

Interner Bericht  
DESY F41-77/01  
Januar 1977

DESY-Bibliothek

3 1. JAN. 1977

Photoemission aus Alkalihalogenid-Einkristallen

von

F.-J. Himpsel



Photoemission aus Alkalihalogenid-Einkristallen

Franz-Josef Himpsel

München, November 1976

Inhalt	Seite
1. Einleitung	1
2. Instrumentelle Voraussetzungen	4
2.1 Lichtquelle, Monochromator	4
2.2 Elektronen-Energieanalysator, Abschirmung	4
2.3 Intensitätsmonitor, Datenaufnahme	7
2.4 Probenpräparation und -kontrolle	9
2.5 Aufladungskompensation	10
3. Wesentliche Prozesse	14
3.1 Meßmethoden, Niveaus, Übergänge	14
3.2 Elektron-Elektron-Streuung (NaCl)	18
3.3 Elektron-Phonon-Wechselwirkung	21
4. Richtungsaufgelöste Experimente mit Deutung	24
4.1 Elektronenausritt senkrecht zur Oberfläche an LiF	26
4.2 Elektronenausritt senkrecht zur (100)-Fläche an NaCl	36
4.3 $I(E,0) \phi = \text{const.}$	44
4.4 $I(E,\phi) E = \text{const.}$	49
4.5 $I(E,\phi) \phi = \text{const.}$	53
5. Theoretische Grundlagen	62
5.1 Allgemeiner Ansatz	62
5.2 Anpassung der Wellenfunktionen	69
5.3 Testrechnung	75
6. Zusammenfassung	81
7. Ausblick	84
Literatur	86

## 1. Einleitung

Photoelektronen treten aus Einkristallen mit einer deutlich strukturierten Richtungsverteilung aus. Dies wurde in den 70-er Jahren bei Anregung mit UV-Licht entdeckt (ST73). Im Gegensatz zu elastisch gestreuten Elektronen haben Photoelektronen keine Phasenbeziehung zueinander. Das Phänomen ist also nicht unmittelbar als Interferenzerscheinung zu verstehen, wie die Beugung niederenergetischer Elektronen an Kristalloberflächen (LEED). Dagegen ist es vergleichbar mit der Winkelverteilung inelastisch gestreuter Elektronen, den sog. Kikuchi-Linien (K28, MBG076). Auch bei Photonen (Röntgenstrahlung von Einkristallanoden) gibt es ähnliche Richtungseffekte (KV35). Für hochenergetische Elektronen bzw. Photonen spiegelt die Winkelverteilung im wesentlichen die Symmetrie des Kristallgitters wieder: Es treten Bänder entlang von Gitterebenen auf, deren Breite durch den Bragg-Winkel für Reflexion an diesen Ebenen gegeben ist. Erst bei höherer Energieauflösung lassen sich Aussagen über unterschiedliches Winkelverhalten einzelner Valenzorbitale machen (FBWH76) und daraus deren Richtung und Drehimpuls ableiten. Niederenergetische, durch UV-Licht angeregte Elektronen wechselwirken sehr viel stärker mit dem Kristallgitter. In der oben gegebenen Deutung der Kikuchi-Linien zeigt sich dies in einer Verbreiterung der Bänder (größerer Bragg-Winkel), die schließlich zur vollständigen Überlappung führt. Die stärkere Wechselwirkung mit dem Kristall kann mehr Information über das Potential bringen. Zudem ist die erreichbare Genauigkeit in der Energieanalyse (absolut gemessen) besser bei niederenergetischen Elektronen. Dies erklärt den bisher bevorzugten Einsatz von UV-Lichtquellen für winkelabhängige Photoelektronenspektroskopie.

Die Methode hat sich in den wenigen Jahren ihres Bestehens so rasch verbreitet, daß hier keine vollständige Literaturübersicht mehr gegeben werden kann. Dazu trugen gewisse Erwartungen bei:

- Bestimmung des K-Vektors eines elektronischen Zustands aus der Richtung der austretenden Welle
- Information über weitere Quantenzahlen der Bänder (insbesondere Parität) aus der Polarisationsabhängigkeit der beobachteten Übergänge (GAK64, GD71, DBC76)
- Abschätzung der Energie- und Winkelabhängigkeit des Matrixelements (L76)
- Überprüfung des Konzepts einer Volumen-Bandstruktur gegenüber Oberflächeneffekten, Lebensdauer- und Relaxationsverbreiterungen (N74, FC74, SAHL76, HNR76)
- Bestimmung der Bindungsgeometrie von Fremdatomen auf einer Kristalloberfläche (L74, Ga74).

Teilweise haben sich diese Erwartungen bereits erfüllt. Z.B. kann man für zweidimensionale Probleme (Schichtkristalle (STD74, WLW75), Oberflächenzustände (TRS74, EP75, WFF76)) den  $E(K)$ -Verlauf direkt aus dem Experiment bestimmen, allerdings unter der nicht immer gesicherten Annahme, daß in der dritten Dimension keine Dispersion auftritt.

Die vorliegende Arbeit geht nur auf den Zusammenhang zwischen winkelaufgelöster Photoemission und Volumen-Bandstruktur ein. Im Gegensatz zu vorangehenden Experimenten (mit einer Ausnahme (STKAL76)) konnte die Photonenenergie und damit die Energie der Photoelektronen kontinuierlich variiert werden durch Verwendung monochromatisierter Synchrotronstrahlung (HS75). Ebenfalls neu ist die Verwendung isolierender Probensubstanz (LiF, NaCl, KCl, KJ). Dies bringt technische Probleme wegen der Aufladung der Proben bei Emission von Photoelektronen. Man hat jedoch den Vorteil, innerhalb eines gewissen Elektronenenergiebereichs Austrittstiefen vorzufinden, die wesentlich größer sind als die Dicke der Oberflächenzone eines Kristalls. Auf diese Weise kann man Oberflächeneffekte besser ausschließen. - Auf ihrem Weg zur Oberfläche wechselwirken die Elektronen mit Phononen. Dadurch wird

ihre Richtungsverteilung unabhängig von dem Ausgangszustand im Valenzband, an dem sie angeregt worden sind. Bei der Interpretation der Daten in diesem Energiebereich hat man also nur noch die Leitungsbänder zu berücksichtigen. Am einfachsten sind Energieverteilungen von Elektronen zu deuten, die senkrecht aus einer niedrig indizierten Kristallfläche austreten. In diesem Fall können nur Zustände mit K-Vektoren in Austrittsrichtung zur Emission beitragen. Hat man aus solchen Messungen einige Parameter der Bandstruktur ermittelt, kann man die vollständige Energie- und Winkelabhängigkeit der Photoemissionsintensität zu deuten versuchen, wenn der grobe Verlauf der Bänder aus Rechnungen bekannt ist. Dabei ist es hilfreich, eine einfache Methode zur Berechnung der Winkelverteilungen zu besitzen, um Modell-Bandstrukturen zu testen. Dafür wird die empirische Pseudopotentialmethode (EPM abgekürzt, (CH70)) auf winkelaufgelöste Zustandsdichteberechnungen angewandt werden.

## 2. Instrumentelle Voraussetzungen

### 2.1 Lichtquelle, Monochromator

Als Lichtquelle diente der Elektronenstrahl des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY in Hamburg. Das tangential zur Bahn in einem Ablenkmagneten ausgestrahlte Licht fällt auf einen Spiegel, welcher nur die niederenergetische Komponente der Strahlung (etwa bis 100 eV Photonenenergie) reflektiert. Auf diese Weise kann gefahrlos mit dem sichtbaren Anteil der Strahlung justiert werden. Nach insgesamt ca. 40 m Laufweg im Vakuum (im wesentlichen strahlenschutzbedingt) fokussiert ein sphärisches Beugungsgitter das UV-Licht auf den Austrittsspalt. Details dieses im-Monochromators in modifizierter Wadsworth-Montierung findet man in (SS67) und (K72). Auf das Gitter treffen unter derzeitigen Bedingungen  $10^{10}$ - $10^{11}$  Photonen/Ås. Davon bleiben nach der Monochromatisierung maximal  $10^6$  Photonen/Ås (B73). Spektrale Intensitätsverteilungen für die hauptsächlich verwendeten Beugungsgitter sind in Abb. 1 gezeigt. Außerdem wird ein holographisches Gitter mit Interferenz-"Blaze" bei 600 Å eingesetzt. Dieses zeigt im Gegensatz zu geritzten Gittern eine sehr gute Unterdrückung der 2. Beugungsordnung, allerdings auch relativ starke 3. Ordnung.

Eine neue Gitterhalterung erlaubt es, zwei Gitter unter Vakuum auszutauschen und so an derselben Probe einen größeren Spektralbereich optimal einzusetzen. Hinter dem Austrittsspalt befindet sich ein UHV-System mit Elektronen-Energieanalysator (S75) (vgl. Abb. 16).

### 2.2 Elektronen-Energieanalysator, Abschirmung

Der Elektronen-Energieanalysator arbeitet nach einem kombinierten Retardierungs-Filterlinsenprinzip (GZ71) (vgl. LHU73), das in Abb. 2 skizziert ist. Die Auflösung beträgt ca. 0,2 eV, der Akzeptanzwinkel  $3^\circ$ . Der Analysator hat den Vorzug, Ablenkplatten anstelle einer mechanischen Feinjustierung für das Ausrichten der Analysatorachse verwenden zu können. Allerdings ergibt sich bei der vereinfachten

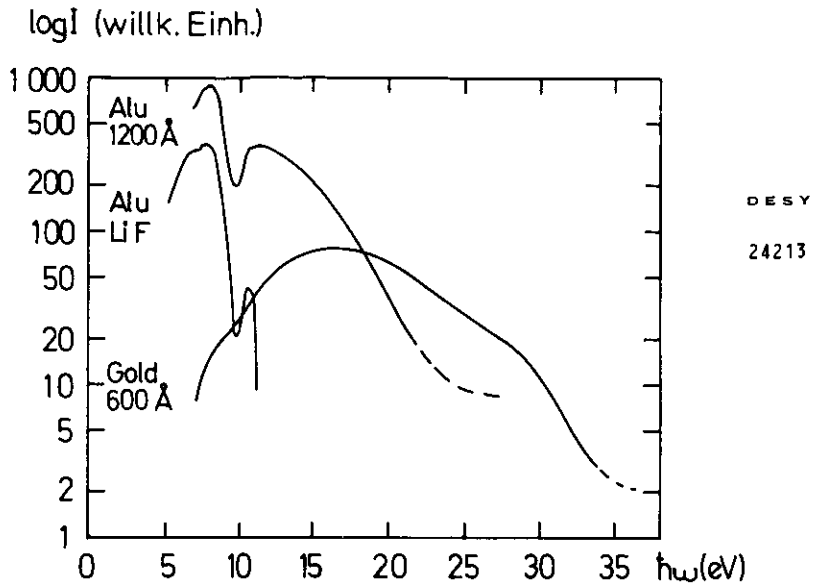


Abb. 1: Spektrale Intensitätsverteilung (Photonen/Ås) für zwei Beugungsgitter mit verschiedenen Blaze-Wellenlängen bzw. LiF-Filter

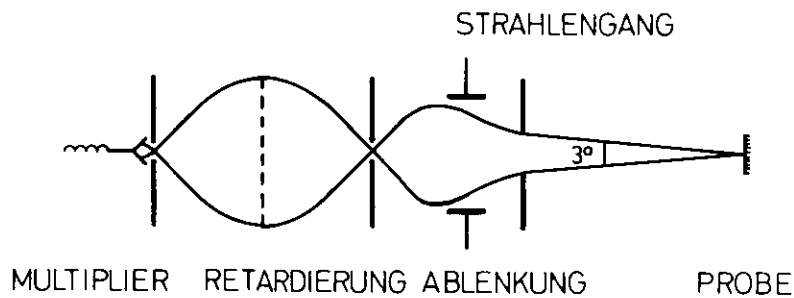
Version ohne axialen Strahlstopper ein asymmetrisches Linienprofil (vgl. Abb. 2 und Abb. 4): Elektronen mit geringerer Energie als vorgewählt werden quantitativ und mit guter Energieauflösung durch das Retardierungsnetz zurückgehalten. Dies erlaubt eine relativ genaue Bestimmung von Ionisationspotentialen und unterdrückt die von der Aufladungskompensation stammenden Elektronen vollständig, auch bei einer um mehrere Zehnerpotenzen höheren Intensität. Zu hochenergetische Elektronen werden zwar wegen der chromatischen Aberration der Elektronenlinsen nicht mehr auf die Lochblenden fokussiert, können aber auf der Achse mit geschwächter Intensität den Analysator durchlaufen. Der dadurch entstehende Untergrund unter dem niederenergetischen Teil der Spektren kann durch Justieren der Ablenkplatten und der Brechkraft der Linsen so klein gehalten werden, daß er bei schmalen Energieverteilungen - wie den Valenzbändern der Alkalihalogenide und festen Edelgase - klein gegen das Signal bleibt. Eine Korrektur der Meßspektren  $N_{exp}(E)$  wurde nach folgendem Ansatz vorgenommen:

$$N_{korr}(E) = N_{exp}(E) - \alpha \int_{E+\delta}^{\infty} N_{exp}(E') / (E'-E)^{\beta} dE'$$

Der Parameter  $\alpha$  ist ein Maß für die Transmission hochenergetischer Elektronen auf der Achse der Analysators, die Funktion  $(E'-E)^{-\beta}$  berücksichtigt das Linienprofil,  $\delta$  ist der Energieabstand der Meßpunkte.

Die Korrekturparameter  $\alpha$  und  $\beta$  wurden angepaßt, indem  $N_{korr}$  und  $dN_{korr}/dE$  unterhalb des Vakuumniveaus zu Null gesetzt wurden. Typische Werte waren  $\alpha = 0,08$ ,  $\beta = 0$ ,  $\delta = 0,08$  (alle Energien in eV gerechnet). Wegen der Monotonie der Korrekturfunktion treten keine neuen Strukturen in der korrigierten Energieverteilung auf.

Die Driftraum zwischen Probe und Analysator wurde durch Mu-Metallabschirmung und Bedampfung der Wände mit Gold oder Aluminium möglichst frei von elektromagnetischen Feldern gehalten. (Das Restmagnetfeld war kleiner als 50 mG). Zu Testzwecken wurde mit einer Kompensationsspule ein zusätzliches Magnetfeld von der Größenordnung des



DES Y 24846

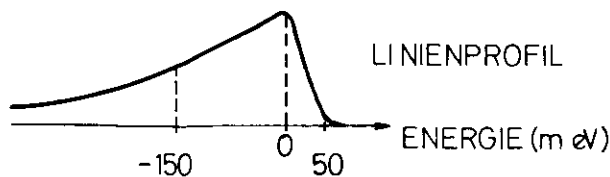


Abb. 2: Schema des verwendeten Elektronen-Energieanalysators

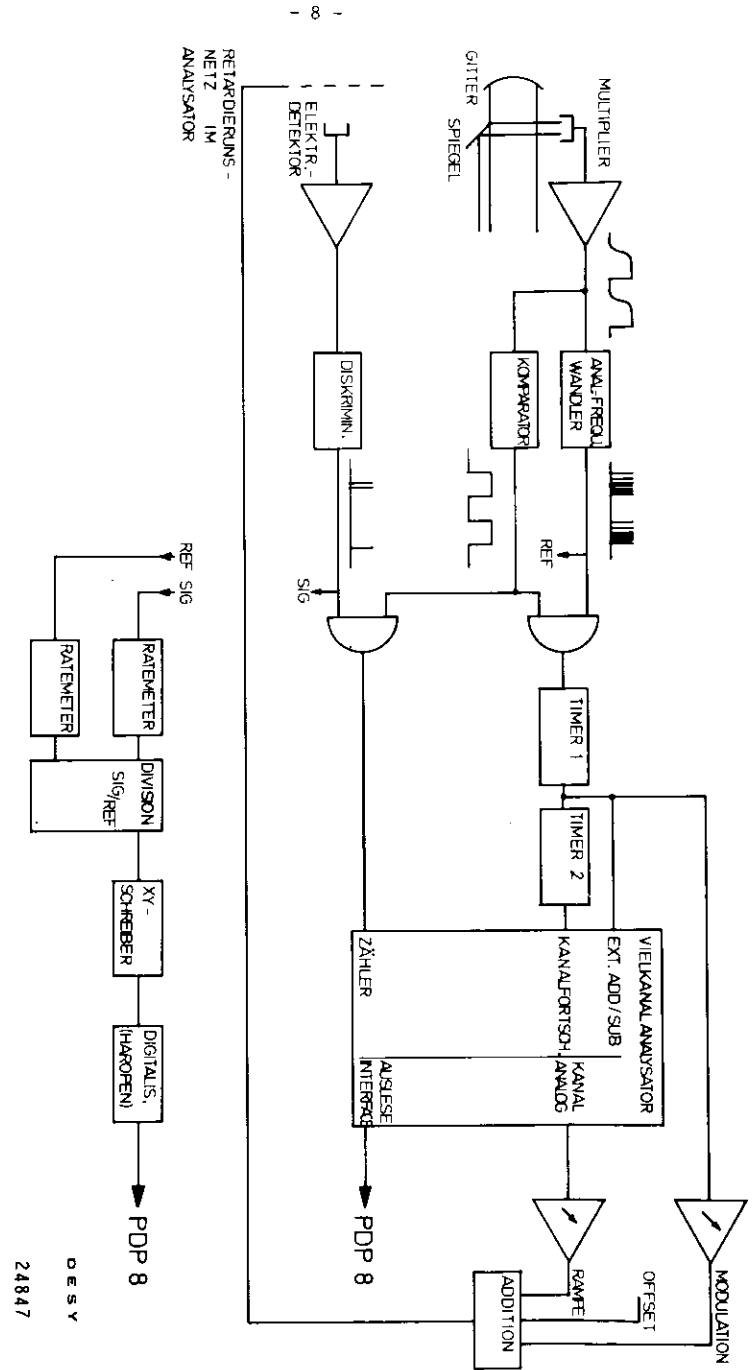
Erdfeldes erzeugt. Für Elektronenenergien oberhalb 5 eV hatte dies keinen Einfluß auf die Meßergebnisse, darunter verschob sich die Winkelverteilung der Intensität um wenige Grad, ohne ihre Form zu ändern. Dabei sank aus Akzeptanzgründen die Zählrate soweit, daß keine stärker abgelenkten Elektronen nachgewiesen wurden.

Um Geometrieeffekte klein zu halten, wurde nach dem Spalten der quaderförmigen Kristalle eine kreisrunde Blende vorgeschoben. Zum Test der Ergebnisse auf apparativ bedingte Artefakte wurde ein Glasblock anstelle der Probe eingesetzt bzw. ein Alkalihalogenidkristall mit Restgasionen beschossen. In beiden Fällen verschwand die Winkelabhängigkeit der Photoemissions-Intensität.

### 2.3 Intensitätsmonitor, Datenaufnahme

Die Schwankungen der Strahlungsintensität an einem Synchrotron sind beträchtlich höher als bei einer Gasentladungs-Lichtquelle oder an einem Speicherring. Bei DESY treten zusätzliche Änderungen der Zeitstruktur während der Einschußperioden für den Speicherring DORIS auf. Das in Abb. 3 schematisch dargestellte Monitor-system vermeidet wegen der ständig sich ändernden Phasenlage der Signale die bisher üblichen lock-in-Verstärker und besitzt ein durch den Komparator gesteuertes gate, das bei zu geringer Intensität (z.B. Strahlinstabilität) die Datenaufnahme stoppt. Der Detektor befindet sich im Strahlengang vor dem Monochromator und integriert über einen Spektralbereich, der etwa dem nutzbaren Bereich des Monochromators entspricht. Dies erreicht man durch einen zwischengeschalteten Goldspiegel. Die spektrale Verteilung der Intensität muß in regelmäßigen Abständen von ca. 1 Monat über die Lumineszenz von Natrium-Salizylat gemessen und bei der Datenauswertung berücksichtigt werden. Dies reicht zur spektralen Korrektur des Monitorsignals aus, da das Spektrum der Synchrotronstrahlung im betrachteten Bereich praktisch unabhängig von den Strahlbedingungen im Beschleuniger (Elektronenenergie, Ejektionsart) ist.

Abb. 3: Schema der Datenaufnahme



Eine Alternative, nämlich die Intensität nach der spektralen Zerlegung durch Natriumsalicylat-Lumineszenz festzustellen, hat sich nicht bewährt, da die Ausbeute dieser Substanz nach Ausheizen über 100° C im Bereich von 900 Å, 1000 Å, 1100 Å und bei 1600 Å stark zurückgeht.

Der weitere Weg der Datenaufnahme ist ebenfalls in Abb. 3 skizziert. Für Energieverteilungsmessungen (EDC) werden die Daten digital aufgenommen. Timer 1 und 2 bewirken eine digitale Division von Signal und Referenz. Timer 1 bestimmt die Modulationsperiode für die Aufnahme differenzierter EDC nach einem digitalen lock-in-Verfahren. Die Signale werden in einem Vielkanalanalysator gespeichert. Die Kanalstellung steuert nach Digital-Analog-Konvertierung die Durchlaßenergie des Analysators.

Für CIS, CFS und Winkelverteilungsmessungen werden Signal und Referenzsignal analog dividiert und von einem XY-Schreiber aufgezeichnet.

Die Weiterverarbeitung der Daten geschieht in einem PDP8-Rechner, der on-line mit einer IBM 370 verbunden ist.

#### 2.4 Probenpräparation und -kontrolle

Die Proben wurden durch Spalten im UHV ( $10^{-10}$  Torr-Bereich) präpariert. Je nach Kristallsubstanz wurden verschiedene Techniken angewandt: Auseinanderdrücken einer vorgesägten Nut mit einem stumpfen Messer war bei NaCl, LiF günstig; für KJ gab eine scharfe Klinge, senkrecht auf eine Spaltfläche aufgesetzt, beste Resultate, allerdings nur bei genauer Orientierung bezüglich der zu spaltenden Fläche. Mehrmaliges Spalten desselben Kristalls war durch Verschieben der Spaltanlage oder Verschieben des Kristalls möglich. Für Winkelverteilungsmessungen waren nur Spaltflächen verwendbar, die über einen Bereich von mindestens 50 mm<sup>2</sup> für das Auge stufenfrei waren (was bei mehr als 50 % der Spaltversuche der Fall war); sonst zeigte sich eine sprunghafte Abnahme der Photoemissionsintensität nahe der gestörten Richtungen.

Einige der Substanzen - besonders NaCl - stellten sich als so inert heraus, daß belüftete Spaltflächen bis auf eine geringe Kontrastminderung dieselbe Photoemissions-Winkelverteilung zeigten. Dieser Befund wird durch Untersuchungen über die Oberflächenbelegung mit Sekundärionen-Massenspektrometrie (EHKNW76) bestätigt. Bringt man luftgespaltenes NaCl in H<sub>2</sub>O-armes Vakuum, so desorbiert auf der Oberfläche vorhandenes H<sub>2</sub>O wieder. Ein Teil der NaCl-Messungen wurde an luftgespaltenen Flächen durchgeführt, um einen Manipulator mit zwei Drehachsen einsetzen zu können, der nicht mit der Spaltanlage kompatibel war. Dabei wurde vermieden, daß UHV-System nach Einbau des Kristalls auszuheizen, da dann mit dem Entstehen einer permanenten Hydroxidschicht zu rechnen ist (EHKNW76). Probenkontrolle durch Augerspektroskopie war möglich, wurde aber nicht eingesetzt, um eine Beschädigung der Kristalloberfläche zu vermeiden (vgl. (BT74)). Statt dessen erwies sich die EDC hochenergetischer Photoelektronen als ausreichend oberflächenempfindlich (vgl. die Messungen zur Elektron-Elektron-Streueglänge in 3.3). Oberflächenbelegung bewirkte einen Ausläufer von gestreuten Elektronen, der sich an die niederenergetische Flanke des Valenzband-Doppelmaximums anschloß.

#### 2.5 Aufladungskompensation

Ein wesentliches Hindernis bei Photoemissionsmessungen an Isolatoren bildet die Aufladung der Probe. Entzieht man der Oberfläche die Ladung Q an Photoelektronen, so baut sich bei Abwesenheit von Ladungstransport gegen die kontaktierte Probenrückseite die Potentialdifferenz  $V = Q/C$  auf, wobei C die Kapazität des durch die bestrahlte Fläche und die Kontaktfläche gegebenen Kondensators ist. Durch die Wahl sehr dünner Proben ( $d < 100$  Å) kann man die Kapazität so groß machen, daß genügend Integrationszeit für mehrere Meßspektren bleibt, bevor sich die Probe auf einige Zehntel-eV aufgeladen hat. Eine geringe Restleitfähigkeit der Probe (hauptsächlich durch ionischen Ladungstransport (B71)) kann über diese



kurzen Wegstrecken ebenfalls die Aufladung verringern. Allerdings beeinflußt oft noch die Probenunterlage das Photoelektronenspektrum, gerade bei den großen Austrittstiefen, die in Isolatoren bis zum Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung angetroffen werden. Für richtungsabhängige Messungen muß die Güte der Epitaxie kontrolliert werden. Dazu ist ein Elektronenbeugungssystem (LEED) im Aufbau.

Entschließt man sich, im Gegensatz zu der bisher im UV ausschließlich angewandten Dünnschichtmethode, für massive Isolatoreinkristalle als Probe, so muß die abgezogene Ladung während der Belichtung kontinuierlich nachgeführt werden. Um Kompensationselektronen von Photoelektronen trennen zu können, wurde versucht, ihre Energie möglichst klein zu halten. Der Energiebereich, in dem der Großteil der Kompensationselektronen anzutreffen war, reichte bis ca. 1 eV über das Vakuumniveau (Abb. 4). Mit exponentiell geschwächter Intensität waren sie noch bis etwa 2,5 eV nachweisbar.

Als Quelle niederenergetischer Elektronen bewährte sich am besten ein Glühfaden, der außerhalb der magnetischen Abschirmung des Driftraums angebracht war. Zur besseren Energieselektion wurde auch ein Wehneltzylinder getestet, der aus dem Glühfaden eine Zone mit geringem Spannungsabfall ausblenden sollte, doch stellte sich nach längerem Bestrahlen der Probe ein verbreitertes Spektrum rückgestreuter Kompensationselektronen ein, das wohl durch sukzessives Auffüllen höherer Niveaus entstand. Die Wirkungsweise der Potentialregelung kann man durch Vergleich mit einer Diode im Anlauf- bzw. Raumladungsbereich verstehen. Eine Änderung des Photostroms hat eine Potentialsverschiebung der als Anode fungierenden Probenoberfläche zur Folge, die wiederum eine gegenläufige Drift der Raumladungswolke auslöst. Insgesamt verschiebt sich der Arbeitspunkt nicht wesentlich. Aus den Messungen läßt sich entnehmen, das zeitliche und örtliche Potentialschwankungen bei etwa 0,5 eV liegen.

