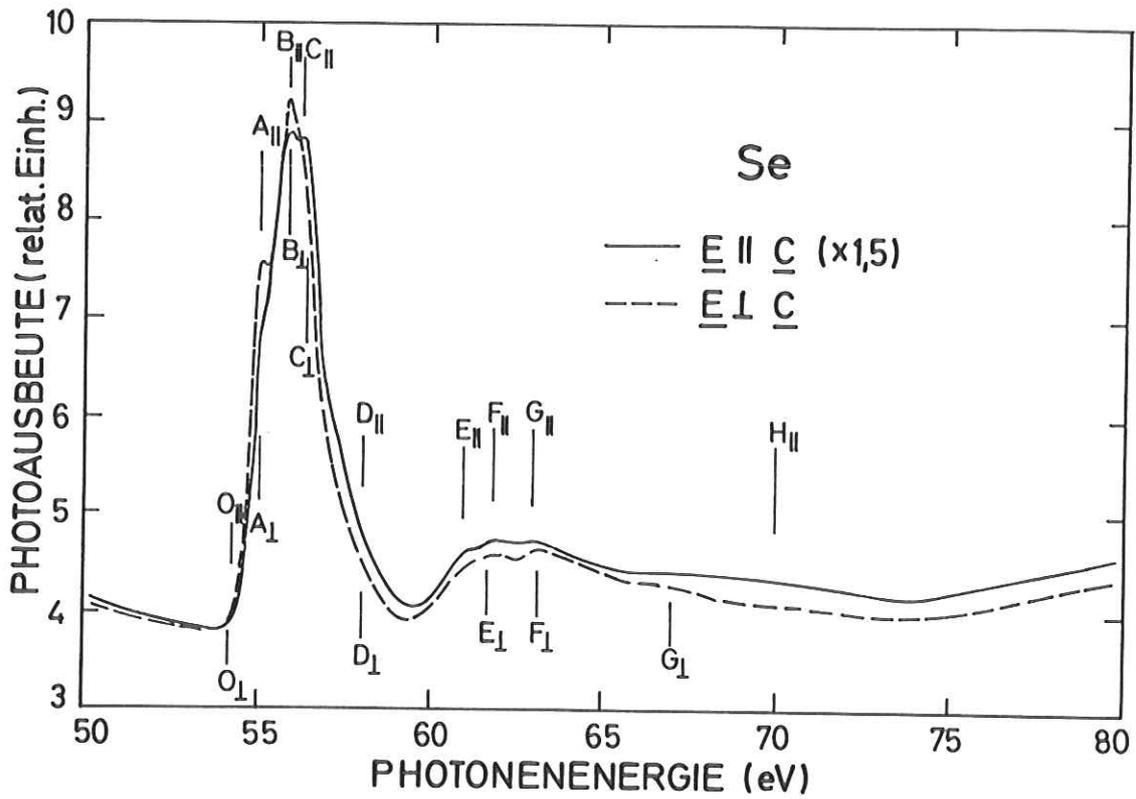


Abb.6.5 Feinstruktur der Ausbeutespektren am Einsatz der 3d-Übergänge.

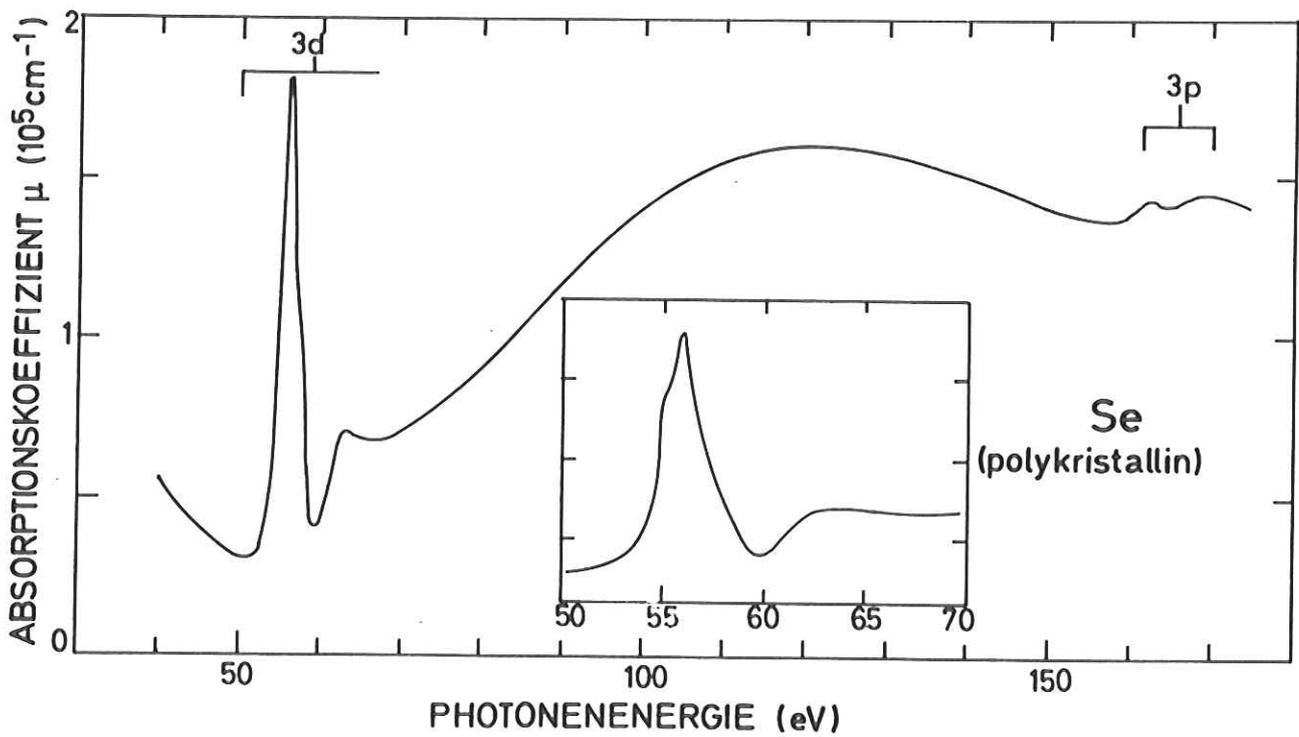


Abb.6.6 Absorptionsspektrum von polykristallinem Selen (entnommen (CGSY70)).

Im detaillierten Vergleich zwischen Ausbeute- und Absorptionsspektrum findet man eine Reihe von Unterschieden im Bereich der Strukturen von 54 eV bis 80 eV. So sind beispielsweise die Maxima um 70 eV und die deutlichen Minima um 75 eV im Absorptionskoeffizienten nicht zu erkennen. Daneben setzt der Anstieg zum dominanten Maximum (56 eV) im Ausbeutespektrum erst bei 1 bis 2 eV höherer Energie ein, erfolgt aber dafür steiler.

Für die bereits erwähnten Transmissionsmessungen nach Sonntag und Mitarbeitern (STZ72) wurden die Proben auf Al-Unterlagen bei Zimmertemperatur aufgedampft, so daß die Schichten in amorpher Form kondensierten. Es ist deshalb nicht überraschend, daß diese Messungen die feineren Strukturen der Ausbeutespektren im Bereich 54 bis 80 eV nicht zeigen. Der allgemeine Verlauf deckt sich aber mit unseren Ergebnissen und denen von Cardona et al. (CGSY70).

Die Reflexionsmessungen von Römer (Rö71) wurden zwar an Einkristallen durchgeführt. Wie schon in der Einleitung bemerkt, war die Energieauflösung für die Untersuchung der Feinstrukturen aber zu schlecht. Deshalb verzichten wir hier auf eine Wiedergabe der Resultate. Auch eine weitere Untersuchung von trigonalem Selen, die mit Energieverlustmessungen (Ba72) bis zu 70 eV gemacht wurde, soll nur erwähnt werden, da keinerlei Feinstruktur gefunden wurde.

## 6.4 Interpretation und Diskussion der Meßergebnisse

### 6.4.1 Zum Grobverlauf der Spektren

Nach den Ausführungen in Kap. 4 wollen wir es als erwiesen ansehen, daß die Strukturen in den Ausbeutespektren streng mit dem Absorptionsverlauf korreliert sind. Dann können wir die Interpretation in Anlehnung an die Erklärung der Absorptionsspektren (CGSY70) vornehmen.

An den strukturlos auslaufenden Valenzbandbereich (Abb. 6.4) schließt sich oberhalb von 53 eV der ca. 20 eV breite, reich strukturierte Abschnitt an, der durch Anregungen aus den 3d-Rumpfniveaus geprägt ist.

Das sehr breite Kontinuum, das sich über mehr als 100 eV erstreckt, zeigt den typischen Verlauf eines sog. d→f Maximums, das auf der Grundlage des Einelektronenmodells für freie Atome (FC68) durch den verzögerten Einsatz von Übergängen aus d-symmetrischen Zuständen in f-symmetrische Endzustände zustande kommt. Für solche Übergänge ist die Oszillatorstärke am Einsatz stark unterdrückt und wegen der sich für hohe Drehimpulsquantenzahlen aufbauenden Zentrifugalbarriere zu höherer Photonenenergie verschoben (FC68, HSK69, STZ73).

Die dem Kontinuum aufgesetzten Strukturen bei 161,5 und 167 eV sind auf einsetzende Übergänge aus den 3p-Rumpfniveaus zurückzuführen. Die Spin Bahn Aufspaltung dieser Niveaus beträgt nach unserer Messung 5,5 eV in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von XPS-Messungen (SCT73). Die vorwiegende p-Symmetrie des ersten Leitungsbandes P3 ist wesentlich die Ursache dafür, daß die Oszillatorstärke dieser Strukturen am Einsatz sehr gering ist. Nach atomaren Auswahlregeln sind  $p \rightarrow p$  Übergänge verboten. Darüber hinaus bewirken Lebensdauererweiterungen ein Ausschmieren der Strukturen, was wir auch im Niederenergetischen beobachten werden.

#### 6.4.2 Zur Kristallstruktur

Hinsichtlich der Feinstrukturen, der Lage sowie der Steilheit des Einsatzes der 3d-Absorption weichen unsere Meßergebnisse an Einkristallen von den früheren Resultaten (CGSY70, STZ72) ab. Die Absorptionsspektren der polykristallinen und amorphen Aufdampfschichten zeigen hingegen untereinander keine Unterschiede.

Es ist zu vermuten, daß die Mikrokristallite der polykristallinen Aufdampfschichten zu klein waren und daß der amorphe Charakter der Schichten noch dominant war. Letzteres wird insbesondere durch den sich über ca. 2 eV erstreckenden allmählichen Anstieg zum Maximum der d-Übergänge deutlich (Abb. 6.6). Ähnliche Verbreiterungen sind schon früher beobachtet worden (GKYC72, BR72).

#### 6.4.3 Zum Unterschied zwischen $\gamma(E \parallel c)$ und $\gamma(E \perp c)$

Die Ausbeutespektren unterscheiden sich für die beiden Polarisationsrichtungen (abgesehen von Feinstrukturen) in der Weise, daß die Ausbeute  $\gamma(E \perp c)$  um einen Faktor  $(1,5 \pm 0,1)$  größer ist als  $\gamma(E \parallel c)$ . Dieses Ergebnis, das für zwei Proben<sup>+)</sup>  mit unterschiedlicher Präparationstechnik und unterschiedlichen Vakuumbedingungen während der Messungen gefunden wurde (vergl. Kap. 6.2) ist insofern erstaunlich und bemerkenswert, als sich der Faktor von 1,5 über einen Energiebereich von 150 eV erstreckt.

Im Prinzip könnte dieser Faktor auf die spezielle Untersuchungsmethode der Ausbeutespektroskopie oder auf die Polarisationsabhängigkeit der Absorption zurückgeführt werden.

Wie bereits ausführlich dargelegt, besteht die Photoausbeute überwiegend aus mehrfach gestreuten Elektronen, für die im allgemeinen eine isotrope Streuverteilung angenommen wird (HB59, RS63). Möglicherweise sind aber der Elektronentransport und/oder der Elektronenaustritt senkrecht und parallel zu den Selenketten unterschiedlich, so daß auf diese Weise die unterschiedliche Ausbeute

<sup>+)</sup>  Die Probe, die in situ kontinuierlich gedreht werden konnte, wurde im Energiebereich 40 bis 70 eV untersucht.

zustande kommt. Über eine eventuell im Vakuum auftretende Winkelverteilung würde mit dem den halben Raumwinkel erfassenden Detektor (Kap. 3.2.1) gemittelt werden.

Eine Erklärung durch den elementaren Absorptionsprozeß ist auch nicht ohne weiteres zu geben. In dem großen Spektralbereich von 150 eV werden nämlich neben Valenzbandelektronen mit vorwiegend s- und p-Symmetrie auch Rumpfelektronen mit d- und p-Symmetrie angeregt. Auch unter der Annahme, daß die auslaufenden Valenzbandübergänge durch p→d Symmetrie und die oberhalb 54 eV einsetzenden Rumpfübergänge durch d→p Symmetrie zu beschreiben seien, ergeben sich wegen der bei höheren Energien auftretenden d-f Übergänge über den gesamten Energiebereich gesehen unterschiedliche Symmetrieverhältnisse. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß der Faktor 1,5 gerade dem Verhältnis der statischen Gewichte der  $3d_{5/2}$  und  $3d_{3/2}$  Zustände entspricht.

Aus den optischen Konstanten, die aus Messungen im niederenergetischen Bereich (KKT71) an trigonalem Selen berechnet wurden, ermitteln wir für  $\hbar\omega = 30$  eV, daß die Absorption für  $\underline{E} \perp \underline{c}$  etwa um einen Faktor 1,2 größer ist als für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$ . Auch dieses Ergebnis ist nicht im Widerspruch zu unseren Messungen. Aus denselben Daten von Klucker et al. (KKT71) finden wir mit Hilfe der Summenregel (ADN72) für die Anzahl  $n_{\text{eff}}$  der im Photonenenergiebereich von 0 bis 30 eV effektiv zur Absorption beitragenden Elektronen

$$n_{\text{eff}\perp/\parallel} = 7,665 \times 10^{-4} A/\rho \cdot \int_0^{\hbar\omega=30 \text{ eV}} \hbar\omega \cdot \epsilon_{2\perp/\parallel} d(\hbar\omega) \quad (6.1)$$

A = Atomgewicht      ρ = Dichte

die Werte  $n_{\text{eff}\perp} \cong 6,0$  und  $n_{\text{eff}\parallel} \cong 5,8$  Elektronen pro Atom. Daraus entnehmen wir wegen der 6 Valenzelektronen pro Atom, daß oberhalb von  $\hbar\omega = 54$  eV nahezu vollständig 3d-Elektronen die Absorption bestimmen. Eine Abschätzung von  $n_{\text{eff}}$  im Bereich 40 eV bis 170 eV mit den Absorptionsdaten für polykristallines Selen (CGSY70) liefert ein  $n_{\text{eff}} = 3,9$  El/At. Die Berücksichtigung des polarisationsabhängigen Faktors von 1,5 führt mit der Beziehung

$$\bar{\epsilon}_2 = 2/3 \epsilon_{2\perp} + 1/3 \epsilon_{2\parallel} \quad (6.2)$$

für die mittlere Absorption  $\bar{\epsilon}_2$  der polykristallinen Proben auf effektive Elektronenzahlen von  $n_{\text{eff}\perp}$  (40 bis 170 eV) = 4,4 El/At und  $n_{\text{eff}\parallel}$  (40 bis 170 eV) = 2,9 El/At. Nach dieser Abschätzung ist von den 10 d-Elektronen oberhalb von

170 eV noch mehr als die Hälfte der Oszillatorstärke verfügbar. Der Faktor 1,5 ist demnach nicht im Widerspruch zur Summenregel (6.1). Wir könnten weitergehend sogar vermuten, daß sich wegen (6.1) das Verhältnis von  $\epsilon_{2\downarrow} / \epsilon_{2\uparrow}$  oberhalb von 190 eV umkehren wird.

Ein fundierte Erklärung dieser hier zum ersten Mal beobachteten Polarisationsabhängigkeit liegt noch nicht vor. Möglicherweise ist dieser Effekt das Ergebnis einer molekularen Auswahlregel, die allein aus der nächsten Nachbarwechselwirkung der Selenatome innerhalb der Ketten hervorgeht und nicht auf der vollen Kristallsymmetrie beruht. Bei der Interpretation der starken Polarisationsabhängigkeit einer breiten Struktur im Bereich der Valenzbandanregungen ( $\sim 10$  eV, nur  $\underline{E} \parallel \underline{c}$ ) hat Sandrock (Sa71) auf solche Auswahlregeln in der Selenkette bereits hingewiesen.

Für die folgende Diskussion des Feinstrukturbereichs wollen wir die Spektren mit der Anpassung nach Abb. 6.5 behandeln, d.h. das Spektrum  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  wird mit dem Faktor 1,5 multipliziert.

#### 6.4.4 Feinstruktur und Zustandsdichte

Die Strukturen (Abb. 6.5) zwischen 54 eV und 80 eV werden durch Übergänge aus den besetzten 3d-Rumpfniveaus in unbesetzte Zustände hervorgerufen. Die Ausgangszustände sind wegen der Spin Bahn Wechselwirkung in zwei Bänder aufgespalten, deren experimentell bestimmter energetischer Abstand 0,83 eV (STC72) beträgt. Jedes der Bänder ist flach<sup>+</sup>), die Dispersion mit dem Wellenvektor also vernachlässigbar klein. Wir wollen deshalb zunächst versuchen, die Spektren im Rahmen der Eielektronentheorie mit dem Produkt aus Matrixelement und Zustandsdichte des Leitungsbandes zu vergleichen (s. Kap. 2.3.1). Wir vernachlässigen hier die Elektron-Loch-Wechselwirkung.

Die Zustandsdichte der beiden klar getrennten Leitungsbandtriplekte (Abb. 6.3, Anhang C) legt nahe, die erste dominante Struktur des experimentellen Spektrums (Abb. 6.5) mit dem Schwerpunkt bei 56 eV Übergängen in das Leitungsband P3 zuzuordnen und die zweite erheblich schwächere Struktur bei etwa 62 eV Übergängen in das zweite Leitungsband 2LB. Die bisherigen Berechnungen der Bandstruktur von Se (s. Anhang Teil C.2) sind leider nicht zu höheren Energien als  $\sim 10$  eV (bezogen auf die Valenzbandoberkante) ausgeführt worden, so daß die Lage höherer

<sup>+</sup>) Die bisherigen Energieverteilungsmessungen (SCT72) erlauben wegen der beschränkten Energieauflösung von  $\sim 1-1,5$  eV keine Angabe über die wahre Breite der Rumpfbänder. Man kann aber aus Messungen (PKLS72) der 4d-Niveaus der Elemente  $47 < Z < 54$  abschätzen, daß die Breite jedes Teilbandes in der Größenordnung von 0,5 eV liegt.

Leitungsbänder nicht erkennbar ist. Die Vermutung liegt aber nahe, die dritte Struktur des experimentellen Spektrums, die zwischen 10 eV und 20 eV oberhalb des Einsatzes der d-Übergänge lokalisiert ist, Übergängen in höhere Leitungsbänder (HLB) zuzuordnen. Ähnliche Strukturen sind auch in den Spektren von III-V Verbindungen (GKCYP72) und von Tellur (STZ73) bei Anregung der äußersten d-symmetrischen Rumpfniveaus gefunden worden. Die Strukturen im Tellurspektrum hat man jedoch versuchsweise durch simultane Anregung eines 4d und eines Valenzbandelektrons erklärt (STZ73).

Für den weiteren Vergleich zwischen experimentellem Spektrum und berechneter Zustandsdichte sollen

- i) der Einfluß des polarisationsabhängigen Übergangsmatrixelements auf die Stärke der Strukturen in der Zustandsdichte und
- ii) die energetische Aufspaltung der Ausgangszustände sowie deren unterschiedliches statisches Gewicht berücksichtigt werden.

Zur Bestimmung der Oszillatorstärke der Übergänge ist die vollständige Kenntnis der Wellenfunktionen notwendig. Wir wollen die Polarisationsabhängigkeit (näherungsweise) berücksichtigen, indem wir von den im Teil C des Anhangs gegebenen Auswahlregeln Gebrauch machen.

Aus der Zustandsdichteberechnung (Abb. C.3 Anhang C) geht hervor, daß das erste starke Maximum bei 2 eV überwiegend durch Beiträge aus der Basalebene der BZ hervorgeht. Das erste Leitungsband von P3, das dieses Maximum verursacht, hat in den hochsymmetrischen Punkten dieser Ebene  $A_1, H_1$  Symmetrie. Mit der Symmetrie der 3d-Zustände ( $H_3, H_1$ ) folgt, daß nur Übergänge mit  $\underline{E} \perp \underline{c}$  erlaubt sind. Nach Sandrock (Sa68) sind die für H gültigen Auswahlregeln auch noch für die Hälfte der angrenzenden Symmetrieachsen gültig. Gerade zwischen M und H verläuft das Band sehr flach, was Veranlassung zu hoher Zustandsdichte gibt. Nach Abb. C.3 des Anhangs trägt zu einem geringen Teil ( $\approx 1/10$ ) auch der Bereich um die  $\Delta$ -Achse zum ersten Maximum bei. Dort verlaufen alle Bänder des untersten Triplettts sehr eng zueinander, so daß Übergänge beider Polarisationsrichtungen möglich sind.

Nach diesen Ausführungen erwarten wir, daß das erste starke Maximum der Zustandsdichte nahezu vollständig für  $\underline{E} \perp \underline{c}$  erlaubt, für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  hingegen verboten ist. Entsprechende Betrachtungen für die höheren Leitungsbänder von P3 zeigen, daß Elektronenübergänge sowohl für  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  als auch für  $\underline{E} \perp \underline{c}$  möglich sind. Das liegt

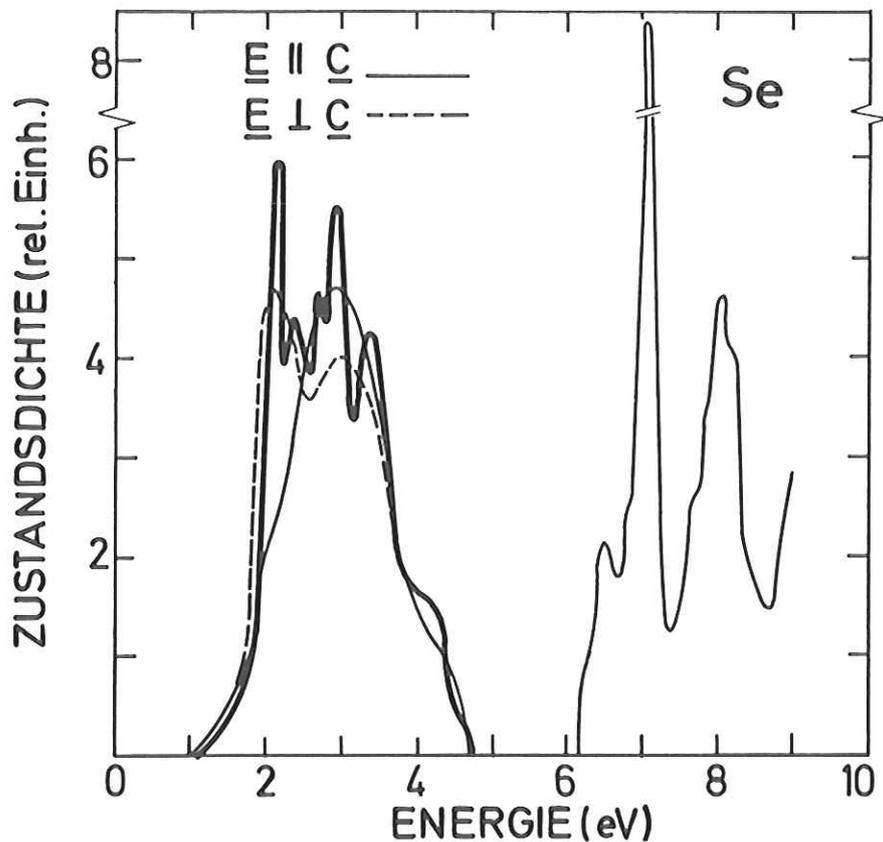


Abb.6.7 Die aus der Bandstruktur (Sa68) von Selen berechnete Zustandsdichte des Leitungsbandes (Ma70) ist für Elektronenübergänge aus den 3d-Niveaus für senkrecht und parallel zur  $c$ -Achse polarisiertes Licht modifiziert.

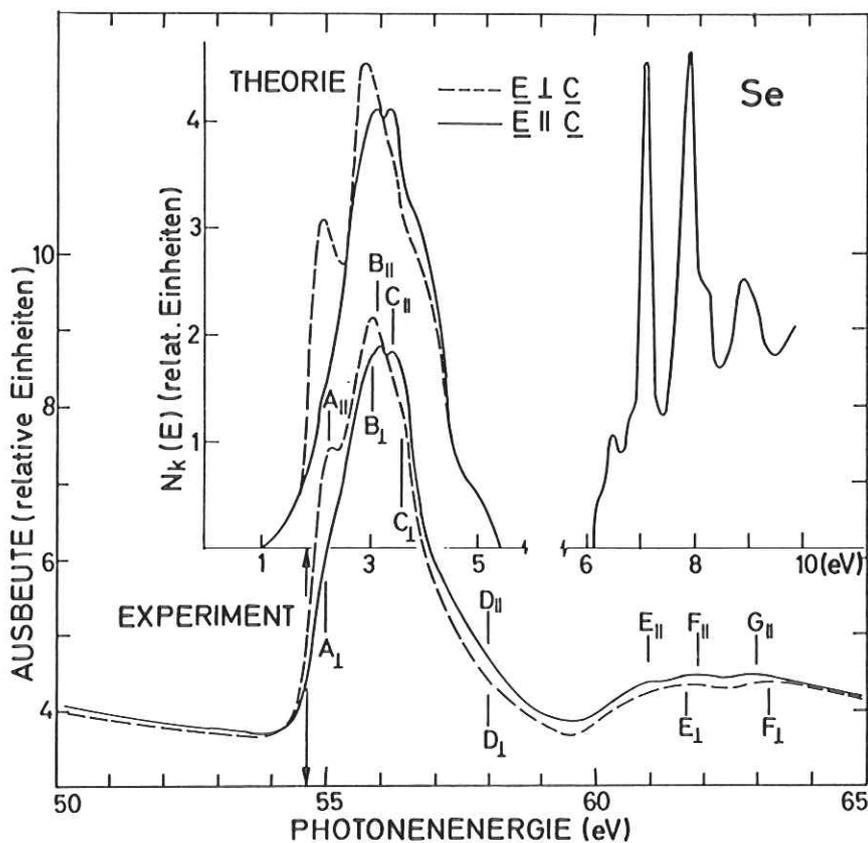


Abb.6.8 Der experimentell ermittelte Absorptionsverlauf bei Anregung von Elektronen aus  $3d_{5/2}$  und  $3d_{3/2}$  Zuständen von Selen wird mit der modifizierten Leitungsbandzustandsdichte der Abb.6.7, nachdem zusätzlich die Spin Bahn Aufspaltung der Ausgangszustände berücksichtigt wurde, verglichen.

neben der Symmetrie der Bänder auch daran, daß größere Bereiche der BZ zu den Maxima in der Zustandsdichte beitragen.

Wir haben die berechnete Zustandsdichte (KLM73) des ersten Leitungsbandtripletts P mit Hinblick auf die diskutierte Polarisationsabhängigkeit durch das Matrixelement so modifiziert, daß das niederenergetische Maximum im Falle  $\underline{E} \parallel \underline{c}$  abgetrennt wurde. Außerdem haben wir einer gewissen Lebensdauer verbreiterung Rechnung getragen (Abb. 6.7). In diesem nur qualitativ zu wertenden Bild ist die Zustandsdichte des zweiten Leitungsbandes 2LB nicht verändert worden, da die Symmetrie der Bänder nicht angegeben ist. Wir erwarten aber, daß dieser Bereich durch das Matrixelement sehr stark gedämpft wird, da die Bänder (2LB) vorwiegend von atomaren 5s und 4d Orbitalen gebildet werden. Für beide wären Dipolübergänge aus 3d-Zuständen verboten.

Wir können annehmen, daß die Kristallfeldaufspaltung der 3d-Rumpfbänder sehr schwach ist im Vergleich zur Energieniveaufspaltung, die durch die Spin Bahn Wechselwirkung hervorgerufen wird. Die Spin Bahn Wechselwirkung im Leitungsband ( $<0,05$  eV, KT68) ist im Rahmen unserer Energieauflösung vernachlässigbar. Wir können deshalb die statistischen Gewichte der Teilbänder  $3d_{5/2}$  und  $3d_{3/2}$  entsprechend der Wichtung im Atom einsetzen. Damit läßt sich der zweite Punkt ii) folgendermaßen berücksichtigen: Jeder Struktur, die durch Übergänge aus dem  $3d_{5/2}$  Niveau hervorgeht, folgt eine solche aus dem  $3d_{3/2}$  Niveau, die um einen Faktor  $2/3$  schwächer und um den Energiebetrag der Spin Bahn Aufspaltung ( $\Delta d = 0,83$  eV (SCT73)) verschoben ist.

Mit der modifizierten Leitungsbandzustandsdichte der Abb. 6.7 ergibt sich dann der in Abb. 6.8 gezeigte Absorptionsverlauf. Da die absolute energetische Lage von  $N_K(E)$  nicht aus der Bandstruktur hervorgeht, haben wir an dieser Stelle zum Vergleich mit dem Experiment (Abb. 6.8) die Spektren an dem 55 eV Maximum energetisch angepaßt. Im Sinne eines qualitativen Vergleichs haben wir beim experimentellen Spektrum auf eine Abtrennung der Valenzbandübergänge verzichtet, ebenso wie auf den Faktor  $1/\omega$  bei dem "berechneten" Spektrum.

Die Übereinstimmung der beiden Spektren im Bereich des ersten Leitungsbandtripletts ist gut. Der allgemeine Verlauf und die Breite der Struktur werden richtig wiedergegeben. Hinsichtlich der Feinstrukturen wird deutlich, daß die Maxima  $A_{\perp}$  und  $B_{\perp}$  im Spektrum  $\underline{E} \perp \underline{c}$  Spin-Bahn Partner sind. Ihr Abstand von 0,85 eV ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Wert von 0,83 eV aus den XPS-Messungen (SCT73). Das zweite zum  $3d_{5/2}$  Niveau gehörende Zustandsdichtemaximum deutet

sich in Form der weichen Schulter  $C_{\perp}$  bei 56,3 eV an.

Die schwache Schulter  $A_{\perp}$  des Spektrums mit  $E \parallel c$  bestätigt, daß zu einem geringen Anteil Übergänge mit parallel polarisiertem Licht erlaubt sind. Das Maximum  $B_{\parallel}$  der Dublettstruktur wird durch den Spin-Bahn Partner von  $A_{\parallel}$  verursacht, während  $C_{\parallel}$  dem Hauptbeitrag  $E \parallel c$  der Übergänge aus  $3d_{5/2}$  entspricht. Wie bereits für  $E \perp c$  so ergeben sich auch hier oberhalb von 57 eV Abweichungen in den Feinstrukturen zu dem Verlauf  $N_K(E)$ . Wegen des grobqualitativen Vergleichs darf das aber nicht zu stark bewertet werden.

Die schwache Absorptionsbande 2LB des experimentellen Spektrums kann nur schwer mit dem entsprechenden Verlauf von  $N_K(E)$  verglichen werden. Wir haben aber unter Berücksichtigung der starken Dämpfung der Strukturen durch das Matrixelement versuchsweise den drei intensivsten Maxima von  $N_K(E)$  die Strukturen  $E_{\parallel}$ ,  $F_{\parallel}$  und  $G_{\parallel}$  zugeordnet, da die Energiedifferenzen zwischen den Strukturen recht gut übereinstimmen. Diese Zuordnung (Abb. 6.8) führt zu einer ca. 1 eV größeren Energielücke zwischen P3 und 2LB als nach der Rechnung (s. Anhang C, Abb. C.2 und C.3) angezeigt. Ähnliche Abweichungen zwischen Theorie und Experiment hat man vorher in den Spektren von Tellur, das dem Selen in vielerlei Hinsicht gleicht (Gr69), beobachtet ( $\Delta E \approx 1,5$  eV zwischen P3 und 2LB (STZ73)). Nach kürzlich durchgeführten EDC-Messungen an trigonalem Selen bei Anregung im VUV-Bereich (LKM73) setzt das Band 2LB 6,2 eV oberhalb der Valenzbandoberkante ein. Daraus ergibt sich eine Energielücke zwischen P3 und 2LB, die in Übereinstimmung mit der Bandstruktur ist.

