Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 49 (1976)
Heft: 2

Artikel: Photoemissions-Spektroskopie an Europiumchalkogeniden
Autor: Munz, P.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-114769

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Helvetica Physica Acta, Vol. 49 (1976), Birkhäuser Verlag, Basel

Photoemissions-Spektroskopie an Europiumchalkogeniden

by **P. Munz**

Laboratorium für Festkörperphysik, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, Schweiz

(18. XI. 1975)

Abstract. Photoemission-measurements on cleaved EuO, $Eu_{1-x}Gd_xO$, $Eu_{1-x}La_xO$, EuSe and EuTe are reported. The spectral dependence of the quantum yield, the energy distribution curves and their derivatives as well as the dependence on the angle of incident radiation were investigated over the photonenergy range from 1.6 eV to 10 eV. It is shown that the emission spectra mainly reveal bulk properties of the sample. The nonmetallic character of the undoped samples is clearly reflected by the measurements. The energy gap, the ionization energies and the positions of the occupied 4*f*- and valence states are discussed. Additional levels due to doping were detected and their energy was determined from the spectra.

From these measurements, a consistent picture of the electronic structure of the Europium chalcogenides is obtained.

1. Einleitung

Die Photoemissions-Spektroskopie stellt eine eine relativ junge festkörperphysikalische Untersuchungsmethode dar, die etwa seit den Sechzigerjahren intensiv praktiziert wird. Sie hat sich in Ergänzung anderer Methoden, z.B. rein optischer, bei verschiedenen Substanzen als sehr wirkungsvolles Instrument zur Bestimmung der elektronischen Struktur erwiesen.

Die Bandstruktur der Europiumchalkogenide ist trotz der grossen Zahl veröffentlichter Arbeiten noch Gegenstand grundlegender Kontroversen, sowohl was die Resultate aus Bandberechnungen als auch aus experimentellen Untersuchungen betrifft. Eine Besonderheit dieser Substanzen, die eine wesentliche Ursache für die Schwierigkeiten bei den üblichen Bandberechnungsmethoden darstellt, besteht darin, dass in diesen Verbindungen im Energiebereich der Valenzzustände Band- und intrinsische lokalisierte Zustände koexistieren.

2. Grundlagen der Photoemissions-Spektroskopie

2.1. Das Dreistufenmodell der Photoemission

In diesem Modell wird angenommen, dass die Photoemission allein aufgrund des Volumeneffektes erklärt werden kann. Obschon die Grundlagen längst bekannt waren, wurde diese Behandlungsweise der Photoemissions-Spektroskopie erst von Spicer [1, 2] und Kane [3] eingehend diskutiert und bei verschiedenen Substanzen erfolgreich erprobt. Die grundlegende Voraussetzung dieses Modells, die eine einfache

Interpretation der gemessenen Photoemissions-Spektren ermöglicht, besteht darin, dass die optische Anregung der Elektronen, ihr Transport zur Oberfläche und der Austritt ins Vakuum als unabhängige Prozesse betrachtet werden können. Dabei ergibt sich folgender Ausdruck für die Energieverteilung $N(E)$ der Elektronen, die bei Einstrahlung von monochromatischem Licht der Energie $h\nu_0$ emittiert werden[1])

$$N(E, h\nu_0) = C(h\nu_0, E) \sum_{i,f} \int_{BZ} d^3k |M_{if}|^2 \cdot \delta\{E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - h\nu_0\} \delta\{(E - E_f(\vec{k})\} \tag{1}$$

Die Summe erstreckt sich über alle besetzten Bänder i und alle unbesetzten Bänder f. Die Integration ist über die ganze Brillouinzone BZ zu erstrecken. M_{if} ist das Matrixelement für den optisch induzierten Uebergang vom Anfangszustand $E_i(\vec{k})$ zum Endzustand $E_f(\vec{k})$. Verglichen mit den anderen Faktoren im Integranden, wird dieses Matrixelement in vielen Fällen als schwach variierende Funktion angesehen [4, 5]. Der Faktor C $(h\nu_0, E)$ enthält die Wahrscheinlichkeiten für den Transport eines angeregten Elektrons zur Oberfläche und den Austritt durch diese. Er lautet ausgeschrieben:

$$C(h\nu_0, E) = A(h\nu_0) \cdot K(\alpha, L, T_0) \cdot \frac{\alpha \cdot L}{1 + \alpha L} \cdot T_0(E). \tag{2}$$

In diesem Ausdruck bedeuten $L(E)$ die mittlere freie Weglänge der angeregten Elektronen in der Probe und $\alpha(h\nu_0)$ den optischen Absorptionskoeffizienten des Photoemitters. $A(h\nu_0)$ ist eine Normierungskonstante. Für die Wahrscheinlichkeit, dass ein angeregtes Elektron der Energie E ungestört die Oberfläche erreicht, gilt [1]:

$$K(\alpha, L, T_0) \cdot \frac{\alpha L}{1 + \alpha L}$$

Der Faktor $K(\alpha, L, T_0)$ variiert langsam und nimmt nur Werte zwischen 0,5 und 1 an [1]. $T_0(E)$ bezeichnet man als Entweichfunktion. Sie kann für quasi-freie Elektronen leicht berechnet werden. Diese Funktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Elektron der Energie E, das die Oberfläche erreicht hat, die Oberflächenbarriere überwinden und ins Vakuum austreten kann. Wegen des annähernd reziproken Verhaltens von Transport- und Austrittswahrscheinlichkeit ist $C(h\nu_0, E)$ für Endenergien, die mehr als 1 bis 2 eV oberhalb des Vakuumniveaus liegen, im allgemeinen nur schwach energieabhängig und kann deshalb nicht zu einer starken Strukturierung in der EDC Anlass geben.

Die mittlere freie Weglänge $L(E)$ der angeregten Elektronen, die auch als Austrittstiefe der Photoelektronen bezeichnet wird, ist Gegenstand von Kontroversen. Diese Grösse ist von fundamentalem Interesse, da sie Auskunft darüber gibt in welchem Ausmass die Photoemissions-Spektren durch die Eigenschaften des Volumens und der Oberfläche bestimmt werden. Langer [6] hat eine Zusammenstellung neuerer Messungen der Austrittstiefen in verschiedenen Probensubstanzen publiziert. Sie zeigt, dass nur bei Elektronen-Energien, die kleiner als 10 eV bzw. grösser als 10^3 eV sind, Austrittstiefen von mehr als 20 Å erwartet werden können.[2]) Mässige Vakuum-

---

[1]) Solche Energieverteilungskurven werden im folgenden als EDC (energy distribution curves) bezeichnet.

[2]) Neueste Messungen an Ni und Cu [7] ergeben, dass die Austrittstiefen der Elektronen in diesen Metallen bei Photonenergien von 5 bis 10 eV sogar unter 10 Å liegen.

Ultraviolett Energien wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, erscheinen hingegen zur Bestimmung von Volumeneigenschaften von Halbleitern und Isolatoren mit ihren relativ grossen Austrittstiefen geeignet. Der Ausdruck (1) kann besser in der folgenden Form interpretiert werden:

$$N(E, h\nu_0) = C(h\nu_0, E) \sum_{i,f} \int \frac{dl\,|M_{if}|^2}{|\nabla_{\vec{k}} E_f(\vec{k}) \times \nabla_{\vec{k}} E_i(\vec{k})|} \tag{3}$$

Das Kurvenintegral wird längs der Schnittlinie der beiden Flächen $E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) = h\nu_0$ und $E_f(\vec{k}) = E$ gebildet.

Maxima in der EDC sind, abgesehen von den Einflüssen durch die Matrixelemente, unter den folgenden Bedingungen zu erwarten [3]:

(a) Endzustand gehört zu optischem kritischem Punkt: $\nabla_{\vec{k}}\{E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k})\} = 0$.

(b) Endzustand gehört zu zweidimensionalem kritischem Punkt: a Konstante $\nabla_{\vec{k}}\{E_f(\vec{k}) - aE_i(\vec{k})\} = 0$.

(c) Anfangs- oder Endzustand zeigen kritischen Punkt in der Zustandsdichte: $\nabla_{\vec{k}} E_i(\vec{k}) = 0$ oder $\nabla_{\vec{k}} E_f(\vec{k}) = 0$.

Der Typus einer gemessenen Struktur kann oft dank ihrer Abhängigkeit von der Photonenergie bestimmt werden [2, 3]. Zum Beispiel ist für ein Maximum der EDC, das infolge eines Maximums in der Dichte der Anfangszustände $\nabla_{\vec{k}} E_i(\vec{k}) = 0$ entsteht, zu erwarten, dass sich diese Struktur in der EDC bei Aenderung $\Delta h\nu$ der Photonenergie um denselben Energiebetrag ΔE verschiebt. Diese Zuordnung ist umso eindeutiger, je ausgedehnter der Bereich der Photonenergie ist, in dem diese Gesetzmässigkeit nachgewiesen werden kann.[3]) Wird keine $\vec{k}$-Erhaltung vorausgesetzt, so sind in den Energieverteilungskurven nur noch Maxima vom Typus (c) zu erwarten, denn die Energieverteilung kann in diesem Falle wie folgt dargestellt werden:

$$N(E, h\nu_0) \propto C(h\nu_0, E) \cdot D_i(E - h\nu_0) \cdot D_f(E) \cdot |M_{if}|^2 \tag{4}$$

Die Energieverteilungskurven sind unter dieser Einschränkung direkt mit den Zustandsdichten $D_i(E - h\nu)$ und $D_f(E)$ verknüpft. In den nachstehenden Fällen können, im Rahmen des Dreistufenmodells, aus den Energieverteilungskurven näherungsweise Zustandsdichten herausgelesen werden:

- In Flüssigkeiten gilt keine $\vec{k}$-Erhaltungsregel [9].
- In Festkörpern falls der Anfangs- oder Endzustand des optischen Ueberganges ein lokalisierter Zustand ist [10].
- Im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung (ESCA) sind so viele Uebergänge möglich, dass die $\vec{k}$-Erhaltung praktisch entschärft wird [11, 12].
- Aus der Bedingung (c) folgt, dass auch bei $\vec{k}$-Erhaltung zumindest Teile der EDC ausgeprägte Strukturen (z.B. ein schmales Band) der Zustandsdichte der Probe widerspiegeln. Das ist dann möglich, wenn in der Umgebung einer solchen Struktur keine Singularitäten oder eine grössere Anzahl schwacher Singularitäten vom Typus (a) und (b) der Bandpaare vorliegen, so dass grosse Bereiche des $\vec{k}$-Raumes am optischen Uebergang beteiligt sind.

Dass sich gemessene EDC's in vielen Fällen [2] durch den Ansatz (4) annähern lassen

---

[3]) Die Energieabhängigkeit eines kritischen Punktes des Typs (a) und (b) von der Photonenergie zeigt kaum einen derartigen linearen Verlauf mit Steigung eins. Ueberdies existiert eine solche kritische Linie zumeist nur in einem sehr begrenzten Energiebereich [8].

muss folglich nicht unbedingt bedeuten, dass die von Spicer [13] vorgeschlagenen nichtdirekten Uebergänge in der optischen Absorption vorherrschen.[4])

Zusätzlich zu den bis jetzt besprochenen primären Elektronen können in den EDC's noch sekundäre Elektronen auftreten. Sie entstehen dadurch, dass beim Elektron–Elektron Stoss während des Transportes des angeregten Elektrons zur Oberfläche die am Stoss beteiligten Elektronen noch genügend Energie besitzen, oder erhalten haben um die Potentialbarriere zu überwinden. Diese sekundären Elektronen treten hauptsächlich am niederenergetischen Ende der EDC auf, wo sie Anlass zu einem breiten, strukturlosen Untergrund geben. Ein diskreter Energieverlust der angeregten Elektronen kann anderseits durch die Anregung von Plasmonen entstehen.

2.2. Kritik des Dreistufenmodells und exaktere Behandlungen der Photoemission

Das Dreistufenmodell hat sich bei der Interpretation von Photoemissionsspektren, gemessen an verschiedenen Substanzen, bewährt, indem die nach diesem Modell mit Hilfe anerkannter, theoretischer Bandstrukturen berechneten Spektren im wesentlichen mit den experimentell erhaltenen übereinstimmen, siehe z.B. [14–16, 8]. Dieses halbphänomenologische Modell kann aber nicht exakt aus einem allgemeinen Formalismus abgeleitet werden [17].[5]) Bis heute ist es auch nicht gelungen theoretisch den Näherungsgrad des Dreistufenmodells abzuschätzen [17]. Und seine Formulierung erscheint, vor allem was die Berücksichtigung der Streuprozesse betrifft, nicht konsistent.[6])

Kürzlich sind deshalb verschiedene Versuche unternommen worden, die Photoemission als Vielteilchenproblem von ersten Prinzipien ausgehend oder doch zumindest mit besseren Näherungsmethoden in den Griff zu bekommen [17–24]. Die Pionier-Arbeit von Ashcroft [18, 19] zeigt, dass der Volumen- und der Oberflächeneffekt, die in allen früheren Arbeiten getrennt behandelt wurden, gleichzeitig einen massgeblichen Beitrag zur Emissionsstromdichte liefern können. In diesem Falle interferieren die beiden Prozesse und dürfen deshalb in einer exakten Behandlung nicht voneinander isoliert betrachtet werden. Der allgemeinste Ausdruck für den Photostrom der erwähnten Arbeit wurde indessen bis heute ausschliesslich in Form eines auf die Näherung unabhängiger Teilchen vereinfachten Ausdrucks ausgewertet und auch das nur für einfachste Modelle des Festkörpers: für das Modell freier Elektronen, das Kronig–Penney-Modell und für das Goodwin-Modell [19]. Für Vergleiche mit Experimenten erscheinen diese Modelle noch zu unrealistisch, doch widerspiegeln diese Berechnungen bereits charakteristische Züge der Photoemission: Die für das Kronig–Penney-Modell berechneten Energieverteilungskurven zeigen, hinsichtlich

---

[4]) Eine gewisse Begründung dafür, dass die $\vec{k}$-Erhaltung bei der optischen Anregung nicht strikte gilt, ergibt sich aus der kurzen mittleren freien Weglänge der angeregten Elektronen. Entsprechend der Lokalisierung der zugehörigen Wellenfunktionen wird ihr k-Wert unscharf.

