

Interner Bericht  
DESY F41-73/3  
Februar 1973

DESY F41-73/3  
3. FEB. 1973

Feste Edelgase

Untersuchung der Absorptions-Feinstruktur am Einsatz von elektroni-  
schen Anregungen aus den Xe-4d, Kr-3d, Ar-2p und Ne-2s Schalen mit  
Hilfe der Absorptionsspektren fester Edelgasgemische

Norbert Kosuch



Feste Edelgase

Untersuchung der Absorptions-Feinstruktur am Einsatz von  
elektronischen Anregungen aus den Xe-4d, Kr-3d, Ar-2p und  
Ne-2s Schalen mit Hilfe der Absorptionsspektren fester Edel-  
gasgemische

Experimentelle physikalische Diplomarbeit

des

Fachbereichs Physik

der

Universität Hamburg

vorgelegt von

Norbert Kosuch

1971



## Inhaltsangabe

	<u>Seite</u>	
1.	Einleitung	1
2.	Grundlagen	5
2.1	Optische Konstanten, Reflektivität, Absorption	5
2.2	Bandstrukturen	6
2.3	Exzitonen	8
2.4	Absorptionsstrukturen der reinen Edelgaskristalle	12
2.4.1	Bereich der Xe-4d und Kr-3d Übergänge	12
2.4.2	Bereich der Ar-2p, Ar-3s und Ne-2s Übergänge	15
2.5	Mischungseinflüsse	16
3.	Experimentelle Durchführung	19
3.1	Strahlungsquelle	19
3.2	Spektrographen	20
3.2.1	Der Rowland-Spektrograph	20
3.2.2	Der Gleitspiegelmonochromator	21
3.3	Registrierung der Spektren und Meßgenauigkeit	21
3.4	Auswertung der Meßspektren	23
3.5	Herstellung der Schichten kristalliner Edelgasgemische	23
3.5.1	Kryostat und Kühlschild	23
3.5.2	Träger-Folien	24
3.5.3	Mischen und Aufdampfen der Edelgase	26
4.	Eigenschaften der Proben	29
4.1	Mischungsverhältnis - mittlerer Absorptionsverlauf	29
4.2	Temperaturabhängigkeit der Core-Spektren	32
4.3	Untersuchungen mit der Elektroneninterferenzanlage	34
4.4	Zusammenfassung und Deutung	36
5.	Die Absorptionsstrukturen in Gemischen	42
5.1	Bereich der Xe-4d Übergänge	44
5.1.1	Xe:Kr-Gemische	44
5.1.2	Xe:Ar-Gemische	47
5.2	Bereich der Kr-3d Übergänge	48
5.2.1	Kr:Xe-Gemische	49
5.2.2	Kr:Ar-Gemische	50

	<u>Seite</u>	
5.3	Bereich der Ar-2p Übergänge	52
5.3.1	Ar:Xe- und Ar:Kr-Gemische	52
5.3.2	Ar:N <sub>2</sub> -Gemische	52
5.4	Bereich der Ne-2s Übergänge	53
5.4.1	Ne:Ar-Gemische	54
5.5	Bereich der Kr-3d Übergänge : Kr:N <sub>2</sub> -Gemische	54
5.6	Untersuchungen im Bereich der Fundamentalabsorption	55
5.7	Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse	57
6.	Diskussion	61
6.1	Spin-Bahn Partner	61
6.2	Interband-Übergänge	62
6.2.1	Xe:Kr- und Kr:Xe-Gemische	62
6.2.2	Xe:Ar- (Ar:Xe-) und Kr:Ar- (Ar:Kr-)Gemische	67
6.2.3	Ne:Ar-Gemische	70
6.2.4	Ar:N <sub>2</sub> - und Kr:N <sub>2</sub> -Gemische	71
6.3	2e-Anregungen	72
6.4	Exzitonen	74
6.4.1	Trennbarkeit von Exzitonen und Interband- Absorptionsmaxima	74
6.4.2	Beziehungen der Exzitonen zur ersten Gaslinie	74
6.4.3	Exzitonen und Gaslinienserien	
6.4.4	Deutung der Exzitonenserien	80
6.4.5	Gitterkonstante und Exzitonabstände	81
7.	Zusammenfassung	82
	Literaturverzeichnis	85



## 1. Einleitung

Unter allen Elementen im Periodensystem zeichnen sich die Edelgase durch ihren besonders einfachen Aufbau aus: Die um den Kern lokalisierten Elektronen füllen im Grundzustand alle besetzten Schalen vollständig. Dadurch werden einerseits die Elektronen der äußersten Schale besonders stark an das Atom gebunden und andererseits die Elektronen der inneren Schalen gut nach außen hin abgeschirmt.

Die Edelgase sind daher außerordentlich reaktionsträge (inert). Als Gase sind sie 1-atomig und im festen Zustand überwiegen die schwachen, ungerichteten Van der Waals-Kräfte. Daraus ergeben sich ihre ungewöhnlich tiefen Verfestigungstemperaturen. Die Kristallstruktur ist im allgemeinen kubisch flächenzentriert (fcc). Neuere experimentelle Untersuchungen zeigen, daß auch die hexagonale (hcp)-Struktur unter Umständen angenommen werden kann.

Wegen der starken Bindung der äußeren Valenzelektronen sind die Edelgase bis weit in den ultravioletten Spektralbereich (Xe ca. 8 eV bis Ne ca. 17 eV) optisch transparent. Erst Strahlung höherer Energie, des Vakuum-Ultravioletts- bzw. des Röntgen-Spektralbereichs wird absorbiert. Da die Ursache dieser Absorption darauf beruht, daß durch die Strahlung Elektronen angeregt werden, kann aus dem Absorptionsverhalten der gasförmigen, flüssigen oder festen Materie auf ihre elektronische Struktur und auf die Vorgänge in der Elektronenhülle der Atome geschlossen werden. Auch Reflexions-, Elektronen-Energieverlust- und Photonen-Emissionsmessungen eignen sich gut für solche Untersuchungen.

In der Festkörperphysik ist bei Edelgasen der Spektralbereich von 8 bis zu einigen Hundert Elektronenvolt von besonderem Interesse: Hier werden Elektronen aus den durch Festkörpereffekte am stärksten beeinflussten äußeren Niveaus (Bändern) angeregt (s. Abb. 1).

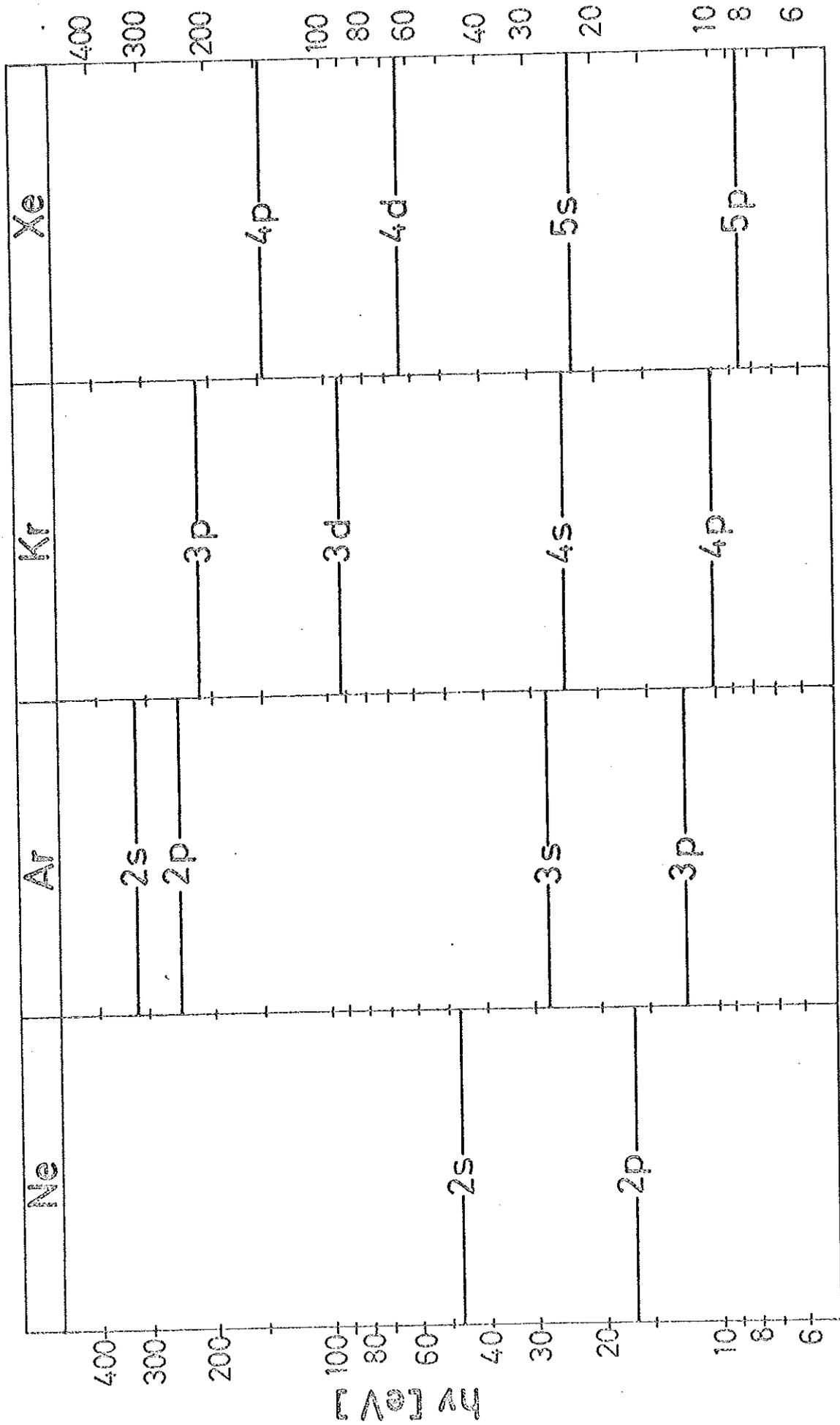


Abb. 1 Bindungsenergien der Elektronen verschiedener Schalen der Edelgasatome Ne, Ar, Kr und Xe. (Die Abbildung ist der Arbeit 9 entnommen worden.)

Trotz großer experimenteller Schwierigkeiten (Mangel an intensiven Vakuum-UV-Lichtquellen und transparenten Trägerfolien sowie notwendige tiefe Temperaturen und gutes Vakuum) sind daher die optischen Absorptionsspektren der festen Edelgase Ne, Ar, Kr und Xe in diesem Spektralbereich fast lückenlos gemessen worden:

Optische Messungen bis zu 14 eV wurden u. a. von Schnepf und Dressler<sup>1</sup> und Baldini<sup>2</sup> bzw. bis ca. 21 eV an Ne von Boursey et al.<sup>3</sup> durchgeführt. Durch Ausnutzung der Synchrotronstrahlung konnten diese Messungen bei DESY<sup>4-13</sup> verfeinert und bis ca. 500 eV ausgedehnt werden. Die Elektronen-Energieverlustmessungen, u. a. von O. Bostanjoglo et al.<sup>14</sup>, Keil<sup>15</sup> und Krüger<sup>16</sup> reichen bis ca. 30 eV. Sie stimmen gut mit den optischen Spektren überein.

Bei den eben zitierten Untersuchungen konnten in den Absorptionsspektren der festen Edelgase scharfe und stark ausgeprägte Maxima gefunden werden -- ähnlich wie in den Gasspektren im gleichen Bereich. Sie werden im Festkörper exzitatorischen Anregungen zugeschrieben, bei denen das angeregte Elektron durch Coulomb-Wechselwirkung an das Loch gebunden ist. Im Gegensatz zu den Gasspektren zeigen die Festkörperspektren im Bereich dieser Maxima, aber auch bei höheren Energien, breite Absorptionsstrukturen, die auf Übergänge zwischen den Bändern zurückgeführt werden.

Bei vielen Strukturen bereitet die Zuordnung zu diesen verschiedenen Anregungsarten sowie die Interpretation ihrer Entstehung noch Schwierigkeiten.

Die Festkörperspektren der Edelgase sind bisher mit Hilfe der energetischen Lagen, der Intensitäten und der Halbwertsbreiten der Strukturen sowie durch den Vergleich dieser Spektren mit den Gasspektren und mit Berechnungen der Bänder bzw. der kombinierten Zustandsdichten gedeutet worden. Es gibt jedoch eine andere

Methode, die zur weiteren Klärung der Spektren beitragen kann: Das periodische Kristallfeld wird gezielt gestört und aus der Beeinflussung der Absorptionsstrukturen werden Rückschlüsse auf ihre Herkunft bzw. Art gezogen. Eine Möglichkeit ist z.B. die Störung des Kristallgitters durch eingelagerte Fremdatome. Diese sollten in möglichst vielen Eigenschaften denen der übrigen Atome gleichen und nur in wenigen stark abweichen, was die spätere Deutung der Einflüsse erleichtert. Zur Veränderung eines Edelgaskristallgitters eignen sich daher andere Edelgasatome, die diese Bedingung erfüllen.

Bisher wurden Untersuchungen dieser oder ähnlicher Art an festen Edelgasen nur von Baldini im Spektralbereich bis ca. 20 eV durchgeführt<sup>17</sup>. Es handelt sich dabei um Absorptionsuntersuchungen an in Edelgasmatrizen isolierten Edelgasatomen ("Impurities") im Spektralbereich vor dem Einsatz der Fundamentalabsorption der Edelgasmatrix.

Es soll daher im Rahmen dieser experimentellen Arbeit die Absorptions-Feinstruktur am Einsatz von elektronischen Anregungen aus den Xe-4d, Kr-3d, Ar-2p und Ne-2s Schalen mit Hilfe der Absorptionsspektren fester Edelgasgemische untersucht werden. Diese Übergänge wurden ausgewählt, da die optische Reflexion für Edelgase in jenem Spektralbereich (45 - 255 eV) vernachlässigbar klein ist, so daß Absorptionsmessungen ausreichen. Außerdem erfolgen hier die Übergänge aus Niveaus, die durch die äußeren Valenzelektronen gegenüber dem Einfluß der Fremdatome abgeschirmt werden, so daß Veränderungen im Bereich des Leitungsbandes besonders leicht zu ermitteln sind.

Die theoretischen Grundlagen für die Deutung der Änderungen in Spektren von Edelgasgemischen und die bisherige Interpretation der Spektren der reinen Edelgase werden im folgenden Teil dieser Arbeit dargelegt. Im Kapitel 3 folgt dann eine Beschreibung der experimentellen Durchführung der Absorptionsmessungen

sowie der Registrierung und Auswertung der Meßspektren. Angeschlossen ist ein Kapitel über die Untersuchung der Mischung und der Kristallstruktur in festen Edelgasgemisch-Schichten, die notwendig wurde, da hierüber noch nichts bekannt war und die Ergebnisse zur Interpretation der Veränderungen in den Spektren erforderlich sind. Im Kapitel 5 werden die Änderungen in den Spektren im Bereich der Xe-4d, Kr-3d, Ar-2p und Ne-2s Übergänge und des Fundamentalabsorptionsbereichs beschrieben, die bei der Zumischung von anderen Edelgasen bzw. von N<sub>2</sub> auftreten. Es folgt im Kapitel 6 die Diskussion der Ergebnisse und in Kapitel 7 eine kurze Zusammenfassung.

## 2. Grundlagen

Über die Verknüpfung der optischen Konstanten - untereinander sowie mit der elektronischen Struktur - und über ihre Messung (u.a. im Zusammenhang mit Edelgasen) liegen mehrere Arbeiten vor<sup>18,19</sup>. Im folgenden soll daher nur kurz das im Rahmen dieser Arbeit Wichtige behandelt werden.

### 2.1 Optische Konstanten, Reflektivität, Absorption

Die Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen (Kreisfrequenz  $\omega$ ) mit Materie kann durch den komplexen Brechungsindex

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (1)$$

beschrieben werden  $n(\omega) =$  Brechungsindex

$k(\omega) =$  Extinktionskoeffizient (Absorptionskonstante)

Er ist durch die Maxwell'sche Beziehung  $N(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}$  (2)

mit der komplexen Dielektrizitätskonstanten verknüpft:

$$\epsilon_1(\omega) = [n(\omega)]^2 - [k(\omega)]^2, \quad \epsilon_2 = 2n(\omega)k(\omega). \quad (3a, 3b)$$

Damit kann z.B. die Reflexion (für senkrechte Inzidenz an einer Grenzschicht):

$$R_o = \frac{[n(\omega)-1]^2 + [k(\omega)]^2}{[n(\omega)+1]^2 + [k(\omega)]^2} \quad (4)$$

und die Absorption von Licht in Materie über den Absorptionskoeffizienten berechnet werden:

$$\mu(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c_o} = \frac{\omega \epsilon_2(\omega)}{c_o n(\omega)} \quad (c_o = \text{Vakuum-Lichtgeschwindigkeit}) \quad (5)$$

$R(\omega)$  und  $\mu(\omega)$  bestimmen die Intensität  $I_T$  des von Materie der Schichtdicke  $d$  durchgelassenen Lichtes (in Abhängigkeit von der eingestrahnten Intensität  $I_o$ ):

$$I_T = I_o (1-R) e^{-\mu d} \quad (6)$$

$\mu(\omega)$  läßt sich auch als Produkt aus dem atomaren Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  und der Atomzahldichte  $n_d$  schreiben:

$$\mu = \sigma \cdot n_d \quad (7)$$

Die Bestimmung von  $\mu(\omega)$  (bzw.  $\sigma(\omega)$ ) der Edelgase läßt sich oberhalb einer Photonenenergie von 30 eV durch Transmissions- und Schichtdickenmessungen durchführen, da in diesem Bereich die Reflektivität vernachlässigbar klein ist (< 2 %), so daß aus Formel (6) folgt:

$$\mu = -\frac{1}{d} \ln \frac{I_T}{I_0} \quad (8)$$

## 2.2 Bandstrukturen

Bei der Beschreibung der elektronischen Struktur der Atome im Festkörper hat sich das Bändermodell<sup>20, 21</sup> bewährt:

Die im Kristall möglichen Elektronenzustände liegen im  $k$ - (Impuls-)Raum auf dreidimensionalen Energieflächen (im zweidimensionalen Schnitt auf Bändern). Dazwischen liegen Energiebereiche (Bandlücken), in denen keine Elektronenzustände erlaubt sind. Die Bänder entstehen aus den scharfen Energieniveaus des gebundenen Elektrons im ungestörten Atom. Im Festkörper liegen die Atome nämlich so nah beieinander, daß sie untereinander in Wechselwirkung treten. Dies führt zur Elektronenresonanz- bzw. Elektronenaustausch-Aufspaltung je Niveau in eine Anzahl, die der Zahl der Atome des Kristalls entspricht. Die Größe der Aufspaltung hängt von der Austausch-Wahrscheinlichkeit, d.h. von der Stärke der Kopplung ab: So entstehen die Bänder, deren Breite infolge der Abschirmwirkung der Außenelektronen und der Zunahme der Bindung an den Kern von außen nach innen abnimmt. Sehr tiefliegende Niveaus bleiben praktisch ungestört. Die unbesetzten Bänder werden "Leitungsbänder", die besetzten äußeren Bänder "Valenzbänder" genannt.

Mit Hilfe der Einelektron-Näherung, bei der sich das Elektron in einem Potential bewegt, das sich aus dem Potential der Ionenrümpfe und dem gemittelten Potential der anderen Elektronen zusammensetzt, und mit Hilfe weiterer Vereinfachungen sind nach verschiedenen Methoden die äußeren Bänder der Edelgase berechnet worden. Zugrunde gelegt wurde bis auf eine Ausnahme (Ar: hcp und fcc) das kubisch flächenzentrierte (fcc) Gitter.

Diese Ergebnisse werden in einer auf die erste Brillouin-Zone (B.Z.) reduzierten  $k$ -Abhängigkeit für verschiedene, durch hohe Symmetrien ausgezeichnete Richtungen dargestellt. So kann man sich eine ungefähre Vorstellung über den dreidimensionalen Verlauf der Energieflächen machen. Eine Übersicht über die vorliegenden Bandberechnungen bringt Tabelle 1. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Bandschemata zeigen Abbildung 2 und 3. Die Näherungsmethoden ("tight-binding", "OPW"/orthogonalized plane wave, "APW"/augmented plane wave, "KKR"/Methode der Greenschen Funktion) werden z.B. von Ziman<sup>20</sup> und Callaway<sup>29</sup> beschrieben. Eine ausführliche Besprechung der einzelnen Bandberechnungen ist in den in Tab. 1 angegebenen Arbeiten bzw. in den Arbeiten<sup>10,11</sup> zu finden.

Ein auffallendes Merkmal der Bandstrukturen aller Edelgase sind die breiten verbotenen Energiebereiche zwischen Valenz- und Leitungsband (ca. 21 eV bei Ne, ca. 14 eV bei Ar, ca. 11 eV bei Kr und ca. 9 eV bei Xe) sowie die flachen Valenzbänder, bedingt durch die vollständig besetzten äußeren Schalen der Atome. Da die Valenzelektronen die inneren Schalen nach außen hin vor dem Festkörpereinfluß abschirmen, sind die tieferliegenden (Core-)Bänder flacher als die Valenzbänder. In guter Näherung können sie daher als diskrete Energieniveaus aufgefaßt werden, wie sie im ungestörten Atom vorliegen. Unter Annahme einer nur schwachen  $\vec{k}$ -Abhängigkeit des Dipol-Matrixelements und unter Vernachlässigung seiner Energieabhängigkeit sollten die Festkörperstrukturen im Bereich der Einsätze der Über-

Tabelle 1 Bandberechnungen für Edelgase

Edelgas	Autor	Leitungsband (L.B.)		Valenzband (V.B.)	
		Bereich	Näherungsmethode	Bereich	Näherungsmethode
Ne	Rößler <sup>22</sup>	ca. 17 eV	nichtrelativ. Meth. der Green'schen Funktion	2p	siehe L.B.
	Dagens u. Perrot <sup>71</sup>	ca. 18 eV	A.P.W.		
Ar (fcc)	Knox u. Bassani <sup>23</sup>	ca. 5 eV	O.P.W.	3p, 3s	tight-binding
	Mattheiss <sup>24</sup>	ca. 10 eV	A.P.W.	3p, 3s	siehe L.B.
	Lipari u. Fowler <sup>25</sup>	ca. 20 eV	O.P.W.	3p	siehe L.B.
	Ramirez u. Falicov <sup>26</sup>	ca. 5 eV	O.P.W.	3p, 3s	siehe L.B.
	Rößler <sup>22</sup>	ca. 10 eV	K.K.R.	3p	siehe L.B.
	Dagens u. Perrot <sup>71</sup>	ca. 15 eV	A.P.W.		
Ar (hcp)	Ramirez u. Falicov <sup>26</sup>	ca. 5 eV	O.P.W.	3p, 3s	siehe L.B.
Kr	Lippari <sup>75</sup>	ca. 20 eV	O.P.W.	4p, 4s	siehe L.B.
	Fowler <sup>27</sup>	ca. 16 eV	O.P.W. + tight-binding	4p, 4s	siehe L.B.
	Rößler <sup>22</sup>	ca. 10 eV	K.K.R.	4p	siehe L.B.
Xe	Reilly <sup>28</sup>	ca. 10 eV	O.P.W. + tight-binding	5p	siehe L.B.
	Rößler <sup>22</sup>	ca. 9 eV	K.K.R.	5p	siehe L.B.

+ ) Vom Leitungsband-Minimum ( $\Gamma_6^+$  bzw.  $\Gamma_1$ -Punkt) an gerechnet.

