

MASTER

Foto-emissie experimenten aan zuivere polykristallijne tinfilms

aan de Brugh, H.J.W.M.

Award date:
1976

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

FOTO-EMISSIE EXPERIMENTEN
AAN ZUIVERE POLYKRISTALLIJNE
TINFILMS.

H.J.W.M. aan de Brugh.

Verslag van het afstudeerwerk verricht in
de vakgroep Vaste-Stoffysica I aan de
K.U. Nijmegen, o.l.v.

Ir. J.H.P. Castelijns en

Prof.dr. A.R. de Vroomen.

Contactpersonen aan de T.H. Eindhoven waren:

Ir. M.J. Gelten en

Prof.dr. M.J. Steenland.

Nijmegen, juni 1976.

S a m e n v a t t i n g

Foto-emissie experimenten zijn een belangrijk hulpmiddel om informatie te verkrijgen over de elektronentoestanden in de vaste stof.

Bij het opstellen van een foto-emissie theorie moet men onderscheid maken tussen oppervlakte en volume-effecten. Het oppervlakte-effect wordt beschreven volgens het één-staps model (excitatie van gelokaliseerde begintoestand naar vrij-elektronachtige toestand buiten het sample). Op het volume-effect is het drie-stappen model van toepassing (excitatie tussen Blochtoestanden, transport naar oppervlak, uittreden naar vacuüm).

Door ons is een opstelling gebouwd, waarmee het mogelijk is de energieverdeling van de geëmitteerde elektronen te meten aan "in situ" opgedampte metaalfilms onder ultra-hoog vacuüm omstandigheden ($p < 10^{-9}$ torr). De fotonenergie kan hierbij gevarieerd worden tussen 4 en 11 eV.

Aan wit (metallisch) tin zijn experimenten uitgevoerd, waarvan de resultaten geïnterpreteerd kunnen worden op basis van de door Ament et al. (lit. 30) berekende toestandsdichtheid. Het blijkt mogelijk expliciet onderscheid te maken tussen oppervlakte en volume-effecten.

- I N H O U D -

Hoofdstuk I	Inleiding	1
Hoofdstuk II	Theorie van het foto-emissie proces	4
	2.1 De golffuncties	5
	2.2 Het matrixelement	7
	2.3 Oppervlakte foto-emissie	7
	2.4 Volume foto-emissie	8
	2.4.1 Invloed van de polarisatietoestand van het invallende licht	8
	2.4.2 Hoekafhankelijkheid	9
	2.4.3 Het drie-stappen model	11
Hoofdstuk III	Experimentele techniek	14
	3.1 Experimentele opstelling	14
	3.2 Ultra-hoog vacuümsysteem	16
	3.3 Opdamptechniek	17
	3.4 Collector-emitter geometrie	18
	3.5 Signaal-ruis verhouding	21
Hoofdstuk IV	Experimentele resultaten en interpretatie	24
	4.1 Aluminium	24
	4.2 Tin	28
	4.3 Conclusies	33
Appendix		34
Literatuurlijst		36

HOOFDSTUK I INLEIDING

De werkzaamheden in de Vaste Stof I-groep aan de K.U. Nijmegen zijn gericht op het verkrijgen van experimentele informatie omtrent de één-elektron potentiaal van zuivere metalen en compounds. In dit kader zijn in het verleden de Haas-van Alphen experimenten uitgevoerd aan metallisch tin (lit. 1). Hierdoor is een ruime kennis van de elektronentoestanden rond het Fermi-oppervlak ontstaan. Het leek zinvol om m.b.v. "dieep-probing" technieken, met name foto-emissie, te trachten bovendien informatie te verkrijgen omtrent elektronentoestanden op relatief grote afstand (0 - 7 eV) van het Fermi-niveau.

Het principe van het foto-emissie experiment is als volgt (fig. 1):

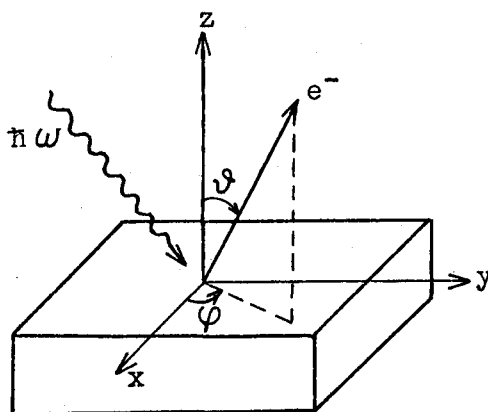


FIG. 1. Schematische weergave van het foto-emissie proces, waarbij een elektron (e^-) o.i.v. de interactie met een foton geëmitteerd wordt in de richting, bepaald door de hoeken ψ en φ t.o.v. een willekeurig assenstelsel.

Monochromatisch licht valt op een sample, waardoor elektronen een optische overgang kunnen maken van een bezette toestand onder het Fermi-niveau naar een onbezette erboven. Indien de energie van de eindtoestand groter is dan de vacuümenergie E_v (= Fermi-energie E_F + uittree-arbeid $e\phi$), kan het geëxciteerde elektron ontsnappen uit de vaste stof.

De energieverdelingscurve (E.D.C.) van de geëmitteerde elektronen kan dan zowel hoekafhankelijk als geïntegreerd over alle richtingen ϑ en φ bepaald worden. Belangrijke grootheden, die men in een foto-emissie experiment kan variëren zijn o.a. de polarisatietoestand en de golflengte van het invallende licht.

Voor een goed begrip van de experimentele spektra is het belangrijk te weten welke optische excitatieprocessen zich afspelen in de vaste stof. Primair wordt hierbij onderscheid gemaakt tussen volume (bulk) foto-excitatie en oppervlakte foto-excitatie. Op het eerste proces is het z.g. drie-stappen model van toepassing, waarbij excitatie van het elektron, transport naar het oppervlak en het ontsnappen naar het vacuüm als afzonderlijke stappen in het foto-emissie experiment worden beschouwd (lit. 2). Bulkexcitaties kunnen onderverdeeld worden in nondirekte en direkte overgangen. Een nondirekte overgang vindt plaats zonder behoud van elektrongolfvektor \vec{k} , zodat de experimentele E.D.C.'s evenredig zijn met het produkt van de toestandsdichtheden onder en boven het Fermi-niveau (lit. 3). Voor direkte overgangen geldt de \vec{k} -behoud selectieregel (fig. 2a), zodat de gemeten E.D.C.'s verklaard kunnen worden d.m.v. de energieverdeling van de joint density of states (JDOS). Voor onverstrooide elektronen kan de kinetische energie na emissie, E_k , uitgedrukt worden in de energie van de begintoestand, E_i :

$$E_k = E_i + \hbar\omega - e\varphi - E_F \quad , \quad (1)$$

waarbij $\hbar\omega$ de fotonenergie is (fig. 2b). De elektronen die voor emissie inelastisch verstrooid zijn (door b.v. elektron-elektron interactie, oppervlakteverontreinigingen), verschaffen ons in principe informatie over de toestandsdichtheid vlak boven het vacuüm-niveau (lit. 4, 5; fig. 2c). Meestal echter komen deze elektronen in de spektra tot uitdrukking in de vorm van een brede piek aan de lage energie-kant van het spectrum (lit. 2). Voor foto-excitatie vanuit het oppervlak gaat men meestal uit van het één-staps model (lit. 6), waarbij een overgang plaats vindt van een gelokaliseerde toestand aan het oppervlak naar een vrij-elektronachtige toestand buiten het sample. De aldus veroorzaakte structuur in de E.D.C. komt overeen met de lokale begintoestandsdichtheid aan het oppervlak (fig. 2d).

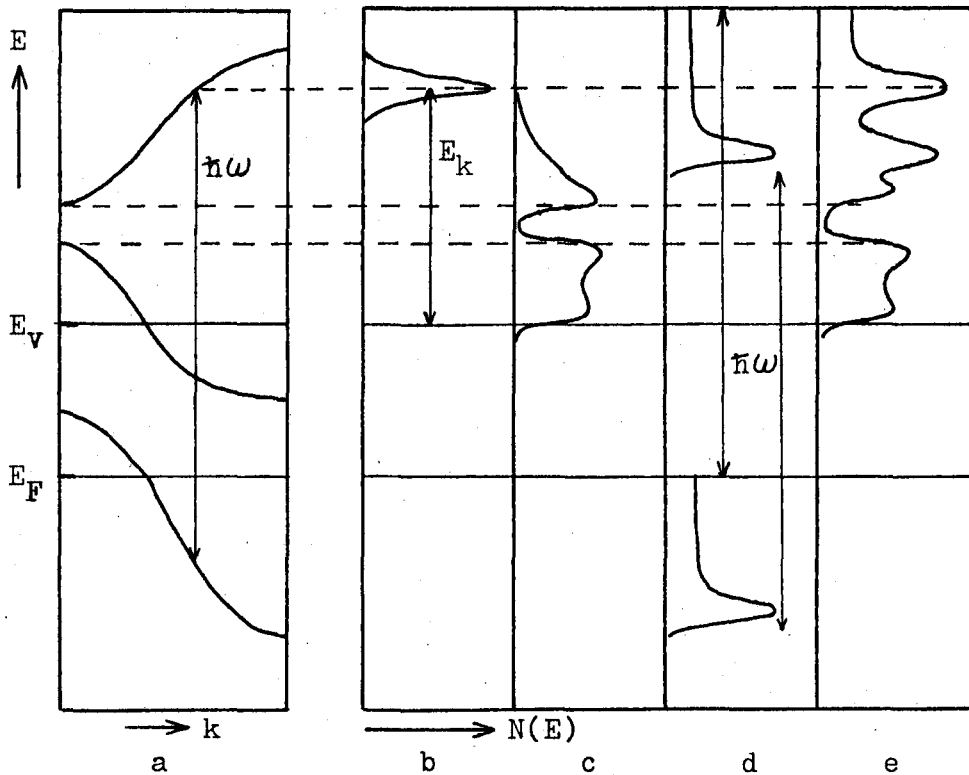


FIG. 2. a) Hypothetisch bandenplaatje met daarin aangegeven een direkte interbandovergang.
 b) De structuur in de E.D.C. t.g.v. een direkte interbandovergang. $E_k = E_i + \hbar\omega - e\varphi - E_F$.
 c) Structuur afkomstig van inelastisch verstrooide elektronen.
 d) De lokale oppervlaktetoestandsdichtheid en de daarmee corresponderende structuur in de E.D.C.
 e) Totale E.D.C.

Op bovenstaande zal in hoofdstuk II, dat handelt over de theorie van het foto-emissie proces, nader worden ingegaan. De door ons gebouwde opstelling komt in hoofdstuk III aan de orde. De experimentele resultaten worden in hoofdstuk IV besproken en met de literatuur vergeleken. Het verslag eindigt met enkele conclusies omtrent het door ons verrichte werk en enkele suggesties t.a.v. toekomstig onderzoek.

Bij het opstellen van een foto-emissie theorie moet men rekening houden met het feit dat door elektron-elektron wisselwerking inelastische verstrooiing in de eindtoestand plaats kan vinden en een één-elektron benadering in principe niet opgaat. Deze inelastische verstrooiing kan echter op een fenomenologische manier ingevoerd worden door het definiëren van een vrije weglengte voor de geëxciteerde elektronen. Het aantal onverstrooide elektronen blijkt bovendien voldoende groot te zijn om een interpretatie van de experimentele spektra in termen van één-elektron toestanden zinvol te doen zijn (lit. 7). Daar echter de vrije weglengte van de geleidingselektronen relatief klein is ($< 100 \text{ \AA}$) en het foto-emissie proces zich dus in de nabijheid van het oppervlak afspeelt, zal ook de invloed van dit oppervlak moeten worden meegerekend in de theorie.

In de één-elektron benadering kunnen we de Hamiltoniaan van de valentieëlektronen uitdrukken als:

$$H_0 = \vec{p}^2 + V(\vec{r}) \quad , \quad (2)$$

waarbij \vec{p} de impulsoperator is en $V(\vec{r})$ de totale één-elektron potentiaal, waarin tevens het oppervlak is verdisconteerd. Door absorptie van fotonen vinden er overgangen plaats van bezette begintoestanden $|i\rangle$ naar onbezette eindtoestanden $|f\rangle$, waarbij $|i\rangle$ en $|f\rangle$ eigentoestanden zijn van H_0 met respektievelijke eigenwaarden E_i en E_f . Deze eigentoestanden kunnen zowel gelokaliseerde oppervlaktetoestanden (lit. 8, 9) als gedelokaliseerde bulktoestanden zijn.

In de dipoolbenadering luidt de interactie-Hamiltoniaan (lit.10):

$$H' = \vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A} \quad , \quad (3)$$

waarbij \vec{A} de vektorpotentiaal is van het E.M.-veld. Uit tijdsafhankelijke storingsrekening volgt voor de waarschijnlijkheid, dat een foton met energie $\hbar\omega$ wordt geabsorbeerd (lit. 10):

$$W (:) \sum_{i,f} |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad , \quad (4)$$

waarbij het matrixelement M_{fi} gelijk is aan $\langle f | H' | i \rangle$. De sommatie loopt over alle toestanden $|i\rangle$ en $|f\rangle$ waarvoor $E_f - E_i = \hbar\omega$, zoals uitgedrukt door de δ -functie.

2.1 De golffuncties

Voor het uitrekenen van het matrixelement moeten de golffuncties van begin- en eindtoestand bekend zijn. Wanneer we $V(\vec{r})$ periodiek veronderstellen, kunnen we deze golffuncties schrijven als Blochfuncties:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (5)$$

$u_{\vec{k}}(\vec{r})$ heeft de periodiciteit van de potentiaal. Hieruit volgt dan de \vec{k} -behoud selectieregel, zodat we het absorptieproces kunnen weergeven d.m.v. verticale overgangen in de gereduceerde Brillouin-zone, aangezien de golfvektor van het foton verwaarloosbaar klein is.

In de nabijheid van het sample-oppervlak wordt de periodiciteit van het kristal echter in een richting verstoord. De golffuncties van de begintoestanden zullen daarom in de buurt van het oppervlak gemodificeerd worden zoals schematisch is weergegeven in fig. 3a. Bovendien kan de oppervlaktepotentiaal aanleiding geven tot extra gelocaliseerde toestanden (fig. 3b), als de betreffende energie-eigenwaarde correspondeert met een verboden zone in de bulk-bandenstructuur.