#### 6.4.5 Einfluß der Elektron Loch Wechselwirkung

An dieser Stelle ist es nun interessant, die absolute Energiedifferenz zwischen den 3d-Rumpfniveaus und den Strukturen der Zustandsdichte für beide Leitungsbander auf der Basis der Einelektronennäherung zu ermitteln und diese Werte mit denen der gemessenen Absorptionsstrukturen zu vergleichen<sup>+)</sup> . Die Energieabstände sollten übereinstimmen, wenn die Spektren auf der Grundlage der Einelektronentheorie zu beschreiben sind (GKP74, GKCYP71). Abweichungen weisen darauf hin, daß über dieses Modell hinausgehende elektronische Wechselwirkungen vorliegen und bei der Interpretation berücksichtigt werden müssen. Der energetische Abstand des ersten Zustandsdichtemaximums von der Valenzbandoberkante geht unmittelbar aus der berechneten Zustandsdichte (KML73) hervor (vergl. Abb. 6.7) und

<sup>+)</sup>  In der Arbeit von Shevchik und Mitarbeitern (SCT73) wurde eine entsprechende Betrachtung für das erste Leitungsbandtriplett durchgeführt. Man hat dort aber das Absorptionsspektrum aus der Arbeit (CGSY70) mit der berechneten Zustandsdichte für amorphes Selen verglichen.

beträgt 2,1 eV. Der Abstand des  $3d_{5/2}$  Rumpfniveaus von der Valenzbandoberkante ist von Shevchik et al. (SCT73) mit Hilfe der bereits zitierten XPS-Messung bestimmt worden und beträgt (nach Tab. 6.1) 54,64 eV. Dieser Wert, der in Strenge dem aus der Einelektronennäherung gleichzusetzen ist (Ku74a), ist in Abb. 6.8 durch den mit der Spitze nach unten weisenden Pfeil markiert. Damit ergibt sich der Gesamtabstand  $3d_{5/2}$  Rumpfniveau - 1. Zustandsdichtemaximum zu 56,8 eV. In den Ausbeutespektren beobachten wir das erste Maximum aber bereits bei 55,0 eV (Tab. 6.1); d.h., bei einer um 1,8 eV niedrigeren Photonenenergie als auf der Grundlage der Einelektronennäherung erwartet wird. Die entsprechende Rechnung für das erste Maximum des zweiten Leitungsbandtripletts 2LB zeigt, daß hier die zugeordnete Struktur des Ausbeutespektrums bei 0,7 eV niedriger Anregungsenergie beobachtet wird. Aus den auftretenden Differenzen  $\Delta E$  von 1,8 eV bzw. 0,7 eV müssen wir folgern, daß über die Einelektronennäherung hinausgehende Effekte zu berücksichtigen sind.

Bei der bisherigen Interpretation haben wir die Elektron Loch Wechselwirkung vernachlässigt. Offenbar bewirkt aber die attraktive Coulombwechselwirkung zwischen angeregtem Elektron und in der 3d-Schale zurückbleibendem positivem Loch, daß elektronische Zustände zu niedrigerer Energie verschoben werden (KMC73, SCT73). In diesem Falle beobachten wir bei p-symmetrischen Leitungsbandzuständen, denn nur diese geben Veranlassung zu einer erlaubten exzitonischen Anregung, eine Verschiebung von 1,8 eV.

Die energetische Lage des Leitungsbandbodens ergibt sich mit dem gemessenen Abstand Rumpfniveau - Valenzbandoberkante durch Addition der Energielücke ( $E_g=1$  eV, (KML73)) zu 55,64 eV. Das bedeutet, daß die Endzustände aller Strukturen, deren gemessene Photonenenergie kleiner als dieser Wert ist, in einem starren Band-schema in der verbotenen Zone liegen. Die Einsätze der Ausbeutespektren und damit der Absorption würden bereits im Valenzband liegen. Letzteres wird in Abb. 6.8 unmittelbar durch den Pfeil auf der Photonenenergieskala deutlich, der die Valenzbandoberkante markiert.

Die beobachteten Absorptionsstrukturen mit Endzuständen unterhalb des Leitungsbandminimums müssen als exzitonische Anregungen aufgefaßt werden (GKP74, PB74). Das bedeutet aber für die im vorigen Abschnitt geführte Diskussion, daß die energetische Anpassung des berechneten Spektrums  $N_K(E)$  in Abb. 6.8 im Sinne der Einelektronennäherung nicht korrekt war. Wir hätten stattdessen den Nullpunkt der Energieskala der  $N_K(E)$  Kurve für beide Teilbänder P3 und 2LB an die

Position des mit der Spitze nach oben gerichteten Pfeils legen müssen ( $\Delta E = 1,8$  eV). Das wäre gleichbedeutend mit dem Einsatz von Interbandübergängen bei einer Photonenenergie von 55,64 eV.

Obwohl nicht eingezeichnet, können wir uns doch anhand der Abb. 6.8 leicht deutlich machen, daß bei korrigierter energetischer Anpassung eine erheblich schlechtere Übereinstimmung zwischen berechnetem  $N_K(E)$  Verlauf und gemessenem Absorptionsverlauf auftreten würde. Die beobachteten Maxima A, B und C wären als exzitonische Anregungen zu interpretieren. Dabei wären B und C als metastabile Exzitonen anzusprechen, da die Maxima bereits mit Leitungsbändern sehr geringer Zustandsdichte überlappen. Der nahezu strukturlos flach abfallende Teil des experimentellen Spektrums fiel energetisch mit den starken Strukturen im  $N_K(E)$  Spektrum zusammen. Das bei 59,5 eV beobachtete Absorptionsminimum läge noch im auslaufenden Teil des für das erste Leitungsband berechneten Spektrums. Die Energielücke zwischen P3 und 2LB, die wir für das Auftreten des Minimums verantwortlich machen, reichte dagegen im berechneten  $N_K(E)$  Spektrum von 60,1 eV bis 60,9 eV. Aus dem Einsatz des zweiten Leitungsbandes 2LB bei 60,9 eV ließe sich nach Vergleich mit dem gemessenen Spektrum entnehmen, daß auch am Absorptionseinsatz des zweiten Leitungsbandes Struktur exzitonischen Ursprungs auftritt. Die intensiven Maxima der Zustandsdichte in dem anschließenden Bereich könnte man bei korrigierter Anpassung des  $N_K(E)$  Verlaufs mit den Maxima F'' und G'' korrelieren.

Da zusätzlich zu den ohnehin schon sehr flachen Leitungsbändern Exzitonenbindungsenergien beobachtet werden, die größer als die Breite der verbotenen Zone sind, erscheint es fragwürdig, die exzitonischen Anregungen bestimmten Punkten der Brillouinzone zuzuordnen. Eine naheliegende Interpretation könnte aber in Anlehnung an die Diskussion des Interbandspektrums erfolgen. Die Betrachtungen zur Polarisationsabhängigkeit der Ausbeutespektren behielten denn im wesentlichen ihre Gültigkeit, da die Polarisationsabhängigkeit durch die Symmetrie der Matrixelemente bestimmt wird und nicht durch die Envelope-Funktion des Exzitons.

Untersuchungen bei tiefen Temperaturen an in situ präparierten Einkristallspaltflächen bieten möglicherweise einen Zugang (TC67), weiteren Aufschluß über Feinstrukturen im 3d-Absorptionsspektrum von Selen zu erhalten. Weitere Details der spektralen Absorption im Bereich des 1. und 2. Leitungsbandes wären von Bedeutung, da erst eine Folge von Strukturen Aufschluß darüber geben kann, inwieweit durch die Elektron Loch Wechselwirkung Leitungsbandzustände verschoben oder gemischt werden. Hinweise für die Verschiebung von Zuständen haben wir bereits durch die

große Oszillatorstärke der exzitonischen Anregungen am Einsatz der 3d-Absorption kennengelernt. Für einen genaueren Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und Rechnungen auf der Grundlage der Einelektronennäherung wäre ein unter Einbeziehung der Matrixelemente berechnetes  $\epsilon_2$ -Spektrum von sehr großem Nutzen.

### 6.5 Zusammenfassung

Wir haben zum ersten Mal die Photoausbeute von trigonalem Selen im Energiebereich von 40 eV bis 190 eV mit linear polarisiertem Licht, dessen elektrischer Vektor parallel und senkrecht zur ausgezeichneten  $\underline{c}$ -Achse des Kristalls eingestellt war, gemessen. Die Ausbeute des Spektrums  $\underline{E} \perp \underline{c}$  war über den gesamten Energiebereich  $(1,5 \pm 0,1)$  mal so groß wie die Ausbeute mit  $\underline{E} \parallel \underline{c}$ . Die genaue Ursache dieses Faktors ist noch ungeklärt. Der Faktor steht aber nicht im Widerspruch zu optischen Messungen im Niederenergetischen und zur  $n_{\text{eff}}$  Summenregel.

Die beobachteten Strukturen am Einsatz der 3d-Anregungen zeigten eine deutliche Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung des Lichtes. Die Strukturen in den Ausbeutespektren, die denen im Absorptionsspektrum gleichzusetzen sind, wurden zunächst im Rahmen der Einelektronennäherung durch eine mit Hilfe von polarisationsabhängigen Auswahlregeln modifizierte kombinierte Zustandsdichte erklärt. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den energetisch angepaßten berechneten Spektren war erstaunlich gut für das erste Leitungsband. Mit Hilfe von Energieverteilungsmessungen (SCT73) wurde der Einsatz von Interbandübergängen festgelegt, woraus sich ergab, daß die Absorptionsspektren am Einsatz durch exzitonische Effekte geprägt sind. Die Erklärung der gemessenen Spektren allein auf Grundlage der Einelektronennäherung muß deshalb trotz der guten Übereinstimmung im spektralen Verlauf der Strukturen als nicht ausreichend bezeichnet werden. Weiterhin wurde gezeigt, daß die Elektron Loch Wechselwirkung im Selen eine Verschiebung von Leitungsbandzuständen über einen Bereich von 1,8 eV bewirkt.

## 7. Optische und photoelektrische Eigenschaften von LiF im EUV

### 7.1 Einführung

Nächst den festen Edelgasen ist das kristalline Lithiumfluorid der am einfachsten aufgebaute Isolator. Die Valenzelektronen der Lithiumatome sind wegen der fast vollständigen heteropolaren Bindung an den Fluoratomen lokalisiert. Das elektronische Anregungsspektrum von LiF wird daher von nur vier Elektronenniveaus bestimmt, dem  $\text{Li}^+ 1s$  Niveau und den  $\text{F}^- 1s$ ,  $2s$  und  $2p$  Niveaus.

Experimentell sind die optischen Spektren der Anregungen aller 4 Elektronenniveaus gemessen worden. Neuere Untersuchungen der Valenzbandanregungen, d.h. der  $\text{F}^- 2p$  Anregungen, wurden von G. Stephan (St70) und von Rössler und Walker (RW67) mit Hilfe von Reflexionsmessungen bis zu einer Photonenenergie von 35 eV durchgeführt. Die Arbeiten enthalten eine ausführliche Diskussion von früheren optischen Messungen und von Elektronenenergieverlustmessungen. Das  $\epsilon_2$ -Spektrum der Valenzbandanregungen wurde von Mickish et al. (MKC74) und Menzel et al. (MLFLC73) berechnet. Optische Messungen im Bereich der  $\text{F}^- 2s$  Anregungen sind nach unserer Kenntnis lediglich in der Arbeit von Milgram und Givens (MG62) mit Hilfe eines diskreten Linienspektrums gemacht worden. Mit Transmissionsmessungen sind die Energiebereiche der  $\text{Li}^+ 1s$  Absorption (MG62, LEZS66, HKS68, BGKL70) und der  $\text{F}^- 1s$  Absorption (VZM70) untersucht worden.

Für das  $\text{Li}^+ 1s$  Spektrum liegen drei, zum Teil widersprüchliche, Interpretationen vor. Haensel et al. (HKS68) und Kunz et al. (KMO69) haben die prominente Struktur am Einsatz der  $\text{Li}^+ 1s$  Absorption bei ca. 62 eV als exzitonische Anregung interpretiert und die höherenergetischen Strukturen als Anregungen in unbesetzte Leitungsbandzustände. In einer späteren Arbeit von Brown et al. (BGKL70), in der die Ergebnisse von Haensel et al. im überlappenden Spektralbereich bestätigt wurden, hat man das Spektrum jedoch nur durch Interbandübergänge erklärt.

In zwei neueren Veröffentlichungen (KMC73, MLFLC73) ist der spektrale Verlauf von  $\epsilon_2(\omega)$  im Bereich der  $\text{Li}^+ 1s$  Anregungen direkt berechnet worden. Die berechneten Spektren, die beide auf selbstkonsistenten Bandberechnungen beruhen, zeigen nach dem Einsatz der Absorption bei etwa 54 eV übereinstimmend ein ca. 8 eV breites schwaches Absorptionsband, das in ein dominantes Maximum bei etwa 64-65 eV übergeht.

Menzel et al. (MLFLC73) kommen zu demselben Ergebnis wie Brown et al. (MGKL70): Nur Interbandübergänge bestimmen den Verlauf der  $\text{Li}^+ 1s$  Absorption. Kunz et al. (KMC73) treffen zwar die gleiche Zuordnung zwischen Strukturen im berechneten

und gemessenen Spektrum wie Menzel et al. (MLFLC73); sie interpretieren die Strukturen aber nicht durch Interbandübergänge, sondern durch lokalisierte oder exzitonische Anregungen. Exzitonen unterhalb der Leitungsbandkante schließen sie aber ausdrücklich aus.

Da die oben angegebenen Absorptionsmessungen nicht weit genug in den niederenergetischen Bereich ausgedehnt wurden, sollte mit Hilfe der Ausbeutespektroskopie geklärt werden, ob das in den Rechnungen postulierte schwache Absorptionsband auch tatsächlich im Absorptionsverlauf zu finden ist und ob der Einsatz bei 54 eV liegt.<sup>+)</sup> Mit Hilfe von Energieverteilungsmessungen sollte ferner die energetische Lage des Einsatzes von Interbandübergängen bestimmt werden, um mit der experimentellen Aussage zu entscheiden, ob das  $\text{Li}^+1s$  Absorptionsspektrum allein durch Interbandübergänge erklärt werden kann oder ob zur Interpretation andere Effekte berücksichtigt werden müssen (GKP74). Eine weitere Prüfung der Bandstrukturechnungen wird durch Bestimmung der Zustandsdichte des Valenzbandes mittels EDC-Messungen möglich. Verschiedene theoretische Ergebnisse der Breite des Valenzbandes weichen zum Teil erheblich voneinander ab (in LiF z.B. von 0,88 eV (PH70) bis zu 3,5 eV (MK73)).

Weiterhin sollen Photoausbeutemessungen, bei denen der Einfallswinkel des Lichtes auf die Probe variiert wird, mit dem in Kap. 4.2 gegebenen Modell für die Photoausbeute verglichen werden. Zu diesem Zweck benötigen wir die optischen Konstanten von LiF. Diese werden deshalb mit einer Kramers-Kronig Analyse der bekannten und von uns mit Hilfe der Ausbeutemessungen interpolierten Absorptionsdaten ermittelt.

## 7.2 Zur experimentellen Durchführung

Die Proben für die Ausbeutemessungen wurden im allgemeinen unter UHV-Bedingungen durch Vakuumverdampfung von zuvor in Tantalschiffchen eingeschmolzenen Salzen (Fa. Merk, Suprapur) hergestellt. Als Unterlage für das Kondensat dienten Tantalblech und besonders dicke Aufdampfschichten von Gold und Aluminium. Die Schichtdicken reichten von 50 Å bis 2000 Å. Zum Vergleich wurden Proben aber auch nicht in situ durch Verdampfung im Hochvakuum hergestellt. Bis zum Einbau in die Meßkammer waren diese Proben zeitweilig normalen Atmosphärenbedingungen ausgesetzt.

Wir haben auch versucht, die Photoausbeute von Einkristallen zu messen. Die Aufladungen (s. Kap. 3.3.3) waren aber so stark, daß der Photoemissionsstrom kontinuierlich mit zunehmender Meßdauer abfiel. Strukturen innerhalb eines engen Spek-

---

<sup>+) B. Sonntag (So74) hat inzwischen mit Absorptionsmessungen dieses schwache Absorptionsband gefunden.</sup>

tralbereiches konnten zwar festgestellt werden. Es war aber nicht möglich, ein Spektrum über einen größeren Energiebereich zu messen.

Die Proben für die EDC-Messungen wurden ebenfalls durch Vakuumverdampfung hergestellt. Die Schichtdicken wurden hier aber klein gehalten ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), um Aufladungseffekte (s. Kap. 3.3.3) zu minimalisieren. Als Unterlage dienten Aluminiumaufdampfschichten. Da die Photoausbeute von "sauberem" Aluminium nach unseren Messungen bei  $h\nu = 70 \text{ eV}$  nur etwa 3 % der Ausbeute von LiF beträgt (vergl. Tabelle 4.1), sollte die Photoemission der Unterlage auch bei den langsamen Elektronen der EDC (große Streuweglängen) vernachlässigbar klein sein. Bei Elektronenanregungsenergien größer als die doppelte Schwellenenergie für die Photoemission wird die Streuweglänge der Elektronen bereits so klein ( $< 50 \text{ \AA}$ , vergl. Kap. 2.6 und 2.7), daß die Energieverteilung der ungestreuten Photoelektronen durch die Emission der Unterlage nicht verfälscht wird. Bei den Energieverteilungsmessungen war der Druck in der Probenkammer besser als  $5 \times 10^{-10}$  Torr. Bei der Untersuchung der spektralen Photoausbeute lagen vergleichbare Bedingungen vor. Die Messungen zur Winkelabhängigkeit wurden im Hochvakuum durchgeführt.

### 7.3 Optische Konstanten von LiF

Für die Modellrechnungen zur winkelabhängigen Photoausbeute benötigen wir die optischen Konstanten von LiF in dem interessierenden Spektralbereich von 50 bis 80 eV, dem Bereich der  $\text{Li}^+$  1s Anregungen. In der Literatur sind zuverlässige optische Konstanten nur bis zu einer Energie von etwa 35 eV angegeben (St70, RW67)<sup>+</sup>. Deshalb haben wir die optischen Konstanten mit einer Kramers Kronig Analyse (Kap. 2.2) ermittelt. Da oberhalb von 40 eV die leicht zugängliche Meßgröße der Absorptionskoeffizient ist, wurde als Ausgangsfunktion für die Analyse die Funktion  $k(\omega)$ , der spektrale Verlauf der Extinktionskonstanten, gewählt. In der Abb. 7.1 haben wir die uns zugänglichen Werte der Absorptionskonstanten im Bereich 25 eV bis 125 eV dargestellt. Die Meßergebnisse von Milgram und Givens (MG62) sind zwar mit absoluten Werten angegeben, die Übereinstimmung mit den anderen Ergebnissen ist aber schlecht (Messung mit Linienquellen (MG62)). Lukirskii et al. (LEZS66) und Brown et al. (BGKL70) geben den Absorptionskoeffizienten  $\mu$  auch absolut an. Im Bereich der  $\text{Li}^+$  1s Absorption unterscheiden sich die Werte aber erheblich. Im spektralen Verlauf weicht die Kurve nach (LEZS66) von den anderen

<sup>+</sup>) Lynch (Ly66), der die Absorptionsdaten von Milgram und Givens (MG62) mit Hilfe der Kramers Kronig Relation analysiert hat, gibt die optischen Konstanten von 10 eV bis 80 eV an. Wie wir aus Abb. 7.1 ersehen, sind die Absorptionsdaten (MG62) aber in schlechter Übereinstimmung mit neueren Meßergebnissen.

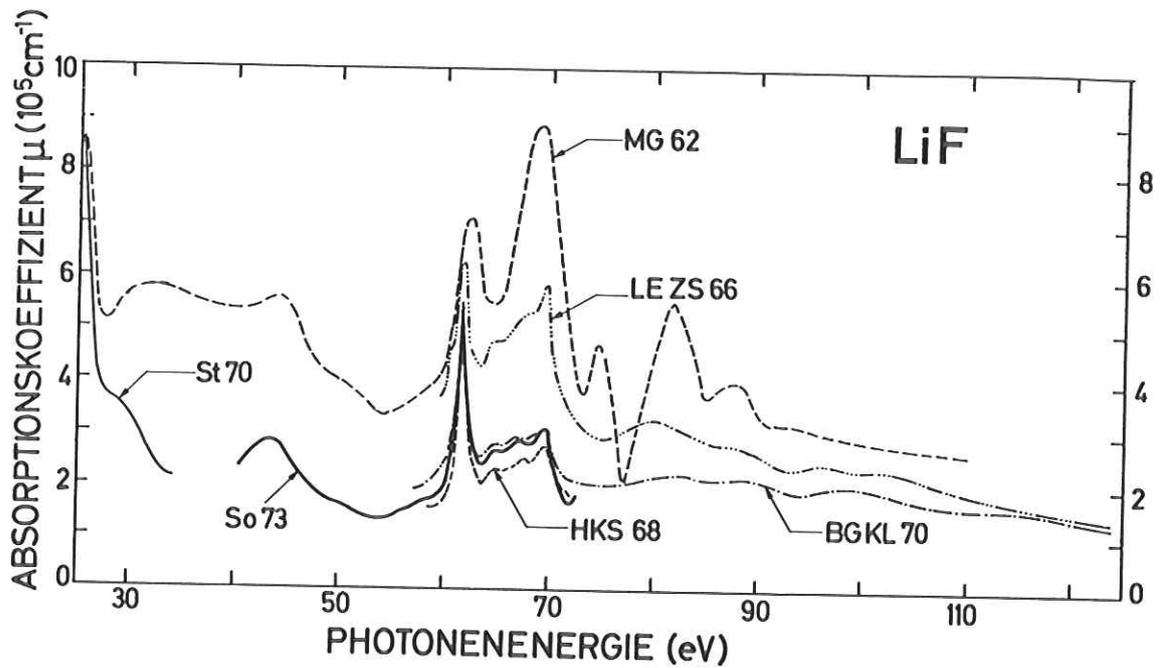


Abb.7.1 Zusammenstellung der von verschiedenen Autoren ermittelten Absorptionsspektren von LiF. Die Spektren So74 und HKS68 sind im Absolutwert an BGKL70 angepaßt.

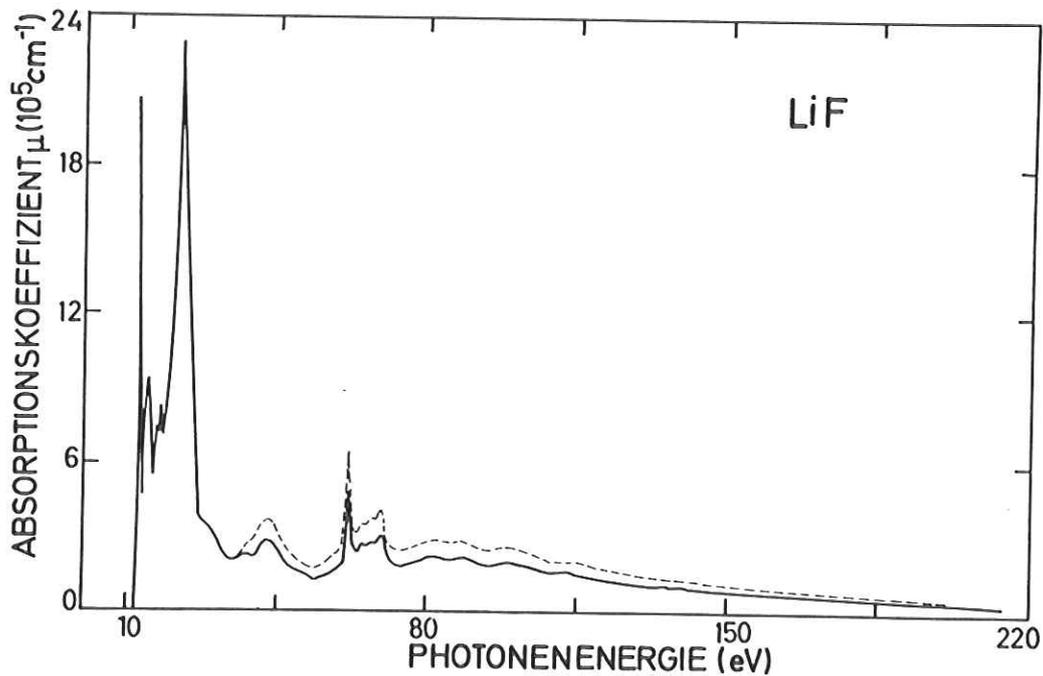


Abb.7.2 Die durchgezogene Kurve gibt das aus den Ergebnissen St70, So74 und BGKL70 interpolierte Absorptionsspektrum an, das als Ausgangsspektrum für die Berechnung der optischen Konstanten mittels Kramers Kronig Analyse diente. Bei der gestrichelten Kurve sind die Ergebnisse So74 und BGKL70 im Absolutwert an LEZS 66 angepaßt.

drei mit Synchrotronstrahlung gemessenen Spektren ab. Für den Bereich der  $F^{-1}s$  Anregungen bei 690 eV liegen nur relative  $\mu$  Werte vor (VZM70), wobei die Schichtdicke  $d$  mit 1000-5000 Å angegeben wird.

Da Brown et al. (BGKL70) den  $\mu$ -Verlauf bis zu 220 eV mit einem Fehler von 30 % angegeben haben, während Lukirskii et al. (LEZS66) keine Fehlerangaben machen, haben wir die absoluten  $\mu$ -Werte von Brown et al. (BGKL70) in dem Bereich 60-220 eV zugrunde gelegt.

Die Feinstruktur im Bereich der  $Li^{+}1s$  Absorption wurde allerdings nach den neuen Meßergebnissen von Sonntag (So74) eingetragen, die auch bis zu etwa 40 eV benutzt wurden. Die weitere Anpassung an die aus einer Kramers Kronig Analyse gewonnenen  $\mu$ -Werte von Stephan (St70) im Niederenergetischen erfolgte mit Hilfe unserer Ausbeutemessungen (Kap. 7.4). Der so ermittelte Verlauf des Absorptionskoeffizienten ist in der Abb. 7.2 dargestellt. Das Ergebnis der Kramers-Kronig Analyse, die optische Funktion  $n(\omega)$  ist zusammen mit dem zugehörigen Imaginärteil  $k(\omega)$  in der Abb. 7.3 gezeigt. Mit den optischen Konstanten  $n(\omega)$  und  $k(\omega)$  wurden die komplexe Dielektrizitätskonstante  $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  (Abb. 7.4) und die Energieverlustfunktion  $-\text{Im}(1/\tilde{\epsilon}(\omega))$  berechnet (Abb. 7.5).

Die hier vorliegenden optischen Konstanten weichen im Niederenergetischen von den von Stephan (St70) gegebenen Werten geringfügig ab. Das mit unseren Werten berechnete Reflexionsspektrum stimmt in diesem Bereich aber gut mit dem experimentell ermittelten (St70) überein. Bei  $\hbar\omega_1 = 23,0$  eV und  $\hbar\omega_2 = 12,6$  eV finden wir  $R_1 = 25$  % und  $R_2 = 32,5$  %, während die experimentellen Werte  $R_1 = 24,8$  % und  $R_2 = 31,0$  % sind.

In Abb. 7.6 sind die Ergebnisse nach den Summenregeln für  $n_{\text{eff}}$  nach Gl. (6.1) und  $\epsilon_{0\text{eff}}$  als durchgezogene Kurven eingetragen. Die effektive statische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{0\text{eff}}$  ist definiert durch (GH68)

$$\epsilon_{0\text{eff}} = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\hbar\omega} \frac{\epsilon_2(\hbar\omega')}{\hbar\omega'} d(\hbar\omega') \quad (7.1)$$

Wie erwartet, wird  $\epsilon_{0\text{eff}}$  entscheidend durch den  $\epsilon_2(\omega)$ -Verlauf im Niederenergetischen geprägt. Der bei  $\hbar\omega = 220$  eV ermittelte Wert von 1,75 stimmt mit dem Sollwert von 1,92 (De65) befriedigend überein. Der starke Anstieg im Verlauf von  $n_{\text{eff}}$  ist auf den Einsatz der Valenzbandübergänge zurückzuführen. Die beiden Knicke bei ca. 45 eV und 60 eV zeigen den Einsatz der  $F^{-2}s$  und  $Li^{+}1s$  Übergänge an. Die bei 220 eV ermittelte Anzahl von 6,4 Elektronen pro Molekül scheint recht klein verglichen mit den 6 Valenzelektronen und den vier 2s und 1s Elektronen, die in diesem Bereich angeregt werden können. In einer zweiten Analyse haben wir versuchsweise den in Abb. 7.2 gestrichelt angegebenen Absorptionsverlauf (An-

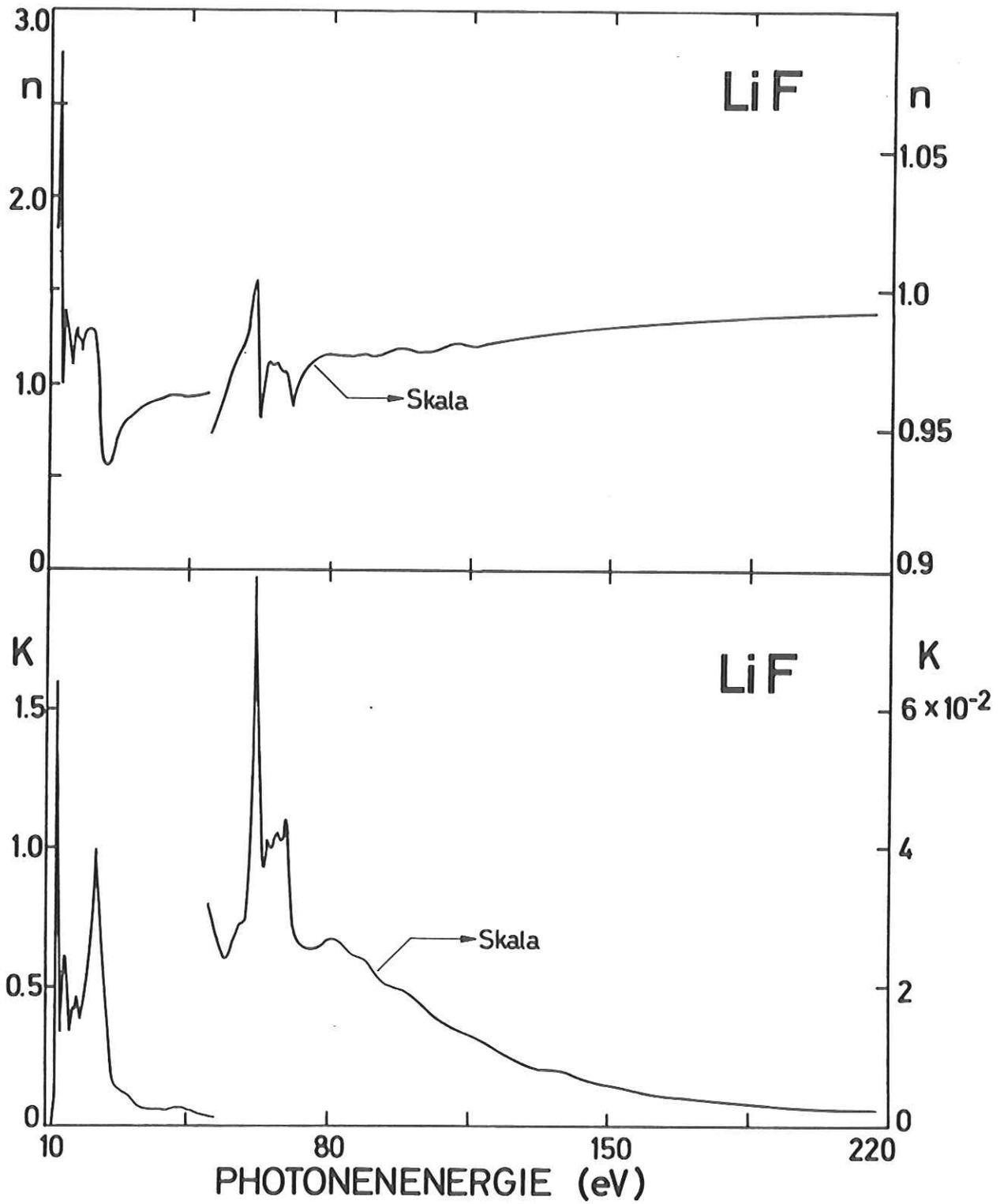


Abb.7.3 Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex  $\hat{n} = n+ik$  von LiF.

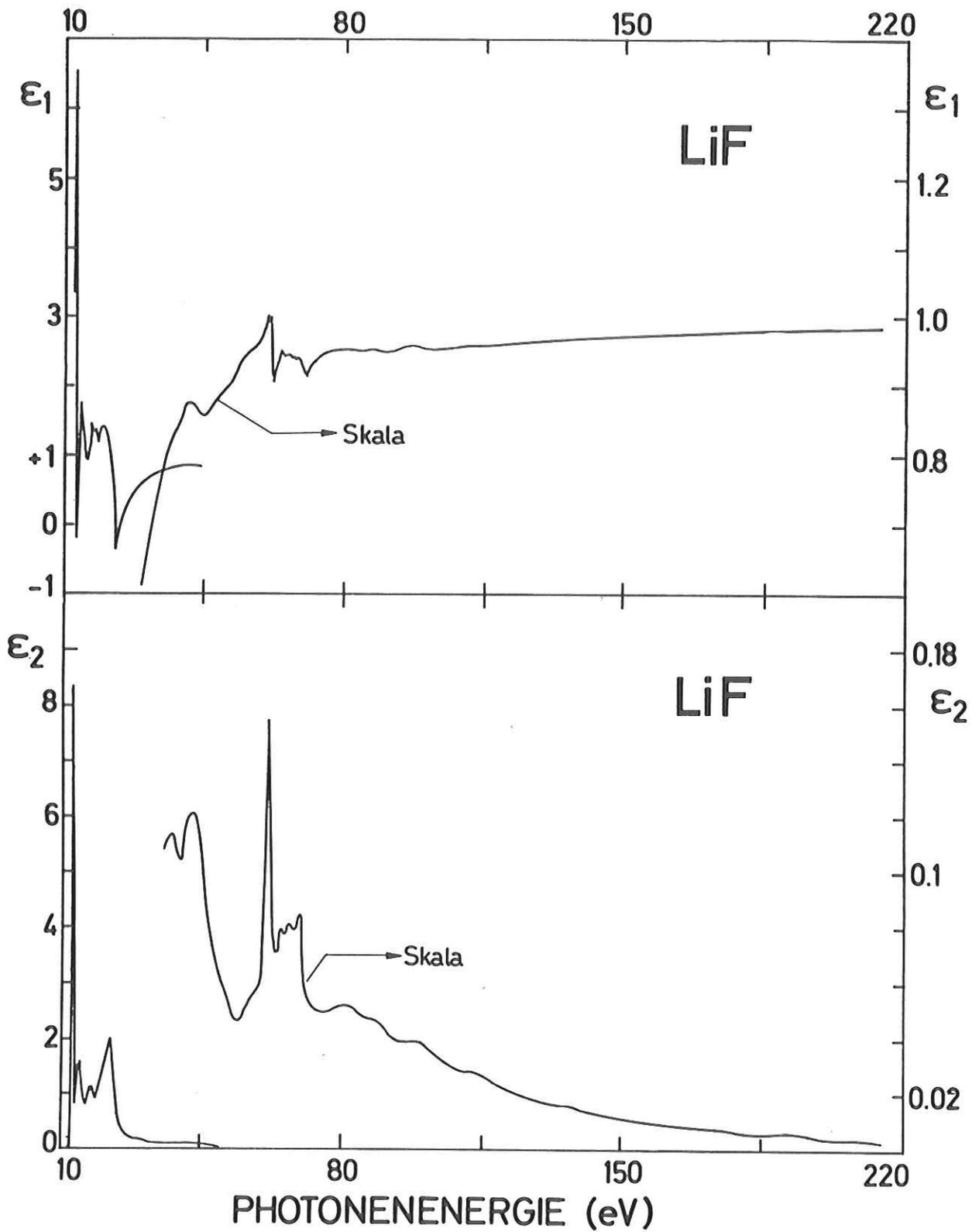


Abb.7.4 Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  von LiF.