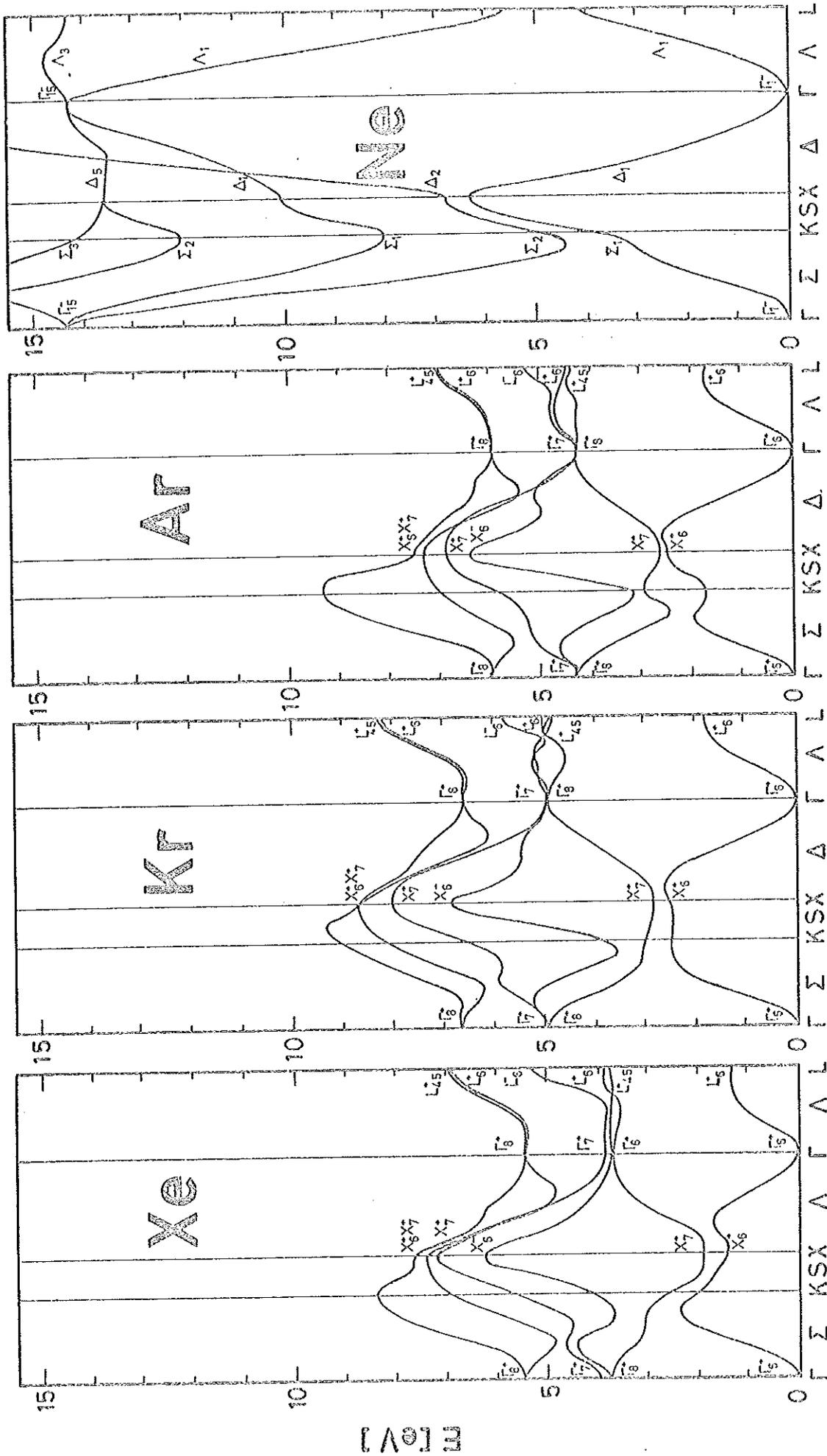


Abb. 2 Leitungsbänder der Edelgase nach U. Rössler<sup>22</sup>

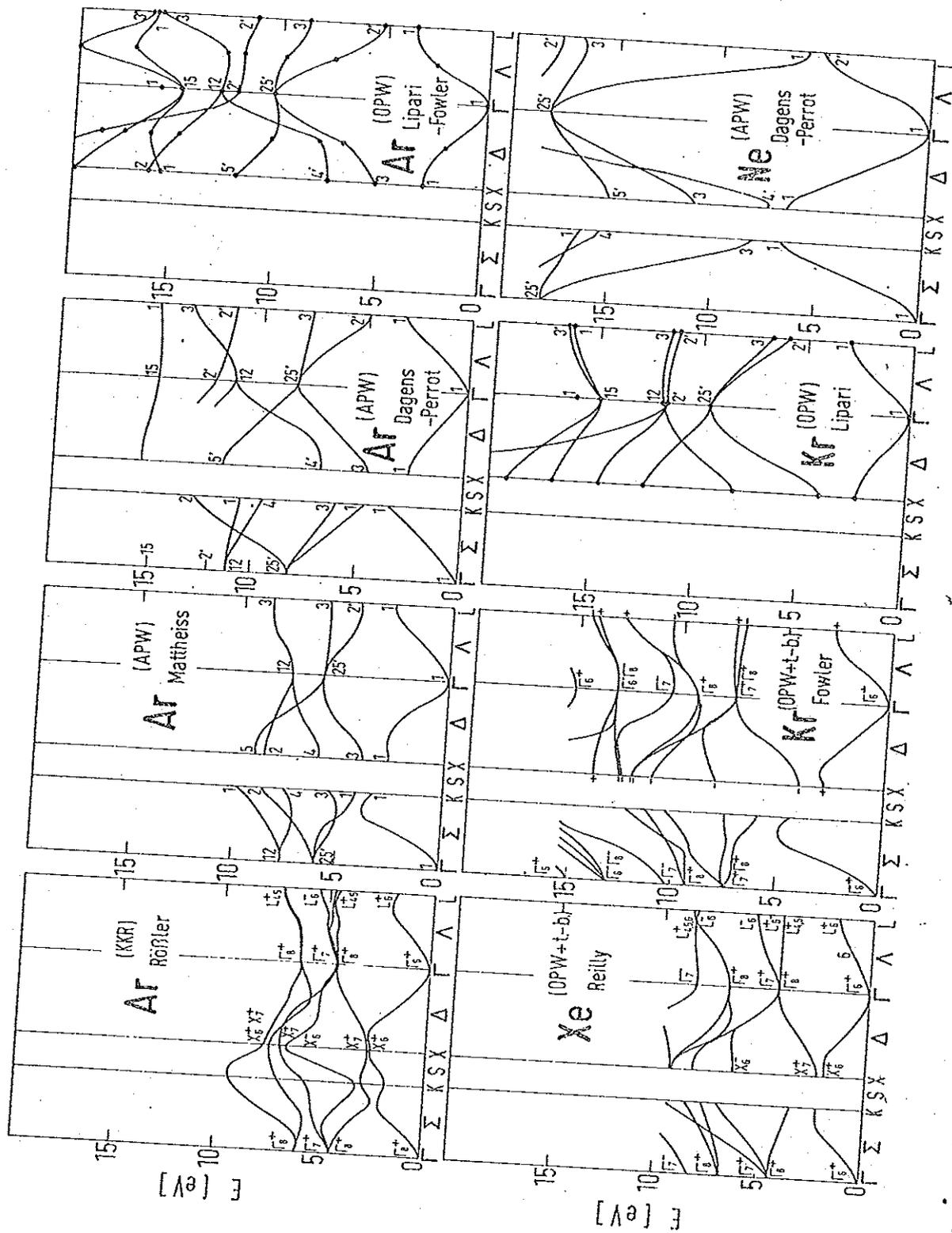


Abb. 3 Ar- sowie weitere Xe-, Kr- und Ne-Leitungsbandberechnungen. Zum leichteren Vergleich sind sie entsprechend den Darstellungen von U. Rössler umgezeichnet worden. Die Notierungen wurden nicht verändert. (Referenzen s. Tab. 1)

gänge aus den Core-Bändern hauptsächlich durch die Zustandsdichte der Leitungsbänder bestimmt werden. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß die Einelektron-Näherung z.B. Mehrteilchen-Prozesse, wie die Elektron-Elektron Coulombwechselwirkung der Valenzelektronen, unberücksichtigt läßt.

In der Tat zeigen neueste Berechnungen der kombinierten Zustandsdichte von Rößler<sup>31</sup> zwischen den diskreten Core-Zuständen und den Leitungsbändern für die Edelgase Ar, Kr, Xe, wobei die Spin-Bahn Aufspaltung und Entartung berücksichtigt wurde, daß die Strukturen der Spektren im Bereich der Einsätze der Ar-2p, Kr-3d und Xe-4d Übergänge hauptsächlich durch Zustandsdichte-Änderungen der Leitungsbänder bestimmt werden (siehe dazu auch Kapitel 2.4). Nur einige Maxima, die in unmittelbarer Nähe der Einsätze dieser Übergänge liegen, sind nicht so zu erklären und werden exzitonischen Anregungen zugeschrieben.

### 2.3 Exzitonen

Bei Isolatoren und Halbleitern, bei denen nach der Einelektron-Näherung eine Energielücke zwischen dem obersten Valenzband und dem untersten Leitungsband liegt, sollten optische Anregungen erst oberhalb der Energie des Bänderabstandes möglich sein. Experimentell wurden jedoch schon kurz unterhalb dieser Energie diskrete Übergänge gefunden, die nicht mit einer Photoleitung verbunden sind<sup>32</sup>, d.h. deren Endzustände nicht im Leitungsband liegen. Auch wurden oberhalb des Fundamentalabsorptionseinsatzes Strukturen gefunden, deren kleine Halbwertsbreite und Anordnung sich schwer durch Interbandübergänge erklären lassen. Diese Anregungen werden als Exzitonen gedeutet<sup>33-37</sup>.

Ein Exziton ist ein gebundenes Elektron-Loch Paar, das im Kristall beweglich ist, aber keine Ladung, sondern nur Energie transportieren kann. Es entsteht z.B. durch optische Anregung eines Valenzelektrons. Dem Loch kann wie dem Elektron eine effektive Masse zugeordnet werden. Infolge der im Verhältnis zum Leitungsband flachen

inneren Bänder kann sie relativ groß gegenüber der des Elektrons werden. Die Bindung zwischen Elektron und Loch erfolgt durch Coulombwechselwirkung. Das Loch, das auch Defektelektron genannt wird, wirkt nämlich wie eine positive Ladung. Je nach Stärke dieser Bindung kann man zwei Grenzmodelle berechnen, deren wichtigste Eigenschaften kurz beschrieben werden sollen:

Im Grenzfall des Frenkel-Modells<sup>38</sup> geht man von einer starken Bindung zwischen Elektron und Loch aus. Die Anregung ist in diesem Fall immer auf oder in der Nähe eines Atoms lokalisiert, d.h. der Abstand von Loch und Elektron ist kleiner als die Gitterkonstante. Ihre Wellenfunktionen werden nur wenig vom umgebenden Kristallgitter beeinflusst. Die zugehörigen Energieniveaus stimmen daher nahezu mit denen des ungestörten Atoms überein<sup>34</sup>. Anregungen dieser Art werden Frenkel-Exzitonen genannt.

Bei schwacher Bindung zwischen Elektron und Loch sind verschiedene Anregungszustände für ein Paar möglich. Wie beim Wasserstoffatom kann man sich das Elektron auf einer Bahn im Coulombfeld eines positiven Zentrums, hier des Loches, vorstellen. Ist diese Bahn groß gegenüber der Gitterkonstanten, so bewegt sich das Elektron praktisch in dem Dielektrizitätskontinuum des Kristalls mit der statischen DK  $\epsilon$ . In diesem Extremfall, der durch das Wanniermodell beschrieben wird, gehorchen die verschiedenen Anregungszustände (Wannierexzitonen) einer Rydbergserie

$$E_n = E_0 - \frac{B}{n^2} \quad (\text{eV}) \quad (1)$$

wobei  $E_0$  (eV) die Seriengrenze,  $B$  (eV) die Bindungsenergie und  $E_n$  die Lage der Anregung mit der Hauptquantenzahl  $n$  ist. Aus mindesten Gliedern  $(n_1, n_2)$  läßt sich die Bindungsenergie

$$B = \frac{-\frac{1}{2} \frac{e^2}{m}}{\epsilon^2} \cdot R_\infty = (E_{n_2} - E_{n_1}) \cdot \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_2^2 - n_1^2} \quad (\text{eV})$$

und der Radius  $r_n$  der Elektronenbahn um das Loch

$$r_n = \frac{\epsilon a_0 n^2}{\mu^f / m_e} \quad (\text{\AA}) \quad (11)$$

bestimmen. Hierbei ist  $\mu^f$  die effektive reduzierte Masse des Exzitons, die sich aus der effektiven Loch- ( $m_L^f$ ) und der effektiven Elektronenmasse ( $m_e^f$ ) zusammensetzt:

$$\frac{1}{\mu^f} = \frac{1}{m_L^f} + \frac{1}{m_e^f} \quad (12)$$

Sie läßt sich aus (10) zu

$$\mu^f / m_e = \frac{\epsilon^2 B}{R_\infty} \quad (\text{eV}) \quad (13)$$

ermitteln.  $\epsilon$  ist die dimensionslose statische Dielektrizitätskonstante,  $a_0$  der Bohrsche Radius ( $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ ) und  $R_\infty$  die Rydbergkonstante ( $R_\infty = 13,606 \text{ eV}$ ). Je nachdem, welcher Symmetriepunkt des Leitungsbandes die Seriengrenze bildet, unterscheidet man zwischen zwei verschiedenen Arten von Wannier-Exzitonen<sup>40</sup>. Erlauben die Auswahlregeln einen Übergang vom Ausgangsniveau zu einem solchen Symmetriepunkt, so spricht man von Exzitonen erster Klasse. Sind solche Vorgänge verboten, so liegt eine Exzitonenreihe 2. Klasse vor. Ihr fehlt das erste Serienmitglied.

Im Gegensatz zu diesen Grenzfällen lassen sich die Eigenschaften von Exzitonen, deren Bindungsenergien zwischen diesen Extrema liegen, theoretisch nur schwer ermitteln. So ist z.B. versucht worden, das erste Exziton der Wannierserien im Fundamentalabsorptionsbereich der Edelgase als gestörtes erstes Wannierexziton<sup>22</sup> oder als gestörtes Frenkelexziton<sup>41</sup> (beim Ne) zu beschreiben.

Auch für die Existenz von Rumpfexzitonen (Exzitonen mit Löchern in tiefen Bändern unterhalb des Valenzbandes) gibt es viele experimentelle Hinweise<sup>4, 8, 13</sup>. Die Überprüfung, inwieweit diese Anregungen durch die oben dargestellte Exzitonen-Theorie beschrieben werden können, ist im Gegensatz zu den Exzitonen im Fundamentalabsorptionsbereich sehr problematisch: Da die Core-Bänder flacher als die Valenzbänder sind, ist auch die effektive Masse der Löcher in den Core-Bändern größer. Dies sollte nach Gl. (10) und (12) zu einer Erhöhung der Bindungsenergie führen, was jedoch durch eine Erhöhung des  $\epsilon$  (z.B. infolge der Abschirmung des positiven Loches durch äußere Valenzelektronen) kompensiert werden könnte<sup>13</sup>.

Im Vergleich zu den Valenzexzitonen sollte nach Rößler<sup>31</sup> die Elektron-Loch Wechselwirkung bei den Edelgas-Rumpfexzitonen stärker sein. Daraus würden sich für sie kleinere Radien ergeben. Da aber schon bei den Valenzexzitonen der Elektron-Loch Abstand ungefähr der Nachbardistanz der Atome gleicht, sollten die Rumpfexzitonen mehr dem Frenkel-Exzitonenmodell entsprechen. Ihr Potentialverlauf bleibt nach Rößler<sup>22</sup> bis zu kleinen Radien coulombähnlich. Bei auftretenden Wannierserien sollte daher das erste Exziton besser als bei den Exzitonen des Fundamentalabsorptionsbereichs der Formel (9) genügen.

Weiterhin sollte die Möglichkeit einer Wechselwirkung dieser Exzitonen mit dem gleichenergetischen Kontinuum der Übergänge aus höheren Bändern ins Leitungsband erwähnt werden, was zu einer Verbreiterung und Profiländerung der Exzitonen führen kann<sup>35, 42, 43</sup>. Für die Beschreibung dieser Änderungen kann teilweise die für atomare Anregungen entwickelte Theorie der Autoionisationslinien von Fano und Cooper<sup>44</sup> benutzt werden.

## 2.4 Absorptionsstrukturen der reinen Edelgaskristalle

Mit Hilfe dieser in den vorhergehenden Kapiteln skizzierten Modellvorstellungen ist versucht worden, die Absorptionsspektren der festen Edelgase zu interpretieren. Es soll daher eine kurze Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Spektren der reinen Edelgase und ihre bisherige Interpretation folgen. Dabei handelt es sich um die Absorptionsbereiche am Einsatz der Anregungen aus den Xe-4d, Kr-3d, Ar-2p, Ar-3s und Ne-2s Bändern. Die Ar-3s Anregungen sind zwar nicht in Mischungen untersucht worden, werden jedoch in die Diskussion der Ergebnisse eingeschlossen. Ausführliche Beschreibungen sowie Interpretationen findet man in den Arbeiten<sup>4, 8-13, 31</sup>.

### 2.4.1 Bereich der Xe-4d und Kr-3d Übergänge

Die beiden Struktursysteme am Einsatz der Xe-4d und Kr-3d Übergänge sollen gleichzeitig besprochen werden, da sie sich sehr ähnlich sind (s. Abb. 4 und 5). In beiden Fällen findet man beim festen Edelgas ein schwaches Maximum<sup>+</sup> (A) ca. 1 eV vor dem Einsatz stärkerer Absorption. Der Bereich stärkerer Absorption zeigt eine Reihe von Strukturen unterschiedlicher Halbwertsbreite und Höhe. Im wesentlichen kann man zwei Struktursysteme mit unterschiedlicher Oszillatorstärke (hier 3:2) unterscheiden, die im Xe um ca.  $2,00 \pm 0,03$  eV und im Kr ca.  $1,30 \pm 0,03$  eV gegeneinander verschoben sind und sich überlagern. Am Beginn dieser Systeme liegt das Maximum B (bzw. B'), das gegenüber den übrigen Strukturen sehr groß ist. Seine Halbwertsbreite entspricht den Halbwertsbreiten der ersten Gaslinien dieser Übergänge. Sowohl im Xe als auch im Kr folgt dann vor einer breiten Struktur D (bzw. D') eine kleinere, die im Xe als Kante von D und im Kr als kleines Absorptionsmaximum geringer Halbwertsbreite erkennbar ist. Im weiteren Spektralverlauf bis ca. 15 eV oberhalb der Einsätze der Übergänge findet man beim Kr im Gegensatz zum Xe mehr Absorptionsstrukturen. Sie sind jedoch meist weniger

<sup>+</sup>) Die Bezeichnung der Strukturen wird, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, aus den Arbeiten<sup>8-13</sup> übernommen.

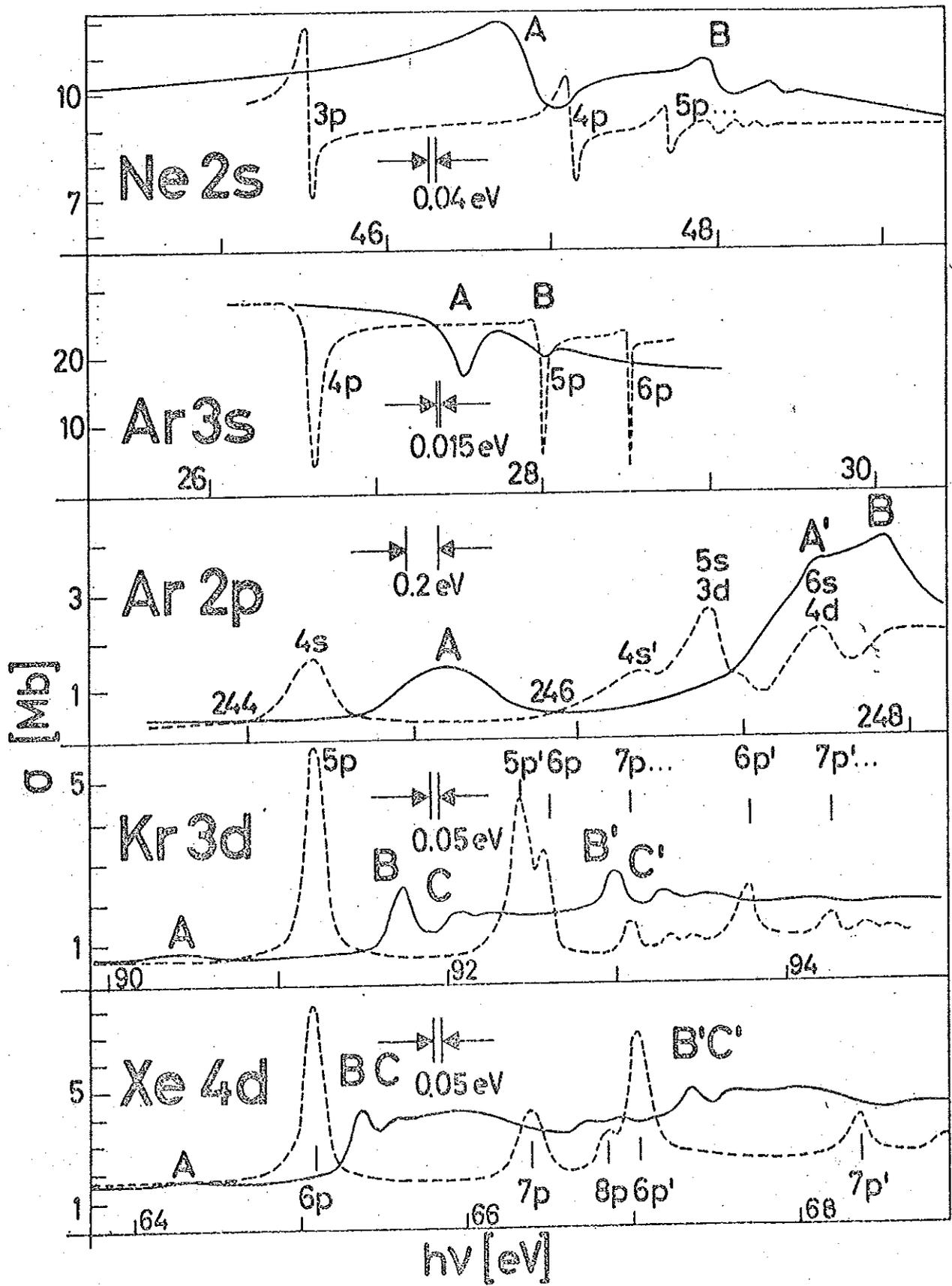


Abb. 4 Absorptionsspektren der gasförmigen und festen Edelgase in der Nähe der Einsätze von Anregungen aus inneren Schalen. (Die Spektren sind der Arbeit 12 (Xe, Kr) bzw. 13 (Ar, Ne) entnommen worden.)

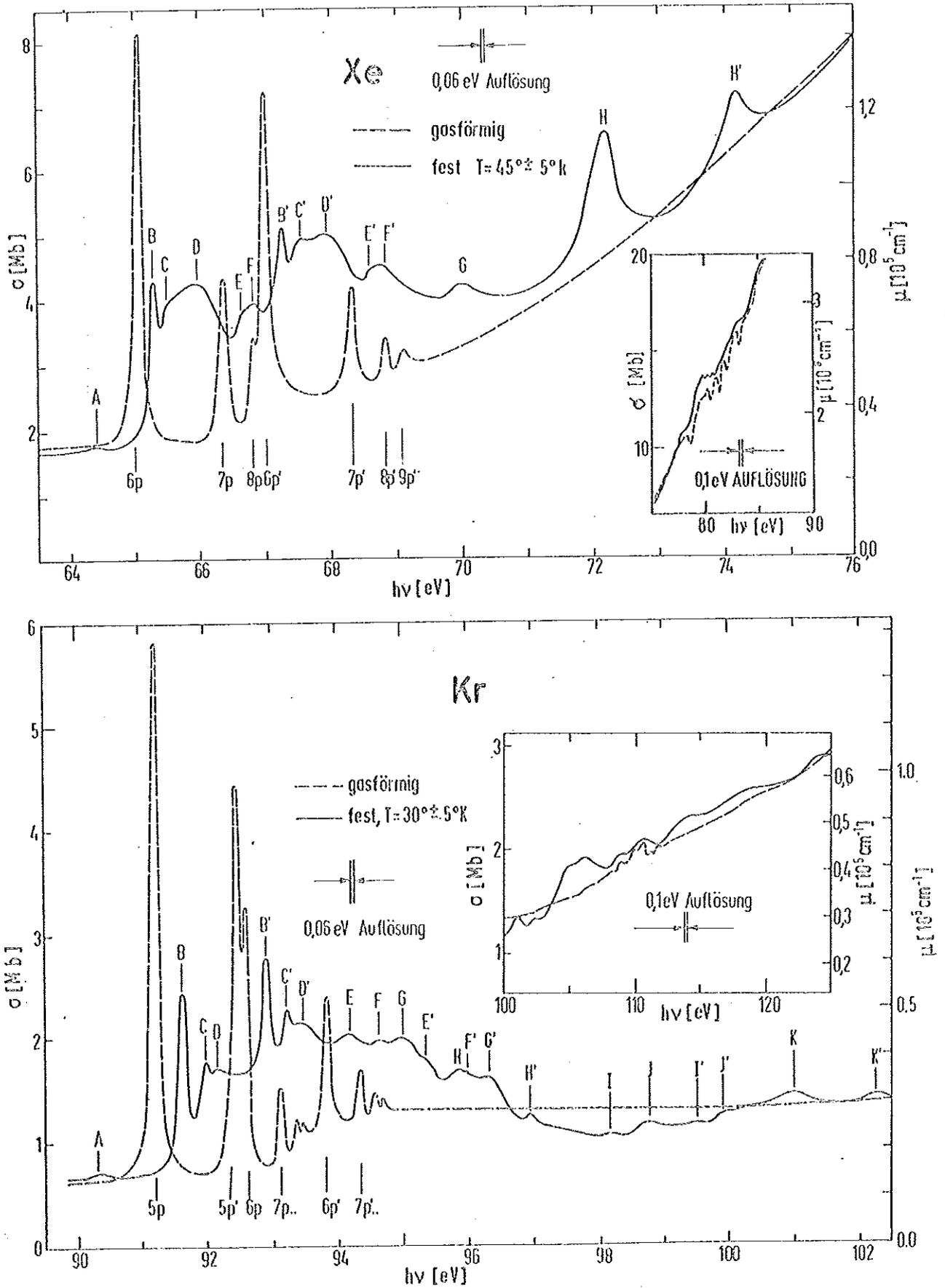


Abb. 5 Absorptionsspektren von gasförmigem und festem Xe und Kr im Bereich der Xe-4d bzw. Kr-3d Übergänge. (Die Spektren sind der Arbeit 12 entnommen worden.)

prominent als beim Xe. Der Absorptionsverlauf der Gase zeigt bis ca. 5 eV oberhalb der Einsätze der Übergänge scharfe, große Absorptionslinien und wird dann glatt. Erst bei ca. 80 eV im Xe und ca. 110 eV im Kr findet man wieder einige schwache Strukturen (s. Abb. 5), die Zwei-Elektronen ( $2e^-$ )-Anregungen zugeordnet werden<sup>45</sup>. Auch im Absorptionsspektrum der festen Edelgase liegen dort einige schwache Absorptionsmaxima.