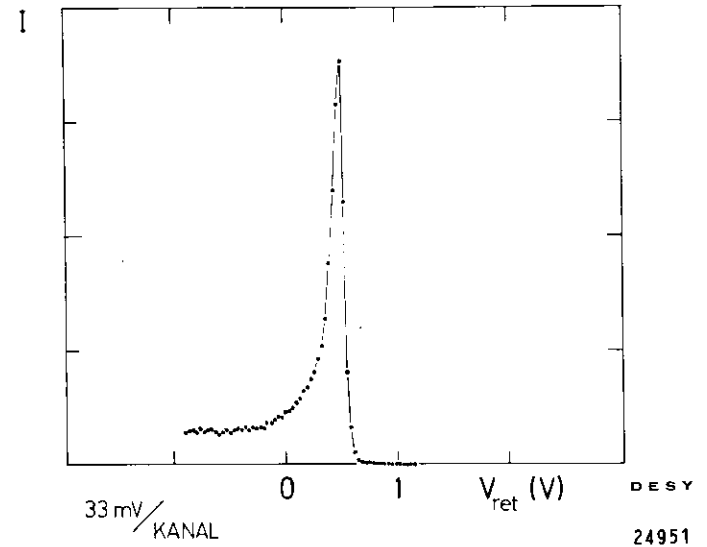


Abb. 4: Unkorrigiertes Spektrum der von der Probe rückgestreuten Kompensationselektronen

Der Absolutwert des Oberflächenpotentials ließ sich am genauesten relativ zur Valenzbandoberkante bestimmen. Diese erscheint um die Photonenenergie verschoben in der Energieverteilung der Photoelektronen. Als Eichpunkt wurde nicht der Einsatz der EDC gewählt, sondern es wurde die hochenergetische Flanke des Valenzbandmaximums linear bis zur Nulllinie extrapoliert. Sonst hingen die Ergebnisse zu stark von Potentialschwankungen ab, was darauf hindeutet, daß ein wesentlicher Teil des abgeschnittenen "Fußes" der EDC von Probenregionen mit höherem Potential stammt. Allerdings kann die tatsächliche Kante bis zu 0,5 eV höher als der Extrapolationswert liegen und damit die angegebene Energie bis zum 0,5 eV tiefer als die auf die tatsächliche Valenzbandoberkante bezogene.

### 3. Wesentliche Prozesse

#### 3.1 Meßmethoden, Niveaus, Übergänge

Generell sind bei Photoelektronenspektroskopie mit einer abstimmbaren Lichtquelle verschiedene Meßmethoden möglich, je nachdem, wie die beiden Größen Photonenenergie ( $h\nu$ ) und Elektronenenergie ( $E_f$ ) variiert werden: Messung der Energieverteilung der Elektronen bei fester Photonenenergie (Energy Distribution Curve, EDC), Durchfahren der Photonenenergie bei fest eingestellter Elektronenenergie (Constant Final State, CFS) und parallele Veränderung von Photonen- und Elektronenenergie, so daß deren Differenz konstant bleibt (Constant Initial State, CIS) (LBHAKG74). Abb. 5 deutet an, daß ein CFS-Spektrum sich im allgemeinen zur Sondierung der Anfangsniveaus eignet, ein CIS-Spektrum dagegen auf Endzustände empfindlich ist, während in einer EDC - der einzigen auch bei Linienlichtquellen praktikierbaren Methode - sowohl Anfangs- wie Endzustände wesentlich zur Struktur des Spektrums beitragen. Den Zusammenhang zwischen verschiedenen Messungen und ihre Anwendung zur Bestimmung der Lage von elektronischen Niveaus veranschaulicht eine Schar von CFS-Spektren von KJ (Abb. 6), welche so übereinander gezeichnet sind, daß die Lage der Nulllinie der jeweils eingestellten Endenergie proportional ist. Eine EDC entspricht einem vertikalen Schnitt durch die Kurvenschar, ein CIS-Spektrum einem diagonalen, der parallel zu den eingezeichneten Linien für die Oberkanten des  $J^{-5}p$ -Valenzbandes und des  $K^{+}3p$ -Rumpfniveaus verläuft<sup>†</sup>). Exzitonsche Anregungen liegen auf vertikalen Linien konstanter Photonenenergie, z.B. die durch P, X markierten Rumpfxzitonen. Diese können über Augerzerfall oder direkte Rekombination (Autoionisation) zur Photoemission beitragen (BSS70, LBHAKG74). Elektronen mit Endenergie  $E_f > E_g + E_{ex}$  ( $E_g$  = Bandlücke,  $E_{ex}$  = Energie des 1. Valenzexzitons) können ein Valenzbandelektron anregen. Dieser Elektron-Elektron-Streuprozess reduziert die Intensität der Spektren für  $E_f > E_g + E_{ex}$  (vgl. 3.2) und liefert gestreute Elektronen mit  $E_f < h\nu - E_{ex}$  (vgl. Abb. 18). Solange Elektron-Elektron-Streuung energetisch nicht möglich ist, kommen als Sekundärprozesse Elektron-Phonon- und Elektron-Störstellenwechselwirkung in Betracht (3.3). Auch Streuung an Oberflächenzuständen

<sup>†</sup>) Die im gleichen Energiebereich liegenden s-Niveaus des Halogens haben wegen der Drehimpulsauswahlregel so geringen Wirkungsquerschnitt bei Anregung mit UV-Licht, daß sie nicht zu beobachten sind.

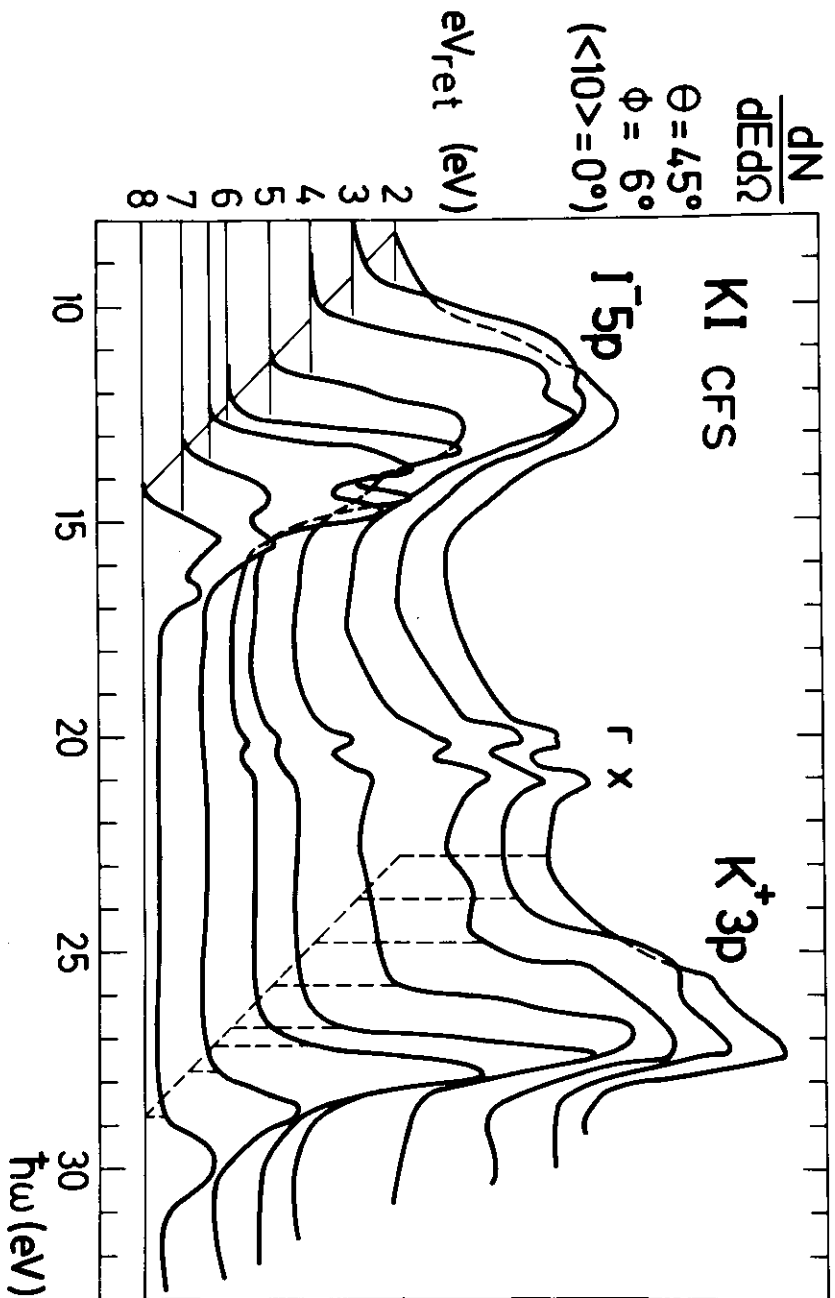


Abb. 6: Richtungsaufgelöste CFS-Spektren einer K<sub>1</sub> (100)-Spaltfläche. Die Nulllinie ist proportional zur Elektronenenergie verschoben.

DESY  
24566

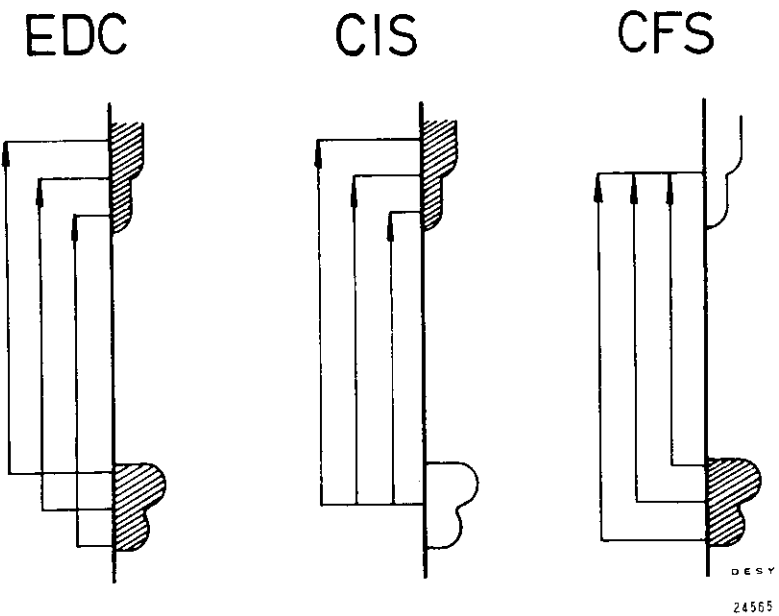
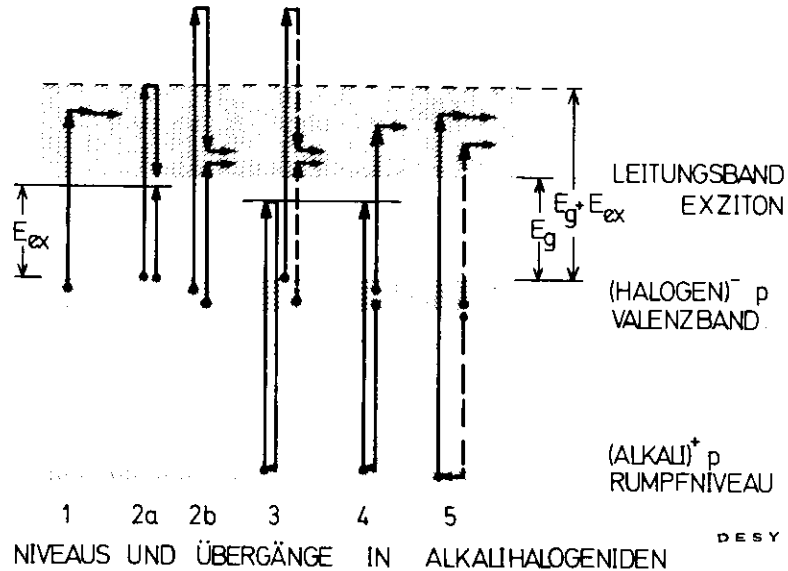


Abb. 5: Spektroskopiemethoden bei Photoemission mit Synchrotronstrahlung



DES Y  
75798

Abb. 7: 1 Ionisierung des Valenzbandes mit nachfolgender Elektron-Phonon-Streuung  
 2a Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung  
 2b Elektron-Elektron-Streuung  
 3 Direkte Rekombination eines Rumpfexzitons  
 4 Augerzerfall eines Rumpfexzitons  
 5 Ionisierung des Rumpfniveaus

ist denkbar, wenn es Oberflächenbänder innerhalb der Volumenbandlücke gibt (vgl. die Rechnung von (BC72)).

Diese Niveaus und Übergänge sind charakteristisch für die Alkalihalogenide. Abb. 7 gibt eine schematische Übersicht. Meßwerte für die einzelnen Substanzen findet man in (PJLL75) tabelliert.

### 3.2 Elektron-Elektron-Streuung (NaCl)

Im Dreistufen-Modell der Photoemission (S72) läßt sich neben der Austrittstiefe  $L$  eine Streuweglänge  $\lambda_{ee}$  für Elektron-Elektron-Streuung definieren. Letztere ist ein Maß für die Abnahme der Intensität ungestreuter Elektronen ( $I_{pr}$ ):

$$I_{pr}(x) = I_0 \exp(-x/\lambda_{ee})$$

Da sich mit steigender Primärenergie  $E_f$  der Elektronen immer mehr Zerfallskanäle öffnen, nimmt die Funktion  $\lambda_{ee}(E_f)$  monoton ab. Erst bei Energien oberhalb des hier zugänglichen Bereichs macht sich die zunehmende Geschwindigkeit der Elektronen bemerkbar und führt wieder zu größeren Streuweglängen. Das Minimum von  $\lambda_{ee}$  liegt in der Größenordnung der Gitterkonstanten (P74). Unter diesen Umständen wird allerdings die Trennbarkeit von Anregungs- und Streuprozess fraglich.

Für NaCl-Einkristalle wurde die Energieabhängigkeit von  $\lambda_{ee}$  aus einer Serie EDC's mit Elektronenaustritt senkrecht zur <100>-Oberfläche (vgl. Abb. 18) bestimmt. In Abb. 8a ist die Intensität aller ungestreuten aus dem Valenzband angeregten Elektronen gegen ihre mittlere Endenergie  $\langle E_f \rangle = h\nu - 1,5 \text{ eV}$  ( $1,5 \text{ eV} = \text{halbe Valenzbandbreite}$ ) aufgetragen. Wenn  $I_0$  die Intensität aller ursprünglich angeregten Elektronen ist, so erwartet man bei näherungsweise<sup>\*)</sup> Berücksichtigung der Abschwächung des Lichts in der Probe (Absorptionskoeffizient  $\lambda$ ) für den Quotienten

\*) Bei schrägem Lichteinfall nimmt die Eindringtiefe des Lichts ab. Dies erfordert eine Korrektur, welche bei Vernachlässigung der Brechung für den benutzten Einfallswinkel von  $45^\circ$  das angegebene  $\lambda_{ee}$  um den Faktor  $\sqrt{2}$  verkürzt. Nahe der Oberfläche kann es Abweichungen vom exponentiellen Dämpfungsverlauf geben (K174), welche bei kleinem  $\lambda_{ee}$  wesentlich werden.

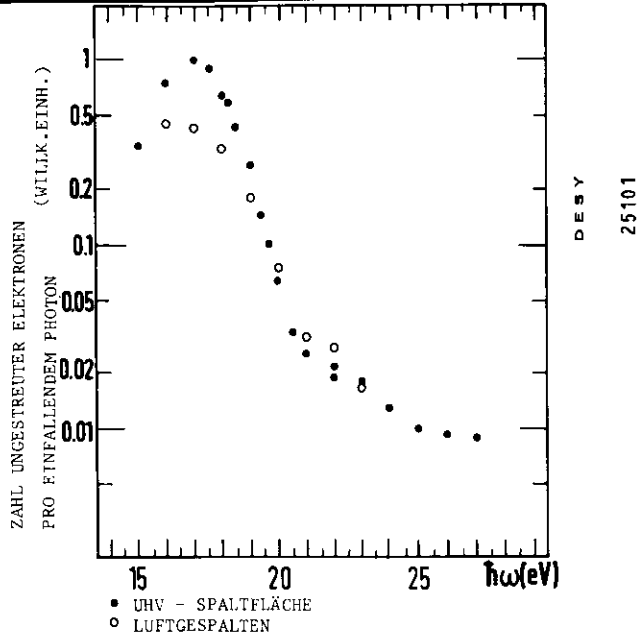


Abb. 8a: Intensität senkrecht austretender Elektronen, welche keine Elektron-Elektron-Streuung erlitten haben. Die absolute Intensität der beiden Messungen ist nicht vergleichbar.

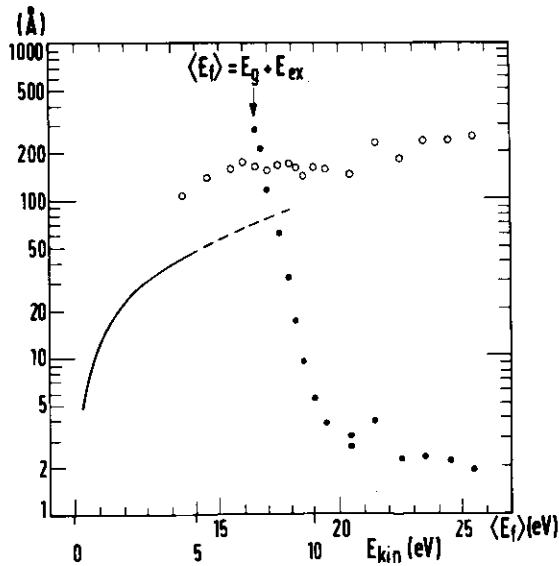


Abb. 8b: Charakteristische Längen in NaCl  
 Durchgezogene Linie: Rechnung von (LG69) für die Elektron-Phonon-Streuwlänge bezogen auf die kinetische Energie  $E_{kin}$   
 Gestrichelte Linie: Obige Rechnung extrapoliert  
 Offene Kreise: Eindringtiefe des Lichts aus opt. Konstanten (RW68)  
 Volle Kreise: Aus Abb. 8a ermittelte Elektron-Elektron-Streuwlänge für die UHV-Spaltfläche

$$Q = I_{pr}/I_0 = \int_0^{\infty} \exp(-x/\lambda_{ee}) \cdot u \exp(-\alpha x) dx = \alpha \lambda_{ee} / (1 + \alpha \lambda_{ee})$$

und leitet daraus die Streuwlänge ab (siehe (S72, S75)):

$$\lambda_{ee} = Q / (\alpha \cdot (1-Q))$$

$I_0$  läßt sich aus der Intensität unterhalb des Einsatzes der Elektron-Elektron-Streuung bestimmen. Die hohen in diesem Bereich gemessenen Photoelektronen-Ausbeuten (größer als 0,5 Elektronen pro einfallendem Photon (M65)) zeigen, daß es für Alkalihalogenide keinen Prozeß gibt, durch den Elektronen für die Photoemission verloren gehen können. Allerdings bringt es die Richtungsspezifität bei der optischen Anregung und bei Elektron-Phonon-Wechselwirkung mit sich, daß der Wert von  $I_0$  mit einer Unsicherheit behaftet ist, die etwa dem Kontrast der Winkelverteilung entspricht (ca. ein Faktor 2). Dies zeigt sich z.B. daran, daß unterhalb  $h\omega = 17$  eV die Intensität wieder absinkt, was sich nicht allein auf den in der Meßreihe (von Abb. 13) fehlenden niederenergetischen Anteil der EDC zurückführen läßt. (Dieser wurde näherungsweise durch konstante Extrapolation der EDC bis zur kinetischen Energie Null berücksichtigt.) Die Beschränkung auf einen engen Austrittskegel um die  $\langle 100 \rangle$ -Probennormale hat auch Vorteile: So erübrigt sich die Diskussion schräg austretender Elektronen, die aus einer dünneren Oberflächenschicht kommen müssen, wenn sie gleiche Streuwlänge besitzen wie die senkrecht austretenden.

Wählt man für  $I_0$  den Maximalwert der Intensität (bei  $h\omega = 17$  eV) und benützt die optischen Konstanten von Roessler und Walker (RW68), so ergibt sich der in Abb. 8b gezeigte Energieverlauf der Elektron-Elektron-Streuwlänge  $\lambda_{ee}$ . (Alle Intensitäten wurden dabei durch Reflexionskorrektur auf die Zahl der absorbierten Photonen bezogen.) Oberhalb des Streu-Einsatzes bei  $E_g + E_{ex} \approx 16,5$  eV fällt die Streuwlänge nahezu exponentiell innerhalb weniger eV auf einen Sättigungswert von wenigen Å. Bei wesentlich höheren Endenergien steigt  $\lambda_{ee}$  wieder an, wie Ergebnisse von (BLIJ76) zeigen ( $\lambda_{ee} = 18$  Å bei 80 eV Elektronenenergie).

Vergleicht man die experimentellen Werte von  $\lambda_{ee}$  mit dem Verlauf des Wirkungsquerschnitts für die Ionisierung von Atomen durch Elektronen,  $\sigma$ , so stellt man ähnlich wie bei festen Edelgasen (S75) fest, daß  $\lambda_{ee}$  nahe am Einsatz der Streuung gut durch die Umrechnung

$$\lambda_{ee} = 1/N\sigma \quad (N = \text{Zahl der Atome pro Volumeneinheit})$$

beschrieben werden kann, wenn man statt der Ionisationsgrenze die Anregungsenergie des 1. Exzitons einsetzt. (Der Energieverlauf von  $\sigma$  wird dabei über eine von Lotz (L70) gegebene empirische Formel approximiert.) Ab  $\langle E_f \rangle = 19 \text{ eV}$  gibt jedoch diese atomare Approximation zu große Werte für  $\lambda_{ee}$  (etwa dreimal so groß wie gemessen). Dies deutet auf die Existenz zusätzlicher Wechselwirkungen mit kollektiver Anregungen im Festkörper (Plasmonen bzw. Exzitonen) hin.

### 3.3 Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Solange Elektron-Elektron-Streuung energetisch nicht möglich ist, wechselwirken Elektronen hauptsächlich mit Phononen und Störstellen. Dabei dominieren Prozesse mit (longitudinalen) optischen Phononen gegenüber solchen mit akustischen, solange die Elektronenenergie zur Erzeugung eines optischen Phonons ausreicht (S75). Dies liegt daran, daß in Ionenkristallen nur optische Phononen (mit relativ großer Wellenlänge gegen die Gitterkonstante) genügend starke lokale Änderungen der dielektrischen Polarisation hervorrufen. Da die Energien der longitudinalen optischen Phononen (nahe  $k=0$ ) über  $kT$  von Zimmertemperatur liegen (ca. 79 meV für LiF, 33 meV für NaCl, 26 meV für KCl (K69)), dominieren Phononenerzeugungsprozesse. Dies erklärt, warum beim Kühlen der Probe auf flüssig-Stickstoff-Temperatur keine signifikante Änderung der Winkelverteilungen beobachtet werden konnte.

Eine bei der Anregung vorhandene Richtungsverteilung der Elektronen wird sich durch Impulsübertrag auf Phononen verändern und bei genügend großer Zahl von Wechselwirkungen einer neuen Gleichgewichtsverteilung nähern, die nur noch durch die Endzustände der Elektronen im Leitungsband bestimmt ist. Die Veränderung einer

gegebenen Impuls-Energie-Verteilung von Elektronen durch Wechselwirkung mit Phononen wurde in vereinfachten Modellen gerechnet (K66, K67, LG69, B72). Allerdings wurden nur Aussagen über die resultierende Energieverteilung gemacht. Zusammenhänge mit der Zustandsdichte wurden gesucht, blieben jedoch umstritten (K66). Die Gründe dafür liegen wohl in der Konkurrenz zweier Prozesse:

- A) In Bereichen hoher Zustandsdichte werden Elektronen wegen ihrer geringen Gruppengeschwindigkeit häufiger gestreut und verlieren solange Energie, bis sie in Bereichen niedriger Zustandsdichte mit größerer Streuweglänge angekommen sind.<sup>+)</sup>
- B) Bei der optischen Anregung werden bevorzugt Endniveaus mit hoher Zustandsdichte bevölkert.

Am besten sind diese Thesen wohl durch Experimente an CsJ (DS73) gestützt: Regt man Elektronen aus dem Valenzband an, so bevorzugen sie nach Elektron-Phonon-Streuung gewisse Energiebereiche. Injiziert man dagegen Elektronen von der Probenunterlage, so treten sie bei denselben Energien geschwächt durch die CsJ-Schicht. Aussagen über die Winkelverteilung lassen sich höchstens auf der Basis des in (EMS67, JM69) gegebenen Modells machen: Elektronen sammeln sich in der Nähe lokaler Minima der Bandstruktur<sup>++)</sup>. Streuung aus diesen Zonen heraus ist wahrscheinlich deshalb selten, da Kleinwinkelstreuung dominiert. Nach Überlegungen von (LG69) auf Grund des Fröhlich'schen Polaronenmodells liegt das Maximum des

<sup>+) In der Beziehung  $\lambda_{ep} = v_g t$  ( $\lambda_{ep}$  = Streuweglänge,  $t$  = Streuzeit,  $v_g$  = Gruppengeschwindigkeit) ist  $t$  umgekehrt proportional zur Streurate, welche wiederum proportional zur Zahl möglicher Endzustände ist. Auch  $v_g$  hängt im Mittel invers von der Zustandsdichte ab:</sup>

$$N(E) \propto \int v_g^{-1}(\mathbf{k}) \delta(E-E(\mathbf{k})) d^3k$$

<sup>++) Am Minimum selbst tritt allerdings Fall A) ein, so daß die Stellen höchster Elektronenkonzentration energetisch um einige Phononenenergien über dem Minimum liegen werden.</sup>

differentiellen Streuquerschnitts  $dc/d\theta$  bei  $\theta$ -Werten von wenigen Grad. Dafür ist im wesentlichen der Faktor  $1/q$  ( $q$  = Phononenimpuls) im Elektron-Phonon-Wechselwirkungsoperator verantwortlich, so daß die in (LG69) angenommene quadratische  $E(K)$ -Beziehung wohl nicht kritisch in die Überlegung eingeht.

An KJ wurde ein Energieverlust von wenigen eV beobachtet (BL73), der sich weder durch eine Folge von Phononenerzeugungsprozessen noch als Anregung eines Sekundärelektrons verstehen ließ. Ein weiteres Beispiel ist die Schulter bei 15 eV in den NaCl-EDC's von Abb. 18, welche bis zu Photonenenergien bleibt, bei denen kaum Phononen erzeugt werden können, bevor Elektron-Elektron-Streuung eintritt. Aus der Schichtdickenabhängigkeit der Intensität dieser sog. hochenergetischen Sekundärelektronen schlossen (BL73), daß es sich um einen Volumeneffekt (wahrscheinlich Farbzentren-Streuung) handelt.

Alle charakteristischen Längen sind in Abb. 8b eingetragen. Bis zum Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung ist die Eindringtiefe des Lichts ( $1/\alpha$ ) groß gegen die Elektron-Phonon-Streuweglänge ( $\lambda_{ep}$ ), d.h. bis die Photoelektronen zur Oberfläche laufen, tritt eine große Anzahl von Phonon-Wechselwirkungen ein. Bei  $\langle E_f \rangle = 17,5$  eV, ca. 1 eV oberhalb der Elektron-Elektron-Streuschwelle kreuzen sich  $\lambda_{ep}$  und  $\lambda_{ee}$  bei einem Wert nahe 50 Å. Wie sich in Kap. 4.5 zeigen wird, setzt gerade bei dieser Endenergie die Anfangsenergieabhängigkeit der Photoemissions-Winkelverteilung ein, welche die Abwesenheit von Elektron-Phonon-Wechselwirkung signalisiert. Das Fröhlichsche Polaronenmodell scheint also auch für kinetische Energien von mehreren eV anwendbar zu sein.

#### 4. Richtungsaufgelöste Experimente mit Deutung

Die Austrittsrichtung eines Photoelektrons ist korreliert mit dem  $\vec{K}$ -Vektor des Blochzustands, in dem es sich im Kristall befand. Im allgemeinen ist jedoch keine umkehrbar eindeutige Zuordnung mehr möglich, da ein Blochzustand von sich aus bereits Partialwellen in verschiedenen Richtungen enthält, und sich das Wellenfeld beim Durchtreten durch die Oberfläche noch verändert. Dies wird in Kap.5 näher erläutert werden. Wählt man die Austrittsrichtung der Elektronen in Richtung der Oberflächennormalen, so vereinfacht sich der Zusammenhang. Dann tragen nur Blochzustände mit reduzierten  $\vec{K}$ -Vektoren bei, die auf einer Linie durch den Mittelpunkt der Brillouinzone in Richtung der Oberflächennormalen liegen.\* Auf diese Weise läßt sich an einer (100)-Fläche im NaCl-Kristallgitter (kubisch flächenzentriertes Gitter mit Basis  $a/2$  (111)) die Achse  $\Gamma\Delta X$  vermessen. Auch vom Experiment her hat diese Geometrie Vorzüge, da Restfelder (z.B. von der Halterung des Kristalls) symmetrisch um die Austrittsrichtung verteilt sind und so zu keiner Ablenkung führen können, wie bei streifendem Austritt.