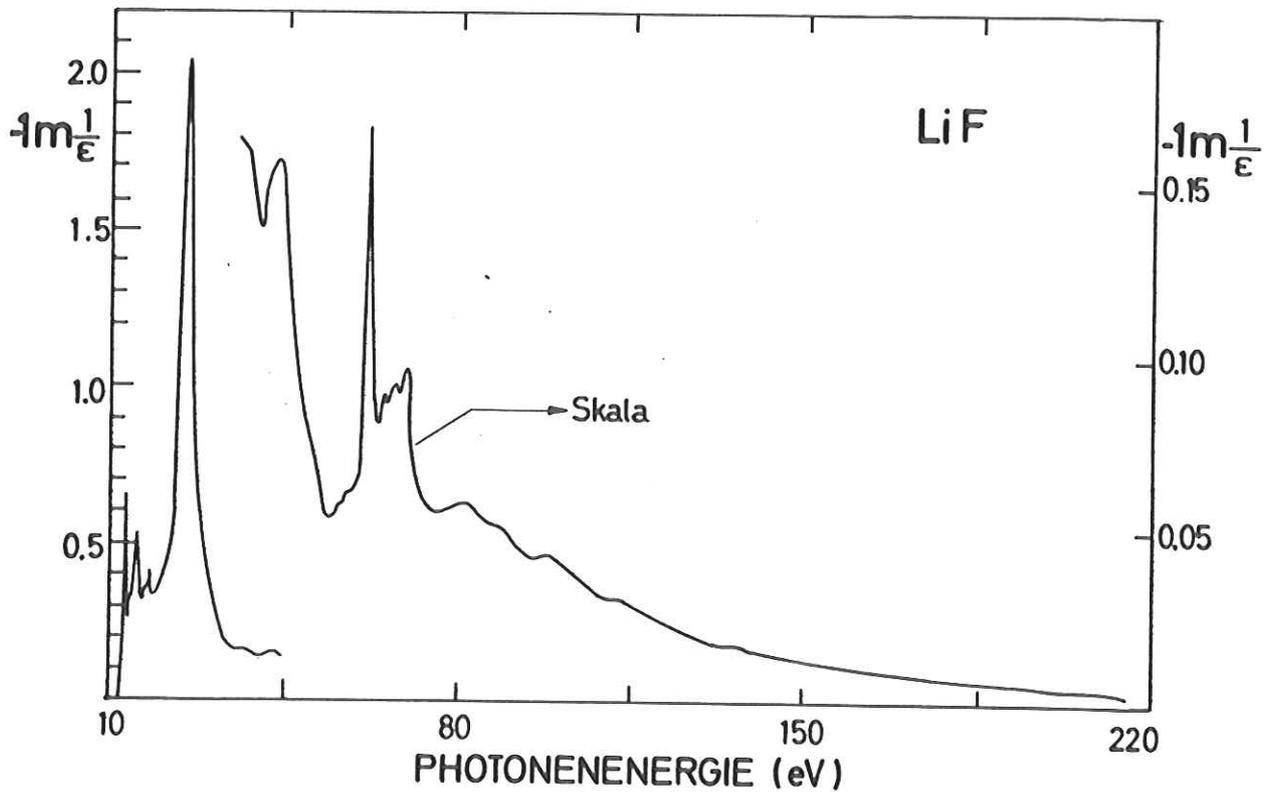


Abb.7.5 Energieverlustfunktion  $-\text{Im}1/\tilde{\epsilon}$  von LiF.

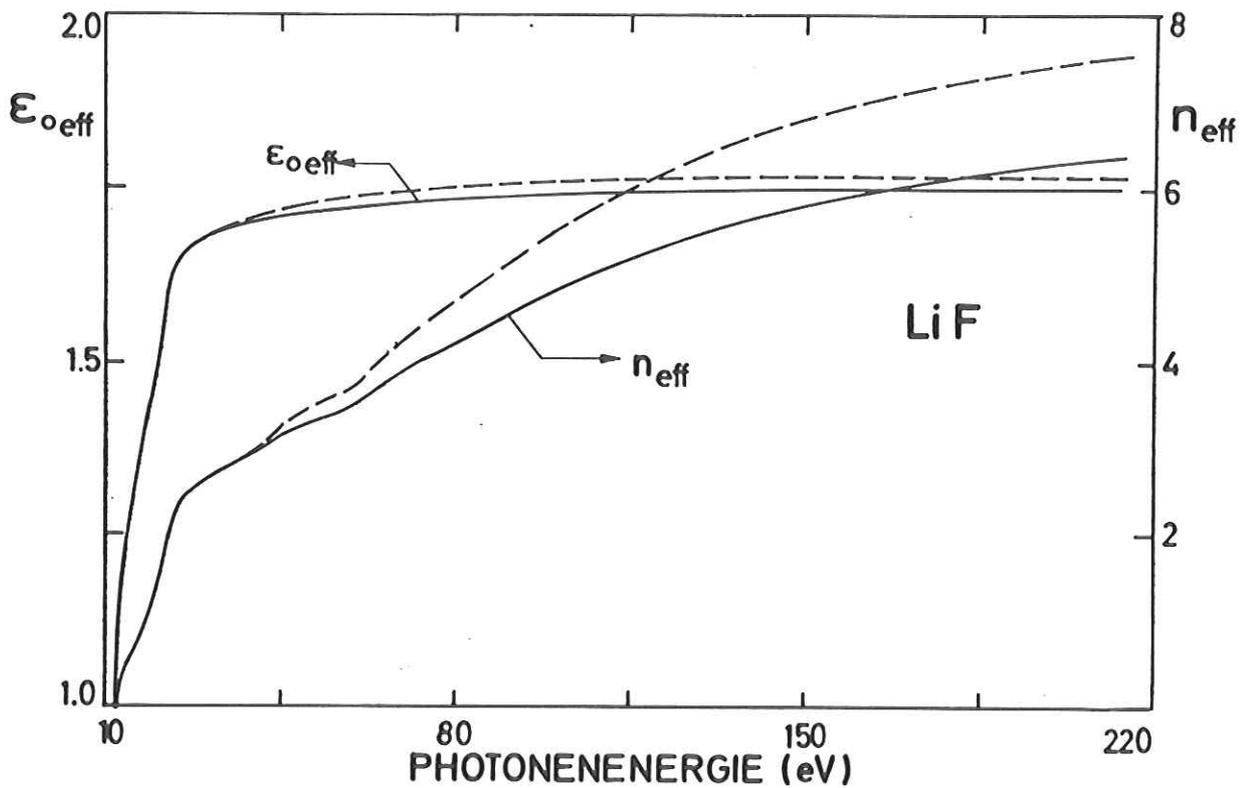


Abb.7.6 Auswertung der Summenregeln für  $\epsilon_{\text{oeff}}$  und  $n_{\text{eff}}$ . Die durchgezogenen Kurven wurden mit den in Abb.7.4 gezeigten optischen Konstanten ermittelt. Die gestrichelten Kurven wurden mit einem zweiten Satz optischer Konstanten berechnet, die mit dem in Abb.7.2 gestrichelt eingezeichneten Absorptionsspektrum in einer zweiten Kramers Kronig Analyse gewonnen waren.

passung im 62 eV Maximum an den Wert von Lukirskii et al. (LEZS66)) zugrunde gelegt und den in Abb. 7.6 gestrichelt angegebenen Verlauf für  $n_{\text{eff}}$  erhalten. Bei 220 eV ergibt sich ein Wert von 7,6 Elektronen pro Molekül. Dieser Wert scheint auch noch mit der Maximalzahl verträglich. Für eine Entscheidung, welchem Verlauf der Vorzug zu geben wäre, benötigte man aber die absolute Absorption oberhalb von 220 eV.

## 7.4 Ergebnisse und Diskussion der Ausbeutemessungen

### 7.4.1 Winkelabhängigkeit der Photoausbeute und Austrittstiefe der Elektronen

In Kap. 4.2 haben wir gezeigt, daß die spektrale Photoausbeute  $\gamma(\theta, \omega)$  bei einem Einfallswinkel des Lichtes  $\theta$  auf die Probe annähernd durch

$$\gamma(\theta, \omega) \approx (1 - R(\theta, \omega)) \frac{\mu_e(\theta, \omega)}{\mu_e(\theta, \omega) + 1/L} \cdot M_s \cdot P_s \quad (7.2)$$

beschrieben werden kann, wenn die Photonenenergie so hoch ist, daß die Ausbeute überwiegend durch die langsamen gestreuten Elektronen bestimmt wird. Im Bereich der  $\text{Li}^+$  1s Anregungen von LiF bei etwa 60 eV ist das nach den Messungen der Energieverteilung der Photoelektronen gegeben (Kap. 7.5). Da der Multiplikationsfaktor  $M_s$  in diesem Bereich nur eine schwache spektrale Abhängigkeit hat und die Elektronenaustrittsfunktion  $P_s$  hier weitgehend unabhängig von  $\hbar\omega$  ist, sollen  $M_s$  und  $P_s$  gleich Eins gesetzt werden. Das Ausbeutespektrum bei einem Winkel  $\theta$  ist dann durch den spektralen Verlauf der Reflektivität  $R(\theta, \omega)$  (Gl. 2.5), durch den effektiven Absorptionskoeffizienten  $\mu_e(\theta, \omega)$  (Gl. 2.7) und durch eine für den engen Spektralbereich typische mittlere Austrittstiefe  $L$  gegeben.  $\mu_e(\theta, \omega)$  und  $R(\theta, \omega)$  können mit Hilfe der optischen Konstanten (Kap. 7.3) ermittelt werden. Durch geeignete Anpassung der mittleren Austrittstiefe  $L$  kann der relative spektrale Verlauf der Ausbeute dann berechnet und mit dem experimentell ermittelten verglichen werden.

Bevor wir die gemessenen Spektren mit den berechneten vergleichen, soll die Bedeutung der einzelnen Größen von Gl. (7.2) untersucht werden. Die für das LiF berechnete spektrale Abhängigkeit des Faktors  $(1-R(\theta, \omega))$  (Abb. 7.7) zeigt, daß sich der Einfluß der Reflektivität bei steileren Winkeln als  $\theta = 60^\circ$  nur noch im Bereich des 62 eV Maximums geringfügig bemerkbar macht. Bei größeren Einfallswinkeln hingegen ändert sich der Wert der Funktion  $(1-R(\theta, \omega))$  innerhalb eines sehr engen Energiebereichs bis zu einem Faktor 2. Wie erwartet, ist danach der Faktor  $(1-R(\theta, \omega))$  bei streifendem Einfallswinkel von großer Bedeutung.

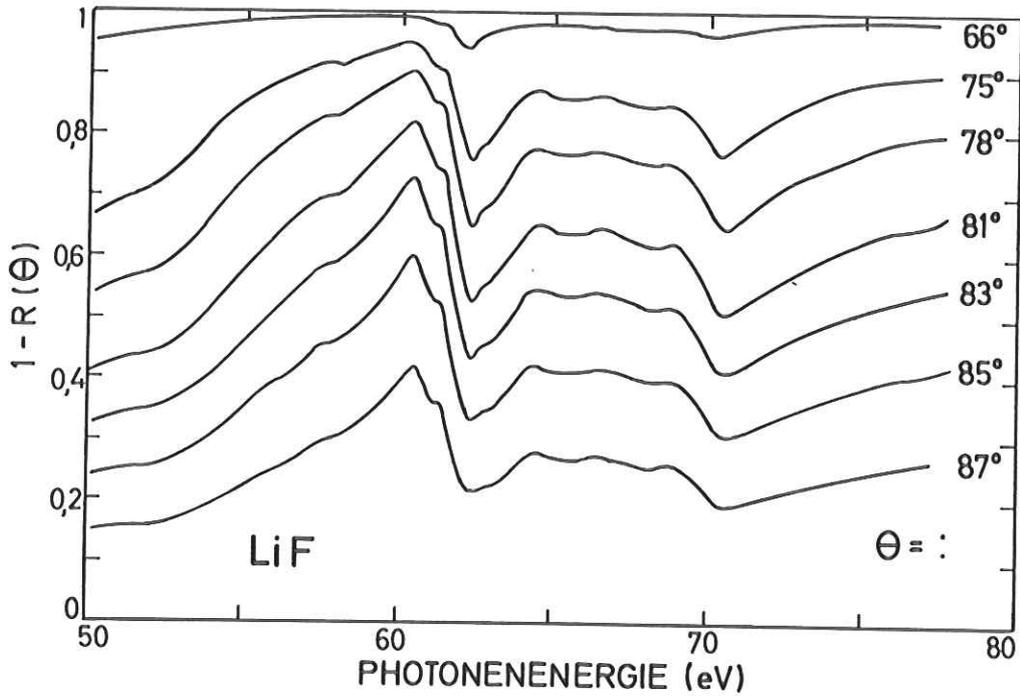


Abb.7.7 Spektraler Verlauf der Funktion  $(1-R(\theta))$ , in der  $R(\theta)$  die Reflektivität angibt für verschiedene Einfallswinkel ( $\theta$ ) des Lichtes auf die Probe.

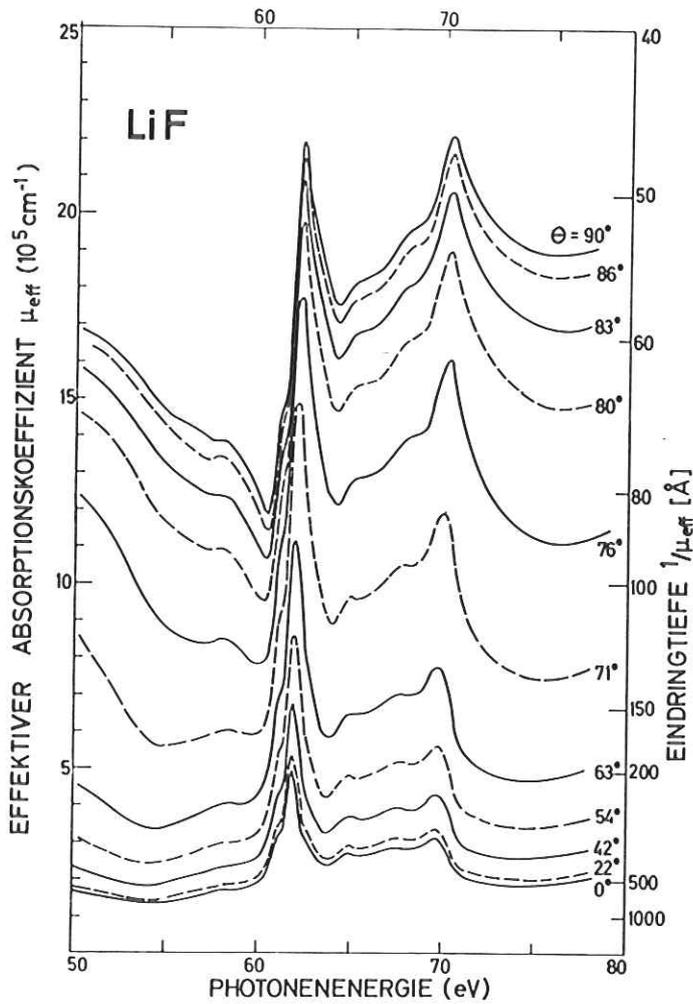


Abb. 7.8

Spektraler Verlauf des effektiven Absorptionskoeffizienten für verschiedene Einfallswinkel  $\theta$  des Lichtes auf die Probe im Energiebereich der  $\text{Li}^+1s$  Anregungen.

Nach Abb. 7.8, die den Verlauf des effektiven Absorptionskoeffizienten  $\mu_e(\theta, \omega)$  für eine Anzahl von Einfallswinkeln zeigt, ändert sich die Eindringtiefe  $1/\mu_e$  des Lichtes von 200 Å bis 700 Å bei  $\theta=0^\circ$  auf 47 Å bis 87 Å bei  $\theta=86^\circ$ . Die einfallende Energie wird um so näher zur Oberfläche absorbiert, je flacher der Einfallswinkel ist.

Die Abhängigkeit der Ausbeute  $\gamma(\theta, \omega)$  von der Austrittstiefe  $L$  der Elektronen ist gemäß Gl. 7.2 für einen festen Einfallswinkel  $\theta=80^\circ$  in Abb. 7.9 dargestellt. Mit zunehmender Austrittstiefe verändert sich das Spektrum zwischen den beiden möglichen Grenzfällen. Für sehr kleine Austrittstiefen oder allgemeiner, wenn  $L \ll 1/\mu_e$  ist, erhalten wir im wesentlichen den Absorptionsverlauf (Kap. 4.2). Bei sehr großer Austrittstiefe ( $L \gg 1/\mu_e$ ) wird die Ausbeute dem spektralen Verlauf von  $(1-R(\theta, \omega))$  sehr ähnlich. Das geht auch aus dem Vergleich mit Abb. 7.7 hervor. Wir erwarten, daß ein gemessenes Spektrum im allgemeinen zwischen diesen Grenzfällen zu finden sein wird.

Die gemessenen Spektren der winkelabhängigen Photoausbeute einer ca. 3000 Å dicken LiF Schicht auf Goldunterlage, die nicht in situ präpariert worden ist, sind im Bereich der  $\text{Li}^+1s$  Anregung in Abb. 7.10 gezeigt. Für  $\theta=54^\circ$  ergibt sich noch klar der dem Absorptionsspektrum ähnliche Verlauf. Mit flacherem Einfallswinkel werden das 62 eV Maximum allmählich schwächer und die höherenergetischen Strukturen weicher. An der hochenergetischen Flanke des Maximums bildet sich sehr deutlich ein scharfes Minimum aus. Bei  $\theta=80^\circ$  haben Maximum und Minimum etwa gleichen Hub. Bei sehr streifendem Winkel beobachten wir schließlich nur noch das Minimum. Die übrigen Strukturen ändern sich auch mit dem Einfallswinkel, jedoch nicht auf so drastische Weise. Die entsprechenden berechneten Kurven sind in der Abb. 7.11 gegeben. Wir stellen fest, daß der Verlauf im großen und ganzen gut wiedergegeben wird. In allen berechneten Kurven finden wir aber, daß der Bereich der niederenergetischen Schulter des 62 eV Maximums nicht befriedigend übereinstimmt. Vermutlich ist dies aber auf die verwendeten optischen Konstanten zurückzuführen. Die zur Anpassung erforderlichen Austrittstiefen  $L$  sind in Tabelle 7.1 zusammengefaßt. Die Fehlerangaben sind durch Vergleich einer Serie von berechneten (s. Abb. 7.9) mit den zugehörigen experimentellen Spektren festgelegt.

Wir stellen fest, daß bei größeren Einfallswinkeln als  $75^\circ$  die zur Anpassung des relativen Spektralverlaufs erforderlichen  $L$ -Werte mit zunehmendem  $\theta$  kleiner werden. Die Austrittstiefe im Sinne einer durch Streuprozesse begrenzten Reichweite von Elektronen sollte vom Einfallswinkel des Lichtes aber unabhängig sein.

Aus Abb. 7.8 und Tabelle 7.1 entnehmen wir, daß die mittlere Eindringtiefe des Lichtes bei größeren Einfallswinkeln als  $75^\circ$  kleiner als etwa 100 Å wird. Wenn die Streuweglänge der langsamen Elektronen der Ausbeute größer als die Eindring-

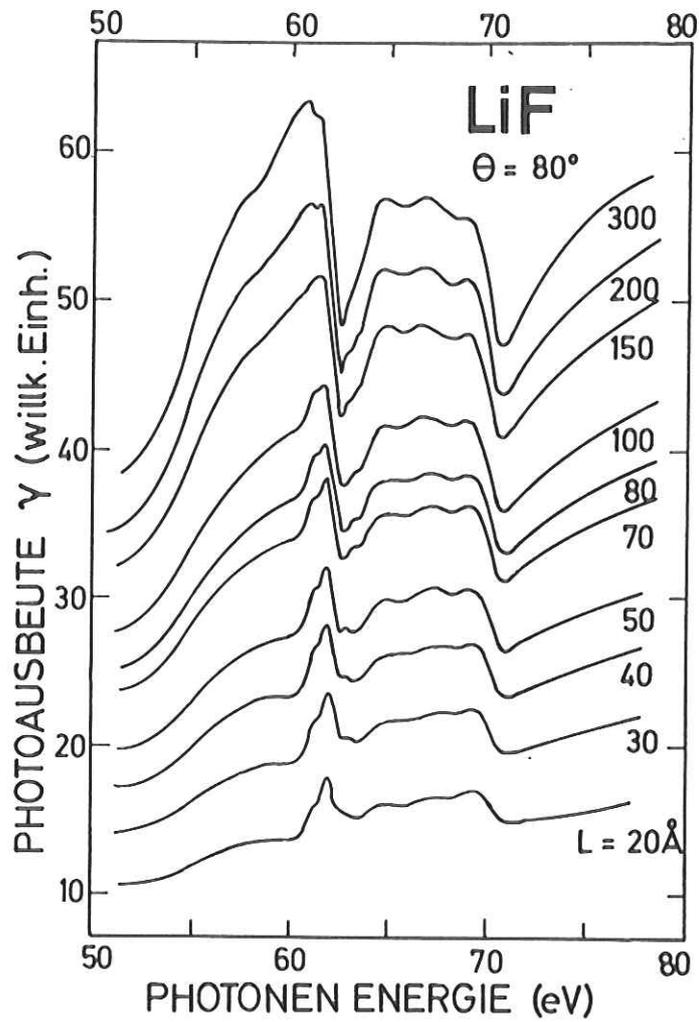


Abb.7.9 Gemäß Gl.7.2 berechneter Spektralverlauf der Photoausbeute  $\gamma(\theta, h\nu)$  im Bereich der  $\text{Li}^+ 1s$  Anregungen. Bei festem Einfallswinkel des Lichtes auf die Probe ( $\theta=80^\circ$ ) ist die mittlere Elektronenaustrittstiefe  $L$  zwischen  $20 \text{ \AA}$  und  $300 \text{ \AA}$  variiert worden.

Tabelle 7.1 Die zur Anpassung der berechneten Photoausbeutespektren erforderliche Elektronenaustrittstiefe wird zusammen mit der Eindringtiefe des Lichtes für die verschiedenen Einfallswinkel des Lichtes angegeben

Einfallswinkel $\theta$ (Grad)	Elektronenaustrittstiefe $L$ (Å)	Eindringtiefe des Lichts (Å)	
		Min	Max
54	$100 \pm 50$	116	415
66	$100 \pm 30$	80	233
74	$120 \pm 30$	61	135
76	$90 \pm 30$	57	127
80	$70 \pm 20$	51	104
83	$30 \pm 10$	48	93
86	$30 \pm 10$	47	87

tiefe des Lichtes ist, sollte man erwarten, daß ein wesentlicher Anteil der im Bereich der Eindringtiefe angeregten Elektronen den Festkörper verlassen kann. Der Spektralverlauf der Ausbeute sollte dann überwiegend durch den Verlauf von  $(1-R(\theta))$  geprägt sein. Das wird in den experimentellen Spektren aber erst bei größeren Winkeln als  $83^\circ$  beobachtet. Die Streuweglänge langsamer Elektronen ( $E < 2E_g$ ) im Volumen von LiF ist sicherlich größer als  $30 \text{ \AA}$  (vergl. Kap. 2.6 und 2.7). Die bei streifendem Einfallswinkel ermittelten Elektronenaustrittstiefen sind zum Teil durch vermehrte Emission ungestreuter Elektronen bzw. wenig gestreuter Elektronen hervorgerufen. Daneben sind möglicherweise wegen der sehr nah zur Oberfläche absorbierten Photonen die Streuweglängen der langsamsten Elektronen durch verstärkte Oberflächenstreuung reduziert. Wegen der starken Änderung der Reflektivität machen sich in diesem Winkelbereich aber auch experimentelle Fehler sehr schnell bemerkbar. Dazu gehören Ungenauigkeiten in der Winkelmessung, wie auch die Oberflächenbeschaffenheit der Probe.

Bei steileren Einfallswinkeln als  $80^\circ$  beträgt die zur Anpassung erforderliche Austrittstiefe etwa  $90 \text{ \AA}$ . Dieser Wert kann als durch Volumenstreuung begrenzte Austrittstiefe der Elektronen angesehen werden. Wir wollen nicht verhehlen, daß bei steilen Einfallswinkeln ( $\theta > 70^\circ$ ) die Angaben mit großen Fehlern behaftet sind. Da in dem Winkelbereich die Reflektivität  $R(\theta)$  klein ist, ist auch die spektrale Abhängigkeit der Ausbeute nur noch schwach von  $R(\theta)$  abhängig. Bei der Variation von  $L$  ergibt sich im wesentlichen eine Stauchung des Spektrums, so daß ein Vergleich der experimentellen und der berechneten Spektren zu großen Fehlern führen kann. Eine sichere Anpassung ist dann nur noch mit Hilfe der Ausbeuteverhältnisse zweier Spektren möglich.

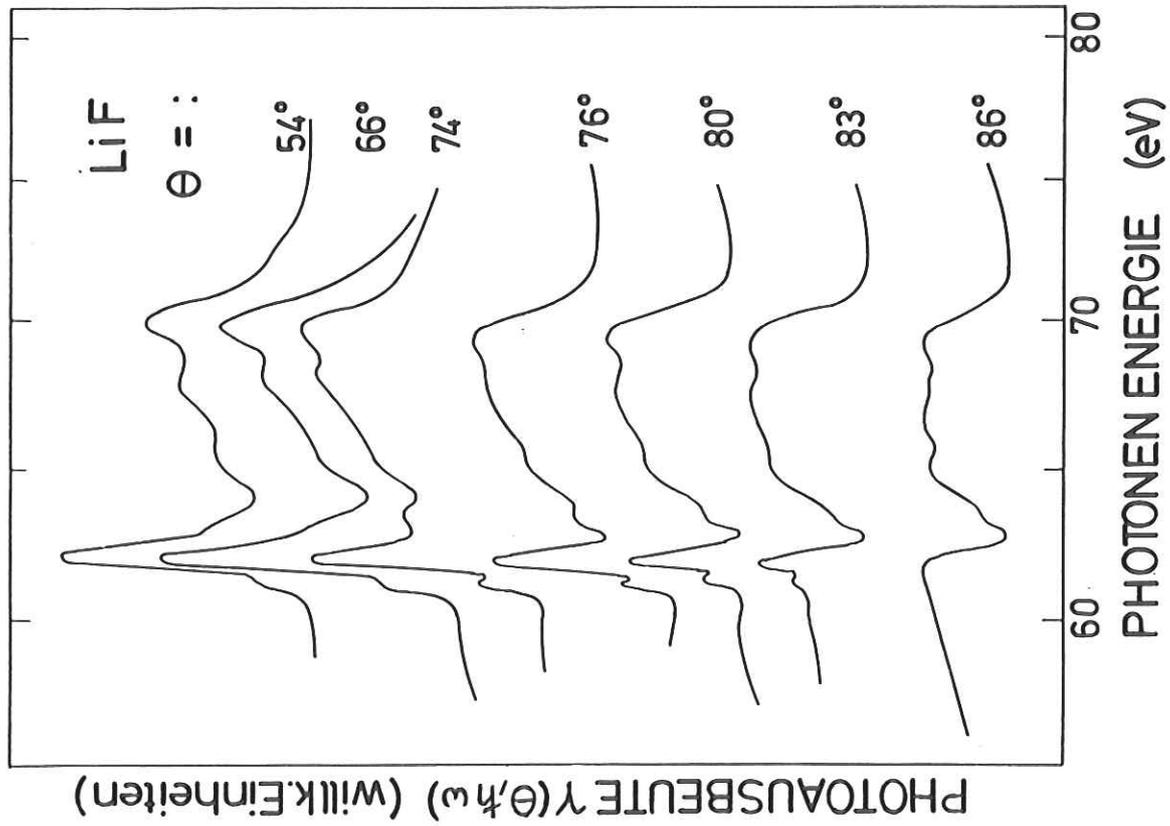


Abb.7.10 Experimentell ermittelte Ausbeutespektren einer nicht in situ präparierten LiF Schicht für verschiedene Einfallswinkel des Lichtes auf die Probe.

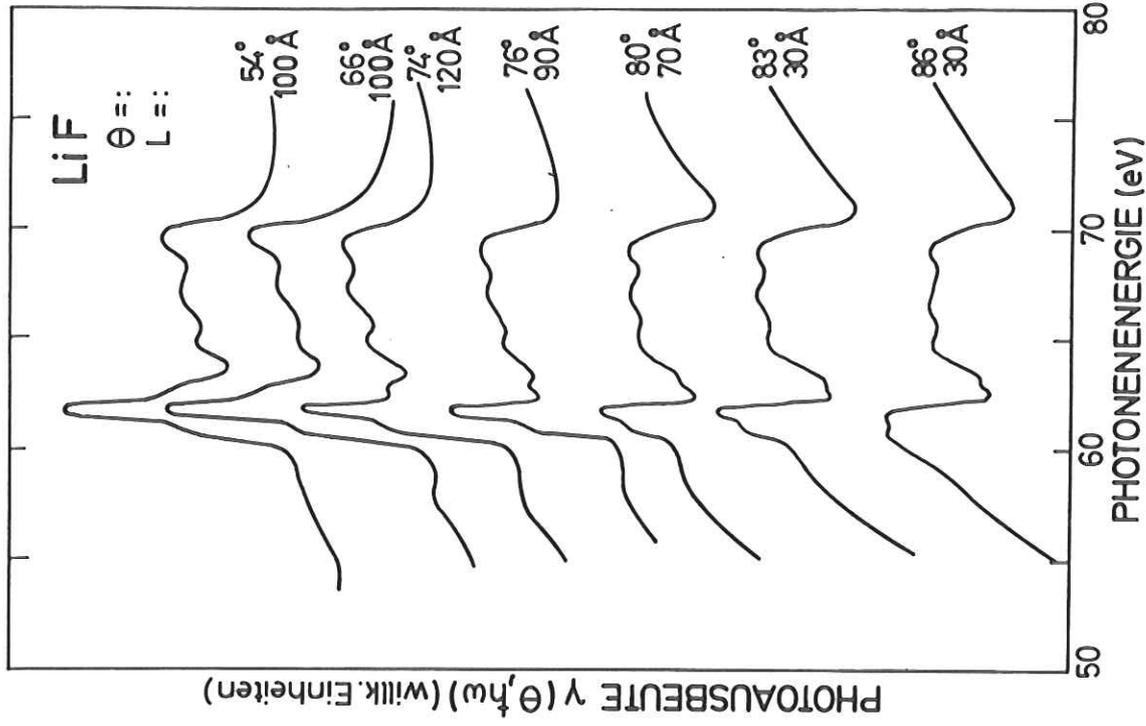


Abb.7.11 Gemäß Gl.7.2 berechnete Ausbeutespektren für die in Abb.7.10 angegebenen Einfallswinkel  $\theta$ . Die Elektronenaustrittstiefe L wurde aus einer Serie von berechneten Spektren durch bestmögliche Anpassung an die experimentellen Kurven ermittelt.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß der spektrale Verlauf der winkelabhängigen Photoausbeute recht gut mit dem einfachen Ansatz nach Gl. (7.2) verstanden werden kann.

#### 7.4.2 Spektrale Abhängigkeit der Photoausbeute

Abbildung 7.12 zeigt das auf den Goldstandard bezogene Ausbeutespektrum  $\gamma_{\text{mess}}$  einer ca. 900 Å dicken in situ präparierten LiF Schicht auf Al Unterlage im Energiebereich von 25 eV bis 170 eV (GK74). Eine Probe mit einer Schichtdicke von 530 Å ergab bereits den gleichen Spektralverlauf, jedoch mit geringfügig niedrigerer Ausbeute (ca. 3 % weniger). Interferenzeffekte sind mithin vernachlässigbar, ebenso wie die Ausbeute der Al Unterlage (Tab. 4.1). Bis auf die Fluor 1s Elektronen können in diesem Spektralbereich alle Elektronen des LiF angeregt werden. Das Spektrum kann zwanglos wie folgt gegliedert werden. Bis etwa 30 eV wird das Spektrum durch auslaufende Valenzbandübergänge geprägt. Um etwa 40 eV tragen  $F^{-2s}$  Elektronen zur Absorption bei. Um 54 eV setzt erneut ein Anstieg in der Ausbeute ein, der über eine schwache Struktur in ein dominantes Maximum bei 61,9 eV übergeht. Zu höherer Energie schließen sich drei kleinere Strukturen über einen Bereich von ca. 8 eV an. Die Strukturen oberhalb von 54 eV sind, wie wir noch sehen werden, auf die Anregung von Übergängen aus  $Li^{+}1s$  Zuständen zurückzuführen. Oberhalb von 75 eV nimmt die Ausbeute insgesamt mit zunehmender Photonenenergie ab, durchläuft aber mehrere Maxima und Minima.