Diese Festkörper-Absorptionsspektren sind folgendermaßen interpretiert worden, und zwar im wesentlichen mit Hilfe der in Kap. 2 erwähnten Theorie und theoretischen Berechnungen sowie durch den Vergleich mit den entsprechenden Spektren der Gase:

1. Infolge der Spin-Bahn Aufspaltung der Core-Bänder gibt es zwei ähnliche, um den Spin-Bahn Abstand verschobene Systeme von Absorptionsstrukturen unterschiedlicher Oszillatorstärke. Es genügt daher, im folgenden nur die Strukturen des niederenergetischen Systems zu deuten - für die Spin-Bahn Partner im zweiten System (gestrichene Bezeichnung) gilt dann das entsprechende.
2. Der Einsatz dieser Interbandübergänge wird in der Nähe des ersten schwachen Maximums A vermutet.
3. Unklar ist noch, worauf die ersten drei Strukturen A, B und C zurückzuführen sind. Es sind dafür folgende Deutungsmöglichkeiten diskutiert worden:
  - a) A, B und C sind Maxima der kombinierten Zustandsdichte.  
A liegt nämlich, wie schon erwähnt, in der Nähe des vermuteten Einsatzes dieser Interbandübergänge und wird eventuell von ihm hervorgerufen<sup>11,12,31</sup>.  
B so zu interpretieren ist jedoch problematisch, da zu viel dagegenspricht:  
So kann B z.B. nicht aus den Berechnungen der kombinierten Zustandsdichte von Rößler<sup>31,72</sup> erklärt werden. Auch zeigt B im Profil<sup>4,12</sup> und im temperatur-

abhängigen Verhalten<sup>12</sup> gegenüber anderen Maxima starke Abweichungen. C konnte ebenfalls durch die Zustandsdichte-Berechnungen nicht eindeutig erklärt werden. Auch ist das Profil von C im Kr-3d Spektrum auffallend schmal - ähnlich wie bei B.

- b) B und C sind die ersten beiden Mitglieder einer Wannier-Exzitonenserie 1. Klasse. Diese Interpretation erscheint sehr unwahrscheinlich<sup>11,12</sup>, da der Kopplungspunkt im Leitungsband aus Symmetriegründen mehrere eV oberhalb des Einsatzes liegen müßte. Daraus ergäben sich Bindungsenergien von mehreren eV, was nicht mit dem Abstand von B und C vereinbar ist - denn aus diesem Abstand ergeben sich Bindungsenergien von ca. 0,5 eV (nach Gl. 10 Kap. 2.3).
- c) B und C sind die (n=2) und (n=3) Mitglieder einer Wannierserie 2. Klasse, wobei A eventuell der Überrest des verbotenen (n=1)-Exzitons ist<sup>9,11,12</sup>. Für diese Deutung spricht u.a., daß die resultierenden Bindungsenergien ca. 2 eV betragen und daß das Verhältnis der relativen Oszillatorstärken von B und C dem Erwartungswert von 3:1 nahe kommt. Das folgende breite Maximum D könnte dann durch die weiteren Serienmitglieder gebildet worden sein. Aus den Zustandsdichte-Berechnungen von U. Rößler ergibt sich jedoch, daß diese Serie nicht zum Leitungsband-Minimum, sondern zu einem ca. 1,8 eV höheren Leitungsband-Punkt (evtl.  $X_6^+$  - s.Ref. 12) konvergieren müßte.
- d) B und C gehören nicht zu einer Serie und koppeln als n=1 Exziton an verschiedene Punkte im Leitungsband mit p- und f-Symmetrie an<sup>9,11</sup>. Dies ergibt Bindungsenergien von ca. 5 eV, was nicht für ausgeschlossen gehalten wird.
- e) Nur B ist ein Exziton, und zwar ein Frenkelexziton<sup>12</sup>. Dafür spricht, daß B in der Nähe der ersten Gaslinie auftritt und die gleiche Halbwertsbreite besitzt. Als weiteres Argument wurde angeführt, daß B im Xe-4d Spektrum auch in festen Xe:Kr-Gemischen seine energetische Lage nicht verändert. Dies ist jedoch, wie später noch gezeigt wird, nicht der Fall.

Rößler<sup>31</sup> nimmt an, daß B eine "kinematische Resonanz" (s. dazu Definition in Ref. 46) oder ein "exzitonischer Effekt an Sattelpunkten" ist.

4. Die weiteren Strukturen dieser Übergänge werden als Maxima der kombinierten Zustandsdichte interpretiert. Dies ist durch Rößler<sup>31,72</sup> für die ersten Strukturen bis ca. 8 eV oberhalb des Einsatzes der Übergänge durch Berechnung des Verlaufs der kombinierten Zustandsdichte weitgehend bestätigt worden (s. Abb. 6 und 7).
5. Die Maxima der Absorptionsspektren im Bereich von ca. 80 eV beim Xe und ca. 110 eV beim Kr (s.o.), wird auf Grund der energetischen Lage 2 e - Anregungen zugeschrieben<sup>4,12</sup>.
6. Die Herkunft der Einsattelung des Xe-Spektrums bei ca. 100 eV (s. Abb. 14) konnte noch nicht geklärt werden.

#### 2.4.2 Bereich der Ar-2p, Ar-3s und Ne-2s Übergänge

Die Strukturen der Ar-2p Übergänge<sup>5,10,13</sup> (s. Abb. 4) werden, mit Ausnahme des ersten Maximums (A), Interbandübergängen zugeordnet. Dies wurde auch durch Rößlers Berechnungen der kombinierten Zustandsdichte ausgezeichnet bestätigt (s. Abb. 7). Auf Grund eines Mischexperimentes mit N<sub>2</sub> (siehe auch Kap. 5.5) wurde das erste Maximum als Frenkelexziton gedeutet<sup>9,11</sup> und der Spin-Bahn Partner dazu lokalisiert. Der Spin-Bahn Abstand beträgt ca. 2,03 eV<sup>10,13</sup> und der Einsatz der Übergänge wird bei ca. 246 eV vermutet<sup>11</sup>.

Am Einsatz der Ar-3s<sup>8,9,13</sup> und der Ne-2s<sup>8,9,11,13</sup> Übergänge des Festkörpers zeigen sich ähnliche Strukturen wie im Gas, nur sind sie verbreitert und zu höheren Energien verschoben (s. Abb. 4). Sie werden als Autoionisationslinien (s. Kap. 2.3) gedeutet<sup>9,10</sup> und gehören nach Keitel<sup>13</sup> Wannierserien 2. Klasse an, wobei die erste Struktur das zweite Serienmitglied ist und die Serie an das Leitungsband-Minimum ankoppelt.

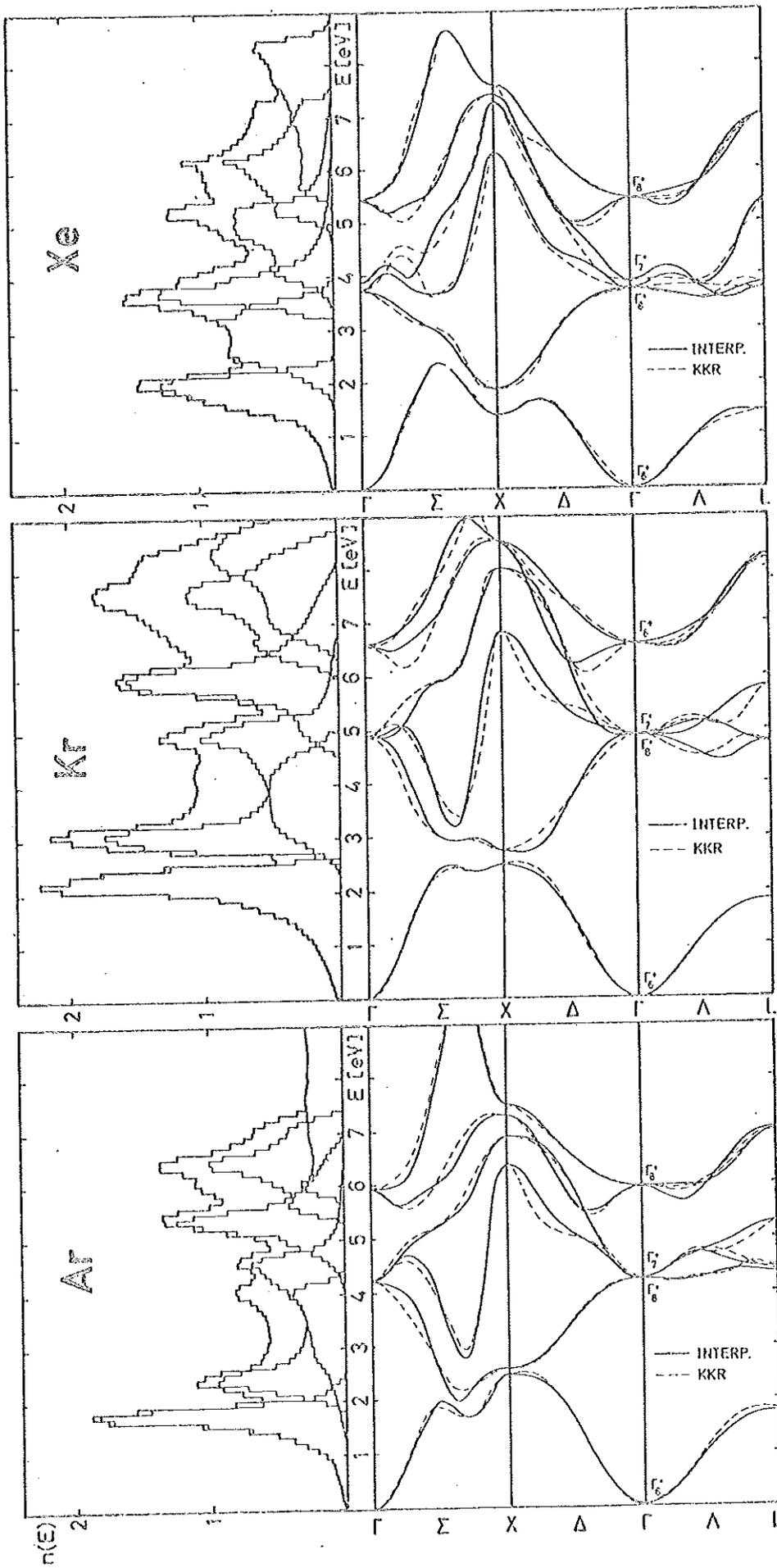


Abb. 6 Zustandsdichte  $n(E)$  der Leitungsbänder des Ar, Kr (beide Ref. 31) und des Xe (Ref. 72) nach U. Rössler. (Die fehlerhafte Berechnung für Xe in Ref. 31 wurde in Ref. 72 korrigiert.)

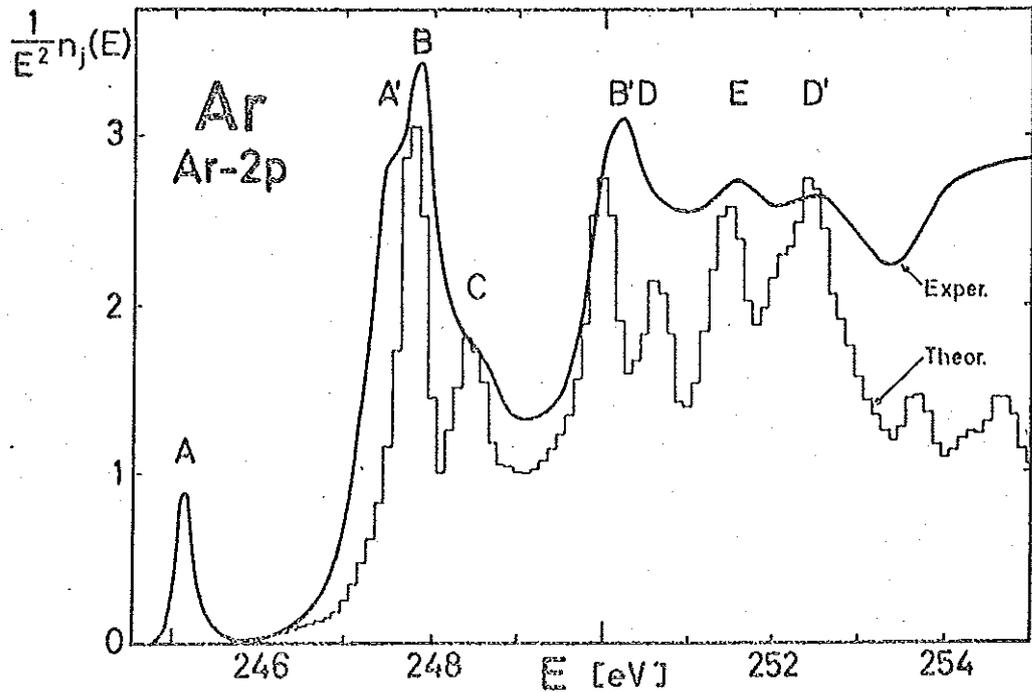
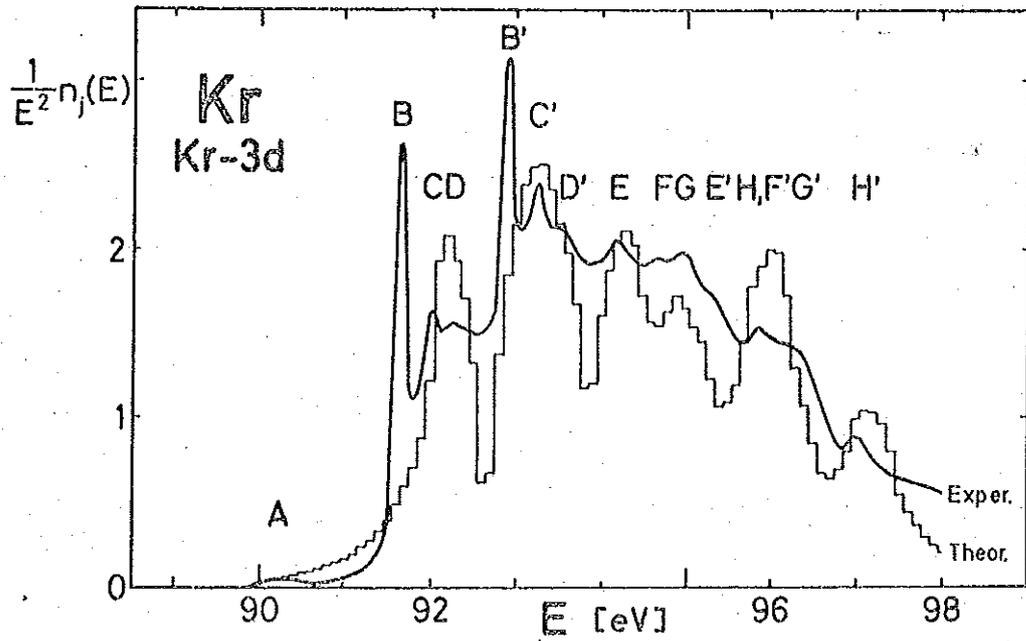
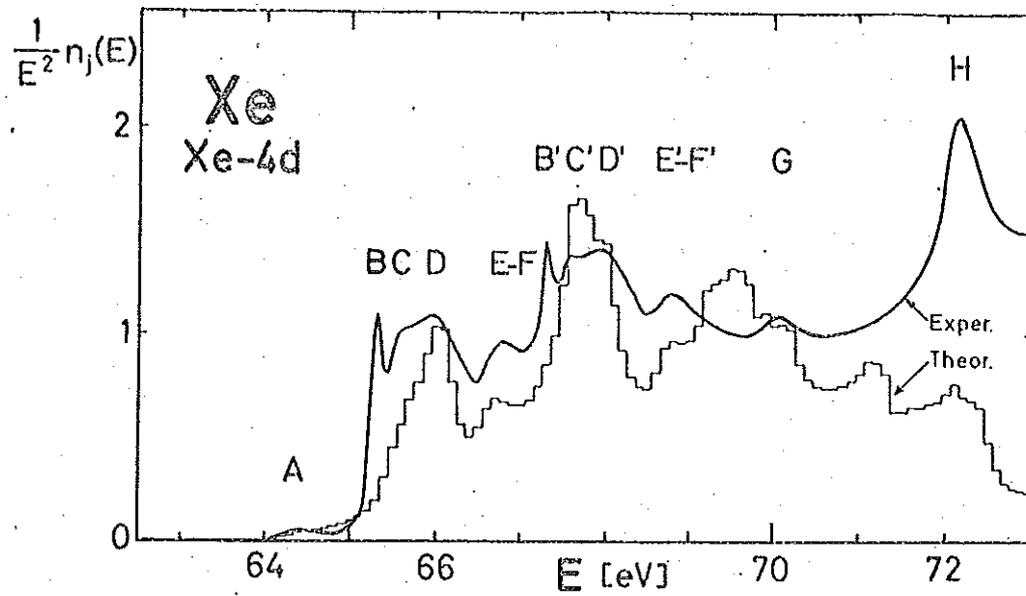


Abb. 7 Die berechneten Spektren für die Xe-4d (Ref. 72 - s. Text zu Abb. 6), Kr-3d und Ar-2p Übergänge (beide Ref. 31) im Vergleich zu den experimentell gemessenen Spektren (nach U. Rößler). ( $n_j(E)$  ist die kombinierte Zustandsdichte.)

Wie gezeigt, gibt es bei der Interpretation der Edelgas-Absorptionsspektren noch sehr viele offene Fragen, zu deren Lösung weitere Experimente bzw. theoretische Untersuchungen beitragen können. Wie schon erwähnt, könnte hierbei die Untersuchung der Absorptionsspektren von Edelgasgemischkristallen nützlich sein. Die Edelgase Ne, Ar, Kr und Xe stimmen nämlich in vielen Eigenschaften sehr gut überein (z.B. im inerten Verhalten; dem Überwiegen der van der Waals-Kräfte (tiefe Verfestigungstemperaturen); dem fcc-Gitter und dem einfachen atomaren Aufbau); in anderen wiederum unterscheiden sie sich stark (z.B. in den Ordnungszahlen - d.h. u.a. Größe, Gewicht, Zahl der Elektronenschalen; in den Gitterkonstanten und den statischen Dielektrizitätskonstanten).

### 2.5 Mischungseinflüsse

Wie schon in Kap. 1 erwähnt, wirken Festkörpereinflüsse im wesentlichen auf die äußeren Niveaus der Atome, während die inneren Niveaus demgegenüber praktisch ungestört bleiben. Durch Zumischen von Fremdstoffen werden die Eigenschaften der Festkörper und damit die Festkörpereinflüsse auf die Atome verändert. Solche Veränderungen bei den Core-Anregungen, d.h. Übergängen vom ungestörten Core-Niveau ins durch Festkörpereffekte bestimmte Leitungsband, sollten daher praktisch vollständig auf Veränderungen im Leitungsband zurückzuführen sein. Da Spin-Bahn Partneranregungen sind, die verschiedene Ausgangsniveaus, aber gleiche Endniveaus haben, sollten die Spin-Bahn Partner der Core-Anregungen durch diese Festkörpereinflüsse gleichartig verändert werden, und zwar entsprechend der Veränderung des gemeinsamen Endniveaus im Leitungsband.

Leider gibt es noch keine theoretischen Untersuchungen über mögliche Strukturveränderungen in den Core-Absorptionsspektren der Edelgase in festen Edelgasgemischen. Einen Hinweis auf die möglichen Veränderungen im Leitungsband gibt die Arbeit von Y. Onodera und Y. Toyozawa<sup>47</sup>, die sich mit diesem Problem für Übergänge

in Halbleitern und Isolatoren im Fundamentalabsorptionsbereich befassen. Allerdings wurde in der zitierten Modellrechnung z.B. die Änderung der Gitterkonstanten und "cluster"-Bildung gleicher Atome nicht berücksichtigt. Nach dieser Theorie von Onodera und Toyozawa gehören die Leitungsbänder der beiden Edelgase in Mischungen zum Amalgamations-Typ, d.h. sie verschmelzen miteinander. Dabei sollte sich eine lineare Variation des Energiespektrums  $E(\vec{k})$  des gemeinsamen Leitungsbandes ergeben, wobei geringe Abweichungen von der Linearität auftreten können. Das Verhalten der Core-Bänder wurde nicht diskutiert. Es ist jedoch auf Grund jener Theorie anzunehmen, daß diese zum extremen Persistence-Typ gehören, d.h. nicht verschmelzen und sich praktisch nicht beeinflussen. Die Core-Spektren der beiden Edelgase sollten daher nicht verschmelzen und Änderungen in ihnen den Änderungen im gemeinsamen Leitungsband entsprechen. Eine auf Grund dieser Theorie erwartete lineare Verschiebung der Absorptions-Strukturen gegenüber der Konzentration, mit einer leichten Abweichung proportional zum Produkt der beiden Atom-Konzentrationen, ist bei den  $L_{II,III}$ -Übergängen des Cl-Ions (bei ca. 200 eV) in KCl:NaCl-Gemischen gefunden worden<sup>48</sup>.

In der gleichen Art haben Schreiber<sup>12</sup> und Keitel<sup>13</sup> die noch später erwähnten Ergebnisse an einigen Xe:Kr-bzw. Ne:Ar- und Ar:N<sub>2</sub>-Gemischen interpretiert.

Außer dieser Untersuchung für Isolatoren und Halbleiter von Onodera und Toyozawa liegen für Metalle und Legierungen z.B. von Kozlenkov<sup>49</sup> ("short range order theory") und Kronig<sup>50</sup> ("long range order theory") theoretische Berechnungen über die energetische Lage von Absorptions-Strukturen vor. Danach sollte der Abstand zweier Maxima ungefähr proportional dem reziproken Wert des Quadrates der Gitterkonstanten sein, wenn die Gitterstruktur in den Kristallen die gleiche ist (z.B. fcc-Struktur). Dies konnte auch für Alkalihalogenide nachgewiesen werden<sup>73</sup> und gilt eventuell wegen der großen Ähnlichkeit zu den Edelgasen in der elektronischen Struktur auch für Edelgasgemische.

Zur Interpretation der Mischungseinflüsse auf die Absorptionsspektren und für den Vergleich mit diesen Theorien muß man wissen, ob die Spektren durch homogene Mischkristalle erzeugt werden. Bei anderen Substanzen (z.B. NaI+RbI und vielen Metallegierungen) hat sich nämlich gezeigt, daß dies besonders bei Partnern mit großen Unterschieden in den Gitterkonstanten (Faustregel: > 15 %) oft nicht der Fall ist, da z.B. Mischungslücken und Inhomogenitäten entstehen<sup>51</sup>. Auch sollte geprüft werden, ob die fcc-Gitterstruktur der reinen Edelgase in Edelgas-Mischkristallen erhalten bleibt, da auch Gitterstrukturänderungen, wie z.B. beim Cs Cl<sup>52</sup> und beim ZnS<sup>53</sup>, zu Änderungen im Absorptionsspektrum führen können.

Bevor diese Untersuchungen und die Absorptionsspektren der Edelgas-Mischkristalle beschrieben werden, soll erst auf die experimentelle Durchführung eingegangen werden.