Gewisse Blochfunktionen auf der  $\Gamma\Delta X$ -Achse enthalten aus Symmetriegründen keine Partialwellen mit  $\vec{K}$ -Vektoren senkrecht zur Oberfläche. Dies ist aus Tabelle 1 ersichtlich. Dort sind die niedrigsten Partialwellen aufgeführt, die eine spezielle Symmetriedarstellung enthalten kann. Für  $\Delta$  sind die Vektoren an den Enden der Linie  $\Gamma-X$  angegeben, zwischen denen man linear interpolieren kann.  $\vec{K}$ -Vektoren senkrecht zur Oberfläche vom Typ (00K) sind nur dann möglich, wenn auch der niedrigste  $\vec{K}$ -Vektor in z-Richtung erlaubt ist ((002) and  $\bar{2}$ , (001) an X, (000)-(001) auf  $\Delta$ ). Dies tritt nur bei Darstellungen ein, welche mit  $A_1$  kompatibel sind, da dies eine Symmetriequantenzahl der gesamten Wellenfunktion (auch außerhalb des Kristalls) ist. Hat man in einem Energiebereich keine solchen Blochfunktionen, so kann es Emission in Richtung der Oberflächennormalen (001) nur über Gitterstörungen oder über gedämpfte  $A_1$ -Zustände im Kristall geben. Letztere können direkt oder über Elektron-Phonon-Streuung bevölkert werden.

\* Dies setzt allerdings voraus, daß man keine Überstruktur an der Oberfläche hat.

Tabelle 1: Mögliche Partialwellen für Darstellungen  $\Gamma, \Delta, X$

	<000>	<111>	<002>...	<001>	<101>	<102>	<112> ...
$\Gamma_1'$	*	*	*	$X_1$	*	*	*
$\Gamma_3'$				$X_2$		*	
$\Gamma_{12}'$			*	$X_3$	*		*
$\Gamma_{15}'$				$X_4$			
$\Gamma_{25}'$		*		$X_5$		*	*
$\Gamma_1'$				$X_1'$			
$\Gamma_2'$		*		$X_2'$			
$\Gamma_{12}'$				$X_3'$		*	
$\Gamma_{15}'$		*	*	$X_4'$	*	*	*
$\Gamma_{25}'$				$X_5'$	*	*	*

	<000>-<001>	<111>-<101>	<111>-<112>	<002>-<001>	<002>-<102> ...
$\Delta_1$	*	*	*	*	*
$\Delta_2$					*
$\Delta_2'$		*	*		
$\Delta_1'$					
$\Delta_5$		*	*		*

#### 4.1 Elektronenaustritt senkrecht zur Oberfläche an LiF

Von der elektronischen Struktur her ist LiF die einfachste Substanz unter den Alkalihalogeniden, was ihr für Bandstrukturrechnungen den Charakter einer Modellsubstanz verliehen hat. Rechnungen neueren Datums sind: PH70, P71, CLL71, DF72, P72, LS73, MLFLC73, KMC73, MK73, MKC74, EWSN74, B75.

Bemerkenswert ist auch der Wert für die Elektronenaffinität  $E_a$  (Vakuumniveau - Leitungsbandunterkante), der sich aus vorhandenen Messungen abschätzen läßt: Angaben für die Bandlücke  $E_g$  aus Anpassung einer Exzitonenserie an optische Daten liegen zwischen 13,6 und 14,6 eV (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: LiF-Bandlücke

	aus Extrapolation optischer Daten				dieses Experiment	
	MG2	MG62	RW67	P75		PLO76
$E_g$ (eV)	14,6	<14	13,60±0,06	14,5	14,21±0,2	14,1-0,1

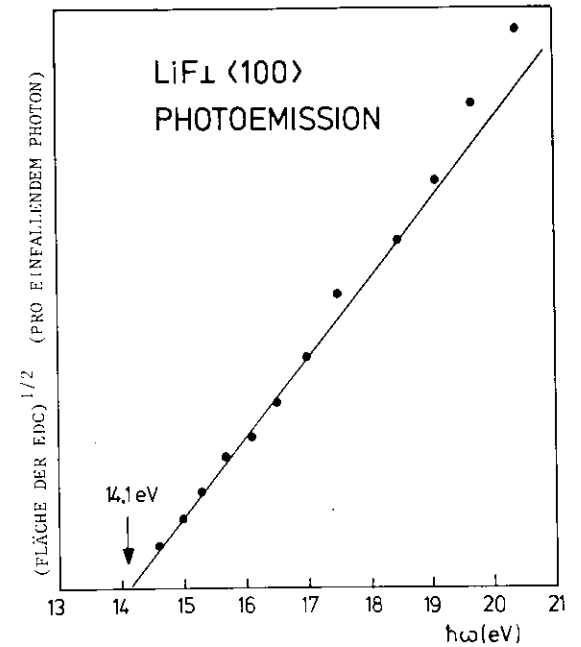
Kennt man auch den Abstand zwischen Valenzbandoberkante und Vakuumniveau  $E_t$  so erhält man für die Affinität  $E_a = E_t - E_g$ . Für  $E_t$  gibt es bei positiver Affinität zwei Meßmethoden: A) Bestimmen der Schwelle  $\hbar\omega_0$  der Photoemission:  $E_t = \hbar\omega_0$ . B) Messen der Breite  $\Delta E$  einer Photoelektronen-Energieverteilungskurve bei beliebiger Photonenenergie  $\hbar\omega$ :  $E_t = \hbar\omega - \Delta E$ . Bei negativer Affinität ergibt sich für eine massive Probe ohne Störstellen (und ohne Oberflächenzustände) in beiden Fällen statt  $E_t$  die Bandlücke  $E_g$ ; denn Elektronen mit der geringsten kinetischen Energie befinden sich bei positiver Affinität am Vakuumniveau, bei negativer dagegen auf der Leitungsbandunterkante. Eventuell vorhandene exzitonische Zustände unterhalb des Leitungsbandbodens sind gebunden. Nur, wenn man bei sehr dünnen Schichten noch Elektronen unterhalb des Leitungsbandbodens aus Oberflächenzuständen oder Störstellenbändern bekommt, läßt sich  $E_t$  wie bei posi-



tiver Affinität feststellen. Bei Ausbeutemessungen können an solchen Schichten jedoch bereits unterhalb  $\hbar\omega = E_c$  Photoelektronen austreten, die durch Exzitonzersetzung an der Probenrückseite (KRSSSS74) oder an Verunreinigungen bzw. Störstellen entstehen oder direkt von der Probenunterlage kommen. Aus Messungen von Typ A (M65, ISS71, KLG75) ergibt sich ein Einsatz der Photoemission bei  $\hbar\omega \approx 12,5$  eV nahe des ersten Exzitons. Experimente vom Typ B ergeben für  $\hbar\omega - \Delta E$  Werte von 12,5 eV (Gu74) und 9,8 eV (PJLL75), wobei der letztere Wert weniger zuverlässig erscheint (verbreiterte EDC). Durch Kombination der optischen Messungen mit den Photoemissionsdaten an dünnen Schichten folgert man für die Elektronenaffinität einen Wert unterhalb  $12,5 - 13,6 = -1,1$  (eV). So hohe negative Werte lassen sich nur mit der für das zum  $F^-$ -Ion isoelektronische feste Neon beobachteten Elektronenaffinität von -1,4 eV (SHSSSK75) vergleichen.

In unserem Einkristallexperiment konnten bei LiF die rückgestreuten Kompensationselektronen völlig von den Photoelektronen abgetrennt werden, da letztere eine Mindestenergie von ca. 4,5 eV hatten. Dies ist kompatibel mit der Annahme einer stark negativen Affinität, deutet aber auf ein zusätzliches Kontaktpotential hin, das beim thermischen Ausgleich mit der Umgebung durch die Raumladungswolke der Aufladungskompensation entsteht. Alle aus dieser Messung gemachten Angaben über  $E_g$  sind jedoch unter der Voraussetzung negativer Elektronenaffinität zu verstehen.

Die Ausbeute an Elektronen, welche senkrecht zur Probenoberfläche austreten, wurde durch Integration über die Energieverteilungsmessungen ermittelt. Die Wurzel des so erhaltenen Werts ist in Abb. 9 gegen die Photonenenergie aufgetragen. Man stellt einen nahezu quadratischen Anstieg der richtungsaufgelösten Ausbeute mit einer Schwelle von 14,1-0,1 eV fest. In den Fehler geht nur die Monochromatorauflösung und die Extrapolationsunsicherheit ein, nicht die Energieauflösung



DES Y

.25116

Abb. 9: Einsatz der Photoemission senkrecht zur LiF <100>-Spaltfläche

des Analysators, da ja über die Energie integriert wurde. Nach dem oben Gesagten ist dieser Wert mit der Bandlücke zu identifizieren. Bisherige Bestimmungen der Bandlücke aus optischen Daten (Tabelle 2) enthalten eine größere Unsicherheit, die daher kommt, daß von der zu extrapolierenden Exzitonenserie nur das erste Mitglied als separates Maximum in  $\epsilon_2$  zu sehen ist. Dies zeigt sich daran, daß aus denselben Daten zum Teil unterschiedliche Werte für  $E_g$  extrapoliert wurden. - Mit ab initio - Hartree Fock - Rechnungen stimmt der hier angegebene Wert innerhalb der Zuverlässigkeit der Rechnungen - gemessen durch die Streuung der Resultate verschiedener Autoren - überein. Wesentlich ist dabei, daß alle Korrelationseffekte (z.B. Polarisierung des umgebenden Dielektrikums, Relaxation innerhalb des Lochs) berücksichtigt werden. Eine Zusammenstellung der Resultate neuerer Rechnungen mit unseren Meßergebnissen findet man in Tabelle 3.

Der langsame Anstieg der Ausbeute ist auf den ersten Blick verwunderlich; denn bei negativer Affinität erwartet man einen sprungartigen Anstieg der Ausbeute. Ein Elektron kann ja nicht in Zustände unterhalb des Vakuumniveaus gestreut werden. Totalreflexion an der Oberfläche tritt am Leitungsbandboden ebenfalls nicht ein (vgl. 5.1). Es muß also Zustände geben, in denen Elektronen gebunden werden, so daß sie für den Photoemissionsprozeß verloren sind. Dafür kommen zwei Prozesse in Betracht:

A) Bei der optischen Anregung wird nahe der Schwelle ein Großteil der Lichtquanten von Phononen-verbreiterten höheren Exzitonenzuständen absorbiert. Dies folgt aus der Höhe und Konstanz von  $\epsilon_2$  in diesem Bereich (RMRD75). Man hat eine Eindringtiefe des Lichts von ca. 60 Å. Wenn die Exziton relaxieren, bevor sie ins Leitungsband autoionisieren, gehen sie der Photoemission verloren. Die Zahl der angeregten Interbandübergänge ist dann proportional zur kombinierten Zustandsdichte von Valenz- und Leitungsband, welche bei parabolischen Bändern unter Vernachlässigung von Matrixelementeffekten proportional zur Energie über der Schwelle ist.

Tabelle 3: LiF-Bandstrukturdaten

Zitat	PH70	DF72	P72	LS73	MLFLC73	MKC74	EWSW74	B75	dieses Experiment
Methode	APW	LCAO	HF	APW	LCAO	HF	HF	HF	
$E_g = \Gamma_1 - \Gamma_{15}$	(13,6)*	(13,7)*	14,5	11,3	10,6	14,1	(23,0)**	13,3	14,1 ± 0,1
Valenzbänder:									
$X_5' - \Gamma_{15}$	-0,4	-0,5	-0,7	-0,7	-0,8	-0,4	-1,2	-1,3	-1,2 ± 0,2 -0,5
$X_4' - \Gamma_{15}$	-1,2	-1,1	-2,0	-2,2	-2,5	-3,2	-3,3	-3,3	-4,2 ± 0,7 -0,5
Leitungsbänder:									
$(X_n' - \Gamma_1)$									
1. Band	5,1X <sub>4</sub> '	2,8X <sub>4</sub> '	5,5X <sub>4</sub> '	5,1X <sub>4</sub> '	5,4X <sub>4</sub> '	11,7X <sub>1</sub>	9,1X <sub>1</sub>	7,1X <sub>4</sub> '	6,5 ± 0,5
weitere Bänder	9,1X <sub>3</sub>		7,9X <sub>3</sub>	8,1X <sub>3</sub>		11,1X <sub>3</sub>	7,2X <sub>3</sub>	9,0X <sub>4</sub> '	
	9,5X <sub>1</sub>	8,1X <sub>1</sub>	9,4X <sub>1</sub>	8,8X <sub>1</sub>	8,5X <sub>1</sub>				
	12,1X <sub>5</sub> '		13,0X <sub>5</sub> '		12,1X <sub>5</sub> '		12,6X <sub>5</sub> '	12,3X <sub>5</sub> '	
Alle Energien in eV * angepaßte Werte ** ohne Korrelation									

Tabelle 4: LiF-Übergänge

Zuordnung:	$X_5'X_1$	$X_4'X_1$				
dieses Experiment:	21,8	24,8				
$\Delta\epsilon_2/\Delta T$ (PLO76):	(19,9)	(20,5)	22,2	(24,6)	(26,1)	
$\epsilon_2$ (RMRD75):		(20,2)	22,4	(24,8)	(26,2)	(28,9)
(T=300 K)						

Alle Energien in eV

Geklammerte Strukturen sind schwach

Ältere optische Messungen: K61, MG62, LSR65, RW67, SSO70, WME74.

B) Elektronen werden von Störstellen eingefangen. Bei konstanter Einfangwahrscheinlichkeit nimmt die Austrittstiefe der Elektronen mit zunehmender Gruppengeschwindigkeit zu. Zusätzlich verlieren Elektronen durch Phononenerzeugung Energie, wobei wie bei Störstellen die Streuweglänge mit der Gruppengeschwindigkeit zunimmt. In beiden Fällen spielt die teilweise Reflexion des austretenden Wellenfeldes an der Oberflächen-Potentialstufe eine Rolle.

Leichte Modulationen des linearen Anstiegs in Abb. 9 bei 1,5 eV und 3,5 eV Überschußenergie können durch indirekte Übergänge aus den Randzonen des Valenzbands (z.B.  $X_3^1$  und  $X_4^1$ ) zum Leitungsbandboden verursacht sein.

EDCs bei höheren Photonenenergien sind in Abb. 10 dargestellt. Unabhängig von der eben diskutierten Intensitätsmessung kann man aus der Differenz zwischen Photonenenergie und Breite der EDC wieder die Bandlücke entnehmen (negative Affinität vorausgesetzt). Innerhalb der obersten 5 eV jeder EDC (Fortsetzung der diagonalen Schraffur) sind Elektronen anzutreffen, welche keinen Energieverlust nach der Anregung aus dem Valenzband erlitten haben. (Zur Breite des Valenzbands gibt es Messungen von BS40, AET73, Gu74, KLG75.) Offenbar hat ein Großteil der Elektronen jedoch mehrere eV an Energie verloren. Dies liegt an der großen Austrittstiefe im Kristall, kombiniert mit einer relativ kurzen Elektron-Phonon-Streuweglänge (LG69, M73) und großer Phononenenergie (K69). Bei einer Phononenenergie von 0,08 eV, Elektron-Phonon-Streuweglänge von  $20 \text{ \AA}$  und einem Energieverlust von 3 eV sind die Elektronen  $750 \text{ \AA}$  bis zum Austritt aus dem Kristall gelaufen, wenn wir Energieverluste an Störstellen vernachlässigen. Unterhalb einer Energie von etwa 3 eV oberhalb des Leitungsbandbodens nimmt die Intensität der austretenden Elektronen stetig ab. Diese Abnahme ist wahrscheinlich korreliert mit dem langsamen Anstieg der Photoausbeute und zeigt sich auch beim Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung: Oberhalb der Elektron-Elektron-Streugrenze bei  $E_f = E_g + E_{ex} = 14,1 + 12,6 = 26,7 \text{ (eV)}$  ( $E_{ex}$  ist das Maximum in  $I_{ex}$  für das  $n=1$  Exziton nach RW67 und RMRD75) reduziert sich die Intensität und es treten gestreute

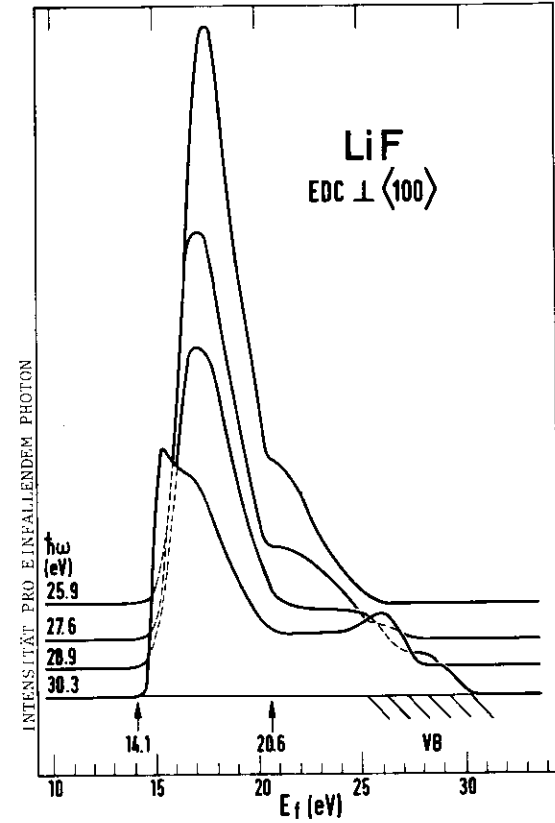


Abb. 10: EDC's von senkrecht aus einer LiF  $\langle 100 \rangle$ -Spaltfläche austretenden Photoelektronen. Die Nulllinie ist proportional zur Photonenenergie  $h\nu$  verschoben.  $E_f$  ist die Energie über der Valenzbandoberkante.

Elektronen unterhalb  $E_f = \hbar\omega - E_{ex} = 17,7$  eV und verstärkt unterhalb  $E_f = \hbar\omega - E_g$  auf. Diese sind in der EDC bei  $\hbar\omega = 30,3$  eV als extra Maximum auf dem Untergrund der phonongestreuten Elektronen zu sehen. Von den Elektron-Elektron-Gestreuten tritt am Boden des Leitungsbands ebenfalls nur ein Bruchteil aus; denn sonst müßte sich die Fläche der EDC oberhalb der Streugrenze wegen Verdopplung der Elektronenzahl durch Streuung vergrößern. Sie verringert sich jedoch, in Übereinstimmung mit Messungen der Sättigungsausbeute von Aufdampfschichten (ISS71, Gu74).

Etwa ab  $E_f = E_g + E_{ex} + 1$  eV kann man nach den an NaCl erhaltenen Daten über die Streuweglängen mit ungestreuten, direkt angeregten Elektronen rechnen. Die dort auftretenden Strukturen zeigen auch die für Anfangszustandseffekte charakteristische Verschiebung mit der Photonenenergie. Eine Schulter etwa 1,2 eV unter der Kante kann mit dem Zustandsdichtemaximum bei  $X'_5$  im Valenzband identifiziert werden (vgl. Abb. 11). Das Maximum bei 4,2 eV Bindungsenergie stammt vom unteren Zweig des Valenzbands, welcher ein Zustandsdichtemaximum nahe  $X'_4$  aufweist. Die Endenergie liegt noch etwas unterhalb der Elektron-Elektron-Streugrenze, deshalb können die Elektronen durch Phononenprozesse ihre Energie und Richtung geändert haben. Dem tragen die größeren Fehlergrenzen für den in Tabelle 3 für  $X'_4$  gegebenen Energiewert Rechnung.

Im Bereich der Elektronen, welche an Phononen Energie verloren haben, gibt es eine photonenenergieunabhängige Kante der Energieverteilung bei  $E_f = 20,6$  eV (oberhalb der Valenzbandoberkante). Aus der relativ geringen Intensität oberhalb dieser Energie schließen wir, daß es dort Zustände gibt, die wenig zur Photoemission in Richtung der Oberflächennormalen beitragen. Bandsstrukturrechnungen jüngerer Datums lassen sich in zwei Klassen einteilen, was die Reihenfolge und Symmetrie der Bänder auf  $\Gamma$ X betrifft. Die beiden Möglichkeiten sind in Abb. 12 qualitativ dargestellt:

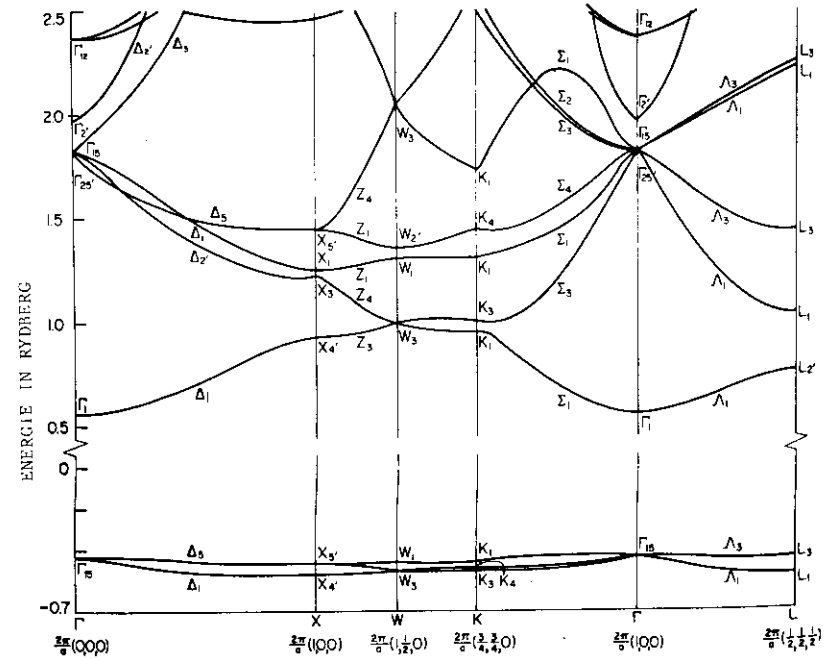


Abb. 11: Bandstruktur von LiF nach Page, Hygh (PH70)

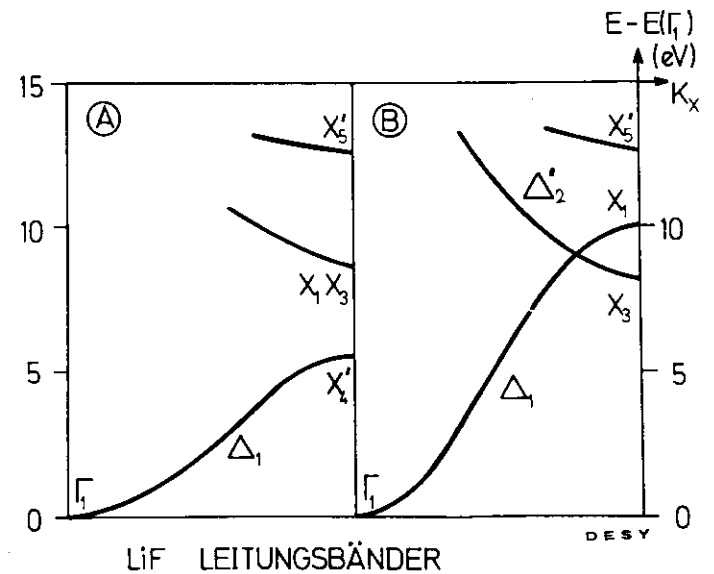


Abb. 12: Mögliche Struktur der LiF-Leitungsbander nach Bandstrukturrechnungen (vgl. Tabelle 3). Der Energiemaßstab entspricht Mittelwerten aus verschiedenen Rechnungen

A) Das Maximum des ersten Leitungsbands ist  $X_4^1$  ; darüber beginnt eine Lücke von einigen eV Breite.

B) Das erste Leitungsband endet bei  $X_1$  und kreuzt sich mit dem zweiten nahe der Zonengrenze. Letzteres hat die Symmetrie  $A_2^1$  und das Minimum  $X_3$ . Die zugehörige Blochfunktion kann damit keine Partialwellen vom Typ (00K) enthalten (Tab.1).

In beiden Fällen korrelieren wir die Kante der EDC bei 20,6 eV mit der Oberkante des ersten Leitungsbandes, welches Partialwellen in Richtung der Oberflächennormalen liefert. Die Entscheidung zwischen Fall A und B kann durch Kombinieren unserer Ergebnisse mit optischen Messungen getroffen werden: im Fall A sind Übergänge vom Valenzband ( $X_4^1, X_5^1$ ) in das Leitungsband ( $X_4^1$ ) paritätsverboten, im Fall B hat man erlaubte Übergänge  $X_5^1-X_1, X_4^1-X_1$  und  $X_5^1-X_3$ .

Für deren Anregungsenergie erhält man aus den in Tabelle 3 gesammelten Meßwerten 21,8 eV ( $X_5^1-X_1$ ) bzw. 24,8 eV ( $X_4^1-X_1$ ). Der dritte Übergang muß bei tieferer Energie liegen als diese beiden. In Tabelle 4 sind Strukturen im  $\epsilon_2$ -Spektrum, das aus optischen Messungen entstand, mit der Prognose von Fall B verglichen. Das stärkste Maximum von  $\epsilon_2$  im Interband-Absorptionsbereich liegt bei 22,4 eV, paßt also zum vorhergesagten  $X_5^1-X_1$  Übergang, welcher wegen der zweifachen Entartung von  $X_5^1$  auch stärker als  $X_4^1-X_1$  sein sollte. Für letzteren findet man ebenfalls eine Struktur im  $\epsilon_2$ -Spektrum. Dieser Vergleich schließt also Fall A mit ziemlicher Sicherheit aus. - In (PLO76) werden den beiden  $\epsilon_2$ -Strukturen Übergänge von  $X_5^1$  bzw.  $X_4^1$  in einen exzitonen Zustand unterhalb des  $X_3$ -Leitungsbandminimums zugeordnet. Sie vertauschen dabei gegenüber dem Fall B die Reihenfolge von  $X_1$  und  $X_3$ . In unserer Deutung ist es nicht nötig, exzitonen Zustände 8 - 10 eV oberhalb des Leitungsbandbodens anzunehmen und die Reihenfolge der Bänder gegenüber Bandstrukturrechnungen zu vertauschen.

#### 4.2 Elektronenaustritt senkrecht zur (100)-Fläche an NaCl

Die Energieverteilungskurven der senkrecht aus einer NaCl-(100)-Fläche austretenden Photoelektronen sind in Abb. 13a dargestellt. Dabei sind alle EDC auf die gleiche Fläche normiert, ausgenommen die beiden untersten, welche die Intensität pro einfallendem Photon zeigen. Die mit wachsender Photonenenergie rasch abfallende Fläche der EDC kann aus Abb. 8a entnommen werden (UHV-Spaltfläche). Es gibt gewisse Ähnlichkeiten mit den EDCs aus der LiF-(100)-Fläche in Abb. 10, z.B. das Doppelmaximum der direkt angeregten Valenzbandelektronen bei höheren Photonenenergien (21 eV) und ein Maximum nahe am Leitungsbandboden (vgl. winkelintegrierte Messungen von (PS74) an Aufdampfschichten), welches jedoch bei den Einkristallmessungen nur im Ansatz zu sehen ist, da am Leitungsbandboden ( $E_f = 9$  eV (PJLL75)) die rückgestreuten Kompensationselektronen überlagert sind. Im Gegensatz zu LiF fällt eine Kompression des Energiemaßstabs auf, welche der geringeren Ausdehnung der Brillouinzone (größere Gitterkonstante a) entspricht. Es gibt noch Strukturen bei  $E_f = 15$  eV, 17,2 eV und möglicherweise bei 18,7 eV. Dies deutet auf eine komplexere Bandstruktur hin, welche durch den Einfluß der unbesetzten Na3d-Niveaus bedingt sein kann.