Besonders unterhalb von 50 eV ist das Ausbeutespektrum durch die spektrale Charakteristik der Goldreferenz verzerrt. Die Kurve  $\gamma_{\text{Korr}}$  in Abb. 7.12 gibt den korrigierten Verlauf (Kap. 3.2.5) der Photoausbeute wieder. Die absolute Ausbeute bei  $\hbar\omega=70$  eV beträgt bei dem hier vorliegenden Einfallswinkel von  $45^{\circ}$  auf die Probe  $\gamma=(0,85\pm 40\%)$  Elektronen pro einfallendes Photon (vergl. Tab. 4.1).

Die Photoausbeute im Valenzbandbereich ist bereits in einigen Arbeiten (Me65, DM65, Sa67, HMH66, ISS71) untersucht worden. Wir haben das Spektrum zum Vergleich bis zu einer Photonenenergie von etwa 14 eV gemessen. Die beobachteten Strukturen (15,0 eV, 17,8 eV und 22,5 eV) stimmen in der Lage gut mit den Absorptionsmaxima (SS070, St70) überein. Der Verlauf entspricht dem Ergebnis der Ausbeutemessung von Iguchi et al. (ISS71), die das Spektrum bis zu 40 eV angegeben haben. Samson (Sa67) gibt die Photoausbeute von kontaminiertem LiF zwar bis zu einer Energie von ca. 60 eV an. Die Messung zeigt zwischen 30 eV und 60 eV aber keinerlei Feinstruktur. Andere Ausbeutemessungen sind uns in diesem Energiebereich nicht bekannt. Die Lager der hier gefundenen Feinstrukturen im Ausbeutespektrum von LiF sind in Tabelle 7.2 angegeben.

Tabelle 7.2 Lage der Feinstrukturen im Ausbeutespektrum von LiF im Photonenenergiebereich von 27 eV bis 54 eV (Min - Minimum, Max - Maximum)

	Min	Max	Max	Max	Max	Max	Max
$\hbar\omega$ (eV)	27,9	28,9	32,0	36,9	42,2	44	51

Lukirskii und Mitarbeiter (LEZS66) haben die spektrale Photoausbeute im Bereich von 60 eV bis 120 eV an einer kontaminierten Probe bei einem Einfallswinkel von  $70^\circ$  untersucht. Die prominenten Strukturen werden wiedergegeben, die Feinheiten sind aber durch den streifenden Einfallswinkel des Lichtes stark verzerrt. Letzteres haben wir in Kap. 7.4.1 bereits ausführlich dargelegt. Wenn wir die absolute Ausbeute auch nur sehr grob ermittelt haben, so ist es doch interessant, unseren Wert mit dem Ergebnis von Lukirskii et al. zu vergleichen.

Der Wert  $\gamma = 0.54$  für die Ausbeute bei 70 eV und einem Einfallswinkel von  $70^\circ$  - die Ausbeute steigt annähernd mit dem secans des Einfallswinkels - im Vergleich zu unserem Ergebnis  $\gamma = 0,85$  bei  $45^\circ$  läßt erkennen, daß die Ausbeute einer kontaminierten Probe geringer ist als die einer unter UHV-Bedingungen hergestellten.

Zum Vergleich ist in Abb. 7.12 auch das Absorptionsspektrum, das wir für die Kramers Kronig Analyse verwendet haben (Abb. 7.2) eingetragen. Im niederenergetischen Bereich weichen Ausbeute- und Absorptionsspektrum, insbesondere zwischen 27 eV und 40 eV, voneinander ab. Das liegt mit Sicherheit auch daran, daß hier die Absorptionsdaten interpoliert wurden. Andere Ursachen kommen aber ebenfalls in Betracht. Es wäre denkbar, daß die unterhalb 30 eV zugrunde gelegten Absorptionswerte (aus Kramers Kronig Analyse ermittelt (St70)) ungenau sind. Es kann sich aber auch um echte Unterschiede zwischen Ausbeute- und Absorptionsspektrum handeln.

Nach den noch zu besprechenden Energieverteilungsmessungen setzt beim LiF die Emission von Elektronen bereits bei einer Anregungsenergie bezüglich der Oberkante des Valenzbandes von etwa 12,5 eV ein. Das bedeutet, daß Elektronen, die mit einer höheren Photonenenergie als ca. 26 eV ( $E_g = 13,6$  eV) aus dem Valenzband angeregt werden, schon genügend Energie besitzen, um andere gebundene Valenzbandelektronen in Streuprozessen anzuregen. Energetisch wäre bereits die Emission beider Elektronen möglich. Oberhalb von  $\hbar\omega = 2 E_g$  würden wir bei Isolatoren in jedem Fall den Einsatz von Elektron-Elektron-Streuprozessen erwarten. In diesem engen Energiebereich kann der Verlauf der Ausbeute erheblich durch Streuprozesse beeinflusst werden, so daß vom Absorptionsverlauf abweichende Strukturen auftreten können (DM65, Me65, BSS70). Eine Deutung der Strukturen

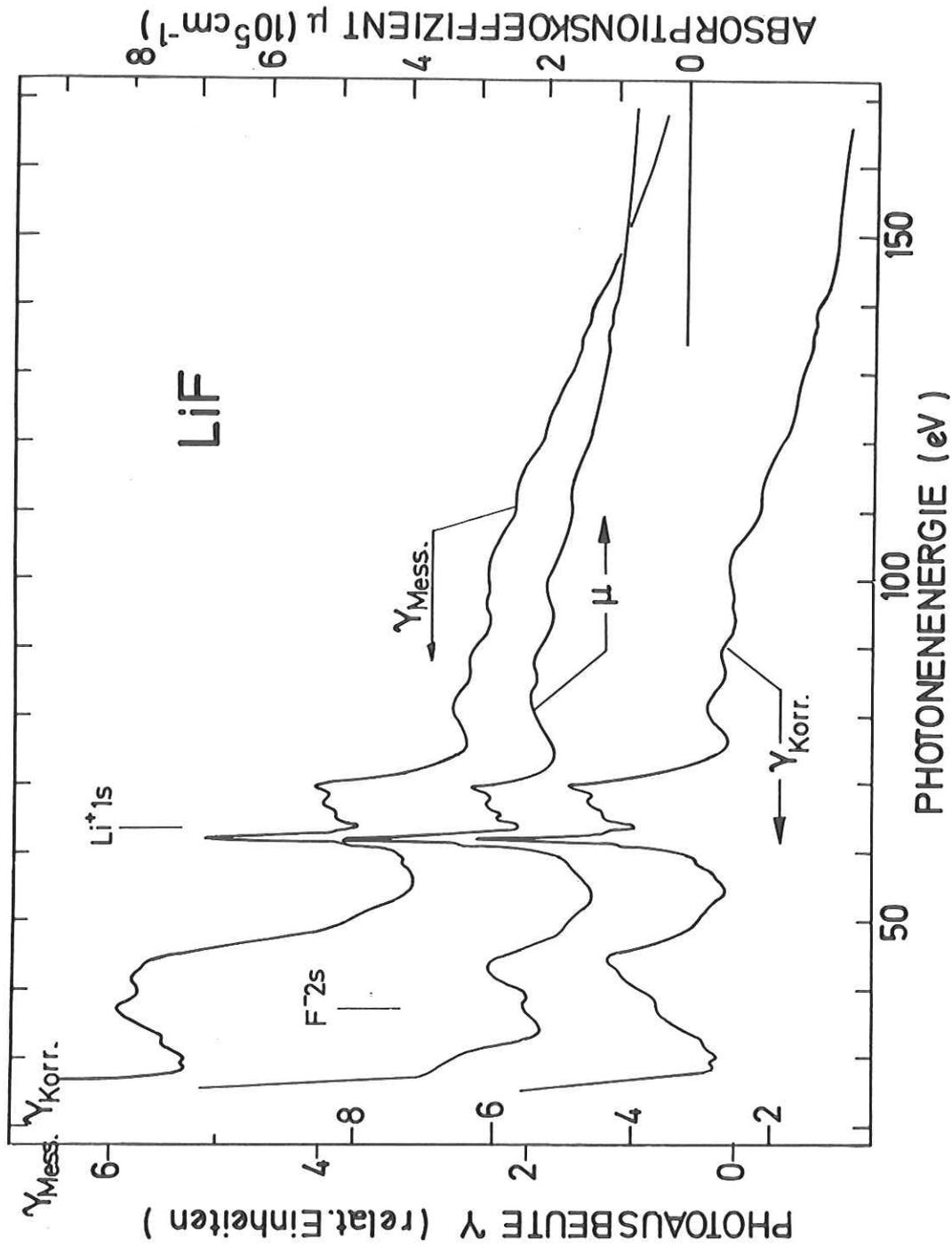


Abb.7.12 Spektralverlauf der Photoausbeute und des Absorptionskoeffizienten von LiF.  $\gamma_{\text{Mess}}$  gibt das auf die Gold-Referenzkathode bezogene Spektrum an,  $\gamma_{\text{Korr}}$  den korrigierten Spektralverlauf. Die absolute Ausbeute bei 70 eV beträgt bei einem Einfallswinkel von  $45^\circ$  (0,85  $\pm$ 40%) Elektronen pro Photon. Die Markierungen F 2s und Li<sup>+</sup> 1s geben die Energielagen des Ein- satzes von Interbandübergängen aus den bezeichneten Rumpfbändern an.

im Ausbeutespektrum als Maxima im Verlauf von  $\mu(\omega)$  ist somit in einem engen Energiebereich um  $\hbar\omega \cong 2 E_g$  nicht eindeutig möglich.

Nach den Ergebnissen der Energieverteilungsmessungen (Kap. 7.5) sind oberhalb einer Photonenenergie von 37,1 eV Übergänge aus  $F^{-2}s$  Rumpfbändern in unbesetzte Leitungsbänder energetisch möglich. Diesen Wert für den Interbandeinsatz haben wir auch in Abb. 7.12 markiert. Da das erste Leitungsband von LiF (vergl. Kap. 7.6) überwiegend s-symmetrisch ist, ebenso wie die  $F^{-2}s$  Ausgangszustände, handelt es sich bei Übergängen in die Umgebung des Leitungsbandbodens um verbotene Übergänge. Die daraus hervorgehenden Strukturen sollten deshalb nur sehr schwach sein. Die ersten vorwiegend p-symmetrischen Leitungsbänder liegen nach Bandberechnungen (MK73, MLFLC73, Kap. 7.6) etwa 10 eV oberhalb des Leitungsbandbodens. Da diese aber wesentlich auf virtuelle  $Li^{+}2p$  Zustände zurückzuführen sind, sollte die Wahrscheinlichkeit für Übergänge aus  $F^{-2}s$  Zuständen auch hier klein sein. Ein zusätzlicher Einfluß wird durch die Elektron-Loch-Wechselwirkung erwartet (vergl. Kap. 7.6), der allerdings wegen der Abschirmung der  $F^{-2}s$  Elektronen durch die Valenzelektronen ( $F^{-2}p$ ) nicht so stark sein sollte wie bei den noch zu diskutierenden  $Li^{+}1s$  Übergängen. Eine Interpretation der im Ausbeutespektrum beobachteten Feinstrukturen im Rahmen des Bändermodells ist nach den obigen Bemerkungen sehr spekulativ. Deshalb soll darauf nicht weiter eingegangen werden.

Im Bereich der  $Li^{+}1s$  Anregungen oberhalb von 54 eV stellen wir einen sehr deutlichen Unterschied zwischen Absorptions- und Ausbeutespektrum fest. Der Abfall im Ausbeutespektrum oberhalb von 70 eV ist erheblich größer als im Absorptionsverlauf. Hier muß man aber bemerken, daß die verschiedenen Absorptionsspektren der Abb. 7.1 dort auch kraß voneinander abweichen. Auf die Feinstrukturen in diesem Bereich gehen wir noch ausführlich ein. Nach Brown et al. (BGKL70) sind die Strukturen zwischen 70 eV und 190 eV auf die simultane Anregung eines Elektron Loch Paares (62 eV Maximum) mit einer kollektiven Mode (Volumenplasmonen mit  $\hbar\omega_{vp} = 26$  eV und Oberflächenplasmonen mit  $\hbar\omega_{op} = 18$  eV) zurückzuführen. In Übereinstimmung mit Absorptionsmessungen von Lukirskii (LEZS66) finden wir um 100 eV Strukturen, die sich nicht in die obigen beiden Serien einfügen lassen. Das zeigt, daß noch andere Prozesse zur Interpretation der Strukturen oberhalb 70 eV in Betracht gezogen werden müssen.

Abbildung 7.13 zeigt den Verlauf der Ausbeute einer  $\sim 200 \text{ \AA}$  dicken Probe zwischen 50 eV und 75 eV. Das Spektrum ist auf den Goldstandard normiert. Wir beobachten nach dem Abfall der  $F^{-2}s$  Übergänge bei  $(54 \pm 0.5 \text{ eV})$  einen Anstieg in der Ausbeute. Dieser erneute Anstieg ist in dem korrigierten Spektrum der Abb. 7.12 sogar noch deutlicher zu erkennen. Nach der flachen Struktur A, die von dem ca. 1 eV

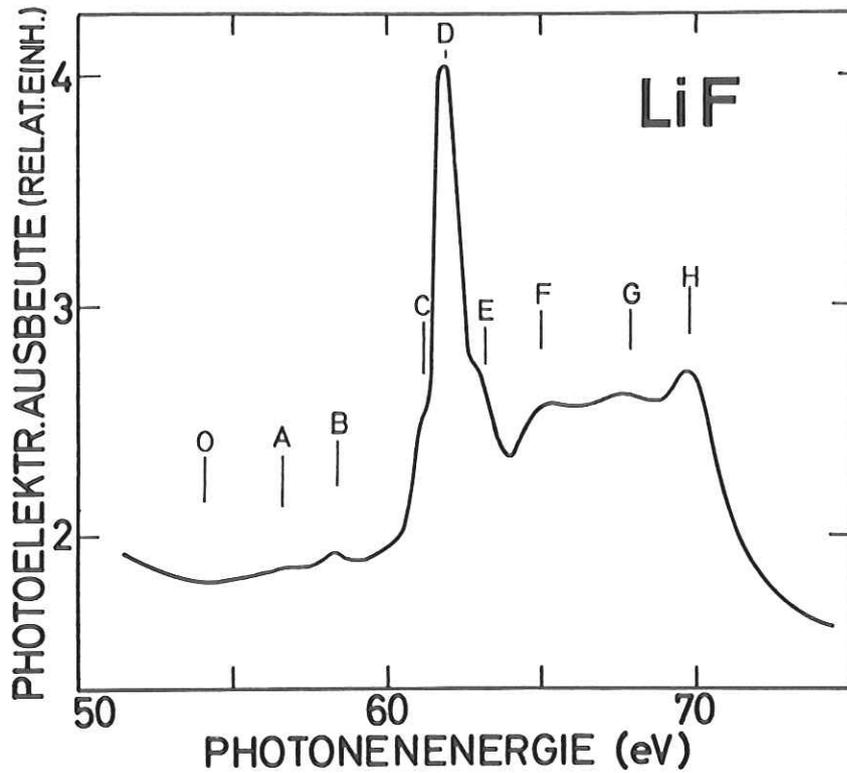


Abb. 7.13 Feinstruktur am Einsatz der  $\text{Li}^+ 1s$  Absorption im Ausbeutespektrum einer 200 Å dicken LiF Aufdampfschicht.

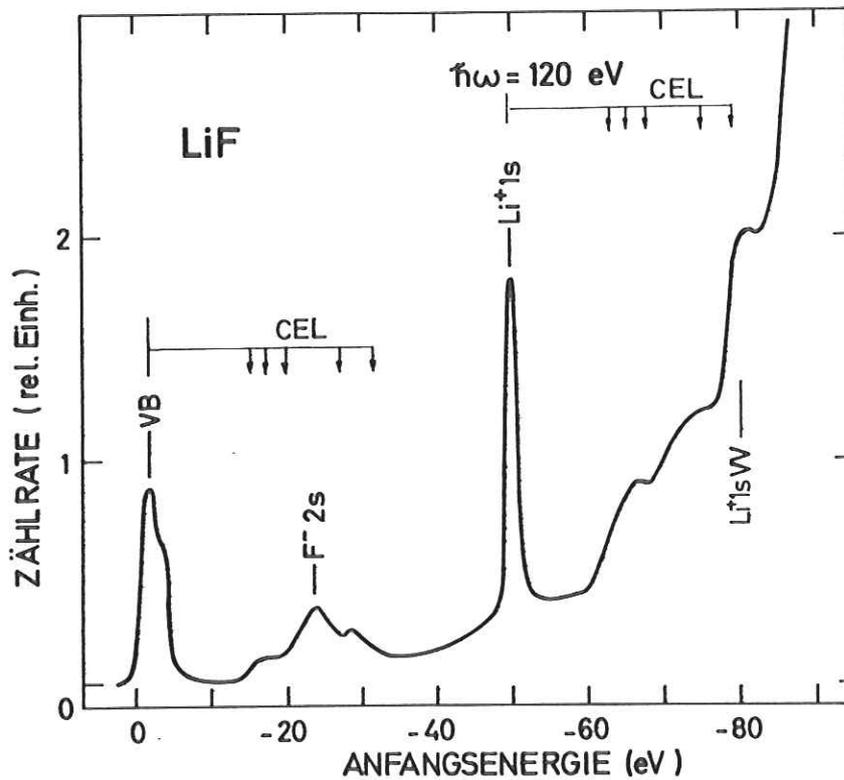


Abb. 7.14 Energieverteilung von Photoelektronen einer ca. 100 Å dicken LiF Aufdampfschicht im Bereich der Valenzband-(VB) und ersten Rumpfanregungen ( $\text{F}^- 2s$ ,  $\text{Li}^+ 1s$ ). Mit CEL sind Maxima der Energieverlustfunktion  $-\text{Im}1/\epsilon$ , bezeichnet.  $\text{Li}^+ 1sW$  markiert das Maximum von Augerelektronen nach primärer Anregung eines  $\text{Li}^+ 1s$  Elektrons.

breiten Maximum B gefolgt wird, setzt bei 60,5 eV steil der Anstieg zu der prominenten Struktur ein, die früher bereits beobachtet worden ist (Abb. 7.1). Die Schulter E (dieser Struktur) geht aber nicht aus den alten Messungen hervor. Der weitere Verlauf des Ausbeutespektrums ist schon beschrieben worden. In Tab. 7.3 sind die Energielagen der hier gefundenen Strukturen zusammengestellt.

Tabelle 7.3 Lage (in eV) der Feinstrukturen im  $\text{Li}^+1s$  Spektrum von  $\text{LiF}$  (Max - Maximum)

		Ausbeute	Absorption (So74, HKS68)
O	Einsatz	54,0±0,5	53,5
A	schwaches Max	56,5±0,4	
B	schwaches Max	58,3±0,2	58
C	Schulter	61,1±0,2	61,13
D	starkes Max	61,9±0,1	61,91
E	Schulter	63,1±0,2	
F	Max	64,9±0,2	64,9
G	Max	67,8±0,3	67,4
H	Max	69,7±0,2	69,6

Das schwache Absorptionsband zwischen 54 eV und 60,5 eV ordnen wir den nachfolgenden Strukturen zu. Damit haben wir offensichtlich das in den eingangs erwähnten Absorptionsberechnungen (KMC73, MLFLC73) geforderte schwache Absorptionsband am Einsatz der  $\text{Li}^+1s$  Übergänge gefunden.

Trotz des sehr deutlichen Einsatzes bei 54 eV könnte man die Strukturen A und B prinzipiell auch auf Anregungen der schwächer gebundenen  $\text{F}^-2p$  und  $\text{F}^-2s$  Elektronen zurückführen, ähnlich wie die Strukturen im Bereich 70 eV bis 190 eV. Dort handelt es sich aber um erheblich breitere Strukturen als bei A und B. Weiterhin ergäbe sich bei so einer Zuordnung, daß die intensiven Maxima C, D, E dann auf verbotene Übergänge zurückgeführt werden müßten (Kap. 7.6). Der Boden des Leitungsbandes hat nämlich s-Symmetrie, wie auch die  $\text{Li}^+$  Anregungszustände.

Abschließend wollen wir noch darauf hinweisen, daß Farbzentren oder andere Zentren, die durch die EUV-Strahlung gebildet werden können, als Ursache für das schwache Absorptionsband auszuschließen sind. Obwohl die Proben bei den früheren Messungen von Haensel et al. (HKS68) dem um mehrere Größenordnungen intensiveren unzerlegten Synchrotronlicht ausgesetzt waren (im Gegensatz zu der hier vorliegenden Untersuchung), ergab sich kein eindeutiger Hinweis auf dieses Band.

## 7.5 Ergebnisse und Diskussion der Energieverteilungsmessungen

### 7.5.1 Valenzband und Rumpfniveaus

Die Energieverteilung der ungestreuten Elektronen gibt uns Aufschluß über die Bindungsenergie der elektronischen Ausgangszustände sowie deren Zustandsdichte. Nach den Ausbeutemessungen erwarten wir, daß die Bindungsenergie der  $\text{Li}^+1s$  Zustände bezüglich der Oberkante des Valenzbandes ca. 50 eV betragen sollte. Wir haben deshalb bei der Energieverteilungsmessung eine Photonenenergie von 120 eV eingesetzt, um die primären Photoelektronen möglichst hoch anzuregen und von den gestreuten Elektronen zu separieren. In Abb. 7.14 ist die Zählrate in relativen Einheiten gegen die Anfangsenergie der Elektronen, die im Fall der primären Photoelektronen der Bindungsenergie gleichgesetzt werden kann, aufgetragen. Das Valenzbandspektrum setzt recht steil ein und zeigt deutlich auf der hochenergetischen Seite eine Schulter. Das starke Maximum mit der Bindungsenergie von -49,8 eV führen wir auf Anregungen der  $\text{Li}^+1s$  Zustände zurück. Bei einer Gesamtauflösung von 0,45 eV betrug die Halbwertsbreite dieser Struktur noch 1,4 eV.

Zwischen der Valenzband- und der  $\text{Li}^+1s$  Struktur beobachten wir drei schwächere Maxima. Um eine Entscheidung zu ermöglichen, welches der drei Maxima auf die in diesem Energiebereich erwartete Emission von Elektronen aus den  $\text{F}^-2s$  Niveaus zurückzuführen ist, haben wir in Abb. 7.14 die Lage der Strukturen von charakteristischen Energieverlusten (CEL, Cr66) eingetragen. Der Nullpunkt der Energieverlustskala ist an das Hauptmaximum der Valenzbandstruktur gelegt. Danach handelt es sich bei dem Maximum mit der Bindungsenergie von -23,5 eV um das gesuchte Maximum der  $\text{F}^-2s$  Elektronen. Diese Struktur wird jedoch von Maxima überlagert, die durch Energieverluste von angeregten Valenzelektronen verursacht sind. Diese Zuordnung ist in Übereinstimmung mit tabellierten Bindungsenergien von Elektronenniveaus in LiF, die mittels XPS-Messungen (JB72) an LiF-Pulver gefunden wurden, sowie neuen Ergebnissen von XPS-Messungen (KMLPS74)<sup>+</sup>.

Im Gegensatz zu der Valenzband- und der  $\text{Li}^+1s$  Struktur tritt das Maximum der  $\text{F}^-2s$  Anregungen nur schwach auf und es hat eine recht große Halbwertsbreite. Als mögliche Ursache für die breite  $\text{F}^-2s$  Struktur kann eine Lebensdauererweiterung durch Augerübergänge der Art  $\text{F}^-2s$  VV in Betracht gezogen werden. Wie wir noch sehen werden, liegt die Energie solcher Augerelektronen im Bereich der gestreuten langsamen Elektronen, so daß darüber keine sicheren Aussagen gemacht werden können. In XPS-Messungen (KMLPS74) von LiF bei Anregung mit 1486,6 eV Photonen findet man, daß die  $\text{F}^-2s$  Struktur nahezu doppelt so intensiv wie das  $\text{Li}^+1s$  Maximum ist. Nach

<sup>+</sup>) Diese Messungen wurden uns erst nach Abschluß der eigenen Experimente bekannt, nachdem ein wesentliches Ergebnis dieser Arbeit bereits zur Veröffentlichung eingereicht war (GKP74)

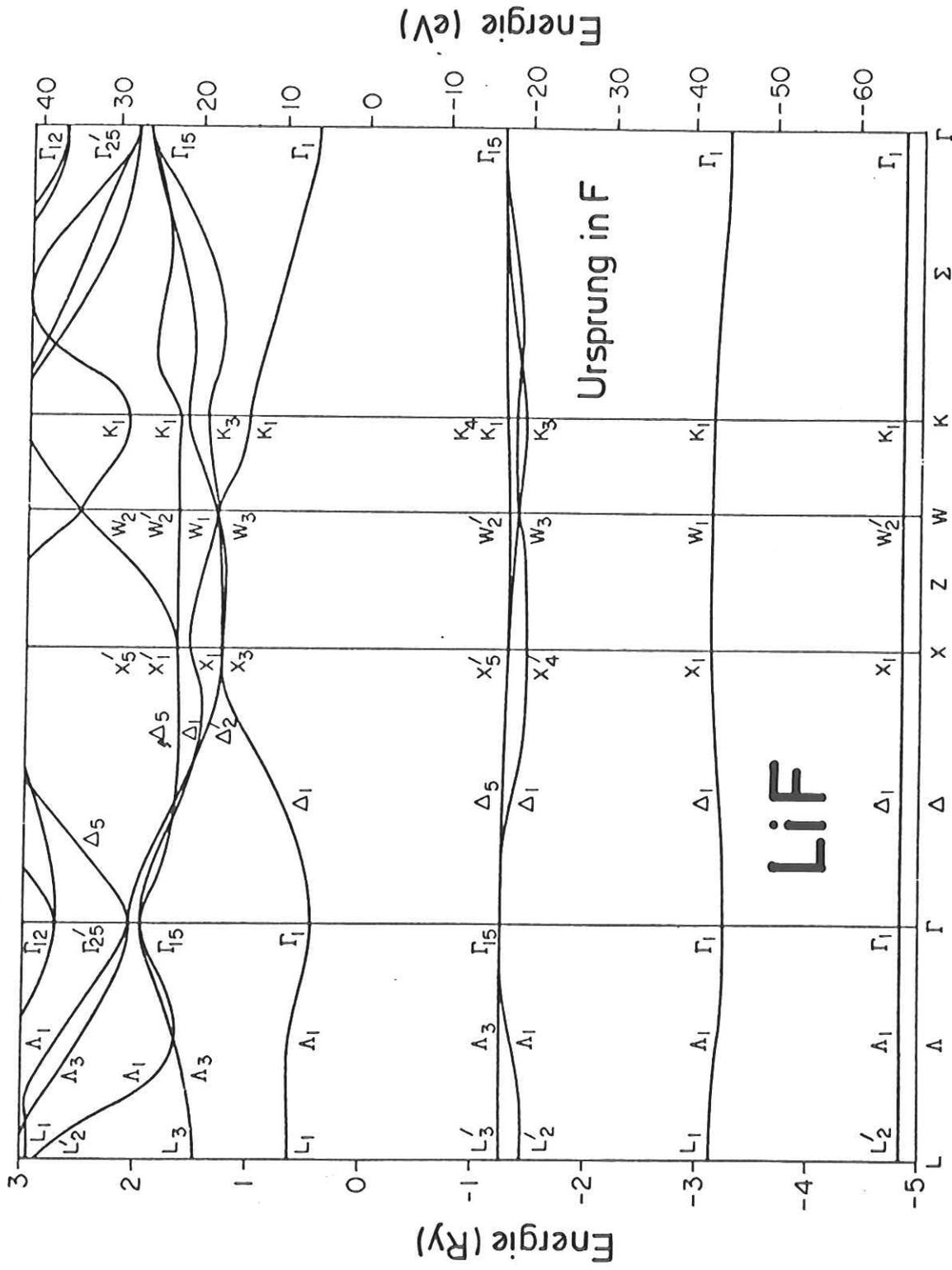


Abb.7.15 Energiebänder von LiF nach einer ab initio Hartree Fock selbstkonsistenten Bandstrukturberechnung (KMC73).

unserem Meßergebnis (Abb. 7.14) ist dagegen die  $\text{Li}^+1s$  Struktur ca. 5 mal intensiver als die  $\text{F}^-2s$  Struktur. Wenn wir den Transportprozeß für angeregte Elektronen aus dem  $\text{Li}^+1s$ - und dem  $\text{F}^-2s$  Band wegen des relativ geringen Energieunterschiedes als Ursache ausschließen, ebenso wie eine extreme Winkelabhängigkeit der Energieverteilung, so können wir bei aller gebotenen Vorsicht beim Vergleich von Intensitäten aus den beiden Meßergebnissen entnehmen, daß die Wirkungsquerschnitte für den primären Anregungsprozeß stark von der Photonenenergie abhängig sind. Aus diesem Grunde wird der starke Intensitätsunterschied der  $\text{F}^-2s$  Struktur beobachtet. Diese Aussage wird durch die Messungen von partiellen Wirkungsquerschnitten (KJLL74) gestützt, nach denen man für die  $\text{F}^-2s$  Anregung bei einer Photonenenergie von 1487 eV einen etwa 5 mal größeren Wirkungsquerschnitt annehmen darf als für  $\text{Li}^+1s$  Anregungen. Die vorliegenden Ausbeutemessungen deuten zudem darauf hin, daß bei niedriger Photonenenergie der Wirkungsquerschnitt für  $\text{Li}^+1s$  Anregungen größer ist als der für  $\text{F}^-2s$  Anregungen.

Oberhalb des  $\text{Li}^+1s$  Maximums sind dem deutlich einsetzenden Anstieg der gestreuten Elektronen weitere Strukturen überlagert, wovon zumindest die erste durch charakteristische Energieverluste von angeregten  $\text{Li}^+1s$  Elektronen verursacht sein kann. Bei größeren Anfangsenergien als etwa -70 eV erwarten wir auch den Einsatz von Augerelektronen der Art  $\text{Li}^+1s$  VV. Wie wir bei den EDC-Messungen von Al gesehen haben, gibt auch die Energieverteilung dieser Elektronen Anlaß zu ausgeprägten Strukturen. Diese sind den CEL-Strukturen überlagert. Nach Messungen von Gallon und Matthew (GM70) mit primärer Elektronenanregung an gespaltenen LiF Kristallen liegt das Maximum von  $\text{Li}^+1s$  VV Augerübergängen bei einer kinetischen Energie von 27,6 eV, wenn die beiden Lochzustände im Endzustand des Systems an benachbarten Fluorionen lokalisiert sind. Auf diese Energieskala übertragen ergibt sich das Maximum der Augerelektronen bei einer Anfangsenergie von -80 eV. Demnach dürfte das dritte Maximum oberhalb der  $\text{Li}^+1s$  Anregung auch durch Augerelektronen der angegebenen Art verursacht sein.

In Tabelle 7.4 haben wir die hier ermittelten Bindungsenergien zusammengestellt. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der XPS-Messungen von Kowalczyk et al. (KMLPS74), die an LiF Einkristallen durchgeführt wurden, und die Ergebnisse von Jørgensen und Berthou (BJ72) eingetragen.

Tabelle 7.4 In dieser Arbeit ermittelte Bindungsenergien von Valenz- und Rumpfelektronen in LiF. Zum Vergleich sind die Ergebnisse von XPS-Messungen angegeben.

	VB(1)	VB(2)	F <sup>-</sup> 2s	Li <sup>+</sup> 1s	
Diese Arbeit	2,1±0,4	3,8±0,4	23,5±0,4	49,8±0,4	Energie bezüglich der Oberkante des Valenzbandes
KMLPS74	3,54	5,22	24,90	50,77	
JB72	12,9		34,4	60,7	Energie bezüglich Vakuumniveau
AET73	8,7	10,5			Energie bezüglich Fermi-niveau

### 7.5.2 Vergleich mit Bandstrukturberechnungen

Das Valenzband von LiF wurde bei einer Photonenenergie von 70 eV nach verbessertem Auflösungsvermögen des Analysators (Gesamtauflösung etwa 0,35 eV) und bei dünner Probe ( $\sim 30-50 \text{ \AA}$ ) genauer untersucht. Abbildung 7.16 zeigt deutlich zwei Maxima in einem Abstand von 1,7 eV. Die Halbwertsbreite des Valenzbandes beträgt 2,6 eV und die Gesamtbreite etwa 5 eV. Die zum Vergleich eingetragenen Spektren von XPS-Messungen (AET73, KMLPS74), die an gespaltenen Einkristallen durchgeführt wurden, sind wesentlich breiter. Das zweite Maximum bei höherer Bindungsenergie ist nur andeutungsweise zu sehen. Die Unterschiede sind zumindest teilweise auf das verbesserte Auflösungsvermögen der vorliegenden Untersuchung zurückzuführen. Eine Verbreiterung der Strukturen in den Spektren der Einkristalle durch Aufladung der Proben kommt aber in Betracht (vergl. Kap. 3.3.3).