### 3. Experimentelle Durchführung

Eine Übersicht über die experimentelle Reihenfolge der Geräte im Strahlengang bringt Abb. 8. Das vom Synchrotron bis zum Spektrographen durchgehende Vakuum (ca.  $10^{-6}$  Torr) wird durch Turbomolekular- und Getterpumpen erzeugt. Ein umfangreiches Sicherungssystem (Vakuum-"Interlock") schützt vor unbeabsichtigter Belüftung bzw. riegelt bei Gaseinbrüchen angrenzende Apparaturen ab (wichtig für diese Gasexperimente). Ein Strahlungs-Interlock dient zur Vermeidung von Strahlungsunfällen. Strahlungsschutz bieten Betonabschirmungen (SA) bzw. ein Strahlverschluß aus Blei (BS). Im folgenden wird der Aufbau und die Wirkungsweise der wichtigsten Geräte sowie die Herstellung der Trägerfolien und Edelgas-schichten beschrieben.

#### 3.1 Strahlungsquelle

Als Strahlungsquelle dient das Deutsche Elektronen-Synchrotron DESY. Es beschleunigt in ca. 10 msec Elektronen bis zu einer Endenergie von maximal 7,5 GeV mit einer Pulsfrequenz von 50 Hz und erzeugt Ströme von 10 mA. Die in den Magneten zentripetal beschleunigten hochenergetischen Elektronen strahlen tangential zu ihrer Bahn das in Abb. 9 dargestellte kontinuierliche Spektrum elektromagnetischer Wellen ab. Bei hohen Elektronen-Endenergien und Strömen ist diese Strahlung im Bereich  $10 - 1000 \text{ \AA}$  intensiver als jede andere herkömmliche Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum. Allerdings treten starke Intensitätsschwankungen auf, da die Quelle gepulst und die Intensität proportional zu der Zahl der beschleunigten Elektronen ist. Die Zahl der beschleunigten Elektronen, und damit auch die Intensität, variiert besonders stark kurz nach dem Einschub der Elektronen und während sie ausgeschossen werden. Da die Intensität von der Energie der Elektronen abhängt, steigt auch bei hoher Elektronen-Endenergie die Vakuum-UV-Intensität stark an. Für Elektronen-Endenergien unter 2 GeV ändert sich die gesamte gemittelte Spektralverteilung im UV-Bereich (s. Abb. 9). - Ein weiterer Vorteil dieser Quelle ist,

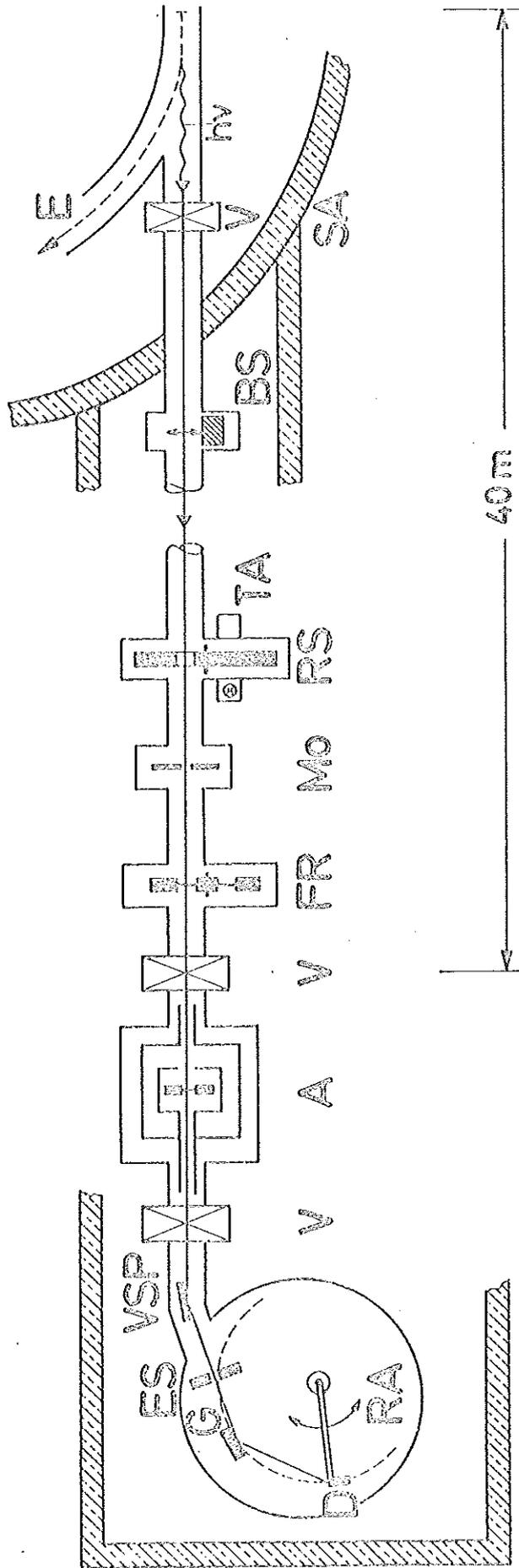


Abb. 8 Experimenteller Aufbau

E = Elektronenbahn im Synchrotron, V = Ventil, ES = Strahlverschluss ("Beamschutter"), SA = Synchrotron-  
abschirmung, IA = Triggerabgriff (Glühlampe und Photomultiplier), Mo = Monitor (Cu-Be Blech), FR = Filterrad,  
A = Aufdampfsystem (s. Abb. 11), VSP = Vorspiegel, ES = Eintrittsspalt des Rowland-Spektrographen, G = Gitter,  
D = Detektor (Photomultiplier hinter Austrittsspalt), RA = Rowland-Schwenkarm

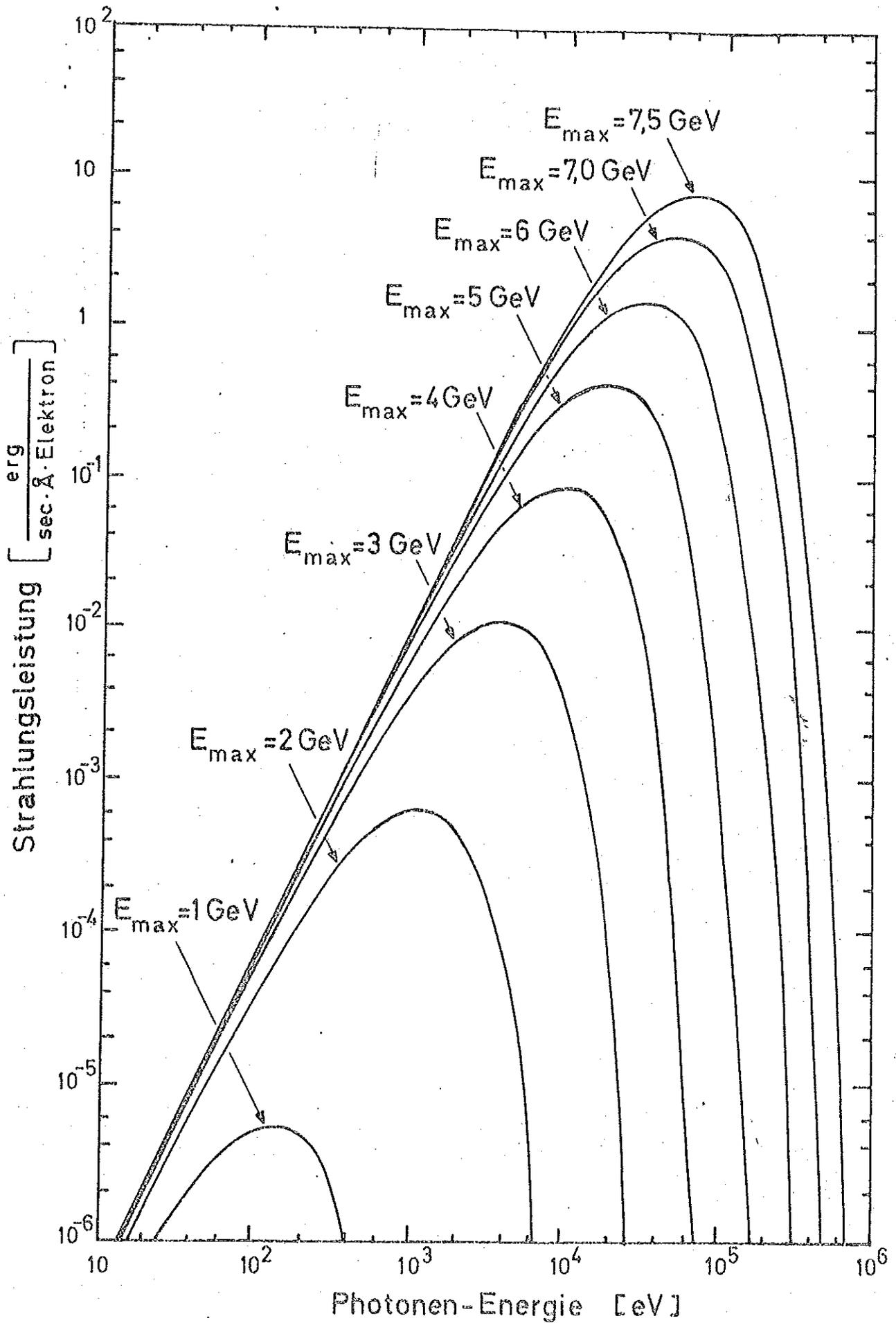


Abb. 9 Über die Beschleunigungszeit gemittelte Spektralverteilung der Synchrotronstrahlung eines auf verschiedene Endenergien beschleunigten Elektrons

daß der Druck im Synchrotron (ca.  $10^{-6}$  Torr) so niedrig ist, daß Hochvakuum erfordernde Experimente, wie das dieser Arbeit, ohne Fenster oder Druckstufen direkt an die Strahlungsquelle angeschlossen werden können. Eine Übersicht über die weiteren Eigenschaften der Synchrotronstrahlung und ihre experimentelle Verwendung wird in der Arbeit<sup>55</sup> gegeben. Zwischen Kryostat und Synchrotron befindet sich eine rotierende geschlitzte Scheibe (RS), die nur jeden zweiten Strahlungsimpuls durchläßt und diesen bis auf einen 8 msec langen mittleren Teil abblendet. Dadurch werden unter anderem die starken Intensitätsschwankungen zu Beginn und am Ende des Impulses unterdrückt. Nach dem Durchgang durch Probe und Trägerfolie im Kryostaten wird das Licht im Spektrographen spektral zerlegt.

### 3.2 Spektrographen

Für Transmissionsmessungen im Energiebereich der Ne-2s, Kr-3d und Xe-4d Übergänge (d.h. von 45 bis ca. 115 eV) wurde ein Rowland-Spektrograph mit einem  $2400 \frac{\text{Strich}}{\text{mm}}$  Gitter benutzt. Für die Untersuchung der Ar-2p Übergänge für Mischungen von Ar mit Xe wurde der Rowland-Spektrograph mit einem  $3600 \frac{\text{Strich}}{\text{mm}}$  Gitter, für Mischungen von Ar mit Kr bzw. N<sub>2</sub> ein Gleitspiegelmonochromator verwendet.

#### 3.2.1 Der Rowland-Spektrograph

Der Rowland-Spektrograph ist für die experimentelle Arbeit mit der ultravioletten Synchrotronstrahlung gebaut worden. An einem Dreharm wird mit einem offenen Photomultiplier (Typ: Bendix 306) und vorgesetztem Austrittsspalt das Spektrum auf dem Rowlandkreis ( $\emptyset$  1 m) kontinuierlich abgetastet. Das störende kurzwellige Licht höherer Beugungsordnungen und Streulicht kann durch einen sphärischen Vorspiegel (R = 12 m, Einfallswinkel  $185^\circ$ , goldbedampft), durch geblazte, goldbedampfte Konkav-Gitter (Glanzwinkel zwischen  $3^\circ$  und  $15^\circ$ , Radius = 1 m) und geeignete Filter (Si, Al, Mg, Sb) in Bereichen zwischen 25 - 600 eV weitgehend unterdrückt werden. Die

Auflösung beträgt je nach Spaltbreite (15 - 30  $\mu$ ) in diesem Wellenlängenbereich 0,1 - 0,3  $\text{\AA}$ . Ausführliche Beschreibungen findet man z.B. in den Arbeiten<sup>12,13,56</sup>.

### 3.2.2 Der Gleitspiegelmonochromator

Der Gleitspiegelmonochromator wurde speziell für die experimentelle Arbeit mit intensiver, kontinuierlicher und wenig divergenter UV-Strahlung, wie die des Synchrotrons, konstruiert. Er zeichnet sich aus durch seine Freiheit von höheren Ordnungen (Abschneidewinkel), durch ständige Arbeit im Spektralmaximum des Gitters bei geeignetem Blazewinkel und durch die daraus resultierende Unterdrückung des diffusen Streulichts. Benutzbar ist der Spektrograph im Spektralbereich von 50 - 280 eV. Die relative Auflösung beträgt 1:400. Eine genaue Beschreibung wird in der Arbeit<sup>57</sup> gegeben.

### 3.3 Registrierung der Spektren und Meßgenauigkeit

Da die benutzte Strahlungsquelle mit 50 Hz pulsiert, wurde zur Vermeidung einer Störung der elektronischen Registrierung durch "Netzbrumm" nur jeder 2. Puls von der rotierenden Scheibe durchgelassen. Gleichzeitig erzeugte die Scheibe an einem Abgriff (TA - Abb. 8) 25 Hz Trigger-Impulse. Sie steuerten die phasenempfindlichen Verstärker (Typ Par 120), die die vom Monitor (einem Cu-Be Blech) vor der Probe und vom Photomultiplier des Spektrographen hinter der Probe registrierte Intensität verstärkten (s. Abb. 10).

Die Referenzspannung vom Monitor wurde dann anstelle der inneren Referenzspannung an das Y-Potentiometer und die Signalspannung vom Multiplier an den Y-Eingang eines X-Y Kompensationsschreibers (Hewlett Packard 2DR-2A) gelegt. Dadurch konnten die Intensitätsschwankungen der Strahlungsquelle weitgehend unterdrückt werden, da jetzt das Verhältnis  $U_{\text{Sig}} / U_{\text{Ref}}$  aufgezeichnet wurde.

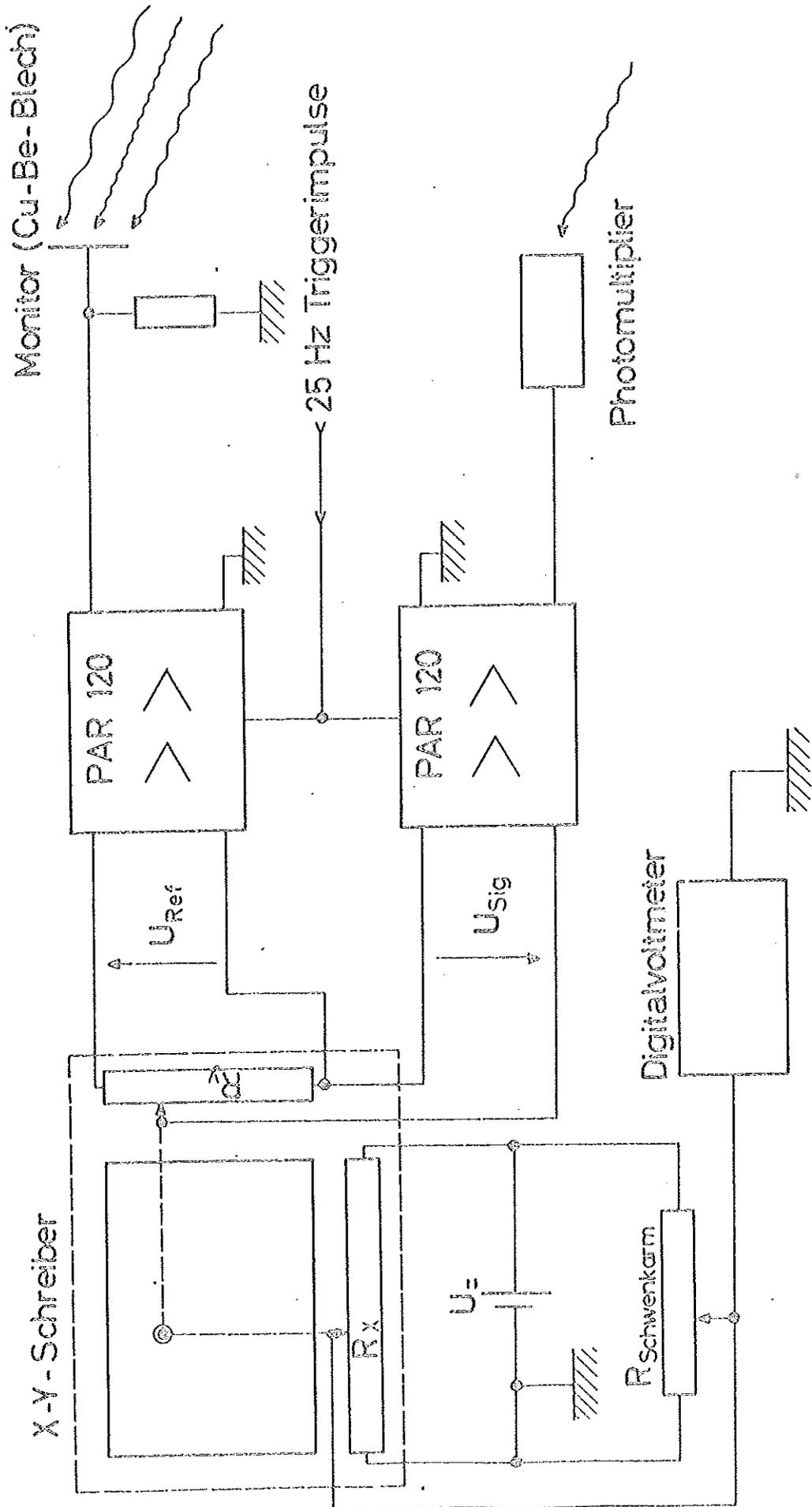


Abb. 10 Meßelektronik

Intensitätsabweichungen von 50 % ergaben Schwankungen von ca. 3 % um den Mittelwert der registrierten Spektren. Die besten Spektren zeigten Abweichungen von  $\pm 1\%$ . Waren die Abweichungen größer als ca.  $\pm 10\%$ , wurden die Messungen möglichst nicht mehr ausgewertet. Kurzzeitige Abweichungen beeinflussen im wesentlichen die Lagebestimmung von Strukturen, während Langzeitschwankungen, die auch durch die Elektronik hervorgerufen werden, die Bestimmung des relativen über die Strukturen gemittelten Absorptionsverlaufes erschweren. Der relative Absorptionsverlauf kann außerdem durch höhere Ordnungen, Streulicht (s. Kapitel 3.2.1) und Löcher bzw. durch eine Variation der Probendicke<sup>56</sup> verfälscht werden. Da die Kenntnis des Absorptionsverlaufes in dieser Arbeit nur für die Untersuchung der Mischbarkeit von Bedeutung ist, wird dieses Problem, soweit es notwendig ist, an entsprechender Stelle behandelt. Allgemein ergab sich, daß man die genauesten Spektren erhielt, wenn das Verhältnis  $I/I_0$  zwischen 0,1 und 0,5 lag.

Zur Festlegung der Energieskala des Spektrums wurde die Drehung des Spektrographenschwenkarms mit einem Potentiometer gekoppelt, so daß das Verhältnis der abgegriffenen zur angelegten Spannung ein Maß für die Stellung des Schwenkarms ist. Diese beiden Spannungen wurden an den X-Eingang gelegt. Die Ablesung der Potentiometer-Spannung erfolgte über ein fünfstelliges Digitalvoltmeter (Dynamco Modell DM 2022 S). Zur Wellenlängeneichung dienten die Absorptionslinien der gasförmigen Edelgase, deren energetische Lage von Codling und Madden vermessen worden ist<sup>58,59</sup>. Da die Linien im Bereich der Einsätze der Festkörperanregungen aus den Bändern liegen, und die Lage von Festkörperstrukturen im Gegensatz zu den Gaslinien (die schärfer sind) ungenauer festzustellen ist, hängt die Bestimmung der relativen energetischen Position zu den Gaslinien im wesentlichen von der Halbwertsbreite der Festkörperstrukturen und der Reproduzierbarkeit der registrierten Spektren ab. Die Fehler in den Positionen werden daher auf 0,05 eV für die untersuchten Strukturen geschätzt.

### 3.4 Auswertung der Meßspektren

Unter Berücksichtigung der Intensitätsschwankungen der Strahlung und der Statistik in der Aufzeichnung werden die Meßspektren mit einem Analog-Digital-Wandler<sup>60</sup> auf Lochkarten übertragen und von einer elektronischen Rechenanlage (IBM 360/75) in eV ( $\text{\AA}$ )-abhängige Transmissions- bzw. Absorptionsspektren umgerechnet. Sie werden als numerische Tabellen und als Plott auf dem Schnelldrucker ausgegeben. Bedingt durch das grobe Raster des Plotts (120 x 60 Druckstellen) ist es bei Spektren, die einen großen Energiebereich überdecken, nicht möglich, feine Strukturen darzustellen. Es ist daher erforderlich, sich Ausschnitte in gedehnten Maßstäben ausdrucken zu lassen. Die energetische Lage der Absorptionsmaxima wurde grundsätzlich aus den Urspektren ermittelt.

### 3.5 Herstellung der Schichten kristalliner Edelgasgemische

Mit der im ersten Teil dieses Kapitels beschriebenen Technik können die optischen Absorptionsspektren der verschiedensten Materialien im Spektralbereich von 30 - 500 eV ermittelt werden. Voraussetzung ist jedoch, daß geeignete Proben hergestellt werden können. Sie dürfen z.B. nicht zu stark absorbieren, müssen im Material homogen sein und dürfen sich während der Messung nicht verändern.

In den für diese Arbeit durchgeführten Experimenten wurden ca.  $10^2 - 10^4 \text{\AA}$  dicke Schichten kristalliner Edelgasgemische von ca.  $2 \text{ cm}^2$  Fläche benötigt. Dazu wurden die Edelgase in der Gasphase gemischt und im Strahlengang auf einer gekühlten und geschützten Trägerfolie aufgefroren.

#### 3.5.1 Kryostat und Kühlschild

Zur Kühlung der Trägerfolien und Edelgas-Schichten wurde der im Prinzipbild Abb. 11 dargestellte und in den Arbeiten<sup>12,13</sup> ausführlich beschriebene Verdampferkryostat

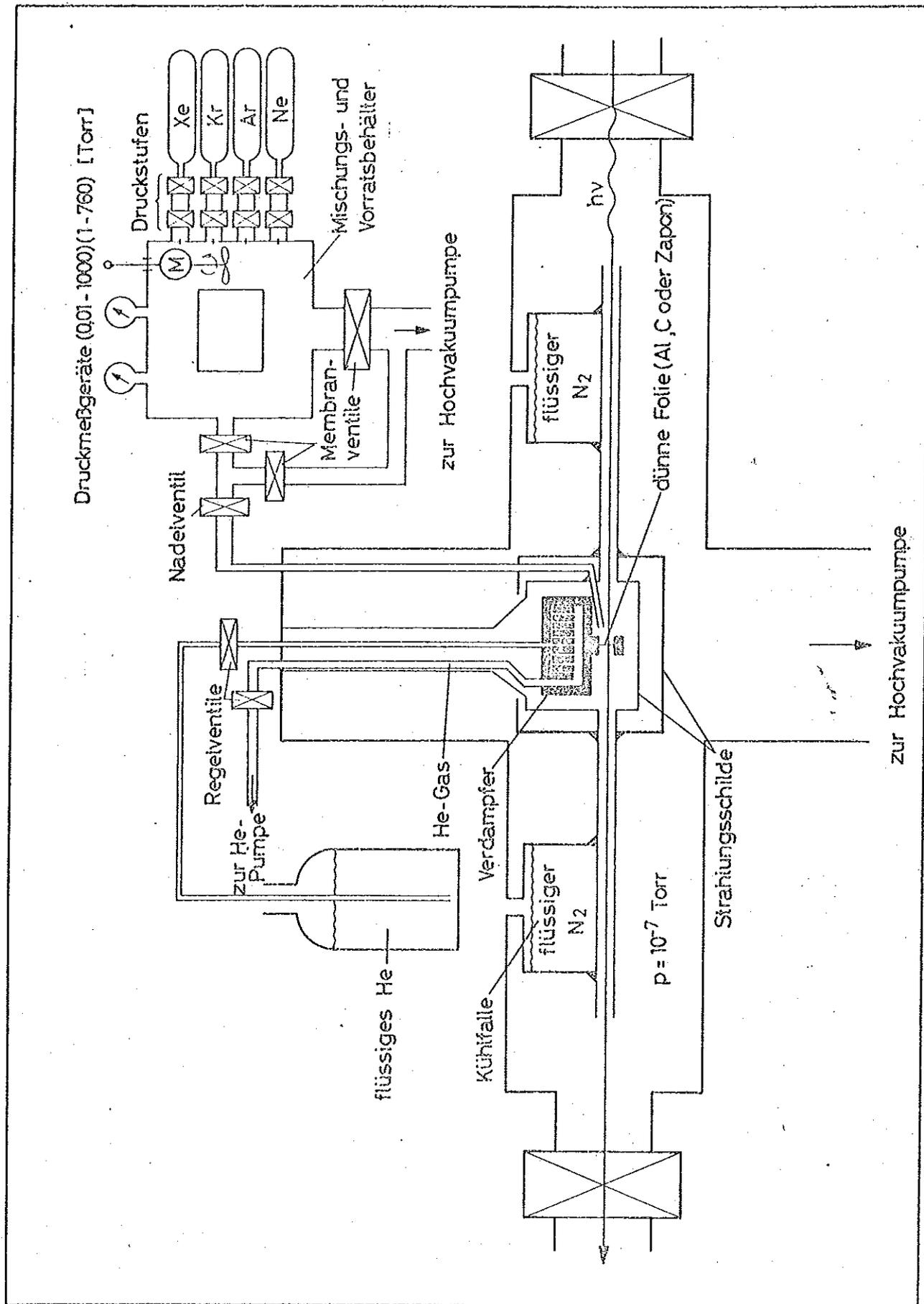


Abb. 11 Misch- und Aufdampfsystem

benutzt. Er gestattet über einen weiten Bereich ( $\approx 5^\circ \text{K}$ ) eine leichte und genaue Temperaturreglung mit großer Temperaturkonstanz ( $< \pm 1^\circ \text{K}$ ), was durch Regulierung der Durchflußmenge des He erreicht wird. Die Temperatur des Verdampferblocks wurde mit einem Au - Fe Thermoelement gemessen. Aufdampfversuche mit Edelgasen bei verschiedenen Temperaturen ergaben, daß die Temperatur der Proben je nach Strahlungsintensität ca.  $1^\circ - 5^\circ$  über der des Verdampferblocks lag.