Bei niedrigen Energien wird die Form der EDC durch Elektron-Phonon-Streuung geprägt. Die Stufe bei  $E_f = 11,4$  eV entspricht wie bei LiF dem Endpunkt  $X_1$  des ersten Leitungsbandes auf der  $\Delta$ -Achse. Das zweite Leitungsband hat Bandstrukturrechnungen zufolge die gleiche Symmetrie ( $A_2^1$ ) wie bei LiF, trägt also, wie dort diskutiert, aus Symmetriegründen wenig zur Photoemission in (001)-Austrittsrichtung bei. Das dritte Leitungsband hat den Rechnungen nach  $A_1$ -Charakter, trägt also wie das erste zur Photoemission in (001)-Richtung bei. Die Stufe bei  $E_f = 13,7$  eV markiert das Minimum dieses Bandes. Die maximale Intensität liefert dieses Band bei etwa 15 eV Endenergie, d.h. die Elektronen sammeln sich etwa 1 eV oberhalb des Bandminimums<sup>+) durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Diese Strukturen treten bei</sup>

+) Ob diese Stelle auch bezüglich der beiden zu  $\Delta$  senkrecht stehenden Raumrichtungen ein Minimum ist, geht aus den veröffentlichten Bandstrukturen nicht mit Sicherheit hervor.

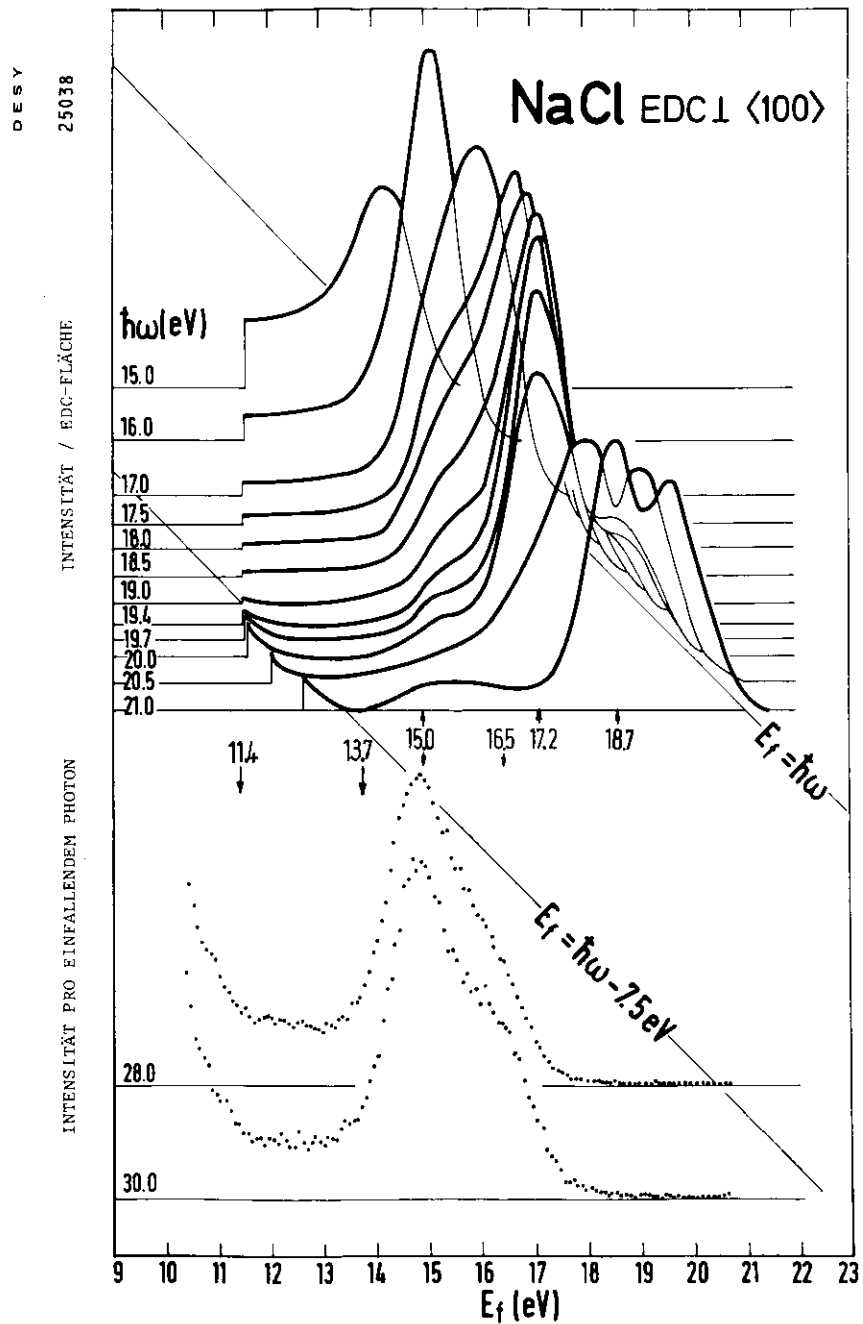


Abb. 13 a: EDC's von senkrecht aus einer NaCl <100>-Spaltfläche austretenden Photoelektronen. Die Nulllinie ist proportional zur Photonenergie  $\hbar\omega$  verschoben.  $E_f$  ist die Energie über der Valenzbandoberkante.

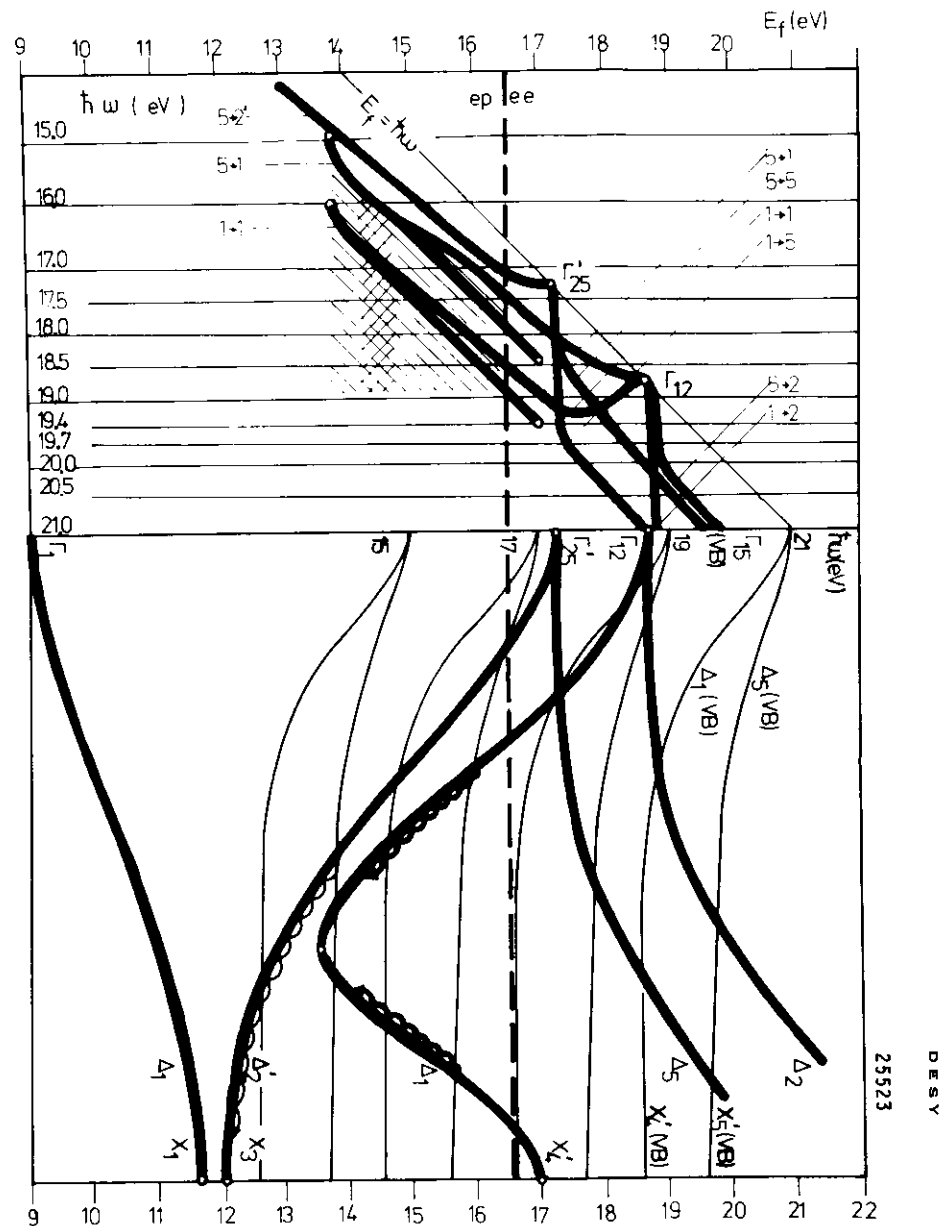


Abb. 13b: Deutung der EDC von Abb. 13a auf Grund der empirischen Bandstruktur von Abb. 14. Im unteren Teil der Abbildung sind die Leitungsbänder von NaCl (fett) und die um die Photonenergie  $\hbar\omega = 15, 17, 19, 21$  eV verschobenen Valenzbänder (VB, dünn) aufgetragen. Im oberen Teil sind die erlaubten Übergänge in der  $(E_f, \hbar\omega)$ -Ebene herausgehoben. Bereiche mit Phonon-gestreuerten Elektronen sind schraffiert.

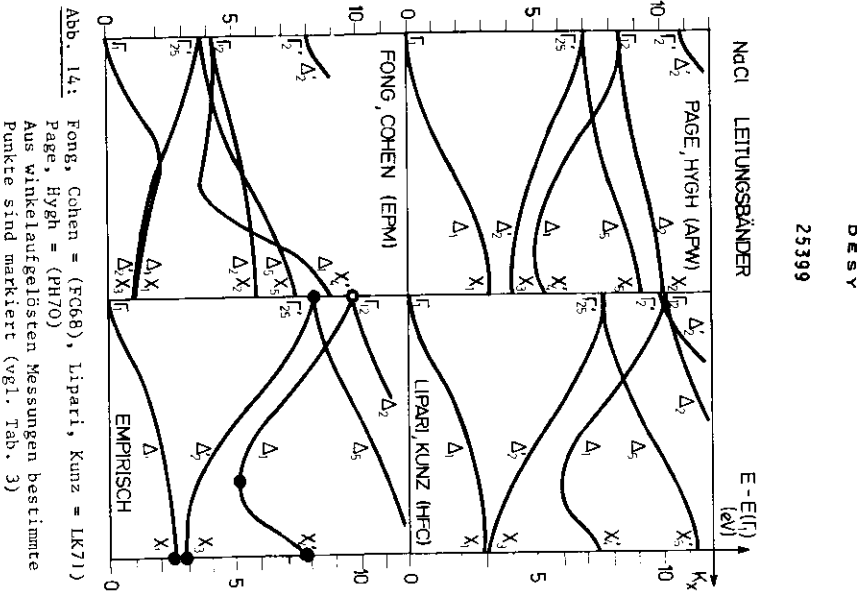


Abb. 14: Fong, Cohen = (FC68), Lipari, Kunz = (LK71)  
Page, Hygh = (PH70)  
Aus winkelauflösenden Messungen bestimmte Punkte sind markiert (vgl. Tab. 3)

Tabelle 5: NaCl-Bandstrukturdaten

Zitat	Neuere Rechnungen					Experiment	
	FC68	PH70	LK71	P72	MS72		
Methode	EPM	APW	HF	HF	APW		
$E_g = \Gamma_i - \Gamma_{15}$	(9,0)*	(8,8)*	10,0	8,4	5,0	9,0 (RW68)	
Valenzbänder						diese Arbeit**	
						Kap. 4	
						Abschnitt: 2	
$X_5' - \Gamma_{15}$	-0,2	-0,2	-1,3	-0,6	-0,5	-1,4 ± 0,2	13
$X_4' - \Gamma_{15}$	-1,0	-0,6	-3,8	-1,5	-1,7	-2,4 ± 0,2	13
Leitungsbänder							
$\Gamma_n, X_n - \Gamma_1$							
$X_1$	1,0	3,1	2,9	3,4	3,4	2,4 ± 0,5	13
$X_3$	1,0	4,0	3,0	2,0	2,6	3 ± 0,5	17
Minimum $\Delta_1$	3,6	5,0	6,0		5,2	4,7 ± 0,5	13
$X_4'$	8,8	5,2	7,4	5,2	5,7	8 ± 0,5 1,0	18 21 22
$\Gamma_{25}'$	3,7	6,9	7,6	5,6	6,0	8,2 ± 0,2	13 21 22
$\Gamma_{12}$	4,2	8,4	10,0	8,1		9,7 ?	2 13

Alle Energien in eV

\* angepaßte Werte

\*\* Die Werte sind relativ zur Valenzbandoberkante gemessen.  $E_g$  wurde zu 9,0 eV angenommen.

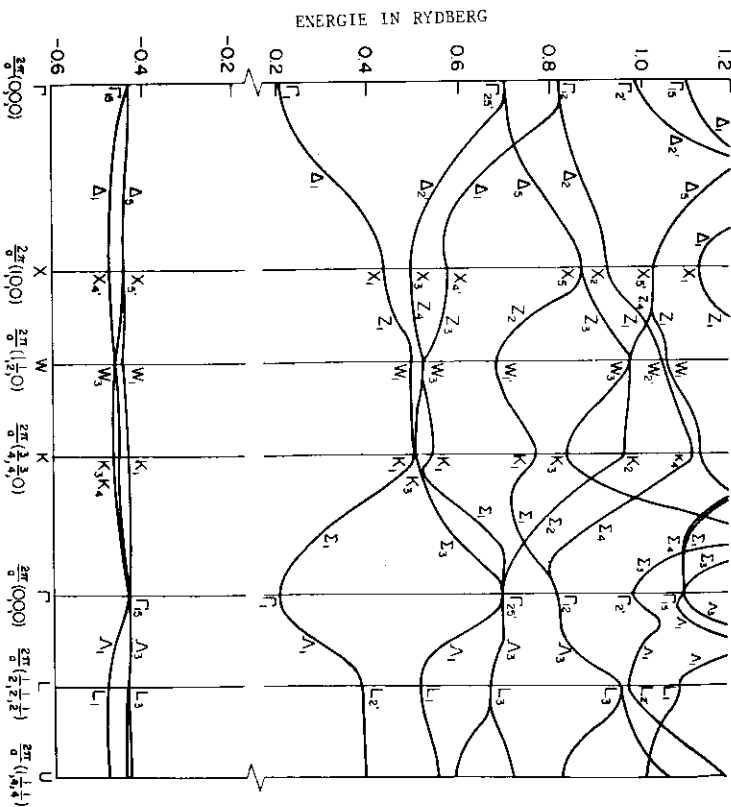


Abb. 15: NaCl-Bandstruktur nach Page, Hygh (PH70)

grundverschiedenen Anregungsprozessen auf, wie der untere Teil von Abb. 13a zeigt. Dort sind Spektren der Sekundärelektronen dargestellt, die von optisch hoch angeregten Primärelektronen stammen. Die Verteilung der Elektronen auf verschiedene Energieniveaus bei Elektron-Elektron-Streuung ist recht homogen, da sie durch mehrfache Faltung von Zustandsdichten (BS64) bestimmt wird. Die beobachtete Struktur kann dadurch nicht bedingt sein; sonst würde sie von der Photonenenergie abhängen. Um zu sehen, ob die gleiche Information auch mit Sekundärelektronenspektroskopie zu erhalten ist, welche einfacher als Photoelektronenspektroskopie ist, wurde die Probe mit Elektronen von 1 - 2 keV Primärenergie bestrahlt. In der Tat findet man die gleichen Strukturen wie im optisch angeregten Spektrum, jedoch mit vermindertem Kontrast. Dies ist auf die geringere Eintrittstiefe der Elektronen (ca. 50 Å nach (BLLJ76)) gegenüber Photonen (200 Å nach (RW68)) zurückzuführen, welche nur wenige Phononenprozesse auf dem Weg zur Oberfläche zulässt. Dabei bestätigt sich, daß der für die Ausprägung der Strukturen verantwortliche Mechanismus Volumencharakter hat.

Der Beginn der Elektron-Elektron-Streuung macht sich durch einen Intensitätsabfall bei  $E_f = 16,5$  eV bemerkbar, welcher in der EDC bei 30 eV Photonenenergie direkt als Knick zu sehen ist und auch aus dem Verlauf der EDC-Flächen in Abb. 8a erkennbar ist. Gestreute Elektronen findet man unterhalb  $E_f = h\nu - 7,5$  eV. Von Elektronen oberhalb der Elektron-Elektron-Streugrenze können wir erwarten, daß sie ohne Wechselwirkung mit Phononen oder Elektronen ausgetreten sind. Die in diesem Energiebereich auftretenden Strukturen haben wir damit als direkte Übergänge vom Valenzband ins Leitungsband auf der  $\Gamma\Delta X$ -Achse zu erklären. Das Maximum in den EDCs bei  $E_f = 17,2$  eV (alle Energien sind auf die Valenzbandoberkante bezogen) verändert seine Lage kaum für Photonenenergien zwischen 18,5 und 20,0 eV. Deshalb muß es von Übergängen aus einem Valenzband mit starker Dispersion (mindestens 1,5 eV) in ein flaches Leitungsband herrühren. Das untere Valenzband  $\Delta_1$  hat die nötige Dispersion, wie man der Gesamtbreite der EDC bei

$h\nu = 21$  eV entnimmt. Von den Leitungsbändern kommen  $\Delta_5$  und  $\Delta_2$  in Frage. Wir wählen dafür  $\Delta_5$ . Dann können wir ein ähnliches, aber schwächer ausgeprägtes Maximum bei 18,7 eV Endenergie Übergängen von  $\Delta_1$  nach  $\Delta_2$  zuordnen. Die zu erwartenden Übergänge sind in Abb. 13b anhand der Modell-Bandstruktur demonstriert, welche sich aus der Kombination aller an NaCl erhaltenen Daten aufstellen läßt. Der obere Teil von Abb. 13b ist direkt mit der Lage der Maxima im oberen Teil von Abb. 13a zu vergleichen. Im unteren Teil kann man sich die Übergänge klarmachen, indem man die Schnittpunkte der Leitungsbänder mit den um die Photonenenergie verschobenen Valenzbändern betrachtet. Dies ist für Photonenenergien von 15,17,19 und 21 eV eingezeichnet. Alle Übergänge bis auf  $\Delta_1-\Delta_2^1, X_4^1-X_3^1, X_4^1-X_4^1, X_5^1-X_4^1$  sind im dargestellten Bereich erlaubt.

Es ist leicht zu sehen, daß die beiden Maxima an 17,2 eV bzw. 18,7 eV Endenergie durch die Punkte  $\Gamma_{25}^1$  bzw.  $\Gamma_{12}$  fixiert werden. Auf diese Weise kommen die in Tabelle 5 angegebenen Werte zustande.

- Die beiden Maxima der EDC bei  $h\nu = 21$  eV werden auch bei höheren Photonenenergien beobachtet und lassen sich anhand der Abb. 13b mit den Zonen hoher Zustandsdichte an den Randpunkten  $X_4^1$  bzw.  $X_5^1$  der Valenzbänder  $\Delta_1$  bzw.  $\Delta_5$  identifizieren.  $X_4^1$  liegt etwa 2,4 eV unter der Valenzbandoberkante ( $\Gamma_{15}^1$ ) und  $X_5^1$  1,4 eV unter  $\Gamma_{15}^1$ . Zwei Fragen stellen sich bei dieser Interpretation: 1) Fast alle in diesem Energiebereich befindlichen Leitungsbänder enthalten aus Symmetriegründen keine Partialwellen in (001)-Richtung. (Vgl. Tabelle 1 und das zu Beginn von Kap. 4 Gesagte). Das heißt, wir müssen für das Austreten der Elektronen in der beobachteten Richtung gedämpfte Wellenfunktionen im Kristall mit  $\Delta_1$ -Symmetrie verantwortlich machen. Damit können wir nur geringe Intensität der Photoemission erwarten.<sup>+) Dies wird auch beobachtet und schlägt sich in den niedrigen Werten nieder, welche wir aus der Intensität der EDC für die Austrittstiefe berechnen (Kap.3.3).</sup>

<sup>+) Daß dieser Prozeß tatsächlich nur eine untergeordnete Rolle spielt, wenn Partialwellen in (001)-Richtung möglich sind, wird sich in Kap. 4.3 zeigen.</sup>



4.3 I(E,0)  $\phi = \text{const.}$

Nachdem man durch Photoelektronenspektroskopie senkrecht zur (100)-Fläche Information über den Verlauf der Bandstruktur entlang der  $\Delta$ -Achse gewonnen hat, liegt es nahe, sich durch Beobachtung aller Austrittsrichtungen Kenntnis von weiteren ausgezeichneten Punkten der Bandstruktur zu verschaffen. Dann sollte es möglich sein, weitere Parameter einer Bandstrukturrechnung durch das Experiment festzulegen.

Bei winkelabhängigen Messungen sind viele Konfigurationen denkbar. Als Variable hat man neben der Photonenenergie  $\hbar\omega$  und der Richtung  $\vec{A}$  des elektrischen Feldvektors die Elektronenenergie  $E_f$  und die Austrittsrichtung  $\vec{K}$ . Bezugssysteme können die Kristallachsen oder die Kristalloberfläche sein. Die Einfallrichtung des Lichts spielt wegen des geringen Impulsübertrags eines UV-Photons an ein Elektron nur eine indirekte Rolle: Sie bestimmt die Veränderung von  $\vec{A}$  innerhalb des Festkörpers durch Brechung und Teilreflexion. - Die hier gewählte Anordnung (Abb. 16) schränkt sich auf einen festen Winkel von  $45^\circ$  zwischen  $\vec{A}$  und  $\vec{K}$  (außerhalb des Kristalls) ein. Dies minimalisiert Polarisierungseffekte; denn  $\vec{A}$  taucht im Übergangsmatrixelement als Operator  $\vec{A}\vec{P}$  auf, der für ein freies Elektron den Wert  $\vec{A}\vec{K}$  annimmt und somit in der beschriebenen Geometrie konstant bleibt. Die Austrittsrichtung wird relativ zu den Kristallachsen durch Drehen der Probe verändert, während Lichtquelle und Detektor räumlich fixiert bleiben. Dies ist nicht äquivalent zu einer Geometrie, in der die Probe fest bleibt und statt dessen der Detektor geschwenkt wird; denn die Polarisationsrichtung liegt dann anders. - Mit  $\phi$  wird der Polwinkel zwischen  $\vec{K}$  und der (001)-Oberflächennormalen bezeichnet,  $\psi$  ist der Azimut, also der Winkel zwischen der Komponente von  $\vec{K}$  parallel zur Oberfläche und einer ausgezeichneten Oberflächenrichtung, welche in den Diagrammen durch die Oberflächenrichtungsvektoren (10),(11) angegeben ist.

In der Energieverteilung der Sekundärelektronen, welche bei Elektron-Elektron-Streuung hochangeregter Primärelektronen entstehen, hatten sich Strukturen gezeigt.

2) Durch den raschen Abfall der Austrittstiefe oberhalb der Elektron-Elektron-Streugrenze kann die Form der Energieverteilungen so stark geändert werden, daß keine Interpretation anhand von direkten Übergängen mehr möglich ist. Für die 18,7 eV-Struktur ist dieser Einwand schwer zu entkräften. Bei der wesentlich deutlicher ausgeprägten 17,2 eV-Struktur sprechen aber einige Argumente dagegen:

- Der Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung liegt bereits bei 16,5 eV und verursacht bei dieser Energie eine Zusatzstruktur im Sekundärelektronenspektrum (Abb. 13a unten).
- In anderen Austrittsrichtungen zeigen die EDC andere Strukturen.
- Messungen an KJ (BL73) zeigen zwar drastische Änderungen in der Form der EDC an der Schwelle für Elektron-Elektron-Streuung, doch die Lage der Maxima bleibt davon nahezu unbeeinflusst. Dies liegt an der geringen Energiebreite der Strukturen, die wir erst recht für richtungsaufgelöste EDCs erwarten können.