[5]) Das Dreistufenmodell kann gewissermassen als näherungsweise Lösung des Photoemissionsproblems aufgrund eines 'Separationsansatzes' betrachtet werden. Dabei ist aber erstens die Grösse der Vernachlässigungen bei dieser willkürlichen Aufteilung des Photoemissionsvorganges in Teilprozesse kaum bekannt, und zweitens bereitet auch die isolierte Behandlung der Teilprozesse Schwierigkeiten.

[6]) Ein innerer Widerspruch des Dreistufenmodells besteht darin, dass für den Absorptionsprozess, ebenso wie z.B. bei der Berechnung des Absorptionskoeffizienten, der Endzustand als Blochzustand beschrieben wird, währenddem dem angeregten Elektron eine sehr geringe mittlere freie Weglänge oder Austrittstiefe zugeschrieben werden muss, die nur für Wellenpakete sinnvoll erscheint.

des auf den 'Volumeneffekt zurückgehenden Beitrages', einen ähnlichen Verlauf wie die nach dem Stufenmodell für quasifreie Elektronen, unter $\vec{k}$-Erhaltung berechneten. Sie liefern damit eine gewisse Rechtfertigung des Stufenmodells. Die Behandlung des Goodwin-Modells demonstriert den nicht immer vernachlässigbaren Einfluss der Matrixelemente auf die Form der Energieverteilungskurven.

Es zeigt sich, dass heute eine riesige Lücke zwischen den theoretischen Berechnungen der Photoemission und den experimentellen Resultaten besteht, insofern als erstens bessere Approximationen als das Dreistufenmodell kaum auf realistische Bandstrukturmodelle angewandt werden können, und zweitens die elektronische Struktur des Festkörpers vor allem an der Oberfläche noch ungenügend bekannt ist.[7]) Zur Zeit ist man also in der Photoemissions-Spektroskopie noch weitgehend auf die Anwendung des halbphänomenologischen Dreistufenmodells angewiesen.[8]) In jedem speziellen Falle muss demnach dieses Modell auf seine Verwendbarkeit hin untersucht werden. Es sind Messergebnisse bekannt, die wahrscheinlich nicht mit diesem Modell erklärt werden können [25]. Dieser Situation entspricht die Tatsache, dass bei den meisten experimentellen Photoemissionsuntersuchungen, z.B. mit Energieverteilungskurven, nur markante Strukturen und vor allem deren Lage interpretiert werden, obschon in den Messkurven darüber hinaus noch viel mehr Information enthalten ist, wie z.B. die relativen Amplituden dieser Strukturen, die aber kaum analysiert werden können.

3. Die Europiumchalkogenide

Die magnetischen Isolatoren EuO, EuS, EuSe und EuTe können wegen ihrer magnetischen und kristallographischen Einfachheit als Modellsubstanzen für das Studium magnetischer Wechselwirkungen betrachtet werden. Hieraus, wie aus der Grosszahl neuer magnetischer, magneto-optischer und elektrischer Effekte erklärt sich das anhaltende Interesse, das diese Substanzen gefunden haben [26–28].

Zur Interpretation dieser mannigfaltigen Eigenschaften wurden verschiedene Bandstrukturen vorgeschlagen. Eines der ersten Modelle, das im Zusammenhang mit einer Erklärung der Austauschwechselwirkung zwischen den Spins der Europium-Ionen aufgestellt wurde, stammt von Methfessel [29]. Wachter [26] konnte aus den atomaren Energieniveaus der freien Ionen ein ähnliches Bandschema approximativ ermitteln. Die das magnetische Moment tragenden, besetzten 4*f*-Zustände liegen nach dieser Abschätzung in der Energielücke zwischen den Valenzzuständen, die aus den *p*-Wellenfunktionen der Anionen abgeleitet werden, und den Leitungsbändern, die aus den 5*d*, 6*s* und 6*p*-Zuständen des Europium-Ions entstehen. Exaktere und aufwendigere theoretische Behandlungen der Bandstruktur der Europiumchalkogenide wurden nach der APW-Methode von Cho [30] und nach der OPW-Methode von Lendi [31] durchgeführt. Im wesentlichen bestätigen beide Berechnungen die früheren qualitativen Vorschläge. Bei der APW-Methode hängt die Lage der 4*f*-Zustände empfindlich von der Grösse des gewählten Slater Austausch-Potentials ab, während sie nach der OPW-Berechnung zwangsläufig in die Energielücke zu liegen kommen.

---

[7]) Eine exakte Behandlung der Photoemission müsste auch die Variation des lokalen elektromagnetischen Feldes in der Nähe der Oberfläche berücksichtigen (relative Beiträge von Oberflächen- und Volumeneffekt).

[8]) Das Dreistufenmodell ist nur anwendbar unter der Voraussetzung, dass der Volumeneffekt dominiert, was z.B. bei grösseren Austrittstiefen der Fall sein dürfte.

Beide Berechnungen zeigen in verschiedenen wichtigen Details Abweichungen voneinander, und keine der beiden vermag die optischen Spektren zufriedenstellend zu erklären [32]. Die Behandlung einer ionogenen Substanz, die lokalisierte 4*f*-Zustände im Bereich der Valenz- und Leitungsbänder besitzt, mit Bandberechnungen, die auf einem effektiven Einelektronen-Potential beruhen, erscheinen fragwürdig. Wie in der Arbeit [31] bemerkt wird, sollte auch die Spin-Bahnkopplung berücksichtigt werden.

4. Die Durchführung des Experiments

4.1. Präparation der Probenoberflächen

Die enorme Oberflächenempfindlichkeit der Photoemission führt dazu, dass Photoemissions-Spektroskopie nur an nahezu atomar reinen Probenoberflächen oder entsprechend genau definierten inhomogenen Oberflächen zu interpretierbaren Ergebnissen führt. Bruchteile einer Monoschicht von Fremdatomen vermögen erwiesenermassen die Emissionseigenschaften grundlegend zu verändern [33].

Die Spaltung von Kristallen im Messvakuum scheint die zuverlässigste Methode zur Erzeugung reiner und definierter Oberflächen der Europiumchalkogenide zu sein und wurde hier durchwegs angewandt. Ein Spaltmechanismus erlaubt Plättchen der minimalen Dicke von einem Millimeter von Proben der typischen Dimension $4 \times 5 \times 5\,\text{mm}^3$ abzuspalten. Die Europiumchalkogenide kristallisieren in der NaCl Struktur und spalten bevorzugt in der (100) Ebene. Alle Messungen wurden an derart orientierten Oberflächen durchgeführt.

Neben der Reinheit können auch die Oberflächenrauhheit und Deformationen des Gitters an der (realen) Oberfläche (z.B. durch den Spaltvorgang verursacht) die Photoemission beeinflussen. Ueber die Bestimmung dieser Oberflächenausprägungen und ihren Einfluss auf die Emission ist noch wenig bekannt. An Silizium und Germanium wurde die Rauhheit gespaltener Oberflächen untersucht [34]. Die Anzahl der Oberflächenatome in Eckpositionen, die zusätzliche Oberflächenzustände verursachen können, machen in diesen Substanzen 1–5% aller Atome an der Oberfläche aus. An GaAs wurden über die Orts- und Zeitabhängigkeit des Oberflächenpotentials Spannungen in der Oberfläche nachgewiesen [35]. An den in der vorliegenden Arbeit gemessenen Spaltflächen konnten niemals derart stark Inhomogenitäten und Zeitabhängigkeiten festgestellt werden. Verschiedene Spaltflächen desselben Kristalls, die bei einem auf der optischen Reflexion beruhenden Testverfahren [34] sehr unterschiedliche Qualität zeigten, lieferten übereinstimmende Resultate in der Photoemission.[9]) Das deutet darauf hin, dass die durch Messungen an diesen Oberflächen gefundenen Ergebnisse höchstens schwach durch Unvollkommenheiten der Spaltflächen beeinflusst werden.

4.2. Das Vakuum des Messrezipienten

Die Totaldruckmessung mit einer Balzers Ionisationsmessröhre IM 14 ergab einen Druck von typischerweise $1 \cdot 10^{-10}$ Torr. Die aufschlussreichere Partialdruckmessung (mit Balzers Quadrupol Massenspektrometer QMG 101) zeigte, dass die Restgase sich zu 98,5% aus Wasserstoff und Edelgasen zusammensetzen. Der Partialdruck von O_2 und H_2O, die als besonders oberflächenaktiv bekannt sind, lag hier

[9]) Geringe Abweichungen zwischen den Messkurven verschiedener Spaltflächen sind nachweisbar, sie haben aber keinen Einfluss auf die hier angegebenen Interpretationen.

unterhalb 10^{-13} Torr. Während eines Tages nach der Spaltung konnten keine Veränderungen festgestellt werden, die auf eine Kontamination der Probenoberfläche hinweisen würden. Auger und Leed Untersuchungen an EuO Spaltflächen von Bas et al. [36] deuten ebenfalls auf kleine Haftkoeffizienten der Restgase.

Beim Spalten der Kristalle wird eine geringe Gasmenge frei, die zu einem starken Druckanstieg, verursacht durch den 'memory effect' [37] der Ionengetterpumpe, führen kann. Durch spezielle Vorkehrungen beim Betrieb dieser Pumpe kann diese sekundäre Druckzunahme vermieden werden, sodass der Druck auch kurzzeitig nach dem Spalten nie über den $5 \cdot 10^{-10}$ Torr Bereich steigt.

4.3. Die experimentelle Anordnung

Eine schematische Darstellung der Messanordnung zeigt Figur 16. Als Lichtquelle dient neben einer Hg-Xenon- und Xe-Höchstdrucklampe, das H_2-Spektrum einer modifizierten Hintereggerlampe[10]) (Vakuumultraviolett-Bereich), welches durch einen McPherson Monochromator des Seya Namioka Typs spektral zerlegt wird. Durch ein LiF Fenster an der Messzelle wird die maximale Photonenergie auf 11,0 eV begrenzt.

Im Unterschied zur konventionellen Technik wurde in unserem System ein zusätzlicher, toroidaler Spiegel eingebaut, der den Austrittsspalt des Monochromators auf die Probe abbildet und dort einen relativ kleinen Lichtfleck erzeugt.

Vier Einkristall-Proben sind in einem drehbaren Halter eingespannt und können an den verschiedenen Präparations und Messstationen vorbeigeführt werden. Nach dem Spalten im Ultrahochvakuum kann die Austrittsarbeit nach der Kelvin-Methode bestimmt werden. Ferner erlaubt eine Cs-Quelle, Schichten im Bereich einer Monolage mit kontrollierbarer Dicke aufzutragen.

Die EDC wird nach einer modifizierten Retardierungsmethode, der Methode des abgeschirmten Emitters, gemessen [38]. In dieser Anordnung ist der Kollektor als Halbkugel ausgebildet, so dass bei der Messung über alle Emissionsrichtungen integriert wird.

Durch elektronische Differenzierung der Strom- Spannungskurve nach der Wechselstrommethode (ähnlich [39]), können die Energieverteilungskurven und höhere Ableitungen [40] derselben direkt mit einem $x - y$ Schreiber aufgezeichnet werden.

Das Auflösungsvermögen des Energieanalysators wurde durch Messungen an einem metallischen Emitter geprüft (siehe z.B. Figur 8). Für die Breite der Fermikante zwischen 10% und 90% der Gesamthöhe wurde experimentell ein Energieintervall von 0,18 eV beobachtet. Das sind etwa 0,08 eV mehr als die zu erwartende thermodynamische Breite. Daraus ergibt sich im betrachteten Energiebereich ein experimentell bestimmtes, energetisches Auflösungsvermögen von ca. 0,15 eV [41].

5. Ergebnisse und Interpretation

Im Folgenden werden die bei Raumtemperatur durchgeführten Photoemissionsmessungen an den Substanzen EuTe, EuSe und vor allem EuO, das die interessantesten Eigenschaften zeigt, beschrieben und diskutiert.

---

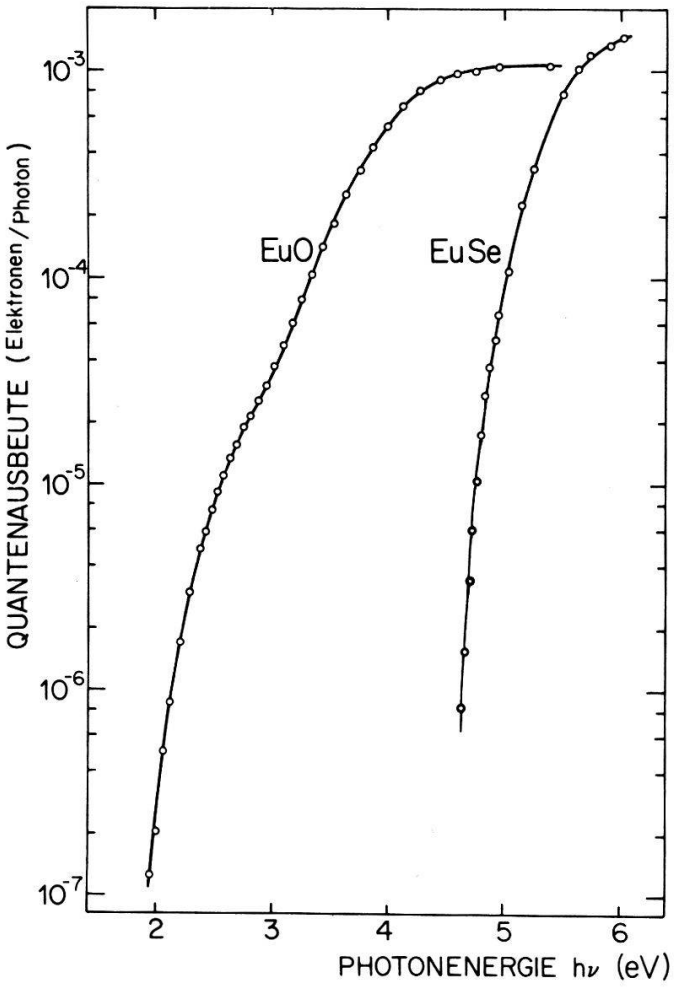
[10]) Durch den Einbau einer modifizierten Kathode mit einem Filament konnte der Strom der Entladung und damit auch die Leuchtdichte 5- bis 10-fach erhöht werden.