Der Verdampferblock wird von zwei Kühlschilden umgeben (s. Abb. 11). Das innere Aluminiumschild am Kryostaten wird vom zurückströmenden He-Dampf gekühlt und erreicht Temperaturen, die ca.  $70^\circ \text{K}$  über der des Verdampferblocks liegen. Das äußere Kühlschild aus Cu wird über zwei Cu-Rohre, durch die die Synchrotronstrahlung geht, von zwei  $\text{N}_2$ -Kühlfällen auf ca.  $130^\circ \text{K}$  abgekühlt. Dieses Kühlsystem verhindert eine Erhöhung der Probentemperatur durch Wärmeeinstrahlung von den Wänden des Rezipienten. Außerdem erniedrigt es den Druck im Rezipienten von ca.  $10^{-6}$  Torr auf  $10^{-7}$  Torr und schützt die Probe vor Fremdatomen. Der Druck in der Nähe der Probe wird daher  $< 10^{-7}$  Torr gewesen sein. Dies ergibt sich auch daraus, daß sich die Absorption einer Probe bei Meßzeiten bis zu 1 Stunde nicht wesentlich änderte.

Mit zwei am Verdampferblock angebrachten Widerstandsheizungen von insgesamt ca. 100 W konnte der Kryostat nach Drosselung des He in ca. 10 - 15 min auf Zimmertemperatur erwärmt werden. Diese Zeit entspricht auch ungefähr der minimalen Abkühlzeit auf He-Temperatur. Häufig wurde jedoch nur auf ca.  $150^\circ \text{K}$  hochgeheizt, was für eine grobe Reinigung der Unterlage von aufgefrorenen Substanzen ausreichte.

### 3.5.2 Träger-Folien

Im Verdampferblock des Kryostaten befindet sich die Trägerfolie für die Edelgas-Schichten (s. Abb. 11). Es handelte sich um 200 - 700 Å dicke C- oder Al-Folien, die selbst gedampft wurden (zur Aufdampftechnik und Schichtdickenbestimmung s.

Ref. 56 und 61). Außerdem sind Folien von der Firma Yissum Research Development Company benutzt worden. Alle wurden von Cu-Netzen mit einer Maschenweite von  $75 \mu$  und einer Durchlässigkeit von ca. 75 % getragen.

Um den Intensitätsverlust durch die Folie gering zu halten und Verfälschungen des Spektrums durch Löcher zu vermeiden, wurden möglichst dünne, lochfreie Trägerfolien benutzt. Denn Löcher erhöhen die transmittierte Intensität, erniedrigen dadurch die Werte für den Absorptionskoeffizienten und ergeben einen flacheren Absorptionsverlauf. Dies macht sich besonders bei großen Schichtdicken und hohen Absorptionskoeffizienten bemerkbar (s. Radler<sup>56</sup>).

Da  $200 \text{ \AA}$ -Folien mit einer Fläche von ca.  $2 \text{ cm}^2$  nur sehr selten lochfrei sind, wurden bis zu wenigen  $\mu$  große Löcher unter dem Mikroskop mit Silberlackpunkten von minimal  $300 \mu$  Ausdehnung repariert.

Bei dicken Edelgasgemischschichten, wie sie zur Untersuchung des Maximums A der Xe-40 Übergänge gebraucht werden, treten wahrscheinlich durch Temperaturschwankungen (pulsierende Strahlung, Temperaturregulierung) Spannungen auf, die zum Zerreißen dieser Folien führen. Wesentlich dickere Unterlagen können aber wegen zu großer Intensitätsverluste nicht benutzt werden. Allerdings sollte eine gute Kontaktierung der Folie mit dem Netz, die Verwendung von Al-Schichten und eine gute Austrocknung ausreichend starke Trägerfolien ergeben.

Es wurde daher eine ca.  $400 \text{ \AA}$  Al-Folie, die glatt auf dem Cu-Netz auflag, von der Netzseite nochmals mit ca.  $400 \text{ \AA}$  Al bedampft. Die Al-Folie wurde dadurch stabiler und zeigte im Test eine ausreichende Haltbarkeit.

Weniger Löcher aber die gleiche Festigkeit zeigte eine Unterlage, deren Cu-Netz von einer  $500 \text{ \AA}$  dicken Zapon-Schicht glatt gezogen wird und auf dem eine  $700 \text{ \AA}$  Al-Schicht

völlig aufliegt. Sie wurde in dieser Arbeit als Trägerfolie für die Untersuchung sehr dicker Edelgasschichten benutzt.

### 3.5.3 Mischen und Aufdampfen der Edelgase

Wie schon erwähnt, werden die Edelgase vor dem Auffrieren in der Gasphase gemischt (s. Abb. 11). Läßt man nacheinander zwei Edelgase in den Vorratsbehälter (VB), so mischen sie sich, wie sich in Vorversuchen gezeigt hat, nicht schnell genug: Verschiedene Schichten eines Gemisches ergeben unterschiedliche Spektren, was auf eine ungenügende Durchmischung der Gase im Vorratsbehälter zurückgeführt werden kann. Hierfür gibt es zwei Gründe:

1. Das zuerst eingelassene Gas füllt Behälterräume aus, in die das folgende Gas nicht mehr sofort eindringen kann (z.B. die Zulcitung zum Gaseinlaßventil ("Nadelventil" - s. Abb. 11) in den Kryostaten).
2. Die großen Unterschiede in den Dichten<sup>62</sup> der gasförmigen Edelgase:

Tabelle 2

	$\rho_N \left( \frac{g}{dm^3} \right) 0^\circ C, 760 \text{ Torr}$
Ne	0,9002
Ar	1,784
Kr	3,745
Xe	5,897

Dies verzögert eine selbständige Durchmischung.

Die Herstellung eines homogenen Gasgemisches im gesamten Vorratsbehälter ist daher folgendermaßen verbessert worden:

Die beiden Gase wurden abwechselnd, mit kleinen Drucken beginnend, aber schon im beabsichtigten Mischungsverhältnis, eingelassen, z.B. 1 Torr Xe + 3 Torr Kr + 25 Torr

Xe + 75 Torr Kr + 300 Torr Xe + 600 Torr Kr - das sind insgesamt 904 Torr eines Xe:Kr = 25:75 Gemisches, d.h. es enthält 25 % Xe und 75 % Kr. Im Vorratsbehälter, der als Ring gestaltet war, sorgte ein kleiner Motor mit Propeller für eine kräftige Zirkulation und damit für eine gute Durchmischung der Gase. Das erste Gas, das auf die Folie gelangt, würde jedoch aus dem verwinkelten Bereich vor der Nadel des Einlaßventils stammen. Um auch hier eine einwandfreie Mischung zu erhalten, wurde in die Zuleitung vom Vorratsbehälter zum Einlaßventil ein separat abpumpbares Puffer- volumen eingebaut. Nach dem Ansetzen der Mischung wurde es mehrmals leergepumpt und wieder mit Gasen aus dem Mischbehälter aufgefüllt.

Zur Vermeidung von Verunreinigungen durch eindringende Fremdgase wurden im Gas- mischungssystem, das zwischen den Messungen auf ca.  $10^{-4}$  Torr evakuiert wurde, Gasdrücke über 760 Torr benutzt. Der Druck der eingelassenen Gase wurde mit einem Präzisions-Membran-Vakuummeter (Meßkopf 0,01 - 1000 Torr) mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  % bestimmt. Die für die Mischungen benutzten Edelgase (geliefert von der Firma L'Air Liquide, Deutsche Edelgase GmbH) hatten laut Angabe einen Reinheits- grad von 99,999 % (Ne: 99,99 %).

Das gasförmige Edelgasgemisch gelangt durch ein Dosier-Nadelventil (NV) in ein Rohr, das den Gasstrom möglichst senkrecht im Abstand von ca. 5 cm auf die tiefgekühlte Unterlage bläst, ohne die nutzbare Synchrotronstrahlung abzuschatten. Das Rohrende berührt das innere Strahlungsschild, so daß die Edelgase hier schon vorgekühlt werden. Die nötige Temperatur der Unterlage, bei der sie auffrieren und nicht zu schnell wieder abdampfen, ergibt sich aus den in Abb. 12 dargestellten Dampfdruckkurven. Aller- dings muß berücksichtigt werden, daß die Pumpen des Rezipienten während der Messung in Betrieb sind und auch für die Edelgasdämpfe einen Gleichgewichtsdruck von ca.  $10^{-7}$  Torr herstellen. Daraus folgt ein stetiger Substanzverlust der Edelgasschicht, der durch tiefe Temperatur möglichst niedrig gehalten werden muß (s. auch Kap. 4.4).

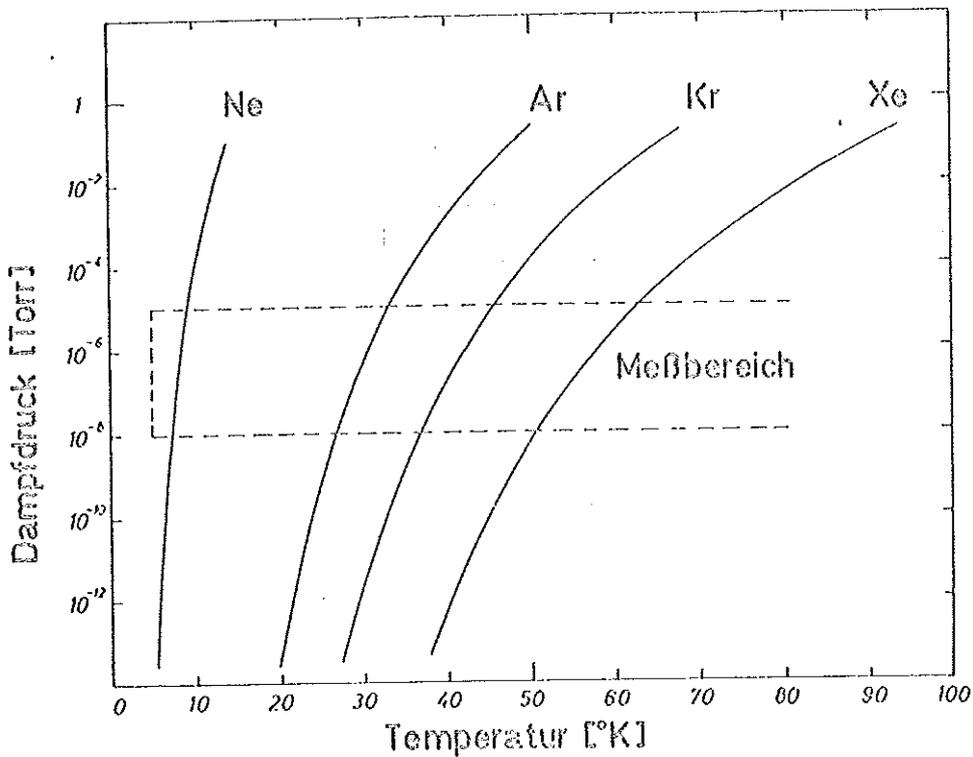


Abb. 12 Dampfdruckkurven der Edelgase Ne, Ar, Kr und Xe. (Die Kurven sind der Arbeit 74 entnommen worden.)

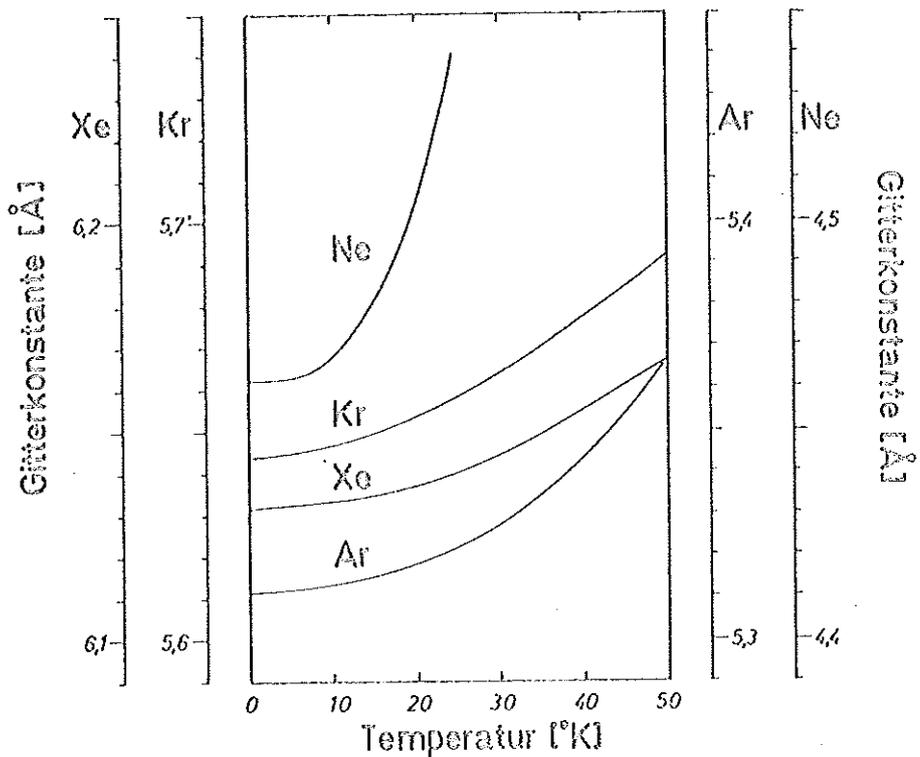


Abb. 13 Die Gitterkonstanten der Edelgase Ne, Ar, Kr und Xe in Abhängigkeit von der Temperatur. (Die Kurven sind der Arbeit 63 entnommen worden.)

Durch Dosierung der einströmenden Gasmenge mit dem oben erwähnten Nadelventil kann man verschieden dicke Schichten von Edelgasgemischen aufdampfen. Eine direkte Dickenmessung wurde nicht vorgenommen. Aus dem Intensitätsverlust der Strahlung beim Aufdampfen läßt sich jedoch mit Hilfe der in den Arbeiten 12 und 13 angegebenen Absorptionskoeffizienten die Schichtdicke abschätzen. Hierbei wird eine prozentuale Addition der Absorptionsquerschnitte vorausgesetzt. Untersucht wurden Schichten von  $10^2 - 10^4 \text{ \AA}$  Dicke, je nach Stärke der im Meßbereich auftretenden Absorption. Über die Beschaffenheit der so hergestellten festen Edelgasgemische wird einiges im folgenden Kapitel gesagt werden.

#### 4. Eigenschaften der Proben

Wie schon erwähnt, sind die Absorptionsspektren der Proben abhängig von dem Mischungsverhältnis bzw. der Mischbarkeit der Atome, von der makroskopischen Struktur der Schicht und von der Kristallgitterstruktur. Diese Faktoren können wiederum von der Aufdampf- und Meß-Temperatur abhängen, d.h. von der Temperatur der Trägerfolie während des Aufdampfens bzw. von der Probentemperatur während der Messung. Da entsprechende Experimente mit festen Edelgasgemischen bisher noch nicht gemacht worden sind und auch die Temperaturabhängigkeit von Core-Spektren der reinen festen Edelgase nur wenig untersucht worden ist<sup>12</sup>, wurde dies, soweit es im Rahmen dieser Arbeit möglich war, nachgeholt.

Im folgenden sollen diese Experimente und ihre Ergebnisse einzeln besprochen und dann nach einer kurzen Zusammenfassung gemeinsam gedeutet werden.

##### 4.1 Mischungsverhältnis - mittlerer Absorptionsverlauf

Vergleicht man die Absorptionsquerschnitte der gasförmigen und festen reinen Edelgase, so ist der Unterschied der mittleren Absorptionsverläufe (d.h. gemittelt über die Feinstruktur) im Photonenenergiebereich 60 - 500 eV meist wesentlich kleiner als 10 %. Man kann daher annehmen, daß sich Edelgasgemische ebenso verhalten. Vergleicht man unter dieser Voraussetzung die im Verhältnis des Gasgemisches ( $n_A:n_B$ ) prozentual addierten Absorptionsquerschnitte ( $\sigma_A, \sigma_B$ ) der reinen Edelgase (A, B) mit dem gemessenen Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{(A:B)}$  des festen Edelgasgemisches, so kann man daraus auf das Verhältnis (A:B) der aufgefrorenen Edelgase in der untersuchten Schicht schließen:

$$\sigma_{(A:B)} = \frac{\sigma_A \cdot n_A + \sigma_B \cdot n_B}{n_A + n_B}$$

Allerdings wäre hierzu eine Schichtdickenbestimmung notwendig. Sie läßt sich jedoch vermeiden, wenn die Absorptionsverläufe der beiden Mischungspartner im

gleichen Spektralbereich unterschiedliche Steigungen haben. In diesem Fall lässt sich aus der Steigung des Mischungs-Spektrums im entsprechenden Spektralbereich auf das Mischungsverhältnis der Atome schließen:

Aus  $I^{(1)} = I_o^{(1)} \cdot e^{-n_{(A:B)} \cdot \sigma_{(A:B)}^{(1)} \cdot d}$  an der Stelle (1) im Mischungsspektrum  
und

$I^{(2)} = I_o^{(2)} \cdot e^{-n_{(A:B)} \cdot \sigma_{(A:B)}^{(2)} \cdot d}$  an der Stelle (2) im gleichen Spektrum

folgt

$$\frac{\sigma_{(A:B)}^{(1)}}{\sigma_{(A:B)}^{(2)}} = \frac{\ln \frac{I_o^{(1)}}{I^{(1)}}}{\frac{I_o^{(2)}}{I^{(2)}}}$$

Daraus ergibt sich nach Voraussetzung

$$\frac{\sigma_{(A:B)}^{(1)}}{\sigma_{(A:B)}^{(2)}} = \frac{\frac{\sigma_A^{(1)} \cdot n_A + \sigma_B^{(1)} \cdot n_B}{n_A + n_B}}{\frac{\sigma_A^{(2)} \cdot n_A + \sigma_B^{(2)} \cdot n_B}{n_A + n_B}} = \frac{1 + \left(\frac{n_B}{n_A}\right) \cdot \frac{\sigma_B^{(1)}}{\sigma_A^{(1)}}}{\frac{\sigma_A^{(2)}}{\sigma_A^{(1)}} + \left(\frac{n_B}{n_A}\right) \cdot \frac{\sigma_B^{(2)}}{\sigma_A^{(1)}}}$$

d.h. es müssen weder die Schichtdicke noch die Atomzahldichte der Gemische bekannt sein. Sogar die Absorptionskoeffizienten der reinen Edelgase brauchen nicht absolut ermittelt zu werden, da nur ihr Verhältnis zueinander entscheidend ist.

Wegen der Strukturierung der Spektren und der Mischungsabhängigkeit der Lage der Strukturen wäre eine Verhältnisbestimmung aus Werten an zwei Stellen im Spektrum sehr ungenau. Es sollten daher aus den zwei Ausgangskurven der Absorptionsverläufe der reinen Edelgaskomponenten mit der IBM Großrechenanlage punktweise "theoretische Mischungs-Spektren" errechnet werden, wie sie sich aus der Annahme der prozentualen Addition der Absorptionsquerschnitte ergeben.

Sowohl diese Kurven, wie auch die experimentell ermittelten, können dann im Nullpunkt und einem weiteren Punkt im Spektrum angepaßt und miteinander verglichen werden.

Wie aus Abb. 14 ersichtlich, steigt der Absorptionskoeffizient von Xe im Bereich 60 - 100 eV sehr stark an (bis 30 Mb), während der der anderen Edelgase klein ist (1 - 5 Mb) und im Gegensatz zum Xe relativ konstant bleibt. (Absorptionsänderung Xe: Faktor 15, Kr: Faktor 2, Ne: Faktor 1,5, Ar: Faktor 1,1). Für alle Xe-Gemische unterscheiden sich in diesem Bereich die Absorptionsverläufe der Mischungspartner also stark. Daher wurde die Verhältnisbestimmung der Atome in der Probe am Beispiel des Xe:Kr-Gemisches durchgeführt. Die theoretisch berechneten Kurven werden in Abb. 15 dargestellt. Die Ausgangskurven der reinen Edelgase sind für Xe eigenen Messungen, für Kr der Arbeit<sup>12</sup> entnommen worden. Der Anpassungspunkt liegt bei 70,5 eV, in einem von Strukturen wenig beeinflussten Gebiet des Kontinuums. Infolge des großen Xe-Absorptionskoeffizienten sind mit zunehmendem Kr-Gehalt zuerst die Unterschiede zwischen den angepaßten Absorptionsverläufen gering, wodurch eine Verhältnisbestimmung erschwert wird. Allerdings ändert sich dies bei hohem Kr-Gehalt. Vergleicht man diese Kurven mit den experimentell gemessenen Absorptionskurven (Abb. 15), so errechnet man für die Kurven mittlerer Mischungsverhältnisse (80 - 20 % Kr-Gehalt) einen ca. 10 - 30 % größeren Kr-Anteil als im Gasgemisch, oder anders ausgedrückt, die Absorptionskurven mittlerer Mischungsverhältnisse zeigen einen flacheren Verlauf als theoretisch erwartet.

Für die ebenfalls mit dieser Methode untersuchten Xe:Ar-Mischungen ergeben sich identische Ergebnisse, für die die obige Beschreibung ebenfalls gilt, wenn man statt Kr das Ar einsetzt.