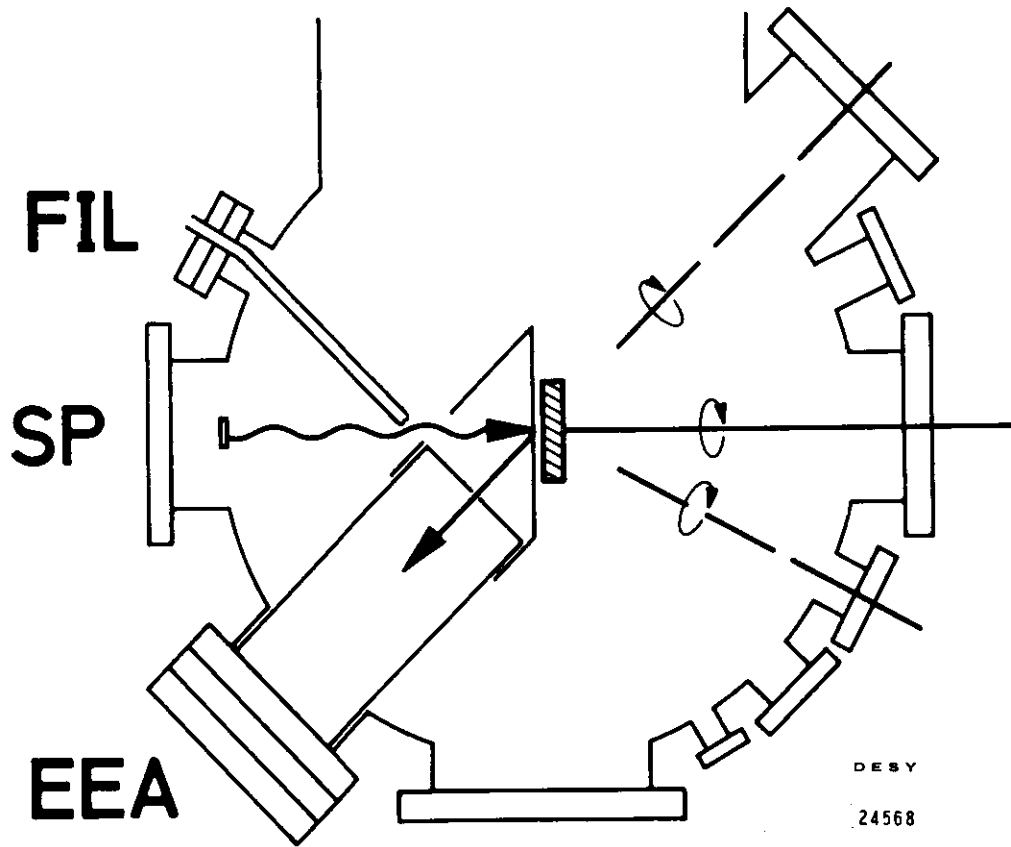


Abb. 16: Experimentelle Anordnung für winkelabhängige Messungen an Alkali-halogeniden  
 FIL = Glühfaden      SP = Austrittsspalt des Monochromators  
 EEA = Elektronen-Energieanalysator  
 Abschirmung und drehbare Probenhalterung sind skizziert. Die Kristallsplatanlage steht senkrecht zur Zeichenebene im Zentrum des UHV-Systems

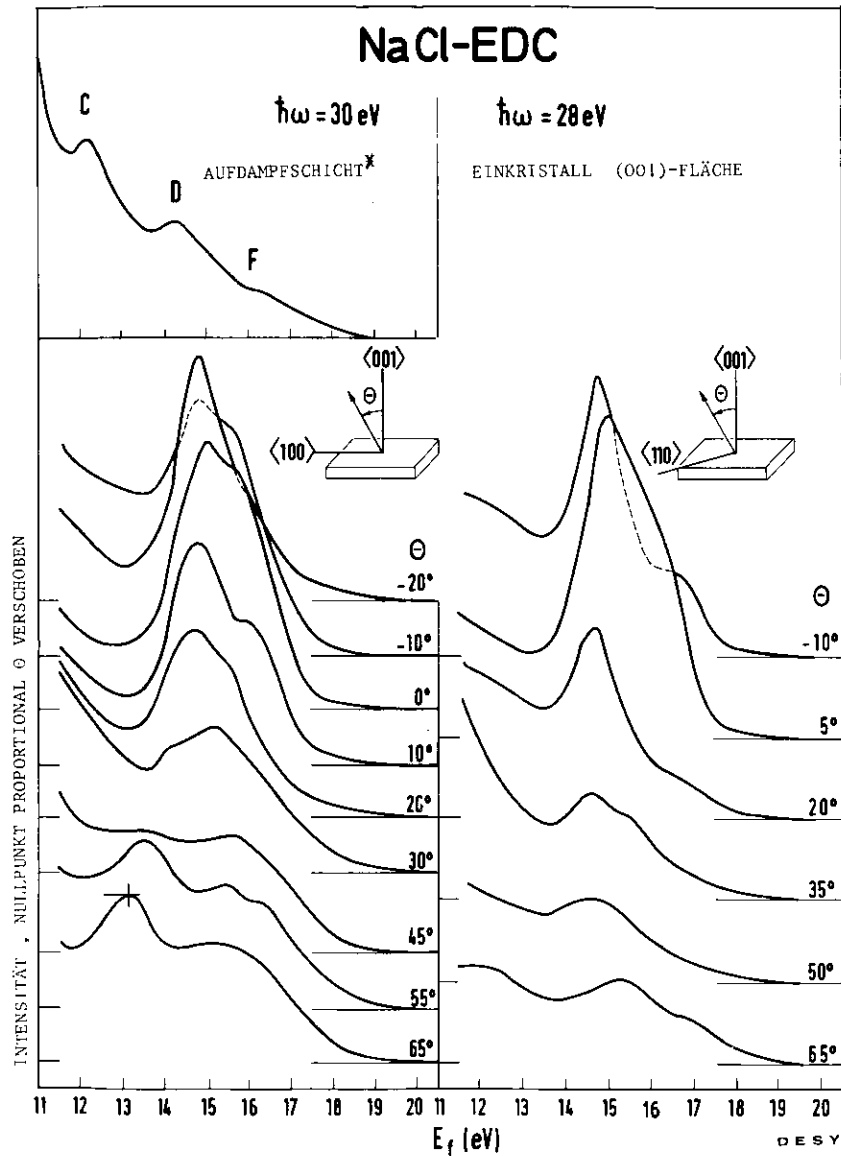
Sie wurden - sofern sie unter der Streugrenze lagen - durch Streuung der Elektronen in lokale Leitungsbandminima bei Phononenerzeugung gedeutet. Verändert man die Beobachtungsrichtung, so tauchen neue Strukturen auf. Dies ist in Abb. 17 dargestellt. Eine winkelintegrierte EDC, gemessen an einer Aufdampfschicht, (LAKG74), zeigt eine Überlagerung all dieser Strukturen, bei der der Kontrast naturgemäß schwächer ist. Maximum C taucht bei hohen  $\Theta$ -Werten, besonders in der (10)-Azimutrichtung auf, während Maximum D bei  $\Theta=0^\circ$  dominiert. Struktur F erscheint bei  $\Theta$ -Werten um  $10^\circ$  und liegt so nahe an der Elektron-Elektron-Streugrenze, daß sie durch den dort einsetzenden Intensitätsabfall mitbedingt sein kann. Daß die Maxima in den winkelaufgelösten Spektren um ca. 0,5 eV höher liegen als bei (LAKG74), ist auf die unterschiedliche Art der Bestimmung von  $E_f$  aus dem hochenergetischen Einsatz der EDC zurückzuführen (vgl. Kap. 2.5).

Maximum D wurde bereits in 4.2 diskutiert und einem lokalen Minimum der Bandstruktur auf  $\Delta_1$  zugeordnet. Analog versuchen wir die Struktur C zu deuten. Nehmen wir für C eine Energie von 13 eV,  $\Theta = 65^\circ$  und die (010)-Austrittsebene an, so lassen sich nach der in 5.1 entwickelten Methode als mögliche Ursprungsorte des zugehörigen Blochzustands zwei Linien in der Brillouinzone angeben. Für die  $\vec{K}$ -Komponente parallel zur Oberfläche erhält man aus der Beziehung

$$|\vec{K}_a''| / (2\pi/a) = \sin \Theta \sqrt{E_f - E_v} \quad 0,459$$

$E_v$  = Vakuumniveau; Energien in eV

den Wert 0,83. Dabei wurde  $E_v = 9,0$  eV angenommen (vgl. PJLL75). Man hat also ähnliche Verhältnisse wie in Bild 26, nur muß  $\vec{K}''$  hier nicht mehr durch Gittervektoren reduziert werden. Die beiden in Frage kommenden Strecken liegen nahe der Linie XW. Tatsächlich findet man in diesem Energie- und  $\vec{K}$ -Bereich ein lokales Minimum der Bandstruktur (Abb. 15), nämlich  $X_3$ .



25077

Die Erklärung von Maximum C als Streuung von Elektronen in dieses Leitungsbandminimum liegt also nahe. Daß die Elektronen nicht in (001)-Richtung austreten wie bei Minimum D auf  $\Delta_1$ , bestätigt die angenommene Symmetrie  $X_3$ ; denn die  $X_3$ -Blochfunktionen können aus Symmetriegründen keine Partialwellen vom Typ (00K) enthalten (Tabelle 1), während auf  $\Delta_1$  solche Partialwellen möglich sind. Eine geringe Restintensität in (001)-Austrittsrichtung unterhalb  $E_f=14$  eV ist mitbedingt durch gedämpfte  $\Delta_1$ -Zustände im Kristall. Vom freien Elektron ausgehend erwartet man für diesen  $X_3$ -Punkt als dominierenden  $\vec{k}$ -Vektor (101). Dieser ergibt bei der Energie  $E_f=13$  eV, d.h. 4 eV über dem Vakuumniveau, jedoch bereits Totalreflexion, wie man aus der Umkehrung der obigen Beziehung zwischen  $|\vec{k}''|$  und  $\theta$  sehen kann. Deshalb tragen nur Zonen in der Umgebung von  $X_3$  zum Maximum C bei, welche noch  $|\vec{k}''|$ -Werte unterhalb des Grenzwerts (0,92 für  $E_f=13$  eV) besitzen.  $X_3$  selbst liegt bei etwa tieferer Energie. Durch Extrapolieren der Lage von Maximum C zum Polwinkel  $90^\circ$  und aus dem Vergleich mit der Lage von C in der winkelintegrierten Messung schätzt man für  $X_3$  die Energie 12 eV.

Abb. 17: Energieverteilung gestreuter Elektronen in Abhängigkeit vom Polwinkel  $\theta$ . Die Nulllinie ist proportional  $\theta$  verschoben.  $E_f$  ist die Energie oberhalb der Valenzbandoberkante

\* (LARG74)

4.4 I(θ, φ) E=const.

Die Intensitätsverteilung der Photoemission beim Drehen der Probe in der Geometrie von Abb. 16 ist mit Hilfe von Höhenschichtlinien gleicher Intensität gegen die beiden Drehwinkel  $\theta, \phi$  in Abb. 18a aufgetragen. Photonenenergie und Elektronenenergie bleiben dabei fest. Für  $\theta, \phi$  wurde die (winkeltraue) stereographische Projektion gewählt, um eventuelle Symmetrien klarer hervortreten zu lassen. Die Angabe  $\langle 10 \rangle$  für  $\phi$  bedeutet, daß die Komponente von  $\vec{k}$  parallel zur Oberfläche eine zum  $\langle 10 \rangle$ - Richtungsvektor äquivalente Richtung hat. Die Messungen wurden im gezeigten  $\theta, \phi$ -Bereich durchgeführt und für die Darstellung symmetrisiert. Für  $E_f = 15,7$  eV wurden ab  $\theta = 68^\circ$  die Meßkurven monoton hochverstärkt, um den Intensitätsabfall durch Ablenkung der Elektronen nahe der Probenbegrenzung zu kompensieren. Bei  $\theta = 0^\circ$ , d.h. für Elektronenaustritt senkrecht zur  $\langle 100 \rangle$ -Oberfläche tritt keine Abhängigkeit der Intensität von  $\phi$  auf. Dies gilt innerhalb der Meßgenauigkeit für alle Photonenenergien und Elektronenenergien. In diesem Fall kommt nur ein Polarisations-effekt für eventuelle Variationen der Intensität mit  $\phi$  in Frage, da sich die Austrittsrichtung relativ zum Kristall nicht ändert.

Bei höheren Polwinkeln fällt auf, daß sich entlang des  $\langle 11 \rangle$ -Azimuts ein Intensitätstal hinzieht. Intensitätsmaxima gibt es für  $\hbar\omega = 17$  eV,  $E_f = 15,7$  eV bei  $\theta = 55^\circ$ ,  $\phi = \langle 10 \rangle$  (Max. A) und für  $\theta = 65^\circ$ ,  $\phi = \langle 11 \rangle + 10^\circ$  (Max. B). Für  $\hbar\omega = 21,2$  eV,  $E_f = 18,9$  eV hat man Stellen hoher Intensität bei  $\theta = 0^\circ$  (Max. 1),  $\theta = 55^\circ$ ,  $\phi = \langle 10 \rangle$  (Max. 2) und bei  $\theta = 55^\circ$ ,  $\phi = \langle 10 \rangle + 20^\circ$  (Max. 3). Beim Vergleich der mit einer Helium-Lampe gemessenen Intensitätsverteilung mit Synchrotron-Daten zeigten sich geringe Abweichungen, z.B. eine Erniedrigung von Max. 1 und eine Erhöhung von Max. 2 für die Synchrotronmessungen. Dies ist ein Anzeichen für Polarisations-effekte, obwohl auch die unterschiedlichen Potentialverhältnisse bei der Kompensation der Aufladung eine Rolle spielen können (die Lampe war fast 100 mal intensiver als das monochromatisierte Synchrotronlicht).

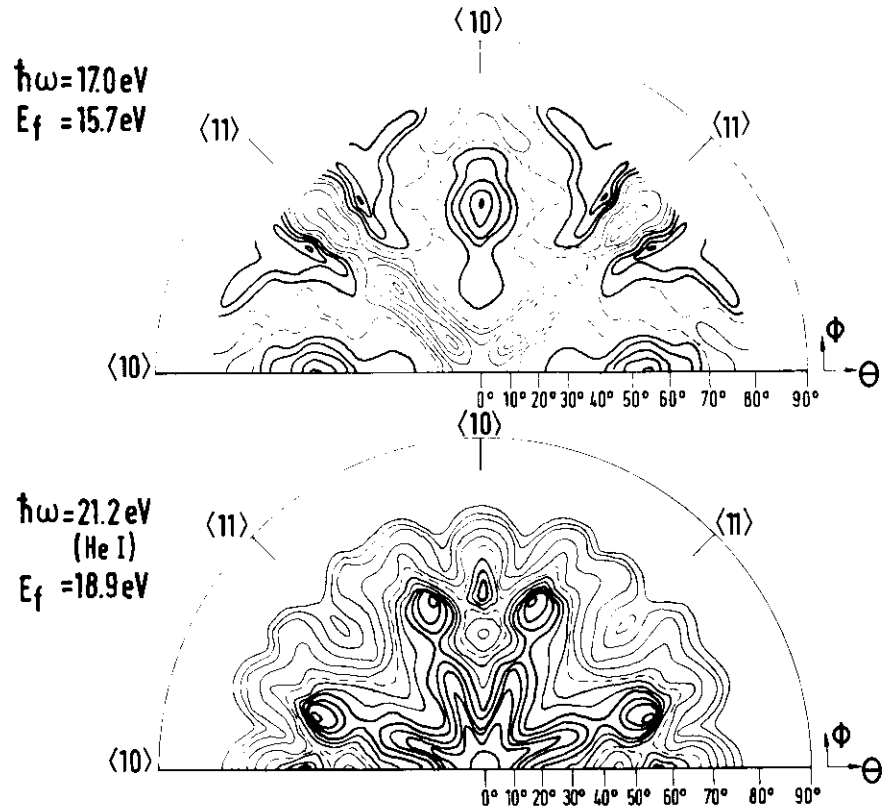
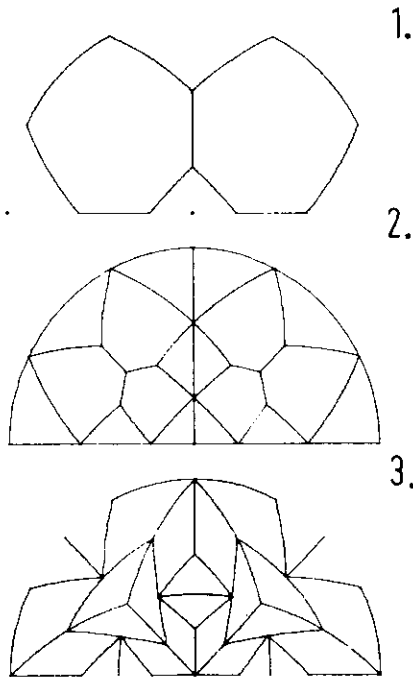


Abb. 18a: Winkelverteilung der Photoelektronen-Intensität von einer NaCl  $\langle 100 \rangle$ -Spaltfläche für zwei Photonenenergien  $\hbar\omega$ . Fette Linien liegen oberhalb, dünne unterhalb der gestrichelt gezeichneten Linie.  $\theta$  = Polwinkel  $\phi$  = Azimut  $\langle 10 \rangle$  bedeutet:  $\vec{k}^{\parallel}$  verläuft in  $\langle 10 \rangle$ -Richtung (oder einer dazu äquivalenten)



BEGRENZUNGSLINIEN DER  
ERWEITERTEN ZONEN IN  
STEREOGRAPHISCHER PROJEKTION

DES Y

25400

Abb. 18b

Für Maximum A erhält man aus der in 4.3 angegebenen Beziehung  $|\vec{k}''|/(2\pi/a)=0,97$ . Beim Blick auf Abb.25 erkennt man, daß die zu A beitragenden Blochzustände nahe der Linie XW liegen. Für die Energie von 6,7eV über dem Vakuumniveau kommen das dritte und vierte Leitungsband in Frage (vgl. Abb.14,15). Aus der Energieabhängigkeit der Struktur A können wir im folgenden Abschnitt (4.5) eine Zuordnung zum dritten Leitungsband treffen.

In derselben Projektion wie in Bild 18a sind in 18b die Außenkanten der ersten drei Brillouinzone des erweiterten Zonenschemas aufgetragen. Das Wellenfeld wird offenbar durch die Oberfläche stark verändert; denn sonst müßte sich die Symmetrie des Kristallgitters in der Intensitätsverteilung widerspiegeln. Dies ist aber beispielsweise für die dreizählige (111)-Achse nicht der Fall. Für ein fast freies Elektronengas sollte sich die Winkelverteilung der aus dem n-ten Leitungsband stammenden Elektronen nach der n-ten Zone des erweiterten Zonenschemas richten. Durch das Kristallpotential bekommt man jedoch auch Beiträge aus weiteren Zonen zugemischt. Eine gewisse Ähnlichkeit der in Kap.5 berechneten winkelaufgelösten Zustandsdichte (Abb.28) mit den Begrenzungslinien der ersten Brillouinzone mag zufälliger Natur sein, sei aber erwähnt.

Die diskutierten  $\phi, 0$ -Intensitätsverteilungen zeigen, daß es ausgeprägte Vorzugsrichtungen der Photoemission gibt. Schwierigkeiten bei der Interpretation kommen hauptsächlich daher, daß man für die vorgewählte Energie im allgemeinen keine Emission von hochsymmetrischen Punkten erwarten kann, sondern Beiträge aus allen Bereichen der Brillouinzone überlagert hat. Deshalb ist es nicht möglich, aus einer solchen Messung allein kritische Punkte der Bandstruktur zu entnehmen. Dazu muß die Energieabhängigkeit untersucht werden. - Auch experimentell bereiten die  $I(\phi, \phi)$ -Messungen Probleme, da sich die Probenpotentialverhältnisse mit  $\phi$  ändern.

4.5  $I(E, \phi) \propto \text{const.}$

Meßtechnisch günstig sind die sog.  $\phi$ -Intensitätsverteilungen aufzunehmen: Polwinkel und Energie bleiben fixiert, während die Probenoberfläche in sich gedreht wird. Solche Kurven können für verschiedene Energien aufgenommen werden. In Abb. 19 ist in radialer Richtung die Intensität gegen den Azimut  $\phi$  aufgetragen. Für verschiedene Endenergie (wenn nicht anders vermerkt, werden alle Energien auf die Valenzbandoberkante bezogen) ergeben sich stark unterschiedliche Winkelverteilungen. Eine Anregung der Elektronen aus verschiedenen Ausgangsniveaus, z.B. aus dem  $K^+3p$ -Rumpfniveau statt aus dem  $Cl^-3p$  Valenzband, hat jedoch keine signifikante Veränderung der Intensitätsverteilung zur Folge, solange nur das gleiche Endniveau bevölkert wird. Dies gilt auch für Anregung aus verschiedenen Zonen des Valenzbandes. Abb. 20 zeigt am Beispiel NaCl, daß beim Verändern der Endenergie um 0,5 eV ein Minimum in  $\langle 10 \rangle$ -Richtung zum Maximum wird, jedoch bei Änderung der Anfangsenergie um denselben Betrag bestehen bleibt. Auch bei Bevölkering des Endniveaus durch Elektron-Elektron-Streuung aus hochangeregten Zuständen resultiert dieselbe Winkelverteilung. Solche Ergebnisse konnten erstmals gewonnen werden durch Anwendung der Synchrotronstrahlung.

Innerhalb der Meßmöglichkeiten wurde festgestellt, daß bei NaCl bis zu  $E_f=17,5$  eV allein die Endenergie für die  $\phi$ -Intensitätsverteilungen maßgeblich ist. Die Erklärung für dieses Verhalten gibt die Elektron-Phonon-Wechselwirkung (Kap. 3.3). Durch Impulsübertrag an Phononen verliert ein Elektron die Korrelation zu dem Punkt im  $\vec{k}$ -Raum, an dem es ursprünglich angeregt wurde. Die Verteilung im  $\vec{k}$ -Raum wird nach mehrfacher Streuung praktisch unabhängig von der ursprünglichen, anregungsbedingten sein und nur durch die Endzustände bestimmt sein. Da beim Drehen der Probe um ihre Oberflächennormale auch die Zahl der absorbierten Photonen (für optisch isotrope Kristalle) konstant bleibt, spiegelt die gemessene Intensitätsverteilung den Besetzungszustand im  $\vec{k}$ -Raum wieder.

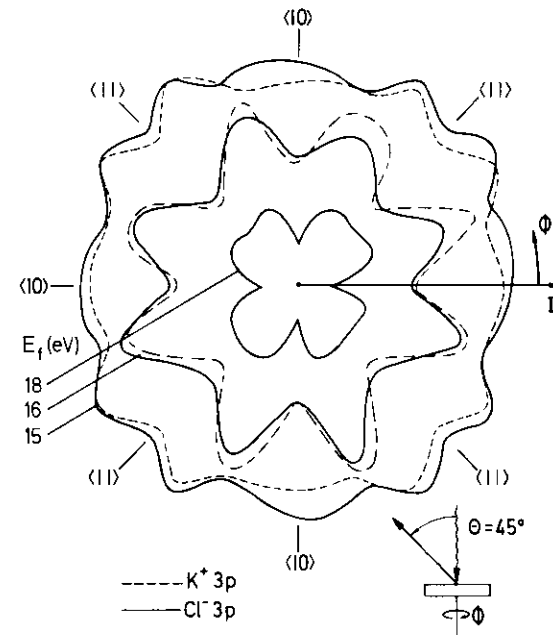


Abb. 19: Polardiagramme der Photoemissionsintensität in Abhängigkeit vom Azimut  $\phi$  für eine KCl  $\langle 100 \rangle$ -Fläche. Durchgezogene Kurven sind aus der Mitte des Valenzbands angeregt, gestrichelte aus dem  $K^+3p$ -Rumpfniveau.  $E_f$  bezieht sich auf die Valenzbandoberkante.  $\langle 10 \rangle$ ,  $\langle 11 \rangle$  markieren die Richtung der  $\vec{k}$ -Komponente parallel zur Oberfläche.

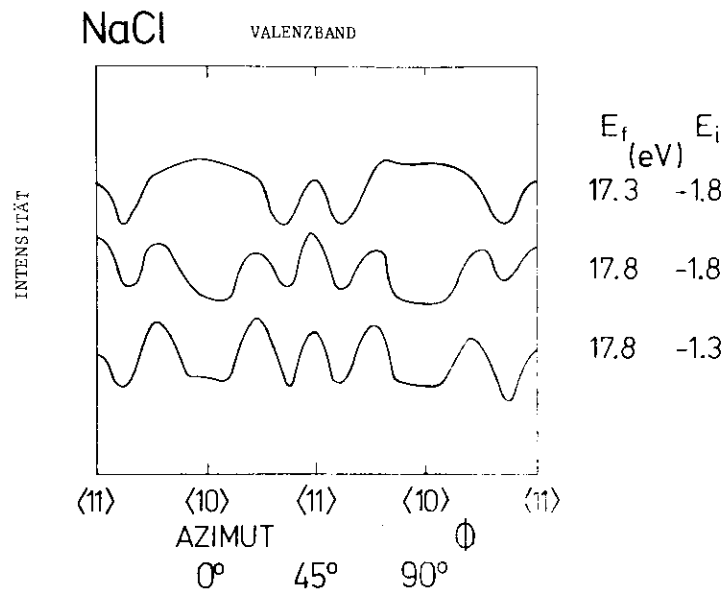


Abb. 20: Abhängigkeit der Photoemissionsintensität vom Azimut  $\phi$  in cartesianischen Koordinaten für NaCl  $\langle 100 \rangle$ ,  $\theta = 45^\circ$ . Der Rahmen ist die Nulllinie der mittleren Kurve, die beiden anderen sind aus Deutlichkeitsgründen verschoben.

$E_f$  = Endenergie,  $E_i$  = Anfangsenergie  
(bezogen auf die Valenzbandoberkante)

Die Endenergieabhängigkeit der  $\phi$ -Intensitätsverteilungen ist für NaCl bei  $\theta = 45^\circ$  in Abb. 21 gezeigt. Alle Kurven sind auf gleiches Maximum normiert, da ihre absolute Höhe wegen der rasch sich ändernden Austrittstiefe zu stark variiert. Um die sich ergebende Fülle von Information auf ein überschaubares Maß zu reduzieren, sind in Abb. 22 nur die wesentlichen Strukturen (Maxima, Schultern) der  $\phi$ -Intensitätsverteilungen wiedergegeben. Ihre relative Stärke ist durch die Strichdicke angedeutet. Generelle Züge sind ein Maximum in  $\langle 10 \rangle$ -Richtung, ein Minimum in  $\langle 11 \rangle$ -Richtung und ein Maximum zwischen  $\langle 10 \rangle$  und  $\langle 11 \rangle$ , das bei höheren Energien bzw. bei höheren Polwinkeln aufspaltet. Die Einsatzenergie für die Aufspaltung wird bei höheren Polwinkeln niedriger. Für  $E_f$  zwischen 17,5 und 18,0 eV und  $\theta = 45^\circ$  tritt ausnahmsweise in  $\langle 11 \rangle$ -Richtung ein lokales Maximum auf, während das  $\langle 10 \rangle$ -Maximum verschwindet.

Nimmt man an, daß sich durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung eine Gleichverteilung auf alle Endzustände einstellt, so kann man die Intensitätsverteilung mit der winkelaufgelösten Zustandsdichte der Leitungsbänder vergleichen. Es gibt allerdings einige Punkte im  $(E_f, \vec{k})$ -Raum, an denen dies nicht der Fall ist, nämlich gerade die Minima der Bandstruktur, wo sich Elektronen sammeln. Die aus den Ergebnissen der Energieverteilungsmessungen in 4.2 gewonnene Information ist also in diesem Sinne komplementär zur Aussage der  $\phi$ -Intensitätsverteilungen.

Folgenden Schluß können wir ziehen: Das in 4.4 diskutierte Maximum A bei  $E_f = 15,7 \text{ eV}$ ,  $\theta = 55^\circ$  und  $\langle 10 \rangle$ -Azimut (Abb. 18a) entspricht dem in Abb. 21 für  $\theta = 45^\circ$  und  $\langle 10 \rangle$ -Azimut beobachteten Maximum. Letzteres verschwindet oberhalb  $E_f = 17 \text{ eV}$ . Dies legt es nahe, die Struktur dem dritten Leitungsband (auf der  $XW$ -Achse, wie wir in 4.4 festgestellt hatten) zuzuordnen; denn oberhalb dieses Bandes gibt es eine Bandlücke auf der  $XW$ -Achse, wie die Bandstrukturrechnung von Page und Hygh zeigt (Abb. 15). Das Maximum des dritten Bandes,  $X_4^1$ , liegt demnach 17 eV über der Valenzbandoberkante.