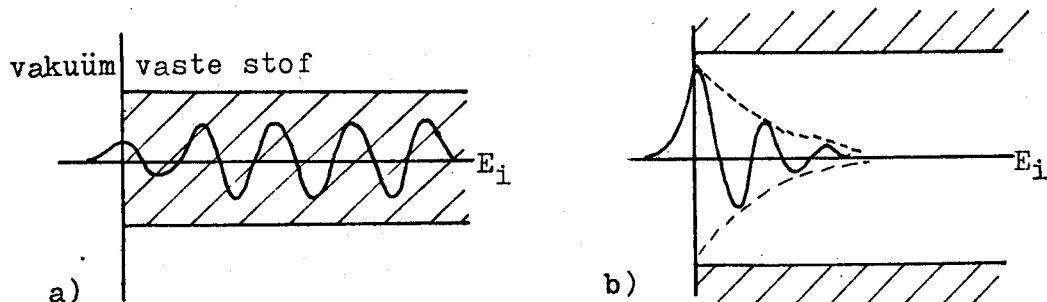


FIG. 3. Gedrag van de golffunctie in de begintoestand met energie E_i .
 a) Blochvormige toestand in de bulk (gedelocaliseerd).
 b) Gelocaliseerde oppervlaktetoestand (E_i is een niet toegestane energieëigenwaarde).

In de beschrijving van de eindtoestand moet de toestand van het elektron in de vaste stof - inclusief eventuele inelastische verstrooiing - tot uitdrukking komen, alsmede het vrij-elektronachtige gedrag daarbuiten. In figuur 4 staat het gedrag van de golffuncties van de eindtoestand schematisch weergegeven.

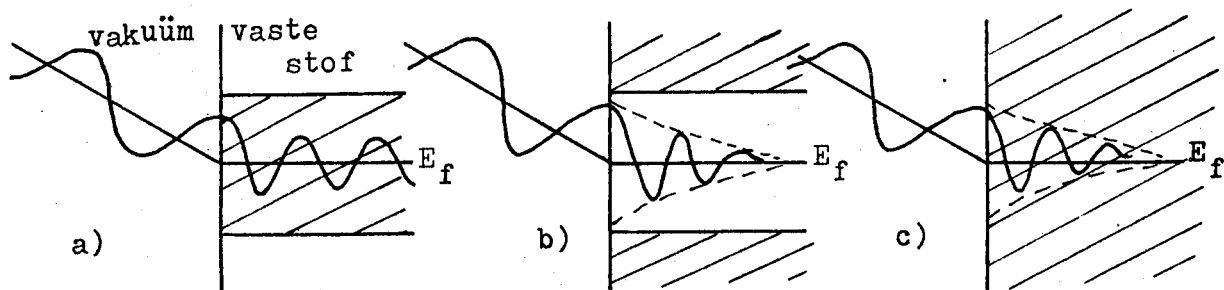


FIG. 4. Gedrag van de golffunctie in de eindtoestand met energie E_f .
 a) Blochvormige toestand (E_f is een toegestane energieëigenwaarde).
 b) Gelocaliseerde oppervlaktetoestand (E_f is niet toegestaan).
 c) Eindtoestand in geval van sterke demping.

Figuur 4a geeft de situatie weer, waarbij de eindtoestandsenergie samenvalt met een toegestane bulkeigenwaarde, zodat de golffunctie Blochvormig zal zijn. Figuur 4b en 4c geven gelocaliseerde oppervlaktetoestanden weer, respectievelijk doordat de eindtoestandsenergie niet samenvalt met toegestane bulkeigenwaarden en doordat de elektron-elektron interactie aanleiding geeft tot sterke demping.

Op grond van bovenstaande kunnen we stellen, dat in geval van sterke elektron-elektron interactie (demping) ($15 < \hbar\omega < 100$ eV) hoofdzakelijk oppervlakte-effecten gemeten worden. Indien de demping klein is ($0 < \hbar\omega < 10$ eV) zal een combinatie van oppervlakte en volume-effecten gemeten kunnen worden (lit. 11). In de volgende paragraaf zullen we nader ingaan op het matrixelement dat de optische overgangen stuurt, in de limiet van verwaarloosbare demping. Hierbij zal blijken, dat het in principe mogelijk is om het oppervlakte en volume-effect onafhankelijk van elkaar te behandelen.

2.2 Het matrixelement

Het matrixelement uit formule 4 kunnen we schrijven als:

$$M_{fi} = \langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i \rangle + \langle f | \vec{p} \cdot \vec{A} | i \rangle . \quad (6)$$

In de theorie over optische eigenschappen van vaste stoffen rekent men de $\vec{p} \cdot \vec{A}$ -term niet apart mee, omdat $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ wordt verondersteld. In de bulk is dit inderdaad het geval, maar aan het oppervlak kan de bijdrage van deze term belangrijk zijn, omdat de diëlektrische konstante ϵ daar een diskontinue verandering ondergaat.

De eerste term uit formule 6 kan als volgt herschreven worden (lit. 6):

$$\langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i \rangle = \frac{i\hbar}{E_f - E_i} \langle f | \vec{A} \cdot \vec{\nabla} V(\vec{r}) | i \rangle . \quad (7)$$

Nemen we nu aan, dat we de potentiaal kunnen splitsen in een periodieke volume-term V_B en een oppervlakte-term V_S :

$$V = V_B + V_S , \quad (8)$$

dan wordt het totale matrixelement:

$$M_{fi} = \frac{i\hbar}{E_f - E_i} \left(\langle f | \vec{A} \cdot \vec{\nabla} V_B | i \rangle + \langle f | \vec{A} \cdot \vec{\nabla} V_S | i \rangle \right) - i\hbar \langle f | \vec{\nabla} \cdot \vec{A} | i \rangle . \quad (9)$$

De eerste term heeft betrekking op volume-effecten, terwijl de andere twee expliciet het effect van het oppervlak weergeven. Doordat het matrixelement in het kwadraat voorkomt in formule 4 kunnen er echter interferentieverschijnselen optreden (lit. 12).

2.3 Oppervlakte foto-emissie

Uitgaande van de veronderstelling, dat de vektorpotentiaal \vec{A} en de oppervlaktepotentiaal V_S alleen in de richting loodrecht op het oppervlak veranderen, kunnen we voor de oppervlaktebijdrage aan het matrixelement, M_S , de volgende uitdrukking opschrijven:

$$M_S = i\hbar(\vec{e} \cdot \vec{z}) \left(\frac{1}{E_f - E_i} \langle f | A \frac{\partial V_S}{\partial z} | i \rangle - \langle f | \frac{\partial A}{\partial z} | i \rangle \right) , \quad (10)$$

waarbij \vec{e} de polarisatierichting van het foton is en \vec{z} de eenheidsvektor loodrecht op het oppervlak. Hieruit volgt, dat de bijdrage tot de foto-emissie van het oppervlakte-effekt evenredig is met $(\vec{e} \cdot \vec{z})^2$, zodat $M_S = 0$, indien de polarisatierichting van het invallende licht parallel is aan het oppervlak.

2.4 Volume foto-emissie

2.4.1 Invloed van de polarisatietoestand van het invallende licht

De bijdrage t.g.v. het volume-effekt wordt:

$$M_B = \frac{i\hbar}{E_f - E_i} \langle f | \vec{A} \cdot \vec{\nabla} V_B | i \rangle . \quad (11)$$

Uitgaande van een periodieke potentiaal in de bulk, kunnen we V_B ontwikkelen in een Fourierreeks:

$$V_B = \sum_{\vec{G}} V_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) , \quad (12)$$

\vec{G} zijn de reciproke roostervektoren. De uitdrukking voor M_B wordt dan:

$$M_B = \frac{i\hbar A}{E_f - E_i} \cdot \sum_{\vec{G}} iV_G \langle f | (\vec{e} \cdot \vec{G}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) | i \rangle . \quad (13)$$

Uit deze formule volgt dat foto-emissie t.g.v. volume-effekten evenredig is met $(\vec{e} \cdot \vec{G})^2$.

Feuerbacher en Fitton (lit. 13) hebben de polarisatieafhankelijkheid van zowel het volume als het oppervlakte-effekt aangetoond. Zij laten monochromatisch, gepolariseerd licht vallen op een wolfram één-kristal (fig. 5a). De energieverdeling van de loodrecht op het oppervlak geëmitteerde elektronen, wordt gemeten. De resultaten voor een (100) oppervlak zijn in fig. 5b weergegeven. De S-piek is een gevolg van het oppervlakte-effekt en verdwijnt nagenoeg voor loodrecht gepolariseerd licht ($\vec{e} \cdot \vec{z} = 0$). De piek, in het plaatje aangegeven met een V, wordt

veroorzaakt door het volume-effekt en verdwijnt eveneens voor loodrechte polarisatietoestand ($\vec{e} \cdot \vec{G} = 0$).

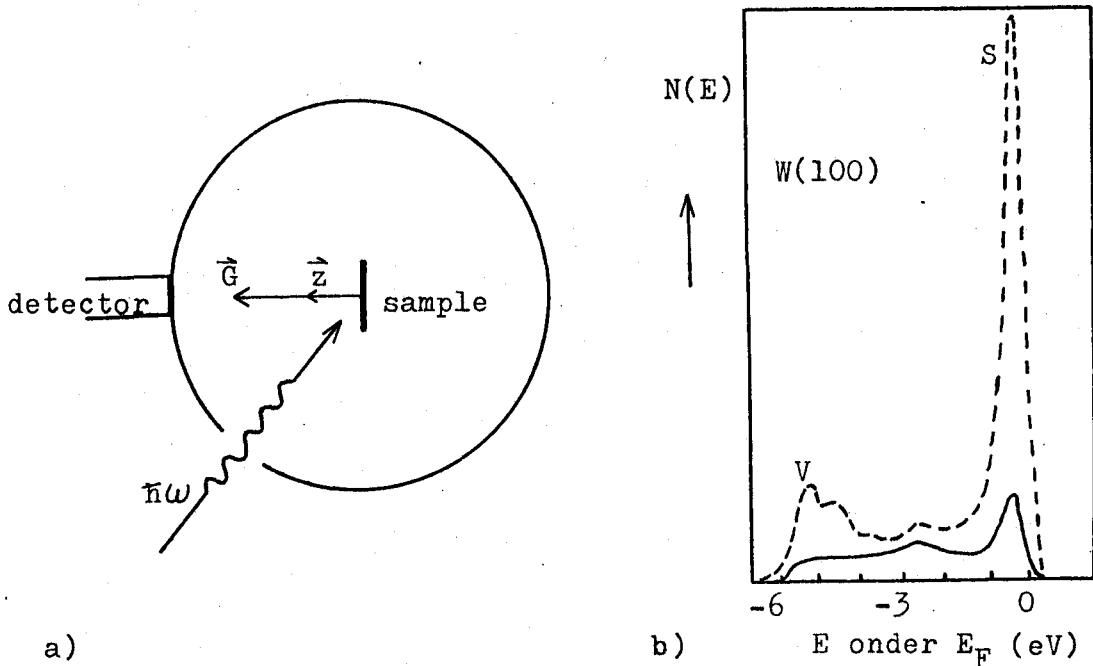


FIG. 5. Experimentele E.D.C.'s van foto-elektronen, geëmitteerd in de richting loodrecht op het (100) oppervlak van Wolfram bij een fotonenergie van 10,2 eV.
 (-----): polarisatierichting // invalsvlak.
 (—): polarisatierichting \perp invalsvlak (lit. 13).
 De grootte $N(E)$ drukt het aantal geëmitteerde elektronen/eV uit.

2.4.2 Hoekafhankelijkheid

In figuur 6a is een optische overgang weergegeven, waarbij een reciproke roostervektor \vec{G} vereist is om aan de behoudswet van de impuls te voldoen. Figuur 6b toont een gedeelte van het corresponderende 2-dimensionale reciproke vlak. In het vrije elektron model worden de "oppervlakken" van konstante energie voorgesteld door cirkels. Tijdens een optische overgang, waarbij een elektron overgaat van een begintoestand met energie E_i naar een eindtoestand met energie E_f , moeten zowel energie- als impulsbehoud gelden. In de in figuur 6b geschetste situatie komen onder deze voorwaarden alleen de punten A en B in aanmerking, hetgeen resulteert in twee mogelijke emissierichtingen \vec{r}_1 en \vec{r}_2 .

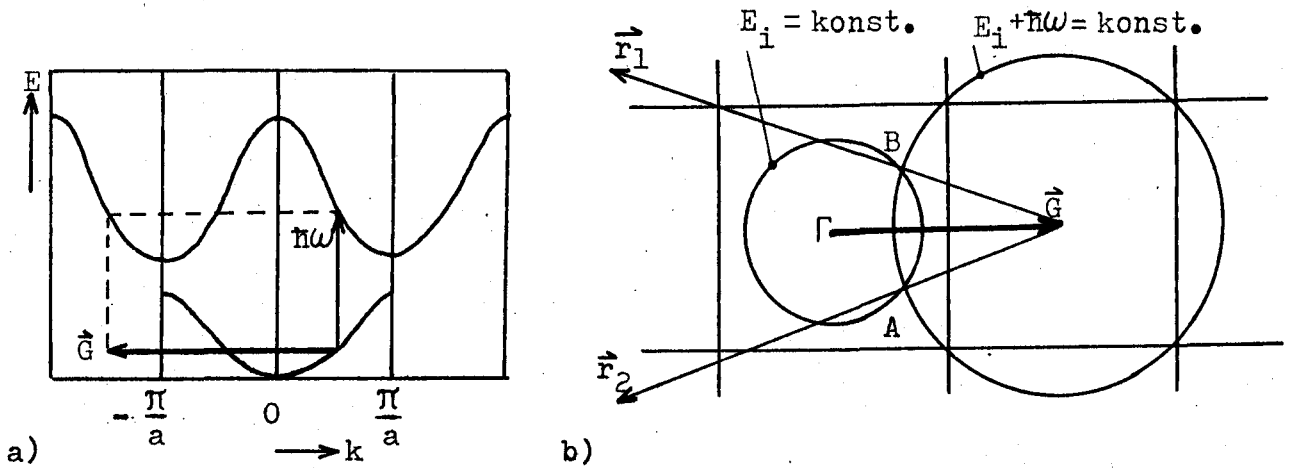


FIG. 6. Een directe interbandovergang in de vaste stof, waarbij een reciproke roostervector \vec{G} nodig is (a) en de gevolgen daarvan voor de mogelijke emissierichtingen, \vec{r}_1 en \vec{r}_2 (b).

In het 3-dimensionale geval krijgen we een cirkelvormige verzameling van mogelijke punten, nl. de doorsnijding van de bolvormige oppervlakken van konstante energie E_i en E_f . De emissierichtingen manifesteren zich dus in conusvormige verdelingen rond de reciproke roostervektoren \vec{G} . Voor reële metalen zal de doorsnijding van konstante-energiecontouren niet exact cirkelvormig zijn. Bovendien zullen als gevolg van refraktie door het oppervlak de conussen verder gemodificeerd worden (lit. 14).

In figuur 7 zijn de experimentele E.D.C.'s weergegeven van een (111) oppervlak van zilver voor verschillende emissierichtingen ϑ , gemeten door Gustafsson et al. (lit. 15). Hierin komt de hoekafhankelijkheid van het foto-emissie proces goed tot uitdrukking.