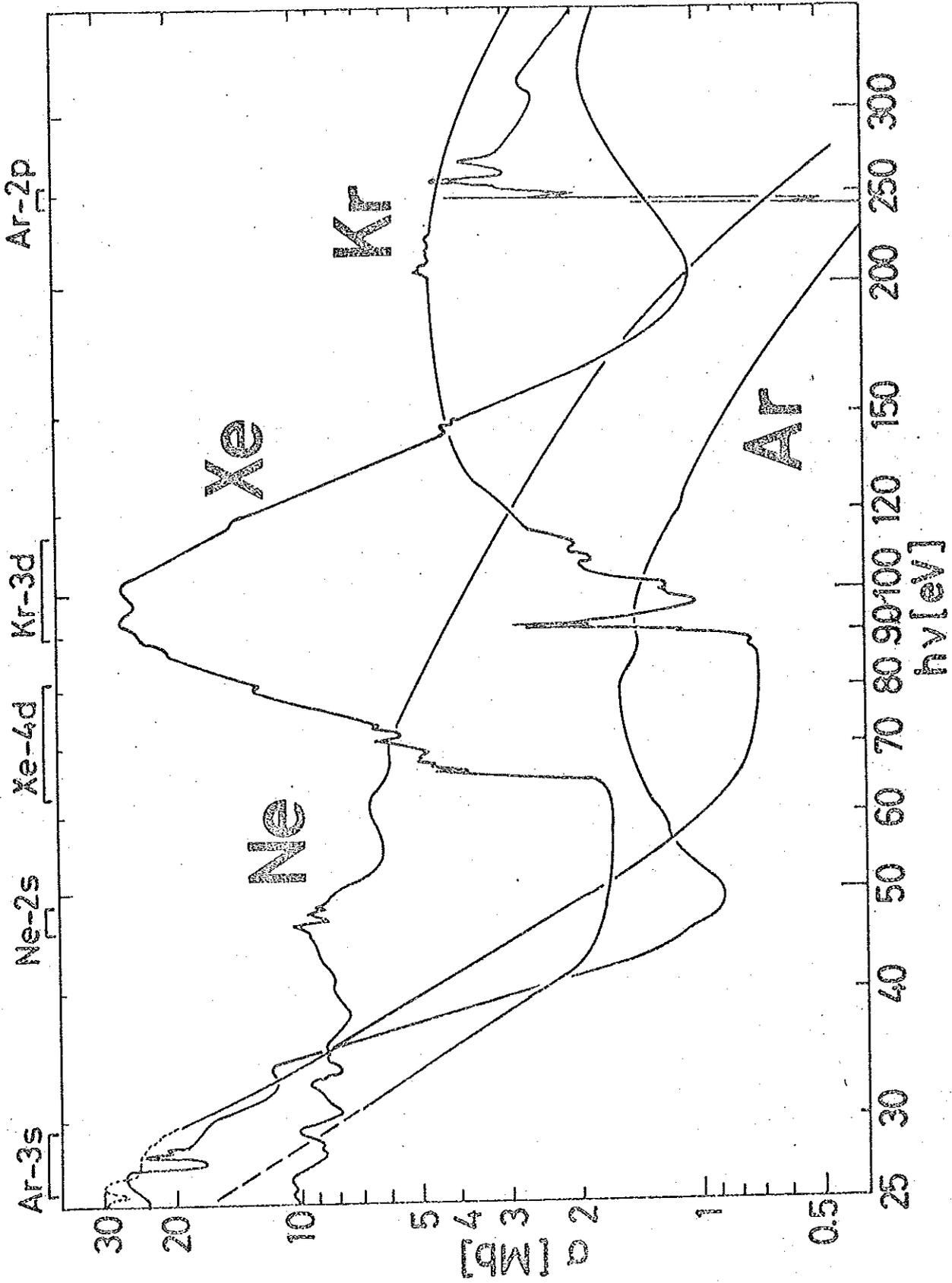


Abb. 14 Absorptionsspektren der festen Edelgase Ne, Ar, Kr und Xe im Photonen-Energiebereich 25 - 300 eV

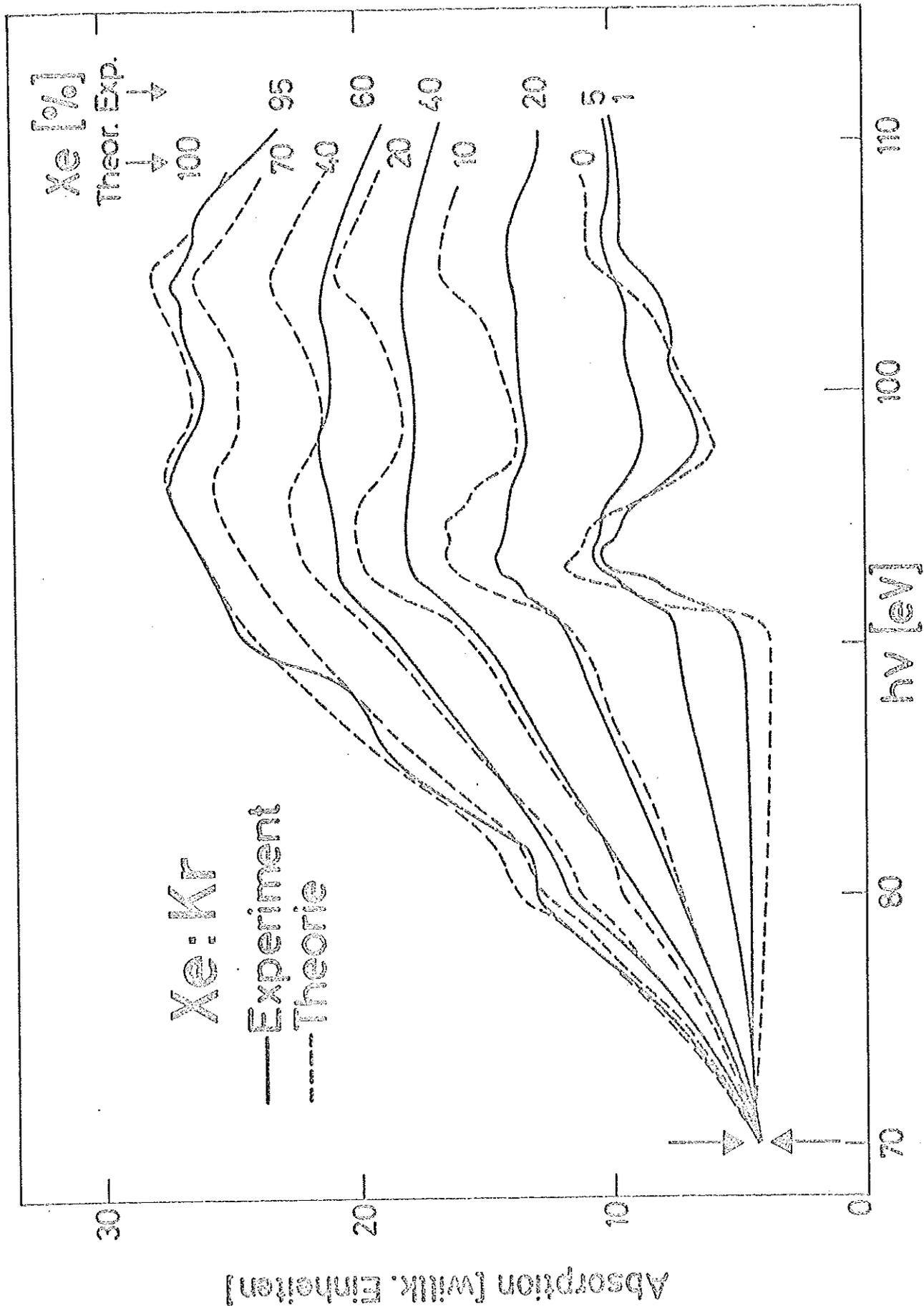


Abb. 15 Die aus den Spektren der reinen festen Edelgase berechneten Absorptionsverläufe fester Xe:Kr-Gemische im Photonen-Energiebereich 70 - 110 eV im Vergleich zu den gemessenen Absorptionsverläufen. (Die Doppelpfeile zeigen, wo die Kurven angepaßt sind.)

#### 4.2 Temperaturabhängigkeit der Core-Spektren

In einem weiteren Experiment wurde die Temperaturabhängigkeit der Core-Spektren untersucht, da man aus ihr teilweise auf die Beschaffenheit der Proben schließen kann, wie noch gezeigt werden wird. Auch hat sich in Experimenten an reinem Xe herausgestellt<sup>12</sup>, daß die Strukturierung der Spektren umso ausgeprägter ist, je höher die Aufdampf- bzw. Meßtemperatur liegt. Über eine eventuelle Temperaturabhängigkeit der energetischen Lage der Strukturen und der mittleren Absorptionsverläufe liegen noch keine genauen experimentellen Ergebnisse vor. Daher wurde dies am Beispiel des reinen Xe und eines Xe:Kr = 40:60 Gemisches untersucht.

Bei Temperaturen von 9° - 50° K wurden Schichten von reinem Xe aufgefroren und die Transmissionsspektren aufgezeichnet. Die Schichtdicke war bei allen Proben ungefähr gleich (Abweichung ca. ± 50 %). Dies konnte, da keine absolute Schichtdickenmessung vorgenommen wurde, aus der aufgedampften Gasmenge und der Absorption des Lichtes abgeschätzt werden. Die gemessenen Absorptionskurven werden in Abb. 16 dargestellt. Zur Elimination der Schichtdicke wurden sie vor dem Einsatz der 4d-Übergänge normiert, da jener Bereich der Kontinuumsabsorption am wenigsten von Temperatureffekten beeinflusst werden sollte.

Im untersuchten Bereich von 63 - 71,5 eV konnten keine Verschiebungen der Absorptionsmaxima festgestellt werden. Die Strukturierung des Spektrums ist, wie erwartet, bei hohen Temperaturen ausgeprägter, wobei besonders B und B' (sowie auch geringfügig C und C') sich verstärken. Die Struktur A und die Flanke von B wurden wegen der dort sehr geringen Absorption an sehr dicken Schichten untersucht. Auch A zeigte keine Verschiebung. An der niederenergetischen Flanke von B erscheint jedoch bei niedriger Temperatur eine zu B relativ schwache Schulter (s. Abb. 16). Die auffälligste Änderung in den Absorptionsspektren ist jedoch, daß die Kurven mit höherer Temperatur einen steileren Verlauf haben.

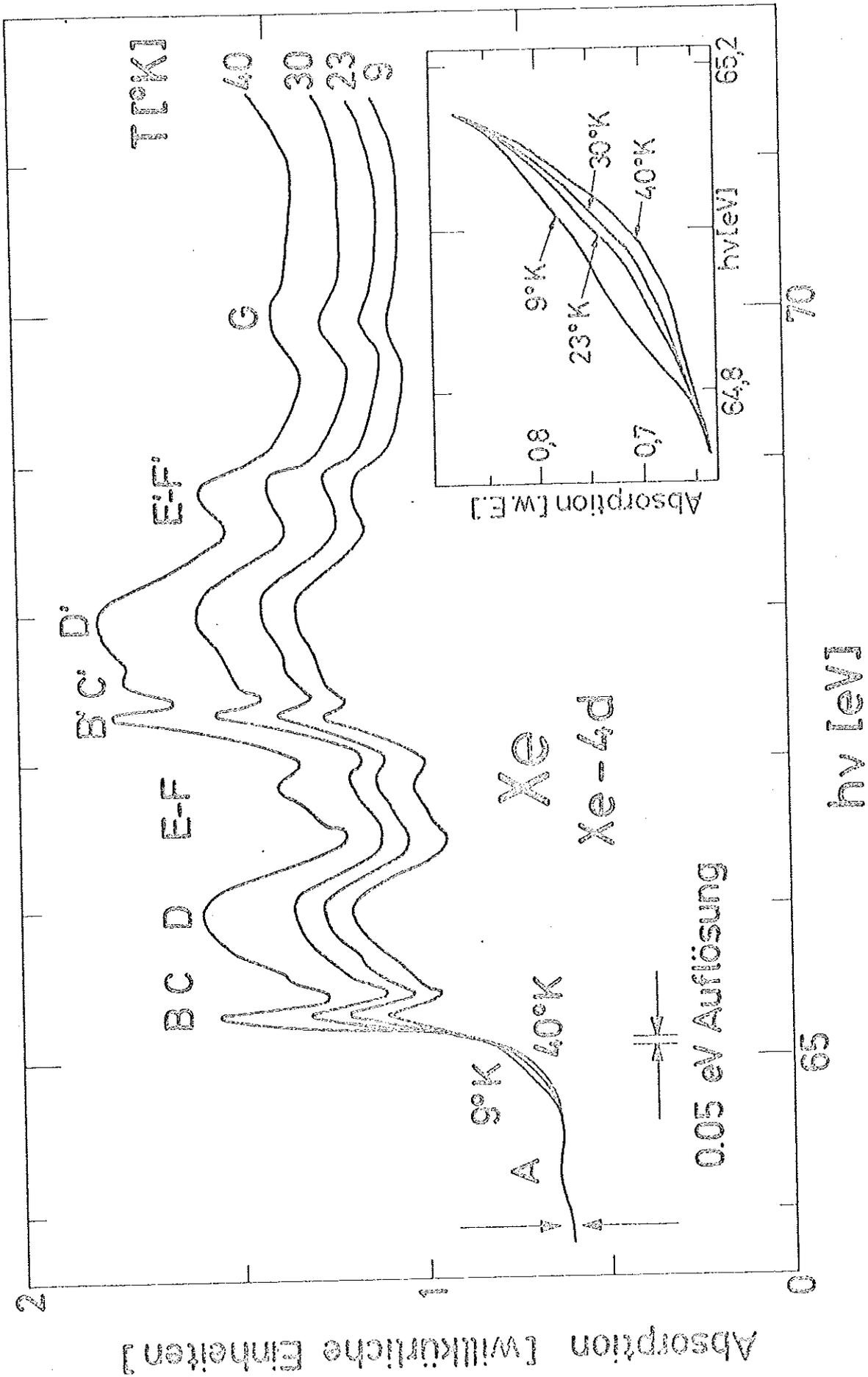


Abb. 16 Absorptionsspektren des festen Xe am Einsatz der 4d-Übergänge für verschiedene Aufdampftemperaturen (Doppelpfeile s. Text Abb. 15, S. 31a)

Fast das gleiche konnte beim Kr-3d Spektrum beobachtet werden. Nur waren die Effekte infolge der kleineren zur Verfügung stehenden Temperaturspanne von ca.  $10^{\circ}$  bis  $20^{\circ}$  K geringer. Man erkennt auch an der Flanke von B bei 91,25 - 91,6 eV, aber auch an der Flanke von B' bei ca. 92,65 eV, eine flache Schulter, die besonders bei tiefen Temperaturen gut zu erkennen ist (ohne Abb.).

Da schon das Spektrum des reinen Edelgases eine so starke Temperaturabhängigkeit zeigt, muß erwartet werden, daß sich dies bei Edelgasgemischen noch verstärkt, da die Komponenten z.B. unterschiedliche Dampfdruckkurven haben (s. Abb. 12, S. 27a). Dies konnte tatsächlich am Beispiel des Xe:Kr = 40:60 Gemisches gefunden werden. Sowohl für Xe wie auch für Kr ist die Sublimationstemperatur größer als  $30^{\circ}$  K. Es wurden daher Proben ungefähr gleicher, aber unbekannter Dicke (s.o.) bei Temperaturen von  $9^{\circ}$ ,  $16^{\circ}$ ,  $23^{\circ}$  und  $30^{\circ}$  K aufgefroren und die Absorptionsspektren im Bereich 65 - 80 eV bei den gleichen Temperaturen gemessen. Während der Messung änderte sich das Spektrum nicht.

Abb. 17 zeigt die erhaltenen Absorptionskurven. Sie wurden aus den gleichen Gründen wie die Absorptionskurven des reinen Xe an einer Stelle im Kontinuum normiert. Da vor dem Einsatz der Xe-4d Übergänge nicht gemessen worden ist, wurde diesmal eine möglichst strukturarme Stelle im Kontinuum weit oberhalb des Einsatzes gewählt. Wie im reinen Xe haben auch diese Kurven mit höherer Temperatur einen steileren Verlauf und sind ausgeprägter strukturiert. Im Gegensatz zum reinen Xe erkennt man in diesen Spektren Veränderungen in der energetischen Lage der Absorptionsmaxima (besonders bei H), und zwar verschieben sich die Strukturen mit steigender Temperatur zu niedriger Energie.

Wie in Kap. 4.1 ergibt sich auch hier, daß die experimentellen Kurven flacher verlaufen als die unter der Annahme der prozentualen Additivität der Absorptionsquerschnitte berechnete Kurve (s. Abb. 17).

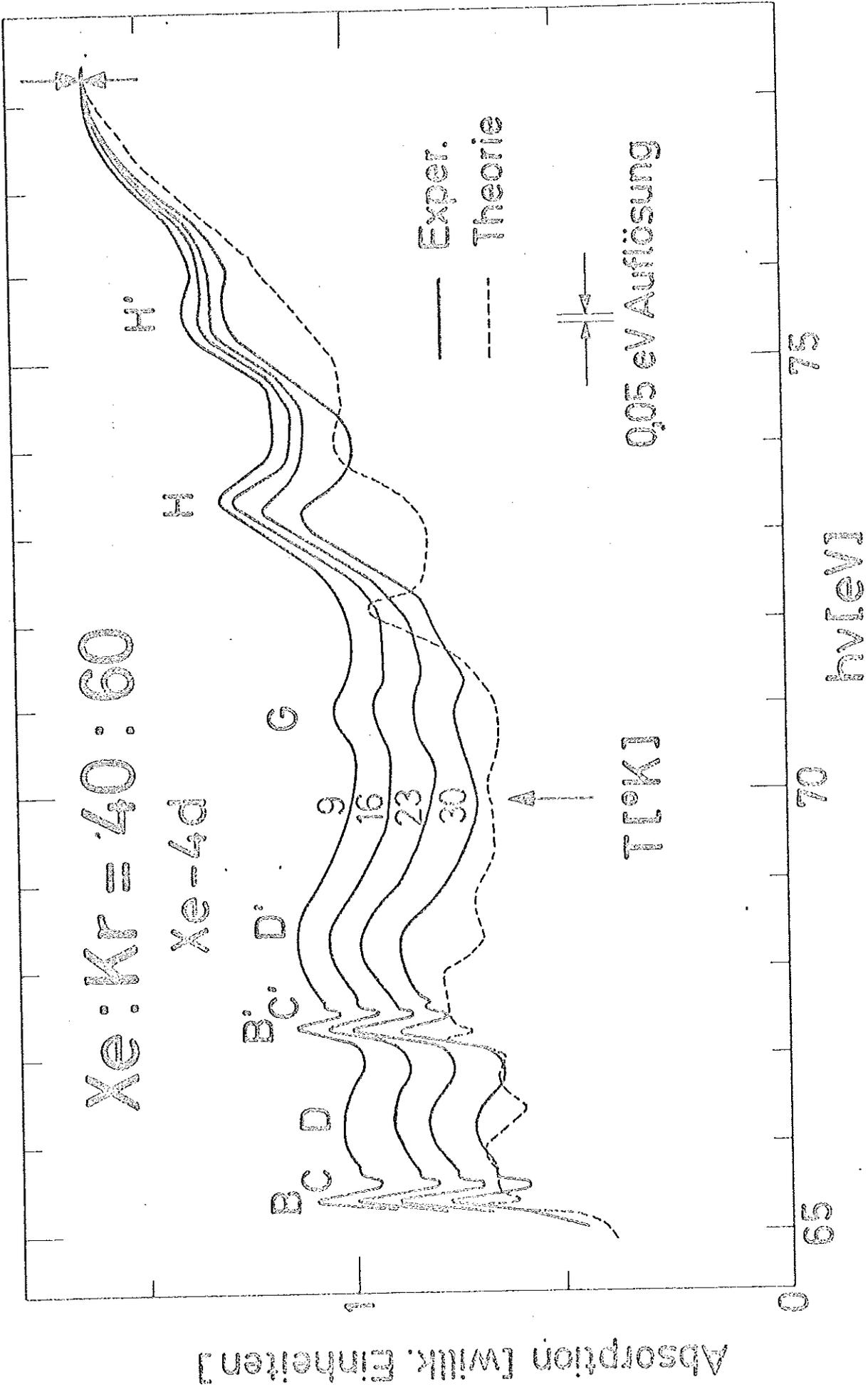


Abb. 17 Absorptionsspektren am Einsatz der Xe-4d Übergänge von Proben, die bei verschiedenen Temperaturen aus einem Xe:Kr=40:60 Gasgemisch aufgedampft wurden. Die gestrichelte Kurve zeigt den aus der Absorption der reinen festen Edelgase berechneten Absorptionsverlauf. (Doppelpfeile - s. Text Abb. 15, S. 31a)

Die Temperaturabhängigkeit von Mischungen mit Ar oder Ne wurde nicht untersucht, da die zur Verfügung stehende Temperaturspanne hierfür zu gering ist.

#### 4.3 Untersuchungen mit der Elektroneninterferenzanlage

Da man aus Elektronenbeugungs-Aufnahmen nicht nur sofort auf die Kristallgitterstruktur, sondern auch auf die Mischbarkeit der Atome und die Gitterkonstante schließen kann, wurden Untersuchungen mit einer Elektroneninterferenzanlage gemacht. Bevor auf das Experiment und die Ergebnisse eingegangen wird, soll noch einiges über die bisherigen theoretischen und experimentellen Untersuchungen der Kristallgitterstruktur gesagt werden.

Im Gegensatz zu früheren theoretischen Berechnungen, nach denen alle Edelgase im hexagonalen (hcp)-Gitter kristallisieren sollten, ergeben neuere Untersuchungen von Jansen und Lombardi<sup>64</sup> in Übereinstimmung mit dem Experiment die kubisch-flächenzentrierte (fcc)-Gitterstruktur. Sie überwiegt jedoch nach der Theorie so knapp gegenüber der hcp-Struktur, daß Gitterstörungen auch die hcp-Struktur hervorrufen könnten. Im Experiment ist dies bei reinem Ar sowie bei Ar:O<sub>2</sub> und Ar:N<sub>2</sub>-Mischungen beobachtet worden: Unter bestimmten Bedingungen, z.B. (frische Schicht, schnelles Kristallwachstum, Temperung) entsteht neben der fcc-Phase eine metastabile hcp-Phase<sup>65-68</sup>. C.S. Barrett et al.<sup>69</sup> haben Mischungen von Ar mit O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO oder F<sub>2</sub> untersucht und es hat sich gezeigt, daß bestimmte, temperaturabhängige Mengen von O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder CO die hcp-Phase stabilisieren können: Z.B. reichen je nach Temperatur 10 - 20 % O<sub>2</sub> aus, um im Ar:O<sub>2</sub>-Gemisch die hcp-Gitterstruktur zu erzeugen. Steigt der O<sub>2</sub>-Anteil auf über 60 %, so wird die Gitterstruktur überwiegend von der des Sauerstoffs geprägt.

Insgesamt ergibt sich also, daß eventuell auch bei Mischungen der Edelgase untereinander mit dem Auftreten einer hcp-Phase gerechnet werden muß.

Zur Strukturanalyse der Proben wurde der Kryostat mit dem Mischsystem in eine dafür konstruierte Elektroneninterferenzanlage<sup>70</sup> eingebaut. Seine Beschleunigungsspannung beträgt 20 - 62 kV. Der mit einer Diffusionspumpe im Objektraum bei warmen Kryostaten erreichbare Druck war  $< 10^{-5}$  Torr. Die Beugungsbilder werden durch eine nachleuchtende Substanz auf einer Bleiglasscheibe sichtbar gemacht, welche vom Objekt einen Abstand von 60 cm hat. Mit einer Steinheil Oszillographen-Kamera (Typ "Oszillophot M1") wurden die Beugungsringe auf panchromatischen 36 Din Polaroid-Rollfilm aufgenommen und mit einem Doppelstrahl-Mikrodensiometer (Typ MK III C) der Firma Joyce, Loebble & Co. (s. Abb. 18, 19) vermessen. Auf einer amorphen C-Folie (ca. 240 Å dick) wurden 12 verschiedene Mischungen von Xe:Kr und Kr:Ar bei ca. 10° K sowie deren einzelne Komponenten (Xe, Kr, Ar) bei verschiedenen Temperaturen aufgefroren und untersucht.

Bei allen Proben waren nur die charakteristischen Ringsysteme des fcc-Kristallgitters zu beobachten, d.h. die Art der Gitterstruktur der reinen festen Edelgase ändert sich durch Zumischung anderer Edelgase nicht. Es ändern sich jedoch die Durchmesser der Beugungsringe, und zwar abhängig von der Art und der Menge der zugemischten Edelgasatome (s. Abb. 20). Obwohl die relative Genauigkeit in der Bestimmung dieser Veränderung nur gering ist, da die Breite der Beugungsringe im Verhältnis zur Differenz der Radien in beiden reinen Substanzen groß ist (ca. 1:2), erkennt man eine Proportionalität der Veränderung zum Mischungsverhältnis. Hieraus kann man auf einen stetigen Übergang von der Gitterkonstanten des einen Edelgases zu der des anderen schließen, da der Radius der Beugungsringe ein Maß für die Größe der Gitterkonstante ist.

