

Zur Plasmaresonanzemission im festen Körper

E. KRETSCHMANN und H. RAETHER

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. 23 a, 615—617 [1968]; eingegangen am 28. Februar 1968)

Wird eine Festkörperoberfläche oder dünne Schicht mit Elektronen oder Licht bestrahlt, so kann eine Emission von Licht mit einem Intensitätsmaximum bei der Plasmafrequenz ω_p stattfinden. Hierbei wird die strahlende Oberflächenmode (Wellenzahlvektor $k \sim 0$, Frequenz ω_p) angeregt. Die folgenden Zeilen sollen den Zusammenhang beider Erscheinungen erhellen, der Plasmaresonanzemission, angeregt durch Elektronen (PREE) sowie durch Licht (PREL).

1. PREE

Trifft ein Elektron mit der Geschwindigkeit v auf die Oberfläche eines Mediums mit der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, so entsteht eine Lichtstrahlung mit Dipolcharakteristik, deren Amplituden man sich aus drei Anteilen zusammengesetzt denken kann, Abb. 1 a: 1. direkter Strahl 1, 2. reflektierter Strahl ϱ , 3. direkter Strahl von der Spiegelladung¹ $-\tau/\sqrt{\varepsilon}$. ϱ und τ sind die Fresnel-Koeffizienten für Reflexion und Transmission der Amplituden des E-Feldes von parallel polarisiertem Licht an der Grenzfläche Vakuum—Medium. Das negative Vorzeichen vom Anteil 3 ist durch die entgegengesetzt gerichtete Bewegung der Spiegelladung bedingt. Betrachtet man nur eine Grenzfläche, so ist

$$\varrho + 1 = \tau \cdot \sqrt{\varepsilon} \quad (1)$$

und es gilt für die unter dem Winkel Θ gegen die Normale abgestrahlte Leistung (nicht relativistisch):

$$\begin{aligned} \frac{dT}{d\Omega} &= A_{el}^2 \cdot \sin^2 \Theta \cdot \left| (1 + \varrho) - \frac{\tau}{\sqrt{\varepsilon}} \right|^2 \\ &= A_{el}^2 \sin^2 \Theta \left| 1 + \varrho \right|^2 \left| 1 - \frac{1}{\varepsilon} \right|^2 \end{aligned} \quad (2)$$

mit $A_{el}^2 = e^2 v^2 / 4 \pi^2 c^3$.

Die spektrale Verteilung ist bestimmt durch die Frequenzabhängigkeit des Fresnel-Faktors $|1 + \varrho|^2$ sowie von $|1 - 1/\varepsilon|^2$. Letzterer hat bei $\varepsilon \sim 0$ ein Maximum, dessen Höhe und Breite stark von ε_2 (bei ω_p) beeinflußt wird. Der Fresnel-Faktor, der im allgemeinen ein Minimum bei der Plasmafrequenz hat, verschiebt und deformiert dieses Maximum, s. Abb. 2 a, b. Die Strahlung erfolgt in diesem Bilde durch lokalisierte Anregung der Oberfläche beim Stoß einzelner Elektronen, die statistisch verteilt die Oberfläche treffen. Eine evtl. vorhandene Rauigkeit verändert den Effekt wenig, da die Emission unmittelbar an der Oberfläche erfolgt.

In dünner Schicht kommt die an der hinzukommen- den unteren Grenzfläche reflektierte Strahlung sowie die an dieser Grenzfläche beim Austritt des Elektrons entstehende Strahlung hinzu (letztere ist kohärent mit der an der Eintrittsfläche entstehenden, hat jedoch gegen-

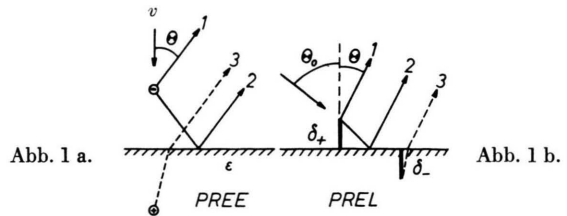


Abb. 1. a) Ein Elektron trifft mit der Geschwindigkeit v auf eine Grenzfläche. Hierbei werden in der Richtung Θ die angegebenen Lichtanteile ausgestrahlt. b) Licht trifft unter dem Winkel Θ_0 auf eine Grenzfläche mit den Rauigkeiten δ_+ und δ_- . Unter dem Winkel Θ werden die angegebenen Lichtanteile ausgestrahlt.