5.1. Ionisierungsenergie und Austrittsarbeit

Aus der spektralen Abhängigkeit der Quantenausbeute (Anzahl emittierter Photoelektronen pro absorbiertem Photoen) können Ionisierungsenergien bestimmt werden. Die erste Ionisierungsenergie entspricht der Schwellenenergie, d.h. derjenigen Photonenergie, bei der die Photoemission einsetzt. Zur Bestimmung dieser Grösse muss ein Extrapolationsgesetz vorausgesetzt werden. Kane [42] hat den Verlauf der totalen Quantenausbeute in der Nähe der Schwellenenergie halbleitender Substanzen berechnet. Für die verschiedenen betrachteten Anregungsmechanismen (Volumeneffekt mit direkter oder indirekter Anregung, Oberflächeneffekt) ergibt sich in der behandelten Näherung immer eine spektrale Abhängigkeit der Form:

$$Y = c(h\nu - E_1)^n \qquad c, n \text{ Konstante}; \; 1 \leqq n \leqq \tfrac{5}{2} \tag{5}$$

Die Schwellenenergie E_1 beschreibt die Energiedifferenz zwischen dem Vakuumniveau und den höchsten besetzten Zuständen[11]) und ist deshalb grösser oder gleich der Austrittsarbeit.

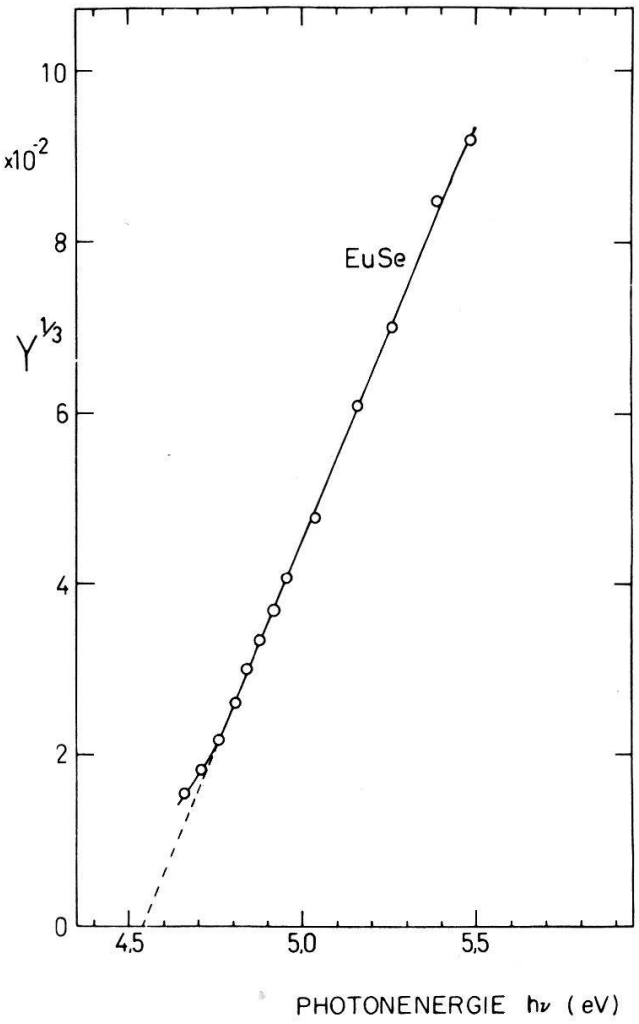


Figur 1
Spektral Abhängigkeit der Quantenausbeute.

---

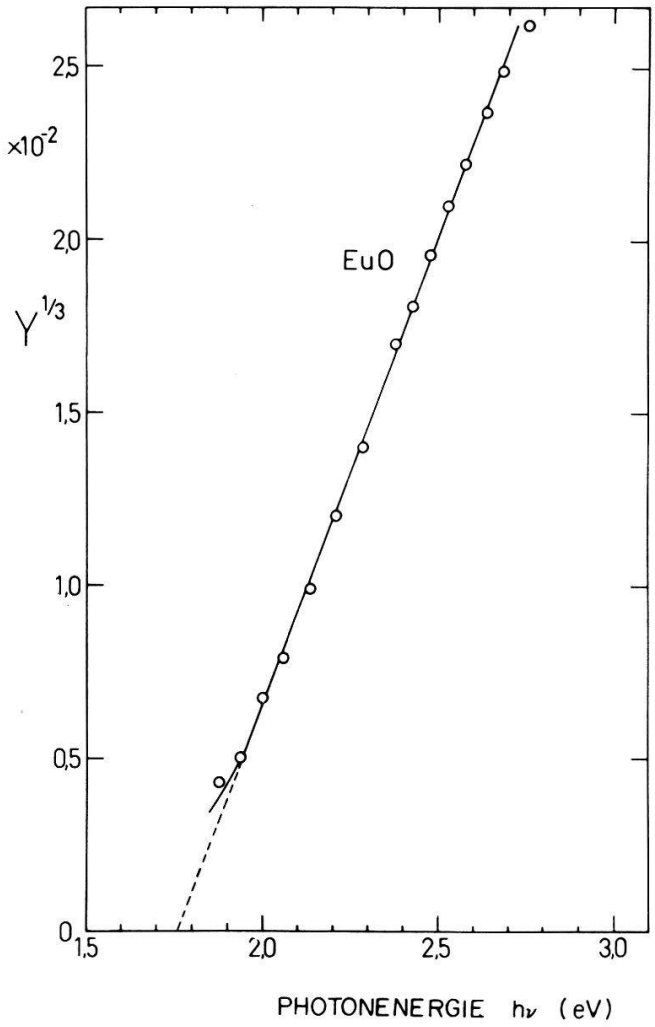
[11]) Bei strikter $\vec{k}$-Erhaltung könnte die Messung eine Schwellenenergie ergeben, die grösser ist als der energetische Abstand zwischen dem höchsten, besetzten Zustand und dem Vakuumniveau. Im Falle der Europiumchalkogenide tritt diese Komplikation nicht auf, weil bei diesen Substanzen (vielleicht mit Ausnahme von EuTe) im Bereich der Schwellenenergie keine Bandzustände angeregt werden (siehe 5.2.2 und 5.2.4).

Die für senkrechten Lichteinfall gemessenen Quantenausbeutekurven der Europiumchalkogenide EuO und EuSe [42, 43], sind in der Figur 1 dargestellt. Der starke Anstieg der Kurve für EuSe oberhalb 4,5 eV lässt sich, wie Figur 2 zeigt am besten mit der Gleichung (5) beschreiben, wenn n den für viele Halbleiter typischen Wert $n = 3$ annimmt, und c als konstant betrachtet wird. Aus dieser Darstellung erhält man für die Ionisierungsenergie von EuSe den Wert $E_1 = 4{,}5 \pm 0{,}1$ eV.



Figur 2
Linearisierte Darstellung der Quantenausbeute zur Bestimmung der Ionisierungsenergie von EuSe.

Die Kurve für EuO in Figur 1 zeigt einen komplizierteren Verlauf. Der untere stark ansteigende Teil in der Umgebung von 2 eV lässt sich gleichermassen nach der Formel (5) mit $n = 3$ und c konstant linearisieren (Fig. 3). Die Uebereinstimmung der gemessenen spektralen Abhängigkeit $Y(h\nu)$ für EuO mit der bandtheoretischen von Kane [75] berechneten, erscheint zufällig, weil in diesem Spektralbereich die Photoemission, wie im Kapitel 5.2.4 gezeigt wird, durch Anregung lokalisierter Volumenzustände erzeugt wird. Ein einfaches Modell, das auch zur Beschreibung des an EuO gefundenen Vektoreffektes [44] benützt werden kann, erklärt diese Frequenzabhängigkeit aufgrund dazu geeigneter Voraussetzungen [45, 46]. Für die Ionisierungsenergie E_1 erhält man bei EuO $1{,}7 \pm 0{,}1$ eV. Die Messung der Austrittsarbeit nach Kelvin liefert innerhalb der Messgenauigkeit etwa denselben Wert. Einen weiteren starken Anstieg zeigt die Kurve $Y(h\nu)$ in der Umgebung von 3 eV. Versuchsweise kann hier



Figur 3
Linearisierte Darstellung der Quantenausbeute zur Bestimmung der ersten Ionisierungsenergie von EuO.

eine zweite Ionisierungsenergie E_2 bestimmt werden, unter der Annahme der Beziehung:

$$Y = c(h\nu - E_1)^3 + c'(h\nu - E_2)^3 \qquad c' \text{ Konstante} \tag{6}$$

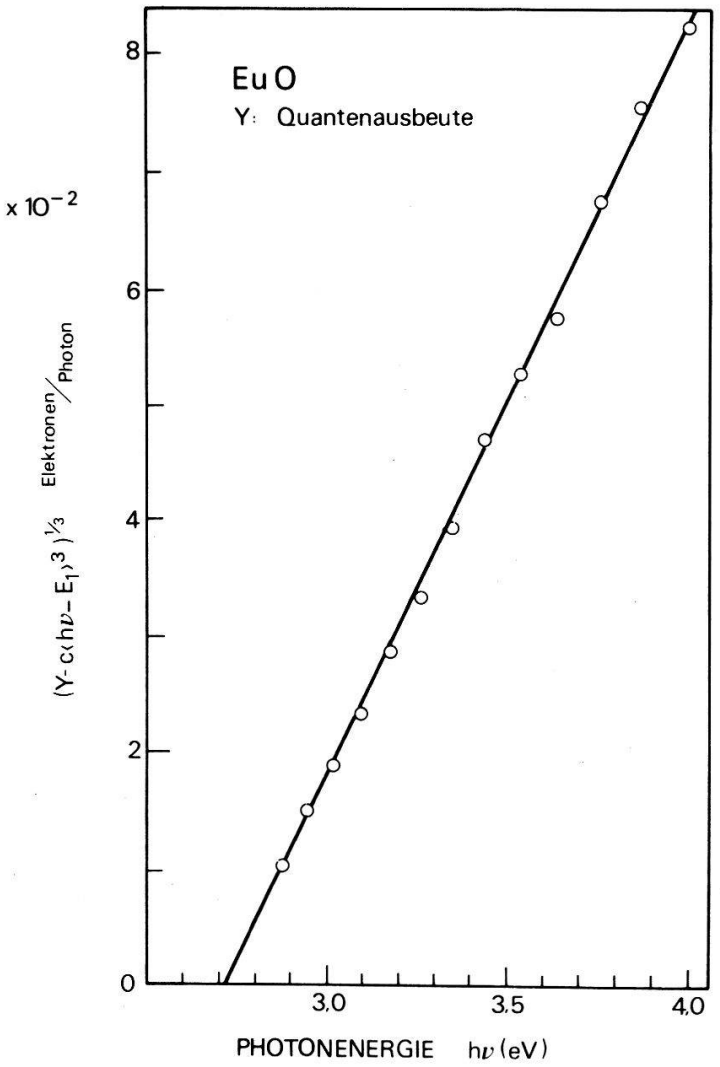
Der erste Summand wird aus dem niederenergetischen Teil der Quantenausbeutekurve erhalten. Er wird berücksichtigt, ist aber klein und spielt deshalb bei der Bestimmung von E_2 keine grosse Rolle. Die auf diese Art erhaltene zweite Ionisierungsenergie beträgt etwa 2,7 eV (Fig. 4). Die Bedeutung der beiden Ionisierungsenergien kann im Zusammenhang mit den Energieverteilungskurven interpretiert werden.

Die Ionisierungsenergie von EuTe steht zusammen mit den obigen Resultaten in der Tabelle 1.

5.2. Elektronische Struktur der besetzten Zustände

5.2.1. Energieverteilungskurven

In den Figuren 5a, 5b, 6 und 7 sind gemessene Energieverteilungskurven für EuO, EuSe und EuTe für verschiedene Photonenergien als Parameterwerte aufgezeichnet. Die Anzahl emittierter Elektronen (willkürliche Einheiten) ist hier als Funktion ihrer Energie aufgetragen. Angegeben ist nicht die direkt gemessene kinetische Energie E



Figur 4
Spektrale Abhängigkeit der Quantenausbeute zur Bestimmung der zweiten Ionisierungsenergie von EuO.

der emittierten Elektronen, sondern die daraus berechnete Energie der Elektronen vor ihrer optischen Anregung. ϕ bezeichnet die Austrittsarbeit. Als Nullpunkt wurde das Ferminiveau E_F gewählt.[12])

Die Normierung der Energieverteilungskurven bezüglich der Energie der ursprünglichen Zustände erweist sich als zweckmässig, da – wie sich im folgenden zeigen wird – die Strukturen in den Energieverteilungskurven imwesentlichen durch entsprechende Strukturen in den besetzten, also noch nichtangeregten Zuständen, bestimmt werden. Die Energieverteilungskurven erstrecken sich mit zunehmender Photonenergie nach immer tieferen Energien, da mit höheren Photonenergien auch energetisch tiefer gelegene Zustände zur Photoemission beitragen können.

Die Energieverteilungskurven in Figuren 5a, 6 und 7 zeigen bis zu drei Maxima.