Entmischungen in der Probe konnten nicht festgestellt werden, wenn die Aufdampf- und Meß-Temperatur wenigstens einige Grad (K) unter der tieferen Sublimationstemperatur der beiden Mischungspartner lag. Sie ließen sich jedoch durch kurzzeitige

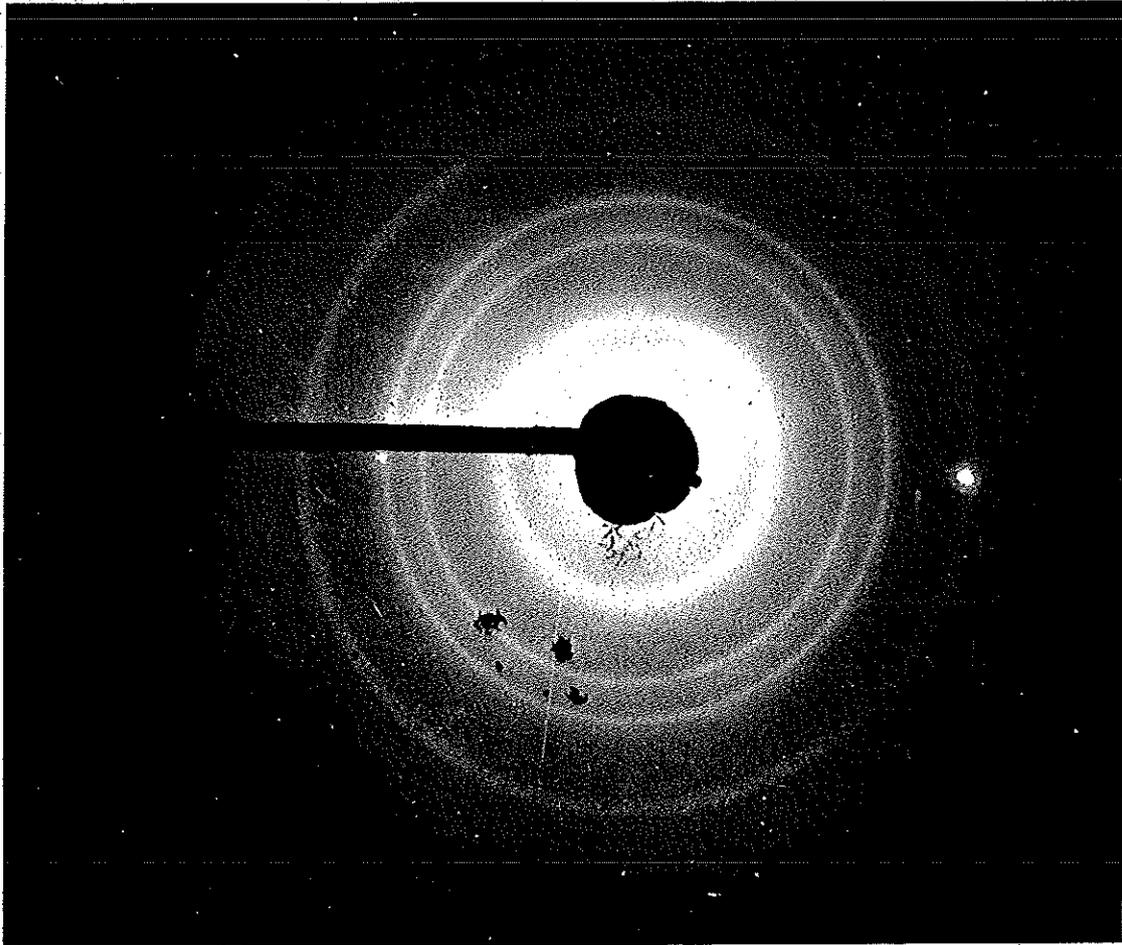


Abb. 18 Elektronenbeugungs-Aufnahme eines festen Xe:Kr=40:60 Gemisches (Elektronen-Energie ca. 60 keV)

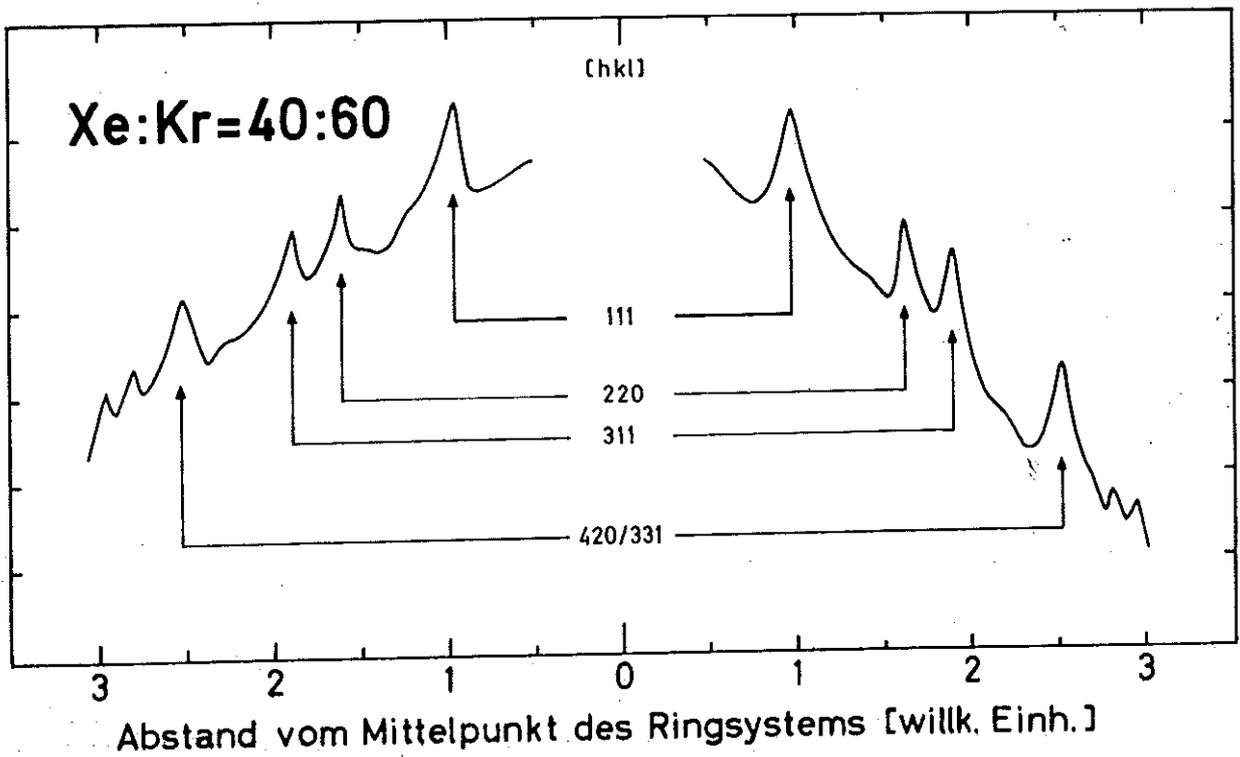


Abb. 19 Intensitätsverteilung im Ringsystem der Abb. 18, gemessen mit einem Doppelstrahl-Mikrodensitometer.

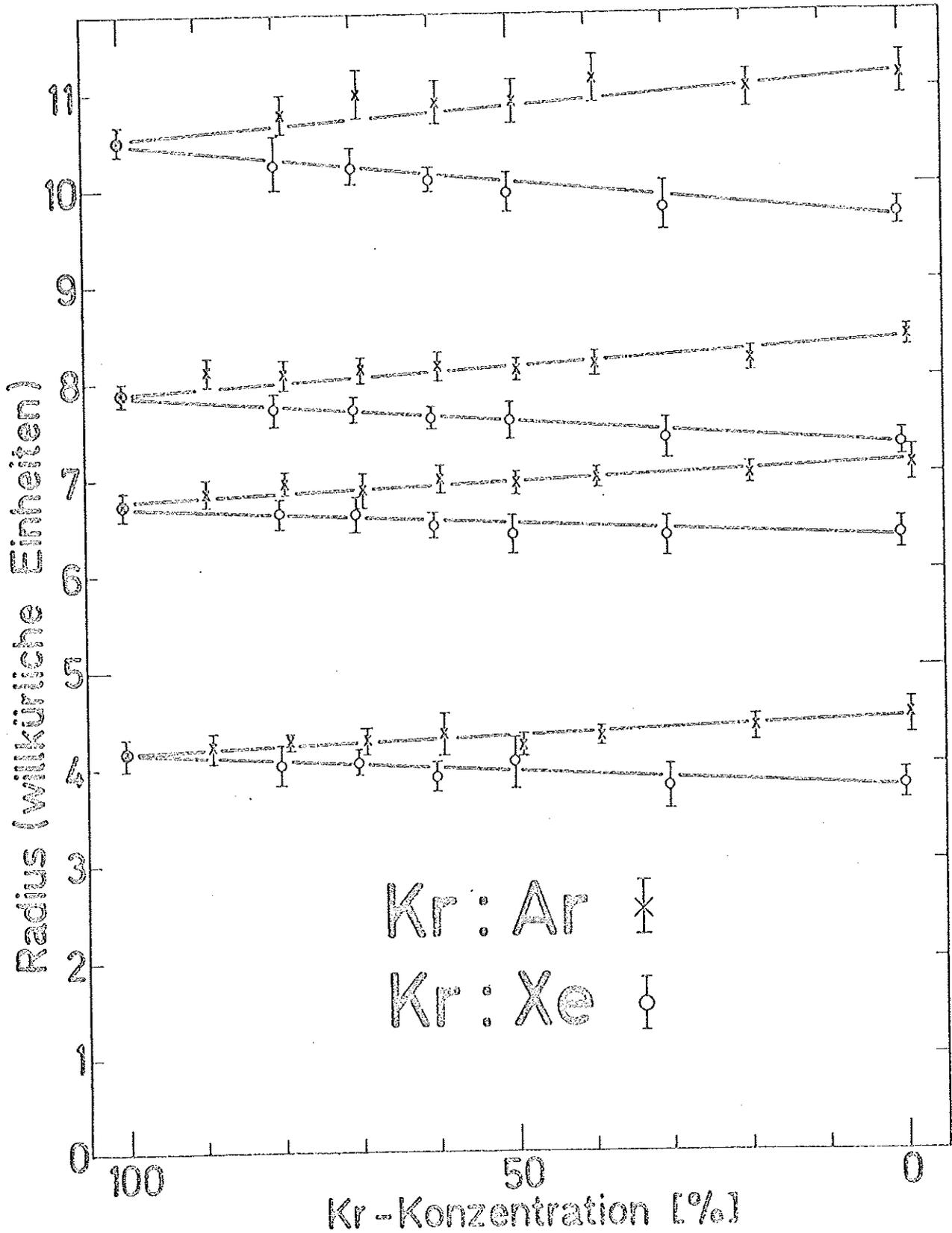


Abb. 20 Radien der Elektronenbeugungs-Ringe fester Kr:Ar- und Kr:Xe-Gemische in Abhängigkeit von der Konzentration der Mischungspartner

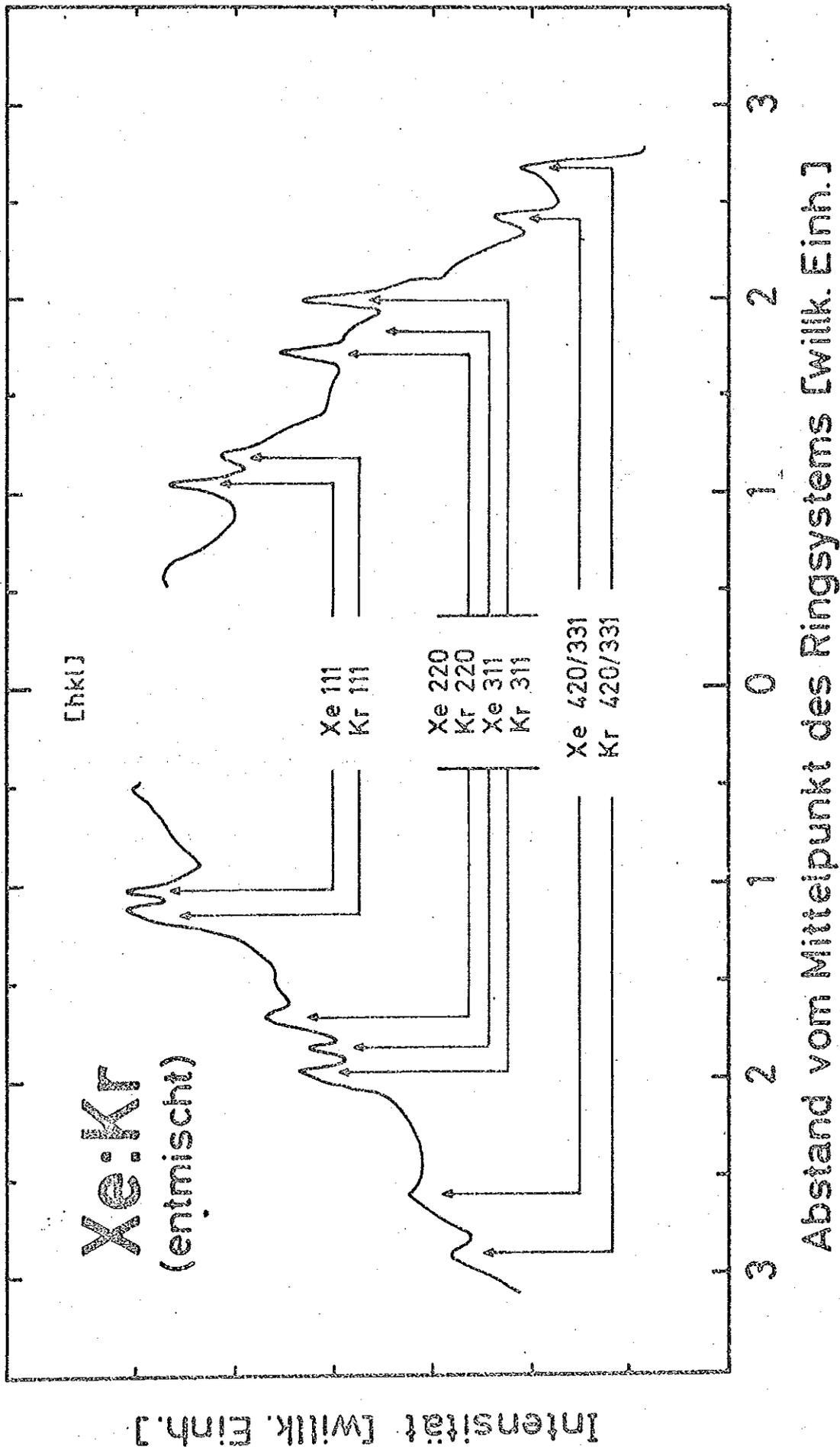


Abb. 21 Intensitätsverteilung im Ringsystem der Elektronenbeugungs-Aufnahme einer Probe, in der Xe und Kr entmisch worden sind.

Erhöhung des Strahlstromes erzeugen, d.h. anstelle des einen Ringsystems des Gemisches traten zwei leicht unterschiedliche fcc-Ringsysteme auf, die denen der beiden reinen Substanzen entsprachen (s. Abb. 21).

Zwei weitere Untersuchungen ergaben, daß erstens die Mischungen von Ar: O<sub>2</sub> = 8,5:1 und Ar:N<sub>2</sub> = 5:1 bei ca. 10° K in Übereinstimmung mit den oben zitierten Ergebnissen anderer Experimentatoren als fcc-Gitter aufwachsen. Zweitens ergab sich bei einer Temperung von reinem Xe eine Verschärfung der Beugungsringe, die grundsätzlich gegenüber denen der gleichzeitig untersuchten Metalle Ag, Au, Mg und auch gegenüber denen des N<sub>2</sub> breiter erscheinen. Dies deutet darauf hin, daß die Edelgase eine sehr feinkristalline Struktur besitzen. Temperung bzw. höhere Aufdampftemperaturen scheinen größere Kristallite entstehen zu lassen, was durch jene Verschärfung der Beugungsringe erkennbar wird.

#### 4.4 Zusammenfassung und Deutung

Aus den beschriebenen Untersuchungen ergeben sich zusammengefaßt folgende Eigenschaften der Proben:

##### 1). Makroskopische Strukturierung der Edelgasschichten

Die Absorptionskurven mittlerer Mischungsverhältnisse zeigen einen flacheren Verlauf als theoretisch erwartet und die Absorptionskurven der reinen Edelgase und der Edelgasgemische werden flacher, je mehr man die Aufdampf-Temperatur erniedrigt. Dies kann am einfachsten dadurch erklärt werden, daß die makroskopische Strukturierung der Schicht (z.B. Nadelbildung, Oberflächenrauigkeit, Schichtdickenvariation usw.) mit tieferer Aufdampf-Temperatur zunimmt und sich dies bei mittleren Mischungsverhältnissen noch verstärkt. Ergibt sich nämlich infolge der Strukturierung eine Variation der Anzahl der Atome pro Flächeneinheit der Schicht, d.h. auch der Absorption, so wirkt sie ähnlich wie ein Loch: Der gesamte Absorptionsverlauf wird erniedrigt, jedoch die Bereiche hoher Absorption prozentual stärker als die geringerer

Absorption, da der Absorptionsverlauf logarithmisch mit der transmittierten Intensität zusammenhängt (s. Kap. 2.1, Gl. 8).

Die Deutung, daß der flachere Verlauf der Edelgasgemisch-Absorptionsspektren auf eine Konzentrationsänderung beim Abdampfen oder auf eine geringere Absorption im festen gegenüber dem gasförmigen Zustand zurückzuführen ist, erscheint wenig wahrscheinlich. Denn daraus müßte auf eine Anreicherung des Mischungspartners mit der tieferen (!) Sublimationstemperatur bzw. auf ein gegenüber den reinen Edelgasen anderes Absorptionsverhalten der Gemische beim Übergang vom gasförmigen in den festen Zustand geschlossen werden.

Eine geringere Anreicherung des Mischungspartners mit der höheren Sublimationstemperatur, wie sie zu erwarten ist, kann auf Grund dieser Messungen nicht ausgeschlossen werden, denn eine entsprechende Veränderung im Absorptionsverlauf kann durch die oben beschriebene Verflachung der Spektren infolge der makroskopischen Strukturierung der Proben verdeckt worden sein.

## 2) Gitterfehler und Größe der Kristallite

Die Strukturierung der Absorptionsverläufe wird mit höherer Aufdampf-Temperatur ausgeprägter. - Dies könnte daran liegen, daß die Gitterstruktur der Kristalle bei höherer Aufdampf-Temperatur vollkommener wird, d.h. daß weniger Gitterfehler und größere Kristallite entstehen, so daß die Periodizität des Gitterpotentialverlaufs verbessert wird. Das gleiche wurde ja auch aus den Elektronenbeugungs-Aufnahmen geschlossen.

## 3) Art der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur ist in den aufgedampften Schichten der reinen Edelgase wie auch in denen der Edelgasgemische kubisch-flächenzentriert.

#### 4) Mischungsverhältnis in den Edelgasschichten

An dieser Stelle der Arbeit sollen einige Ergebnisse der Untersuchungen, die erst im folgenden Kapitel beschrieben werden, genannt und zur Interpretation der übrigen Ergebnisse der Experimente, die in diesem Kapitel beschrieben wurden, herangezogen werden. Außerdem kann aus ihnen direkt auf die Mischungsverhältnisse in der Probe geschlossen werden.

Bei Zumischung der Fremdsubstanz tritt eine Verschiebung der meisten Absorptionsstrukturen auf, die angenähert direkt proportional zur Konzentration der Fremdsubstanz im Gasgemisch ist (ausreichend tiefe Aufdampf- und Meßtemperaturen vorausgesetzt). Kräftige Strukturen können in allen Spektren bis zu hohen Fremdsubstanzkonzentrationen (> 60 %) identifiziert werden.

Man kann nun für jede Schicht sowohl die Verschiebung der Absorptionsstrukturen der Wirtssubstanz wie auch die der Fremdsubstanz betrachten. Die Fremdsubstanz ist ja auch ein Edelgas und die Bezeichnung Wirtssubstanz und Fremdsubstanz ist daher nur davon abhängig, welche Anregungsstruktur gerade betrachtet wird. Da sich die Beobachtungsbereiche in beiden Spektren in bezug auf die Konzentration überlappen, kann aus der angenäherten direkten Proportionalität auf eine weitgehend homogene und dem Mischungsverhältnis der Gase entsprechende Mischung in den Proben geschlossen werden.

Da die Position der meisten Strukturen von der Konzentration abhängt, sollten sich bei Inhomogenitäten in der Mischung, d.h. ortsabhängigen Konzentrationschwankungen, die Strukturen verbreitern oder aufspalten. Solche Effekte sind im Rahmen dieser Arbeit beobachtet worden. Sie werden im nächsten Kapitel genauer beschrieben, sollen aber hier schon kurz erwähnt werden:

In einigen Absorptionsspektren der Kr:N<sub>2</sub>-Gemische und im Absorptionsspektrum des Xe:Ar=40:60 Gemisches, die in Abb. 36, S.54a bzw. Abb. 26, S. 47a dargestellt werden, kann man aufgespaltene und verbreiterte Strukturen erkennen. Außer bei den Kr:N<sub>2</sub>-Gemischen konnten für alle Edelgasgemische - eventuell durch geringe Veränderung der Aufdampfbedingungen - Schichten hergestellt werden, in deren Absorptionsspektren solche Effekte nicht oder nur sehr schwach auftraten. Bei Xe:Ar-Gemischen war dies am schwierigsten.

Einige der in diesem Kapitel beschriebenen Experimente bestätigen die Ergebnisse jener später noch ausführlicher dargestellten Beobachtungen bzw. können durch sie leichter gedeutet werden:

So konnte auch bei den Elektronenbeugungs-Experimenten festgestellt werden, daß keine starken Entmischungen beim Aufdampfen aus der Gasphase und während der Messung auftraten, wenn die Aufdampf- und Meßtemperatur mehrere Grad (K) unter der niedrigsten Sublimationstemperatur der beiden Mischungspartner lag. Außerdem ergab sich, daß die Gitterkonstante stetig zwischen denen der reinen Substanzen mit dem Mischungsverhältnis variiert, woraus ebenfalls auf stetige Änderungen im Mischungsverhältnis geschlossen werden kann.

##### 5) Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses von der Aufdampftemperatur

Verschiedene Aufdampftemperaturen ergeben bei Edelgasgemischen unterschiedliche energetische Strukturlagen, was bei reinen Edelgasen nicht der Fall ist. - Dies wird darauf zurückgeführt, daß sich je nach Aufdampftemperatur unterschiedliche Mischungsverhältnisse in den Proben ergeben, was, wie oben beschrieben wurde, zu unterschiedlichen energetischen Positionen der Absorptionsmaxima führt. Der Unterschied in den Mischungen dieser Proben läßt sich aus den Unterschieden in den Lagen der Absorptionsmaxima abschätzen. Für das beschriebene Experiment mit dem Xe:Kr=

=40:60 Gemisch (s. Kap. 4.2) ergibt sich folgendes: Das Absorptionsmaximum H im Xe-4d Festkörperspektrum verschiebt sich in Xe:Kr-Gemischen, wie später noch gezeigt wird, angenähert direkt proportional mit der Zunahme der Konzentration der Fremdstanz Kr bis zu einer maximal ca. 2 eV höheren energetischen Lage. Wird ein Xe:Kr=40:60 Gasgemisch bei 30° K aufgefroren, so ist die Lage von H ca. 0,2 eV kleiner als bei einer Probe, die aus dem gleichen Gasgemisch bei 9° K aufgefroren wird. Daraus ergibt sich, daß die Kr-Konzentration bei der hohen Aufdampftemperatur ca. 10 % niedriger ist als bei der tiefen. Diese Veränderung in der Konzentration mit der Aufdampftemperatur wird verständlich, wenn man bedenkt, daß 30° K nicht viel tiefer als die Sublimationstemperatur des Kr (ca. 35° - 45° K, s. Abb. 12) ist.

Nahegelegen hätte bei diesem Beobachtungsergebnis, die Veränderungen auf die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten (s. Abb. 13, S. 27a) zurückzuführen. Warum jedoch die Verschiebungen nicht so interpretiert werden können, soll im folgenden näher erläutert werden: Erstens müßte dann eine solche Verschiebung der Absorptionsstrukturen auch bei den reinen Edelgasen zu beobachten sein, denn man kann z.B. auf Grund der beschriebenen Elektronenbeugungs-Experimente annehmen, daß die Gitterkonstanten der reinen Edelgase und der Edelgasgemische ähnliche Temperaturabhängigkeiten zeigen. Zweitens müßte die energetische Lage der Absorptionsmaxima von der Temperatur während der Messung abhängen. Dies wurde jedoch ebenfalls nie beobachtet. Drittens ist der Unterschied in den Strukturlagen um einen Faktor ca. 10 größer als auf Grund dieser Interpretation erwartet werden kann: Die Änderung der Gitterkonstanten sollte im Xe:Kr = 40:60 Aufdampfexperiment (Kap. 4.2) bei der größten Temperaturspanne nur ca. 1 % des Unterschiedes der Gitterkonstanten der reinen Edelgase (Xe, Kr) betragen. Die Änderung der Strukturlagen (z.B. von H im Xe-4d Spektrum) beträgt aber ca. 10 % der maximal beobachteten Verschiebung, die sich aus der Lage im reinen Xe und im fast reinen Kr (d.h. mit sehr geringem, ca. 1 %, Xe-Anteil) ergibt.