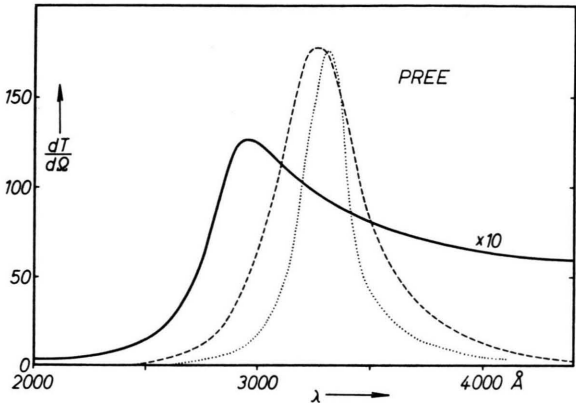


Abb. 2 a.

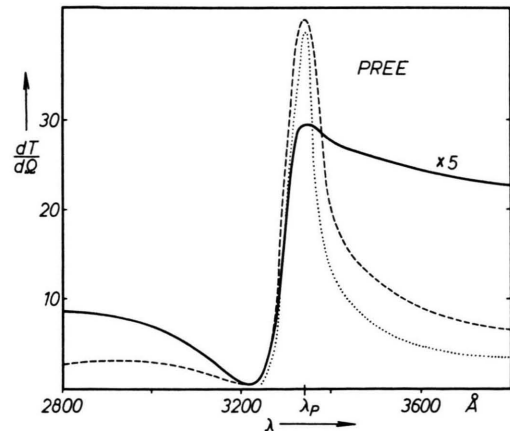


Abb. 2 b.

Abb. 2. Intensität (in willkürlichen Einheiten) der PREE nach Gl. (2) an einer Grenzfläche (—) und an einer 300 Å dicken Schicht (---) von Kalium (Abb. 2 a) und Silber (2 b). $\Theta = 30^\circ$, $c/v = 15$ (1 keV-Elektronen). Punktirt die Funktion $|1 - 1/\varepsilon|^2$.

über dieser eine durch die Elektronenlaufzeit d/v innerhalb der Schicht bedingte Phasenverschiebung). Infolgedessen tritt statt $|1 + \varrho|^2$ der Faktor

$$|(1 + r) - t e^{-i\alpha}|^2 \text{ auf mit } \alpha = \omega \cdot \frac{d}{v}$$

¹ I. M. FRANK, Sov. Phys. Uspekhi 8, 729 [1966].



und r , t den Fresnel-Koeffizienten an der dünnen Schicht². Für $2\pi d/\lambda \ll 1$, $|\varepsilon| \ll \sin^2 \Theta$ und bei der Annahme eines freien Elektronengases geht dann Gl. (2) nach Integration über ω in die früher abgeleitete nichtrelativistische Gleichung für die Plasmaresonanzstrahlung über³.

II. PREL*

Das unter einem Winkel Θ_0 einfallende Licht erzeugt unter der Wirkung des elektrischen Feldes im Innern an der Oberfläche,

$$\frac{E_0}{\varepsilon} \sin \Theta_0 (1 + \varrho_0),$$

einen Wechselstrom, der seinerseits Licht der gleichen Frequenz abstrahlt. Bei einer glatten Fläche bleiben bei der Summation über die Oberfläche allein der unter dem Einfallswinkel Θ_0 reflektierte sowie der durchgehende Strahl übrig. Bei einer rauhen Fläche strahlen die Erhebungen δ_+ über der Ebene $z=0$ (dadurch definiert, daß für sie der Mittelwert über die Berge und Täler Null ist) die Amplitude