Die Valenzelektronen von LiF sind besonders fest an die Atomrümpfe gebunden. Dies äußert sich darin, daß es von allen Festkörpern - abgesehen von den festen Edelgasen - die größte verbotene Zone (13,6 eV) hat. Eine Beschreibung der F<sup>-</sup> 2p<sup>6</sup> Elektronen im Rahmen eines Modells mit stark lokalisierten Wellenfunktionen scheint daher angebracht. In einem solchen Modell behandelt man die Valenzzustände ähnlich wie Atomorbitale. Die 2p<sup>6</sup> Zustände, die wegen der Spin Bahn Wechselwirkung in die Komponenten  $2P_{3/2}$  und  $2P_{1/2}$  aufgespalten sind, befinden sich im kubischen Kristallfeld, das durch die Ionen auf den Kristallgitterplätzen des LiF vorgegeben ist. Da p-Zustände im kubischen Feld jedoch nicht aufspalten (KMLPS74) und die Spin Bahn Aufspaltung überdies nur etwa 0,05 eV (Mo49) beträgt, sollte man für das Valenzband nur eine Struktur erwarten, die zudem sehr schmal ist. Die Energieverteilungsmessungen zeigen aber zwei klar getrennte Maxima mit einer beträchtlichen

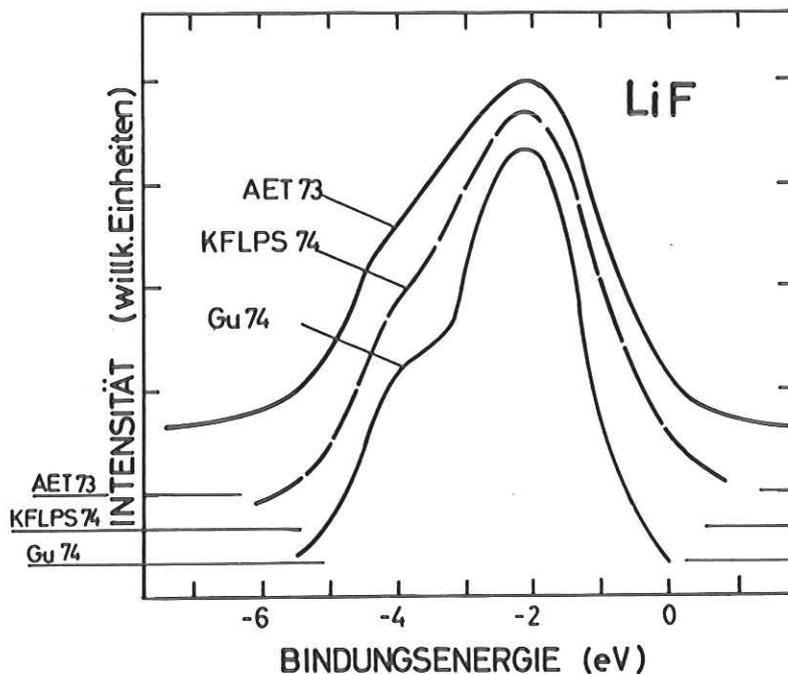


Abb. 7.16 Energieverteilung von Photoelektronen aus dem Valenzband von LiF. Das in dieser Arbeit ermittelte Spektrum (Gu74) wurde bei einer Photonenenergie von 70 eV aufgenommen. Die beiden anderen EDC's sind Ergebnisse von XPS-Messungen.

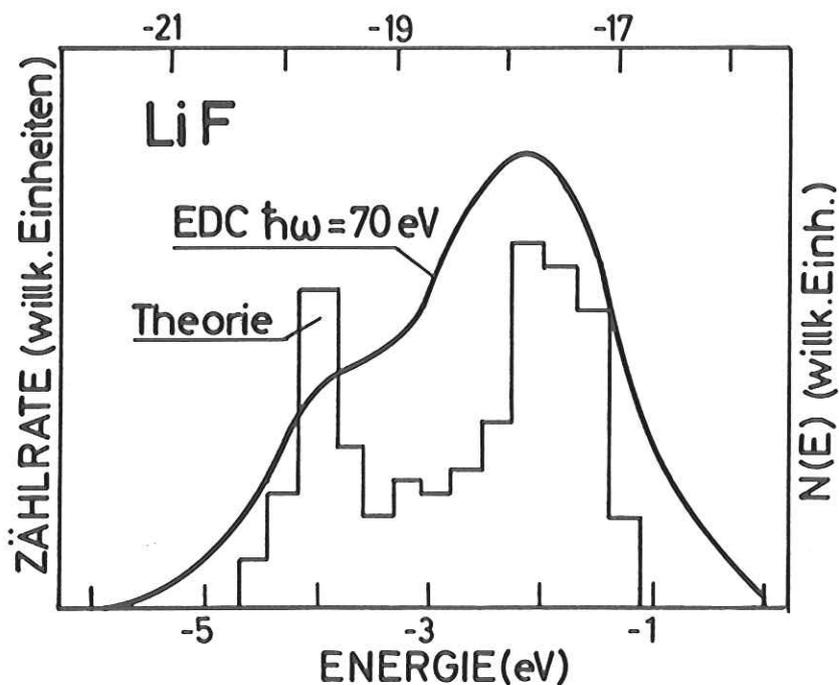


Abb. 7.17 Vergleich der Energieverteilung der Photoelektronen aus dem Valenzband von LiF mit der theoretisch berechneten Zustandsdichte des Valenzbandes (MK73). Die obere Energieskala gibt die berechnete Bindungsenergie bezüglich des Vakuumniveaus an, die untere Skala bezieht sich auf das EDC-Spektrum.

Breite. Die einfache Betrachtungsweise in einem lokalisierten Bild erklärt mit- hin nicht den experimentellen Befund. Als alternatives Modell ist hier das Band- strukturmodell angezeigt. Die  $E(\underline{k})$  Dispersion der Bänder kann nämlich zu breiteren Valenzbandstrukturen und je nach Verlauf der Bänder sogar zu mehr als einem Maxi- mum in der Zustandsdichte führen.

Ohne Berücksichtigung des Elektronenspins besetzen die 6 Valenzelektronen drei Teilbänder. Das am stärksten gebundene Band geht aus den  $j=1/2$  Zuständen hervor und die beiden anderen aus den  $j=3/2$  Zuständen.

Gemäß Abb. 7.15, die die HF SCF Bandstruktur von LiF nach Mickish und Kunz (MK73) wiedergibt, sind die drei Teilbänder im Zentrum der Brillouinzone ( $\Gamma$ -Punkt) ent- artet. Die Spin Bahn Aufspaltung ist so gering, daß die Bänder zu  $j=3/2$  und  $j=1/2$  nicht mehr getrennt sind. Zu den Rändern der BZ (L,X,K-Punkt) laufen die Bänder auf Grund unterschiedlicher  $E(\underline{k})$  Dispersion auseinander. Um den K-Punkt haben alle drei Bänder verschiedene Energie; um die Punkte  $L_3^1$  und  $X_5^1$  sind die Teilbänder jedoch noch entartet. Die Rechnung führt zu einer Gesamtbreite des Valenzbandes von 3,5 eV. Das ist bereits in recht guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis.

Da in der Arbeit von Mickish und Kunz (MK73) aus der Bandstruktur auch die Zu- standsdichte des Valenzbandes ermittelt wurde, ist ein weitergehender Vergleich mit dem Experiment in Abb. 7.17 durchgeführt. Die berechnete Zustandsdichte zeigt zwei ausgeprägte Maxima in einem Abstand von etwa 1,9 eV. In Anbetracht der Histogrammberechnung ist das in recht guter Übereinstimmung mit dem experimen- tellen Ergebnis von 1,7 eV. Die beiden Maxima in der Zustandsdichte werden wesent- lich von Bandbereichen aus der Umgebung von hochsymmetrischen Punkten an der Zonengrenze verursacht. Nach Abb. 7.15 verlaufen die Bänder dort sehr flach. Die Gesamtbreite des Valenzbandes scheint in der Rechnung aber noch etwas zu schmal zu sein. Bei früheren ähnlichen Vergleichen an Alkalihalogeniden und festen Edel- gasen (Pe72, PS74) hat sich diese Tendenz auch schon gezeigt.

Außer der Arbeit von Mickish und Kunz (MK73) liegen für das LiF weitere Bandbe- rechnungen vor. Berechnungen der Zustandsdichte sind jedoch nicht durchgeführt worden. Neben verschiedenen Methoden der Berechnung der Wellenfunktionen unter- scheiden sich die Arbeiten vor allem in der Behandlung der Austauschwechselwir- kung. An dieser Stelle soll kein allgemeiner Vergleich der Bandstrukturen durch- geführt werden. Wir wollen uns auf eine kurze Diskussion der Valenzbandbreite beschränken. In Tabelle 7.5 haben wir die Ergebnisse von neueren Rechnungen für die Breite des Valenzbandes von LiF eingetragen. Danach scheint bei den Bandbe- rechnungen, die einen nichtlokalen Austauschterm nach Hartree Fock berücksichtigen,



struktur besser zum Vergleich mit optischen Messungen geeignet sind als Rechnungen nach anderen Methoden.

### 7.5.3 Energieverteilung der langsamen Elektronen

Die EDC-Spektren von LiF bei Anregung mit Photonen von 45 eV und 61,9 eV sind in der Abb. 7.18 aufgetragen. Die Abszisse gibt die Anregungsenergie  $E$  der Elektronen bezüglich der Oberkante des Valenzbandes an. Die Spektren sind zum besseren Vergleich im Maximum der langsamen Elektronen auf gleiche Höhe angepaßt. Die EDC-Spektren zeigen in dem Bereich der langsamen gestreuten Elektronen einen gleichartigen Verlauf. Die typische Energieverteilung läßt sich bereits an dem EDC-Spektrum mit  $\hbar\omega=45$  eV deutlich ablesen. Die Spektren setzen bei einer Energie von etwa 12,5 eV ein (vergl. Kap. 3.4.3). Bei 14 bis 15 eV wird der Maximalwert erreicht und über eine Folge von unterschiedlich starken Strukturen bei 18,0 eV, 22,0 eV und 25,5 eV fällt die Energieverteilung steil ab. Bei 27 eV beträgt die Zählrate nur noch ca. 6 % von der des Maximums.

Die Ursache dieses Abfalls oder besser gesagt, dieses starken Anstiegs der langsamen Elektronen ist in erster Linie auf die erhebliche Änderung der mittleren freien Weglänge der angeregten Elektronen bei der doppelten Energie der verbotenen Zone ( $2 E_g = 27,2$  eV) zurückzuführen (vergl. Kap. 2.5). Zu einem gewissen Teil sind aber auch  $F^{-2s}$  VV Augerelektronen dafür verantwortlich zu machen. Nach den in Tabelle 7.5 angegebenen Bindungsenergien der Rumpfniveaus erwarten wir nämlich in den Spektren bei einer Anregungsenergie von ca. 23 eV den Einsatz solcher Augerelektronen. In dem Spektrum mit  $\hbar\omega = 61,9$  eV wären auch noch  $Li^+ 1s F^{-2s} V$  Augerelektronen, die unterhalb von  $E = 26$  eV auftreten sollten, eine denkbare Ursache. In dem oberen Spektrum schließlich sind dem Anstieg der langsamen Elektronen die direkt emittierten  $F^{-2s}$  Elektronen überlagert. Dies äußert sich auch in Form des schwachen Maximums im Gegensatz zu der Schulter in der zweiten EDC ( $\hbar\omega=61,9$  eV).

Wie bereits erwähnt, setzt die Elektronenemission bei etwa 12,5 eV bezüglich der Valenzbandoberkante ein. Da die Bandlücke von LiF 13,6 eV breit ist, läßt sich entnehmen, daß Elektronen mit Endzuständen unterhalb der Leitungsbandkante bereits zur Photoemission beitragen. Vermutlich handelt es sich hier um den Zerfall von Valenzbandexzitonen. In früheren Messungen (Me65, ISS71) wurde ebenfalls ein Einsatz unterhalb von 13,6 eV gefunden. Man hat deshalb für das LiF eine negative Elektronenaffinität gefordert (ISS71). Der in den Spektren zu beobachtende Knick bei ca. 24 eV im Anstieg der gestreuten Elektronen ist möglicherweise auf den

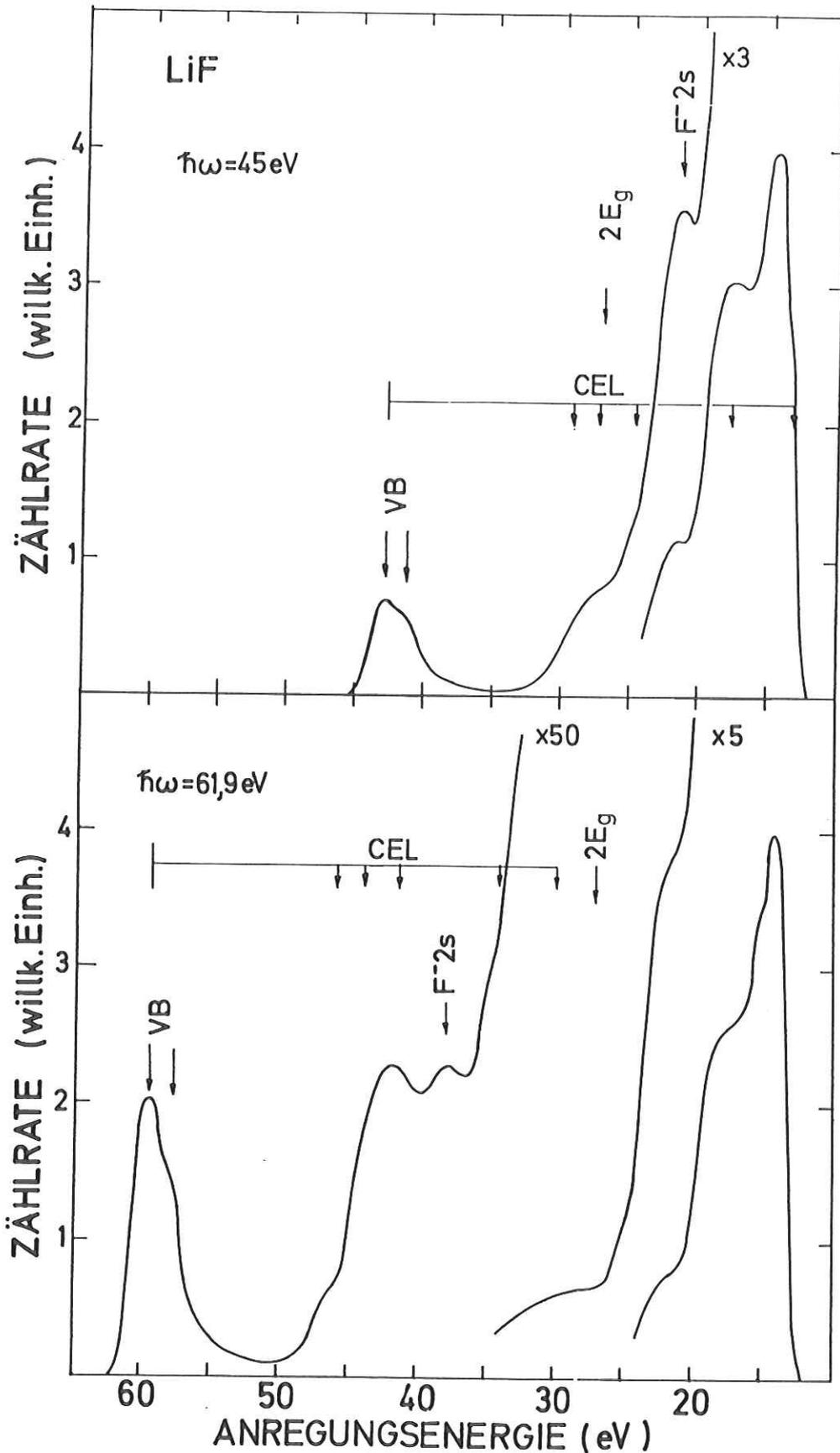


Abb.7.18 EDC's von LiF bei Anregung mit Photonen von 45 eV und 61,9 eV. Die Zählrate ist gegen die Anregungsenergie der Elektronen bezüglich der Oberkante des Valenzbandes aufgetragen. Die beiden Spektren sind im Maximum der langsamen Elektronen auf gleiche Höhe angepaßt. Mit CEL sind Maxima in der Energieverlustfunktion bezeichnet.  $2E_g$  markiert die Energielage, die der doppelten Breite der Energielücke  $E_g$  entspricht.

Einsatz der Anregung von Valenzbandexzitonen durch Elektronenstreuprozesse zurückzuführen.

In Tabelle 7.6 sind die Lagen von Strukturen in der Energieverteilung der langsamen Elektronen zusammengestellt.

Tabelle 7.6 Die Anregungsenergie (in eV) bezüglich der Oberkante des Valenzbandes von Strukturen in der Energieverteilung der langsamen Elektronen von LiF wird angegeben. Zum Vergleich sind Meßergebnisse nach primärer Elektronenanregung (GM70) eingetragen sowie die von den Autoren (GM70) zur Interpretation der Maxima vorgeschlagenen Augerübergänge. Außerdem wird die Lage von Strukturen in der berechneten Leitungsbandzustandsdichte ( $N_L(E)$ ) (MK73) angegeben.

	Photonenanregung	$N_L(E)$	Elektronenanregung	Augerübergang
A	14	13,6		
B	15,5	15,8		
C	18			
D	22,0	24,3	20,2	$Li^{++} + 2F_{2s2p}^{-6} \rightarrow Li^+ + F_{2s2p}^0 + F_{2s2p}^0 + e^+$
E	25,5	25,8		
F	29	28,4	30,3	$Li^{++} + F_{2s2p}^{-6} \rightarrow Li^+ + F_{2s2p}^+ + e^+$
G	40		40,1	$Li^{++} + 2F_{2s2p}^{-6} \rightarrow Li^+ + 2F_{2s2p}^0 + e^+$

Wir haben in Tabelle 7.6 ebenfalls die Ergebnisse der Untersuchungen von Gallon und Matthew (GM70) nach primärer Elektronenanregung (200 - 300 eV) von gespaltenen LiF Einkristallen eingetragen. Zu der von den Autoren angegebenen energetischen Lage der Maxima wurde jeweils der Wert von 12,5 eV addiert, um an die hier gewählte Energieskala anzupassen. Gallon und Matthew (GM70) erklären die in Tabelle 7.6 angegebenen Maxima in der Energieverteilung der langsamen Elektronen durch verschiedene Augerelektronenübergänge, die wir ebenfalls in Tabelle 7.6 aufgenommen haben. Die Strukturen C und D bei 18 bzw. 22,0 eV beobachten wir auch im EDC-Spektrum bei einer Photonenenergie von 45 eV, bei der  $Li^+ 1s$  Übergänge noch nicht angeregt werden können. Augerübergänge der in Tabelle 7.6 angegebenen Art sind damit zumindest nicht in dem ersten EDC-Spektrum die Ursache der Strukturen C und D. Trotzdem müssen wir feststellen, daß verschiedene Augerprozesse möglich sind und daß die emittierten Augerelektronen die Energieverteilung der langsamen Elektronen wesentlich mitbestimmen.

Nach Untersuchungen von Baer und Lapeyre (BL73) an KJ sind die Strukturen in der Energieverteilung der langsamen Elektronen mit Strukturen in der Zustandsdichte des unbesetzten Leitungsbandes korreliert. Für das LiF haben wir zum Vergleich die energetische Lage der Maxima in der berechneten Leitungsbandzustandsdichte (MK73) den Werten der hier beobachteten Strukturen gegenübergestellt (Tabelle 7.6). Der Einsatz des Leitungsbandes in dem berechneten Spektrum wurde dabei zu 13,6 eV oberhalb der Valenzbandkante angenommen im Gegensatz zu dem direkten Ergebnis aus der Bandberechnung von ca. 23 eV (MK73, Abb. 7.15). Neben Streueffekten und Augerelektronen kommen nach Tabelle 7.6 Leitungsbandzustandsdichtemaxima als Ursache für die beobachteten Strukturen zumindest teilweise in Betracht.

Die Photonenenergie der zweiten EDC entspricht mit 61,9 eV genau der energetischen Lage des prominenten Maximums D des Absorptionsspektrums (Tabelle 7.3). Bei dieser Photonenenergie werden zu etwa 70 % Elektronen aus dem  $\text{Li}^+ 1s$  Niveau angeregt. Wie wir im folgenden Abschnitt noch zeigen werden, ist das Maximum D auf die Bildung von gebundenen Elektron Loch Paaren, von Exzitonen, zurückzuführen. Die in Abb. 7.18 gezeigte Energieverteilung wird demnach weitgehend durch Elektronen aus Exzitonazerfallsmechanismen sowie deren Folgeprozesse bestimmt.

Die direkte Rekombination (Kapitel 2.5) mit Übertragung der freiwerdenden Energie auf schwächer gebundene Elektronen ist die erste Zerfallsmöglichkeit. Dabei können Elektronen aus dem Valenzband ( $61,9 \text{ eV} < E \lesssim 57 \text{ eV}$ ), aber auch aus dem  $\text{F}^- 2s$  Band ( $E \sim 38 \text{ eV}$ ) angeregt werden. Daneben besteht die Möglichkeit, daß das Loch durch Streuung aus dem Rumpfniveau in das Valenzband übergeht, wobei ein Valenzbandexziton gebildet und die Überschußenergie auf ein anderes Elektron übertragen wird, das infolgedessen mit einer Energie  $E < 49,3 \text{ eV}$  emittiert wird. Das Valenzbandexziton zerfällt über einen der in Kapitel 2.5 angesprochenen Zerfallskanäle. Im EDC-Spektrum mit  $\hbar\omega = 61,9 \text{ eV}$  überlagern sich im Energiebereich von 49 eV bis 34 eV Strukturen, die auf Exzitonazerfall,  $\text{F}^- 2s$  Anregung und charakteristische Energieverluste von angeregten Valenzbandelektronen zurückzuführen sind. Eine eindeutige Abtrennung und Zuordnung der Strukturen ist deshalb sehr schwierig. Nach den bereits zitierten Messungen von Gallon und Matthew (GM70) dürfte das Maximum bei  $E = 41,7 \text{ eV}$  aber im wesentlichen durch Augerelektronen der Art  $\text{Li}^+ 1s$  VV verursacht sein. Die Schulter bei  $E = 46 \text{ eV}$  wäre dann durch charakteristische Energieverluste zu interpretieren.

### 7.6 Zur Interpretation des Absorptionsspektrums im Bereich der $\text{Li}^+$ 1s Anregungen (GKP74)<sup>+</sup>

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, gibt es allein drei verschiedene Ansätze zur Interpretation der  $\text{Li}^+$  1s Anregungen auf der Grundlage der Festkörpertheorie. Daneben ist versucht worden (AD74), das Spektrum mit Hilfe einer atomaren bzw. molekularen Beschreibung zu verstehen. Wir wollen zunächst die auf der Festkörpertheorie basierenden Ansätze noch einmal kurz aufzeigen:

1. Ansatz: Reines Interbandspektrum, das mit Hilfe der Bandstruktur berechenbar ist
2. Ansatz: Interbandspektrum und als zusätzliche Strukturen Exzitonen, die an kritische Punkte des Leitungsbandes ankoppeln
3. Ansatz: Interbandspektrum, das aber wegen der Elektron Loch Wechselwirkung zu niedriger Energie verschoben ist.

Der erste Ansatz wurde von Brown et al. (BGKL70) vorgeschlagen und von Menzel et al. (MLFLC73) quantitativ ausgearbeitet. Bei diesem Ansatz handelt es sich um eine konsequente Anwendung der Einelektronennäherung. Die Elektron Loch Wechselwirkung wird vollständig vernachlässigt. Man berechnet (MLFLC73) eine selbst-konsistente Hartree Fock Slater (HFS SCF) Bandstruktur, wobei die Austauschwechselwirkung durch den von Slater angegebenen lokalen Ansatz  $\sim (\text{Ladungsdichte})^{1/3}$  berücksichtigt wird, und gewinnt daraus mit Hilfe berechneter Übergangsmatrixelemente das  $\epsilon_2(\omega)$ -Spektrum.

In Abb. 7.19 haben wir dieses zum Vergleich dem Ausbeutespektrum, das auf den Goldstandard normiert ist, und dem aus der Kramers Kronig Analyse gewonnenen  $\epsilon_2(\omega)$ -Spektrum gegenübergestellt. Wir haben darauf verzichtet, von den experimentellen Spektren den Beitrag der auslaufenden Valenzband- und  $F^- 2s$  Übergänge zu subtrahieren.

Das von Menzel et al. (MLFLC73) berechnete Spektrum zeigt den Einsatz der  $\text{Li}^+$  1s Übergänge bei 55 eV und liegt damit um 1 eV bei höherer Energie als im Experiment. Das sich bis 63 eV anschließende Absorptionsband ist zwar schwach, aber doch deutlich strukturiert. Eine Zuordnung zu den beobachteten Strukturen in dem Bereich kann nicht auf sinnvolle Weise angegeben werden. Die schwache Absorption in diesem Bereich hat zweierlei Ursachen:

Zumeinen ist die Zustandsdichte des ersten Leitungsbandes, das eine Breite von etwa 8 eV hat (MLFLC73), nur gering, zum anderen ist dieses erste Leitungsband überwiegend s-symmetrisch (MLFLC73, MK73, vergl. auch Abb. 7.15), weshalb Dipol-

<sup>+</sup>) In der Zwischenzeit ist eine weitere Arbeit zu diesem Problem veröffentlicht worden (PB74). Die Autoren kommen im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen wie in der vorliegenden Arbeit und bestätigen auf diese Weise die hier gemachten Aussagen.

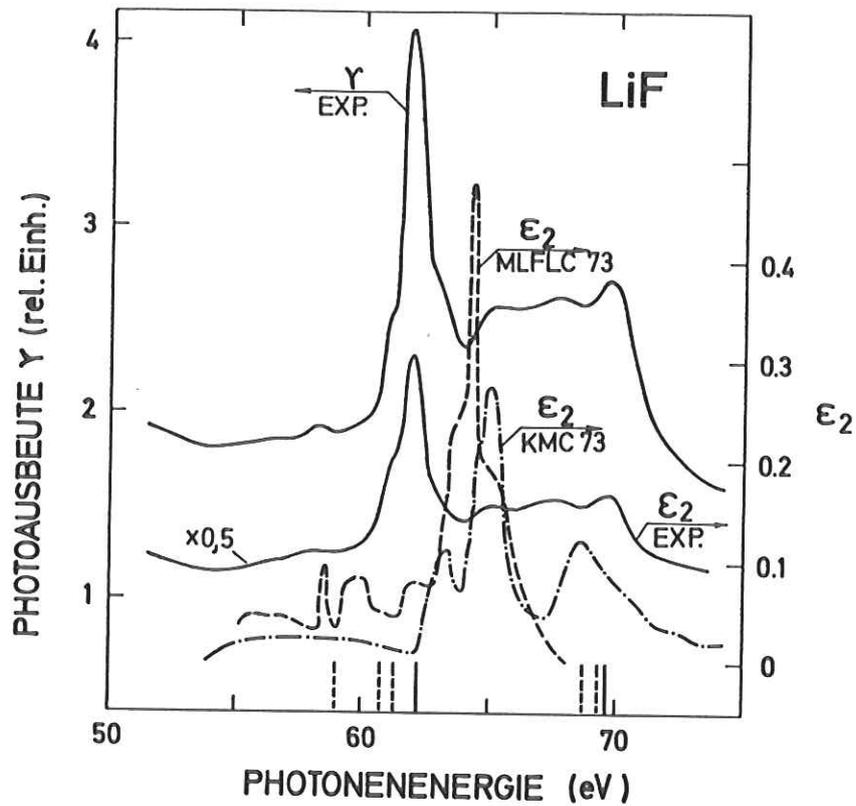


Abb.7.19 Dem experimentellen Ausbeutespektrum und dem mittels Kramers Kronig Analyse aus Absorptionsdaten gewonnenen  $\epsilon_2$ -Spektrum ( $\epsilon_2$ -Exp.) sind zwei theoretisch berechnete  $\epsilon_2$ -Spektren gegenübergestellt. Die vertikalen Markierungen geben die  $E_{\pm}$ Ergielagen von verbotenen (gestrichelt) und erlaubten Übergängen im  $\text{Li}^+ 1s$  Ion (nach Mo49) an.

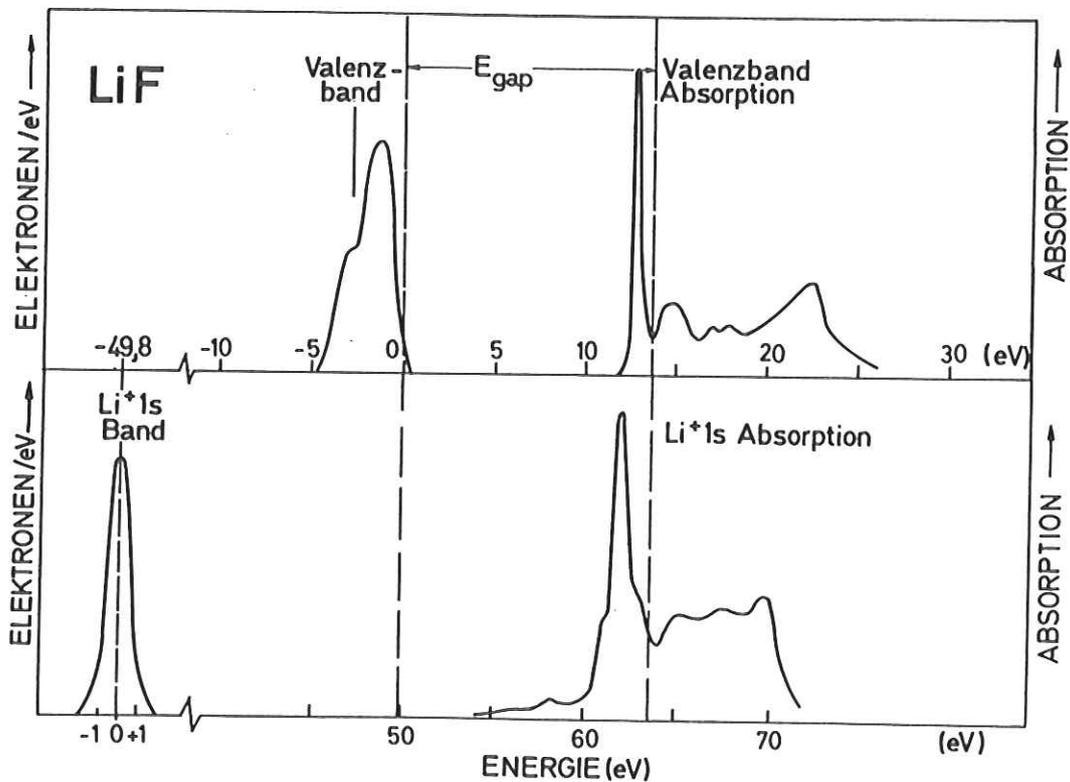


Abb.7.20 Demonstration des Einflusses der Elektron Loch Wechselwirkung bei Elektronenanregungen aus dem Valenzband und dem  $\text{Li}^+ 1s$  Niveau von  $\text{LiF}$ . (Weitere Erläuterungen im Text)

übergänge aus  $\text{Li}^+ 1s$  Zuständen für  $\underline{k} = 0$  vollständig verboten sind und für andere Bereiche der BZ auch nur einen schwachen Beitrag zur Oszillatorstärke liefern. Erlaubte Übergänge in Leitungsbandzustände, die überwiegend  $\text{Li}2p$  Charakter haben, setzen erst etwa 8 eV oberhalb des Leitungsbandbodens ein. Da diese Bänder sehr flach verlaufen, geben sie Veranlassung zu dem dominanten Maximum, das in der Rechnung bei ca. 64 eV gefunden wird. Wie wir aus Abb. 7.19 erkennen, stimmt die Form recht gut mit dem experimentellen Ergebnis überein, die energetische Lage ist jedoch um etwa 2 eV zu höherer Energie verschoben. Die im Experiment beobachteten drei Strukturen zwischen 64 eV und 72 eV werden nicht mehr durch die Rechnung wiedergegeben.

Der zweite Ansatz zur Interpretation der  $\text{Li}^+ 1s$  Absorption ist nicht quantitativ ausgeführt worden. Er beruht im wesentlichen darauf, daß die energetische Lage von kritischen Punkten der BZ mit den experimentell beobachteten Strukturen verglichen wird. Exzitonen, denen man typische Bindungsenergien von 1 bis 2 eV zuordnet, werden in der Weise berücksichtigt, daß sie entweder an Zustände unterhalb des Leitungsbandminimums ankoppeln oder aber an andere kritische Punkte, so daß dann metastabile Exzitonen im Leitungsband auftreten (vergl. Kap. 2.3.2 und 2.3.3).

Nach den ersten Hinweisen von Haensel et al. (HKS68) wurde dieser Ansatz von Kunz et al. (KMO69) ausführlich für das LiF diskutiert. Man kam zu dem Ergebnis, daß die einem Triplet ähnliche Struktur C,D,E bei 62 eV auf exzitonische Anregungen unterhalb der Leitungsbandkante zurückzuführen war. Die in der Arbeit gegebene detaillierte Zuordnung (KMO69) zu kritischen Punkten muß aber als hinfällig betrachtet werden, da in neueren Bandberechnungen (MK73, EWSW74, Pe72, MLFLC73) der Boden des Leitungsbandes bei  $\Gamma_1$  auftritt, in der alten Arbeit (KMO69) aber in  $L_1$ .

Der dritte Ansatz nach A.B. Kunz et al. (KMC73) basiert auf einer ab initio Hartree-Fock selbstkonsistenten (HF SCF) Bandberechnung (Abb. 7.15), bei der also die nichtlokale Austauschwechselwirkung berücksichtigt wird. Der daraus unter Einbeziehung berechneter Matrixelemente ermittelte Verlauf des  $\epsilon_2(\omega)$ -Spektrums setzt bei einer Photonenenergie von 73 eV ein. Der Einsatz liegt mithin bei etwa 20 eV höherer Energie als der experimentell gefundene.