Het zal duidelijk zijn, dat in geval van integrale meting van de E.D.C.'s deze hoekafhankelijkheid van de foto-emissiestroom niet wordt waargenomen.

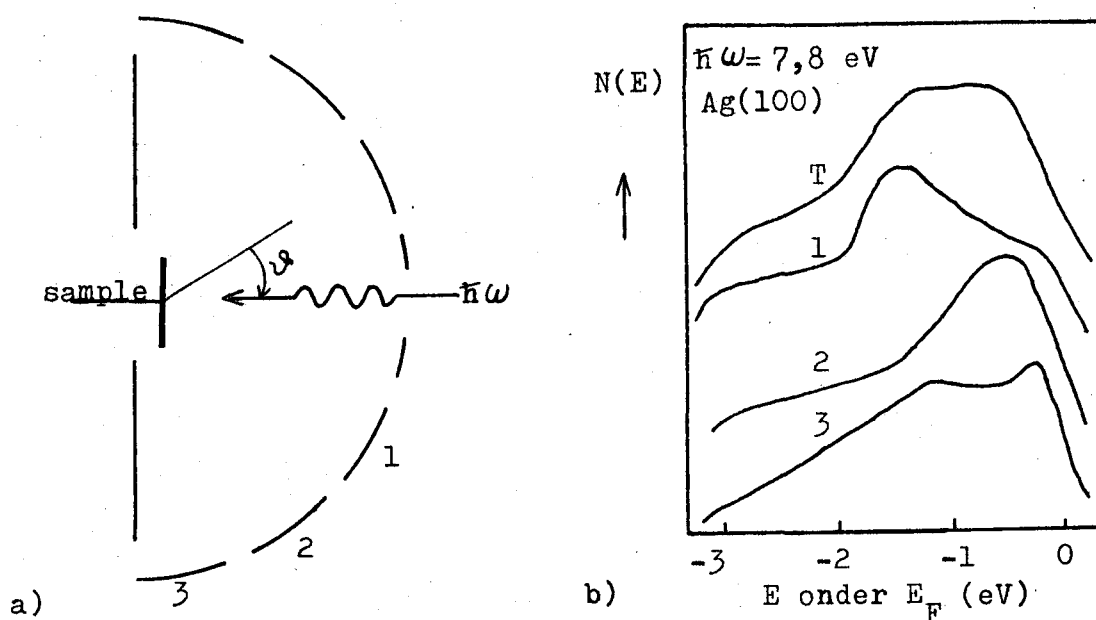


FIG. 7. De collector-emitter configuratie, waarbij de verschillende collector-segmenten zijn aangeduid met getallen (a). De E.D.C.'s voor de verschillende segmenten. De kromme, aangegeven met T, is de totale E.D.C. (b). (lit. 15)

2.4.3 Het drie-stappen model

Indien het foto-emissie proces als een zuiver volume-effekt kan worden beschouwd, wordt het zg. drie-stappen model gebruikt bij de interpretatie van de experimentele spektra. In dit model worden excitatie in de bulk (1), transport naar het oppervlak (2) en het ontsnappen naar het vacuüm (3) als afzonderlijke stappen beschouwd (lit. 2).

Wanneer we uitgaan van de vaak redelijke veronderstelling dat het matrixelement konstant is, kunnen we de overgangswaarschijnlijkheid uit formule 4 schrijven als (lit. 10):

$$W = |M|^2 J(\omega) , \quad (14)$$

waarbij $J(\omega)$ de joint density of states (JDOS) is en wordt gegeven door:

$$J(\omega) = \sum_{i,f} \int_{BZ} \delta(E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - \hbar\omega) d\vec{k} \quad (15)$$

In een foto-emissie experiment meet men de energieverdeling van de geëmitteerde elektronen. Het ligt derhalve voor de hand om de spektra te vergelijken met de energieverdeling van de JDOS:

$$D(E, \hbar\omega) = \sum_{i,f} \int_{BZ} \delta(E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - \hbar\omega) \delta(E - E_f(\vec{k})) d\vec{k} \quad (16)$$

Voor een goed begrip van de experimentele E.D.C.'s moet men het transport naar het oppervlak en het overwinnen van de uittreepotentiaal nog in rekening brengen. De gevolgen hiervan voor de theoretische E.D.C., $\eta(E, \hbar\omega)$, zijn elders beschreven (lit. 2, 3). We volstaan hier met het vermelden van de uitdrukking:

$$\eta(E, \hbar\omega) = C(\alpha, L, T_0) T_0(E, \hbar\omega) D(E, \hbar\omega) \quad (17)$$

$T_0(E)$ is de fractie van het aantal geëxciteerde elektronen, dat voldoende snelheid bezit in de richting loodrecht op het oppervlak om de uittreepotentiaal te kunnen overwinnen.

Uitgaande van een bolvormige snelheidsverdeling krijgen we (lit. 3; fig. 8):

$$T_0(E) = \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{\frac{E_F + e\varphi}{E}} \right) \quad \text{voor } E > E_F + e\varphi$$

$$T_0(E) = 0 \quad \text{voor } E < E_F + e\varphi.$$

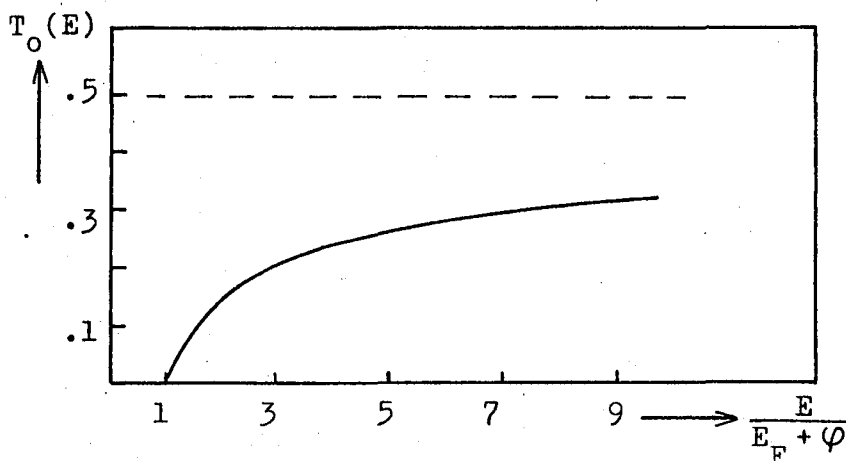


FIG. 8. De fractie van de geëxciteerde elektronen, die kan ontsnappen.

De correctiefactor $C(\alpha, L, T_0)$ is het gevolg van het feit dat zowel de fotonflux (absorptie) als de kans dat een elektron onverstrooid geëmitteerd wordt, sterk plaatsafhankelijk is (lit. 3, 16). Figuur 9 geeft een overzicht van de correctiefactor C als functie van αL en T_0 .

α is absorptiecoëfficiënt.

$L(E)$ is de gemiddelde vrije weglengte van de aangeslagen elektronen.

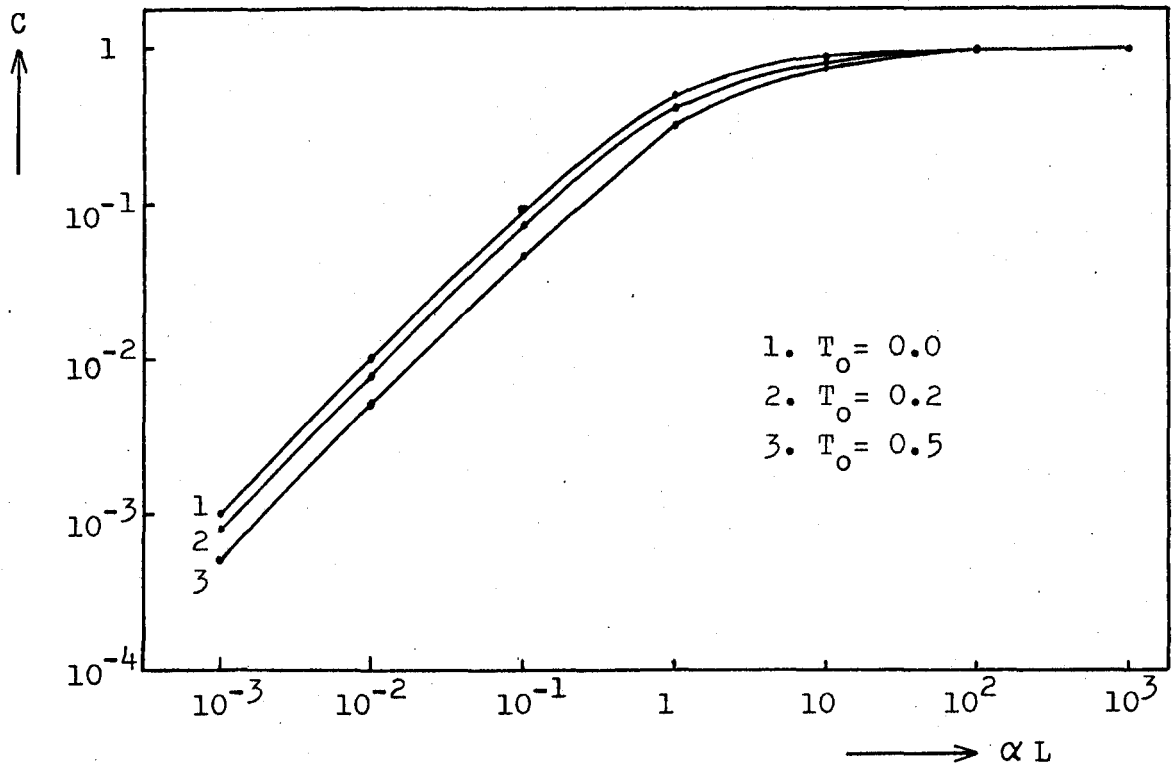


FIG.9. Het gedrag van de correctiefactor C als functie van αL en T_0 .

Formule 17 vormt het uitgangspunt voor de interpretatie van de experimentele E.D.C.'s.

Uit de figuren 8 en 9 blijkt duidelijk dat zowel de correctiefactor C als de ontsnappingsfunctie T_0 continue functies van E zijn, zodat structuur in de E.D.C.'s afkomstig is van $D(E, \hbar\omega)$.

Er is een opstelling gebouwd, die het mogelijk maakt om integrale foto-emissie experimenten te doen aan "in situ" opgedampte films. Deze opstelling wordt eerst globaal besproken, waarna dieper wordt ingegaan op enkele belangrijke componenten en aspecten ervan, zoals ultra-hoog vacuüm- (U.H.V.-) systeem, opdamptechniek, collector-emitter geometrie en signaal-ruis verhouding.

3.1 Experimentele opstelling

De werking van de opstelling wordt besproken aan de hand van het in figuur 10 getekende blokschema. Een waterstofgasontladingslamp van het Hintereggertype (lit. 17) met een vrijwel continu glimontladingsspektrum van 3 - 14 eV zorgt, in combinatie met een vacuümmonochromator, voor een monochromatische, ongepolariseerde lichtbundel. Via een lithium-fluoride venster valt deze lichtbundel vrijwel loodrecht op het sample, dat zich in een U.H.V.-systeem bevindt. De einddruk in dit systeem is lager dan 10^{-9} torr. De fotonenergie is continu instelbaar van 4 tot 11 eV, waarbij de benedengrens bepaald wordt door het gebruikte rooster van de monochromator en de bovengrens door de afkapfrequentie van het LiF-venster. Het sample wordt omsloten door een cilindervormige collector, waarin zich twee openingen bevinden, respectievelijk voor de lichtbundel en het sample. Op de collector wordt een variabele tegenspanning V_R aangebracht met daarop gesuperponeerd een kleine wisselspanning v_{ac} (22Hz; 0,2 V top-top). M.b.v. fasegevoelige detektie wordt de wisselcomponent van de foto-emissiestroom gemeten als functie van de tegenspanning (lit. 3, 18). Deze methode levert rechtstreeks de gewenste E.D.C.'s.

Een brugcircuit (lit. 3) zorgt voor het compenseren van de capacitieve stroom tussen collector en emitter, veroorzaakt door de wisselspanning v_{ac} . Het totale foto-emissiesignaal wordt gemeten door een snelle feedback picoampèremeter (Keithly 417).

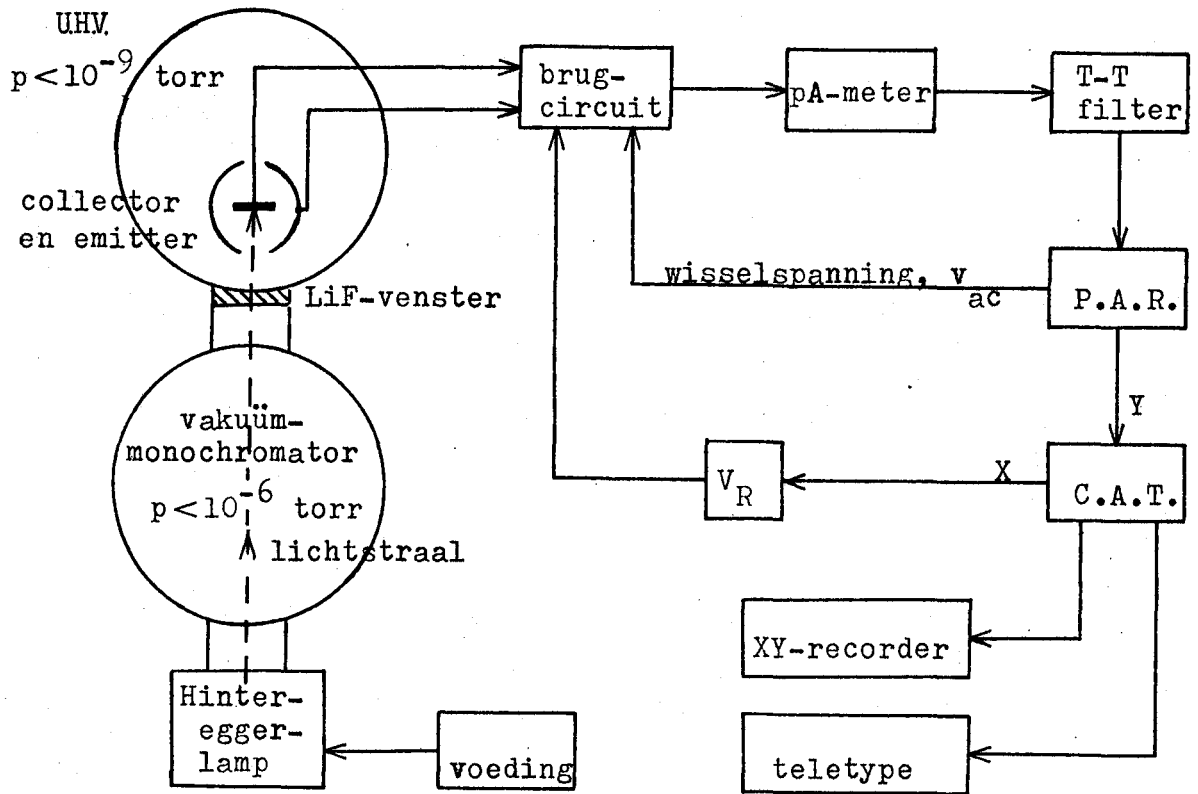


FIG. 10. Blokschema van de opstelling.