$$A_L \delta_+ \sin \Theta (1 + \varrho) \quad (3)$$

und die Senken δ_- die folgende Amplitude ab:

$$A_L \delta_- \sin \Theta \cdot \tau / \sqrt{\varepsilon}. \quad (4)$$

Bei PREE findet die Strahlungsemission über und unter der Oberfläche am gleichen Ort statt; bei PREL benötigt man die Annahme, daß die Erhebungen und Senken gemäß einer Funktion $\delta(x)$ kontinuierlich verteilt sind. Setzt man mit Benutzung der Gl. (1)

$$\begin{aligned} B(x) &= (1 + \varrho) \delta_+ + (\tau / \sqrt{\varepsilon}) \delta_- \\ &= (1 + \varrho) \frac{|\delta| + \delta}{2} + \frac{\tau}{\sqrt{\varepsilon}} \frac{\delta - |\delta|}{2} \\ &= (1 + \varrho) \left\{ \frac{\delta}{2} \left(1 + \frac{1}{\varepsilon} \right) + \frac{|\delta|}{2} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

so erhält man nach Integration über die streuende Fläche F unter Berücksichtigung der Phasenbeziehungen zwischen den Erhebungen und Senken für die abgestrahlte Leistung:

$$dT/d\Omega = A_L^2 \sin^2 \Theta \iint_F B(x) \cdot B^*(x') e^{-i\Delta k(x-x')} d^2x d^2x' \quad (6)$$

mit $\Delta k = k - k_0$, wobei k und k_0 die auf die Schicht projizierten Wellenvektoren von eingestrahlt und gestreutem Licht sind, und x ein Vektor in der Oberfläche ist.

Mit der Korrelationsfunktion

$$\langle \delta(x), \delta(x-s) \rangle = \langle \delta^2 \rangle e^{-s^2/\sigma^2}$$

erhält man in guter Näherung für das Integral der Gl. (6)

$$\frac{F\pi}{4} |1 + \varrho|^2 \cdot \left| 1 + \frac{1}{\varepsilon} \right|^2 \cdot \sigma^2 \langle \delta^2 \rangle e^{-\frac{1}{2}(\Delta k \sigma)^2}.$$

Die Anregungsfunktion A_L beträgt (s. Anm. 5)

$$A_L^2 = \text{const} \cdot \omega^4 \cdot \sin^2 \Theta_0 \left| \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right|^2 \cdot |1 + \varrho_0|^2.$$

Sie hat bei $\varepsilon \sim 0$ ebenfalls ein Maximum. Mithin erhält man für die Emission an einer unendlich dicken Schicht, s. a. 5

$$\begin{aligned} \frac{dT}{d\Omega} &= \text{const} \cdot \omega^4 \cdot |1 + \varrho_0|^2 \cdot |1 + \varrho|^2 \\ &\cdot \left| 1 - \frac{1}{\varepsilon} \right|^2 \langle \delta^2 \rangle \sigma^2 e^{-\frac{1}{2}(\Delta k \sigma)^2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Statt $|1 - 1/\varepsilon|^2$ bei PREE ist hier die Funktion $|1 - 1/\varepsilon^2|^2$ maßgebend, die das Emissionsmaximum bei ω_p wesentlich stärker hervortreten läßt (s. Abb. 3 im Vergleich zu Abb. 2).

In dünner Schicht treten die Reflektionen an den inneren Grenzflächen hinzu (s. oben) sowie die Strahlung an der hinzukommenden Grenzfläche, die jedoch in diesem Fall nicht kohärent ist wegen der unkorrelierten Verteilung der Rauigkeit auf beiden Grenzflächen; daher führt sie zu keinen Oszillationen in der Intensität, abhängig von der Schichtdicke wie bei PREE. Statt ϱ und ϱ_0 werden dann r , r_0 , t und t_0 maßgebend, s. Gl.n. (3) und (3 a) in 5.

Wie bereits früher erwähnt⁵, ist die Absolutintensität der Rauigkeit $\langle \delta^2 \rangle$ proportional, weiterhin ist infolge Interferenz die Vorwärtskomponente der Intensität größer als die rückwärts gestreute, falls die Wellenlänge nicht viel größer als die Korrelationslänge σ ist, bewirkt durch den Faktor $e^{-\frac{1}{2}(\Delta k \sigma)^2}$.