Es wurde gezeigt (KMC73, MK73, EWSW74, Pe72) daß in HF SCF Bandberechnungen Korrelationskorrekturen unbedingt notwendig sind, wenn andere theoretische Ergebnisse als Grundzustandseigenschaften mit dem Experiment verglichen werden sollen. Die entsprechende Korrektur für das LiF reduziert die verbotene Zone um 5,5 eV (KMC73). Weitere erhebliche Korrekturen, die über das Bändermodell

modell hinausgehen, berücksichtigen (KMC73)

1) die Umordnung der elektronischen Zustände innerhalb des  $\text{Li}^+$  Ions auf Grund der Erzeugung des Loches, 2) die Polarisierung der das  $\text{Li}^+$  Ion umgebenden Fluor-Atome durch das Loch und 3) die attraktive Coulomb Wechselwirkung zwischen Loch und angeregten Elektronen.

Die Summe der Korrekturen ohne 3) ergibt gerade 10 eV. Die Abschätzung des Coulomb Terms 3), mit Hilfe eines atomaren Modells macht weitere 10 eV aus, so daß das ab initio berechnete  $\epsilon_2(\omega)$ -Spektrum insgesamt um 20 eV zu niedriger Energie verschoben wird (siehe Abb. 7.19). Der Einsatz der Absorption liegt damit bei 53,5 eV in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Resultat und dem Ergebnis der Rechnung nach Menzel et al. (KMC73). Der weitere Verlauf des Spektrums stimmt recht gut mit dem anderen berechneten Spektrum (MLFLC73) überein. Das dominante Maximum hat hier aber einen Abstand von etwa 3 eV von der entsprechenden Struktur im experimentellen Spektrum. Kunz et al. (KMC73) weisen darauf hin, daß Exzitonen unterhalb der Leitungsbandkante insbesondere nicht die Ursache für die 62 eV Struktur sein können, da der Übergang s-s symmetrisch ist und somit Dipol verboten (vergl. auch Kap. 2.3.2). Auf der anderen Seite deuten sie aber an, daß die Berücksichtigung der attraktiven Elektron Loch Wechselwirkung (durch das starre Verschieben des Interbandspektrums) die Bildung von Exzitonen oder lokalisierten atomaren Anregungen beinhaltet.

Die Aussagen der Ansätze 1) bis 3) in Bezug auf die Elektron Loch Wechselwirkung können nun allein anhand der experimentellen Meßergebnisse geprüft werden. Dazu haben wir in Abb. 7.20 ein Energieniveauschema auf der Grundlage der Eielektronennäherung konstruiert. Im oberen Teil der Abbildung ist das Absorptionsspektrum mit Löchern im Valenzband aufgezeichnet. Die mit unseren EDC-Messungen ermittelte Valenzbandzustandsdichte ist im experimentell bestimmten Abstand (St70) dem Absorptionsverlauf im Valenzbandbereich gegenübergestellt.

Im unteren Teil ist das Absorptionsspektrum mit Löchern im  $\text{Li}^+1s$  Niveau aufgezeichnet. Entsprechend sind hier  $\text{Li}^+1s$  Rumpfniveau und Ausbeutespektrum im Abstand von 54 eV gegenübergestellt. Der in den EDC Messungen ermittelte Abstand des  $\text{Li}^+1s$  Niveaus von der Oberkante des Valenzbandes von 49,8 eV diente dazu, das Valenzbandspektrum relativ zu dem Rumpfanregungsspektrum zu lokalisieren.

Wir stellen fest, daß die Einsätze von Rumpf- und Valenzbandspektrum in dieser Darstellung um 7,6 eV gegeneinander verschoben sind. Im folgenden werden wir sehen, welche Konsequenzen diese Energiedifferenz auf die Interpretationen 1)-3) des  $\text{Li}^+1s$  Rumpfspektrums hat.

Im Rahmen einer Ein-Elektronentheorie, wie sie nach dem Ansatz 1) (MLFLC73) gefordert wird, müßten die Einsätze der Absorptionsspektren zusammenfallen. Aus der offensichtlichen Verschiebung von ca. 8 eV können wir folgern, daß eine reine Bandstrukturbeschreibung nicht geeignet ist, das  $\text{Li}^+$  1s Absorptionsspektrum zu erklären.

Die einzige Möglichkeit, die Energiedifferenz von 7,6 eV zu erklären, besteht darin, sie als einen Effekt der attraktiven Elektron Loch Wechselwirkung zu interpretieren. Da sich die Valenzelektronen im LiF nahezu vollständig an den  $\text{F}^-$  Ionen befinden, ist die Abschirmung eines lokalisierten Loches im  $\text{Li}^+$  1s Niveau auch äußerst gering, die Coulomb Wechselwirkung zwischen Loch und angeregtem Elektron im Leitungsband entsprechend groß. Die experimentell ermittelte Energiedifferenz von 7,6 eV entspricht gerade der unterschiedlichen Stärke der Elektron Loch Wechselwirkung für ein gebundenes Elektron Loch Paar mit dem Loch im  $\text{Li}^+$  1s Niveau bzw. im Valenzband.

Wenn wir an der bisherigen Interpretation des Valenzbandspektrums von LiF (RW68, KM069), der Interpretation durch Exzitonen gemäß Ansatz 2), festhalten, ergibt sich die Lage der Valenzbandkante im Valenzbandspektrum bei 13,6 eV (RW68, St70). Addieren wir diesen Wert im Sinne des Ansatzes 2) zum Abstand (49,8 eV) des  $\text{Li}^+$  1s Niveaus von der Valenzbandoberkante, so ergibt sich der Einsatz von Interbandübergängen bei 63,4 eV. Das entspricht etwa der energetischen Lage des ausgeprägten Minimums oberhalb der dominanten Struktur. Wir müssen demzufolge das schwache Absorptionsband von 54 eV bis 60 eV und die prominente Struktur bei 62 eV auf exzitonische Anregungen zurückführen. Im ersten Fall handelt es sich wohl um ein s-s verbotenes und im zweiten Fall um ein s-p erlaubtes Exzitonband (GKP74). Wir weisen darauf hin, daß die exzitonischen Anregungen nicht als einzelne scharfe Maxima auftreten, sondern in Form von mehreren eV breiten strukturierten exzitonischen Absorptionsbändern.

Da der Boden des Leitungsbandes überwiegend von s-symmetrischen Zuständen gebildet wird, sind es vermutlich diese Zustände, die für das s-s Exzitonband Veranlassung geben. Für das s-p Exzitonband kommen die bereits erwähnten Zustände mit  $\text{Li}2p$  Charakter in Betracht, die nach der HF SCF Bandstruktur (MK73) ca. 10 bis 14 eV oberhalb der Leitungsbandkante lokalisiert sind (Abb. 7.15). Die Bänder verlaufen dort über einen weiten Bereich der Brillouinzone (besonders zwischen den Punkten  $X_3$ ,  $X_1$ ,  $X_1'$  und  $W_3$ ,  $W_1$  und  $W_2'$ ) sehr flach und geben Veranlassung zu steilen Maxima in der Zustandsdichte. Im Fall des verbotenen Exzitonbandes ergeben sich Bindungsenergien bis zu 9,4 eV und im Fall des erlaubten

Exzitons möglicherweise noch größere. So extrem große Bindungsenergien sind bisher noch nicht beobachtet worden.

Die Strukturen F, G, H im Bereich von 64 eV bis 70 eV, die nach den obigen Ausführungen oberhalb des Einsatzes von Interbandübergängen liegen, müßten im Sinne des 2. Ansatzes mit den berechneten Interbandspektren beschrieben werden können, wenn der Einsatz der Spektren entsprechend einer Photonenenergie von 63,4 eV festgelegt wird. Man erkennt leicht, daß der gemessene Absorptionsverlauf auf diese Weise nicht zu reproduzieren ist. In Anbetracht der starken Elektron Loch Wechselwirkung, die Bandzustände über einen Bereich von 10 eV verschiebt, ist das wohl auch nicht zu erwarten. Das Ergebnis der Rechnung von Menzel et al. (MLFLS73) zeigt aber Strukturen, die darauf hindeuten, daß das experimentelle Spektrum in dem Bereich wenigstens zum Teil durch Interbandübergänge verursacht sein kann.

In einer früheren Arbeit haben Kunz et al. (KDC72) das Maximum H durch einen Anregungszustand eines "electronic polaron", einer Interbandanregung zusammen mit der Erzeugung eines longitudinalen Exzitons, erklärt. Dieser Anregungsprozeß führt nach Kunz et al. (KDC72) zu einer breiten Struktur, deren Einsatz bei etwa 64 eV, deren Maximum bei 70 eV und deren hochenergetische Grenze bei 73 eV liegt. Letzere folgt aus der Exzitonenergie von 12,5 eV und einem angenommenen Interbandeinsatz bei 60,5 eV. Mit dem hier ermittelten Interbandeinsatz bei 63,4 eV würden sich solche Resonanzen des "electronic polarons" bei 76 eV ergeben müssen. Da bei dieser Energie bereits der starke Abfall im Absorptionsverlauf beobachtet wird, sind zu einer Erklärung zumindest andere Anregungszustände des gebundenen Elektron-Polaron Komplexes notwendig als bisher angenommen (KDC72). Auch die freie Polaronresonanz, die oberhalb von 73 eV in der Energieverlustfunktion ein Maximum haben sollte, wird nach unserer Berechnung des  $-\text{Im}(\tilde{\epsilon}(\omega))^{-1}$  (Abb. 7.5) nicht beobachtet.

Die extrem große Elektron Loch Wechselwirkung wird im dritten Ansatz nach Kunz et al. (KMC73) berücksichtigt, indem man das auf der Grundlage der ab initio Bandstruktur berechnete Spektrum starr zu niedrigerer Energie verschiebt. Wie wir oben bereits gesehen haben, ergeben sich für Zustände mit verschiedener Symmetrie unterschiedliche Verschiebungen. Außerdem beinhaltet eine starre Verschiebung des Spektrums, daß alle verschobenen Zustände in einem Potentialwall lokalisiert werden müssen, dessen Größe kleiner als eine Einheitszelle (Abstand nächster F-Nachbarn) ist. Die Bandstrukturberechnung hingegen wurde mit den Bedingungen für einen unendlichen periodischen Kristall berechnet. Obwohl sich

in der Form des berechneten und des gemessenen Spektrums eine gewisse Übereinstimmung ergibt, muß die Methode des 3. Ansatzes als unbefriedigend bezeichnet werden. Wir sind mit den Autoren Kunz et al. (KMC73) der Meinung, daß die Ähnlichkeit der Spektren wahrscheinlich zufällig ist.

Die Energiewerte aus der Bandstrukturberechnung sind aber von größter Bedeutung. Denn da es sich um eine ab initio Hartree Fock selbstkonsistente Bandberechnung handelt, sollten sich alle Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Energiewerten auf Korrelations- und Polarisierungseffekte und den Einfluß der Elektron Loch Wechselwirkung zurückführen lassen. Korrelations- und Polarisierungseffekte sind bei der Berechnung des Absorptionsspektrums quantitativ berücksichtigt worden (KMC73). Versteht man nun unter exzitonischen Effekten alle Abweichungen zwischen solchermaßen berechneten und experimentell bestimmten Energiewerten, so ergeben sich für das LiF tatsächlich extreme exzitonische Effekte in der Größenordnung von 10 eV.

Die obige Diskussion hat gezeigt, daß die  $\text{Li}^+ 1s$  Anregungen in LiF infolge des Loches im Rumpfniveau stark lokalisiert sind. Dies kommt schon dadurch zum Ausdruck, daß die energetische Lage der ersten angeregten Zustände des freien  $\text{Li}^+$  Ions mit den Strukturen des  $\text{Li}^+ 1s$  Spektrums in LiF recht gut übereinstimmt. Zur Verdeutlichung haben wir die bekannten tabellierten Daten (Mo49) mit in die Abb. 7.19 eingezeichnet. Die gestrichelten Markierungen geben optisch verbotene Übergänge an und die durchgezogenen solche, die nach atomaren Auswahlregeln erlaubt sind. Danach ist das dominante exzitonische Maximum D wohl im wesentlichen auf  $1s^2 1S \rightarrow 1s2p 1P$  Übergänge zurückzuführen, die in  $\text{Li}^+$  Ionen angeregt werden, die aber wegen der doch vorhandenen Wechselwirkung mit den Ionen der Umgebung (vergl. Kap. 7.5) gegenüber der Lage im freien Ion geringfügig verschoben sind. Die Verschiebung wird bei den anderen Lithiumhalogeniden mit abnehmender Ionizität größer. Das Maximum H könnte durch Übergänge  $1s^2 1S \rightarrow 1s3p 1P$  bestimmt sein. Zum Maximum B im Bereich des schwachen Absorptionsbandes könnten die im freien Ion verbotenen, im Kristallgitter aber möglicherweise schwach erlaubten Übergänge zur Absorption beitragen.

Der obige Vergleich ist zwar hilfreich, man kann damit aber unter anderem nicht den Einsatz der Absorption bei 54 eV verstehen. Möglicherweise bringt hier eine theoretische Behandlung auf der Grundlage der Molekültheorie, wie sie für das NaCl (AD73) und die Rubidiumhalogenide (SS73) durchgeführt ist, ein besseres Verständnis. Erste Ansätze auf dieser Basis liegen für das LiF auch bereits vor. Die Arbeit (AD74) enthält aber noch keine quantitativen Ergebnisse.

## 8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die integrale Photoausbeute von Metallen (Al, Li, Na, Au, Ag, Mn), Halbleitern (Si, Se), Isolatoren (LiF, LiCl, CsJ, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und einer Legierung (AuAl<sub>2</sub>) bei Anregung im Photonenenergiebereich von 20 eV bis 230 eV gemessen. Bei Anisotropieuntersuchungen an Seleneinkristallen wurde der hohe Polarisationsgrad der als Lichtquelle verwendeten Synchrotronstrahlung ausgenutzt. Die Energieverteilung der emittierten Photoelektronen wurde beim Aluminium und Lithiumfluorid untersucht.

Für die Experimente wurde eine spezielle Experimentierkammer in Ultrahochvakuumbauweise aufgebaut, die es ermöglichte, die Untersuchungen bei einem Druck im 10<sup>-10</sup> Torr Bereich durchzuführen. Die Kammer wurde über ein differentielles Pumpsystem an einen bei streifendem Lichteinfall arbeitenden Gittermonochromator mit einem Auflösungsvermögen  $E/\Delta E \approx 400$  angeschlossen. Für die Ausbeutemessungen wurde eine Apparatur entwickelt, die es gestattet, die Photoausbeute von in situ präparierten Aufdampfschichten oder Einkristallen bei variablem Einfallswinkel des s-polarisierten Lichtes zu untersuchen. Für die Elektronenenergieverteilungsmessungen wurde ein bei DESY gefertigter sphärischer Energieanalysator, der eine Auflösung bis zu ca. 0,2 eV ermöglichte, in Betrieb genommen.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, inwieweit die spektrale Photoausbeute im extremen Vakuum Ultraviolett durch den spektralen Verlauf des Absorptionskoeffizienten vorgegeben ist. Wir haben dazu mit Hilfe eines einfachen Modells die erwartete Ähnlichkeit von Ausbeute- und Absorptionsspektren begründet. Anhand eines Vergleichs der gemessenen Ausbeutespektren mit den bekannter Absorptionsspektren konnten wir auf experimentellem Wege die Ähnlichkeit generell bestätigen.

Mit Hilfe der Energieverteilungsmessungen an Aluminium wurde gezeigt, daß in den Ausbeutespektren oberhalb von starken Absorptionskanten im energetischen Abstand entsprechend der Elektronenaustrittsarbeit keine zusätzliche Kante durch die Emission von primären Photoelektronen hervorgerufen wird. An den Spektren von Alkalihalogeniden und denen von Gold und Silber im Energiebereich von 20 eV bis 50 eV wurde gezeigt, daß Strukturen der Photoausbeute je nach Größe des Produkts aus Elektronenaustrittstiefe und Absorptionskoeffizient im Vergleich zu den entsprechenden Absorptionsstrukturen gestaucht werden. Allgemein ergab sich, daß Ausbeutespektren über einen größeren Spektralbereich mit zunehmender Photonenenergie schwächer abfielen als die Absorptionsspektren. Dieses Verhalten konnte durch die Energieabhängigkeit des beim Elektronentransport auftretenden Elektronen-

multiplikationsfaktors erklärt werden. Die Ausbeutemessungen an den Metallen machten deutlich, daß die Spektren trotz geringer Austrittstiefe der Elektronen charakteristisch für den Festkörper sind.

In Anbetracht der alles in allem geringfügigen Einschränkungen stellen wir fest, daß die Messung der Photoausbeute bei Anregung im extremen Vakuum Ultraviolett eine Spektroskopiemethode darstellt, die über die elektronischen Eigenschaften von Festkörpern im wesentlichen die gleichen Aussagen zuläßt wie die Absorptionsspektroskopie. Die Ausbeutespektroskopie hat dabei den Vorteil, daß mit ihrer Hilfe solche Proben untersucht werden können, die einer Transmissionsmessung unzugänglich sind.

Bei der Untersuchung von Kristallen der Legierung  $\text{AuAl}_2$  konnte beispielsweise nachgewiesen werden, daß 1,5 eV oberhalb des Einsatzes der Al  $L_{2/3}$  Übergänge eine extrem steile Absorptionsstruktur auftritt, die mit einem Maximum in der berechneten Zustandsdichte korreliert werden kann. Bei höherer Photonenenergie auftretende Feinstrukturen wurden Übergängen aus den Au  $N_{6/7}$  Niveaus der Legierung zugeordnet.

Das trigonale Selen wurde im Energiebereich von 40 eV bis 190 eV, dem Bereich der 3d und 3p Anregungen, mit Hilfe der Ausbeutespektroskopie untersucht, wobei der  $\underline{E}$ -Vektor des s-polarisierten Lichtes senkrecht und parallel zur kristallographischen  $\underline{c}$ -Achse eingestellt war. Die Messungen ergaben, daß die Photoausbeute mit  $\underline{E} \perp \underline{c}$  über den gesamten Energiebereich von 150 eV einen Faktor  $(1,5 \pm 0,1)$  mal so groß war wie die Ausbeute mit  $\underline{E} \parallel \underline{c}$ . Es wurde gezeigt, daß der Faktor nicht im Widerspruch zu optischen Messungen im Niederenergetischen und prinzipiell auch nicht die Summenregel für  $n_{\text{eff}}$  verletzt. Die genaue Ursache des Faktors ist aber noch nicht geklärt.

Im Bereich bis ca. 18 eV oberhalb des Einsatzes der 3d Anregungen von Selen wurden prominente Strukturen sowie schwache, bisher unbekannte Absorptionsmaxima beobachtet. Im genannten Bereich konnte erstmals eine Abhängigkeit der Strukturen von der Polarisationsrichtung des Lichtes festgestellt werden. Die starken Strukturen des ersten ca. 5 eV breiten Absorptionsbandes wurden zunächst mit Hilfe einer kombinierten Zustandsdichte, die auf Grund der polarisationsabhängigen Auswahlregeln modifiziert war, erklärt. Die Übereinstimmung hinsichtlich der Form der Strukturen war recht gut. Mit dem bekannten energetischen Abstand der 3d-Rumpfstände von der Oberkante des Valenzbandes wurde ermittelt, daß die Strukturen im berechneten Spektrum um 1,8 eV gegenüber denen des gemessenen Spektrums zu höherer Energie verschoben waren. Diese Verschiebung, die durch die attraktive Coulomb-

Wechselwirkung zwischen angeregtem Elektron und zugehörigem Rumpfloch erklärt wurde, machte deutlich, daß eine vollständige Beschreibung der Selenspektren über die Eielektronennäherung hinausgehen und exzitonische Effekte beinhalten muß.

An Aufdampfschichten von Lithiumfluorid wurde im Photonenenergiebereich von 50 eV bis 80 eV die Photoausbeute bei variablem Einfallswinkel des Lichtes auf die Probe gemessen. Der spektrale Verlauf der Ausbeute, der sich bei streifenden Einfallswinkeln drastisch änderte, konnte mit Hilfe des zuvor begründeten Modells für die Photoausbeute berechnet werden. Aus der Anpassung berechneter Spektren an die experimentellen Kurven ergab sich eine mittlere Elektronenaustrittstiefe von 90 Å. Die für die Modellrechnungen notwendigen optischen Konstanten wurden mittels der Kramers-Kronig Relationen aus den bekannten und von uns interpolierten Absorptionsdaten gewonnen. Zusätzlich wurden die Energieverlustfunktion  $-Im1/\tilde{\epsilon}$  und eine Auswertung der Summenregeln  $n_{eff}$  und  $\epsilon_{0,eff}$  angegeben.

Bei einem festen Einfallswinkel von  $45^\circ$  wurde die Photoausbeute im Energiebereich von 30 eV bis 170 eV gemessen. Der Vergleich mit anderen Absorptions- und Ausbeutemessungen ergab oberhalb von 60 eV, dem Bereich der  $Li^+1s$  Anregungen, eine Übereinstimmung in den beobachteten Strukturen. Zwischen 54 eV und 60 eV wurde ein schwaches, aber strukturiertes Absorptionsband gefunden. Dieses Band, daß kürzlich von Sonntag unabhängig von dieser Arbeit in Absorption beobachtet werden konnte, war bereits in zwei Berechnungen der  $Li^+1s$  Absorption vorausgesagt worden.

Energieverteilungsmessungen an dünnen Aufdampfschichten bei Anregung mit 70 eV Photonen erlaubten die Bestimmung der Valenzbandzustandsdichte mit einer Auflösung von 0,35 eV. Das ermittelte Spektrum, das zwei klar getrennte Maxima im Abstand von 1,7 eV bei einer Halbwertsbreite von 2,6 eV zeigte, stimmte mit der von Mickish und Kunz berechneten Valenzbandzustandsdichte, die aus einer selbstkonsistenten Hartree Fock Bandstrukturberechnung gewonnen war, gut überein. Dadurch kam zum Ausdruck, daß die Dispersion der Bänder bestimmend für die Breite und die Struktur des Valenzbandes ist. Eine ganze Reihe neuerer Bandberechnungen, die nach anderen Methoden berechnet sind, liefern eine zum Teil erheblich zu kleine Valenzbandbreite.

Aus der Energieverteilung der ungestreuten Elektronen wurden die Bindungsenergien der  $F^-2p$ ,  $F^-2s$  und  $Li^+1s$  Elektronen ermittelt. Mit Hilfe dieser Energie und der bekannten Breite der verbotenen Zone konnte der Einsatz von Interbandübergängen aus dem  $Li^+1s$  Niveau festgelegt werden ( $\hbar\omega=63,4$  eV). Damit konnte der Nachweis

erbracht werden, daß die im Photonenenergiebereich von 54 eV bis 63,4 eV beobachteten Absorptionsstrukturen auf exzitonische Anregungen mit Endzuständen unterhalb des Leitungsbandbodens zurückzuführen sind. Daraus ergab sich auch, daß Exzitonen nicht nur als scharfe Maxima auftreten, sondern auch in Form von exzitonischen Absorptionsbanden mit Bindungsenergien in der Größenordnung von 10 eV. Die bereits erwähnten beiden Berechnungen der  $\text{Li}^+1s$  Absorption stehen zu diesen Aussagen in mehr oder weniger klarem Widerspruch. Darauf wurde ausführlich eingegangen.

## 9. Anhang

### A) Lichtquelle und Monochromator

Als Lichtquelle wurde das Deutsche Elektronen-Synchrotron DESY benutzt. Das Spektrum der Synchrotronstrahlung (HK67, Go69) ist kontinuierlich und reicht beim DESY vom Röntgengebiet bis ins Ultrarote. Das Licht ist in der Synchrotronebene vollständig polarisiert, wobei der elektrische Feldstärkevektor in der Ebene liegt. Mit zunehmendem Winkel  $\psi$  gegen die Synchrotronebene nimmt der Polarisationsgrad ab. Für Winkel kleiner als 0,1 mrad ist der Polarisationsgrad im untersuchten Spektralbereich besser als 85 Prozent. In diesen Winkelbereich wird auch die maximale Intensität emittiert.

Das DESY wird bei einer Impulslänge von 10 msec mit einer Frequenz von 50 Hertz betrieben. Die Synchrotronstrahlung stellt deshalb eine gepulste Lichtquelle dar.

Zur spektralen Zerlegung des Lichtes wurde ein Monochromator verwendet, der die geringe Strahldivergenz der Synchrotronstrahlung ausnutzt. Das Gerät arbeitet ohne Eintrittsspalt mit ebenem Vorspiegel, ebenem Reflexionsgitter, fokussierendem Paraboloidspiegel und ortsfestem Austrittsspalt (vergl. Abb. 3.2 und A1). Die Eigenschaften dieses Gleitspiegelmonochromators sind bereits ausführlich beschrieben worden (DK72). Hier sollen nur einige wesentliche Merkmale aufgezeigt werden. Wird der Monochromator so betrieben, daß die Oberflächen von Gitter und Vorspiegel stets parallel zueinander verlaufen (Parallel-Betrieb), so arbeitet er ständig im Blazemaximum des verwendeten Gitters. Überdies werden dann auch durch günstig gewählte Einfallswinkel der Strahlung auf die optischen Elemente Licht höherer Ordnungen<sup>+) maximal unterdrückt. In dieser Betriebsart überstreicht der Monochromator den Photonenenergiebereich von ca. 35 eV bis 270 eV.</sup>

Verdreht man das Gitter aus der Parallelstellung zum Vorspiegel (Nicht-Parallel-Betrieb), so wird der nutzbare Spektralbereich geändert, da im Austrittsspalt jetzt Licht anderer Beugungswinkel fokussiert wird.

Die meisten Messungen wurden mit einem Winkel von etwa 2° Grad durchgeführt, was einem Energiebereich von etwa 20 bis 190 eV entspricht. In einigen Fällen wurde durch weiteres Verdrehen des Gitters (ca. 3,5°) der Spektralbereich bis zu 14 eV in den niederenergetischen Teil verschoben. Das Auflösungsvermögen  $E/\Delta E$  des Monochromators liegt für diese Betriebsbedingungen in der Größenordnung von 500 bzw. 800, entsprechend einer Halbwertsbreite von 0,2 eV bei 100 eV Photonenenergie.

<sup>+) Wegen der kontinuierlichen Spektralverteilung des Synchrotronlichtes macht sich das vom Gitter in 2., 3. usf. Ordnung gebeugte Licht der Wellenlänge  $\lambda_1$  bei der 1. Ordnung der Wellenlänge  $\lambda_2$  ( $\lambda_1 < \lambda_2$ ) sehr störend bemerkbar.</sup>

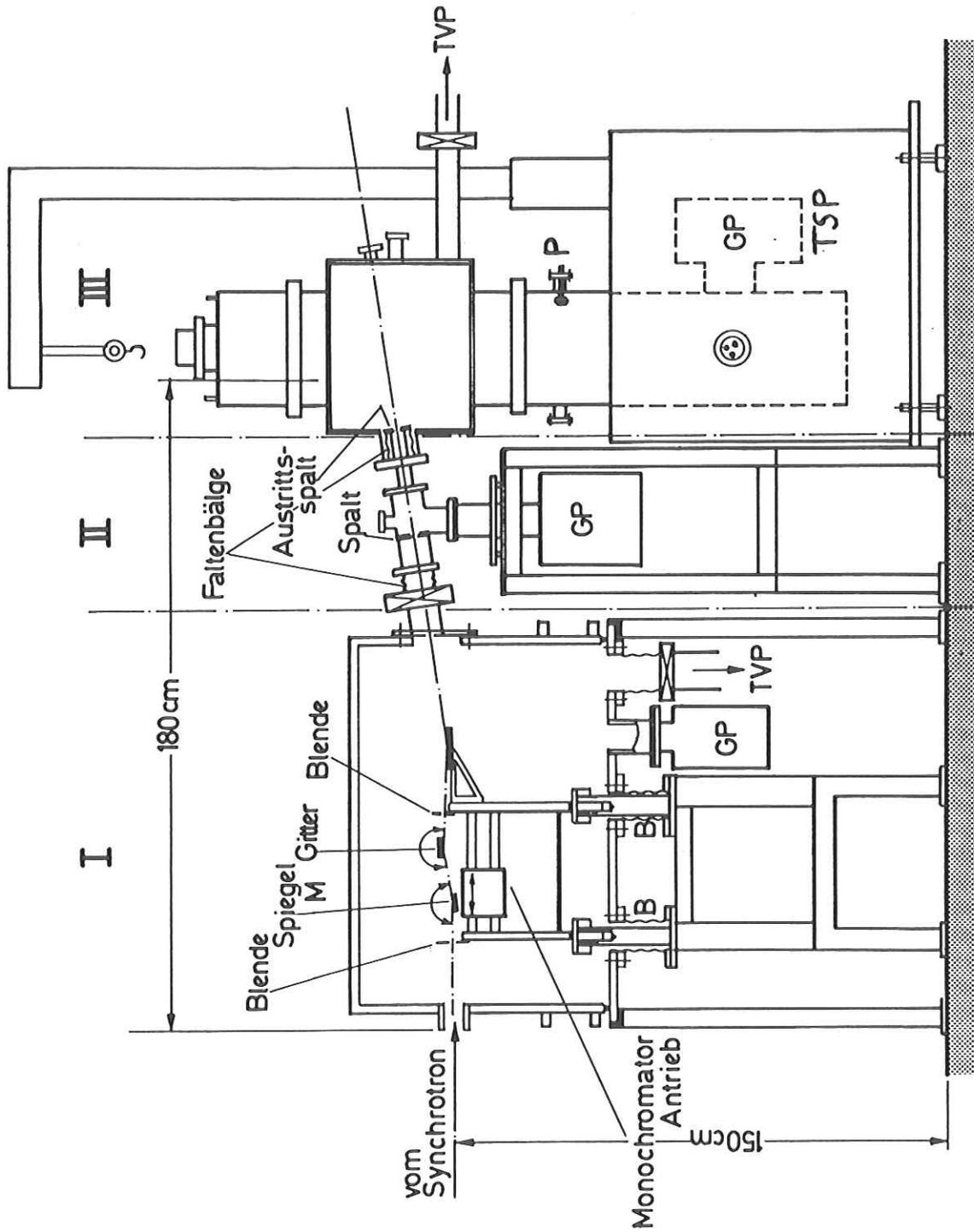


Abb. 9A.1 Vakuumsystem des gesamten experimentellen Aufbaus.

- I Monochromatorbereich in Hochvakuumbauweise ( $10^{-6}$  Torr)
- II Differentielles Pumpsystem in Ultrahochvakuumbauweise ( $10^{-8}$  Torr)
- III, Experimentierkammer in Ultrahochvakuumbauweise ( $10^{-10}$  Torr)

GP - Getterpumpe    TVP - Turbomolekularpumpe  
 TSP - Titan-Sublimationspumpe    P - Druckmeßröhre

Im Nicht-Parallelen-Betrieb konnten Beiträge höherer Ordnungen festgestellt werden, wenn der Vorspiegel neu mit Gold bedampft war. Abschätzungen mit Hilfe von Absorptionskanten ergaben einen Anteil, der unterhalb von 70 eV kleiner als 10 % war. Nach wenigen Meßschichten war der Anteil höherer Ordnungen nach demselben Meßverfahren jedoch nicht mehr feststellbar. Dies war auf die Bildung feinsten Oberflächenbedeckungen<sup>+)</sup>  zurückzuführen, die den spektralen Verlauf der Reflektivität stark verändert hatten.

Da bei allen drei im Strahlengang auftretenden Reflexionen das Synchrotronlicht senkrecht zur Einfallsebene polarisiert ist, kann der Polarisationsgrad des monochromatisierten Lichtes nur erhöht werden. Abschätzungen ergeben einen Wert von ungefähr 0,95.

Der Paraboloidspiegel fokussiert das spektral zerlegte Licht punktförmig auf den Austrittsspalt. Dahinter divergiert die monochromatische Strahlung um die raumfeste Austrittsrichtung in der Dispersionsebene des Gitters, der vertikalen Richtung, um  $\pm 3$  mrad und in horizontaler Richtung um  $\pm 10$  mrad. Die feste Austrittsrichtung und die geringe Strahldivergenz sind von entscheidender Bedeutung für unseren experimentellen Aufbau.

---

<sup>+)</sup>  Bei den Oberflächenbedeckungen handelt es sich vermutlich um gekrackte Kohlenwasserstoffe, die in Spuren in der Vakuumapparatur vorhanden sind.

### B) Vakuumsystem und Probenkammer

Wir haben gesehen, daß die Photoelektronenspektroskopie im ultraweichen Röntgengebiet sehr oberflächenempfindlich ist. Extrem saubere Proben sind deshalb eine unabdingbare Voraussetzung. Der Vakuumkessel des Monochromators und die gesamte Strahlrohrverbindung zum Synchrotron sind bis auf ca.  $10^{-6}$  Torr evakuiert. Aus der Abb. 3.1 können wir entnehmen, daß sich bei solchen Drucken bereits in wenigen Sekunden monoatomare Deckschichten adsorbierter Gase auf den Proben bilden können. Da die Zeitdauer einer Messung aber in der Größenordnung von Stunden liegt, ist es notwendig, unter erheblich besseren Bedingungen zu arbeiten. Es sollte folgendes gewährleistet sein:

1. Die Vakuumbedingungen sollten während der Probenpräparation so gut sein, daß saubere Oberflächen hergestellt werden können. Der dazu notwendige Druck richtet sich nach Probe und Präparationsmethode.
2. Die Probe muß bis zum Meßvorgang unter sauberen Bedingungen gehalten werden.
3. Der Druck sollte während der Messung so gut sein, daß sich nicht im Verlauf dieses Vorgangs die Oberflächenbeschaffenheit der Probe verändert.