# NaCl

VALENZBAND

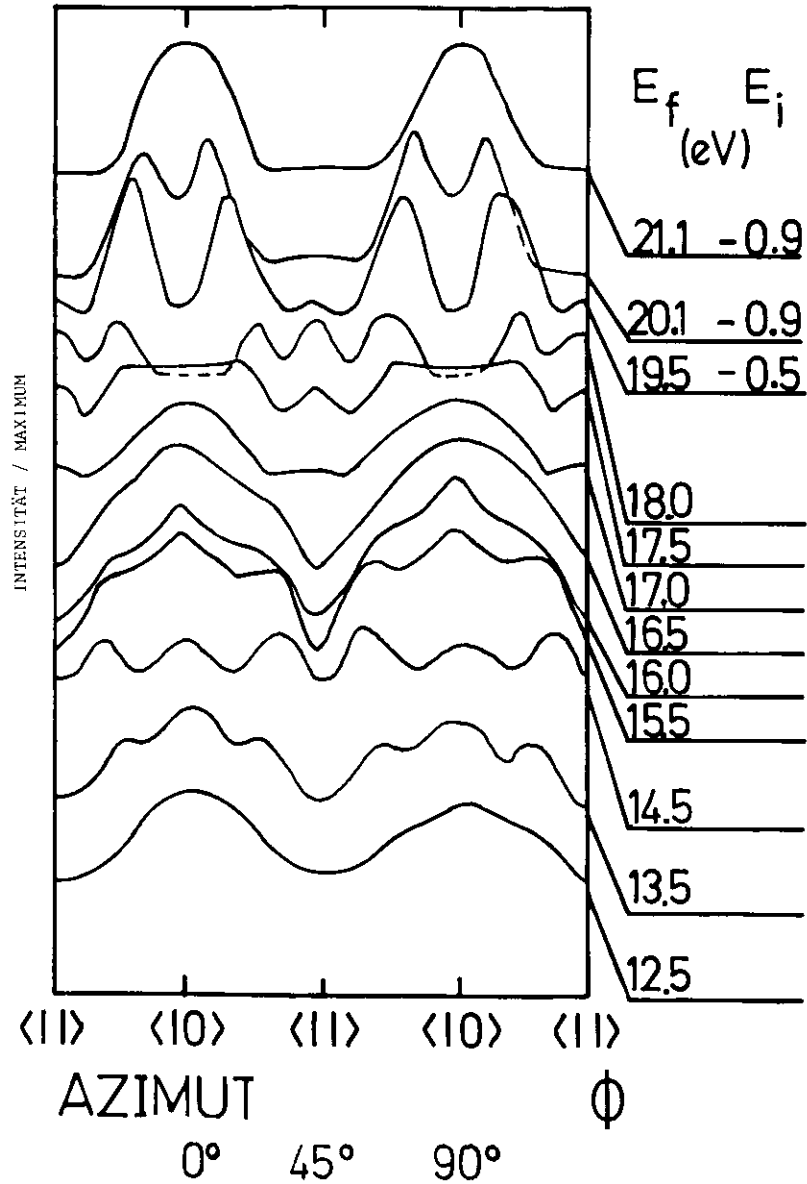
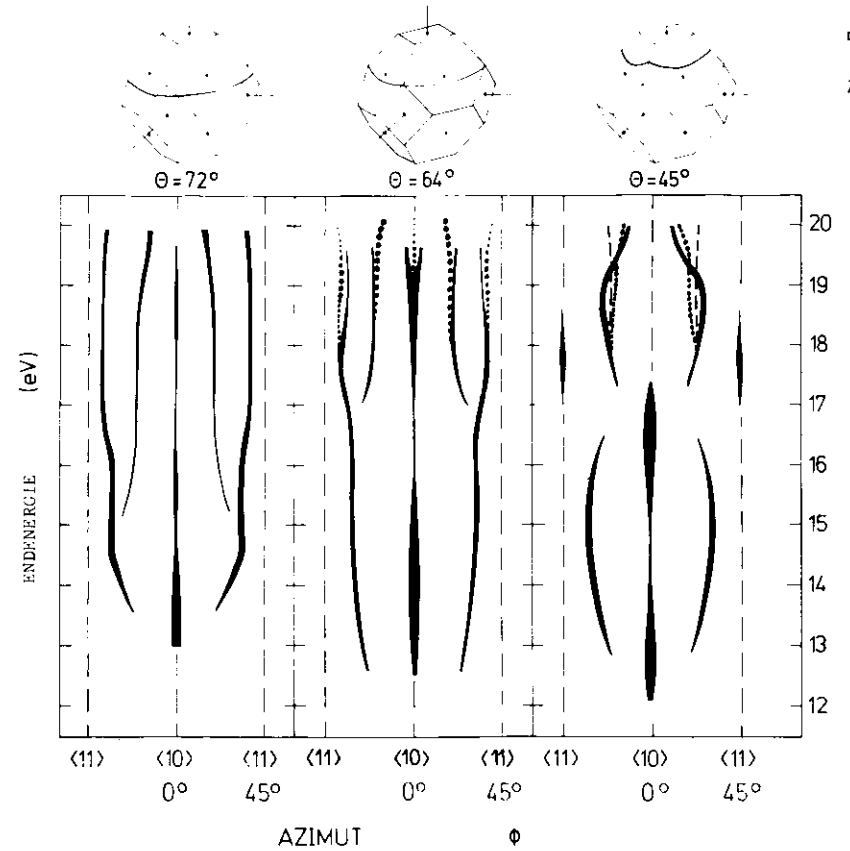


Abb. 21:  $\phi$ -Intensitätsverteilungen für Photoemission aus dem Valenzband von NaCl.  $\langle 100 \rangle$ -Fläche,  $\theta = 45^\circ$ . Die Nulllinien sind proportional zur Endenergie  $E_f$  über der Valenzbandoberkante verschoben und rechts im Bild markiert. Alle Kurven sind auf gleiches Maximum normiert.



DESY  
24564

Abb. 22 : Lage wesentlicher Strukturen in den  $\phi$ -Intensitätsverteilungen einer NaCl  $\langle 100 \rangle$ -Fläche in Abhängigkeit von der Endenergie  $E_f$  für drei Polwinkel  $\theta$ . Die jeweils durchlaufenden Austrittsrichtungen liegen auf einem Kegel, dessen Schnittlinie mit der Brillouinzone angegeben ist. Oberhalb 18 eV hängt die Lage der Strukturen von der Anfangsenergie  $E_i$  ab.

- Punktliert:  $E_i = -1,0 \text{ eV}$
- Gestrichnet:  $E_i = -1,4 \text{ eV}$
- Durchgezogen:  $E_i = -2,4 \text{ eV}$



Für Endenergien oberhalb 17,5 eV hängen die  $\phi$ -Intensitätsverteilungen auch von der Anfangsenergie  $E_i = E_f - \hbar\omega$  ab (Abb. 22, 23). Dadurch werden die in 3.3 gemachten Aussagen über die Elektron-Phonon-Streuung bestätigt, welche ein Verschwinden der Elektron-Phonon-Streuung zugunsten der Elektron-Elektron-Streuung bei dieser Energie postulierten. Zur Deutung der Winkelverteilungen ungestreuter hochenergetischer Elektronen muß man direkte Übergänge betrachten, wie es Rogers und Fong mit Hilfe der Pseudopotentialmethode getan haben (RF75). Aus der Anfangsenergieabhängigkeit erhält man im Prinzip auch Information über die Valenzbänder, wie im folgenden gezeigt wird. Allerdings spielen bei den geringen Austrittstiefen in diesem Energiebereich Oberflächeneffekte eine Rolle und die Lebensdauerverbreiterung der Niveaus wird merkbar. Bandstrukturrechnungen differieren stark in der Reihenfolge der Bänder für so hochenergetische Zustände, was die Deutung der Daten erschwert.

Für die Ergebnisse in Abb. 23 läßt sich folgende Interpretation geben: Bei  $E_i = -2,3$  eV kann der Ausgangszustand nur auf dem unteren Valenzband nahe der Zonengrenze liegen (Abb. 15). Für  $E_i = -0,8$  eV kommt hauptsächlich das obere Valenzband in Frage, welches nahe der Zonengrenze in zwei Teilbänder aufspaltet, wenn man die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt. Dementsprechend ist bei der  $\phi$ -Intensitätsverteilung für  $E_i = -2,3$  eV nur ein Übergang stark (in  $\langle 10 \rangle$ -Richtung), während für  $E_i = -0,8$  eV zwei Übergänge (zwischen  $\langle 10 \rangle$  und  $\langle 11 \rangle$ ) hervortreten. Nimmt man an, daß alle Übergänge in dasselbe Leitungsband verlaufen, so kann dieses keine große Dispersion bei Änderung von  $\phi$  besitzen. Sonst würde der Endzustand bei Ändern von  $\phi$  aus dem gewählten  $(E_f, \phi)$ -Fenster herauswandern, also nur für ein einziges  $\phi$  Intensität liefern. Eine Energieverschiebung der Valenzbänder mit  $\phi$  erklärt dann das Auftreten der jeweiligen Intensitätsmaxima nach dem in Abb. 24 gezeigten Schema. Falls die Hauptmaxima der beiden Kurven durch Übergänge in verschiedene Leitungsbander entstehen, kann es auch eine Energieverschiebung der Leitungsbander mit  $\phi$  geben. Die Dispersion der Valenzbänder muß auf jeden Fall vorhanden sein. Sonst erhielte man für beide Anfangsenergien bei den gleichen  $\phi$ -Werten Übergänge in das  $(E_f, \phi)$ -Fenster.

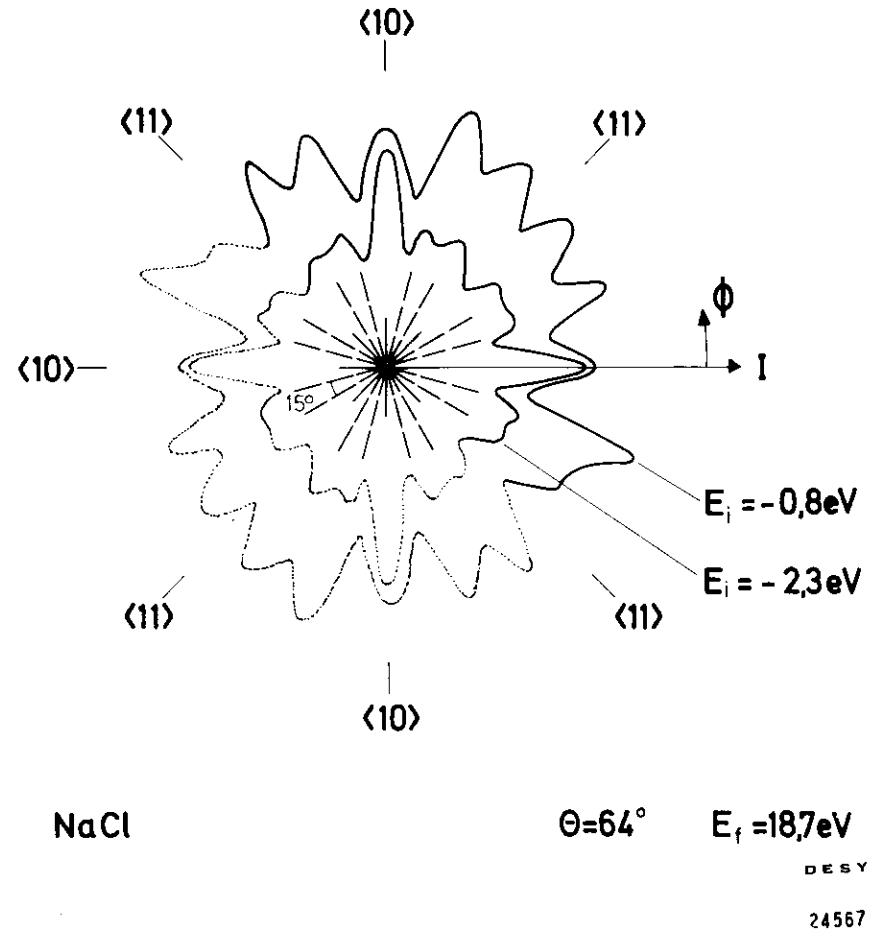


Abb. 23: NaCl  $\langle 100 \rangle$ . Abhängigkeit der  $\phi$ -Intensitätsverteilung von der Anfangsenergie  $E_i$  bei gleicher Endenergie  $E_f$  und Polwinkel  $\theta=64^\circ$ . Die Kurven wurden nur in einem  $\phi$ -Bereich von  $180^\circ$  gemessen und sind symmetrisch ergänzt (punktierter Linie). Asymmetrie bezüglich der  $\langle 10 \rangle$ - bzw.  $\langle 11 \rangle$ -Spiegelachsen ist durch Probenpotentialschwankungen bedingt.

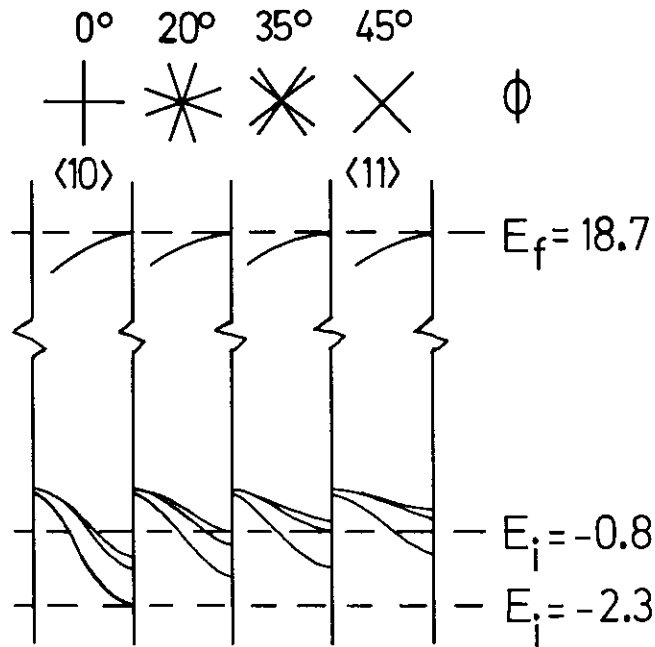


Abb. 24: Möglichkeit zur Deutung der Anfangsenergieabhängigkeit in Abb. 23

5. Theoretische Grundlagen

5.1 Allgemeiner Ansatz

Zur Deutung der Richtungsabhängigkeit der Photoemission begann Mahan (M70), direkte Übergänge im fast freien Elektronengas zu betrachten. Um die experimentellen Ergebnisse an Metallen mit d-Bändern zu erklären, wurde es notwendig, realistische Valenzbänder einzuführen. Doch genügte es, die unter  $(E, \vec{k})$ -Erhaltung stattfindenden Übergänge festzustellen und die möglichen Austrittsrichtungen für jeden Übergang aus den Erhaltungssätzen für die Energie und den reduzierten Wellenvektor parallel zur Oberfläche zu bestimmen (K64, CD71 und Arbeiten jüngerer Datums). Über die Intensität wurden nur grobe Aussagen gemacht: Totalreflektierte Wellen wurden weggelassen und die sog. Emission nullter Ordnung (die einem Übergang im fast freien Elektronengas entspricht) als dominierend angesehen. Bei Halbleitern ist dieses Modell kein guter Ansatzpunkt mehr, da die Leitungsbander ebenso wie die Valenzbander stark vom Kristallpotential beeinflusst sind. Partialwellen der Blochfunktion, die sich bei Addition von Gittervektoren zum  $K$ -Vektor des freien Elektrons ergeben, werden wesentlich. Rogers und Fong (RF75) berücksichtigen dies, indem sie in einer Pseudopotentialrechnung das Übergangsmatrixelement bestimmen. Allerdings vernachlässigen sie die Anpassungsbedingungen an der Oberfläche, indem sie konstante Transmissionskoeffizienten annehmen. Gegenwärtig gibt es eine Entwicklung der Theorie in Richtung auf die für LEED-Intensitätsmessungen entwickelten Methoden. Dabei dominieren Rechnungen für das System Kristall+Adsorbat, doch hat Liebsch (L76) auch für einen reinen Kristall die Winkelverteilung der Photoemission berechnet. Dabei wählte er einen Schichtkristall, bei dem sich die Rechnung wegen der relativ geringen Wechselwirkung der Schichten untereinander vereinfacht. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit sind nicht mehr im Rahmen der vorliegenden Rechnungen zu interpretieren; denn für einen wesentlichen Teil der Meßergebnisse spielt Elektron-Phonon-Wechselwirkung eine Rolle. Dies ist

charakteristisch für Isolatoren. Dazu gibt es bisher weder winkelaufgelöste Messungen noch eine entsprechende Theorie. Deshalb wird im folgenden versucht einen möglichen Ansatz anzugeben und dessen Durchführbarkeit anhand einer numerischen Rechnung zu prüfen.

Der Photoemissionsprozeß läßt sich unter Einschluß von Elektron-Phonon-Wechselwirkung nach der von Mahan (M70) angegebenen Methode formulieren: Die Winkelverteilung des Photoemissionsstroms ist durch einen Ausdruck in der Form von Fermis Goldener Regel gegeben:

$$(1) \quad dI/dE d\Omega \sim \int d\vec{k}_p \int d\vec{k}_1 |\vec{P}| |\langle \vec{P} | T | \phi_1 \rangle|^2$$

$\sim$  steht für Proportionalität

$|\phi_1\rangle$  ist ein Anfangszustand

$|\vec{P}\rangle$  ist der beobachtete Endzustand, welcher weitab vom Kristall in eine ebene auslaufende Welle mit Impuls  $\vec{P}$  übergeht

$\vec{k}_p$  ist ein Phononen-Wellenvektor

Der Operator T ist implizit gegeben durch

$$(2) \quad T = V + V G_0 T$$

wobei V der als Störung betrachtete Teil des Hamiltonoperators ist, und  $G_0$  die aus Lösungen des ungestörten Hamiltonoperators berechnete Greenfunktion.

Letzterer besteht in unserem Fall aus der Summe von kinetischer Energie und Kristallpotential, V beschreibt die Wechselwirkung des Elektronenfelds mit dem Photonenfeld ( $H' \sim \vec{A}\vec{P}$ ,  $\vec{A}$ =Vektorpotential,  $\vec{P}$ =Impulsoperator) und mit den Phononen ( $H_{ep}$ ). Das heißt:

$$(3) \quad T = H' + H_{ep} + (H' + H_{ep}) G_0 T$$

Dieser Ansatz kann durch plausible Annahmen vereinfacht werden: Läßt man Terme weg, in denen zuerst der Operator  $H_{ep}$  auf den Ausgangszustand wirkt, so erhält man

$$(4) \quad T_1 = H' + (H' + H_{ep}) G_0 T_1$$

Dadurch entfallen Prozesse, bei denen Elektron-Phonon-Wechselwirkung im elektro-

nischen Grundzustand stattfindet. Wegen des Pauliprinzips müßte dabei ein Elektron ins Leitungsband angeregt werden. Dies ist unwahrscheinlich, da man dazu viele Phononenenergien benötigt. Als weitere Vereinfachung liegt nahe, sich auf Ein-Photonen-Prozesse zu beschränken, welche durch

$$(5) \quad T_2 = H' + H_{ep} G_0 T_2$$

beschrieben sind\*. Die elektronischen Zustände im System Kristall+Oberfläche+Vakuum, also  $|\phi_1\rangle, |\vec{P}\rangle$ , haben neben der Energie den reduzierten Wellenvektor

parallel zur Oberfläche  $\vec{k}''$  als Quantenzahl, falls die Kristalloberfläche periodisch ist. Die allgemeine Form der Entwicklung lautet dann (L31):

$$(6) \quad \phi_{\vec{k}'', E}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}''} \tilde{\phi}_{\vec{k}'', E}(z, \vec{g}'') \exp(i(\vec{k}'' + \vec{g}'')\vec{r}'')$$

" bezeichnet die Projektion auf die Oberfläche

z gibt die Komponente senkrecht zur Oberfläche an

Für  $\phi$  versucht man einen geeigneten Satz von Basisfunktionen zu finden. Im allgemeinen hat man für verschiedene Bereiche verschiedene Basisfunktionen, z.B für das Kristallinnere, die Oberflächenzone und das Vakuum, und muß die Wellenfunktionen an den Grenzflächen stetig differenzierbar anpassen. Da Energie und reduzierter Wellenvektor parallel zur Oberfläche Eigenwerte der vollständigen Lösung sind, koppeln nur Basisfunktionen, welche in diesen beiden Quantenzahlen übereinstimmen. Wählen wir im Vakuum ebene Wellen (mit Wellenvektor  $\vec{k}_a$ ) als Teil einer Basis und im Kristall Blochfunktionen (mit reduziertem Wellenvektor  $\vec{k}_1$ ) so ergeben sich folgende Kopplungsbedingungen:

$$(7) \quad E(\vec{k}_1) = \hbar^2/2m \vec{k}_a^2$$

$$(8) \quad \vec{k}_1'' + \vec{g}'' = \vec{k}_a''$$

$\vec{g}''$  ist ein Vektor des reziproken Oberflächengitters.

\* Zur Ableitung von (4), (5) kann man die Umformung

$$(3) \rightarrow (1 - VG_0)T = V \rightarrow T = (1 - VG_0)^{-1}V = \sum_n (VG_0)^n V = \sum_n (VG_0)^n (H' + H_{ep})$$

Definiert man  $T_1 = \sum_n (VG_0)^n H'$ , so liefert die Umkehrung dieser Umformung Gl.(4).

Läßt man in  $T_1 = \sum_n (H' + H_{ep}) G_0^n H'$  alle Terme mit mehr als einem H' weg, so erhält man  $T_2 = \sum_n (H_{ep} G_0)^n H'$ , das man wie oben zu Gl.(5) umformen kann.

Ist die Energie und Richtung einer auslaufenden Welle im Vakuum vorgegeben, so kann man über (7),(8) den Ort aller Blochfunktionen in der Brillouinzone feststellen, welche an diese ebene Welle koppeln. Dies ist in Abb.25 für die (001)-Oberfläche eines kubisch flächenzentrierten Kristallgitters dargestellt. Der "Stab" aller  $\vec{k}$ -Vektoren mit  $\vec{k}'' = \vec{k}_a''$  kann nämlich durch Addition von Vektoren  $\vec{G}$  des reziproken Volumengitters auf den Stab  $\vec{k}'' = \vec{k}_1''$  reduziert werden. Dies liegt daran, daß sich jeder reziproke Oberflächengittervektor  $\vec{g}''$  als Projektion eines (oder mehrerer) reziproken Volumengittervektors auf die Oberfläche darstellen läßt.

Es ist bisher noch nicht gelungen, das Problem mit Berücksichtigung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in dieser Allgemeinheit zu lösen. Unser experimenteller Befund zeigt, daß die Winkelverteilung der Photoelektronen nicht mehr vom Ausgangszustand abhängt. Dies legt es nahe, den Anregungsprozeß zu vernachlässigen. Wie Ballantyne bei der Berechnung der Photoausbeute (B72 Abschnitt IIB) gehen wir noch einen Schritt weiter und formulieren als Arbeitshypothese, daß alle möglichen Endzustände bei gegebener Energie mit gleicher Wahrscheinlichkeit bevölkert werden. Was wir dann zu berechnen haben, ist das winkelaufgelöste Analogon zur Zustandsdichte, also die Zahl der Blochzustände, welche zur Emission im gegebenen Energie- und Raumwinkelintervall beitragen. Darin wird auch der Einfluß der Oberfläche auf das auslaufende Wellenfeld eingehen müssen. Die adäquate Beschreibung liefert die von Bross entwickelte Theorie der Feldemission (B76). Alle zur Emission beitragenden Zustände können auf die in Abb.26 skizzierte Form gebracht werden.  $\psi_\lambda^+$  ist ein Blochzustand mit Amplitude 1, dessen Stromdichte positive z-Komponente hat, d.h. auf das Vakuum zu gerichtet ist. Da nur Basisfunktionen mit gleichem E und  $\vec{k}''$  koppeln, betrachten wir diese Quantenzahlen im folgenden als fest vorgegeben und führen sie nicht mehr auf.  $\psi_\lambda^-$  ist der Blochzustand, dessen Wellenvektor aus dem Wellenvektor von  $\psi_\lambda^+$  durch Spiegelung an der Kristallober-

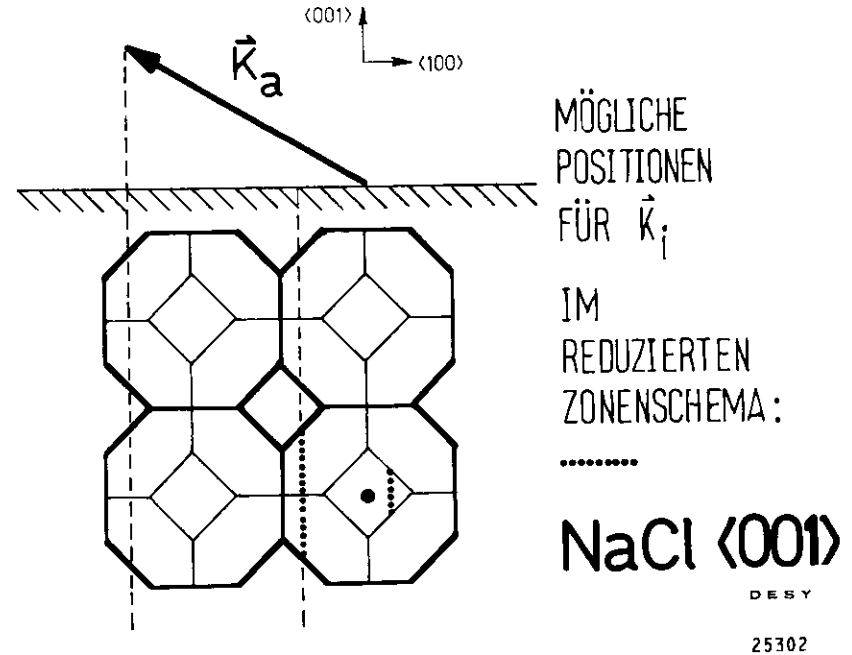


Abb. 25: Bestimmung aller Blochfunktionen, welche zur Emission in einer gegebenen Austrittsrichtung  $\vec{k}_a''$  beitragen. Durch Anwenden der Gittervektoren vom Stern (200) läßt sich der Stab  $\vec{k}'' = \vec{k}_a''$  auf einen Kubus mit Kantenlänge 2 einschränken. Die verbleibenden Bereiche außerhalb der dem Kubus eingeschriebenen Wigner-Seitz-Zelle können durch Gittervektoren vom Stern (111) auf die gepunkteten Linien reduziert werden.

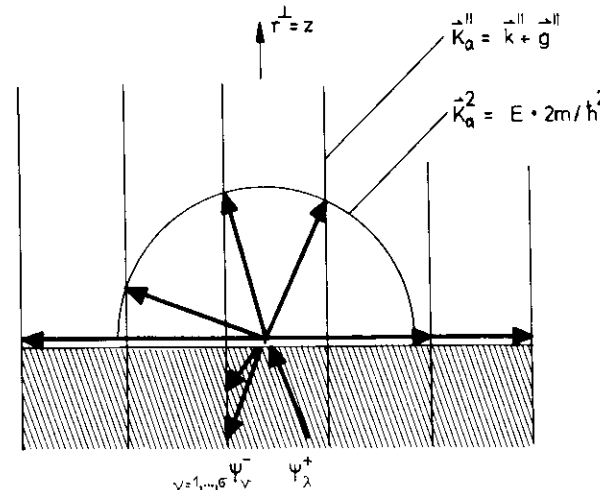


Abb. 26: Schematische Darstellung des Feldemissionszustands

flächenebene entsteht. Wir nehmen an, daß diese eine Spiegelebene des Kristallgitters ist, wie das bei der (001)-Fläche im kubisch flächenzentrierten Gitter der Fall ist.  $\psi_{\lambda}^{+}$  beschreibt ein angeregtes Elektron, welches sich in Richtung zur Oberfläche bewegt,  $\psi_{\lambda}^{-}$  gibt die Rückreflexion des Wellenfeldes von  $\psi_{\lambda}^{+}$  an der Oberfläche wieder. Falls es weitere Blochzustände mit gleichem reduzierten Wellenvektor parallel zur Oberfläche gibt ( $\vec{G}_{\nu}^{-}$ ,  $\nu=1, \dots, c$ ) wie  $\vec{G}_{\lambda}^{-}$ , tragen auch sie zum reflektierten Wellenfeld bei. Außerdem treten gedämpfte Zustände im Kristall auf, die durch ein komplexes  $K_z$  beschrieben werden. In einer exakten Bandstrukturrechnung sind es unendlich viele, bei einer endlichen Zahl  $n$  von berücksichtigten Oberflächengittervektoren in der Entwicklung (6) sind es  $n-c$ . Im Vakuum hat man ein Feld von  $c$  auslaufenden ebenen Wellen und  $n-c$  quergedämpften Wellen (imaginäres  $K_z$ ). - Eine Blochfunktion kann in ebene Wellen entwickelt werden gemäß

$$(9) \quad \psi_{\lambda}(\vec{r}) = R \sum_{\vec{G}} U_{\lambda}(\vec{G}) \exp(i(\vec{K}_{\lambda} + \vec{G})\vec{r})$$

$$\sum_{\vec{G}} |U_{\lambda}(\vec{G})|^2 = 1$$

$\vec{G}$  ist ein Vektor des reziproken dreidimensionalen Kristallgitters

$\vec{K}_{\lambda}$  der reduzierte Wellenvektor

R die Amplitude

Durch Zusammenfassung zu Stäben von Gittervektoren mit gleichem  $\vec{G}''$  kann man (9) auf die allgemeine Form (6) bringen. Dabei ergibt sich für die auslaufende Blochwelle die Darstellung

$$(10a) \quad \psi_{\lambda}^{+}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}''} \sum_{\vec{G}_z} U_{\lambda}(\vec{G}'', \vec{G}_z) \exp(i(\vec{K}_z + \vec{G}_z)z) \exp(i(\vec{K}'' + \vec{G}'')\vec{r}'')$$

bzw. für die reflektierten Wellen unter Ausnutzung der Spiegelsymmetrie\*

$$(10b) \quad \psi_{\lambda}^{-}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}''} \sum_{\vec{G}_z} U_{\lambda}(\vec{G}'', \vec{G}_z) \exp(-i(\vec{K}_z + \vec{G}_z)z) \exp(i(\vec{K}'' + \vec{G}'')\vec{r}'')$$

\* Ist der Hamiltonoperator invariant gegenüber der Spiegelungsoperation  $R_z: z \rightarrow -z$ , so ist die Funktion  $\psi_{\lambda} = R_z \psi_{\lambda}^{+}$  Eigenfunktion zum selben Energieeigenwert. (Man beachte, daß der Index  $z$  in  $\vec{K}_z, \vec{G}_z$  nicht unter die Spiegelungsoperation fällt, welche nur die Koordinate  $z$  betrifft.) Da  $\psi_{\lambda}^{-}$  auch denselben  $K''$ -Eigenwert besitzt, ist es eine der im reflektierten Wellenfeld enthaltenen Blochfunktionen.