Een in de opstelling opgenomen C.A.T. (computer of average transients) zorgt voor de sturing van de tegenspanning. De X-as van de C.A.T. is verdeeld in 400 kanalen. Het door de P.A.R. lock-in amplifier afgegeven signaal wordt per kanaal gedurende een instelbare tijd geïntegreerd en in een geheugen opgeslagen. Het is mogelijk een meting enkele keren te herhalen, waarbij de C.A.T. de metingen bij elkaar optelt. Dit levert een verbetering op van de signaal-ruis verhouding, evenredig met de wortel uit het aantal metingen. Middels analoge en digitale uitleesmogelijkheden kan men het resultaat op een X-Y recorder uitschrijven, respectievelijk op papertape ponsen, waarna verwerking met de computer mogelijk is.

3.2 Ultra-hoog vacuümsysteem

De kwaliteit van het vacuüm is van fundamenteel belang in foto-emissie experimenten. Indien een schoon sample zich gedurende korte tijd in een relatief slecht vacuüm bevindt, kunnen drastische veranderingen in de experimentele spektra optreden (lit. 16, 19). Een en ander is te verklaren m.b.v. figuur 11, waarin de tijd, nodig om een monoatomair laagje op een oppervlak te vormen, voor een aantal gassen is uitgezet als functie van de druk.

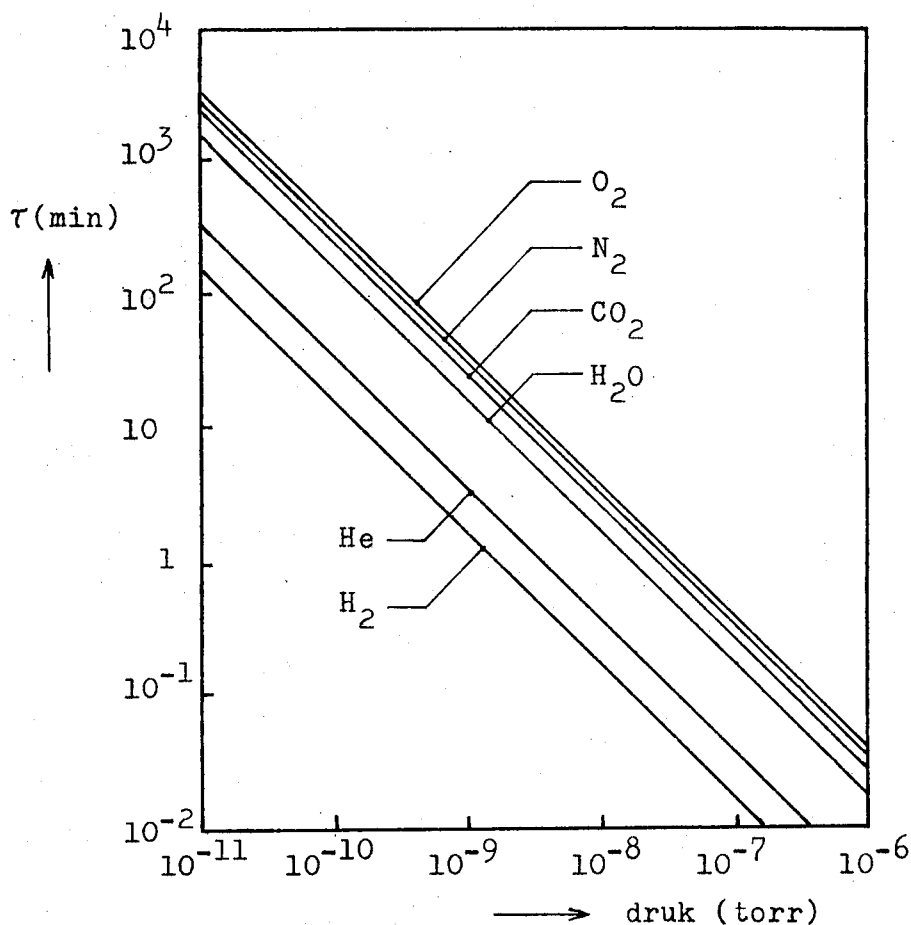


FIG. 11. De tijd τ om een mono-atomair laagje op een oppervlak te vormen als functie van de druk voor verschillende gassen (lit. 16).

Een uitvoerige beschrijving van het U.H.V.-systeem is reeds eerder gegeven (lit. 3). De einddruk ligt in het 10^{-10} torr-gebied en wordt op de volgende manier bereikt:

1. Voorpompen met een oliediffusiepomp, voorzien van een met vloeibare stikstof gekoeld baffle.
2. Bij een druk van $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ torr start de hoofdpomp, een elektro- ionen pomp van Granville Phillips. De voorpomp blijft de hoofdpomp ondersteunen tot in het 10^{-5} torr-gebied. Na 4 uur is de druk $\pm 10^{-7}$ torr.
3. Het systeem wordt gedurende een nacht uitgestookt tot 200°C . 's Ochtends is de druk dan $\pm 10^{-8}$ torr. Na verwijderen van de uitstookmantel zakt de druk in ± 3 uur naar het 10^{-10} torr-gebied.

3.3 Opdamptechniek

Zowel aluminium als tin werden "in situ" opgedampt tegen een mechanisch gepolijst koperen substraat, resp. vanaf een wolfram filament en een wolfram schuitje. De zuiverheid van Al was 99,99% en van Sn 99,999%. De druk tijdens het opdampen bleef in het 10^{-9} torr-gebied.

De opdampprocedure was als volgt:

Allereerst werd het materiaal gedurende een etmaal uitgestookt in het U.H.V.-systeem. Nadat de druk in het systeem weer teruggelopen was tot in het 10^{-10} torr-gebied, werd de in het systeem aanwezige cryostaat (lit. 3) met vloeibare stikstof gevuld, waarna begonnen werd met opdampen.

Vaak leverde de allereerste film geen optimale resultaten op, omdat, ondanks alle voorzorgsmaatregelen, de druk in het systeem te hoog opliep als gevolg van ontgassing van het materiaal. De resultaten van een tweede film werden als bevredigend en karakteristiek voor het zuivere materiaal beschouwd.

3.4 Collector-emitter geometrie

De ideale collector-emitter configuratie wordt gevormd door een puntvormige emitter in het middelpunt van een bolvormige collector (fig. 12). De baan van het geëmitteerde elektron is hierbij steeds loodrecht op de elektrische veldlijnen gericht.

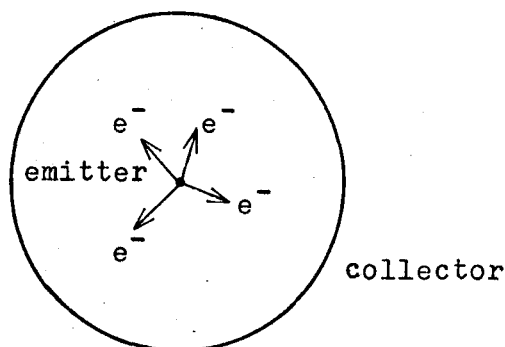


FIG. 12. Ideale collector-emitter configuratie.

In de configuratie van figuur 12 veroorzaakt een homogeen magneetveld B een fout in de energie, die gelijk is aan (lit. 20):

$$\Delta E = \frac{-eB^2 r_c^2}{8m} \quad , \quad (18)$$

waarbij e en m de lading en de massa van het elektron zijn.

Invullen van enkele typische waarden in de formule, $B = 0,5$ G en $r_c = 2$ cm, geeft een energiefout van 0,02 eV.

(N.B.: Het ontbreken van strooimagneetvelden is de reden waarom de voorkeur werd gegeven aan een elektro-ionen pomp boven de meer gebruikelijke magneet-ionen pomp.)

De door ons toegepaste geometrie wijkt in sterke mate af van de ideale configuratie (fig. 13). De koperen cylinder is aan de binnenkant met goud gecoat. Om een zo goed mogelijk cilindervormig veldlijnenpatroon te garanderen werd voor de lichtopening een Mo-gaasje aangebracht.

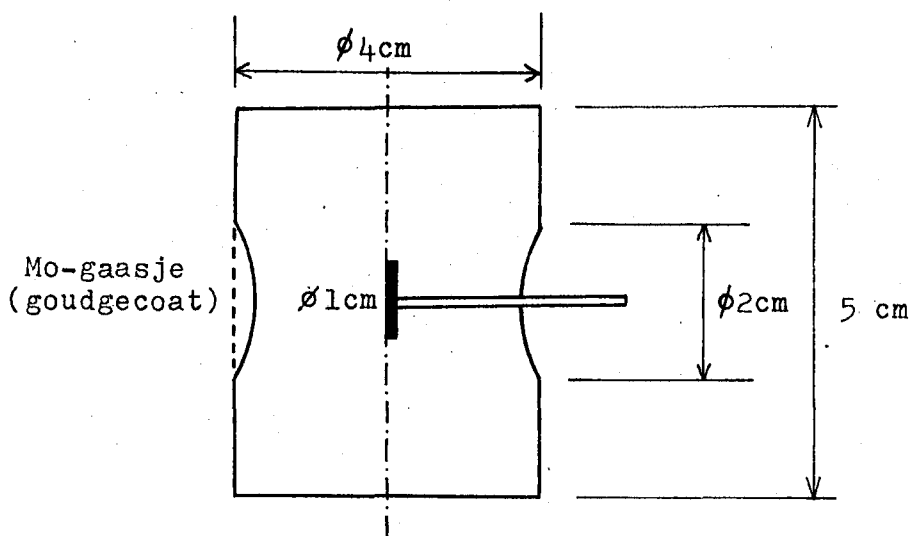


FIG. 13. Cilindervormige collector met links een opening voor het monochromatische licht en rechts voor de emitterhouder. Afmetingen gaasje: maaswijdte = 0,5 mm en draaddiameter = 0,1 mm.

De reden om deze geometrie te gebruiken is, dat een cylinder gemakkelijker te maken is dan een bol. Bovendien zijn er door anderen (lit. 16, 21) verrassend goede resultaten behaald met deze configuratie (fig. 14).

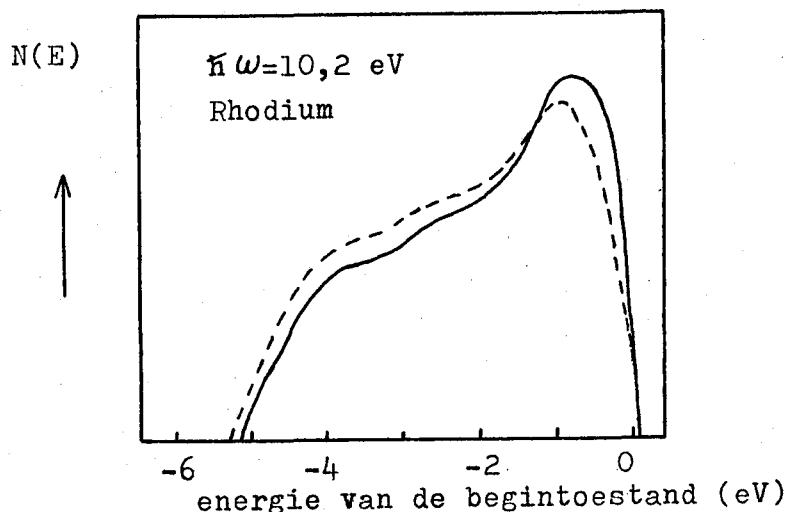


FIG. 14. E.D.C.'s van opgedampde Rhodiumfilms (lit. 21). (-----): cilindrische geometrie, (—): sferische geometrie.

Het oplossend vermogen (OV) van de opstelling wordt in eerste instantie bepaald door de geometrie van het collector-emitter systeem. Voor een optimaal OV bleek het noodzakelijk de emitter zo goed mogelijk in het midden van de collector aan te brengen. Met de emitter vlak aan de rand van de collector was het niet mogelijk enige structuur waar te nemen in de spektra (fig. 15).

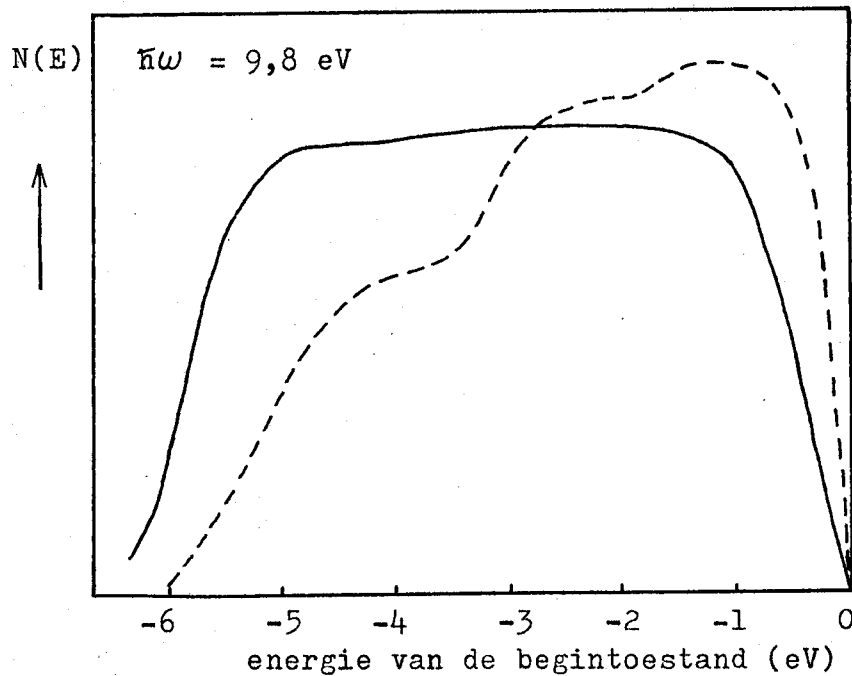


FIG. 15. E.D.C.'s van opgedampte aluminiumfilms.
(—): emitter aan de rand van de collector.
(-----): emitter in het midden van de collector.

Een schatting voor het OV kan verkregen worden uit de steilheid van de flank aan de hoge-energiekant ($= E_F$) van de E.D.C.'s (lit. 22, 23). In ons geval leverde dit een waarde op van ongeveer 0,2 eV. Andere factoren die het OV kunnen beïnvloeden, zoals de bandbreedte van het invallende licht en de amplitude van de modulerende wisselspanning v_{ac} , werden aan deze waarde aangepast.