Wegen der Proportionalität mit ω^4 ist die Intensität um so größer, je hochfrequenter die Plasmafrequenz ist, da jedoch auch der Untergrund entsprechend zunimmt, wird das Signal-Untergrundverhältnis nicht besser.

In den Abb. 2 a, b und 3 a, b sind PREE und PREL nach den oben angegebenen Gleichungen sowohl für eine Grenzfläche als auch für eine dünne Schicht für Silber (ε -Werte nach 6) und für Kalium (ε -Werte für das freie Elektronengas; $\hbar \omega_p = 3,78$ eV, $\delta E = 0,25$ eV, s. Anm. 7) berechnet.

Außer der obengenannten PREL gibt es die sogen. Plasmaresonanzabsorption, die sich durch ein Minimum der Intensität des durch eine dünne Schicht hindurch-

² L. LANDAU und E. LIFSHITZ, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon Press, London 1960, § 66 sowie H. WOLTER, *Handbuch d. Physik* 24, Springer-Verlag, Berlin 1956.

³ R. A. FERRELL, *Phys. Rev.* 111, 1214 [1958]. — R. A. FERRELL u. E. A. STERN, *Physics Department Technical Report No. 257*, University of Maryland 1962.

* Zur Theorie dieser Erscheinung siehe Anm. 4, 5.

⁴ E. A. STERN, *Phys. Rev. Letters* 19, 1321 [1967] und R. E. WILEMS und R. H. RITCHIE, *Phys. Rev. Letters* 19, 1325 [1967].

⁵ E. KRETSCHMANN u. H. RAETHER, *Z. Naturforsch.* 22a, 1623 [1967].

⁶ H. R. PHILIPP u. H. EHRENREICH, *Phys. Rev.* 128, 6122 [1962].

⁷ T. KLOOS, *Z. Phys.* (im Druck).

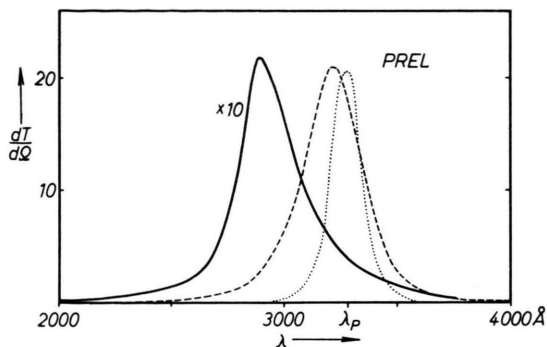


Abb. 3 a.

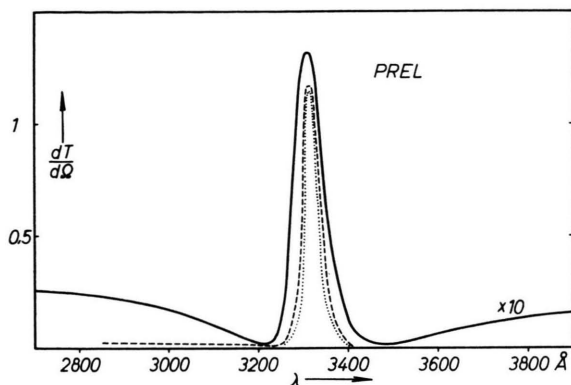


Abb. 3 b.

gegangenen Lichtes bemerkbar macht als Folge der oben erwähnten Anregung der strahlenden Oberflächenmode. Dieses Phänomen, das mit Hilfe der Fresnelschen Gleichungen und der zugehörigen optischen Konstanten beschrieben wird, ist schon längere Zeit an Alkalimetallen als sogen. vektorabhängige Lichtabsorption beobachtet worden^{8,9}. Es bedingt auch den sogen. selektiven Oberflächenphotoeffekt, erkenntlich an der hohen lichtelektrischen Ausbeute bei gewissen Wellenlängen¹⁰. Die atomphysikalische Deutung als Wirkung der Plasmafrequenz ist jedoch erst neueren Datums¹¹.