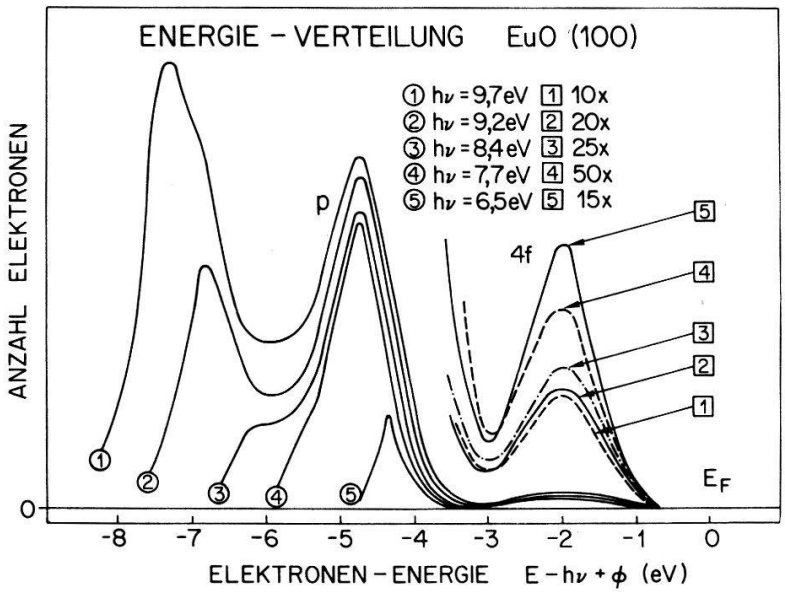
---

[12]) Die Lage des Ferminiveaus wurde wie folgt bestimmt: An einem metallischen Emitter, der mit der Probe in elektrischem Kontakt steht, wird gleichzeitig mit der Messung an der Probe (bei gleicher Photonenergie) eine EDC aufgenommen (siehe z.B. Fig. 8). Die Energie der am metallischen Emitter beobachteten Fermikante (bei 50% der Gesamthöhe) wurde sodann als Referenz gewählt. Diese Lage ist wegen der experimentellen Verbreiterung der Kante durch begrenztes Auflösungsvermögen mit einem Fehler von etwa 0,1 eV behaftet.

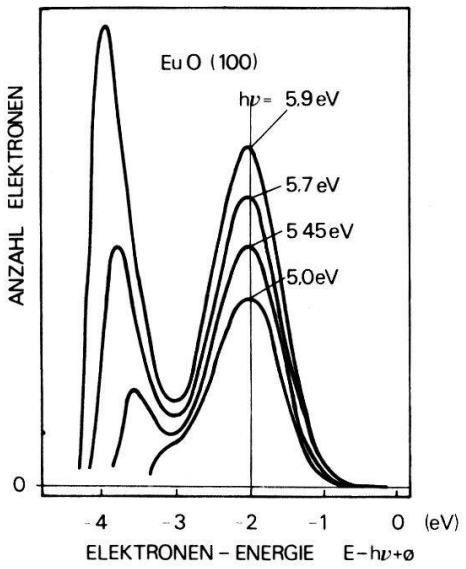
Tabelle I
Ionisierungsenergien und Austrittsarbeiten der Europium-Chalkogenide in eV

	EuO	EuO + 0,6% Gd	EuS	EuSe	EuTe
Ionisierungsenergie der Störstellen (≃ Elektronen-Affinität)	1,75 ± 0,1 1,7[a]) 1,7[b])	1,6 ± 0,1			
Ionisierungsenergie	2,7 ± 0,2	2,6 ± 0,2	4,0[c])	4,5 ± 0,1	4,6 ± 0,1
Austrittsarbeit	1,8 ± 0,15[d])	1,6 ± 0,15	3,3 ± 0,3[e])	3,9 ± 0,15[d]) 4,0 ± 0,15[e])	
					3,6 ± 0,3[f])

[a]) Eastman [57].
[b]) K. Sattler, H. C. Siegmann [59].
[c]) An Filmen Eastman [52].
[d]) Nach Kelvin-Methode.
[e]) Aus EDC-Messungen und Schwellenenergie bestimmt.
[f]) Aus Sättigung Strom-Spannungs-Kurve.



Figur 5a
Energieverteilungskurven gemessen an EuO. (Anzahl der emittierten Elektronen in willkürlichen Einheiten.)



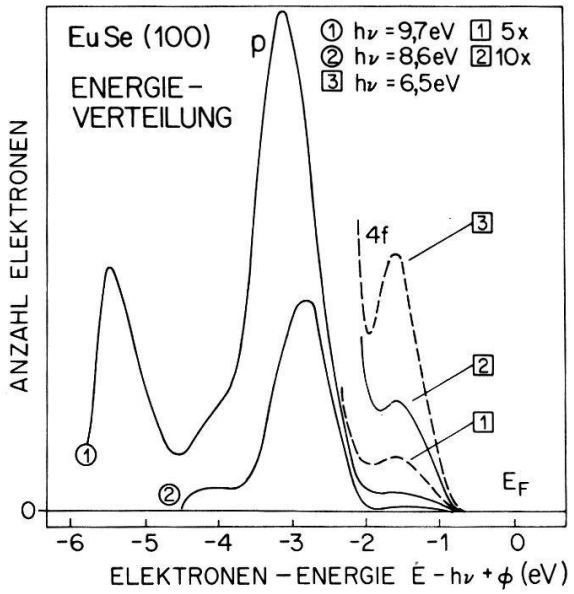
Figur 5b
Energieverteilungskurven gemessen an EuO für niedrige Photonenergien.

Auffallend ist die von der Photonenergie unabhängige Lage der beiden hochenergetischen Maxima von Figuren 5a und 6, und des hochenergetischen Maximums in Figur 7.

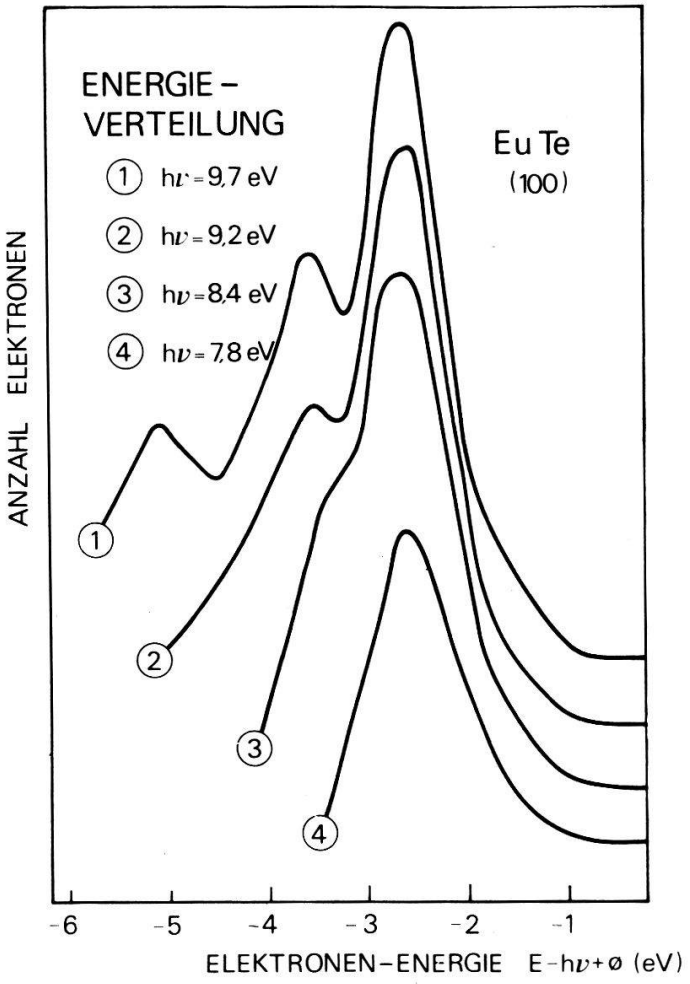
Das Maximum niedrigster Energie in Figuren 5a, 6 und 7 ist erst bei Photonenergien oberhalb 9 eV deutlich ausgeprägt. Ob es sich auch hier um eine von der Photonenergie unabhängige Struktur handelt, kann mit den zur Verfügung stehenden Photonenergien nicht abgeklärt werden. Ausserdem können in diesem Energiebereich gestreute Elektronen einen wesentlichen Beitrag zu den EDC's liefern.

5.2.2. Die 4f-Zustände

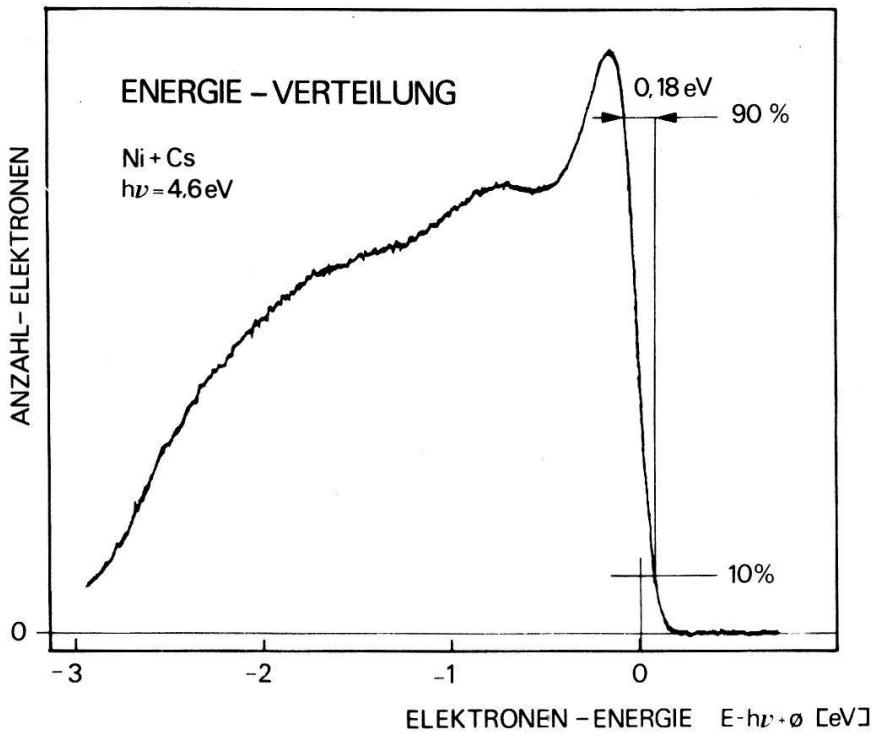
Das bei der grössten Energie liegende Maximum in Figuren 5a und 6 bei $-2{,}0$ eV bzw. $-1{,}6$ eV, wird der Emission auf 4*f*-Zuständen zugeschrieben. Es istin Uebereinstimmung mit Figur 7 anzunehmen, dass dieses Maximum bei Photonenergien oberhalb 9 eV ebenfalls von der Photonenergie unabhängig ist.



Figur 6
Energieverteilungskurven gemessen an EuSe.



Figur 7
Energieverteilungskurven gemessen an EuTe.



Figur 8
Energieverteilungskurve gemessen an Cs-bedecktem Nickel.

stimmung mit Erwartungen für die Wahrscheinlichkeit optischer Anregungen der 4*f*-Zustände [47] relativ schwach ausgeprägt. Deshalb wurden diese Strukturelemente noch mit vergrösserter Empfindlichkeit gemessen und dargestellt. Die Lagen dieser Maxima sind im Bereich von 6,5 eV bis 10,5 eV unabhängig von der Photonenergie, und ihre Breiten sind über den ganzen Bereich annähernd konstant. Dies zeigt, dass für das Entstehen dieser Strukturelemente die Anfangszustände verantwortlich sind. Im Einelektronenbild ist dieses Verhalten gemäss Gleichung (4) in Abschnitt 2.1 als Maximum in der Dichte der besetzten Zustände zu interpretieren. Der Schwerpunkt der 4*f*-Zustände liegt also für EuO 2,0 eV und für EuSe 1,6 eV unterhalb des Fermiveaus. Bei EuTe ist, wie Figur 7 zeigt, keine entsprechende isolierte Spitze, die den 4*f*-Zuständen zugeordnet werden könnte, feststellbar. Die Energieverteilungskurven zeigen, dass die 4*f*-Zustände in dieser Substanz mit den Valenzzuständen energetisch überlappen und deshalb nur noch als Abschrägung am oberen Valenzbandrand erkennbar sind.

Die 4*f*-Zustände werden aber als stark lokalisiert betrachtet, denn ihre Wellenfunktionen befinden sich innerhalb des Xe-Rumpfes des Eu-Ions [27, 30]. Sie zeigen als Besonderheit für 'atomare' Zustände im Festkörper wegen der starken Coulombabstossung zwischen den Elektronen dieser Schale [27] eine geringe Bindungsenergie. Das bei der Anregung dieser Zustände gebildete lokalisierte Loch kann zu Erscheinungen Anlass geben (z.B. Relaxationsprozessen), die bei der Anregung von Bandzuständen nicht auftreten. Da die 4*f*-Elektronen untereinander stark in Wechselwirkung stehen, darf ihr Verhalten nicht im Einelektronenbild interpretiert werden [48]. Es muss zum mindesten die Totalenergie der 4*f*-Elektronen betrachtet werden. Es gilt dann:

$$E^{8}_{S_{7/2}} + h\nu = E^{7}_{F_J} + E + \delta \qquad (7)$$

wobei E die kinetische Energie des emittierten Elektrons, $E^{8}_{S_{7/2}}$ und $E^{7}_{F_J}$ Anfangs-($4f^7$) bzw. Endzustand ($4f^6$) der $4f$-Elektronen bezeichnen. δ ist eine Relaxationsenergie, die z.B. dadurch auftritt, dass das Kristallgitter in der Umgebung des Loches deformiert wird. Eine solche Relaxation des Gitters wurde zur Erklärung der Photolumineszenz bei EuSe herangezogen [49]. Die dadurch verursachte Stokesshift beträgt einige Zehntel eV. Für die in den Figuren gewählte Energieskala gilt dann:

$$E - h\nu + \phi = E^{8}_{S_{7/2}} - E^{7}_{F_J} - \delta + \phi. \tag{8}$$

Auch wenn $E^{8}_{S_{7/2}}$ als scharfes Energieniveau zu betrachten wäre, könnte E wegen der Spin-Bahnkopplung des ^7F_J Multipletts in einem gewissen Energiebereich variieren. $E - h\nu + \phi$ ist bei der Emission aus $4f$-Zuständen keine eigentliche Einelektronen-Energie der $4f$-Zustände, kann aber beim Vergleich von Photoemissionsmessungen mit optischen Messungen als quasi Einelektronen-Energie betrachtet werden. Die $4f$-'Bandbreite', d.h. die Breite des Niveaus $E^{8}_{S_{7/2}}$, wird in den Chalkogeniden vor allem durch die Ueberlappung zwischen $4f$- und 'p'-Zuständen bestimmt. Cho [30] gibt für diese Breite einen Wert von ca. 0,5 eV an, Kasuya [50] indessen für dieselbe Grösse nur etwa 0,1 eV. Für Europium-Metall findet Herbst [51] mit der Renormalisierungstheorie eine $4f$-Breite von weniger als 0,1 eV.