3.5 Signaal-ruis verhouding

In deze paragraaf worden enkele ruisbronnen en hun invloed op de totale signaal-ruis verhouding (SRV) onderzocht. Deze bronnen kunnen globaal verdeeld worden in:

1. Ruis als gevolg van het onrustig branden van de Hintereggerlamp.
2. Ruis als gevolg van statistische fluctuaties in het foto-emissie proces.
3. Johnson-ruis, geïntroduceerd door de ingangsweerstand van de pico-ampèremeter.
4. Externe ruisbronnen zoals mechanische trillingen, elektrische en magnetische velden.

De onder 2 en 3 vermelde vormen van ruis zijn fundamenteel en bepalen de theoretische ruislimiet van de opstelling. De andere ruis-oorzaken kunnen in principe geëlimineerd worden.

ad 1. De ruis in de foton-flux is in hoofdzaak het gevolg van de instabiliteit van de gasontlading in de Hintereggerlamp. De bij de ontleding ontstane hoog-energetische ionen voeren een bombardement uit op het aluminium kathode-oppervlak, zodat hierop een dikke, isolerende oxidelaag wordt gevormd en de lamp onrustig gaat branden. Na \pm 50 branduren moet de kathode gereinigd worden met een HCl-HF oplossing, waarna de ontleding weer stabiel is. Een stabiel brandende lamp levert geen significante bijdrage tot het totale ruisniveau.

ad 2. Absorptie van fotonen en, daaruit voortvloeiend, elektron-emissie zijn statistische processen en leveren als zodanig een fundamentele ruisbijdrage. De uitdrukking voor deze z.g. "shot noise" is:

$$\Delta I = (2eI \Delta f)^{\frac{1}{2}}, \quad (19)$$

waarbij I de emissiestroom is en Δf de bandbreedte van het detektie-systeem. Omdat we moduleren met een spanning van 0,2 V_{pp}, hetgeen \pm 3% is van de maximale tegenspanning, zal het

gemoduleerde signaal, in eerste orde benadering, dezelfde fractie van de maximale foto-emissiestroom zijn. De uitdrukking voor de SRV is dan:

$$SRV = 0,03 (I/2e \Delta f)^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

Dit levert ($\Delta f = 1$ Hz): $SRV \simeq 170$ ($I = 10^{-11}$ ampère)

$$SRV \simeq 1700 \quad (I = 10^{-9} \text{ ampère}).$$

De in ons experiment minimale foto-emissiestroom (10^{-11} A) is dus nog voldoende groot om deze bijdrage te kunnen verwaarlozen.

ad 3. De ingangsweerstand R_i van de pico-ampèremeter is 100Ω voor het 10^{-5} ampère-bereik en loopt in decaden op tot $10^{10} \Omega$ voor het 10^{-13} ampère-bereik. Op de meest gevoelige bereiken kan Johnson-ruis een rol gaan spelen. De uitdrukking hiervoor is:

$$\Delta I = (4kT \Delta f/R_i)^{\frac{1}{2}}, \quad (21)$$

waarbij k de konstante van Boltzmann is en T de temperatuur.

Evenals onder 2 geldt ook hier dat het gemoduleerde signaal $\pm 3\%$ van de totale foto-emissiestroom is, zodat:

$$SRV = \frac{0,03 \cdot I}{(4kT \Delta f/R_i)^{\frac{1}{2}}} \quad (22)$$

Voor het 10^{-11} ampère-bereik vinden we ($T = 300^\circ K$, $\Delta f = 1$ Hz, $R_i = 10^8 \Omega$): $SRV \simeq 30$.

Op dezelfde wijze vinden we voor het 10^{-9} ampère-bereik: $SRV \simeq 300$.

ad 4. Het is moeilijk om een kwantitatieve analyse te maken van de invloed van externe storingen. Verschillende maatregelen werden genomen om deze storingen te weren, zoals het gebruik van stugge bedrading in het brugcircuit, het direkt monteren van de voorversterker van de pico-ampèremeter op het U.H.V.-systeem, het uitschakelen van de elektro-ionen pomp tijdens het experiment en het voorkomen van aardlussen in het detektie-systeem.

Een overzicht van de signaal-ruis verhouding van onze E.D.C.'s kan verkregen worden uit onderstaande tabel:

	$\hbar\omega = 8 \text{ eV}$	$\hbar\omega = 10,9 \text{ eV}$
bereik pA-meter	10^{-9} ampère	10^{-11} ampère
SRV (shot noise)	1700	170
SRV (Johnson)	300	30
SRV (experiment)	200	20

Een verbetering van de SRV kan bereikt worden door het vergroten van de spleetbreedte van de monochromator en/of de amplitude van de wisselspanning v_{ac} . Een en ander zal dan echter een verslechtering van het oplossend vermogen tot gevolg hebben (zie vorige paragraaf). Voor energieën boven 10 eV werd een spektrum meerdere keren gemeten (m.b.v. de C.A.T.), totdat een acceptabele SRV werd verkregen (~ 60).

HOOFDSTUK IV EXPERIMENTELE RESULTATEN EN INTERPRETATIE

Er zijn metingen verricht aan "in situ" opgedampte aluminium- en tinfilms. Aluminium is zowel experimenteel als theoretisch uitvoerig bestudeerd (lit. 24 t/m 29) en werd derhalve gebruikt om de foto-emissie opstelling uit te testen.

4.1 Aluminium

Aluminium is een polyvalent metaal (elektronenconfiguratie: (Ne) $3s^2 3p$) en heeft een kubische kristalstructuur (FCC). De bandenstructuur heeft een duidelijk vrij-elektronachtig karakter (lit. 24, 25, 26; fig. 16).

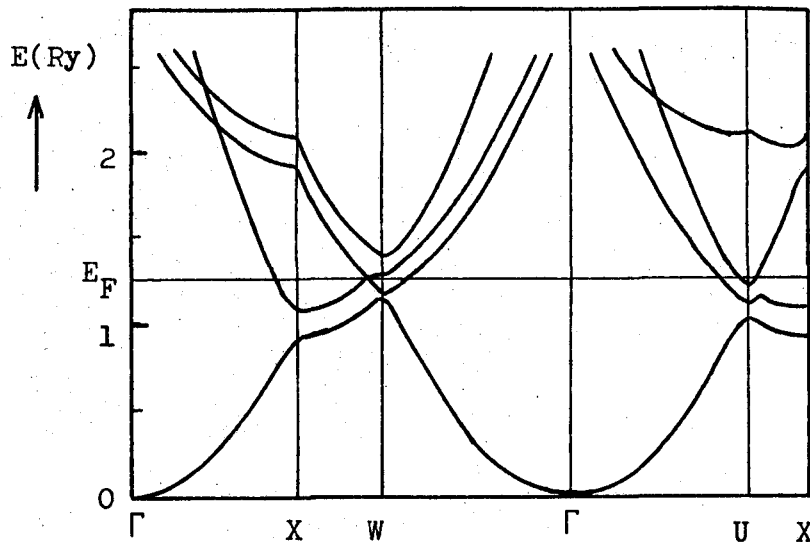


FIG. 16. De bandenstructuur van Al langs een aantal symmetrie-lijnen (volgens Ashcroft, lit. 25).

Koyama en Smith (lit. 27) hebben m.b.v. de bandenstructuur van Ashcroft de toestandsdichtheid $n(E)$ berekend (fig. 17).

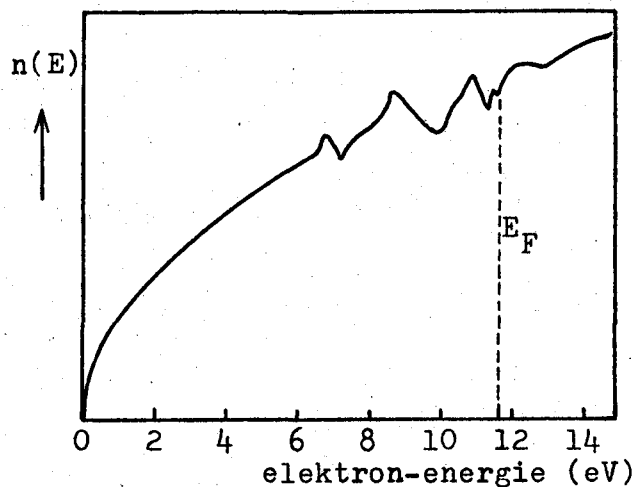


FIG. 17. De toestandsdichtheid van aluminium (lit. 27).

Bovendien zijn door hen berekeningen uitgevoerd op basis van het in hfdst. II behandelde drie-stappen model (direkte interband-overgangen), zodat een interpretatie van de experimentele spektra mogelijk is. In figuur 18 zijn de grootheden $D(E, \hbar\omega)$ en $\eta(E, \hbar\omega)$ weergegeven voor $\hbar\omega = 10,7$ eV. De structuur aan de lage-energiekant (IV) in $D(E, \hbar\omega)$ ligt onder het vacuümniveau en is derhalve in $\eta(E, \hbar\omega)$ niet waar te nemen. In figuur 19 is de (afgevlakte) grootheid $\eta(E, \hbar\omega)$ voor verschillende fotonenergieën weergegeven.

De plaats van de structuur in onze experimentele spektra (grafiek I) is in overeenstemming met de theorie. De resultaten blijken bovendien in goede overeenstemming met de experimentele E.D.C.'s van Wooten et al. (lit. 28; fig. 20).

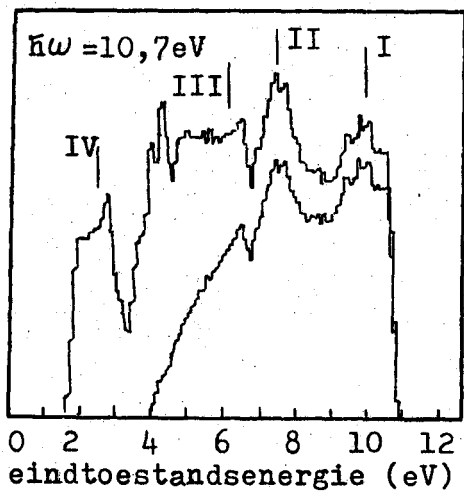


FIG. 18. $D(E, \hbar\omega)$ en $\eta(E, \hbar\omega)$ als functie van de energie van de eindtoestand ($0=E_F$).

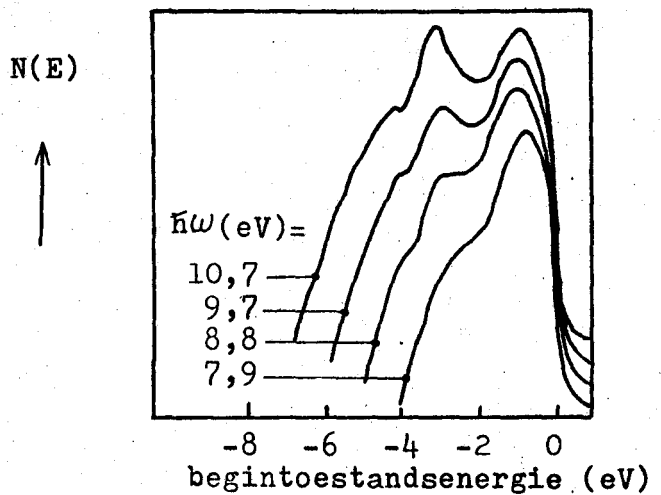


FIG. 19. $\eta(E, \hbar\omega)$ voor verschillende fotonenergieën als functie van de begintoe-standsenergie ($0=E_F$).

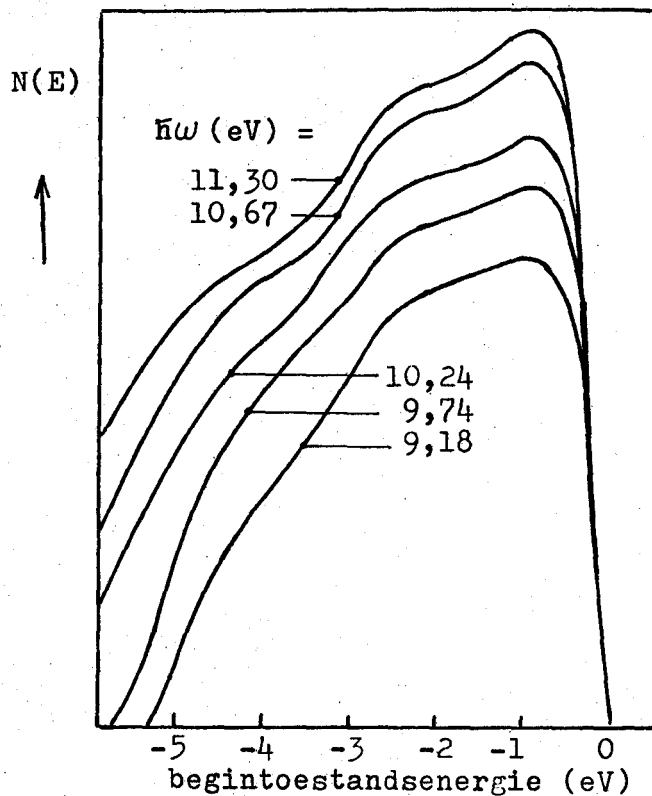


FIG. 20. Experimentele E.D.C.'s van Al voor verschillende fotonenergieën gemeten door Wooten et al. (lit.28).

Op theoretische gronden (zie appendix) kan aangenomen worden dat (m.n. voor aluminium) zowel het direkte als het nondirekte model een goede verklaring voor de experimentele spektra oplevert. In figuur 21 is dit duidelijk geïllustreerd.

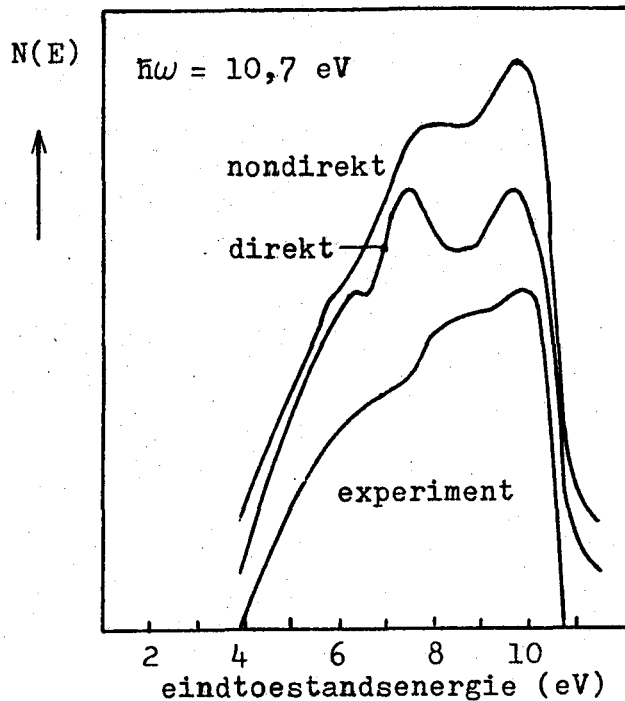


FIG. 21. De vergelijking van de experimentele E.D.C. voor $\hbar\omega = 10,7 \text{ eV}$ met de berekende $\eta(E, \hbar\omega)$, zowel op basis van het nondirekte als het direkte model (lit. 27).