Fällt die Parallelkomponente von  $\vec{K}$  bereits in die Brillouinzone des Oberflächen-gitters, so ist  $\vec{k}'' = \vec{K}'', \vec{g}'' = \vec{G}''$ ; sonst muß  $\vec{K}''$  noch durch einen reziproken Oberflächen-gittervektor  $\vec{g}_0''$  reduziert werden, d.h.  $\vec{k}'' = \vec{K}'' + \vec{g}_0'', \vec{g}'' = \vec{G}'' - \vec{g}_0''$ .

Das Feld auslaufender und quergedämpfter Wellen im Vakuum lautet in analoger Schreibweise

$$(11a) \quad \psi_{\lambda}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}''} (A_{\lambda}(\vec{g}'') \exp(iK_z^a z)) \exp(i(\vec{k}'' + \vec{g}'')\vec{r}'')$$

Dabei ist  $K_z^a$  durch (7), (8) festgelegt:

$$(11b) \quad K_z^a(\vec{g}'') = \sqrt{\epsilon E 2\pi/\hbar^2 - (\vec{k}'' + \vec{g}'')^2}$$

Falls der Ausdruck unter der Wurzel negativ ist, hat man eine quergedämpfte Welle:

$$(11c) \quad K_z^a(\vec{g}'') = i\sqrt{(\vec{k}'' + \vec{g}'')^2 - \epsilon E 2\pi/\hbar^2}$$

Die Winkel- und Energieverteilung der Emission ist dann gegeben durch

$$(12) \quad d^2 I / d\Omega dE \sim P \cdot \bar{\epsilon} \sum_{\nu=1}^c |A_{\lambda}(\vec{g}'')|^2 K_z^a(\vec{g}'')^2 \delta(K_z^a(\vec{g}'') - E) / \epsilon E$$

P ist das Produkt aus emittierender Fläche und Anregungsintensität. Dabei sind der reduzierte Oberflächen-Wellenvektor  $\vec{k}''$  und ein reziproker Oberflächen-Gittervektor so zu finden, daß die Austrittsrichtung durch  $(\vec{K}'' + \vec{g}'', K_z^a)$  wiedergegeben ist.

5.2 Anpassung der Wellenfunktionen

In einem realen Kristall gibt es eine Oberflächenzone, in der die Wellenfunktion weder durch Lösungen der Schrödingergleichung im dreidimensional periodischen Kristallpotential noch durch ebene Wellen gut beschrieben wird. Idealisieren wir den Verlauf des Potentials nahe der Oberfläche, indem wir das periodische Potential des Kristallinnern bis zur Oberflächenebene fortsetzen und es dort abrupt verschwinden lassen, so können wir die in Kap.5.1 definierten Basissätze bis zur Trennfläche fortsetzen und dort stetig differenzierbar aneinander anpassen. Die Periodizität der (001)-Spaltflächen von LiF und NaCl, welche wir betrachten wollen, ist dadurch richtig wiedergegeben; denn LEED-Experimente (RC64 für LiF, BTM975 für NaCl) ergeben keine Anzeichen für eine Überstruktur. Allerdings vermutet man aufgrund von Atomstreuxperimenten (G76), daß die oberste Atomlage gegenüber der entsprechenden Gitterebene versetzt ist (vgl. auch LS73). - Im Hinblick auf eine numerische Rechnung lassen wir die gedämpften Lösungen im Kristall weg, da sie eine Berechnung der komplexen Bandstruktur erfordern würden. Dies entspricht auch den experimentellen Bedingungen (große Austrittstiefe der Photoelektronen, chemisch inerte Oberfläche), welche einen geringen Einfluß solcher an der Oberfläche lokalisierter Lösungen erwarten lassen. Um jedoch die Folgen dieser Vernachlässigung zu überblicken, betrachten wir die Fehler, welche eine unvollständige Basis bei der Anpassung der Lösungen notwendigerweise mit sich bringt. Die Stetigkeitsbedingungen für die Wellenfunktion und ihren Gradienten lauten:

$$(13) \quad a_\lambda = \psi_\lambda^+ + \sum_{\nu=1}^c \psi_\nu^-$$

für  $z=0, \vec{r}''$  beliebig

$$(14) \quad \vec{\nabla} a_\lambda = \vec{\nabla} \psi_\lambda^+ + \sum_{\nu=1}^c \vec{\nabla} \psi_\nu^-$$

Die Entwicklungen (10),(11) setzen wir in (13),(14) ein. Da die Funktionen  $\exp(i(\vec{k}''+\vec{g}'')\vec{r}'')$  für verschiedene  $\vec{g}''$  linear unabhängig sind, müssen die Koeffizienten separat für alle  $n \vec{g}''$  die Gleichung erfüllen. Wir kürzen ab

$$(15) \quad B_\lambda(\vec{g}'') = \int_{G_z} U_\lambda(\vec{G}'', G_z) \quad ; \quad C_\lambda(\vec{g}'') = \int_{G_z} U_\lambda(\vec{G}'', G_z) (K_z^+ + G_z)$$

und erhalten 2n Bedingungen für jedes  $\lambda = 1, \dots, c$ :

$$(16) \quad A_\lambda(\vec{g}'') = B_\lambda(\vec{g}'') + \sum_{\nu=1}^c R_{\nu\lambda} B_\nu(\vec{g}'')$$

$$(17) \quad iK_z^a(\vec{g}'')A_\lambda(\vec{g}'') = iC_\lambda(\vec{g}'') - i \sum_{\nu=1}^c R_{\nu\lambda} C_\nu(\vec{g}'')$$

für alle  $\vec{g}''$

(16) und (17) enthalten jedoch für jedes  $\lambda$  nur  $(n+1)$  Parameter, nämlich die n Amplituden A und die c Reflexionskoeffizienten R. Das System ist also überbestimmt. Die fehlenden  $(n-1)$  Parameter sind die Amplituden der weggelassenen gedämpften Wellen im Kristall. Da wir am Strom interessiert sind, ist es zweckmäßig, die Stetigkeit der Stromdichte

$$(18) \quad \vec{j} = \hbar/2im (\psi^* \vec{\nabla} \psi - (\vec{\nabla} \psi^*) \psi)$$

zu beachten. Man erhält eine Bedingung, die der Kombination  $((16)^*(17)-(16)(17)^*)/i$  entspricht:

$$(19) \quad |A_\lambda|^2 (K_z^a + K_z^{a*}) = 2(1 - |R_\lambda|^2) B_\lambda C_\lambda - 2\text{Re}(I_\lambda)$$

wobei für  $c=1 \quad I_\lambda=0$  ist und für  $c>1$ :

$$I_\lambda = \sum_{\nu \neq \lambda} R_{\nu\lambda} B_\nu \sum_{\nu \neq \lambda} R_{\nu\lambda}^* C_\nu + B_\lambda (1+R_\lambda) \sum_{\nu \neq \lambda} R_{\nu\lambda}^* C_\nu - C_\lambda (1-R_\lambda) \sum_{\nu \neq \lambda} R_{\nu\lambda} B_\nu$$

Als Spezialfall betrachten wir  $c=1, \vec{k}''=(0,0)$  und  $C_\lambda(0,0)=B_\lambda(0,0)=0$ . Er tritt Bandstrukturrechnungen zufolge für NaCl und LiF oberhalb des ersten Leitungsbandes ein, wo man ein Band der Symmetrie  $\Delta_2^1$  hat, das nach Tabelle 1 (Kap.4) keine Partialwellen vom Typ  $(0,0,K_z)$  enthält\*. Aufgrund von (19) verschwindet dann  $A(0,0)$ . Für die Austrittsrichtung  $(0,0,1)$  wird die Intensität dann gemäß (12) gleich Null. In der Tat war für diesen Fall im Experiment nur geringe Intensität zu beobachten. Diese kann in unserem Idealkristall nur durch die weggelassenen gedämpften Lösungen verursacht sein. Deren Effekt läßt sich auf diese Weise also experimentell abschätzen.

\* Eine solche Partialwelle  $\exp(iK_z z)$  hängt nicht von x,y ab. Dagegen ist das niedrigste Basis-Polynom von  $\Delta_2^1$  proportional zu xy, kann also nicht in der Entwicklung der Partialwelle nach Basisfunktionen der  $\Delta$ -Darstellungen auftreten.

Für das Pseudopotential von Fong und Cohen\* (FC68) für NaCl wurde numerisch ausgetestet, wieweit die Stetigkeitsbedingungen ohne Mitnahme gedämpfter Lösungen im Kristall erfüllbar sind. Am Boden des Leitungsbands hat man einen Energiebereich, in dem  $\epsilon=1$  ist. Dort wurden die Energie und die Fourierkoeffizienten der Blochfunktionen mit  $\vec{k}''=(0,0)$  berechnet. Das Ergebnis ist in Abb.27 dargestellt. E ist die Energie, die U die Fourierkoeffizienten, wobei nur die drei wesentlichen Partialwellen auf dem Stab  $\vec{g}''=(0,0)$  gezeichnet sind (bereits die nächsten Gittervektoren  $\vec{G}$  vom Typ  $(0,0,4)$  haben nur noch etwa 1% der Amplitude). Dieser Stab ist der einzige, der im betrachteten Energiebereich eine auslaufende Welle im Vakuum liefert ( $\rho=1$ ). Für genügend kleine positive  $K_z$  ist die reziproke Gruppengeschwindigkeit  $\partial K_z((0,0),E)/\partial E$  positiv, wie sich aus dem  $E(K_z)$ -Verlauf oder durch Berechnen des Stroms (24a) ergibt. Man hat also einen zur Emission beitragenden Zustand (siehe (12)). Da nur der Stab  $\vec{g}''=(0,0)$  eine auslaufende Welle hat, muß die  $(0,0)$ -Fourierkomponente der Stromdichte  $\vec{j}$ ,  $|A(0,0)|^2 \hbar k_z^2 / m$ , nichtnegativ sein. Dagegen ergibt sich für diese Fourierkomponente im Innern des Kristalls ein negativer Wert, falls  $|R|<1$  ist, oder Null, falls  $|R|=1$  ist (siehe Gl.(19)). Ein Reflexionskoeffizient vom Betrag 1 ist die einzige Möglichkeit, die Stetigkeit der Stromdichte zu sichern, würde aber Emissionsintensität 0 bedeuten. Der Versuch, mit den n freien Parametern  $A(\vec{g}'')$  die n Gleichungen (19) für die Stetigkeit der Stromdichte zu erfüllen, bringt also Probleme mit sich. Dies kann nur an der Vernachlässigung gedämpfter Lösungen im Kristall liegen. Dagegen liefert die Anpassung der Amplituden (Gl.16) ein sinnvolleres Resultat, da man nicht von vornherein zur Wahl des Reflexionskoeffizienten  $R=1$  gezwungen ist. Deshalb haben wir uns entschieden, analog zu Appelbaum und Hamano (AH72) die n Amplituden-Stetigkeitsbedingungen (16) exakt zu erfüllen und mit dem noch freien Parameter R den Fehler in den weiteren n Stetigkeitsbedingungen für den Gradienten (Gl.17) zu minimalisieren. Dabei nehmen wir eben-

\* Der Leitungsbandboden wurde, experimentellen Daten entsprechend (siehe PJLL75), identisch zum Vakuumniveau angesetzt durch entsprechende Wahl des von Fong und Cohen offengelassenen konstanten Anteils des Potentials.

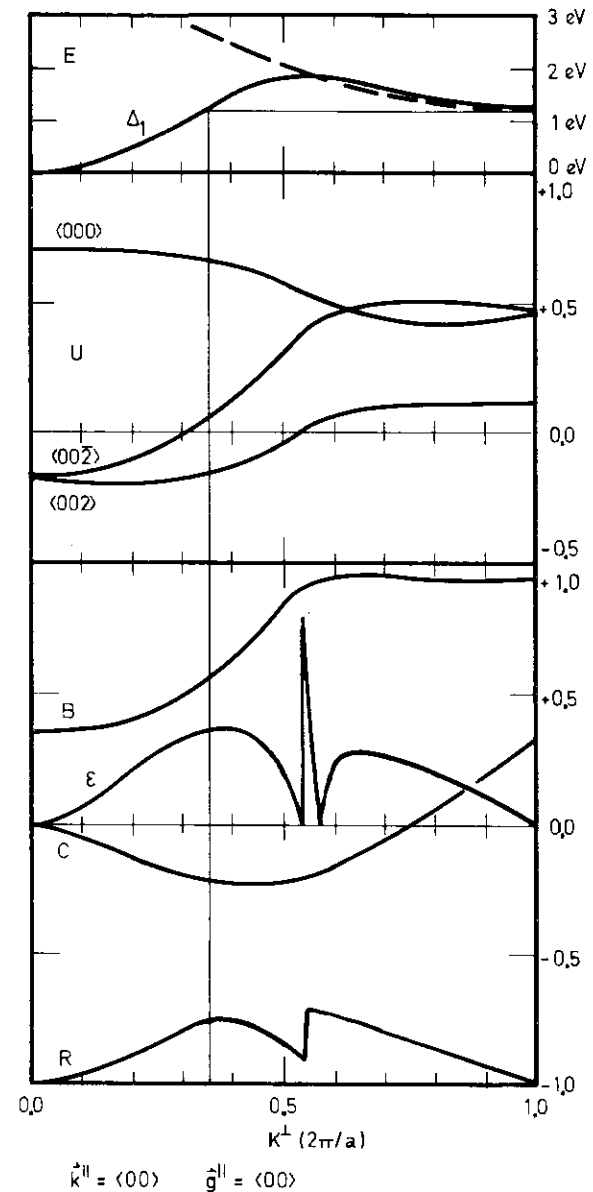


Abb. 27: Berechnung der für die Anpassung charakteristischen Größen aus den Pseudopotentialparametern von Fong und Cohen (FC68). Es wurde eine  $65 \cdot 65$  Hamiltonmatrix diagonalisiert. Die Singularität von  $\epsilon$  und der Sprung in R liegen an der Stelle  $\epsilon/E \cdot K_z = 0$ , wo die Normierungsgröße  $J^+$  verschwindet.

falls an, daß  $c=1$  ist. Dies ist allerdings für höhere Bereiche der Leitungsbänder von NaCl nicht immer der Fall. Wir vernachlässigen also damit die Kopplung energetisch entarteter Zustände mit gleichem  $k''$ . Den Index  $v=v=1$  lassen wir weg.

Die Fehlanpassung in (17) sei folgendermaßen definiert:

$$(20) \delta = \sum_{g''} |A K_Z^a - (1-R) C|^2$$

wobei (16)  $A=(1+R)B$  einzusetzen ist.

$\delta$  wird minimal, wenn gilt:

$$(21) 0 = d\delta/dR = 2 \left( R \sum_{g''} |BK_Z^a + C|^2 + \sum_{g''} (|BK_Z^a|^2 - C^2) \right)$$

$$0 < d^2\delta/dR^2 = 2 \sum_{g''} |BK_Z^a + C|^2$$

Dies ergibt R:

$$(22) R = (X-Y)/(X+Y+Z) \quad , \quad \text{wobei} \quad X = \sum_{g''} C^2 \quad ; \quad Y = \sum_{g''} |BK_Z^a|^2$$

$$Z = \sum_{g''} CB(K_Z^a + K_Z^{a*})$$

Bei der Berechnung von Z genügt es, über die  $g''$  zu summieren, für die  $K_Z^a$  reell ist. Gl. (22) in (16) eingesetzt ergibt die gesuchten Amplituden der auslaufenden Wellen im Vakuum. Die Folge der beiden gemachten Näherungen (Weglassen gedämpfter Zustände im Kristall, Vernachlässigung der Kopplung von Blochfunktionen mit gleichem  $E, k''$ ) läßt sich numerisch abschätzen.

Zum Beispiel kann man sich den relativen Fehler in der Stromerhaltung ausrechnen. Den Strom durch die Oberfläche erhält man durch Integration über die Stromdichte (18):

$$(23) J = \int \vec{j} \cdot d\vec{f} \quad \text{mit Integrationsfläche parallel zur Oberfläche}$$

Einsetzen der Blochfunktionen aus Gl. (10) ergibt für  $\psi^+$

$$(24a) J^+ = \frac{\hbar F}{m} \sum_{g''} B(\vec{g}'') C(\vec{g}'') \quad (F \text{ ist die emittierende Fläche})$$

bzw. für die Gesamtwellenfunktion  $\psi^+ + \psi^-$

$$(24b) J^{+-} = J^+ (1-R^2)$$

Dieser Ausdruck beschreibt den Gesamtstrom im Kristall, falls man nur eine

reflektierte Blochfunktion  $\psi^-$  hat. Gedämpfte Wellenfunktionen gehen nur über den Reflexionskoeffizienten R ein; denn man kann die Integrationsfläche wegen der Stromerhaltung ins Kristallinnere verlegen, wo diese Lösungen verschwinden. Der Strom im Vakuum ergibt sich analog durch Einsetzen von (11) in (23):

$$(24c) J_V = \frac{\hbar F}{m} \sum_{g''} A^2(g'') K_Z^a(g'')$$

Dabei ist nur über die  $v$  auslaufenden Wellen zu summieren. Die Anpassungsfehler gehen in den Reflexionskoeffizienten R in (24b) und in die Amplituden A in (24c) ein. Zur Normierung der Abweichung von der Stromerhaltung verwenden wir die Größe  $J^+$ , welche von Anpassungsfehlern frei ist und erhalten so

$$(25) \epsilon = (J^{+-} - J_V) / J^+$$

Für das oben diskutierte NaCl-Leitungsband sind  $\epsilon$  und R in Abb.27 mit eingezeichnet. Innerhalb des Ein-Band-Bereichs links der eingezeichneten Linie gibt  $\epsilon$  im wesentlichen  $(1-R^2)$  wieder, und  $J_V$  ist klein gegen  $J^{+-}$ . Das bedeutet, daß die Stromerhaltung keineswegs gut erfüllt ist. Dies war nach unseren obigen Überlegungen zu erwarten. Das Minimalprinzip verbessert die Situation dadurch, daß die Abweichung, relativ zum Strom der auslaufenden Blochwelle gesehen, gering bleibt.



### 5.3 Testrechnung

Am numerischen Beispiel des letzten Kapitels hat sich gezeigt, daß die Anpassungsbedingungen an der Kristalloberfläche nur sehr schlecht zu erfüllen sind, wenn man die gedämpften Lösungen der komplexen Bandstruktur vernachlässigt. Andererseits ergeben die in Kap.4 diskutierten Experimente starke Hinweise darauf, daß solche Wellenfunktionen erst bei geringen Austrittstiefen - außerhalb des Elektron-Phonon-Streuungsbereichs - eine wesentliche Rolle spielen. Möglicherweise liegt diese Diskrepanz an der Wahl einer scharfen Trennfläche zwischen Kristall und Vakuum für unsere Rechnung. Ein realistisches Potential an der Oberfläche einzubeziehen, würde eine um vieles aufwendigere numerische Rechnung erfordern. Wir können höchstens versuchen, durch geschickte Wahl der für die Anpassung benötigten Näherungen ein solches Potential zu simulieren, wobei fraglich bleibt, ob dies überhaupt gelingen kann. Um die dafür in 5.2 entwickelten Methoden in der Praxis zu testen, wurde die Winkelverteilung der Emission an NaCl bei einer bestimmten Energie berechnet, für die auch experimentelle Daten vorliegen. Diese Rechnung beabsichtigt, dem Experimentator Hinweise zur Interpretation der Fülle schwer durchschaubarer Daten zu geben, welche bei einem winkel- und energieabhängigen Experiment anfällt. Die vollständige Sicherung einer Deutung kann nur eine wesentlich ausführlichere Rechnung oder ein weiteres unabhängiges Experiment bringen.

Zur Berechnung der Bandstruktur und der Entwicklungskoeffizienten  $U(\vec{G})$  der Blochfunktionen wurde aus Einfachheitsgründen die Pseudopotentialmethode gewählt.

Der Hamiltonoperator hat die Form

$$(26) \quad H = \alpha \vec{p}^2/2m + V_p(\vec{r})$$

$$(27) \quad V_p(\vec{r}) = \sum_i V(\vec{G}_i) \exp(i\vec{G}_i \cdot \vec{r})$$

Das Pseudopotential kann so gewählt werden, daß die Fourierkoeffizienten hinreichend

rasch mit zunehmenden  $|\vec{G}_i|^2$  abfallen (zur genaueren Begründung für die Auswahl eines Pseudopotentials sei auf den Übersichtsartikel von Cohen und Heine (CH70) verwiesen). Für ein kubisch flächenzentriertes Gitter hat sich herausgestellt, daß folgende Parameter eine brauchbare Näherung ergeben:

$$\alpha, V(0), V(3), V(4), V(8), V(11), V(12) \text{ (mit Einheit } 2\pi/a)$$

Diese Parameter können empirisch gewonnen sein, z.B. durch Anpassen an optische Daten (Bandlücke, Strukturen in  $\epsilon_2$ ). Dieser Weg wurde von Fong und Cohen beschriftet (FC68). Wir übernehmen deren Parameter. Lipari und Kunz (LK71) errechneten die Bandstruktur ab initio mit der Hartree-Fock-Methode an hochsymmetrischen Punkten der Brillouinzone und benutzten ein Pseudopotential zum Interpolieren der Leitungsbänder zwischen diesen Punkten. - Ein Pseudopotential ist i.a. durch die Leitungsbänder nicht eindeutig bestimmt. Durch Hereinnehmen tieferer Niveaus in die Bandstruktur erhält man aus Orthogonalisierungsgründen höhere Fourierkomponenten des Potentials, welche sich dann auch auf die Fourierkoeffizienten der Blochfunktionen auswirken. In der Bandstruktur von Fong und Cohen sind z.B. die  $Cl^- 3p$ -Valenzbänder und das  $Cl^- 3s$ -Niveau mit enthalten. Im numerischen Beispiel von 5.2 waren es gerade höhere Partialwellen ( $\vec{G}=(0,0,2)$  bzw.  $\vec{G}=(0,0,\bar{2})$ ), welche die stetige Anpassung der Stromdichte verhinderten. Deshalb sind diese Schwierigkeiten möglicherweise durch Wahl eines Pseudopotentials zu beseitigen, welches ausschließlich die Leitungsbänder beschreibt. Es ist allerdings nicht einfach, sinnvolle Startwerte für ein solches Potential zu finden. Zur exakten Beschreibung höherer Leitungsbänder kann es notwendig werden, wie bei Halbleitern ein nicht-lokales, energieabhängiges Pseudopotential anzusetzen (CCC73, PP74, GE74). Die Einführung des Parameters  $\alpha$  ist ein erster Schritt in dieser Richtung.

Die Schrödingergleichung zum Hamiltonoperator (26), (27) wird mit dem Näherungsansatz

$$(28) \quad \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^M U_{\vec{k}}(\vec{G}_j) \exp(i(\vec{k} + \vec{G}_j) \cdot \vec{r})$$

gelöst. M ist so groß zu wählen, daß Eigenwerte und Fourierkoeffizienten genügend

gut konvergieren. In unserer Rechnung wurde  $M=65$  gewählt, um Konvergenz der Eigenwerte auf etwa  $0,1\text{eV}$  zu sichern (was an den von Fong und Cohen veröffentlichten Werten überprüft wurde). Durch Fouriertransformation erhält man ein Eigenwertproblem vom Typ

$$(29) \quad \sum_{j=1}^M \hat{H}_{\vec{K}}(\vec{G}_i, \vec{G}_j) U_{\vec{K}}(\vec{G}_j) = E_n U_{\vec{K}}(\vec{G}_i)$$

Die Rechenzeit konnte wesentlich dadurch verkürzt werden, daß nur eine Teilmatrix von  $\hat{H}$  exakt diagonalisiert wurde, während der Rest durch Störungsrechnung nach Löwdin (L51) in der Modifikation durch Brust (B64) erfaßt wurde.\* Bei einer Dimension von 27 für den exakt diagonalisierten Anteil ergaben sich an zufällig herausgegriffenen  $\vec{K}$ -Punkten eine Energieabweichung der Größenordnung  $0,5\text{eV}$  und Unterschiede in den Fourierkoeffizienten  $U$  von etwa  $0,02$  (die Summe der  $U^2$  ist auf 1 normiert).

Im einzelnen verläuft der Gang unserer Rechnung folgendermaßen: Mit den von Fong und Cohen angegebenen Pseudopotentialparametern ( $\alpha=1, V(3)=0,2896, V(4)=-0,166, V(8)=-0,0372, V(11)=-0,051, V(12)=0,0954$  Rydberg) und der aus experimentellen Resultaten gewonnenen Annahme, daß Vakuumniveau und Leitungsbandboden zusammenfallen (siehe die Übersicht in PJLL75), d.h.  $V(0)=-0,688 R$ , berechnen wir die Energieeigenwerte und Eigenvektoren der Matrix  $\hat{H}$  an 152  $\vec{K}$ -Punkten in  $1/48$  der Brillouinzone (kubisches Raster mit Maschenweite  $(2\pi/a)/10, a=5,63 \text{ \AA}$ ). Über die Symmetrioperationen wird der Satz von  $\vec{K}$ -Werten auf  $1/16$  der Brillouinzone erweitert, um der Symmetrierniedrigung durch die Oberfläche gerecht zu werden. Falls ein Blochzustand negative Stromrichtung hat, wird eine Spiegelung an der Oberflächenebene vorgenommen.

\* Das Computerprogramm zur Berechnung der Pseudopotential-Bandstruktur wurde mir freundlicherweise von W.Zierau (Universität Münster) zur Verfügung gestellt. Der benutzte Rechner war eine IBM 370/168 des DESY-Rechenzentrums.

Die Stromrichtung wird dabei durch das Vorzeichen von (24a) festgestellt. Der Reflexionskoeffizient  $R$  wird nach (22) berechnet und in (16) eingesetzt, um daraus die Amplituden der ins Vakuum austretenden Wellen zu erhalten. Der Anpassungsfehler wird aus (24),(25) bestimmt und für jeden  $\vec{K}$ -Punkt und jedes Band ausgedrückt, zusammen mit dem Reflexionskoeffizienten und der Zahl austretender Wellen. Für jede austretende Welle wird die Amplitude gespeichert, außerdem die durch (11) gegebene Austrittsrichtung und Information über den korrespondierenden Blochzustand und Oberflächengittervektor. Nachdem alle  $\vec{K}$ -Punkte durchlaufen sind, werden die Daten nach der Energie und den Austrittswinkeln  $\theta, \phi$  sortiert und ausgedruckt.