Die gemessene $4f$-Struktur zeigt bei EuO eine Halbwertsbreite von etwa 1,1 eV[13]) Das ^7F_J Multiplett besitzt im Atom eine Breite von 0,63 eV [74]. Neben dem ^7F_J Multiplett und der experimentellen Verbreiterung müssen also noch andere Effekte zur Beite der $4f$-Sturur beitragen. Hierzu sind z.B. folgende Mechanismen denkbar:

- Verbreiterung durch die Lebensdauer des Loches in der $4f$-Schale.
- Verbreiterung durch Gitterschwingungen.
- Verschiebungen und Verbreiterung durch Relaxationsprozesse.

Eine quantitative Erklärung dieser Tatsache ist vorläufig noch nicht bekannt.

In letzter Zeit sind verschiedene weitere Arbeiten erschienen, die nachweisen, dass die obersten besetzten Zustände im reinem EuO, EuS und EuSe $4f$-Charakter besitzen:

Einen direkten Beweis liefert die neue Methode von Siegmann et al. [58, 59] die Spinpolarisation der Photoelektronen zu messen.

Eastman [53] hat über die Energieabhängigkeit der Matrixelemente den $4f$-Charakter dieser Zustände nachgewiesen. Neueste Messungen der optischen Konstanten von EuS bei tiefen Temperaturen von Güntherodt [55] zeigen in der ersten Absorptionsspitze sechs Strukturen, die dem ^7F_J-Multiplett zugeordnet werden können.

Interessant ist der Vergleich von Energieverteilungskurven, gemessen an Schichten Figur 1 in [52] (für EuSe) und an den durch Spaltung eines Einkristalls entstandenen Oberflächen in der vorliegenden Arbeit: Die Einkristallmessungen zeigen deutlich

---

[13]) Photoemissions-Messungen an Europiumchalkogeniden von anderen Autoren zeigen durchweg breitere $4f$-Strukturen. Bei Messungen mit Photonenergien bis 10 eV erhielt Eastman [52] für die $4f$-Struktur von EuO eine Halberwertsbreite von etwa 1,5 eV. Bei EuS zeigen Messungen desselben Autors [53] erst bei 40,8 eV eine gut abgegrenzte $4f$-Struktur, die nach Berücksichtigung des angegebenen energetischen Auflösungsvermögens von 0,25 eV immer noch eine Halbwertsbreite von etwa 1,4 eV zeigen. UPS Messungen an seltenen Erdmetallen findet man in [47]. Neueste XPS-Messungen an Metallen [54] zeigen $4f$-Strukturen mit Halbwertsbreiten der Grösse 0,8 eV. Wegen der viel höheren Anregungsenergie lassen sich aber solche Messungen nicht direkt mit den hier besprochenen UPS-Messungen vergleichen.

schärfere Struktur. Die 4*f*-Spitze ist hier innerhalb des gesamten Photonenergiebereichs sichtbar, während im Fall der Filme nach Ref. [52] für Photonenergien, die grösser als 6,5 eV sind, diese Struktur höchstens noch als Schulter nachweisbar ist.

5.2.3. Die Valenzzustände

Die zweite, mit *p* bezeichnete Spitze in den Energieverteilungskurven der Figuren 5a, 6 und 7, wird den Valenzzuständen zugeschrieben. Im Gegensatz zu anderen Messungen von Eastman et al. [52] erscheint diese Struktur bei EuO im betrachteten Intervall der Photonenergie an derselben Stelle. Dieser Unterschied scheint daher zu rühren, dass in der Messung der Ref. [52] vor allem bei niedrigen Photonenergien starke Verschmierungen vorliegen, was sich deutlich an der zu grossen totalen Breite der Energieverteilungskurven zeigt (Breite der EDC grösser als $h\nu - E_1$, E_1 Schwellenenergie). Nach der in Abschnitt 2.1 dargelegten Theorie scheint diese Struktur *p* in Fig. 5a, 6 und 7 durch eine entsprechende Spitze in der Zustandsdichte der Valenzbänder verursacht zu sein. Diese Interpretation steht in Einklang mit optischen Messungen [26, 56]. Diese liefern nämlich energetische Abstände von 2,9 eV und 1,5 eV zwischen dem Maximum in der Zustandsdichte des Valenzbandes und dem Schwerpunkt der 4*f*-Zustände.

Aus den Energieverteilungskurven in Figuren 5a und 6 lassen sich die entsprechenden Werte von 2,8 und 1,6 eV herauslesen. Für beide Substanzen findet man jetzt also eine Uebereinstimmung zwischen den Resultaten von Photoemissions- und optischen Messungen mit einer Genauigkeit von 0,1 eV. Der Abstand zwischen den 4*f*-Zuständen und dem Maximum der Zustandsdichte des Valenzbandes nimmt dementsprechend von EuO nach EuSe, also mit zunehmender Gitterkonstanten, ab. Beide Bandberechnungen, sowohl die nach der APW-Methode [30] als auch die nach der OPW-Methode [31], zeigen eine solche erhöhte Zustandsdichte am oberen Valenzbandrand.

Die Bestimmung der totalen Breite der Valenzzustände ist schwierig, weil keine realitätskonforme Bandberechnung vorliegt, die eine detaillierte Interpretation der Energieverteilungskurven etwa nach der Methode von Abschnitt 2.1 ermöglichen würde. Aus den Kurven kann aber eine untere Grenze für die Valenzbandbreite bestimmt werden, wenn angenommen wird, dass der obere Rand des Valenzbandes durch das Minimum zwischen der *p*-Spitze und den 4*f*-Zuständen gegeben ist, und der untere Rand beim Minimum zwischen der *p*-Spitze und der bei der niedrigeren Energie folgenden Spitze liegt. Dabei wird angenommen, dass diese Spitze bei der niedrigsten Energie auf gestreute Elektronen zurückzuführen sei.[14]) Die Energieverteilungskurven für $h\nu = 9{,}7$ eV ergeben auf diese Weise für die Valenzbandbreite von EuO eine untere Grenze von 3,0 eV und für EuSe 2,8 eV. Die APW-Bandberechnung von Cho [30] ergab für die entsprechenden Valenzbandbreiten 2,12 bzw. 2,33 eV. Lendi hingegen erhielt mit der OPW-Methode für EuO eine Breite von mehr als 6 eV. An EuSe-Filmen hat Eastman [53] Energieverteilungskurven für Photonenergien bis 40 eV bestimmt. Aus diesen Energieverteilungskurven, die mit einem Auflösungsvermögen von etwa 0,3 eV gemessen wurden, und die den Nachteil besitzen, dass die Austrittstiefen bei disen Energien viel geringer sind als bei niedrigeren Photonenergien, wurde von Eastman eine Valenzbandbreite von etwa 3,0 eV abgeschätzt.

---

[14]) Bei Photonenergien oberhalb etwa 8 eV sind Elektron–Elektron Stösse möglich, bei denen beide Elektronen emittiert werden können (siehe Abschnitt 5.3, Fig. 14). Das könnte möglicherweise auch den erneuten Anstieg der Quantenausbeutekurve von Figur 8 in der Arbeit [57] oberhalb 8 eV erklären.

Die in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe der Photoemissions-Spektroskopie gefundene elektronische Struktur der besetzten Zustände der Europiumchalkogenide kann zur Deutung der von Siegmann et al. [58, 59] gemessenen Spinpolarisation der Photoelektronen beitragen. Diese Messungen haben gezeigt, dass die Spinpolarisation des gesamten Photostromes oberhalb der Photonenergie von etwa 5 eV abnimmt. Diese Annahme kann, wie die EDC's in der Figur 5b zeigen, damit erklärt werden, dass der Anteil der Photoelektronen, die durch Anregung der unpolarisierten Valenzelektronen gebildet werden, bei Photonenergien grösser als 5 eV stark anzuwachsen beginnt.

5.2.4. Einfluss von Dotierung und Defekten auf die Photoemission aus EuO

Von der Vielzahl der Untersuchungen an EuO wurde auch ein Teil den dotierten Proben gewidmet. Mit der Dotierung kann die Gitterkonstante [60] und die Konzentration der freien Ladungsträger [61] gezielt gesteuert und damit z.B. deren Einfluss auf den magnetischen Austausch untersucht werden. Eine der vielen interessanten Eigenschaften solcher Proben ist der Metall-Isolator Uebergang, welcher unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur T_C auftreten kann[15]), und zu dessen Erklärung Störstellen in der Energielücke postuliert werden [62].

Der Einfluss einer Dotierung auf die Energieverteilungskurven der Photoemission aus Halbleitern wurde bis anhin selten untersucht, obschon solche Kurven heute mit hoher Empfindlichkeit gemessen werden können. Tatsächlich zeigen die vorliegenden Messungen, dass eine Zulegierung von Gd oder La, oder eines Eu-Ueberschusses in EuO, photoelektrisch nachweisbar ist. Wegen der Schwierigkeit der Bestimmung der genauen stöchiometrischen Zusammensetzung der Probe [63] und der Konzentration des zulegierten Stoffes einerseits und der Unsicherheit in der Homogenität der Probe anderseits[16]) wurden nur qualitative Aussagen angestrebt.

Die experimentell festgestellten Veränderungen in den Photoemissionseigenschaften infolge der Dotierung können wie folgt zusammengefasst werden:

(a) die Ionisierungsenergie E_1 nimmt mit zunehmender Gd Konzentration leicht ab (siehe Tabelle 1).

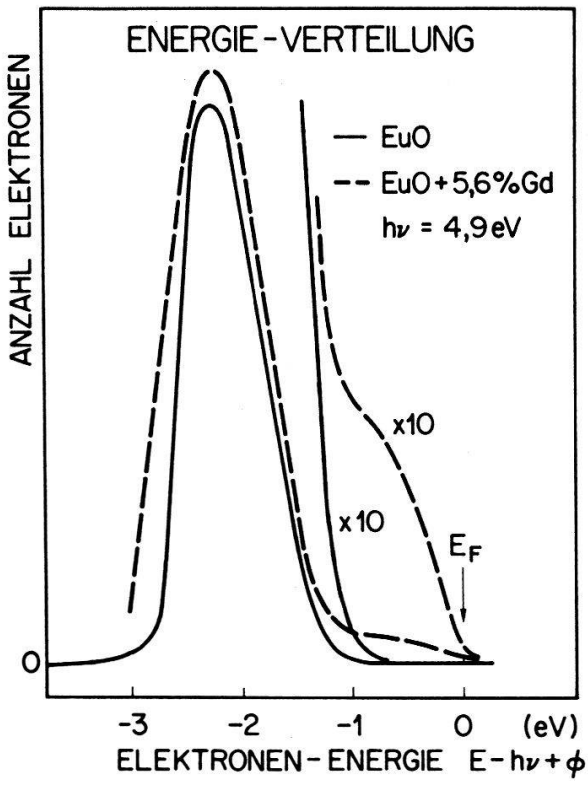
(b) Die in den Abschnitten 5.2.1 bis 5.2.3 diskutierten Eigenschaften der Energieverteilungskurven undotierter Proben können auch hier wieder beobachtet werden. Insbesondere bleibt der energetische Abstand zwischen dem Maximum der Zustandsdichte des Valenzbandes und der 4*f*-Spitze erhalten. Das stimmt überein mit rein optischen Untersuchungen [65], nach denen das Reflexionsspektrum von EuO im Bereich der Photonenergie von 1,5 eV bis 10 eV durch Zulegieren von Gd bis mindestens 5,6% nicht beeinflusst wird.

(c) Zulegiertes La, Gd oder überschüssiges Eu lässt sich aber in den Energieverteilungskurven durch einen Ausläufer nachweisen, der sich von der 4*f*-Struktur nach höheren Energien erstreckt. Die Amplitude dieses Ausläufers wächst mit zunehmender Gd-Konzentration.

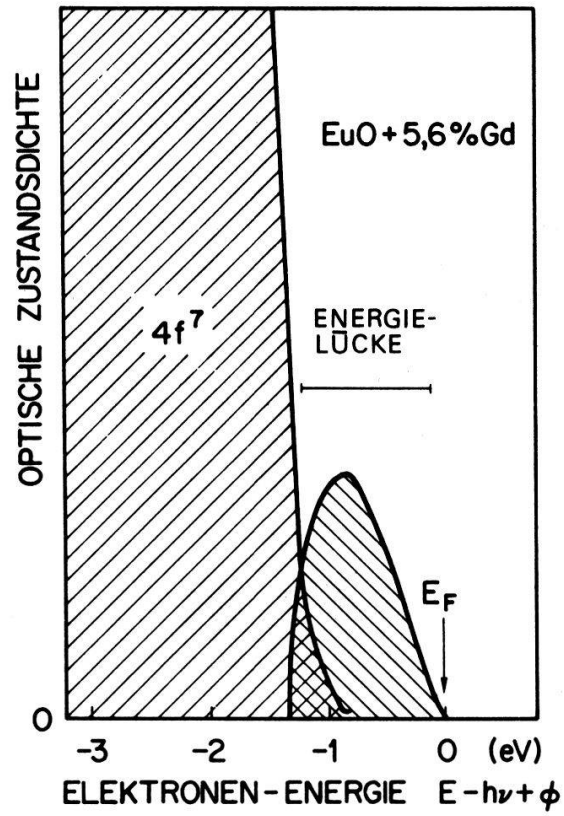
Im Folgenden soll diese zusätzliche Struktur eingehender diskutiert werden: In Figur 9 wird eine EDC von EuO dem 5,6 at % Gd[17]) zulegiert wurde mit den entsprechenden EDC, die an nicht absichtlich dotiertem EuO gemessen wurde,

---

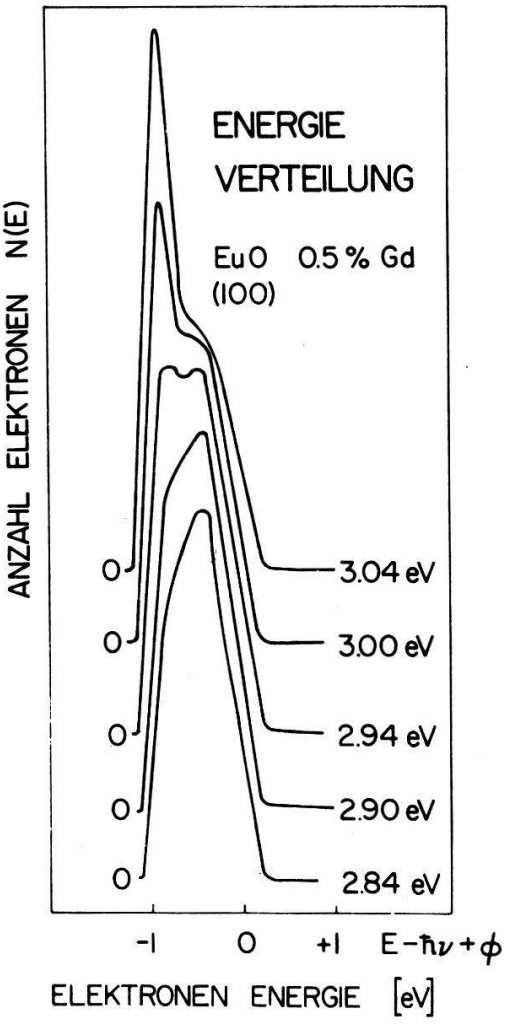
[15]) An nichtstöchiometrischem EuO mit Eu Ueberschuss [62].
[16]) Eine Clusterbildung des zulegierten Materials kann nicht ausgeschlossen werden [64].
[17]) Gemessen mit Röntgenfluoreszenz.