De invloed van oppervlakteverontreiniging op de E.D.C.'s is in grafiek II weergegeven. We zien dat, naarmate het sample-oppervlak meer verontreinigd raakt, de structuur in de spektra minder geprononceerd wordt. Bovendien verschijnt aan de lage-energiekant van de spektra een brede piek t.g.v. elektronen, die inelastisch verstrooid zijn aan de oppervlakteverontreinigingen. In geval van extreme verontreiniging verschuift deze piek naar rechts (fig. 22). De oorzaak hiervan zijn waarschijnlijk de z.g. "fringing fields" rond de emitter als gevolg van oxidatie van het aluminiumoppervlak. Aluminiumoxide is namelijk een isolator en zal t.g.v. het foto-emissie proces positief opgeladen worden, zodat het elektrisch veld in het collector-emitter systeem verstoord wordt.

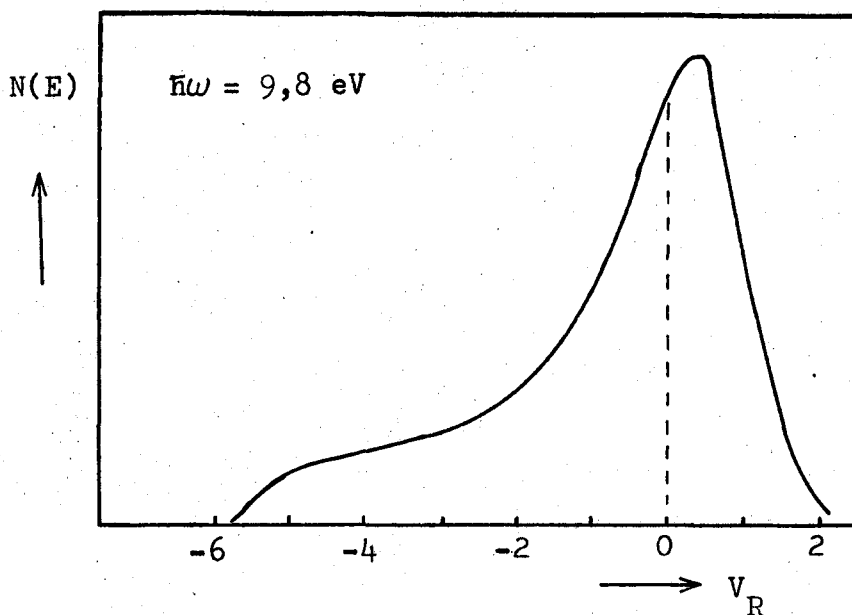


FIG. 22. Verstoring van de E.D.C. aan de lage-energiekant t.g.v. "fringing fields" rond de emitter. De energieverdeling is uitgezet als functie van de tegenspanning V_R .

4.2 Tin

-Interpretatie:

Tin is een polymorfe stof, die als halfgeleider (grijs tin, diamant structuur) en als metaal (wit tin) voorkomt. Onze belangstelling gaat uit naar wit(metallisch) tin met een lichaamsgecentreerde tetragonale kristalstructuur. Het is een vierwaardig metaal (elektronenconfiguratie: $(Kr) 4d^{10} 5s^2 5p^2$).

In de vakgroep is een "ab initio" bandenstructuurberekening uitgevoerd. De hierbij gebruikte kristalpotentiaal leverde zeer goede overeenstemming op met de experimentele Fermi-oppervlak dimensies (lit. 30). Ook berekeningen van de optische eigenschappen waren in goede overeenstemming met het experiment (lit. 31).

Voor een interpretatie van de foto-emissie resultaten in termen van directe interbandovergangen moeten we beschikken over de energieverdeling van de JDOS ($D(E, \hbar\omega)$) uit formule 16). Omdat van deze grootte nog geen berekeningen zijn uitgevoerd, hebben we getracht de resultaten te interpreteren op basis van het non-direkte model, dus uitgaande van de toestandsdichtheid $n(E)$.

Zoals in de appendix is beredeneerd kan men van dit model een redelijke kans op succes verwachten.

In figuur 23a is de bandenstructuur van wit tin weergegeven langs enkele symmetrierichtingen in de gereduceerde Brillouin zone (fig. 23b); figuur 23c geeft de hieruit berekende toestandsdichtheid.

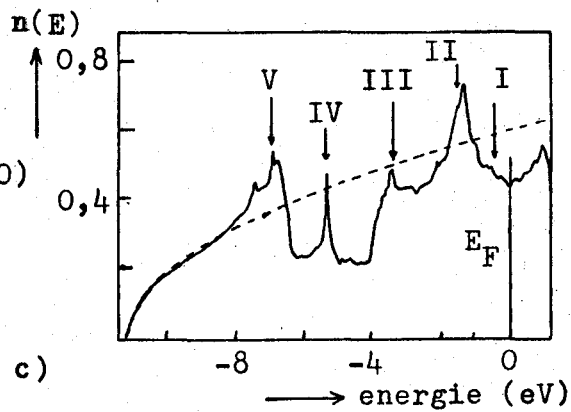
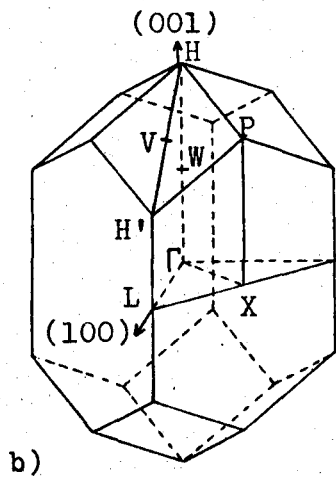
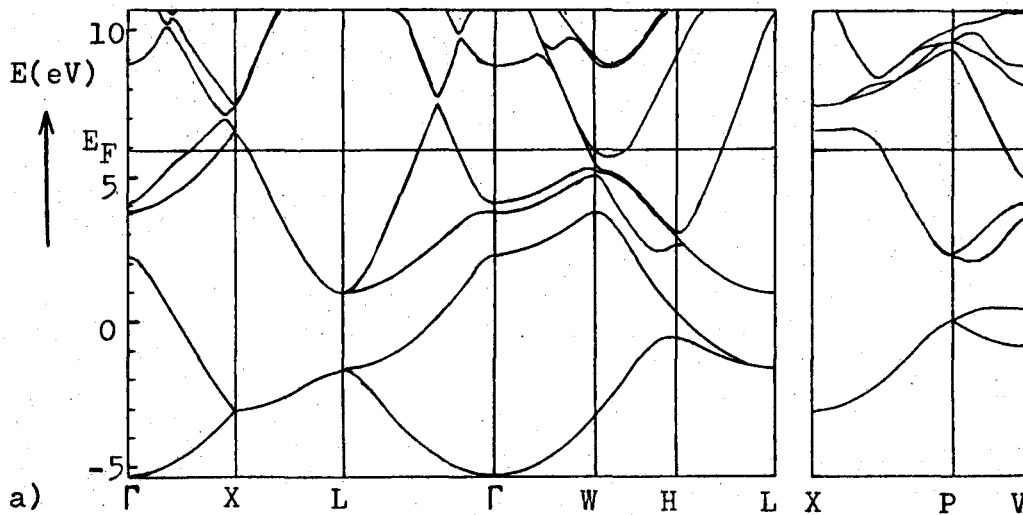


FIG. 23. De bandenstructuur van wit tin (a) langs symmetrielijnen in de Brillouin zone (b) en de hieruit berekende toestandsdichtheid (c). De grootte $n(E)$ drukt het aantal elektronen/atom/eV uit (lit. 30).

Onze experimentele E.D.C.'s zijn weergegeven in grafiek III als functie van de begintoestandsenergie E_1 voor verschillende fotonenergieën. De structuur is aangeduid met S, P_1 , P_2 , M en P_3 . De plaats van de structuur verandert nauwelijks als functie van $\hbar\omega$, hetgeen een extra aanwijzing is voor de geldigheid van het nondirekte model (lit. 3). Met name betekent dit, dat de structuur afkomstig is van de begintoestandsdichtheid ($n(E)$, $E < E_F$). Hier van uitgaande zullen we nu in het kort de verschillende kenmerken van de experimentele spektra bespreken.

De schouder S aan de hoge-energiekant van de spektra blijft op dezelfde plaats (-0,5 eV) voor alle fotonenergieën en valt samen met schouder I in $n(E)$ (zie fig. 23c).

De plaats van piek P_1 verschuift van -1,5 eV voor $\hbar\omega = 7,7$ eV naar -2,2 eV voor $\hbar\omega = 10,8$ eV. P_1 wordt veroorzaakt door de piek in $n(E)$, aangegeven met II in figuur 1c. Het verschuiven van de P_1 -positie wordt waarschijnlijk veroorzaakt door interferentie met structuur in de eindtoestandsdichtheid (lit. 3).

De structuur, aangegeven met P_2 , komt pas vanaf $\hbar\omega = 9,8$ eV duidelijk naar voren in de spektra. Voor lagere fotonenergieën wordt P_2 weggedrukt door de ontsnappingsfunctie T_0 (form. 17) ^{*}. P_2 ligt op ongeveer -3,6 eV en valt samen met structuur III in de berekende toestandsdichtheid.

De plaats van het minimum M, dat zichtbaar wordt vanaf $\hbar\omega = 10,0$ eV, correspondeert met die van het brede minimum in de berekende toestandsdichtheid rond -4,7 eV.

P_3 verschuift van -5,2 eV voor $\hbar\omega = 10,0$ eV naar -6 eV voor $\hbar\omega = 10,8$ eV. De herkomst van P_3 is niet erg duidelijk, te meer daar hij aan de lage-energiekant van het spectrum ligt en dus veroorzaakt kan zijn door inelastisch verstrooide elektronen.

In dit verband kunnen de experimentele resultaten van Norris et al. (lit. 33) aan vloeibaar tin aangehaald worden (fig. 24).

^{*} De uit onze spektra afgeleide uittree-arbeid bedroeg 4,2 eV. Door Bedard en Harte (lit. 32) uitgevoerde metingen leverde een waarde van 4,3 eV op.

Hierbij moet opgemerkt worden, dat de overeenkomst hiervan met onze spektra slechts kwalitatief is: de spektra lijken globaal op elkaar, alleen de plaats van de verschillende pieken en dalen wijkt aanzienlijk af. Er zijn geen berekeningen bekend van de toestandsdichtheid voor vloeibaar tin, op grond waarvan deze afwijkingen eventueel begrepen kunnen worden.

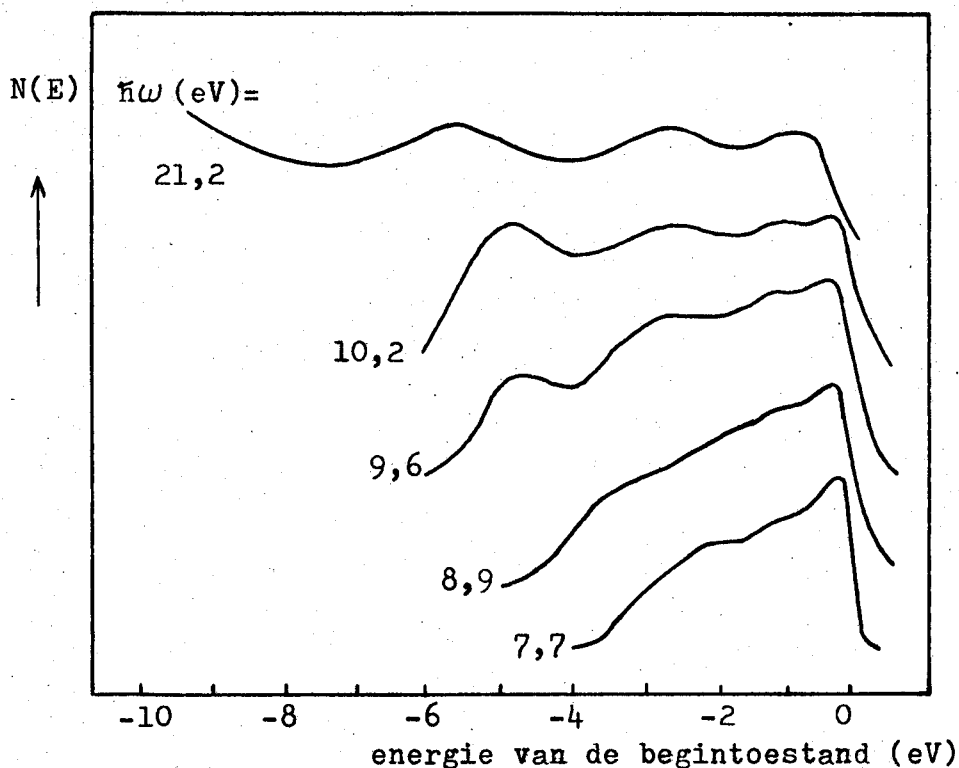


FIG. 24. Experimentele E.D.C.'s van vloeibaar tin voor verschillende fotonenergieën volgens Norris et al. (lit. 33).

De curve voor $\hbar\omega = 21,2$ eV vertoont een duidelijke piek bij -6 eV, gelijk aan onze limietwaarde voor P_3 . Omdat bij deze hoge fotonenergieën de verstrooide elektronen bijna niet van invloed zijn op de structuur rond -6 eV, kan men aannemen, dat ook onze piek P_3 "echt" is, d.w.z. niet veroorzaakt door verstrooide elektronen. Het ligt dus in eerste instantie voor de hand om P_3 te correleren met piek IV in $n(E)$. Het is echter niet aannemelijk, dat deze smalle piek aanleiding kan geven tot de brede P_3 in de experimentele spektra. Misschien wordt P_3 veroorzaakt door een combinatie van

IV en V in $n(E)$. Naar alle waarschijnlijkheid moet de oplossing echter gezocht worden in het feit, dat het nondirekte model hier niet van toepassing is, zodat voor een eenduidige interpretatie een berekening van de grootte $D(E, \hbar\omega)$ nodig zal zijn.

Teneinde bovenstaande interpretatie duidelijk te illustreren zijn in grafiek IV zowel de berekende toestandsdichtheid als de experimentele E.D.C.'s voor $\hbar\omega = 7,7$ eV en $10,64$ eV weergegeven.