In der Darstellung des Ergebnisses (Abb.28) ist jede austretende Welle, die in das gegebene Energieintervall von  $15,5\text{eV}$  bis  $16,0\text{eV}$  über der Valenzbandoberkante (bzw.  $6,5-7,0\text{eV}$  über dem Vakuumniveau) fällt, durch einen Punkt im  $(\theta, \phi)$ -Koordinatennetz repräsentiert. Ihr Amplitudenquadrat ist durch die Fläche des Punkts wiedergegeben. Wellen mit geringerer Intensität als  $1/10$  der maximalen sind aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Sie ändern das Bild kaum. Für  $(\theta, \phi)$  wurde die stereographische Darstellung gewählt ( $r \sim \tan(\theta/2)$ ). Das Bild ist zu vergleichen mit dem in Abb.18a dargestellten experimentellen Ergebnis. Dabei ist zu beachten: Die mittlere Schwärzungsdichte in Abb.28 entspricht der winkelabhängigen Zustandsdichte - gegeben durch die Feldemissionsformel von Bross (12) - nur bis auf einen  $\theta$ -abhängigen Faktor. Dies hat folgende Gründe: Die Größe  $P$  entspricht in unserer Geometrie der Zahl der absorbierten Photonen, welche wie  $(1-R(\theta=45^\circ))$  variiert, wobei  $R$  das optische Reflexionsvermögen ist. Dadurch wird die gemessene Intensität mit zunehmender Abweichung von  $\theta=45^\circ$  schwächer, maximal um ca. 20%, wie sich aus den optischen Konstanten von (RW68) abschätzen läßt. Die Schwärzungsdichte erfaßt zwar nicht nur das Amplitudenquadrat (durch die Punktgröße) sondern auch die Zahl der beitragenden Blochzustände (durch die Punktdichte). Doch tritt bei der stereo-

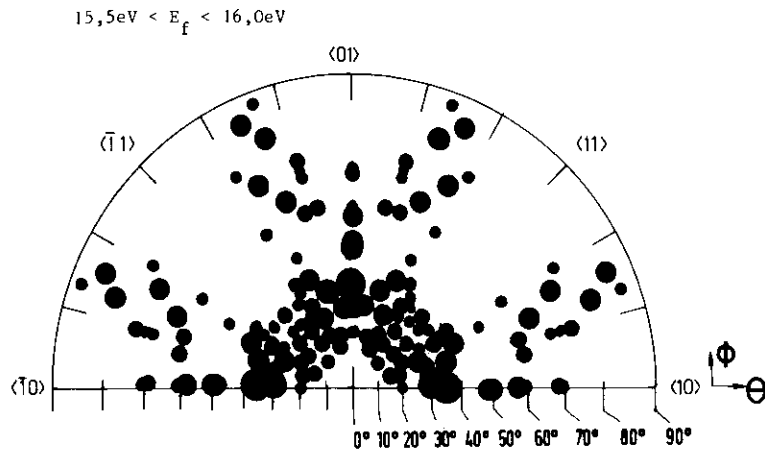


Abb. 28: Ergebnis der Pseudopotentialrechnung mit den Parametern von (FC68). Auslaufende Wellen sind durch Punkte markiert, deren Fläche proportional zum Amplitudenquadrat ist. Die Austrittswinkel  $\Theta, \phi$  sind in stereographischer Projektion dargestellt

graphischen Projektion eine Verzerrung des Raumwinkelintervalls in Abhängigkeit von  $\Theta$  ein. Um eine mathematische Korrelation zu Gl.12 herzustellen, ist es nötig, die Jacobideterminante in dem Ausdruck 
$$N = A_{\lambda}^2 \left| \frac{\partial K_x}{\partial E} \frac{\partial K_y}{\partial r} \frac{\partial K_z}{\partial \phi} \right|$$
 für die Schwärzungsdichte auszuwerten.

Berücksichtigt man dies und wertet nur generelle Züge beim Vergleich von Abb.28 mit Abb.18a, so kann man übereinstimmend ein Minimum der Intensität in (11)-Richtung feststellen. Auch die beiden im Experiment beobachteten Maxima A und B (siehe Kap.4.4) lassen sich zuordnen. Die Zone hoher Schwärzung bei  $\Theta=30^{\circ}$  hat allerdings kein Gegenstück in Abb.18a. Die qualitativ richtigen Züge der Rechnung verwundern auf den ersten Blick, wenn man in Abb.14 die Fong-Cohensche Bandstruktur mit der experimentell ermittelten vergleicht. Doch gerade bei der betrachteten Energie hat man - zumindest auf der  $\lambda$ -Achse - eine relativ ähnliche Lage des  $\Delta_1$ -Zustands im  $\vec{k}$ -Raum. Dasselbe Band -allerdings auf der Z-Achse- hatten wir für Maximum A verantwortlich gemacht. - Auch die recht unsichere Gleichverteilungshypothese, welche überhaupt erst den Vergleich zwischen gemessener Winkelverteilung und winkelabhängiger Zustandsdichte erlaubt, ist bei dieser Energie am ehesten verwirklicht; denn die beobachteten lokalen Minima der Bandstruktur liegen bei tieferen Energien. Nahe solcher Minima hatten wir eine Abweichung von der Gleichverteilung der Elektronen auf alle Blochzustände vermutet (3.3,4.2).

## 6. Zusammenfassung

Gemessen wurde die Winkel- und Energieverteilung der Photoelektronen aus Einkristallen von LiF, NaCl, KCl und KJ (jeweils für die {100}-Fläche). Es wurde monochromatisierte Synchrotronstrahlung verwendet im Photonenenergiebereich von 10 - 30 eV. Dadurch gelang es erstmals, kritische Punkte der Valenz- und Leitungsbänder von LiF und NaCl direkt aus dem Experiment zu gewinnen. Auch über die bei der Photoemission an Isolatoren auftretenden Sekundärprozesse ergab sich zusätzliche Information. Um die Winkelverteilung vollständiger zu verstehen, wurde eine Pseudopotentialrechnung durchgeführt.

### Sekundärprozesse:

Bei Variation der Photonenenergie stellt sich heraus, daß die Winkelverteilung stark von der Endenergie der Elektronen abhängt. Für Endenergien unterhalb einer gewissen Grenze ist sie jedoch unabhängig vom Anfangszustand, aus dem die Elektronen angeregt wurden. Dies läßt sich durch den Impulsübertrag bei Elektron-Phonon-Wechselwirkung erklären, der die Korrelation zum  $\vec{k}$ -Vektor bei der optischen Anregung verdeckt. Elektron-Elektron-Streuung setzt ein, wenn die Elektronen sich so hoch über dem Leitungsbandboden befinden, daß sie ein Exziton anregen können, ohne das Leitungsband zu verlassen. Etwa 1 eV oberhalb dieser Schwelle wird bei NaCl die Winkelverteilung vom Ausgangszustand abhängig. Die Austrittstiefe ist bei dieser Endenergie unter die Elektron-Phonon-Streueglänge gesunken. Somit tragen nur solche Elektronen zur gemessenen Winkelverteilung bei, die weder an Elektronen noch an Phononen gestreut worden sind.

Der Energieverlauf der Elektron-Elektron-Streueglänge ergibt sich aus der Abnahme der Intensität ungestreuter Elektronen. Er zeigt bei NaCl einen starken Abfall nahe der Schwelle und erreicht etwa 5 eV oberhalb der Schwelle die Größenordnung der Atomabstände. Die Elektron-Elektron-Streueglänge beträgt etwa 50 Å an dem Punkt, wo die Winkelverteilung vom Anfangszustand abzuhängen beginnt.

Dies ist ein Maß für die Elektron-Phonon-Streueglänge in guter Übereinstimmung mit dem Fröhlich'schen Polaronenmodell.

### Bandstruktur

#### LiF:

Die Bandlücke läßt sich aus dem Einsatz der Photoemission an einer massiven Probe bestimmen, vorausgesetzt, die Elektronenaffinität ist negativ, wie es Resultate anderer Autoren für LiF ergeben. Auf diese Weise erhält man den Wert  $E_g = 14,1 \pm 0,1$  eV, welcher nicht mit den Extrapolationsunsicherheiten optischer Daten behaftet ist. Energieverteilungen der senkrecht zur Probenoberfläche austretenden Elektronen ergeben die Breite des ersten Leitungsbands auf der  $\Delta$ -Achse (6,5 eV). Spektren oberhalb der Elektron-Elektron-Streugrenze erlauben es, die Lage der Punkte  $X'_5, X'_4$  des kristallfeldaufgespaltenen Valenzbands relativ zur Valenzbandoberkante zu bestimmen (-1,2 eV bzw. -4,2 eV). Durch Verwendung dieser Daten lassen sich wesentliche Strukturen des Absorptionsspektrums deuten. Dabei ergibt sich, daß das erste Leitungsband am X-Punkt die Symmetrie  $X_1$  hat. Hartree-Fock-Rechnungen unter Einschluß von Korrelationseffekten geben die experimentellen Ergebnisse am besten wieder, liefern jedoch ein zu breites Leitungsband.

#### NaCl:

Ähnlich wie bei LiF läßt sich die Energieverteilung der senkrecht zur (100)-Probenoberfläche austretenden Photoelektronen durch die Bandstruktur auf der  $\Delta$ -Achse deuten. Man erhält die Energie folgender Punkte, bezogen auf die Valenzbandoberkante:  $X'_4 = -2,4$  eV,  $X'_5 = -1,4$  eV,  $X_1 = 11,4$  eV,  $\Gamma'_{25} = 17,2$  eV,  $\Gamma'_{12} = 18,7$  eV und das Minimum des dritten Leitungsbandes auf der  $\Delta$ -Achse bei 13,7 eV (Symmetrie  $A_1$ ). Darüber hinaus beobachtet man bei schrägem Austritt  $X_3 = 12$  eV und  $X'_4 = 17$  eV. Bemerkenswert ist, daß  $X_3$  keine nennenswerte Emission in (100)-Richtung liefert. Dies entspricht genau der Symmetrie der Blochfunktion, welche (100)-Partialwellen verbietet. Auch

bei NaCl kommt eine Hartree-Fock-Rechnung mit Korrelationskorrekturen den Ergebnissen am nächsten.

Pseudopotentialrechnung

Eine winkelaufgelöste Zustandsdichte der Leitungsbänder wurde mit Hilfe der von H. Bross entwickelten Feldemissions-Theorie definiert und für NaCl näherungsweise berechnet. Beim Vergleich mit den experimentellen Winkelverteilungen unterhalb der Elektron-Elektron-Streugrenze zeigt sich zwar qualitative Übereinstimmung. Die Fehlergrenzen sind jedoch noch zu groß, um Schlüsse auf die Bandstruktur zu ziehen. Die generell gültigen Ankoppelungsbedingungen zwischen Blochzuständen und der beobachteten ebenen Welle in Austrittsrichtung erlauben es jedoch, aus Austrittsrichtung und kinetischer Energie der Photoelektronen alle möglichen Ursprungsorte in der Brillouinzone auf zwei genau definierte Strecken festzulegen.

Tabelle 6: Auswertung der Photoemissionsdaten ( $E_g$  = Bandlücke,  $E_{ex}$  = Energie des ersten Exzitons)

Elektronenenergie nach der optischen Anregung E (bzgl. Valenzband-Oberkante)	Wesentlicher Sekundärprozeß	Wirkung auf Energie- und Richtungsverteilung	Information über
$E < E_g + E_{ex}$	Elektron-Phonon-Streuung	Sammlung oberhalb von Leitungsbands-Minima; Umverteilung der Richtungen	lokale Band-Minima; Winkelaufgelöste Zustandsdichte der Leitungsbänder;
$E > E_g + E_{ex} + 1 \text{ eV}$	Elektron-Elektron-Streuung	Energieverlust eines Großteils der angeregten Elektronen; K-Erhaltung für die ungestreuten	Valenz- und Leitungsbänder; insbesondere kritische Punkte

7. Ausblick

Wie sich in dieser Arbeit gezeigt hat, ist winkelabhängige Photoelektronenspektroskopie dazu geeignet, direkte Aussagen über die  $E(\vec{k})$ -Beziehung der Elektronen im Festkörper zu machen. Vergleichbar ist in dieser Beziehung nur die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie. Röntgen-Emissions- und Auger-Elektronenspektroskopie enthalten eine recht indirekte Information über den  $\vec{k}$ -Vektor, da sie das Valenzband auf Rumpfniveausprojizieren und nicht auf die Leitungsbandzustände, welche einer ebenen Welle wesentlich ähnlicher sind. Andere Methoden (Compton-Streuung, Winkelkorrelation der Elektron-Positron-Vernichtungsphotonen) messen  $\vec{k}$ -Verteilungen, ohne die Energie aufzulösen. Die winkelabhängige Energieverlustspektroskopie bereitet im konventionellen Transmissionsverfahren erhebliche experimentelle Schwierigkeiten. Um mehrfachen Energieverlust auszuschließen, benötigt man extrem dünne einkristalline Folien als Probe. Im Reflexionsverfahren verspricht die Energieverlustspektroskopie vergleichbare Möglichkeiten wie die Photoelektronenspektroskopie.

Die starke Wechselwirkung niederenergetischer Elektronen mit dem Kristall bringt es mit sich, daß elektronenspektroskopische Methoden im Energiebereich von 10 - 100 eV sehr oberflächenempfindlich sind. Oft ist es deshalb schwierig, Oberflächeneffekte von Volumeneigenschaften abzutrennen. Wird die Wechselwirkung so stark, daß die Austrittstiefe in die Größenordnung der Gitterkonstanten fällt, so verliert der Impuls infolge der Unschärferelation seine Eigenschaften als gute Quantenzahl. Auf ähnliche Weise verliert auch die Energie im Einelektronenbild ihren Sinn, wenn Sekundärprozesse zeitlich nicht mehr von der primären Anregung abtrennbar sind. Deshalb wird es wohl kaum eine Methode geben können, die etwa der Ausmessung von Phonondispersionsrelationen durch Neutronenstreuung gleichkommt. Eine Weiterentwicklung der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie ist jedoch durchaus denkbar, und zwar auf zwei Wegen:

- A) Hochaufgelöste Spektroskopie bei senkrechtem Austritt aus niedrig indizierten Kristallflächen, die es erlaubt, direkte Übergänge zwischen verschiedenen Bändern energetisch zu trennen.
- B) Gleichzeitige Erfassung aller Austrittsrichtungen - auf Kosten der Energieauflösung. Dadurch sollte es möglich sein, relativ schnell die Bindungsgeometrie bei Adsorbatsystemen festzustellen.

In beiden Fällen wird man zum Verständnis der Messungen die Photonenenergie variieren müssen, wenn die vorliegenden Rechnungen der Wirklichkeit noch nicht genügend nahe kommen, um eine zweifelsfreie Interpretation zu ermöglichen.

Literatur

- AET73 J.M. Adams, S. Evans, I.M. Thomas, J.Phys. C 6, L382 (1973)
- B64 D. Brust, Phys.Rev. 134, A 1337 (1964)
- B71 D. Blechschmidt, Dissertation, Universität München 1971
- B72 J.M. Ballantyne, Phys.Rev. B6, 1436 (1972)
- B73 U. Backhaus, Diplomarbeit, DESY-Bericht F41-73/11
- B75 N.E. Brener, Phys.Rev. B11, 1600 (1975)
- B76 H. Bross, private Mitteilung; siehe dazu auch eine im Sommer 1976 gehaltene Vorlesung
- BC72 C.M. Bertoni, C. Calandra, phys.stat.sol. (b) 50, 527 (1972)
- BL73 A.D. Baer, G.J. Lapeyre, Phys.Rev.Lett. 31, 304 (1973)
- BLLJ76 F.L. Battye, J. Liesegang, R.C.G. Leckey, J.G. Jenkin, Phys.Rev. B13, 2646 (1976)
- BS40 H.M. O'Brien, H.W.B. Skinner, Proc.R.Soc. A 176, 229 (1940)
- BS64 C.N. Berglund, W.E. Spicer, Phys.Rev. 136, A 1030, A 1044 (1964)
- BSS70 D. Blechschmidt, M. Skibowski, W. Steinmann, phys.stat.sol. 42, 61 (1970)
- BT74 J. Bandet-Faure, L. Touzillier, Surf.Sci. 43, 183 (1974)
- BTMQ75 J. Bandet, L. Touzillier, A.Malavaud, Y. Quemener, Surf.Sci. 51, 174 (1975)
- CCC73 J.R. Chelikowsky, O.J. Chadi, M.L. Cohen, Phys.Rev. B8, 2786 (1973)  
siehe auch J.R. Chelikowsky, M.L. Cohen, Phys.Rev. B14, 556 (1976)
- CH70 M.L. Cohen, V. Heine in Solid State Physics 24, 38 (1970), herausgegeben von H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York, London 1970
- CLL71 R.C. Chaney, E.E. Lafon, C.C. Lin, Phys.Rev. B4, 2734 (1971)
- DBG76 E. Dietz, H. Becker, U. Gerhardt, Phys.Rev.Lett. 36, 1397 (1976)
- DF72 D.M. Drost, J.L. Fry, Phys.Rev. B5, 684 (1972)
- DS73 T.H. DiStefano, W.E. Spicer, Phys.Rev. B7, 1554 (1973)

EHKW76 J. Estel, H. Hoinkes, H. Kaarmann, N. Nahr, H. Wilsch, Surf.Sci. 54, 393 (1976)

EMS67 R.C. Eden, J.L. Moll, W.E. Spicer, Phys.Rev.Lett. 18, 597 (1967)

EP75 W.F. Egelhoff, D.L. Perry, Phys.Rev.Lett. 34, 93 (1975)

EWSW74 K.N. Euwema, G.G. Wepfer, G.T. Surratt, D.L. Wilhite, Phys.Rev. B9, 5249 (1974)

FBWH76 C.S. Fadley, R.J. Baird, L.F. Wagner, Z. Hussain, in "Photoemission from Surfaces", Noordwijk meeting 1976, ESA preprint SP118

FC68 C.Y. Fong, M.L. Cohen, Phys.Rev.Lett. 21, 22 (1968),  
(Die Symmetrien der höheren Leitungsbänder sind dort noch falsch angegeben)  
Phys.Rev. 185, 1168 (1969)

FC74 B. Feuerbacher, N.E. Christensen, Phys.Rev. B10, 2349, 2373 (1974)

Ga74 J.W. Gadzuk, Solid State Comm. 15, 1011 (1974), weitere Veröffentlichungen desselben Autors sind dort zitiert

Gu74 W. Gudat, Dissertation, Universität Hamburg 1974

G76 N. García, Phys.Rev.Lett. 37, 912 (1976)

GAK64 G.W. Gobeli, F.G. Allen, E.O. Kane, Phys.Rev.Lett. 12, 94 (1964)

GD71 U. Gerhardt, E. Dietz, Phys.Rev.Lett. 26, 1477 (1971)

GE74 W.O. Grobman, O.E. Eastman, Phys.Rev.Lett. 33, 1034 (1974)

GZ71 D.E. Golden, A. Zecca, Rev.Sci.Instr. 42, 210 (1971)

HNR76 P. Heimann, N. Neddermeyer, H.F. Roloff, Phys.Rev.Lett. 37, 775 (1976)

HS75 F.J. Himpfel, W. Steinmann, Phys.Rev.Lett. 35, 1025 (1975)

ISS71 Y. Iguchi, H. Sugawara, T. Sasaki, Conf. Digest of the III. Int.Conf. on VUV Radiation Physics, Tokio (1971), Hrsg. Y. Nakai, 1p B1-6

JM69 L.W. James, J.L. Moll, Phys.Rev. 183, 740 (1969)

K28 S. Kikuchi, Japan J.Phys. 5, 83 (1928)

K61 R. Kato, J.Phys.Soc. Japan 16, 2525 (1961)

K64 E.O. Kane, Phys.Rev.Lett. 12, 97 (1964)

K66 E.O. Kane, Phys.Rev. 147, 335 (1966), Journ.Phys.Soc. Japan 21, Supplement, 37 (1966)

K67 E.O. Kane, Phys.Rev. 159, 624 (1967)

K69 C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg, München 1969 S. 201

K72 E.E. Koch, Dissertation, Universität München 1972

KL74 K.L. Kliewer, Phys.Rev.Lett. 33, 900 (1974), Phys.Rev. B14, 1412 (1976)

Ku74 A.B. Kunz, s. KHK74 S. 331

KHK74 E.E. Koch, R. Haensel, C. Kunz Eds. Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (Vieweg/Pergamon, Braunschweig (1974))

KLG75 J.A. Knapp, G.J. Lapeyre, P.L. Gobby, 1975 March meeting in Denver, Bulletin of the Am.Phys.Soc. March 1975, GNI

KMC73 A.B. Kunz, D.J. Mickish, T.C. Collins, Phys.Rev.Lett. 31, 756 (1973)

KRSSSS74 E.E. Koch, B. Raz, V. Saile, N. Schwentner, M. Skibowski, W. Steinmann, Japan J.Appl.Phys. Suppl. 2, Part 2, 775 (1974)

KV35 W. Kossel, H. Voges, Ann. d. Physik [5], 23, 677 (1935)

L31 M. v. Laue, Phys.Rev. 37, 53 (1931)

L51 P.O. Löwdin, J.Chem.Phys. 19, 1396 (1951)

L70 W. Lotz, Z. Phys. 232, 101 (1970)

L74 A. Liebsch, Phys.Rev.Lett. 32, 1203 (1974)

L76 A. Liebsch, Solid State Comm. 19, 1193 (1976)

LAKG74 G.J. Lapeyre, J. Anderson, J.A. Knapp, P.L. Gobby, s. KHK74, S. 380

LBHAKG74 G.J. Lapeyre, A.D. Baer, J. Hermanson, J. Anderson, J.A. Knapp, P.L. Gobby, Solid State Comm. 15, 1601 (1974)

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

LHU73 I. Lindau, J.C. Helmer, J. Uebbing, Rev.Sci.Instr. 44, 265 (1973)

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

LS73 G.E. Laramore, A.C. Switendick, Phys.Rev. B7, 3615 (1973)

LSR65 J.C. Lemonnier, G. Stephan, S. Robin, C.r.hebd.séanc.Acad.Sci., Paris 261, 2463 (1965), siehe auch G. Stephan, Dissertation, Universität Rennes 1970

M62 T. Miyakawa, J.Phys.Soc. Japan 17, 1898 (1962)

M65 P.H. Metzger, J.Phys.Chem. Solids 26, 1879 (1965)

M70 G.D. Mahan, Phys.Rev.Lett. 24, 1068 (1970), Phys.Rev. B2, 4334 (1970)

M73 G.D. Mahan, phys.stat.sol. (b) 55, 703 (1973)

MBG076 A. Nosser, Ch. Burggraf, S. Goldsztaub, Y.H. Ohtsuki, Surf.Sci. 54, 580, (1975)

MG62 A. Milgram, M.P. Givens, Phys.Rev. 125, 1506 (1962)

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

MKC74 D.J. Mickish, A.B. Kunz, T.C. Collins, Phys.Rev. B9, 4461 (1974)

MLFLC73 W.P. Menzel, C.C. Lin, D.F. Fouquet, E.E. Lafon, R.C. Chaney, Phys.Rev.Lett. 30, 1313 (1973)

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

N74 P.O. Nilsson, in Elementary Excitations in Solids, Molecules and Atoms, Part B, S. 351, Plenum Press, London, New York 1974, herausgeg. von J.T. Devreese, A.B. Kunz, T.C. Collins

P71 G.S. Painter, Lit.J.Quantum Chem. 5, 501 (1971)

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

P74 C.J. Powell, Surf.Sci. 44, 29 (1974)

P75 M. Piacentini, Solid State Comm. 17, 697 (1975)

PH70 L.J. Page, E.H. Hygh, Phys.Rev. B1, 3472 (1970)

PJLL75 R.T. Poole, J.G. Jenkin, J. Liesegang, R.C.G. Leckey, Phys.Rev. B11, 5179 (1975)

PLLJ75 R.T. Poole, J. Liesegang, R.C.G. Leckey, J.G. Jenkin, Phys.Rev. B11, 5190 (1975)

PL076 M. Piacentini, D.W. Lynch, C.G. Olson, Phys.Rev. B13, 5530 (1976)

PP74 K.C. Pandey, J.C. Phillips, Phys.Rev. B9, 1552 (1974)

PS74 W. Pong, J.A. Smith, Phys.Rev. B9, 2674 (1974)

RC64 E.G. McRae, C.W. Caldwell, Surf.Sci. 2, 509 (1964)

RF75 D.L. Rogers, C.Y. Fong, Phys.Rev.Lett. 34, 660 (1975)

RMRD75 K.K. Rao, T.J. Moravec, J.C. Rife, R.N. Dexter, Phys.Rev. B12, 5937 (1975)

RW67 D.M. Roessler, W.C. Walker, J.Phys.Chem. Solids 28, 1507 (1967)

RW68 D.M. Roessler, W.C. Walker, Phys.Rev. 166, 599 (1968)

S72 W.E. Spicer, in "The Optical Properties of Solids" ed. by F. Abeles (North Holland, Amsterdam 1972) S. 794

S75 N. Schwentner, Dissertation, Universität München 1975

SAHL76 R.J. Smith, J. Anderson, J. Hermanson, G.J. Lapeyre, Solid State Comm. 19, 975 (1976)

SC75 G.M. Shmelev, Chan Min<sup>1</sup> Shor, Fiz.Tverd.Tela 17, 3323 (1975) Sov.Phys.Solid State 17, 2179 (1976)

SHSSSK75 N. Schwentner, F.J. Himpfel, V. Saile, M. Skibowski, W. Steinmann, E.E. Koch, Phys.Rev.Lett. 34, 528 (1975)

SS67 M. Skibowski, W. Steinmann, J.Opt.Soc.Am. 57, 112 (1967)

SS070 H. Saito, S. Saito, R. Onaka, Journ.Phys.Soc. Japan 28, 699 (1970)

ST73 N.V. Smith, M.M. Traum, Phys.Rev.Lett. 31, 1247 (1973) in dieser Arbeit sind erstmals beide Austrittswinkel erfaßt. Ältere, unvollständigere Resultate sind dort zitiert.

STD74 N.V. Smith, M.M. Traum, F.J. DiSalvo, Solid State Comm. 15, 211 (1974); siehe auch N.V. Smith, M.M. Traum, Phys.Rev. B11, 2087 (1975)

STKAL76 N.V. Smith, M.M. Traum, J.A.Knapp, J.Anderson, G.J.Lapeyre, Phys.Rev. B13, 4462 (1976)

TRS74 M.M. Traum, J.E. Rowe, N.E. Smith, J.Vac.Sci.Technol. 12, 298 (1975)

WFF76 R.F. Willis, B. Feuerbacher, B. Fitton, Solid State Comm. 18, 1315 (1976)

WLW75 P.M. Williams, D. Latham, J. Wood, Journ. Electr. Spectr. 7, 281 (1975)

WME74 M. Watanabe, H. Nishida, A. Ejiri, s. HKH74, S. 370



Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1974 bis 1976 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg.

Herrn Prof. Dr. W. Steinmann gilt mein besonderer Dank für die engagierte Förderung der Arbeit. Prof. Dr. H. Bross danke ich für wertvolle Hinweise zu den theoretischen Grundlagen.

Für ihre freundschaftliche Hilfe bei der Lösung technischer und physikalischer Probleme danke ich den Herren Dr. E.E. Koch, R. Nürnberger, Dipl.-Phys. D. Pudewill, Dipl.-Phys. H.W. Rudolf, Dr. V. Saile, Dr. N. Schwentner, Dr. M. Skibowski. Dr. W. Zierau hat mir freundlicherweise ein Bandstruktur-Rechenprogramm überlassen. Viele Mitglieder der Gruppe F 41 bei DESY haben die Arbeit mit Ratschlägen und Diskussionsbeiträgen gefördert.

Frau E. Thumann war so freundlich, die Schreibearbeit zu dieser Dissertation zu übernehmen. Dafür möchte ich ihr herzlich danken, ebenso wie Frau V. Fischer, Herrn W. Knaut, Fräulein K. Köhler, Fräulein D. Stanusch und Herrn J. Schmidt, die Abbildungen und Photographien angefertigt haben.