Figur 9
Einfluss der Zulegierung von Gd auf die EDC von EuO.



Figur 10
'Optische Zustandsdichte' der Störstellen.



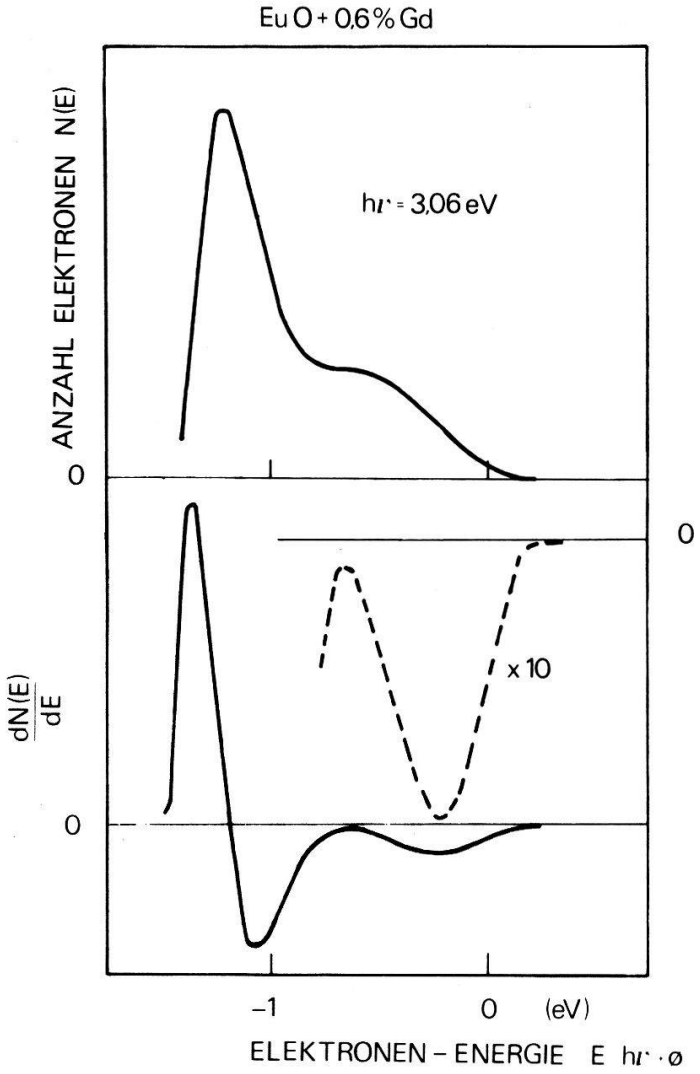
Figur 11
Energieverteilungskurven gemessen an dotiertem EuO bei kleinen Photonenergien.

verglichen.[18]) Die Ausbildung des hochenergetischen Ausläufers durch die Zulegierung wird besonders augenfällig beim Vergleich der beiden mit zehnfacher Empfindlichkeit gemessenen Kurventeile.[19]) Qualitativ denselben Effekt, aber mit kleinerer Amplitude, zeigt EuO, das nur 0,5 at % zulegiertes Gd enthält. Es bestehen zwei Möglichkeiten, um auch hier den hochenergetischen Ausläufer nachzuweisen:

(a) Bei Photonenergien kleiner als 3,06 eV tritt diese Struktur wie Figur 11 zeigt deutlich in Erscheinung, weil die Entweichfunktion (siehe Abschnitt 2.1) die Emission aus den energetisch tiefer liegenden 4*f*-Zuständen stark abschwächt oder fast unterdrückt. Dass der hochenergetische Ausläufer eine klar abgegrenzte Zusatzstruktur darstellt, verdeutlicht Figur 12, in der neben einer EDC mit erhöhtem Auflösungsvermögen auch eine nach der Energie abgeleitete EDC dargestellt ist. Bei $-0{,}6$ eV

[18]) Bei der Photonenergie von 4,9 eV werden von den intrinsischen Zuständen nur noch die 4*f*-Zustände in Energiezustände oberhalb des Vakuumniveaus angeregt, so dass nur noch die 4*f*-Spitze in der Energieverteilungskurve erscheint.

[19]) Die Abweichungen zwischen den Kurven unterhalb $-2{,}5$ eV rühren von der grösseren Verschmierung (Patcheffekt) bei der dotierten Probe her.



Figur 12
Energieverteilungskurve und ihre Ableitung.

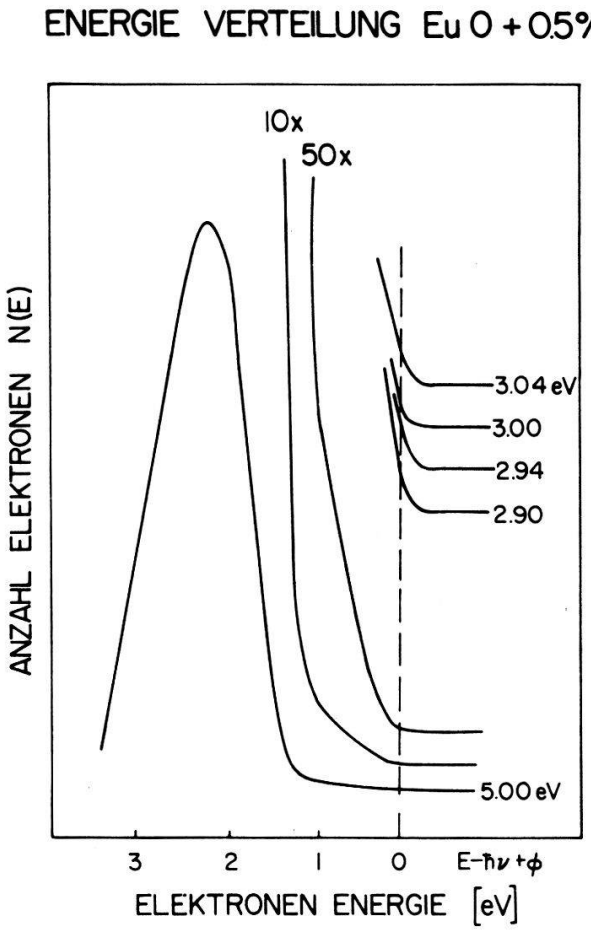
wird diese Ableitung beinahe Null und markiert damit eine Grenze zwischen den beiden Strukturen.

(b) Bei grösseren Photonenergien, z.B. 5 eV, ist diese Zusatzstruktur nur noch erkennbar, wenn, wie Figur 13 zeigt, die EDC's mit erhöhter Empfindlichkeit gemessen werden. Zum Vergleich sind auch die obersten Teile der Energieverteilungskurven von Figur 11 dargestellt.

Experimentelle Störeffekte können nicht für die Entstehung dieses hochenergetischen Ausläufers verantwortlich gemacht werden, weil beide Untersuchungsmethoden zu denselben Resultaten mit denselben oberen Grenzen der Zusatzstruktur führen.

Bei genügender Messempfindlichkeit zeigten alle untersuchten EuO Proben[20]) eine solche Zusatzstruktur, wobei allerdings die Amplitude mit der 'Qualität' der

[20]) Alle gemessenen EuO Proben zeigten noch einen optischen Absorptionskoeffizienten von mindestens 180 cm^{-1} bei 2μ. Einkristalle mit noch geringerer Absorption bei dieser Wellenlänge standen nicht in einer für die Photoemissionsmessungen geeigneten Grösse zur Verfügung.



Figur 13
Energieverteilungskurven von EuO + Gd. Die mit erhöhter Empfindlichkeit gemessenen Kurven sind durch den Verstärkungsfaktor gekennzeichnet.

Probe korreliert ist, insofern als die vermutlich reineren Proben mit besserer Stöchiometrie kleinere Amplituden ergaben.

Für eine solche Zusatzstruktur könnten verschiedene Ursachen verantwortlich sein. Ihre Abhängigkeit von der Konzentration des zulegierten Stoffes und der Photonenergie zeigt, dass Oberflächen-Zustände und Bandkrümmungseffekte zumindest keine dominierende Rolle spielen und somit in den hier untersuchten Proben vernachlässigt werden können. Die hochenergetische Zusatzstruktur wird deshalb Störstellen in der Energielücke zugeschrieben, die durch die Zulegierung und Nichtstöchiometrie entstehen. Dabei kann es sich neben den durch Gd gebildeten Donatorzuständen[21]) um *F*-Zentren[22]) der Anionleerstellen handeln, die durch den Einbau von Ueberschuss-Metallionen (Eu, Gd) auf regulären Gitterplätzen gebildet werden. Eine genauere Abklärung der Natur dieser Zustände liegt ausserhalb des Ziels dieser Arbeit. Wichtig erscheint aber, dass die Existenz solcher Zustände und ihre energetische Lage photoelektrisch nachgewiesen werden kann.

Figur 10 illustriert eine durch Subtraktion der Energieverteilungskurven der Figur 9 versuchsweise gebildete optische Zustandsdichte der Störstellen für eine Probe

---

[21]) Für diese $4f^7\,5d^1$ Donatorzustände konnte mit der aus optischen Messungen bestimmten Temperaturabhängigkeit der freien Ladungsträgerkonzentration eine Aktivierungsenergie von 0,017 eV bestimmt werden [61].

[22]) An BaO wurden *F*-Zentren mit einer Bindungsenergie von nur 0,1 eV nachgewiesen [66]. An EuO Proben mit Eu Ueberschuss wurde aus der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit eine Aktivierungsenergie von 0,3 eV [62] bestimmt.

mit 5,6 at % Gd. Das so erhaltene 'Band' mit der Breite von etwa 1,3 eV ist innerhalb des Messgenauigkeit in Uebereinstimmung mit der Breite der Energielücke von 1,1 eV zwischen den 4*f*-Zuständen und den Leitungsbändern [26]. Wie schon optische Messungen an EuO + 0,66% Gd zeigen [71], handelt es sich hier um *n*-Typ Proben. Die durch die Photoemissions-Messungen widergespiegelte Strukturlosigkeit dieser Störzustände könnte auf die bereits erwähnte inhomogene Verteilung der zulegierten Atome zurückzuführen sein.

Mit dem Nachweis dieser Störzustände in der Energielücke zeigt sich die Bedeutung der ersten und zweiten Ionisierungsenergie, die photoelektrisch an EuO gemessen wurde (siehe Abschnitt 5.1). Die erste Ionisierungsenergie von 1,7 eV stellt den Abstand des oberen Randes dieser Störzustände vom Vakuumniveau und damit auch etwa die Austrittsarbeit dar. Entsprechend bestimmt die zweite Ionisierungsenergie von 2,7 eV die Lage des oberen Randes der 4*f*-Zustände bezüglich des Vakuumniveaus. Die Differenz zwischen diesen beiden Ionisierungsenergien, die etwa 1 eV beträgt, entspricht dem energetischen Abstand zwischen dem oberen Rand der 4*f*- und der Störzustände. Dieser energetische Abstand kann auch aus den Energieverteilungskurven z.B. Figuren 12 und 13 zu etwa 1,1 eV herausgelegen werden.

Der an EuO beobachtete Vektoreffekt lässt sich wie in einer anderen Arbeit [45, 46] gezeigt wird, am besten durch die Existenz lokalisierter Zustände in der Energielücke erklären. Seine Interpretation ist deshalb konsistent mit der Interpretation des hochenergetischen Ausläufers in den Energieverteilungskurven von EuO. An den gemessenen EuSe und EuTe Proben konnte keine solche Zusatzstruktur beobachtet werden. Dementsprechend zeigen EuSe und EuTe nur eine Ionisierungsenergie und keinen Vektoreffekt.

5.3. Elektronische Struktur der unbesetzten Zustände und die Energielücke

Aus den Energieverteilungskurven Figuren 5, 6 und 7 kann mit dem üblichen Vorgehen keine Information über die elektronische Struktur der *unbesetzten* Zustände gewonnen werden, obschon sich diese Zustände nach dem Modell von Abschnitt 2.1 ebenso auf die EDC's auswirken können wie die besetzten Zustände. Es scheint, dass die ausgeprägten Spitzen in den Energieverteilungskurven, die den Valenz- und 4*f*-Zuständen zugeordnet werden, allfällige durch Leitungszustände verursachte Strukturen überdecken. Im Folgenden soll dargestellt werden, wie durch neue Methoden auch in dieser Situation, im Rahmen des Dreistufenmodells, die Leitungszustände oberhalb des Vakuumniveaus abgetastet werden können, oder falls vorherrschend, stark energieabhängige Streumechanismen und Effekte verursacht durch Matrixelemente untersucht werden können.