-Oppervlakte-effekt:

Opgemerkt moet worden, dat de tinfilms alleen dan mooi spiegelend waren, wanneer opgedampt werd tegen een met vloeibare stikstof gekoeld koperen substraat. Wanneer opgedampt werd bij kamertemperatuur, werd een diffuus reflekerend oppervlak verkregen. Onder de microscoop vertoonde dit een duidelijk onregelmatig profiel. Enkele metingen aan een dergelijk ruw oppervlak zijn in grafiek V weergegeven. De aanwezige structuur is aangeduid met de letters A, B, C en D. De plaats van A en B stemt goed overeen met die van S en P_1 uit grafiek III en schouder D valt samen met P_3 . Het verschil t.o.v. de spektra van vlakke films manifesteert zich in het verschijnen van extra structuur (C). De plaats van C ligt bij $-4,5$ eV, juist waar de volume-toestandsdichtheid een minimum heeft. Bij een ruw oppervlak kan de polarisatierichting van het invallende licht niet meer parallel hieraan verondersteld worden. Op grond van de $(\vec{e} \cdot \vec{z})$ -regel (par. 2.3) zal dus de oppervlakte-bijdrage aan het matrixelement, M_g , niet gelijk zijn aan nul. De bijdrage van het oppervlakte-effekt tot de totale foto-emissiestroom is hier dus niet a priori te verwaarlozen. Het is aannemelijk, dat C veroorzaakt wordt door structuur in de lokale oppervlakte-toestandsdichtheid.

-Effekt van oppervlakteverontreiniging:

Tenslotte is in grafiek VI het effect van oppervlakteverontreiniging weergegeven. We zien dat 4 uur na opdampen de E.D.C. nog niet zichtbaar veranderd is, terwijl 20 uur na opdampen een drastische wijziging is opgetreden in de vorm van een brede piek aan de lage-energiekant van het spectrum t.g.v. inelastisch verstrooide elektronen. De structuur aan de hoge-energiekant blijft

gehandhaafd, zij het minder geprononceerd.

Daar alle relevante metingen aan een pas opgedampte film binnen ongeveer 3 uur uitgevoerd kunnen worden is de invloed van oppervlakteverontreinigingen in ons geval verwaarloosbaar.

4.3 Conclusies

- Met de door ons gebouwde opstelling is het mogelijk gebleken foto-emissie metingen uit te voeren aan zuivere polykristallijne metaalfilms, voor fotonenergieën tussen 4 en 11 eV.
- De experimentele foto-emissie spektra van metallisch tin kunnen voor een belangrijk deel geïnterpreteerd worden uitgaande van de theoretische toestandsdichtheid onder het Fermi-niveau. Voor een volkomen sluitende interpretatie is echter een berekening van de energieverdeling van de joint density of states noodzakelijk.
- Het blijkt mogelijk om expliciet de bijdrage van het oppervlakte-effect tot de totale foto-emissiestroom aan te tonen voor niet-vlakke (bij kamertemperatuur opgedampte) tinfilms.
- Voor de toekomst lijkt het zinvol de opstelling zodanig uit te breiden, dat hoekafhankelijke metingen aan éénkristallijne metalen uitgevoerd kunnen worden. Bovendien lijkt het gewenst dat hierbij de polarisatietoestand van het invallende licht gevarieerd kan worden.

APPENDIX Het direkte en nondirekte model

Het verschil en de overeenkomst tussen het direkte en nondirekte model wordt het beste tot uitdrukking gebracht door de volgende vergelijkingen:

$$\text{E.D.C. (direkt)} \quad (:) \int \frac{dl_{fi}}{|\vec{\nabla}_{\mathbf{k}} E_f \times \vec{\nabla}_{\mathbf{k}} E_i|} \quad (\text{A.1})$$

$$\text{E.D.C. (nondirekt)} \quad (:) \int \frac{dS_f}{|\vec{\nabla}_{\mathbf{k}} E_f|} \cdot \int \frac{dS_i}{|\vec{\nabla}_{\mathbf{k}} E_i|} \quad (\text{A.2})$$

Vergelijking (A.1) is een alternatieve uitdrukking voor de grootheid $D(E, \hbar\omega)$ uit formule 16. De integraal loopt over de snijlijn van de twee vlakken van konstante energie, $E = E_i$ en $E = E_i + \hbar\omega$. Vergelijking (A.2) is het produkt van de toestandsdichtheden onder en boven het Fermi-niveau, uitgedrukt als integralen over de oppervlakken van konstante energie, $E = E_i$, resp. $E = E_i + \hbar\omega$.

De nulpunten van de verschillende noemers geven aanleiding tot singulariteiten en zijn verantwoordelijk voor structuur in de spectra. We kunnen onderscheid maken tussen twee soorten singulariteiten:

A. $\vec{\nabla}_{\mathbf{k}} E_i = 0$ en/of $\vec{\nabla}_{\mathbf{k}} E_f = 0$.

Een singulariteit van dit type geeft aanleiding tot structuur in zowel de grootheid $D(E, \hbar\omega)$ (form. A.1) als in het produkt van de toestandsdichtheden (form. A.2).

B. $\vec{\nabla}_{\mathbf{k}} E_f \times \vec{\nabla}_{\mathbf{k}} E_i = 0$, $\vec{\nabla}_{\mathbf{k}} E_f \neq 0$ en $\vec{\nabla}_{\mathbf{k}} E_i \neq 0$.

Structuur in de grootheid $D(E, \hbar\omega)$ als gevolg van dit type singulariteit vinden we niet terug in het produkt van de toestandsdichtheden. We kunnen stellen, dat kandidaten voor structuur van het type A vooral gezocht moeten worden onder de polyvalente "eenvoudige" metalen en onder de overgangsmetalen.

Voor de eerste groep geldt, dat het Fermi-niveau zich uitstrekt

over meerdere Brillouin-zones, zodat er veel gebiedjes in de \vec{k} -ruimte zijn, waarvoor $\vec{v}_{\vec{k}}E_i$ en $\vec{v}_{\vec{k}}E_f$ klein zijn. In de praktijk blijkt inderdaad, dat voor dergelijke metalen het nondirekte en het direkte model gelijke resultaten opleveren (Al: zie hfdst 4; In: Koyama en Spicer, lit. 34). Ook voor tin is het dus redelijk te veronderstellen dat de experimentele spektra geïnterpreteerd kunnen worden m.b.v. het nondirekte model.

Het is duidelijk, dat het nondirekte model ook resultaat zal hebben voor structuur in de spektra van overgangsmetalen, voor zover deze structuur afkomstig is van de vlakke d-banden ($\vec{v}_{\vec{k}}E_i \simeq 0$) (b.v. Cu, Ag en Au: Krolikowski, lit. 16).

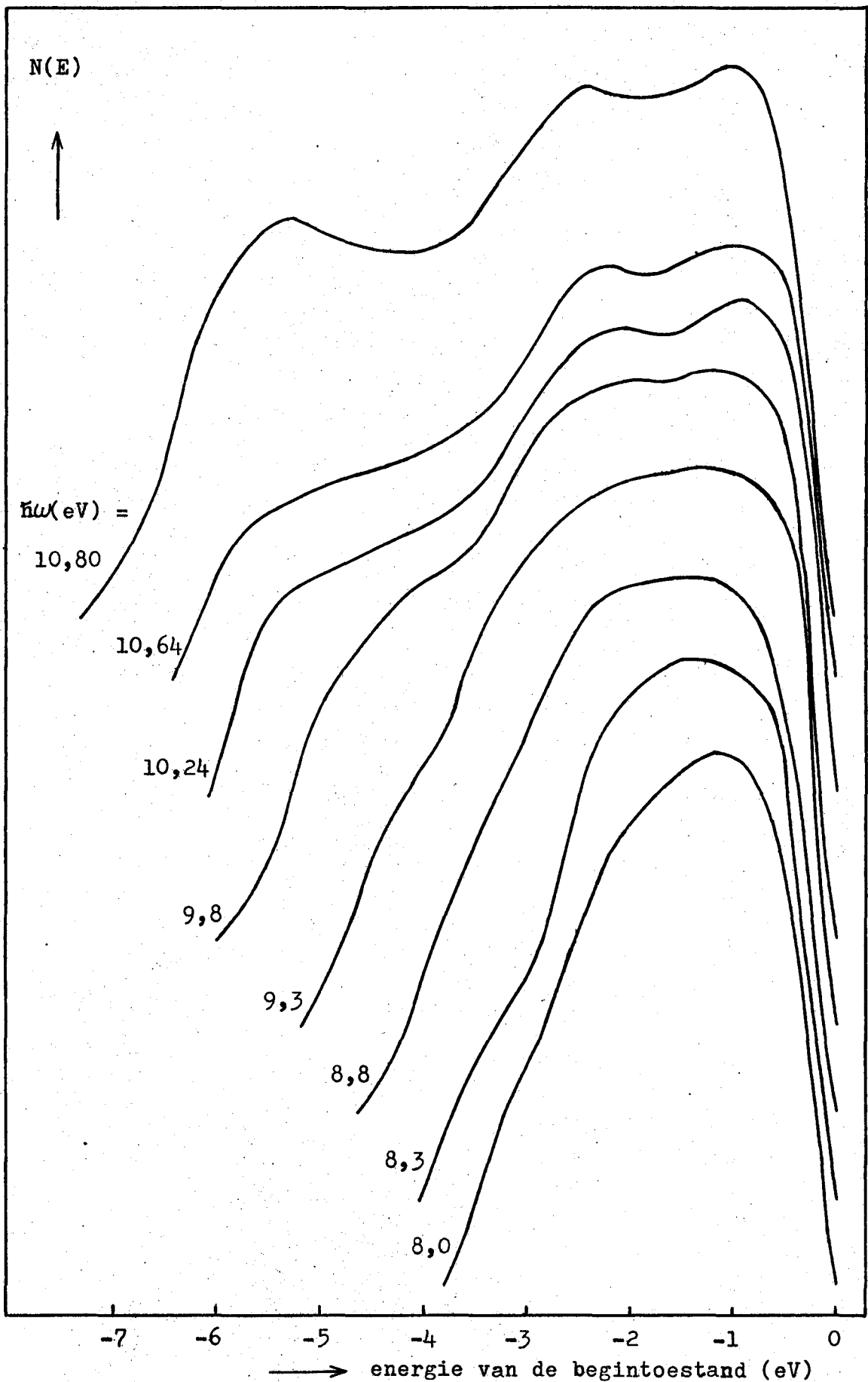
Expliciet niet in aanmerking voor een nondirekte analyse komen de alkali-metalen (b.v. Na en K: Smith en Spicer, lit. 35).

LITERATUURLIJST

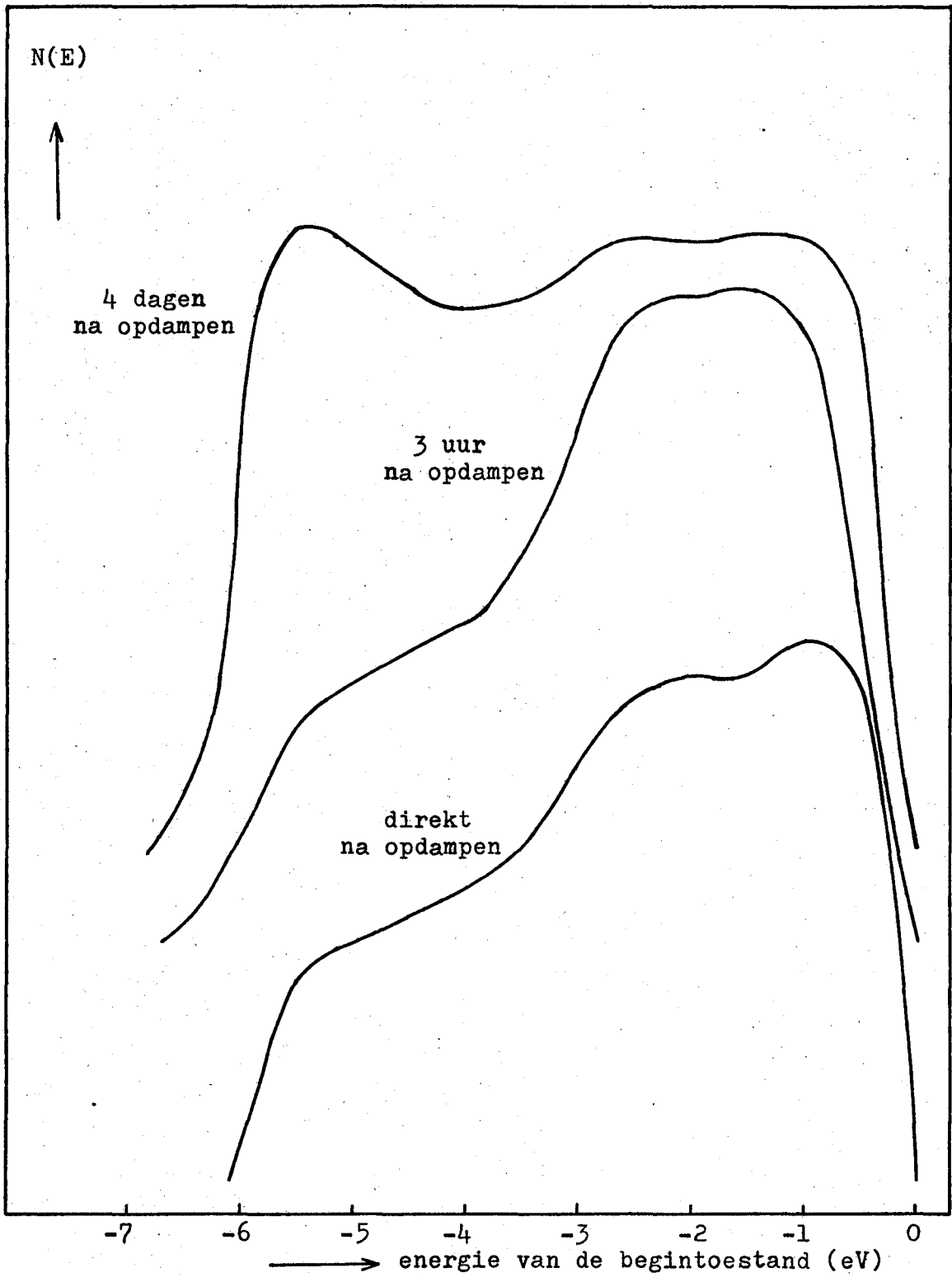
1. Stafleu, proefschrift, K.U. Nijmegen (1967).
2. Berglund en Spicer, Phys. Rev. 136, A 1030 (1964).
3. Aan de Brugh, Stageverslag, K.U. Nijmegen (1975).
4. Kane, Phys. Rev. 159, 624 (1967).
5. Willis en Feuerbacher, Surface Science 53, 144 (1975).
6. Adawi, Phys. Rev. 134, A 788 (1964).
7. Gobeli, Allen en Kane, Phys. Rev. Letters 12, 94 (1964).
8. Henzler, Surface Science 25, 650 (1971).
9. Gurman en Pendry, Phys. Rev. Letters 31, 637 (1973).
10. Bassani, in: "Proceedings of the international school of physics Enrico Fermi", ed. Tauc, New York, Academic Press (1966).
11. Feibelman en Eastman, Phys. Rev. B 10, 4932 (1974).
12. Schaich en Ashcroft, Solid State Communications 8, 1959 (1970).
13. Feuerbacher en Fitton, Solid State Communications 15, 295 (1974).
14. Mahan, Phys. Rev. B 2, 4334 (1970).
15. Gustafsson, Nilsson en Walldèn, Physics Letters 37A, 121 (1971).
16. Krolikowski, proefschrift, Stanford University (1967).
17. Hinteregger, in: Vistas in Astronautics, ed. Alperin en Stern, Pergamon Press, New York (1958) p. 146.
18. Eden, The Rev. of Scientific Instr. 41, 252 (1970).
19. Spicer, in: "Optical properties of Solids", ed. Abelès, North-Holland, Amsterdam (1972) p. 755.
20. DiStefano en Pierce, The Rev. of Scientific Instr. 41, 180 (1970).
21. Pierce en Spicer, Phys. Rev. B 5, 2125 (1972).
22. Kress en lapeyre, Solid State Communications 9, 827 (1971).
23. Allen en Gobeli, Phys. Rev. 144, 558 (1966).
24. Ehrenreich, Philipp en Segall, Phys. Rev. 132, 1918 (1963).
25. Ashcroft, Phil. Mag. 8, 2055 (1963).
26. Brust, Physical Rev. B 2, 818 (1970).
27. Koyama en Smith, Phys. Rev. B 2, 3049 (1970).
28. Wooten, Huen en Stuart, in: "Optical properties and electronic structure of metals and alloys", ed. Abelès, North-Holland, Amsterdam (1966), p. 333.
29. Endriz en Spicer, Phys. Rev. B 4, 4159 (1971).