⁸ R. FLEISCHMANN, Nachr. Ges. D. Wiss., Göttingen 1931, Nr. 20 sowie Z. Physik **174**, 102 ff. [1963].

⁹ Die damals beobachtete Abweichung der Lage des Transmissionsminimums von der Plasmafrequenz ω_p ist durch die Inhomogenität der damals verwendeten Schichten zu erklären, vgl. hierzu J. BÖSENBERG, Z. Phys. (im Druck).

¹⁰ Vgl. hierzu B. GUDDEN, Lichtelektrische Erscheinungen, Springer-Verlag, Berlin 1928, S. 89 ff. und neuerdings W. STEINMANN u. M. SKIBOWSKI, Phys. Rev. Letters **16**, 989 [1966].

¹¹ M. HATTORI, K. YAMADA u. H. SUZUKU, J. Phys. Soc. Japan **18**, 203 [1963]. — A. J. McALISTER u. E. A. STERN, Phys. Rev. **132**, 1599 [1963].

Abb. 3. Intensität (in willkürlichen Einheiten) der PREL nach Gl. (7); sonst wie bei Abb. 2. $\Theta = \Theta_0 = 30^\circ$. Zum Vergleich punktiert die Funktion $|1 - 1/\epsilon^2|^2$. $\sigma = 1200 \text{ Å}$; $\Phi = 90^\circ$ (s. hierzu⁵).

Correlation of the Mean Amplitude Quantities σ_r with the Covalency of a Chemical Bond

W. A. YERANOS

New England Institute for Medical Research Ridgefield

(Z. Naturforsch. **23 a**, 617–618 [1968]; received 25 January 1968)

In a recent investigation¹ we presented a theoretical analysis of the mean amplitudes of vibrations of XeO_4 in which an inverse relationship between stretching force constants and the mean amplitude quantities σ_r was tentatively suggested. However, since in an earlier work² the existence of a definite linear relationship between the UREY-BRADLEY³ stretching force constants K and the percent ionic character of the MX bond of the hydrogen halides as well as of 27 tetrahalogens[†] was demonstrated by us, it was naturally tempting to search for such a correlation between the mean amplitude quantities σ_r of the said molecules and the percent ionic character (% I. C.) given by the HANNAY-SMYTH equation⁴.

¹ W. A. YERANOS, Z. Naturforsch. (submitted for publication).

² W. A. YERANOS and J. D. GRAHAM, Spectrochim. Acta **23 A**, 732 [1967].

³ H. C. UREY and C. A. BRADLEY, Phys. Rev. **33**, 1969 [1931].

[†] These include all available tetrahedral molecules of the II B, III A, and IV A families of the periodic Table.

Percent Ionic Character = $16|\chi_M - \chi_X| + 3.5(\chi_M - \chi_X)^2$ where χ_M and χ_X are the PAULING electronegativities of the atoms forming the MX bond⁵.

The theory as well as the details of the computational techniques involved in the present work have been given in our earlier papers^{1,2} and shall not be repeated here. Suffice it to say, however, that although the results are only correct to the first order, there seems, nonetheless, to be a definite linear relationship between the reciprocal of σ_r and the covalency of the MX bond. In fact, the relationship can be given by

$$\sigma_r^{-1} = k(\% \text{ I. C.} + \Theta)$$

where for the chlorides, the bromides, and the iodides $\Theta = 0.0$, and for the fluorides $\Theta = -10.5$.

A critical examination of our preliminary results, as given by Fig. 1, reveals a number of intriguing points. First, it is noted that none of the fluorides falls on the curves traced by the other halides. One could blame this on anharmonicity. Fig. 2, unfortunately, shows, that the major part of the problem definitely lies

⁴ N. B. HANNAY and C. P. SMYTH, J. Am. Chem. Soc. **68**, 171 [1946].

⁵ H. O. PRITCHARD and H. A. SKINNER, Chem. Rev. **55**, 767 [1955].