Beide Methoden, die, unseres Wissens, noch nie angewandt wurden, bestehen darin, dass lokalisierte Anfangszustände konstanter Energie E_0 (z.B. die 4*f*-Zustände) durch Variation der Photonenergie in verschiedene Endzustände angeregt werden. Aus den Gleichungen (1) und (4) folgt für die Anzahl der Elektronen $N(E)$, die mit der Energie $E = E_0 + h\nu$ emittiert werden die Beziehung (10), wenn noch die folgende Beziehung (9) für die Normierungskonstante $A(h\nu)$ berücksichtigt wird.

$$A(h\nu) \propto \frac{1 - R(h\nu)}{\nu^2 \epsilon_2(h\nu)} \tag{9}$$

$$N(E_0 + h\nu) \equiv \frac{dY}{dE}(h\nu, E_0) \propto B(h\nu) \cdot \frac{L}{1 + \alpha L} \cdot |M_{if}|^2 \cdot D_i(E_0) \cdot D_f(E_0 + h\nu). \tag{10}$$

Für den Faktor $B(h\nu)$, der bei Kenntnis des Reflexions-Koeffizienten $R(h\nu)$ und des Brechungsindexes $n(h\nu)$ berechnet werden kann gilt:

$$B(h\nu) = \frac{1 - R(h\nu)}{\nu^2 \cdot n(\nu)} K(\alpha, L, T_0) T_0(E) \tag{11}$$

Die Beziehung (15) zeigt, dass eine *erste Methode* zur Untersuchung der elektronischen Struktur der unbesetzten Zustände, d.h. also von $D_f(E_0 + h\nu)$ darin bestehen kann, dass $(dY/dE)(h\nu, E_0)$ in Funktion der Photonenergie $h\nu$ bestimmt wird.[23]) Diese Abhängigkeit, gemessen an EuO für $E_0 = E_F - 2{,}0$ eV, d.h. für den Fall, dass die Anregung der 4*f*-Zustände betrachtet wird, ist in Figur 12 dargestellt.[24]) Der markante Abfall der Kurve $(dY/dE)(h\nu)$ bei Photonenergien grösser als 5,4 eV kann nicht durch den Faktor $B(h\nu)$ erklärt werden. Aus rein optischen Messungen folgt, dass eine Spitze bei $h\nu = 5$ eV aufgrund von $D_F(E_0 + h\nu)$ auftreten könnte, ein alleiniger Abfall bei 5,4 eV ist hingegen nicht zu erwarten. Es scheint deshalb, dass der Faktor $1(E + h\nu)/[1 + \alpha \cdot L(E + h\nu)]$ in der Beziehung (10), der den Einfluss von inelastischen Streuungen beim Transport des Elektrons zur Oberfläche berücksichtigt, die spektrale Abhängigkeit von dY/dE dominiert. Aus einer vereinfachten schematischen Darstellung der elektronischen Struktur von EuO, die aus Energiekurven von Abschnitt 5,2 bestimmt wurde[25]), kann herausgelesen werden, dass bei Elektronen-Energien, die oberhalb etwa $E_0 + 5{,}4$ eV liegen, Stösse zwischen angeregten Elektronen und Valenzelektronen energetisch möglich werden. Dadurch würde die mittlere freie Weglänge L der Elektronen oberhalb dieser kristischen Energie E_{krit} abnehmen, was den starken Abfall der Kurve oberhalb $h\nu = 5{,}4$ eV erklären könnte.

Eine *zweite Methode* zur Untersuchung der elektronischen Struktur der unbesetzten Zustände und der inelastischen Steuungen beruht auf der Messung der Abhängigkeit der Lage einer Spitze[26]) in den Energieverteilungskurven von der Photonenergie. Die Beziehungen (10) und (11) zeigen, dass eine Abweichung der Spitzenlage von der Energie $E_0 + h\nu$ auf den Faktor

$$\frac{\alpha \cdot L(E + h\nu)}{1 + \alpha \cdot L(E + h\nu)} \cdot |M_{if}|^2 \cdot D(E_0 + h\nu) \cdot K(\alpha, L, T_0) \cdot T_0(E_0 + h\nu)$$

in der Beziehung (10) zurückgeführt werden muss und deshalb Informationen über die Energieabhängigkeit dieses Faktors liefert. Dabei ist zu beachten, dass $K(\alpha, L, T) \cdot T(E_0 + h\nu)$ im Rahmen einfacher Modelle berechnet werden kann. In Figur 15 ist die Differenz zwischen der gemessenen Energie der 4*f*-Spitze und der Energie $E_0 + h\nu$ in Funktion der Photonenergie $h\nu$ aufgetragen.[27]) Diese Differenz ist nur bis auf eine für die Interpretation unwesentliche additive Konstante c angegeben. Auf die

---

[23]) Bei der Messung wird dY/dE immer aus dem Maximum der 4*f*-Struktur in den EDC's bestimmt.

[24]) Der auf die Probe einfallende Lichtfluss wurde mit einem Detektor bestehend aus einer Natriumsalicylat-Lumineszenzschicht, und einem Photomultiplier gemessen. Eine solche Anordnung zeigt im betrachteten Spektralbereich eine weitgehend frequenzunabhängige Quantenausbeute [67–69].

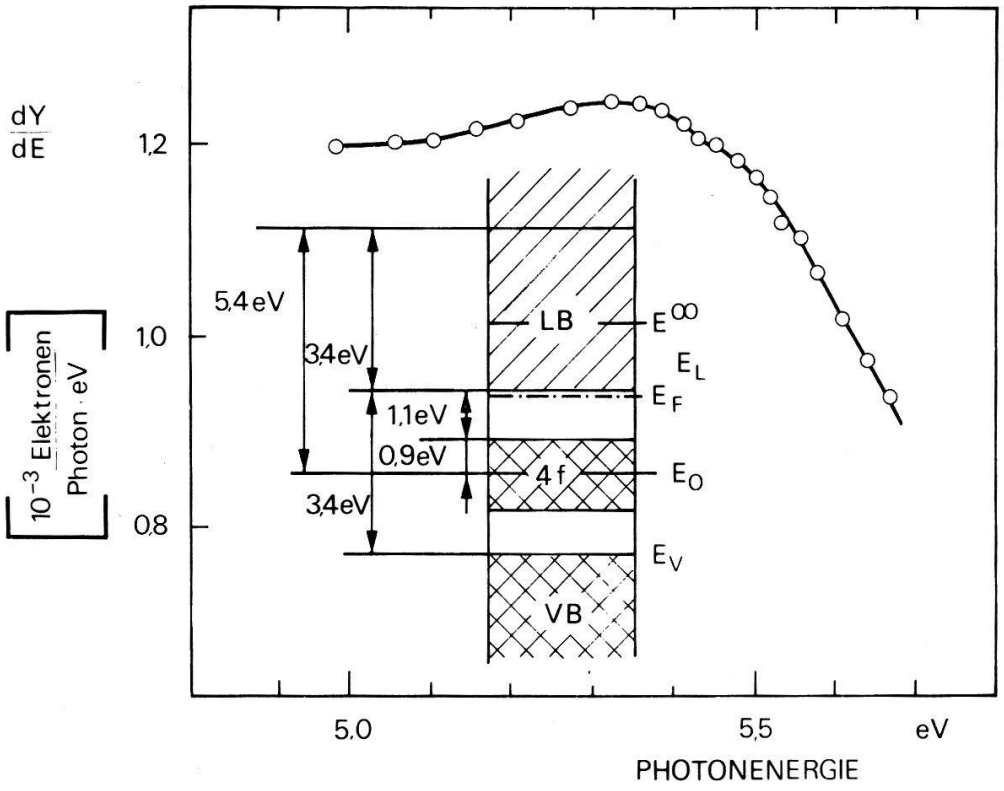
[25]) Zusätzlich wurde auch die aus optischen Absorptionsmessungen [26] bestimmte Absorptionskante berücksichtigt.

[26]) Auch hier muss es sich um eine Spitze handeln, die auf die Anregung lokalisierter Zustände zurückzuführen ist, sonst müsste die $\vec{k}$-Auswahlregel berücksichtigt werden.

[27]) Die Spitzenlage in einer Energieverteilungskurve kann durch Nullsetzen der elektronisch gemessenen Ableitung der betreffenden Struktur präzis bestimmt werden.

detaillierte Diskussion dieser Kurve soll nicht eingegangen werden. Als Resultat ergibt sich, dass der in dieser Kurve bei $h\nu = 5{,}6$ eV auftretende Knick ebenfalls auf den Faktor $L/(1 + \alpha L)$ d.h. auf das Einsetzen von Elektron–Elektron Streuungen, zurückgeführt werden kann.[28]) Das geringere energetische Auflösungsvermögen dieser zweiten Methode gegenüber der ersten, erklärt den Unterschied in den gemessenen kritischen Energien.

Aussagen über $D_f(E_0 + h\nu)$ von EuO können aus den Messkurven in den Figuren 14 und 15 nicht gewonnen werden. Hingegen kann, wie die Energiebilanz der

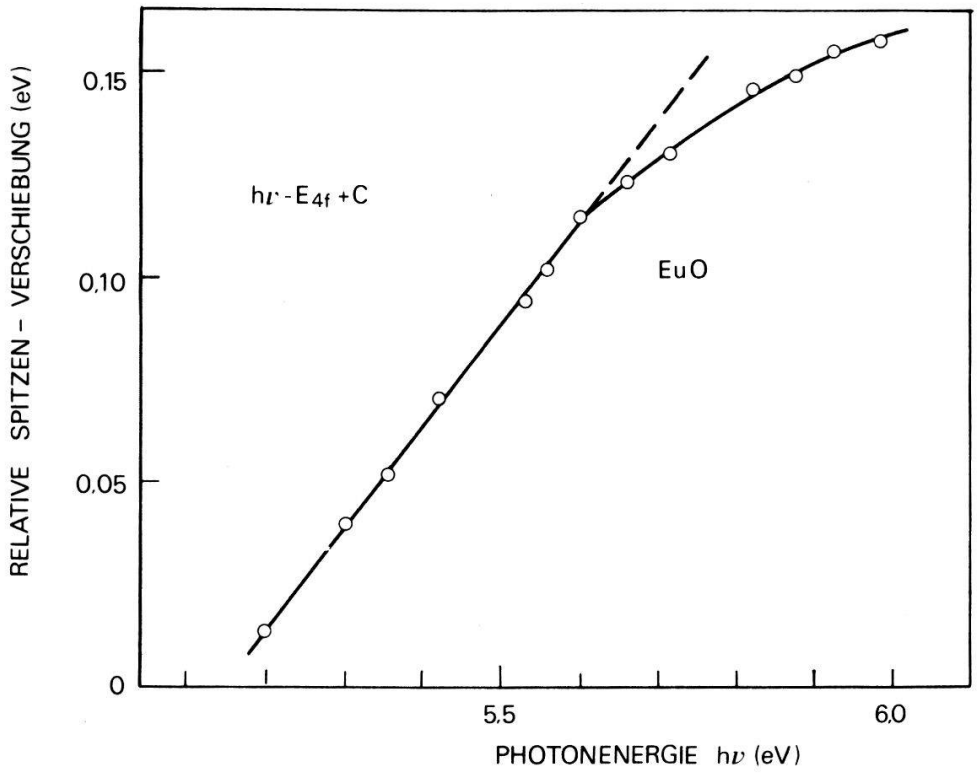


Figur 14
Differentielle Quantenausbeute der Emission aus 4*f*-Zuständen.

kritischen Energie für die Elektron–Elektron Streuung in Figur 14 zeigt, die Energielücke von EuO zu 3,4 eV bestimmt werden. Auch aus den Energieverteilungskurven kann diese Energie abgeschätzt werden, die hier angewandte Methode liefert aber einen wesentlich schärfer definierten Wert.

Die bis heute publizierten Werte für die Energielücke in EuO zeigen wenig Uebereinstimmung. Eastman [52] hat aufgrund seiner Energieverteilungskurven die Energielücke zu 4,2 eV abgeschätzt. Aus rein optischen Messungen hat Güntherodt [32] bei der Interpretation der dielektrischen Funktion mit der APW-Berechnung von Cho [30] die Energielücke zu 3,6 eV bestimmt[29]), womit er in guter Uebereinstimmung mit dem Resultat der vorliegenden Arbeit ist. Die OPW-Berechnung hingegen ergibt eine Energielücke von 5,9 eV. Aus dem Energieniveauschema von Kasuya [50] folgt dafür 7,5 eV. Dass die aus Photoemissionsmessungen an EuO gefundene Energielücke

[28]) Es gilt annähernd $L/(1 + \alpha L) \simeq L$, da $\alpha L \leqslant \frac{1}{4}$ ist (siehe unten).
[29]) Im Energieniveauschema [32, 56] ist allerdings eine um 0,8 eV kleinere Energielücke eingezeichnet.



Figur 15
Verschiebung der 4*f*-Spitzenlage in Funktion der Photonenergie.

von 3,4 eV[30]) von vernünftiger Grösse ist, zeigt der Vergleich mit den analogen Erdalkali-Oxyden: BaO und SrO. BaO besitzt eine Energielücke von knapp 4 eV [70–72].

Aus der Quantenausbeute kann, im Rahmen des Dreistufenmodells, die mittlere Austrittstiefe der Photo-Elektronen abgeschätzt werden [57, 73]. Zuverlässiger erscheint aber eine solche Abschätzung, wenn von dY/dE ausgegangen wird.[31]) Die Austrittstiefe $L(E)$ kann aus dem Faktor $L/(1 + \alpha L)$ gewonnen werden, der mit Hilfe der Gleichung (10) ungefähr ermittelt werden kann. Für EuO erhält man auf diese Weise mit dY/dE bei $h\nu = 5$ eV durch sehr rohe Approximation eine Austrittstiefe von etwa 100 Å. Diese Austrittstiefe gilt für Elektronen mit einer Energie von 3 eV oberhalb des unteren Leitungsbandrandes, d.h. für eine Energie, die kleiner als die kritische Energie für Elektron-Elektron Streuungen ist. Die Eindringtiefe des Lichtes, definiert als $1/\alpha$, beträgt bei $h\nu = 5$ eV etwa 400 Å.