Diese Anforderungen werden erfüllt, wenn man unter Ultrahochvakuumbedingungen arbeitet; also in einer ausgeheizten Probenkammer aus rostfreiem Stahl mit einem Basisdruck kleiner als  $10^{-9}$  Torr. Die Verbindung so einer Kammer mit unserem Monochromator kann wegen des auftretenden hohen Druckgradienten nicht ohne weiteres erfolgen, sondern sie muß in unserem Spektralbereich über ein sogenanntes differentiell Pumpsystem hergestellt werden. <sup>+)</sup>

Wir entschieden uns für den Aufbau einer zweifachen Druckstufe, wie es schematisch in den Abb. 3.2 und A) gezeigt ist. Die erste Stufe, die den Monochromator (Bereich I) mit der Zwischenkammer verbindet, wurde durch einen ca. 20 cm langen Pumpkanal mit einem Querschnitt von etwa 15 x 10 mm hergestellt. Der geringe Leitwert dieses Stückes gestattet es, auch bei nur geringem Saugvermögen (hier 60 l/sec) der verwendeten Pumpe einen Druckunterschied von zwei Zehnerpotenzen aufrechtzuerhalten. Die weitere Anpassung an den Druck in der Probenkammer wird durch die zweite Stufe erreicht, die durch den Austrittsspalt des Monochromators gebildet wird. Dazu haben wir die UHV-Kammer so konstruiert (siehe Abb. 3.2 und A)), daß der Spalt in der Probenkammer liegt. Diese Stufe ermöglicht die Aufrecht-

---

<sup>+)</sup>  Lithiumfluorid, das Fenstermaterial mit der kurzweiligsten Kante, ist bis etwa 12 eV transparent.

erhaltung eines Druckunterschieds von weiteren 2 bis 3 Zehnerpotenzen. Mit den installierten Pumpen konnten Enddrücke bis zu  $3 \times 10^{-11}$  Torr erreicht werden,<sup>+)</sup> während im Monochromator ein Druck von  $10^{-6}$  herrschte. Eine Restgasanalyse wurde mit Hilfe eines Quadrupol-Massenspektrometers (Fa. Balzers) durchgeführt. Es konnten keine nennenswerten Anteile unerwünschter Kohlenwasserstoffe festgestellt werden.

Bei einem routinemäßigen Abpumpvorgang bis auf UHV-Bedingungen wurde folgendermaßen vorgegangen:

Zunächst wurden mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe (TVP, Fa. Balzers) in den Bereichen II und III in einigen Stunden ein Hochvakuum von ca.  $10^{-6}$  Torr erzeugt. Nach Schließen der Verbindung zu Bereich II wurden die Getterpumpen gestartet und die notwendigen Maßnahmen für das Ausheizen vorgenommen. Zu diesen gehörten beispielsweise die Demontage von motorischen Antrieben von Drehdurchführungen, das Entfernen von elektrischen Verbindungen und schließlich das Anbringen des Strahlungsschildes. Das Ausheizen erstreckte sich über einen Zeitraum von 8 bis 10 Stunden und wurde mit Hilfe von Temperatur- und Druckmeßstellen automatisch überwacht. Die Probenkammer wurde bis zu ca.  $270^{\circ}$  C und das differentielle System bis zu  $150^{\circ}$  C ausgeheizt, wobei der Druck maximal  $10^{-5}$  Torr betragen konnte. Nach einer Abkühlzeit von weiteren 10 Stunden und Abschalten der Turbopumpe stellte sich dann in der Probenkammer ein Druck im  $10^{-10}$  Torr Bereich ein. Für die Messungen konnte eine Kryopumpe in Betrieb genommen werden, die den Druck nochmals um etwa eine Zehnerpotenz erniedrigte.

---

<sup>+) gemessen mit handelsüblichem Meßsystem der Firma Varian</sup>

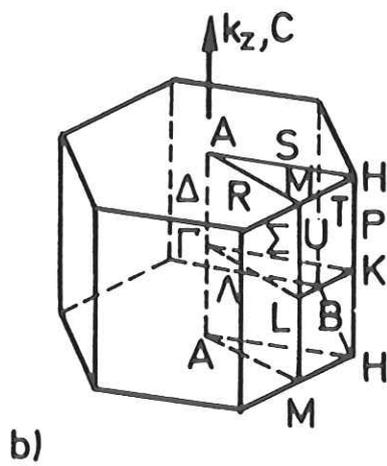
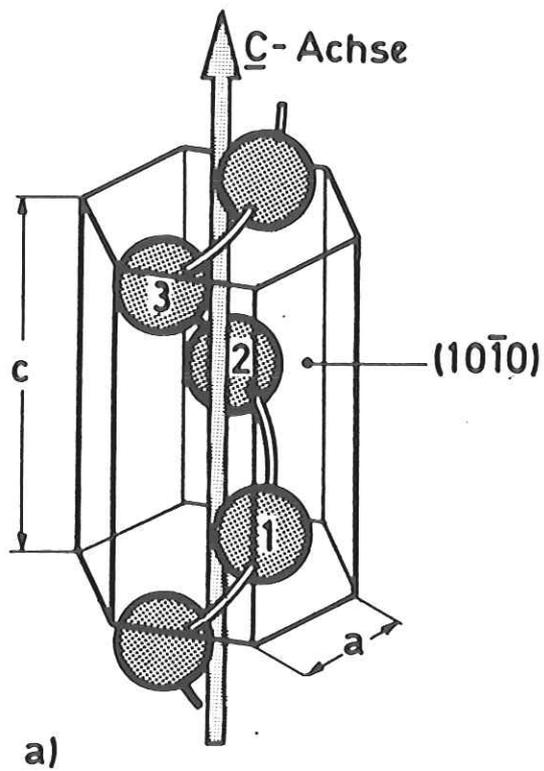


Abb.9C.1 a) Einheitszelle von trigonalem Selen (nach Ma70)  
 b) Brillouinzone von trigonalem Selen (nach Ma70)

## C) Struktur, Bandstruktur und Auswahlregeln von trigonalem Selen

### C.1 Struktur

Das Selen kristallisiert in trigonaler und in ( $\alpha$  und  $\beta$ ) monokliner Struktur (Gr69). In der anisotropen trigonalen Modifikation, die wir hier untersuchen, bilden die Atome Ketten parallel zur dreizähligen c-Achse, die sie spiralg umwinden (Abb. C.1a). Solche Ketten, die entweder alle links- oder alle rechts-sinnig gewandelt auftreten, sind so im Zentrum und den sechs Ecken eines Hexagons lokalisiert, daß das Inversionszentrum verschwindet. Die Kristallsymmetrie wird für Rechtsschrauben durch die Raumgruppe  $D_3^4$  ( $P3_121$ ) und für Linksschrauben durch  $D_3^6$  ( $P3_221$ ) charakterisiert.

Der Bindungswinkel zwischen benachbarten Atomen in der Kette beträgt  $105,5^\circ$ . Andere wichtige Gitterparameter der drei Atome enthaltenden Einheitszelle sind (Gr69)

$$c = 4,95 \text{ \AA} \quad a = 4,36 \text{ \AA} \quad 2r = 2.34 \text{ \AA}$$

( $2r$  gibt den Durchmesser einer spiralgigen Kette an,  $c$  und  $a$  sind in Abb. C.1a erklärt.) Die zur trigonalen Struktur gehörige Brillouinzone ist in Abb. C.1b dargestellt.

### C.2 Bandstruktur

Beim Selen werden in der "tight-binding" Näherung (Re57) nur die nächsten Nachbarwechselwirkungen berücksichtigt und die Selenketten als völlig unabhängig voneinander angenommen. Tutihasi und Chen (TC67) haben auf der Grundlage der Molekülorbitaltheorie die Wechselwirkung zwischen den Selenketten berücksichtigt. Danach sind in einer spiralgigen Kette die  $4s$  und  $4p$  Orbitale jedes Selenatoms hybridisiert in zwei äquivalente  $\sigma$ -Orbitale, die zu den nächsten Nachbarn in der Kette zeigen, und zwei äquivalente "einsame Elektronenpaar Orbitale". Die  $\sigma$ -Orbitale zweier benachbarter Atome bilden bindende  $\beta$ - und antibindende  $\alpha$ -Orbitale und tragen die kovalente Bindung zwischen den Atomen der Kette, während die einsamen Elektronenpaar Orbitale desselben Atoms mischen zu den Orbitalen  $\rho$  und  $\tau$ , die die erheblich schwächere Bindung zwischen den Ketten bewirken. Die Orbitale  $\tau$ ,  $\beta$  und  $\rho$  (mit Energien  $-10,8$  eV,  $-14,7$  eV und  $-17,1$  eV resp.) bilden auf den Festkörper übertragen die in Abb. 6.1 angedeuteten drei Valenzbänder und sind von 6 Valenzelektronen pro Atom besetzt. Das antibindende  $\alpha$ -Orbital und das  $5s$  Orbital (mit Energien  $-5,9$  eV und  $-3,7$  eV resp. (TC67)) bilden die unteren beiden Leitungsbandtripletts mit vorwiegend p- und s-symmetrischem Charakter.

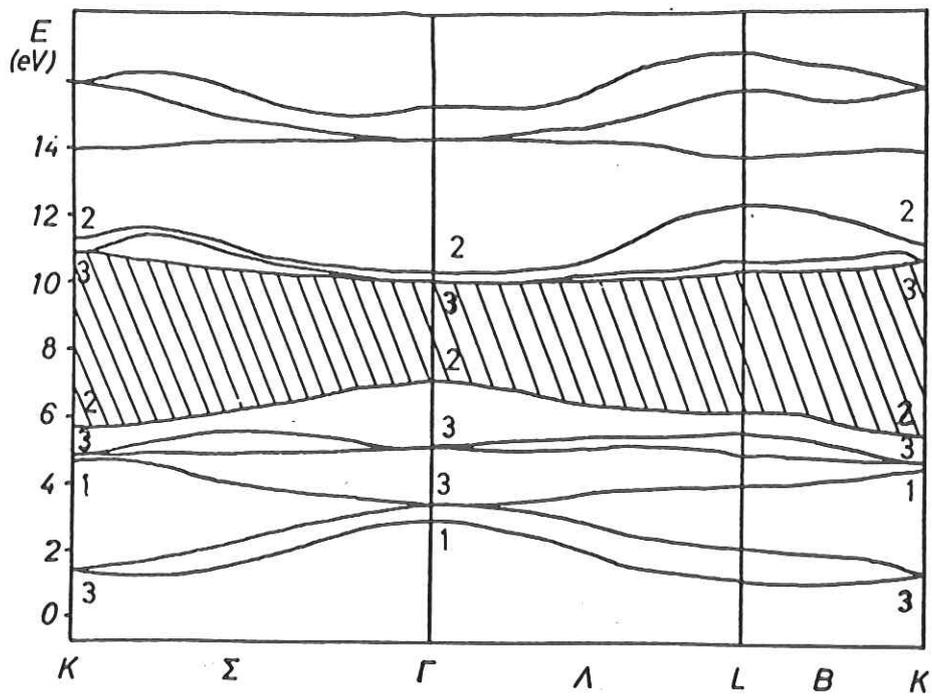
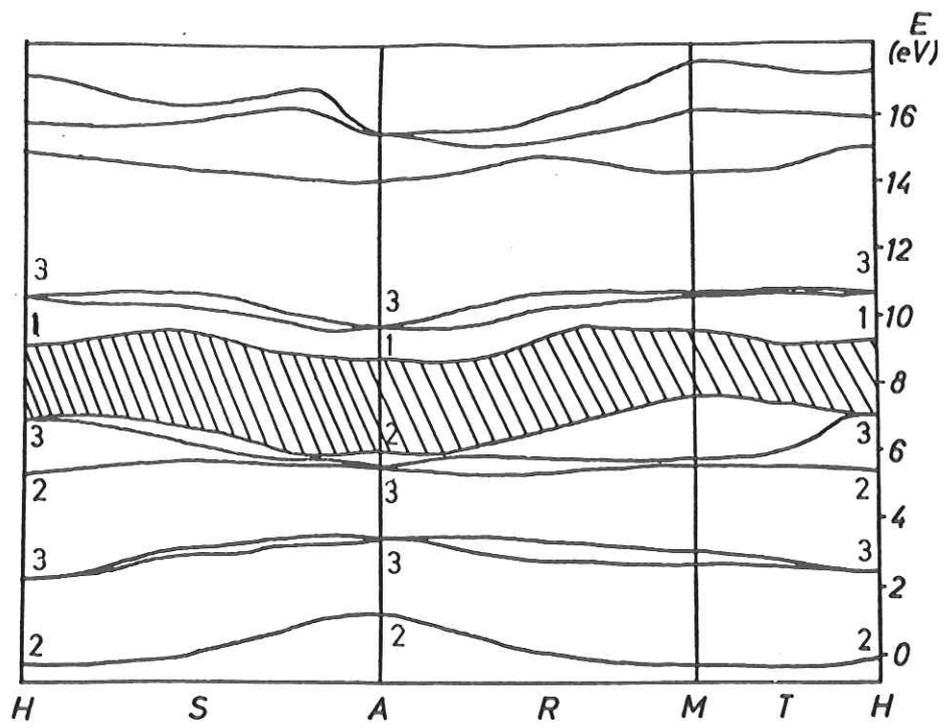


Abb. 9C.2 Energiebandstruktur von Selen (nach Sa68)

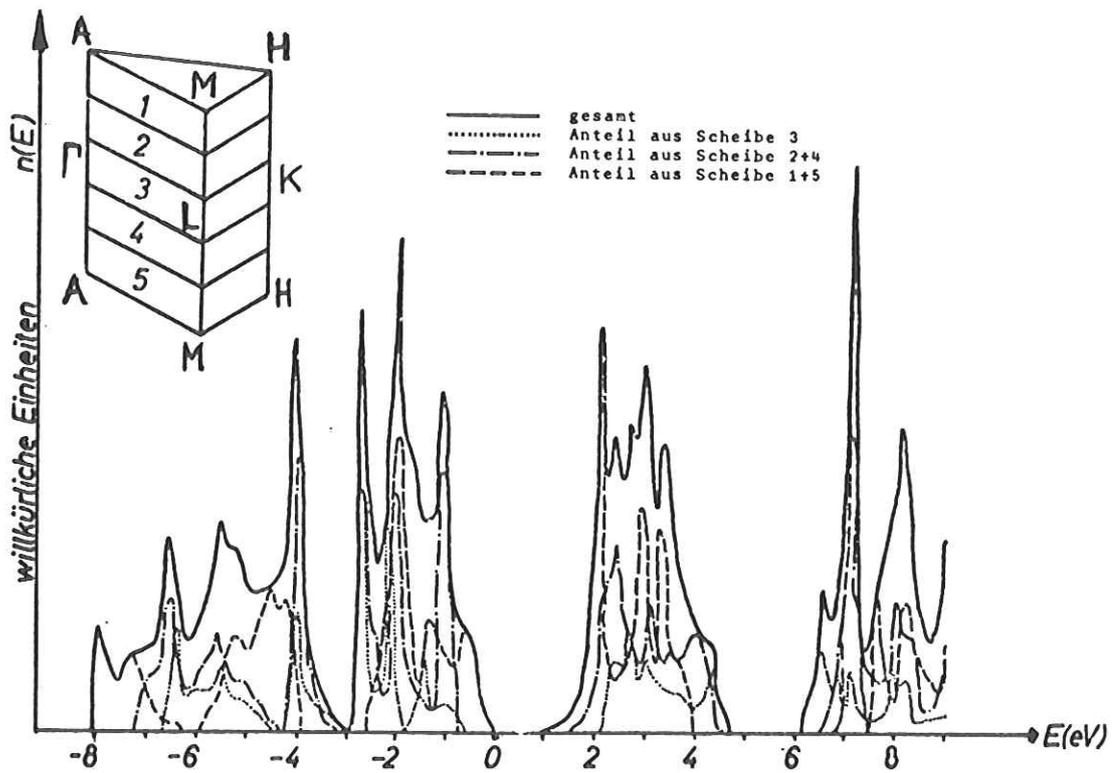
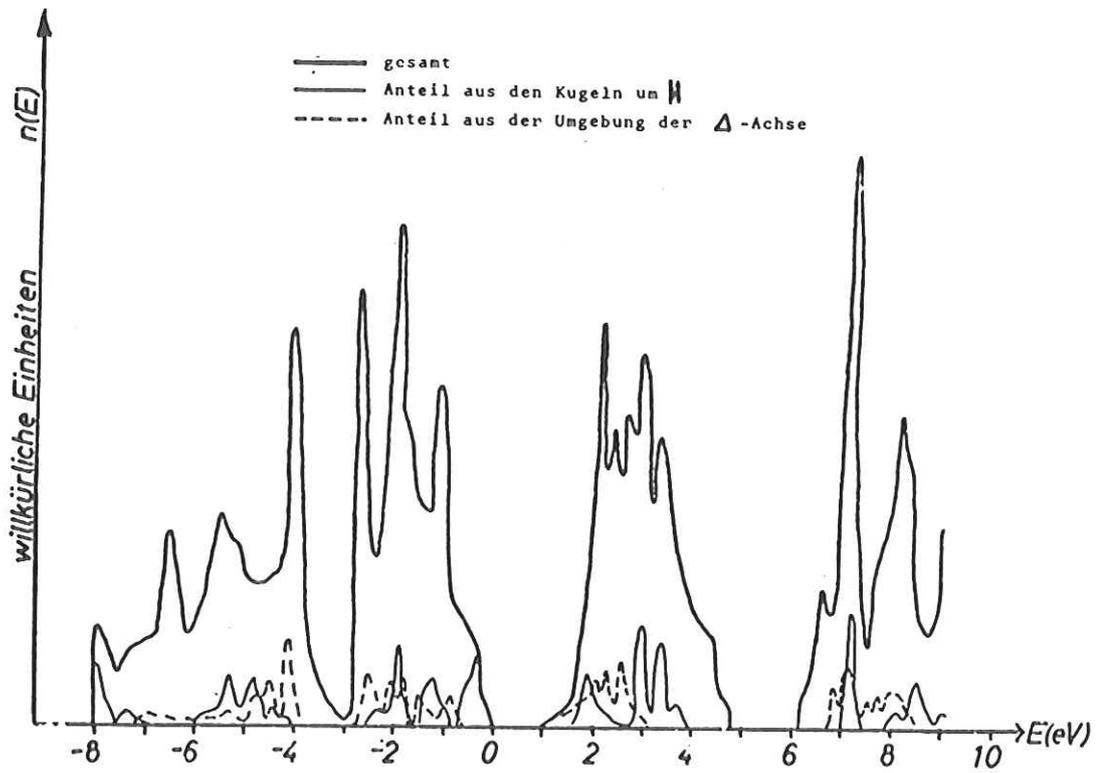


Abb.9C.3 Zustandsdichte des Valenz- und des Leitungsbandes von Selen. Beiträge von Teilbereichen der BZ sind gesondert dargestellt (entnommen Ma70).

Wir erwähnen noch weitere Arbeiten (Be66, OK65, PH67, TS66, KT68) zur Bandstruktur von trigonalem Selen. Die Rechnung von Sandroock (Sa68) mit einem Pseudopotential hat die beste Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen gezeigt. Der für den irreduziblen Anteil der Brillouinzone (vergl. Abb. C.1b) ermittelte Bandverlauf (Sa68) ist für die Ebenen  $k_z=0$  und  $k_z=\pi/c$  in Abb. C. 2 wiedergegeben. Im Vergleich zu anderen Elementhalbleitern sind die Bänder flach. In den hochsymmetrischen Punkten ( $\Gamma, Z, H, K$ ) sind von den jeweils 3 Teilbändern immer zwei entartet. Die minimale verbotene Zone zwischen Valenz- und Leitungsband ist indirekt und tritt zwischen den Punkten M und A auf, der direkte Bandabstand tritt in der Umgebung des H-Punktes auf. Eine weitere Besonderheit der Bandstruktur von Selen ist die Energielücke, die zwischen dem untersten p-symmetrischen Leitungsbandtriplett und dem zweiten vorwiegend s-symmetrischen Triplet (2LB) auftritt. Ihre Breite beträgt etwa 1,4 eV. Die energetische Lage des s-symmetrischen Valenzbandes, das von Sandroock zwar berechnet, aber nicht in Abb. C. 2 enthalten ist, geht aus Abb. 6.1 hervor.

Aufbauend auf Arbeiten von Sandroock haben Maschke und Kramer (KML73, Ma70) die Zustandsdichte für die p-symmetrischen Valenzbänder und die Leitungsbänder bis zu einer Energie von ca. 9 eV sowohl für die gesamte BZ als auch für bestimmte Bereiche (Abb. C.3) berechnet. Klar spiegelt sich der Triplet-Charakter der Bänder wieder. Aber auch die Energielücke innerhalb des Leitungsbandes wird deutlich. Die Neuberechnung des Bandverlaufs (KML73) weist geringfügige Abweichungen zur ursprünglichen Arbeit von Sandroock (Sa68) auf (z.B. indirekte Bandlücke 1 eV zwischen H (P2) und A(P3), direkte Lücke zwischen P2 und P3 am H-Punkt (1,8 eV)), ist aber mit niedrigerer Konvergenzstufe durchgeführt worden (KML73).

### C.3 Dielektrizitätstensor und Auswahlregeln

Nach Kap. 2.2 wird das optische Verhalten von Kristallen durch den dielektrischen Tensor  $\underline{\underline{\epsilon}}(\omega)$  beschrieben. Für den optisch einachsigen trigonalen Selenkristall werden die Hauptachsen des Tensors so gewählt, daß sich Rotationssymmetrie von  $\underline{\underline{\epsilon}}$  um die kristallographische  $c$ -Achse ergibt. Dann gilt für den Tensor

$$\tilde{\epsilon}_{ij}(\omega) = \begin{pmatrix} \tilde{\epsilon}_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{\epsilon}_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{\epsilon}_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{\epsilon}_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{\epsilon}_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{\epsilon}_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (C.1)$$

**Tabelle C.1** Charaktere und Transformationseigenschaften der Darstellungen der Punktgruppe 32 und ihrer Untergruppen 3 und 2 (Gr69)

32	E	$2C_3$	$3C_2$	
$\Gamma_1$	1	1	1	$z^2$
$\Gamma_2$	1	1	-1	$z$
$\Gamma_3$	2	-1	0	$x, y, x^2-y^2, xy, xz, yz$

---

3	E	$C_3$	$C_3^2$	
$\Delta_1$	1	1	1	$z, z^2$
$\Delta_2$	1	$\omega$	$\omega^2$	$x, y$
$\Delta_3$	1	$\omega^2$	$\omega$	$x^2-y^2, xy, xz, yz$

$\omega = \exp(2\pi i/3)$

---

2	E	$C_{2,x}$	
$\Sigma_1$	1	1	$x, x^2, y^2, z^2$
$\Sigma_2$	1	-1	$y, z, xz, xy$

**Tabelle C.2** Auswahlregeln für Dipolübergänge zwischen Eigenfunktionen verschiedener Symmetrietypen  $\parallel, \perp$ : Dipolmoment parallel bzw. senkrecht zur  $c$ -Achse (Gr69)

32	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	
$\Gamma_1$	0	$\parallel$	$\perp$	auch für K, Z, H
$\Gamma_2$	$\parallel$	0	$\perp$	
$\Gamma_3$	$\perp$	$\perp$	$\parallel, \perp$	

---

3	$\Delta_1$	$\Delta_2$	$\Delta_3$	
$\Delta_1$	$\parallel$	$\perp$	$\perp$	auch für P
$\Delta_2$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$	
$\Delta_3$	$\perp$	$\perp$	$\parallel$	

---

2	$\Sigma_1$	$\Sigma_2$	
$\Sigma_1$	$\perp$	$\perp, \parallel$	auch für S, M, L
$\Sigma_2$	$\perp, \parallel$	$\perp$	

mit den beiden komplexen Hauptdielektrizitätskonstanten

$$\begin{aligned}\tilde{\epsilon}_{\perp}(\omega) &= \epsilon_{1\perp}(\omega) + i\epsilon_{2\perp}(\omega) \\ \tilde{\epsilon}_{\parallel}(\omega) &= \epsilon_{1\parallel}(\omega) + i\epsilon_{2\parallel}(\omega)\end{aligned}\tag{C.2}$$

die das dielektrische Verhalten senkrecht ( $\perp$ ) bzw. parallel ( $\parallel$ ) zur ausgezeichneten Kristallachse ( $\underline{c}$ -Achse) kennzeichnen. In experimentellen Anordnungen mit linear polarisiertem Licht, dessen elektrischer Vektor wahlweise senkrecht bzw. parallel zur  $\underline{c}$ -Achse schwingt, können die dielektrischen Funktionen (C.2) bestimmt werden.

Mikroskopisch ergibt sich die Polarisationsabhängigkeit nach (2.12) durch das den optischen Anregungsprozeß kennzeichnende Matrixelement, das bei vorgegebenen Wellenfunktionen und  $\underline{k}$ -Vektor der BZ je nach Polarisationsrichtung gleich oder ungleich Null ist. Unter Ausnutzung der Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen, die nach gruppentheoretischen Überlegungen durch die sog. Charaktertafel beschrieben sind, können bereits Auswahlregeln für einen elektronischen Übergang vom Zustand  $i$  in den Zustand  $j$  unter Anwendung der folgenden Vorschrift angegeben werden (z.B. St62, KG64)

$$\begin{aligned}\alpha_i^j &= \frac{1}{h} \sum_R \chi_j(R) \chi_{X,Y,Z}(R) \chi_i(R) \\ \alpha_i^j &= 0 \text{ für verbotene Übergänge} \\ &\neq 0 \text{ für erlaubte Übergänge}\end{aligned}\tag{C.3}$$

Hierbei bedeuten  $\chi_{i,j}(R)$  die Charaktere der  $i$ -ten bzw.  $j$ -ten irreduziblen Darstellung der Symmetrieoperation  $R$ .  $\chi_{X,Y,Z}(R)$  sind die Charaktere der Darstellungen, nach denen die Koordinaten  $X, Y, Z$  transformiert werden.  $h$  ist die Gesamtzahl der Transformationen  $R$  der Gruppe des jeweiligen Wellenvektors  $\underline{k}$ .

Die Charaktertafeln für die Punktgruppe  $32 (D_3)$  und ihre Untergruppen 3 und 2 sowie die Koordinatentransformationseigenschaften sind in Tabelle C.1 zusammengestellt. (Gr69)

Da die Koordinaten  $X$  und  $Y$  wie die Darstellung  $\Gamma_2$ , die Koordinate  $Z$  aber wie  $\Gamma_3$  transformiert werden, ergeben sich mit senkrecht bzw. parallel zur  $\underline{c}$ -( $z$ )Achse polarisiertem Licht nach (C.3) unterschiedliche Auswahlregeln bei Übergängen zwischen Bändern mit gleicher Symmetrie. Darin spiegelt sich die Polarisationsabhängigkeit des Anregungsprozesses wider.

Die vollständigen Auswahlregeln für die in Tabelle C.1 angegebenen irreduziblen Darstellungen gehen aus Tabelle C.2 hervor.

Die Einfachgruppennotierung der Tabelle C.1 berücksichtigt nur die räumliche Symmetrie und nicht die Spinabhängigkeit der Wellenfunktion. Will man auch diese berücksichtigen, so wird die Doppelgruppendarstellung erforderlich. Die Darstellungen der Doppelgruppen gehen aus den einfachen Gruppen durch Erweiterung um eine Symmetrieoperation, die das Spinvorzeichen umkehrt, hervor (z.B. St67, KG64).

Zur Interpretation der gemessenen Spektren im Bereich von 50-80 eV benötigen wir die Auswahlregeln für die Übergänge aus den 3d-symmetrischen Rumpfniveaus in unbesetzte Leitungsbänder. Aus der Bandstrukturberechnung (Abb. C.2) gehen die Transformationseigenschaften von Endzuständen im ersten Leitungsbandtriplet P3 hervor.

Die Transformationseigenschaften der 3d-Anfangszustände erhält man folgendermaßen: Ohne Berücksichtigung des Spins sind die Zustände im Atom 5-fach entartet. Im Feld des trigonalen Selenkristalls spalten diese auf. Aus der Charaktertabelle der zugehörigen Punktgruppe 32 ( $D_3$ ) (Tab. C.1) entnehmen wir nämlich, daß bei trigonaler Symmetrie nur zweifache Entartung ( $\Gamma_3$ ) möglich ist. Die Zerlegung für den  $\Gamma$ -Punkt (und ebenfalls für die Punkte K,A,H) nach den entsprechenden Vorschriften (St67) ergibt eine Aufspaltung in 2 zweifach entartete Zustände mit  $\Gamma_3$ -Symmetrie und einen einfachen Term mit  $\Gamma_1$ -Symmetrie. Das sind die aus Tabelle C.1 hervorgehenden irreduziblen Darstellungen, die man mit Hilfe der Koordinatentransformationseigenschaften ermittelt, wenn man als Basisfunktionen die 5 Orbitale  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  und  $d_{zx}$  wählt. Mit den Tabellen für die Untergruppen 3 und 2 bestimmt man die irreduziblen Darstellungen für die dort angegebenen Punkte und Achsen der BZ. Die ermittelten irreduziblen Darstellungen erlauben mit Gl. (C.3) die Bestimmung der Auswahlregeln (Tab. C.2).

D) Referenzliste zur Abbildung 'Elektronenstreuweglängen in Festkörpern'

Die in Abb. 2.2 gegebene Zusammenstellung der experimentell ermittelten Streuweglängen basiert auf einer Arbeit von I. Lindau und W.E. Spicer (J.Electr.Spectr. 3, 409 (1974)). Die darüber hinausgehenden Angaben sind aus der angegebenen Literatur entnommen.