30. Ament en De Vroomen, J. Phys. F: Metal Phys. 4, 1359 (1974).
31. Ament en De Vroomen, J. Phys. F: Metal Phys. 5, 2394 (1975).
32. Bedard en Harte, in: "Optical properties and electronic structure of metals and alloys", ed. Abelès, North-Holland, Amsterdam (1966), p. 342.
33. Norris, Rodway en Williams, in: "The properties of liquid metals", Proceedings of the second international conference, held at Tokyo, ed. Takeuchi (1973), p. 181.
34. Koyama en Spicer, Phys. Rev. B 4, 4318 (1971).
35. Smith en Spicer, Phys. Rev. 188, 593 (1969).

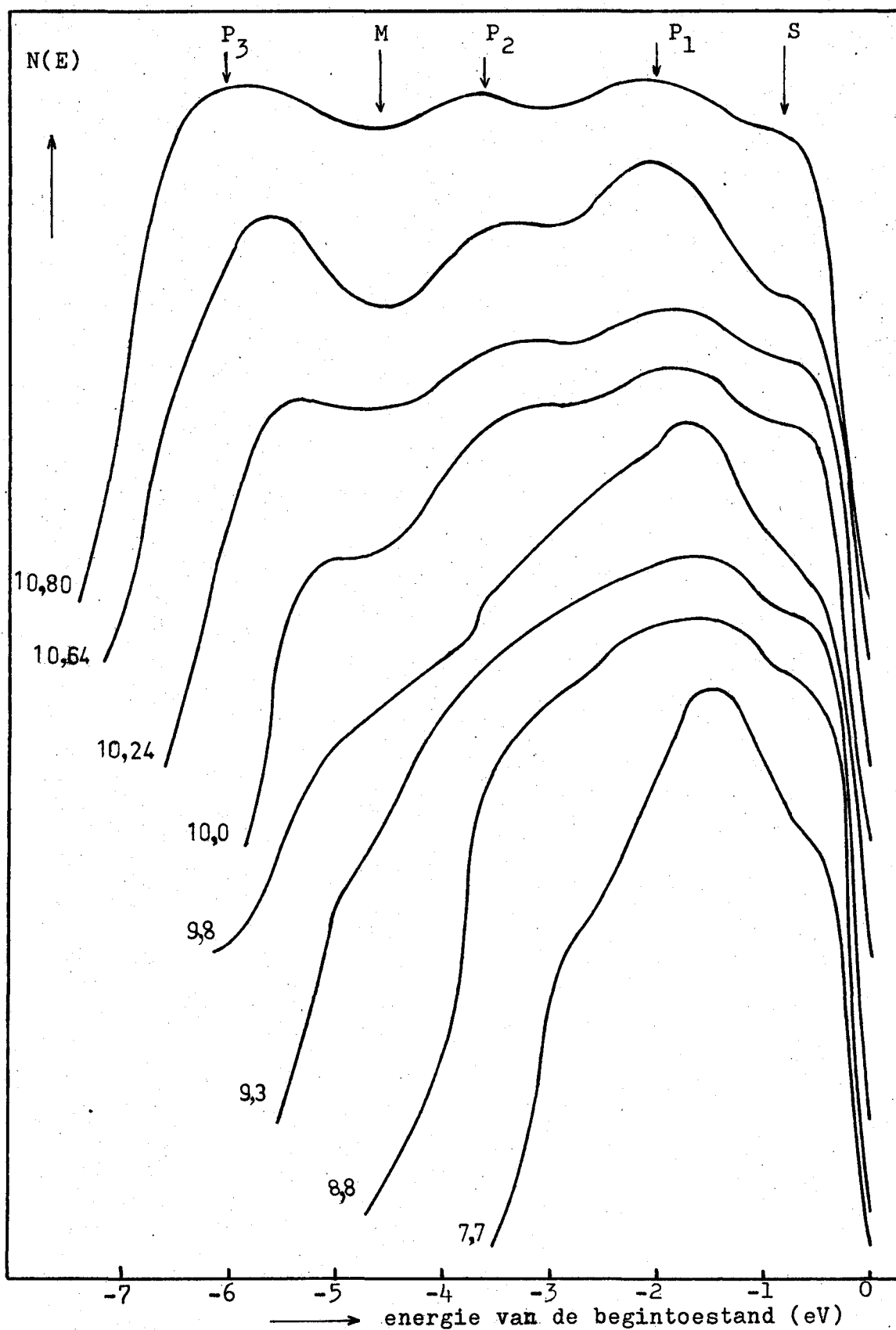
GRAFIEK I: Experimentele E.D.C.'s van "in situ" opgedampte Al-films voor verschillende fotonenergieën. De spektra zijn uitgezet als functie van de energie van de begintoestand ($0 = E_F$).



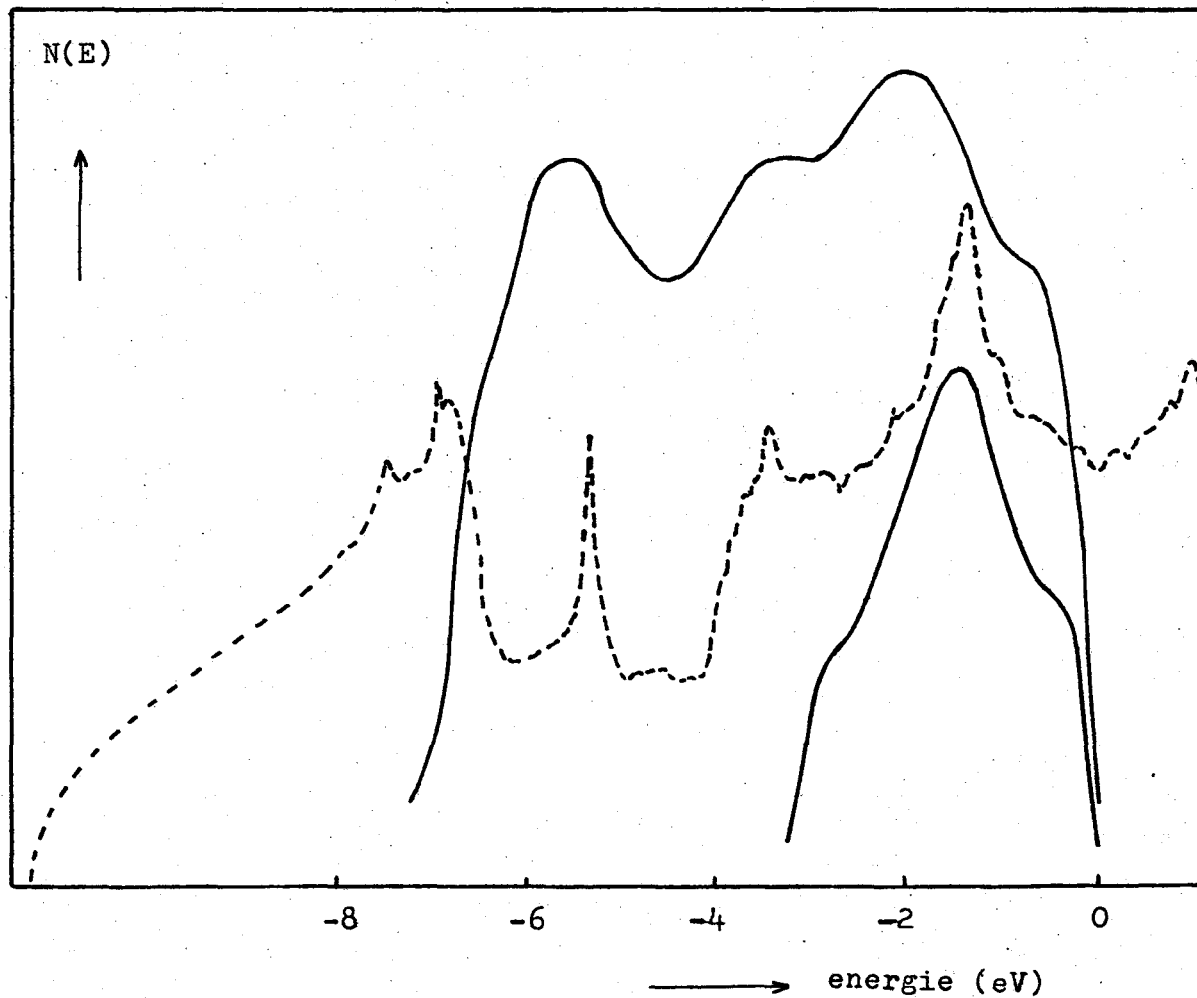
GRAFIEK II: De invloed van verontreiniging op de E.D.C.'s van Al-films voor $\hbar\omega = 10,24$ eV.



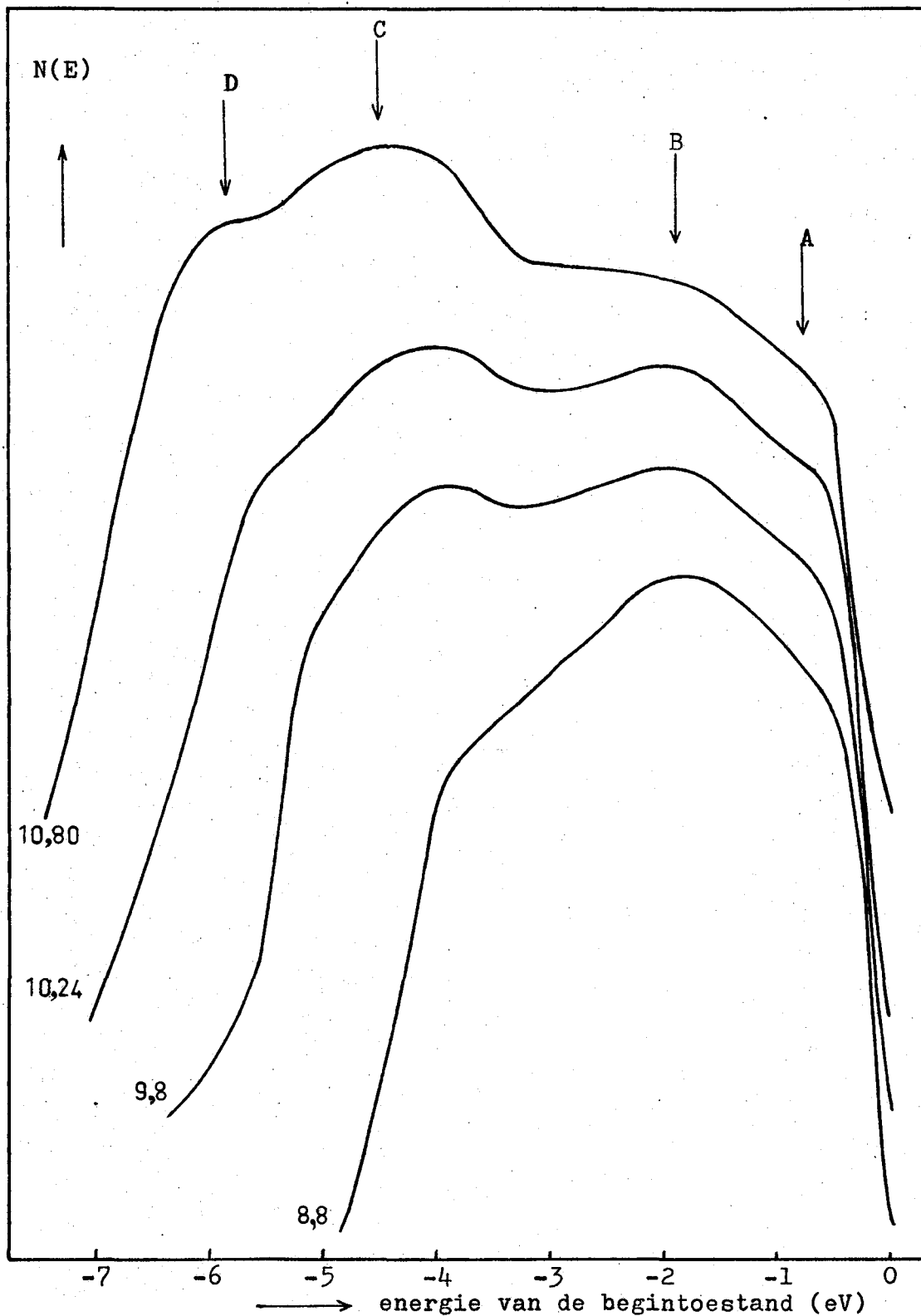
GRAFIEK III: Experimentele E.D.C.'s van "in situ" (bij vloeibare stikstof-temperatuur) opgedampte tinfilms voor verschillende fotonenergieën. De spektra zijn uitgezet als functie van de energie van de begintoestand ($0 = E_F$).



GRAFIEK IV: Vergelijk van de theorie met het experiment. De gestippelde kromme is de berekende toestandsdichtheid (lit. 30) en de getrokken curves zijn de experimentele E.D.C.'s voor $\hbar\omega = 7,7$ en $10,64$ eV.



GRAFIEK V: Experimentele E.D.C.'s van "in situ" (bij kamertemperatuur) opgedampte tinfilms voor verschillende foton-energieën. De spektra zijn uitgezet als functie van de energie van de begintoestand ($0 = E_F$).



GRAFIEK VI: De invloed van oppervlakteverontreiniging op de E.D.C.'s van tinfilms voor $\hbar\omega = 9,8$ eV