6. Zusammenfassung

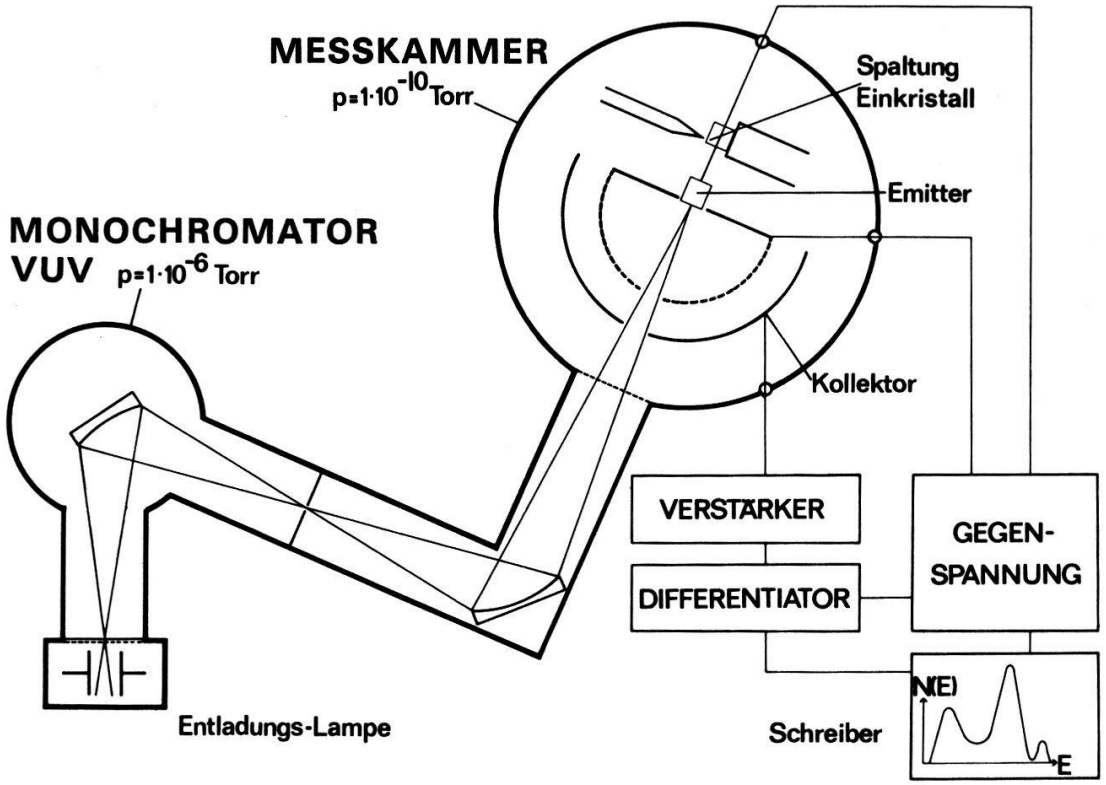
An im Vakuum gespaltenen Einkristallproben von EuO, $Eu_{1-x}Gd_xO$, $Eu_{1-x}La_xO$, EuSe und EuTe wurden die Quantenausbeuten, die Energieverteilungskurven und ihre Ableitungen gemessen.

Aus den Messungen folgt, dass in diesem Spektralbereich die Emission vor allem durch Volumeneigenschaften der untersuchten Proben bestimmt wird. Die erhaltenen

---

[30]) Relaxationseffekte aufgrund von Mehrelektroneneffekten, wie in Abschnitt 5.2.2. angedeutet, könnten eine Verfälschung der auf diese Weise bestimmten Energielücke ergeben.

[31]) Bei der Abschätzung der Austrittstiefe aus $Y(h\nu)$ kann nur eine über die Elektronen-Energie gemittelte Austrittstiefe bestimmt werden. Eine Abschätzung aufgrund von $(dY/dE).(h\nu)$ liefert hingegen einen Wert der Austrittstiefe, die für eine bestimmte Elektronen-Energie gilt.



Figur 16
Schematische Darstellung der Messanordnung.

Resultate unterstützen und erweitern die aus rein optischen Messungen gewonnenen Kenntnisse der elektronischen Struktur dieser Substanzen. Die Photoemissionsspektren ergeben, dass die Europiumchalkogenide Isolatoren sind, deren lokalisierte 4*f*-Zustände, die für den Magnetismus verantwortlich sind, in der Energielücke liegen. Der energetische Abstand zwischen diesen 4*f*-Zuständen und dem in Valenzband festgestellten Maximum in der Zustandsdichte nimmt systematisch mit zunehmender Gitterkonstante, von EuO über EuSe nach EuTe hin, ab. Für EuO und EuSe kann diese Energiedifferenz angegeben werden: sie stimmt mit einer Genauigkeit von etwa 0,1 eV mit den aus rein optischen Messungen ermittelten Werten überein. Die Grösse der Energielücke lässt sich aus der gemessenen kritischen Energie für Elektron–Elektron Streuungen der angeregten Photoelektronen ableiten. Störzustände, die durch Zulegieren von Fremdstoffen, wie z.B. Gd oder La zu EuO gebildet werden, wurden bis zu einer unteren Grenze der Fremdstoffkonzentration von weniger als 0,5% nachgewiesen und in ihrer energetischen Verteilung untersucht.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. G. Busch, Vorsteher des Laboratoriums für Festkörperphysik der ETHZ, für die Anregung zu dieser Arbeit, seine wohlwollende Förderung und sein stetes Interesse herzlichst danken. Besonderen Dank gebührt aber auch Herrn PD Dr. P. Cotti für die wissenschaftliche Betreuung und die vielen anregenden und lehrreichen Diskussionen, die sich nicht nur ausschliesslich auf das reine Forschungsgebiet beschränkten, sondern auch andere physikalische Fragen berührten. Mein Dank gilt auch PD Dr. E. Kaldis und Dr. O. Vogt für die

Bereitstellung der Einkristallproben und meinem Laborkollegen P. Oelhafen und Dr. J. Schoenes für viele Diskussionen. Den Mitarbeitern der Werkstätte unter der Leitung von Herrn Haug und den Glasbläsern Herrn Isler und Herrn Nussberger bin ich für die Mithilfe beim Aufbau der Apparatur dankbar.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] C. N. Berglund and W. E. Spicer, Phys. Rev. *136A*, 1030 (1964); W. E. Spicer, Phys. Rev. *154*, 385 (1967).
[2] W. E. Spicer in *Optical Properties of Solids* edited by Herausgeber F. Abelès (North Holland, Amsterdam, London 1972), Seite 755ff.
[3] E. O. Kane, Phys. Rev. *175*, 1039 (1968).
[4] G. F. Bassani in *The Optical Properties of Solids*, edited by J. Tauc Herausgeber (Academic Press, New York und London 1966).
[5] D. Greenaway und G. Harbeke, *Optical Properties and Bandstructure of Semiconductors* (Pergamon Press 1968), Seite 37.
[6] D. W. Langer, Festkörperprobleme *XIII*, 193 (1973).
[7] D. T. Pierce and H. C. Siegmann, Phys. Rev. *B9*, 4035 (1974).
[8] N. V. Smith, Phys. Rev. *B9*, 1365 (1974).
[9] P. Cotti, H.-J. Güntherodt, P. Munz, P. Oelhafen und J. Wullschleger, Solid State Commun. *12*, 635 (1973).
[10] D. H. Tomboulian, Hdb. der Physik, Flügge, Bd. *30*, (1957).
[11] Y. Baer, Phys. Kondens. Materie *9*, 367 (1969).
[12] J. Freeouf, M. Erbudak and D. E. Eastman, Solid State Commun. *13*, 771 (1973).
[13] W. E. Spicer, Phys. Rev. *154*, 385 (1967).
[14] A. R. Williams, J. F. Janak and V. L. Moruzzi, Phys. Rev. Lett. *28*, 671 (1972).
[15] W. D. Grobman and D. E. Eastman, Phys. Rev. Lett. *29*, 1508 (1972).
[16] L. R. Saravia and L. Casamayou, J. Phys. Chem. Solids *32*, 1075 (1971).
[17] C. Caroli, D. Lederer-Rozenblatt, B. Roulet and D. Saint-James, Phys. Rev. *B8*, 4552 (1973).
[18] W. L. Schaich and N. W. Ashcroft, Solid State Commun. *8*, 1959 (1970).
[19] W. L. Schaich and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. *B3*, 2452 (1971).
[20] L. Sutton, Phys. Rev. Lett. *24*, 386 (1970).
[21] G. D. Mahan, Phys. Rev. *2*, 4334 (1970).
[22] K. K. Thornber, Phys. Lett. *34A*, 205 (1971).
[23] H. Hermeking, Z. Phys. *253*, 379 (1972); H. Hermeking, J. Phys. *C6*, 2898 (1973).
[24] J. I. Gersten and N. Tzoar, Phys. Rev. *B8*, 5671 (1973).
[25] L. Ley, S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely, R. A. Pollak and D. A. Shirley, Phys. Rev. *B8*, 2392 (1973).
[26] P. Wachter, Crit. Rev. Solid State Sc. *3*, 189 (1972).
[27] S. Methfessel and D. C. Matthis, Hdb. der Physik, Flügge, Bd. *18*, 389 (1968).
[28] J. O. Dimmock, IBM J. Res. Develop. *14*, 301 (1970).
[29] S. Methfessel, Z. angewandte Physik *18*, 414 (1965).
[30] S. J. Cho, Phys. Rev. *157*, 632 (1967); S. J. Cho, Phys. Rev. *B1*, 4859 (1970).
[31] K. Lendi, Phys. cond. Matter *17*, 189 (1974).
[32] G. Güntherodt, Phys. cond. Matter *18*, 37 (1974).
[33] W. E. Spicer, in *Optical Properties of Solids*, edited by F. Abelès (North Holland, Amsterdam, London 1972).
[34] M. Henzler, Surface Science *36*, 109 (1973).
[35] T. E. Fischer and P. E. Viljoen, Phys. Rev. Lett. *26*, 1475 (1971).
[36] E. B. Bas, U. Bänninger und H. Mühlethaler, Jap. J. of Appl. Phys., November 1974.
[37] U. R. Brance and R. D. Craig, Vacuum *16*, 647 (1966).
[38] T. H. DiStefano and D. T. Pierce, Rev. Sci. Instr. *41*, 180 (1970).
[39] W. E. Spicer and C. N. Berglund, Rev. Sci. Instr. *35*, 1665 (1964).
[40] J. C. Tracy and J. E. Rowe, Appl. Phys. Lett. *19*, 388 (1971).
[41] P. Cotti und P. Munz, Helv. Phys. Acta *45*, 19 (1972).
[42] G. Busch, P. Cotti and P. Munz, Solid State Commun. *7*, 795 (1969).
[43] P. Cotti und P. Munz, Phys. cond. Matter *17*, 307 (1974).

[44] P. COTTI und P. MUNZ, Helv. Phys. Acta *47*, 27 (1974).
[45] P. MUNZ, Dissertation ETH-Zürich 1974.
[46] P. MUNZ, Solid State Commun. *17*, 627 (1975).
[47] G. BRODÉN, S. B. M. HAGSTRÖM and C. NORRIS, Phys. kondens. Materie *15*, 327 (1973).
[48] J. O. DIMMOCK, Solid State Physics *26*, 111 (1971).
[49] P. STREIT und P. WACHTER, Phys. kondens. Materie *11*, 231 (1971).
[50] T. KASUYA, Crit. Rev. Solid State Sc. *3*, 138 (1972).
[51] J. F. HERBST and D. N. LOWY and R. E. WATSON, Phys. Rev. *B6*, 1913 (1972).
[52] D. E. EASTMAN, F. HOLTZBERG and S. METHFESSEL, Phys. Rev. Lett. *23*, 226 (1969).
[53] D. E. EASTMAN and M. KUTZNIETZ, J. appl. Phys. *42*, 1931 (1971).
[54] Y. BAER and G. BUSCH, erscheint in J. Electron spectroscopy.
[55] G. GÜNTHERODT und P. WACHTER, Surface Science *37*, 288 (1973).
[56] G. GÜNTHERODT und P. WACHTER, Phys. kondens. Materie *12*, 292 (1971).
[57] D. E. EASTMAN, Phys. Rev. *B8*, 6027 (1973).
[58] G. BUSCH, M. CAMPAGNA and H. C. SIEGMANN, Solid State Commun. *7*, 775 (1969).
[59] K. SATTLER and H. C. SIEGMANN, Phys. Rev. Lett. *29*, 1565 (1972).
[60] A. A. SAMOKHVALOV, B. A. GIZHEVSKII, M. I. SIMONOVA and N. I. SOLIN, Sov. Phys. Solid State *14*, 230 (1972); E. KALDIS, private Mitteilung.
[61] J. SCHOENES and P. WACHTER, Phys. Rev. *B9*, 3097 (1974).
[62] T. PENNEY, M. W. SHAFER and J. B. TORRANCE, Phys. Rev. *B5*, 3669 (1972).
[63] G. BUSCH, P. COTTI, E. KALDIS und P. MUNZ, Helv. Phys. Acta *46*, 3 (1973).
[64] P. WACHTER, Phys. Lett. *41A*, 391 (1972).
[65] G. GÜNTHERODT and P. WACHTER, Solid State Commun. *12*, 897 (1973).
[66] B. H. ROSE and E. B. HENSLEY, Phys. Rev. Lett. *29*, 861 (1972).
[67] F. S. JOHNSON, K. WATANABE and R. TOUSELY, J.O.S.A. *41*, 702 (1951).
[68] K. WATANABE and E. C. Y. INN, J.O.S.A. *43*, 32 (1953).
[69] SLAVIN, MONONEY and PALUMBO, J.O.S.A. *51*, 95 (1961).
[70] H. R. PHILIPP, Phys. Rev. *107*, 693 (1957).
[71] R. J. ZOLLWEG, Phys. Rev. *111*, 113 (1958).
[72] R. J. KEARNEY, M. COTTINI, E. GRILLI and G. BALDINI, Phys. stat. sol. *b64*, 51 (1974).
[73] N. V. SMITH, Crit. Rev. Solid State Sc. *2*, 45 (1971).
[74] W. T. CARNALL, P. R. FIELDS and K. RAJNAK, J. Chem. Phys. *49*, 4450 (1968).
[75] E. O. KANE, Phys. Rev. *127*, 131 (1962).