1. W.F. Krolikowski und W.E. Spicer, Phys.Rev. 185, 882 (1969)  
W.F. Krolikowski und W.E. Spicer, Phys.Rev. B 1, 478 (1970)
2. P.W. Palmberg und T.N. Rhodin, J.Appl.Phys. 39, 2425 (1968)
3. M. Klasson, J. Hedman, A. Berndtsson, R. Nilsson, C. Nordling und P. Melnik, Phys. Scripta 5, 93 (1972)
4. Y. Baer, P.F. Hedén, J. Hedman, M. Klasson und C. Nordling, Solid State Commun. 8, 1479 (1970)
5. T. Huen und F. Wooten, Solid State Commun. 9, 871 (1971)
6. T.F. Gesell und E.T. Arakawa, Phys.Rev.Lett. 26, 377 (1971)
7. H. Kanter, Phys.Rev. B 1, 2357 (1970)
8. R.G. Steinhardt, J. Hudis und M.L. Perlman, Phys.Rev. B 5, 1016 (1972)
9. T.A. Carlson und G.E. McGuire, J.Electron Spectr. 1, 161 (1972/73)
10. M.L. Tarnag und G.K. Wehner, J.Appl.Phys. 44, 1534 (1973)
11. H. Thomas, Z. Physik 147, 395 (1957)
12. N.V. Smith und G.B. Fisher, Phys.Rev. B 3, 3662 (1971)
13. C.R. Helms und W.E. Spicer (wird veröffentlicht)
14. G. Brodén, Phys. Kondens. Materie 15, 171 (1972)
15. D.E. Eastman, Solid State Commun. 8, 41 (1970)
16. J.W.T. Ridgway und D. Hanemann, Surface Sci. 24, 451 (1971)
17. L.F. Wagner und W.E. Spicer (wird veröffentlicht)
18. G.W. Gobeli und F.G. Allen, Phys.Rev. 127, 141 (1962)
19. J.L. Shay und W.E. Spicer, Phys.Rev. 169, 650 (1968)
20. W.E. Spicer, J.Phys.Chem. Solids 22, 365 (1961)
21. J. Lindau und W.E. Spicer (wird veröffentlicht)
22. M.P. Seah, Surf. Science 32, 703 (1972)
23. E. Faber und R. Niedermayer, Phys. Verhandlungen DPG (VI)8, S. 430 (1973)
24. G.A. Katrich und O.G. Sarbei, Sov. Phys.-Sol. State 3, 1181 (1961)
25. H. Kanter, Appl. Phys.Lett. 10, 73 (1967)
26. W.G. Spitzer, C.R. Crowell und M.M. Atalla, Phys.Rev.Lett. 8, 57 (1962)
27. H. Kanter, Phys.Rev. B 1, 522 (1970)
28. T.F. Gesell und E.T. Arakawa, Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL-TM-2617 (1971), nicht veröffentlicht

29. B.P. Feuerbacher, R.B. Godwin und M. Skibowski, Z. Physik 224, 174 (1969)
30. R. Jacobi und J. Hölzl, Surf. Science 26, 54 (1971)
31. C.R. Crowell, W.E. Spicer, L.E. Howardt und E.E. LaBate, Phys.Rev. 127, 2006 (1966)
32. J.W.T. Ridgway und D. Haneman, Surf. Science 26, 683 (1971)
33. W. Pong, J.Appl.Phys. 43, 2018 (1972)
34. B.L. Henke, Phys.Rev. A 6, 94 (1972)
35. D.E. Eastman, Phys.Rev. B 8, 6027 (1973)

Literaturverzeichnis

- AD73 T. Åberg und J.L. Dehmer, J.Phys. C6, 1450 (1973)
- AD74 T. Åberg und J.L. Dehmer, wird veröffentlicht
- AD72 M. Altarelli und D.L. Dexter, Phys.Rev.Lett. 29, 1100 (1972)
- ADNS72 M. Altarelli, D.L. Dexter, H.M. Nussenzweig und D.Y. Smith, Phys.Rev. B6, 4502 (1972)
- AET73 J.M. Adams, S. Evans und I.M. Thomas, J.Phys.C.Solid State Phys. 6, L382 (1973)
- AG66 V.M. Agranovich und V.L. Ginzburg, Spatial Dispersion in Crystal Optics and the Theory of Excitons, Interscience, New York (1966)
- ANS71 O. Aita, I. Nagakura und T. Sagawa, J.Phys.Soc.Japan 30, 1414 (1971)
- AT51 L. Apker und E. Taft, Phys.Rev. 81, 698 (1951)
- Ba50 E.M. Baroody, Phys.Rev. 78, 780 (1950)
- Ba72 P. Bammes, Dissertation Universität München (1972)
- Ba73 U. Backhaus, Diplomarbeit Universität Hamburg (1973)  
Interner Bericht DESY F41-73/11
- BB67 J.A. Bearden und A.F. Burr, Rev.Mod.Phys. 39, 125 (1967)
- BB73 Y. Baer und G. Busch, Phys.Rev.Lett. 30, 280 (1973)
- BBB74 A. Balzarotti, A. Bianconi und E. Burattini, Phys.Rev. B9, 5003 (1974)
- BBBHG74 A. Balzarotti, A. Bianconi, E. Burattini, R. Habel, M. Grandolfo und M. Piacentini, wird veröffentlicht in phys.stat.sol.
- BCFFMSPR72 W. Bambynek, B. Crasemann, R.W. Fink, H.U. Freund, H. Mark, C.D. Swift, R.E. Price und P.V. Rao, Rev.Mod.Phys. 44, 716 (1972)
- Be66 R.E. Beisner, Phys.Rev. 145, 479 (1966)
- BGFKSC70 F.C. Brown, C. Gähwiller, H. Fujita, A.B. Kunz, W. Scheifley und N. Carrera, Phys.Rev. B2, 2126 (1970)
- BGKL70 F.C. Brown, C. Gähwiller, A.B. Kunz und N.O. Lipari, Phys.Rev.Lett. 25, 927 (1970)
- Bi61 G. Bimschas, Z. Physik 161, 190 (1961)
- BKKT72 P. Bammes, R. Klucker, E.E. Koch und T. Tuomi, phys.stat.sol. (b) 49, 561 (1972)
- B171 D. Blechschmidt, Dissertation Universität München (1971)
- BL73 A.D. Baer und G.J. Lapeyre, Phys.Rev.Lett. 31, 304 (1973)
- BR72 F.C. Brown und O.P. Rustgi, Phys.Rev.Lett. 28, 497 (1972)
- Br73 N.E. Brener, Phys.Rev. B7, 1721 (1973)
- BS64 C.N. Berglund und W.E. Spicer, Phys.Rev. 136, A1030 + A1044 (1964)
- BSS70 D. Blechschmidt, M. Skibowski und W. Steinmann, phys.stat.sol. 42, 61 (1970) und Opt.Comm. 1, 275 (1970)
- BSS71 D. Blechschmidt, M. Skibowski und W. Steinmann, Conf. Digest of the III. Int.Conf. on VUV Radiation Physics, Tokyo (1971), Hrsg. Y. Nakai, 1p B1-5
- Bu52 E.H.S. Burhop, The Augereffect and other Radiationless Transitions, Cambridge University Press, Cambridge (1952)

- Bu60 R.H. Bube, Photoconductivity of Solids, J. Wiley & Sons Inc., New York (1960), S. 269
- BW65 M. Born und E. Wolf, Principles of Optics, Pergamon Press Inc. New York (1965)
- CGSY70 M. Cardona, W. Gudat, B. Sonntag und P.Y. Yu, Proc.Tenth Int.Conf.Phys. of Semiconductors, Cambridge/Mass., Hrsg.: S.P. Keller, J.C. Hensel und F. Stern, CONF-700801, 1970, p. 209
- CHLS70 M. Cardona, R. Haensel, D.W. Lynch und B. Sonntag, Phys.Rev. B2, 1117 (1970)
- Ci73 P.H. Citrin, Phys.Rev.Lett. 31, 1164 (1973)
- CLL71 R.C. Chaney, E.E. Lafon und C.C. Lin, Phys.Rev. B4, 2734 (1971)
- CM68 K. Codling und R.P. Madden, Phys.Rev. 167, 587 (1968)
- CM69 T.A. Callcott und A.U. MacRae, Phys.Rev. 178, 966 (1969)
- Co70 J.W.D. Connolly, Int.Journ.Quant. Chem.IIIs, 807 (1970)
- Cr66 M. Creuzburg, Z. Physik 196, 433 (1966)
- CT72 P.H. Citrin und T.D. Thomas, J.Chem.Phys. 57, 4446 (1972)
- De65 A.J. Dekker, Solid State Physics, Macmillian and Co.Ltd., London (1965)
- DF74 J.D. Dow und D.R. Franceschetti, J.Phys. F4, L151 (1974)
- DK72 H. Dietrich und C. Kunz, Rev.Sci.Instrum. 43, 434 (1972)
- DM65 S.W. Duckett und P.H. Metzger, Phys.Rev. 137, A953 (1965)
- Do70 S. Doniach, Phys.Rev. B2, 3898 (1970)
- Do73 J.D. Dow, Phys.Rev.Lett. 31, 1132 (1973)
- DRC73 J.D. Dow, J.E. Robinson und T.R. Carver, Phys.Rev.Lett. 31, 759 (1973)
- Ea72 D.E. Eastman in Techniques of Metals Research VI, Hrsg. E. Passaglia, Interscience (1972) p. 413
- EG72 D.E. Eastman und W.D. Grobman, Phys.Rev.Lett. 28, 1327 (1972)
- E157 R.J. Elliott, Phys.Rev. 108, 1384 (1957)
- E163 R.J. Elliott, in Polarons and Excitons, Hrsg. C.G. Kupfer and G.D. Whitfield (1963)
- EL67 O.A. Ershow und A.P. Lukirskii, Soviet Phys.-Solid State 8, 1699 (1967) und Phys.Rev.Lett. 27, 570 (1971)
- E1S71 M.A. Elango, A.M.-E. Saar, Conf. Digest of the III. Int.Conf. on VUV Radiation Physics, Tokyo (1971) Hrsg. Y. Nakai
- En73 J.G. Endriz, Phys.Rev. B7, 3464 (1973)
- ER70 J.M. Elson und R.H. Ritchie, Phys.Lett. 33A, 255 (1970)
- ER71 J.M. Elson und R.H. Ritchie, Phys.Rev. B4, 4129 (1971)
- ER72 J.M. Elson und R.H. Ritchie, Surface Science 30, 178 (1972)
- ES71 J.G. Endriz und W.E. Spicer, Phys.Rev. B4, 4144 + 4159 (1971)
- ESCA67 K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmerk, S.E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied By Means of Electron Spectroscopy, Uppsala (1967)
- EWSW74 R.N. Euwema, G.G. Wepfer, G.T. Surrat und D.L. Wilhite, Phys.Rev. B9, 5249 (1974)

- FC68 U. Fano und J.W. Cooper, Rev.Mod.Phys. 40, 441 (1968)
- FE73 S.A. Flodström und J.G. Endriz, Phys.Rev.Lett. 31, 893 (1973)
- FEE73 J. Freeouf, M. Erbudak und D.E. Eastman, Sol.Stat.Comm. 13, 771 (1973)
- FF70 B. Feuerbacher und B. Fitton, Phys.Rev.Lett. 24, 499 (1970)
- FGS69 B. Feuerbacher, R.P. Godwin und M. Skibowski, Z.Physik 224, 172 (1969)
- FHKS68 S. Fadley, S.B.M. Hagström, M.P. Klein und D.A. Shirley, J.Chem.Phys. 48, 3779 (1968)
- FHNNS65 A. Fahlmann, K. Hamrin, R. Nordberg, C. Nordling und K. Siegbahn, Phys.Rev.Lett. 14, 127 (1963)
- Fo31 R.H. Fowler, Phys.Rev. 38, 45 (1931)
- Fo68 V.A. Fomichev, Sov.Phys.-Solid State 8, 2312 (1967)
- Fr31 J. Frenkel, Phys.Rev. 37, 17 und 1276 (1931)
- FS70 C.S. Fadley und D.A. Shirley, Phys.Rev. A2, 1109 (1970)
- GA71 T.F. Gesell und E.T. Arakawa, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-2617
- Ga74 J.W. Gadzuk, Phys.Rev. B9, 1980 (1974)
- GB70 C. Gähwiller und F.C. Brown, Phys.Rev. B2, 1918 (1970)
- Ge70 U. Gerhardt in Festkörperprobleme X, F. Vieweg-Verlag Braunschweig, S. 175 (1970)
- GH68 D.L. Greenaway und G. Harbeke, Optical Properties and Bandstructure of Semiconductors (Pergamon Press, 1968)
- GK72 a W. Gudat und C. Kunz, Phys.Rev.Lett. 29, 169 (1972)
- GK72b W. Gudat und C. Kunz, phys.stat.sol. (b)52, 433 (1972)
- GK73 W. Gudat und C. Kunz, unveröffentlichte Messungen
- GK74 W. Gudat und C. Kunz, Proc.4th.Int.Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Hamburg (1974), F. Vieweg-Verlag Braunschweig
- GKK72 W. Gudat, J. Karlau und C. Kunz, Proc.Int.Symp. X-ray Spectra and Electronic Structure of Matter, München 1972, Vol. 1, p. 205
- GKK74 W. Gudat, C. Kunz und J. Karlau, Appl.Optics 13, 1412 (1974)
- GKL74 W. Gudat, C. Kunz und H. Lenth, Proc.4th.Int.Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Hamburg (1974), F. Vieweg-Verlag Braunschweig
- GKP74a W. Gudat, C. Kunz und H. Petersen, Verhandl. DPG (VI) 9, 706 (1974)
- GKP74b W. Gudat, C. Kunz und H. Petersen, Phys.Rev.Lett. 32, 1370 (1974)
- GKYCP72 W. Gudat, E.E. Koch, P.Y. Yu, M. Cardona und C.M. Penchina, phys.stat.sol. (b) 52, 505 (1972)
- GM70 T.E. Gallon und J.A.D. Matthew, phys.stat.sol. 41, 343 (1970)
- Go69 R.P. Godwin in Springer Tracts in Modern Physics, Hrsg. G. Höhler, Vol. 51 (1969)
- Gr69 P. Grosse in Springer Tracts in Modern Physics, Hrsg. G. Höhler, Vol. 48 (1969)
- GTSC74 A. Goldmann, J. Tejada, N.J. Shevchik und M. Cardona, wird veröffentlicht in Phys.Rev.
- Ha56 H. Haken, Z. Physik 146, 527 (1956), Nuovo Cim. 10, 1230 (1956)
- Ha58 M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill, New York (1958)

- Ha63 H. Haken in Polarons and Excitons, Hrsg. C.G. Kuper und G.D. Whitfield (1963)
- Ha74 H.J. Hagemann, Diplomarbeit Universität Hamburg (1974)
- HB59 O. Hachenberger und W. Brauer, in Advances in Electronics and Electron Physics, Hrsg. L. Marton (Academic Press, New York 1959) Vol. 11 p. 413
- He51 M.H. Hebb, Phys.Rev. 81, 702 (1951)
- He69 J.C. Hermanson, Phys.Rev. 177, 1234 (1969)
- He73 V.E. Henrich, Phys.Rev. B7, 3512 (1973)
- HGK74 H.J. Hagemann, W. Gudat und C. Kunz, DESY Bericht SR-74/7, wird veröffentlicht
- HJGNS70 K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, C. Nordling und K. Siegbahn, Physica Scripta 1, 277 (1970)
- HK67 R. Haenssel und C. Kunz, Z. Angew. Physik 23, 276 (1967)
- HKKNS71 R. Haenssel, G. Keitel, N. Kosuch, U. Nielsen und P. Schreiber, J. de Physique 32-C4, 236 (1971)
- HKNRS72 R. Haenssel, N. Kosuch, U. Nielsen, U. Rössler und B. Sonntag, Phys.Rev. B7, 1577 (1972)
- HKPSSK69 R. Haenssel, G. Keitel, G. Peters, P. Schreiber, B. Sonntag und C. Kunz, Phys.Rev.Lett. 23, 530 (1969)
- HKS68 R. Haenssel, C. Kunz und B. Sonntag, Phys.Rev.Lett. 20, 501 (1968)
- HKSK69 R. Haenssel, G. Keitel, P. Schreiber und C. Kunz, Phys.Rev. 188, 1375 (1969)
- HKSKS70 R. Haenssel, G. Keitel, B. Sonntag, C. Kunz und P. Schreiber, phys.stat.sol. (a) 2, 85 (1970)
- HLL67 L. Hedin, B.J. Lundquist und S. Lundquist, Solid State Commun. 5, 237 (1967)
- HMH66 L. Heroux, W.J. McMahon und H.E. Hinteregger, Appl.Optics 5, 1338 (1966)
- Ho65 J.J. Hopfield, Phys.Rev. 139, A 419 (1965)
- Hö65 J. Hölzl, Kurznachrichten Akad. Wiss. Göttingen, 8, 39 (1965)
- HRS70 R. Haenssel, P. Rabe und B. Sonntag, Sol. State Commun. 8, 1845 (1970)
- HRSK69 R. Haenssel, K. Radler, B. Sonntag und C. Kunz, Sol. State Commun 7, 1495 (1969)
- HS68 H. Hoshino und M. Shinoji, J.Phys.Chem.Sol. 29, 1431 (1968)
- HT63 J.J. Hopfield und G.D. Thomas, Phys.Rev. 132, 563 (1963)
- HT69 H. Hirth und U. Toldheide-Haupt, phys.stat.sol. 31, 425 (1969)
- IB36 H.E. Ives und H.B. Briggs, J.Opt.Soc.Am. 26, 247 (1936)
- IHS69 T. Itami, H. Hoshino und M. Shinoji, J.Phys.Chem.Sol. 30, 1603 (1969)
- ISS68 Y. Iguchi, T. Sagawa, S. Sato, M. Watanabe, H. Yamashita, A. Ejiri, M. Sasanuma, S. Nakai, M. Nakamura, S. Yamaguchi, Y. Nakai und T. Oshio, Solid State Commun. 6, 575 (1968)
- ISS71 Y. Iguchi, H. Sugawara und T. Sasaki, Conf.Digest of the III. Int.Conf. on VUV Radiation Physics, Tokyo (1971) Hrsg. Y. Nakai, 1p B1-6
- JB72 C.K. Jørgensen und H. Berthou, Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab Matematisk-fysiske Meddelelser 38, 15 (1972)

- Ka67 E.O. Kane, Phys.Rev. 159, 624 (1967)
- Ka68 E.O. Kane, Phys.Rev. 175, 1039 (1968)
- Ka72 J. Karlau, Diplomarbeit Universität Hamburg (1972)
- Kä72 E. Källne, in Band Structure Spectroscopy of Metals and Alloys, Hrsg. D.J. Fabian und L.M. Watson, Academic Press London (1973) p.205
- KDC72 A.B. Kunz, J.T. Devreese und T.C. Collins, J.Phys. C5, 3259 (1972)
- KF67 K. Kliewer und R. Fuchs, Phys.Rev. 153, 498 (1967)
- KG64 R.S. Knox und A. Gold, Symmetry in the Solid State, W.A. Benjamin, Inc. New York, Amsterdam (1964)
- Ki69 Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik (R. Oldenbourg-Verlag, München - Wien, 1969) Kap. 5, Tab. 1
- KJLL74 P.C. Kemeny, J.G. Jenkin, J. Liesegang und R.C.G. Leckey, Phys.Rev. B9, 5307 (1974)
- KKT71 R. Klucker, E.E. Koch und T. Tuomi, Europhysics Conf. on the Physics of Selenium and Tellurium at Pont-à-Mousson, France (1971)
- K171 L. Kleinmann, Phys.Rev. B3, 2982 (1971)
- KL71 A.B. Kunz und N.O. Lipari, Phys.Rev. B4, 1374 (1971)
- KMC73 A.B. Kunz, D.J. Mickish und T.C. Collins, Phys.Rev.Lett. 31, 756 (1973)
- KML73 B. Kramer, K. Maschke und L.D. Laude, Phys.Rev. B8, 5781 (1973)
- KMLPS74 S.P. Kowalczyk, F.R. McFeely, L. Ley, R.A. Pollak und D.A. Shirley, Phys.Rev. B9, 3573 (1974)
- KMO69 A.B. Kunz, T. Miyakawa und S. Oyama, phys.stat.sol. 34, 581 (1969)
- Kn63 R.S. Knox, Theory of Excitons, Academic Press, New York and London (1963)
- Ko56 R. Kollath, Handbuch d. Physik 21, 232 (1956)
- KPL74 C. Kunz, H. Petersen und D.W. Lynch, wird veröffentlicht
- KS70 R.Y. Koyama und N.V. Smith, Phys.Rev. B2, 3049 (1970)
- KT68 B. Kramer und P. Thomas, phys.stat.sol. 26, 151 (1968)
- Ku71 A.B. Kunz, Phys.Rev.Lett. 27, 567 (1971)
- Ku74a A.B. Kunz, J.Phys.C., Solid State Phys. 7, L231 (1974)
- KWHF72 Q.S. Kapoor, L.M. Watson, D. Hart und D.J. Fabian, Sol. State Commun. 11, 503 (1972)
- La53 J.J. Lander, Phys.Rev. 91, 1382 (1953)
- La69 N.D. Lang, Solid State Commun. 7, 1037 (1967)
- La71 D.C. Langreth, Phys.Rev. B3, 3120 (1971)
- LB64 A.P. Lukirskii und I.A. Brytov, Sov.Phys.-Sol.State 6, 33 (1964)
- LBB70 T. Lewowski, P. Bastie und M. Bizouard, phys.stat.sol. (a) 2, 847 (1970)
- LBHKG74 G.J. Lapeyre, A.D. Baer, J.G. Hermanson, J.A. Knapp und P.L. Gobby, wird veröffentlicht (1974)
- Le65 G. Lewin, Fundamentals of Vacuum Science and Technology, McGraw Hill Book Company, New York (1965)
- LEZS66 A.P. Lukirskii, O.A. Ershov, T.M. Zimkina und E.P. Savinov, Sov.Phys.-Solid State 8, 1422 (1966)

- LG69 J. Llacer und E.L. Garwin, J.Appl.Phys. 40, 2766 und 2776 (1969)
- Li57 A.B. Lidiard, Handbuch der Physik (1957), S. 20, 246, 301
- LK71 N.O. Lipari und A.B. Kunz, Phys.Rev. B3, 491 (1971)
- LKM73 L.D. Laude, B. Kramer und K. Maschke, Phys.Rev. B9, 5794 (1973)
- LSBS64 A.P. Lukirskii, E.P. Savinov, I.A. Brytov und Yu.F. Shepelev, Bull.Acad.Sci. USSR Phys.Ser. 28, 774 (1964)
- Lu68 B.I. Lundqvist, Phys.Kond.Mat. 7, 117 (1968)
- Ly66 D.W. Lynch, Solid State Commun. 4, 159 (1966)
- LZ64 A.P. Lukirskii und T.M. Zimkina, Izv.Acad. Nauk. SSSR, Ser.Fiz. 28, 765 (1964)
- Ma37 R.E.B. Makinson, Proc.Roy.Soc.Ser. A 162, 367 (1937)
- Ma56 A.I. Mahan, J.O.S.A. 46, 913 (1956)
- Ma67 G.D. Mahan, Phys.Rev. 163, 612 (1967)
- Mah70 G.D. Mahan, Phys.Rev.Lett. 24, 1068 (1970) und Phys.Rev. B2, 4334 (1970)
- Ma70 K. Maschke, Dissertation Universität Marburg (1970)
- Ma73a G.D. Mahan, phys.stat.sol. (b) 55, 703 (1973)
- Ma73b G.D. Mahan in Solid State Physics, Hrsg. F. Seitz, D. Turnbull und H. Ehrenreich (Academic Press, New York 1973) Bd. 29
- Me65 P.H. Metzger, J.Phys.Chem.Solids 26, 1879 (1965)
- MG62 A. Milgram und M.P. Givens, Phys.Rev. 125, 1506 (1962)
- Mi34 K. Mitchell, Proc.Roy.Soc.Ser. A 146, 442 (1934)
- Mi62 T. Miyakawa, J.Phys.Soc. Japan 17, 1898 (1962)
- MK73 D.J. Mickish und A.B. Kunz, J.Phys.C 6, 1723 (1973)
- MKC74 D.J. Mickish, A.B. Kunz und T.C. Collins, Phys.Rev. B9, 4461 (1974)
- MLD73 I.R. McDonald, A.M. Lamki und C.F.G. Delaney, J.Phys.D:Appl.Phys. 6, 87 (1973)
- MLFLC73 W.P. Menzel, C.C. Lin, D.F. Fouquet, E.E. Lafon und R.C. Chaney, Phys.Rev.Lett. 30, 1313 (1973)
- Mo49 C.E. Moore, Natl.Bur.Stand. (U.S.) Circ. No. 467 Vol. 1 (1949);, Vol. 2 (1952);, Vol. 3 (1958)
- MS64 K. Motizuki und M. Sparks, J.Phys.Soc.Japan 19, 486 (1964)
- MT57 H. Mayer und H. Thomas, Z. Physik 147, 419 (1957)
- MW68 L.P. Mosteller und F. Wooten, JOSA 58, 511 (1968)
- NEC70 K.L. Ngai, E.N. Economou und M.H. Cohen, Phys.Rev.Lett. 24, 61 (1970)
- NG67 R.K. Nesbet und P.M. Grant, Phys.Rev.Lett. 19, 222 (1967)
- Ni69 S. Nikitine in Optical Properties of Solids, Hrsg. Nudelman und Mitra, Plenum Press, New York (1969)
- Ni73 U. Nielsen, Proc.Int. Symp. Synchrotron Radiation Users Meeting, Daresbury (1973) S. 13
- Ni74 U. Nielsen, Interner Bericht DESY F41-74/3

- NL73 P.O. Nilsson und I. Lindau in Band Structure Spectroscopy of Metals and Alloys, Hrsg. D.J. Fabian und L.M. Watson, Academic Press, London-New York (1973) Teil 1
- NNTT74 S. Nakai, H. Nakamori, H. Tomita, K. Tsutsumi, H. Nakamura und C. Suigiura, Phys.Rev. B9, 1870 (1974)
- NS69 S. Nakai und T. Sagawa, J.Phys.Soc. Japan 26, 1427 (1969)
- NS71 S. Nakai und T. Sagawa, J.Phys.Soc. Japan 30, 428 (1971)
- OK65 D.T. O'lechna und R.S. Knox, Phys.Rev. A 140, 986 (1965)
- ORNL72 R.H. Ritchie et al., Oak Ridge National Laboratory, Health Physics Division Annual Progress Report, ORNL-4811 (1972), Fig. 1.10
- OT66 J.F. O'Brien und K.J. Teegarden, Phys.Rev.Lett. 17, 919 (1966)
- OT67 Y. Onodera und Y. Toyozawa, J.Phys.Soc. Japan 22, 833 (1967)
- Pa74 S. Pantelides, wird veröffentlicht
- PB74 S. Pantelides und F.C. Brown, Phys.Rev.Lett. 33, 299 (1974)
- Pe70 S.U. Pepper, J.Opt.Soc.Am. 60, 805 (1970)
- Pe72 F. Perrot, phys.stat.sol. 52, 163 (1972)
- Pe75 H. Petersen, Dissertation Universität Hamburg
- Ph65 J.C. Phillips, Phys.Rev. 137, A 1835 (1965)
- Ph66 J.C. Phillips in Solid State Physics, Academic Press, New York (1966) Hrsg. F. Seitz und D. Turnbull, Vol. 18
- PH67 M. Picard und M. Huhn, phys.stat.sol. (b) 23, 563 (1967)
- PH70 L.J. Page und E.H. Hygh, Phys.Rev. B1, 3472 (1970)
- PHRS74 H. Petersen, K. Radler, B. Sonntag und R. Haensel, wird veröffentlicht in J.Phys.C., 1974
- Pi64 D. Pines, Elementary Excitations in Solids, Benjamin Inc. New York (1964)
- PKLS72 R.A. Pollak, S. Kowalczyk, L. Ley und D.A. Shirley, Phys.Rev.Lett. 29, 274 (1972)
- PLMKS74 R.A. Pollak, L. Ley, F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk und D.A. Shirley, J.Electr.Spectr. 3, 381 (1974)
- Po73 C.J. Powell, Phys.Rev.Lett. 30, 1179 (1973)
- PS73 W. Pong und J.A. Smith, Phys.Rev. B9, 2674 (1974)
- Pu38 E.M. Purcell, Phys.Rev. 54, 818 (1938)
- Pu61 H. Puff, phys.stat.sol. 1, 636, 704 (1961)
- Qu62 J.J. Quinn, Phys.Rev. 126, 1453 (1962)
- Ra65 H. Raether in Springer Tracts in Modern Physics, Hrsg. G. Höhler, Vol. 38, pp. 83-157 (1965)
- RA65 R.H. Ritchie und J.C. Ashley, J.Phys.Chem.Solids 26, 1689 (1965)
- Ra74 K. Radler, Dissertation Universität Hamburg (1974)
- Re57 J.R. Reitz, Phys.Rev. 105, 1233 (1957)
- RGNB69 R.H. Ritchie, F.W. Garber, M.Y. Nakai und R.D. Birkhoff, Advances in Radiation Biology 3, 1 (1969)
- RLS60 M.A. Rumsh, A.P. Lukirskii und V.N. Shchemelev, Sov. Phys.-Doklady 55, 1231 (1960)

- Rö70 J. Römer, Diplomarbeit Universität Hamburg (1970)
- Rö71 U. Rössler, phys.stat.sol. (b) 45, 483 (1971)
- RS63 M.A. Rumsh und V.N. Shchemelev, Sov.Phys.-Sol.State 5, 46 (1973)
- RSG73 J.J. Ritsko, S.E. Schnatterley und P.C. Gibbons, Phys.Rev.Lett. 32, 671 ( )
- RW67 D.M. Roessler und W.C. Walker, J.Phys.Chem.Solids 28, 1507 (1967)
- Sa67 J.A.R. Samson in Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York (1967)
- Sa68 R. Sandrock, Phys.Rev. 169, 642 (1968)
- Sa68 T. Sagawa in Soft x-Ray Band Spectra and the Electronic Structure of Metals and Material, Hrsg. D.J. Fabian, Academic Press, New York (1968) S.
- Sa71 R. Sandrock, phys.stat.sol. (b) 43, 199 (1971)
- SA71 W.L. Schaich und N.W. Ashcroft, Phys.Rev. B3, 2452 (1971)
- SCT73 N.J. Shevchik, M. Cardona und J. Tejada, Phys.Rev. B8, 2833 (1973)
- Se72 K.D. Sevier in Low Energy Electron Spectrometry, Wiley-Interscience, New York (1972)
- Sh72 D.A. Shirley, Phys.Rev. B5, 4709 (1972)
- SHK69 B. Sonntag, R. Haensel und C. Kunz, Sol.State Commun. 7, 597 (1969)
- SIS66 T. Sagawa, Y. Iguchi, M. Sasanuma, T. Nasu, S. Yamaguchi, S. Fujiwara, M. Nakamura, A. Ejiri, T. Masuoka, T. Sasaki und T. Oshio, J.Phys.Soc. Japan 21, 2587 (1966)
- SIS71 T. Sasaki, Y. Iguchi, H. Sugawara, S. Sato, T. Nasu, A. Ejiri, S. Onari, K. Kojima und T. Oya, J.Phys.Soc. Japan 30, 581 (1971)
- So74 B. Sonntag, Phys.Rev. B9, 3601 (1974)
- Sp58 W.E. Spicer, Phys.Rev. 112, 114 (1958)
- Sp67a W.E. Spicer, Phys.Rev. 154, 385 (1967)
- Sp67b W.E. Spicer, Rev.Sci.Instrum. 35, 1665 (1967)
- SR63 V.N. Shchemelev und M.A. Rumsh, Sov.Phys.-Sol.State 5, 43 (1963)
- SRD63 V.N. Shchemelev, M.A. Rumsh und E.P. Denisov, Sov.Phys.-Sol. State 5, 827 (1963)
- SS69 N.V. Smith und W.E. Spicer, Phys.Rev. 188, 593 (1969)
- SS72 V. Saile und M. Skibowski, phys.stat.sol. (b) 50, 661 (1972)
- SS73 C. Satoko und S. Sugano, J.Phys.Soc. Japan 34, 701 (1973)
- SS070 H. Saito, S. Saito und R. Onaka, J.Phys.Soc. Japan 28, 699 (1970)
- SSS73 N. Schwentner, M. Skibowski und W. Steinmann, Phys.Rev. B8, 2965 (1973)
- ST35 L.I. Schiff und L.H. Thomas, Phys.Rev. 47, 860 (1935)
- St63 F. Stern in Solid State Physics, Hrsg. F. Seitz und D. Turnbull, Academic Press, New York (1963) Sec III
- St67 H.W. Streitwolf, Gruppentheorie in der Festkörperphysik, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig (1967)
- St68 W. Steinmann, phys.stat.sol. 28, 437 (1968)
- St70 G. Stephan, Dissertation Universität Rennes (1970) unveröffentlicht

- STZ72 B. Sonntag, T. Tuomi und G. Zimmerer, Proc.Int.Conf.Phys. Semiconductors, Warschau (1972) Vol. 2, p. 813
- STZ73 B. Sonntag, T. Tuomi und G. Zimmerer, phys.stat.sol. (b) 58, 101 (1973)
- Su70 L. Suttén, Phys.Rev.Lett. 24, 386 (1970)
- SW67 R.N. Stuart und F. Wooten, Phys.Rev. 156, 364 (1967)
- Sw71 A.C. Switendiek, Nat.Bur.Stand (U.S.) Spec.Publ. 323, p. 297 (1971)
- TC67 S. Tutihasi und I. Chen, Phys.Rev. 158, 623 (1967)
- Th57 H. Thomas, Z. Physik 147, 395 (1957)
- Th65 H. Thomas in Grundprobleme der Physik dünner Schichten, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen (1966) p. 507
- TS66 J. Treusch und R. Sandrock, phys.stat.sol. (b) 16, 487 (1966)
- vD72 J.P. van Dyke, Phys.Rev. B5, 4206 (1972)
- vK70 C. von Koch, Phys.Rev.Lett. 25, 792 (1970)
- VZM70 A.S. Vinogradov, T.M. Zimkina und Yu.F. Mal'tsev, Sov.Phys.-Solid State 11, 2721 (1970)
- Wa37 G. Wannier, Phys.Rev. 52, 191 (1937)
- Wa73 M. Watanabe, J.Phys.Soc. Japan 34, 775 (1973)
- WHP71 R.E. Watson, J. Hudis und M.L. Perlman, Phys.Rev. B4, 4139 (1971)
- WM72 R.H. Williams und A.J. McEvoy, J.Vac.Sci.Technol. 9, 867 (1972)
- Wo54 P.A. Wolff, Phys.Rev. 95, 56 (1954)
- WYNS071 M. Watanabe, H. Yamashita, Y. Nakai, S. Sato und S. Onari, phys.stat.sol. (b) 43, 631 (1971)
- Zi65 J.M. Ziman, Principles of the Theory of Solids Cambridge University Press, Cambridge (1965)
- ZL65 T.M. Zimkina und A.P. Lukirskii, Sov.Phys.-Sol.State 7, 1175 (1965)

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

UV	<u>U</u> ltraviolett
VUV	<u>V</u> akuum <u>U</u> ltraviolett
EUV	<u>e</u> xtremes <u>V</u> akuum <u>U</u> ltraviolett
PES	<u>P</u> hoto <u>e</u> lektronenspektroskopie
UPS	<u>u</u> ltraviolet <u>p</u> hotoelectron <u>s</u> pectroscopy Photoelektronenspektroskopie bei Anregung mit Photonen aus dem ultravioletten Spektralbereich
XPS	<u>X</u> -ray <u>p</u> hotoelectron <u>s</u> pectroscopy Photoelektronenspektroskopie bei Anregung mit Photonen aus dem Röntgengebiet
EDC	<u>e</u> nergy <u>d</u> istribution <u>c</u> urve Energieverteilungsspektrum
PE	<u>P</u> hoto <u>e</u> lektronen(ohne inelastische Streuung)
RE	Elektronen aus Rekombinationsprozessen
SE	Elektronen aus Sekundärprozessen
HV	<u>H</u> och <u>v</u> akuum
UHV	<u>U</u> ltrahoch <u>v</u> akuum
LO	<u>l</u> ongitudinal <u>o</u> ptisch (Phonon)
e-e	Elektron - Elektron (Wechselwirkung)
e-p	Elektron - Plasmon (Wechselwirkung)

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand innerhalb der Forschungsgruppe F41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg.

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

Meinem Kollegen, Herrn Dipl.-Phys. H. Petersen, danke ich für die Mitarbeit bei Energieverteilungsmessungen.

Allen Mitgliedern der Gruppe F41 sei hier für ihre Zusammenarbeit gedankt. Namentlich bedanke ich mich bei Herrn Dr. B. Sonntag und Herrn Dr. E.E. Koch für anregende Diskussionen.

Den Werkstätten des Deutschen Elektronen-Synchrotrons und des II. Instituts für Experimentalphysik gebührt Dank für die sorgfältige Arbeit.

Nicht zuletzt gilt mein Dank Frau E. Thumann für das Schreiben der Arbeit, Frau V. Fischer und Herrn W. Knaut für die Fertigstellung von Zeichnungen und Fräulein K. Köhler, Fräulein D. Stanusch und Herrn J. Schmidt für die Anfertigung von Photographien.