6) Aufdampftemperaturen für Absorptionsmessungen an festen Edelgasgemischen

Es ist also notwendig, möglichst tiefe Aufdampftemperaturen zu benutzen, damit der Unterschied im Mischungsverhältnis von Gasgemisch und Probe nicht zu groß wird. Da jedoch die Strukturierung der Absorptionsspektren dann weniger ausgeprägt ist und die störende makroskopische Strukturierung zunimmt, muß ein Kompromiß geschlossen werden. Es wurden daher für die Absorptionsmessungen der Gemische die in Tabelle 3 aufgeführten Aufdampf- und Meßtemperaturen benutzt. Zum Vergleich werden die Temperaturen angegeben, bei denen die Schichten der reinen Gase merklich abzukondensieren beginnen.

Tabelle 3

Mischungspartner	Aufdampf- und Meßtemperatur (K)	Reine Gase	Merkliche Abdampfung von der Probe bei (K)
Xe, Kr	ca. 20°	Xe	45° ± 5°
Xe, Ar	ca. 15°	Kr	40° ± 5°
Kr, Ar	ca. 15°	Ar	27° ± 3°
Kr, N <sub>2</sub>	ca. 15°	N <sub>2</sub>	27° ± 3°
Ar, N <sub>2</sub>	ca. 15°	Ne	7° ± 1°
Ar, Ne	ca. 6° - 7°		

Für diese Temperaturen ist also beim Aufdampfen eine geringe Anreicherung (< 10 %) des Mischungspartners mit der höheren Sublimationstemperatur zu erwarten. Die beobachtete geringe Abweichung von der direkten Proportionalität der Strukturverschiebung zum Gas-Mischungsverhältnis wird daher auf diese Anreicherung zurückgeführt, d.h. die Verschiebung scheint streng direkt proportional zum Mischungsverhältnis in der Probe zu sein.

## 5. Die Absorptionsstrukturen in Gemischen

Die Absorptionsspektren der festen Edelgasgemische unterscheiden sich je nach Art der zugemischten Fremdsubstanzen und je nach der Fremdsubstanz-Konzentration in der Probe verschieden stark von den in Kapitel 2.4 beschriebenen Absorptionsspektren der reinen festen Edelgase. Im folgenden sollen die konzentrationsabhängigen Veränderungen an den Maxima dieser Spektren dargestellt werden. Welche Spektralbereiche bei welchen Gemischen untersucht wurden, ergibt sich aus dieser Zusammenstellung:

Spektralbereich (eV)			Gemische
45,5 - 48	(Ne-2s)	-	Ne:Ar
63 - 80	(Xe-4d)	-	Xe:Kr; Xe:Ar
90 - 111	(Kr-3d)	-	Kr:Xe; Kr:Ar; Kr:N <sub>2</sub>
245 - 255	(Ar-2p)	-	Ar:Xe; Ar:Kr; Ar:N <sub>2</sub>

Die aufgeführten Spektralbereiche wurden also für fast alle Kombinationen von Edelgas-Mischungspartnern untersucht. Nur Ne wurde nicht als Fremdsubstanz und als Wirtssubstanz nur in Ne:Ar-Gemischen eingesetzt, da seine tiefe Sublimationstemperatur zu erheblichen experimentellen Schwierigkeiten führt. Als einziges Nicht-Edelgas wurde N<sub>2</sub> zur Untersuchung spezieller Probleme in den Edelgasspektren verwendet.

Bei jeder dieser Mischungen ist zuerst der Spektralbereich der reinen Wirtssubstanz bei der in Tabelle 3 aufgeführten Temperatur vermessen worden. Darauf folgte die Untersuchung der Mischungsproben bei der gleichen Temperatur, und zwar in der Reihenfolge steigenden Fremdsubstanz-Gehaltes. Die Konzentrationen wurden meist um 10 % geändert (Ausnahmen bilden die Untersuchungen des Ar-2p Bereichs (s.o.) mit 20 bis 25 %). Bei einigen interessanten spektralen Veränderungen sind auch kleinere Konzentrationsintervalle benutzt worden. - Zum Abschluß einer solchen Meßreihe ist in jenem Spektralbereich das Transmissionsspektrum der reinen Fremdsubstanz sowie zur Kontrolle der Energieeichung des Spektrographen nochmals das der reinen Wirtssubstanz registriert

worden. Zusätzlich mußte vor, während und nach dieser Meßreihe das Spektrum der von der Trägerfolie durchgelassenen Synchrotronstrahlung ermittelt werden, weil diese Information nach Kap. 2.1 zur Berechnung der Absorptionskoeffizienten benötigt wird. Auf die Bestimmung der Veränderungen der mittleren Absorptionsverläufe aller Gemische ist jedoch verzichtet worden, denn dies hätte weitere umfangreiche Messungen an vielen Proben unterschiedlicher Schichtdicke mit verschiedenen Filtern erforderlich gemacht. Außerdem ergeben sich infolge der konzentrationsabhängigen makroskopischen Struktur und infolge der Mischungsänderung beim Aufdampfen (s. Kap. 4) bei der Bestimmung der unverfälschten Absorptionsverläufe erhebliche Schwierigkeiten.

Die fremdsubstanz- und konzentrationsabhängigen Veränderungen der Profile und der energetischen Lage der Absorptionsmaxima ließen sich aus den Spektren einer Meßreihe, wie sie oben beschrieben wurde, ermitteln. Dies gelang allerdings nur, wenn der mittlere Absorptionsverlauf im Spektrum nicht zu stark ( $> \text{Faktor } 2$ ) variiert, andernfalls mußten aus dem Gasgemisch Proben verschiedener Dicke hergestellt und untersucht werden. Die Absorptionsmaxima sind nämlich, wie schon in Kap. 3.3 erwähnt wurde, am besten zu bestimmen, wenn die Probe so dick ist, daß das Verhältnis der absorbierten zur eingestrahlteten Intensität im Spektralbereich der interessierenden Absorptionsstruktur zwischen 0,1 und 0,5 liegt.

In diesem Zusammenhang soll darauf hingewiesen werden, daß die Ermittlung eines bestimmten Maximums im Spektrum von Mischungsproben mit unterschiedlicher Fremdsubstanz - aber gleicher Wirtssubstanz und gleichem Konzentrationsverhältnis - umso einfacher ist, je kleiner in diesem Spektralbereich der Absorptionskoeffizient der Fremdsubstanz im Verhältnis zu dem der Wirtssubstanz ist. Dies ist folgendermaßen zu erklären: Ein Absorptionsmaximum kann umso leichter experimentell bestimmt

werden, je kleiner seine Halbwertsbreite und je größer das Verhältnis aus der Größe der Struktur und dem Absorptionsuntergrund ist. Nimmt die Konzentration der Fremdschubstanz zu, so nimmt in Edelgasgemischen die Größe der Absorptionsmaxima entsprechend ab, während die Halbwertsbreiten - homogene Mischungen vorausgesetzt - ungefähr konstant bleiben. Die Änderung der Höhe des Absorptionsuntergrundes hängt jedoch stark von der Höhe des Absorptionsverlaufes der Fremdschubstanz ab (s. Kap. 4.1): Ist sie größer als die der Wirtsschubstanz, wird der Untergrund und damit das Verhältnis von Strukturgröße und Untergrund sehr viel schneller meßtechnisch ungünstig als im umgekehrten Fall, bei dem der Untergrund kleiner wird. Inwieweit sich die bei den Messungen benutzten Fremdschubstanzen für die oben aufgeführten Spektralbereiche in dieser Hinsicht eignen, wird in der folgenden Beschreibung der Meßergebnisse im einzelnen untersucht werden.

## 5.1 Bereich der Xe-4d Übergänge

Im Bereich der Xe-4d Übergänge von 63 bis 80 eV lassen sich die Änderungen an den Absorptionsstrukturen in Gemischen bis zu hoher Fremdschubstanz-Konzentration von Kr bzw. Ar verfolgen, denn diese Elemente haben dort gegenüber dem Xe niedrige und strukturlose Absorptionsverläufe. So wurde dieser Bereich zuerst in Xe:Kr-Gemischen untersucht, und zwar gemeinsam mit Herrn P. Schreiber im Rahmen seiner Dissertationsarbeit<sup>12</sup>, in der die damaligen vorläufigen Ergebnisse veröffentlicht wurden. Diese Untersuchungen sind seitdem verfeinert und auf Xe:Ar-Gemische ausgedehnt worden.

### 5.1.1 Xe:Kr-Gemische

Die Absorptionsspektren der Xe:Kr-Gemische werden in Abb. 22 in Abhängigkeit von der Konzentration gezeigt. Dabei wurden die Maßstäbe so gewählt, daß sich eine möglichst anschauliche Darstellung der Strukturen ergibt, ohne daß Wert auf den mittleren Absorptionsverlauf gelegt wurde. (Dies gilt auch für die folgenden Darstellungen ähn-

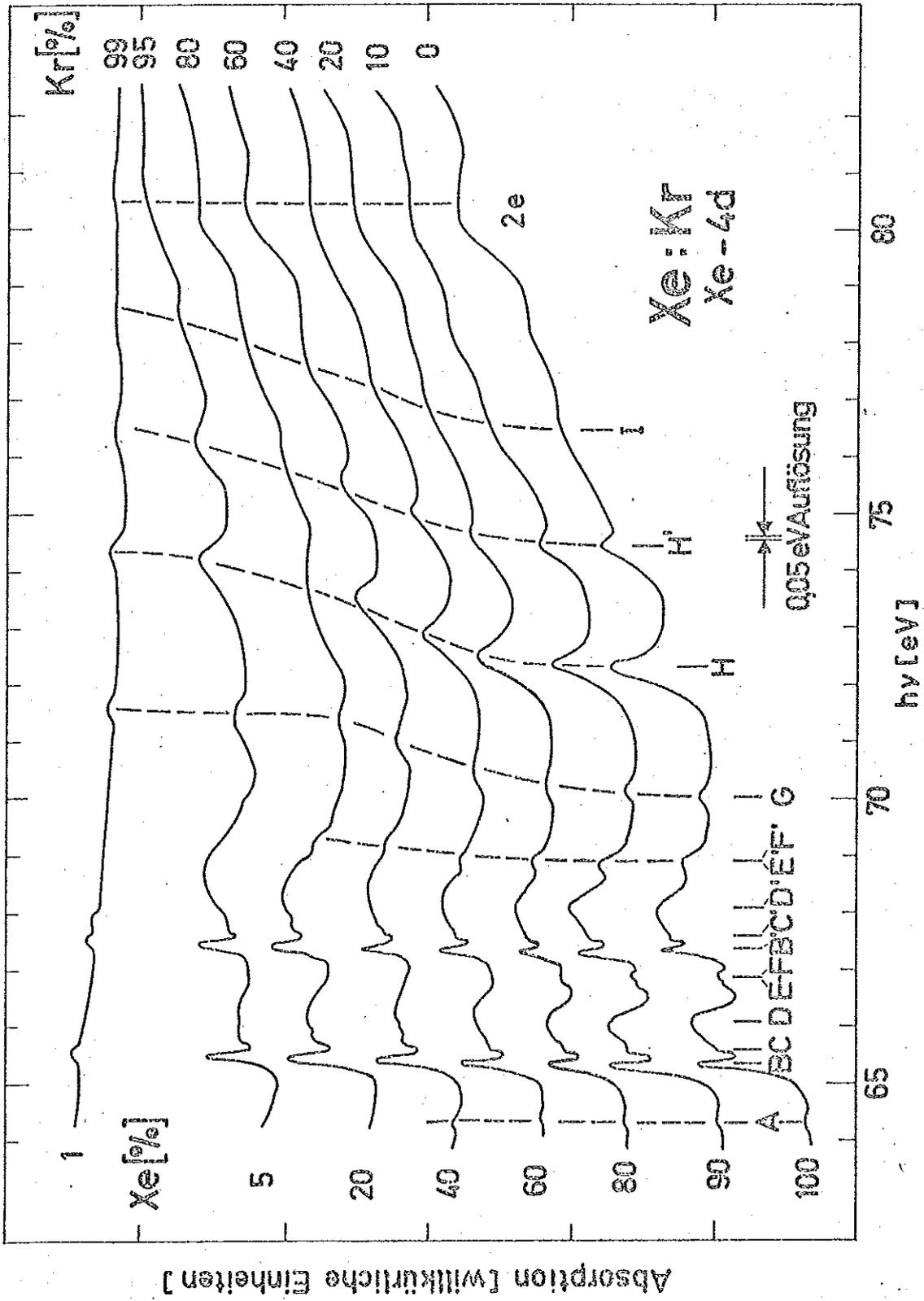


Abb. 22 Absorptionsspektren fester Xe:Kr-Gemische am Einsatz der Xe-4d Übergänge

licher Art.) Deutlich erkennt man in jener Abbildung an den Absorptionsmaxima Verschiebungen und, relativ zueinander, Größenveränderungen.

Betrachtet man ihre energetische Lage in Abhängigkeit von der Konzentration, wie dies in Abb. 23 und 24 besser zu erkennen ist, so fällt auf, daß sich alle Maxima, wenn überhaupt, mit zunehmendem Kr-Gehalt zu höheren Energien verschieben.

Das Absorptionsmaximum A, die erste Struktur am Einsatz dieser Xe-4d Übergänge, konnte bei sehr dichten Schichten ( $> 10.000 \text{ \AA}$ ) bis hinab zu 40 % Xe-Mischungsanteilen nachgewiesen werden. Seine Lage bleibt im Rahmen der Meßgenauigkeit stabil. Das gleiche Verhalten zeigt die Struktur bei ca. 80 eV, die als 2e-Anregung gedeutet wird. Sie war noch bei 90 % Fremdschubstanz zu erkennen.

Alle Strukturverschiebungen erfolgen angenähert direkt proportional zur Konzentration. Abweichungen um ca. 10 % zu niedrigeren Energien gibt es bei geringem Kr-Gehalt ( $< 20 \%$ ) bei allen Absorptionsmaxima, während sie bei großem Kr-Gehalt ( $> 90 \%$ ) nur bei den Maxima B und B' (evtl. auch bei E-F) zu finden sind. Bei allen anderen Strukturen konnten, soweit sie bei ähnlich hohem Fremdschubstanzanteil noch identifizierbar waren, keine Abweichungen von jener direkten Proportionalität (wie hier bei B und B') festgestellt werden. Dies gilt auch für die Absorptionsstrukturen aller anderen Spektren bei allen untersuchten Gemischen, was erst im folgenden Teil dieses Kapitels beschrieben wird. Es wird daher angenommen, daß die Verschiebung der Strukturen, wenn sie bis zu einem genügend großen Fremdschubstanzanteil (ca. 50 %) bestimmt werden kann, linear bis zu 100 % Fremdschubstanzanteil extrapoliert werden darf. Die so errechnete Lage entspricht dann ungefähr der Anregung in der praktisch reinen Fremdschubstanz. Der energetische Unterschied zwischen dieser und der ungestörten Lage in der reinen Wirtsschubstanz kann daher als Maß ("maximale Verschiebung") für die Lageveränderung bzw. für den Einfluß der Fremdschubstanz betrachtet werden.

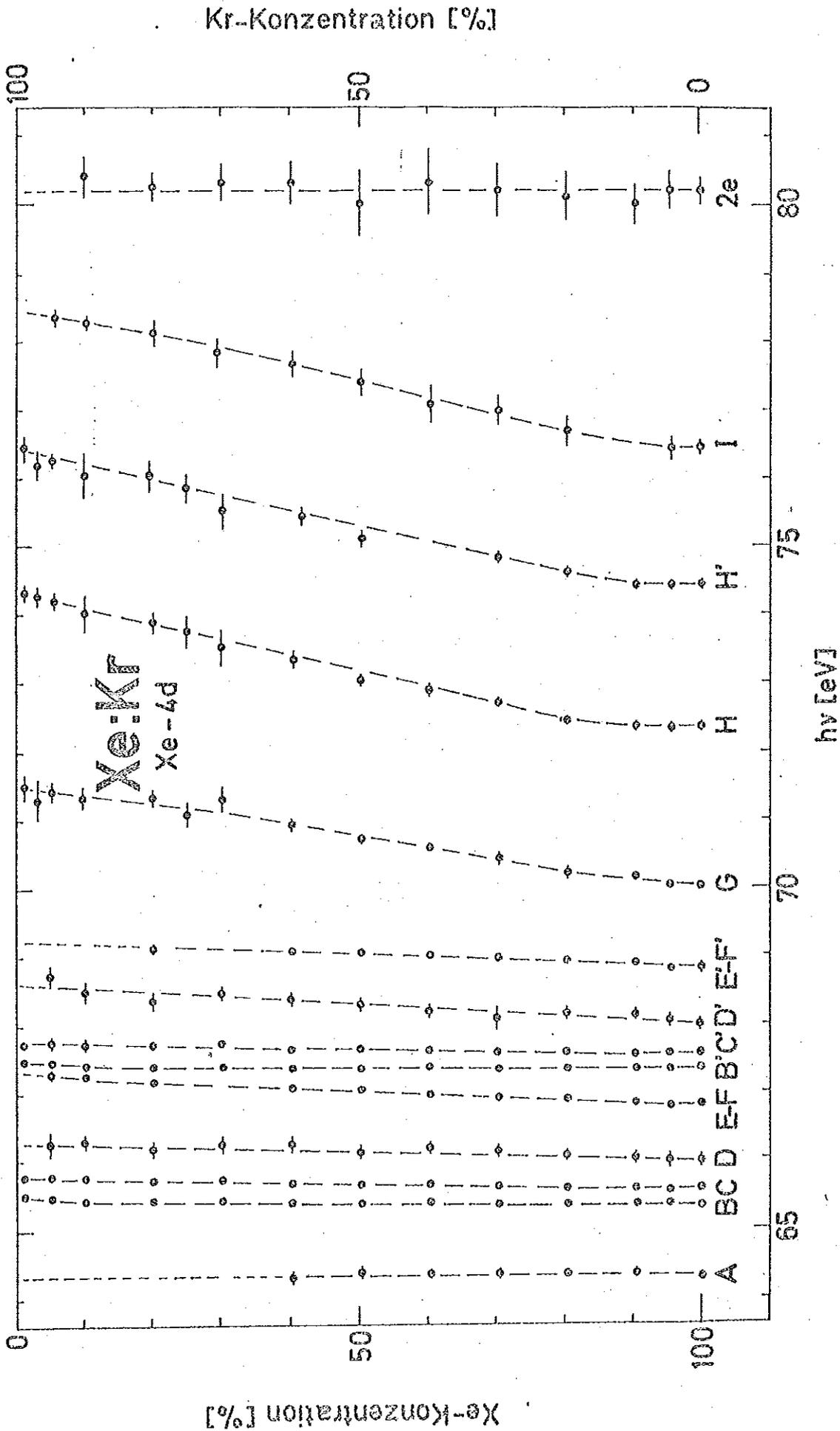


Abb. 23 Energetische Lage der Absorptionsmaxima am Einsatz der Xe-4d Übergänge in festen Xe:Kr-Gemischen in Abhängigkeit von der Konzentration der Mischungspartner

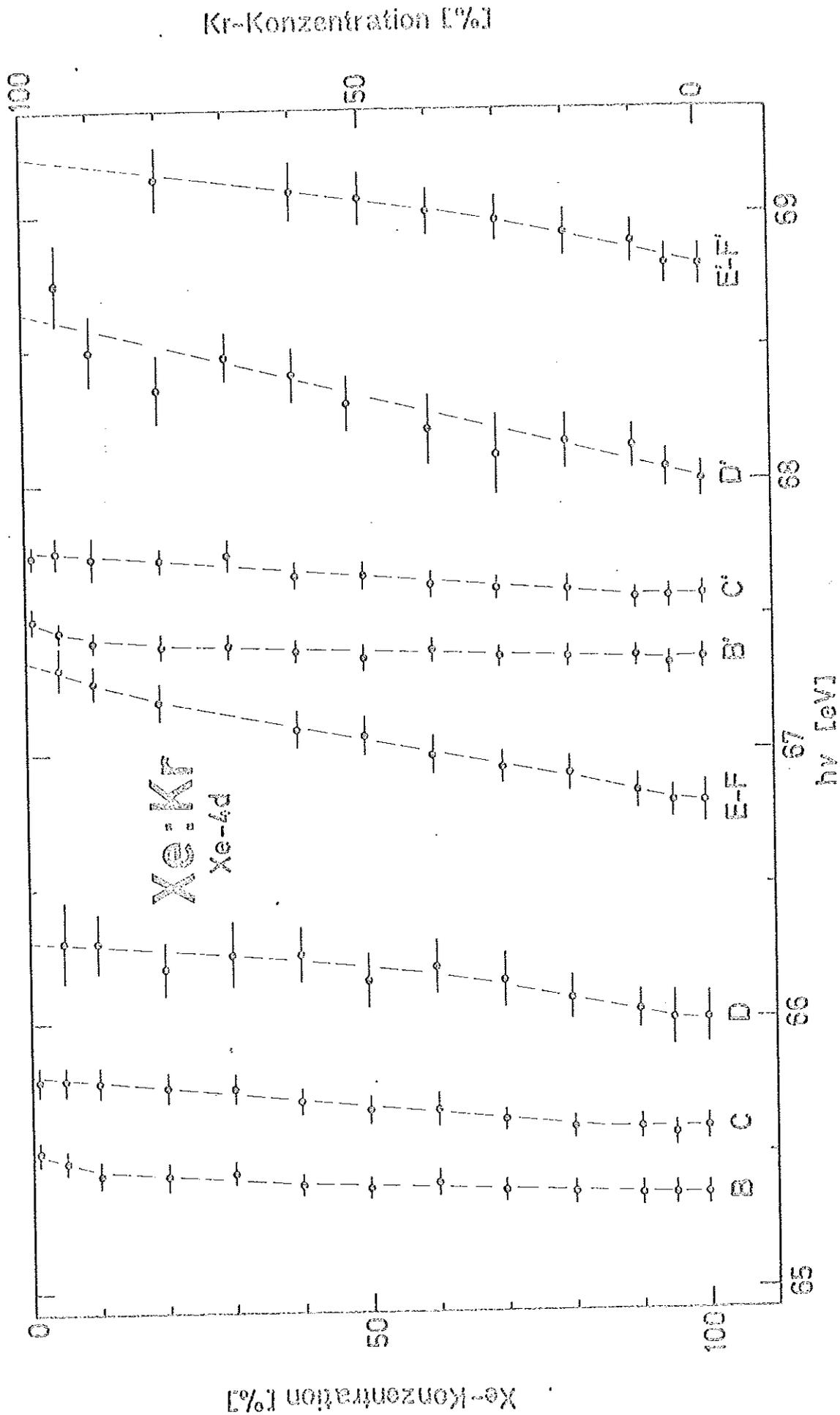


Abb. 24 Energetische Lage der Absorptionsmaxima am Einsatz der Xe-4d Übergänge in festen Xe:Kr-Gemischen in Abhängigkeit von der Konzentration der Mischungspartner (vergrößerter Teilbereich aus Abb. 23)

In Abb. 25 werden diese "maximalen Verschiebungen" (s. Tabelle 4) in Abhängigkeit von ihrer Lage in der reinen Ausgangssubstanz dargestellt. Zwanglos lassen sich in jenem Schema zwei gleiche, um den Spin-Bahn Abstand versetzt verlaufende Kurven durch die Punkte legen: Diese Unterteilung der Absorptionsmaxima in zwei Gruppen entspricht der bisherigen Interpretation, daß zu jeder Struktur ein Spin-Bahn Partner existiert. - Spin-Bahn Partner werden also parallel verschoben. In dieser Darstellung erkennt man außerdem besonders gut, daß die Verschiebung um so stärker wird, je größer der energetische Abstand vom vermuteten Einsatz der Xe-4d Übergänge ist. Dieser Einsatz wird bei ca. 64 eV nahe beim Maximum A bzw. für die zweite Gruppe der Spin-Bahn Partner ca. 2,0 eV (Spin-Bahn Abstand) höher bei ca. 66,0 eV vermutet.

Es ergibt sich also die Möglichkeit, Spin-Bahn Partner zu identifizieren bzw. aufzufinden. Denn überlagern sich zwei Anregungsstrukturen aus Core-Niveaus mit unterschiedlichem Spin, so sollten sie sich in Gemischen unterschiedlich verschieben und sich daher trennen. Natürlich ist auch der entgegengesetzte Fall denkbar, in dem vorher getrennte Strukturen ineinanderlaufen und sich überlagern, wie dies bei E-F und B' geschieht (s. Abb. 23)

Die sehr breiten Strukturen D' und D galten bisher auf Grund ihres energetischen Abstandes und ihrer gleichen Form als Spin-Bahn Partner. Das Maximum von D' wird jedoch in den Mischungen stärker verschoben als das von D (s. Abb. 22). Außerdem erfährt die Form der Struktur D' eine Profiländerung, indem sie zunehmend asymmetrisch wird. Der Schwerpunkt des unsymmetrischen Profils liegt dabei auf der hochenergetischen Seite. Dies kann zwanglos dadurch erklärt werden, daß sich in D' zwei Maxima überlagern, deren energetische Lage sich in Gemischen unterschiedlich ändert. Erstens der Spin-Bahn Partner von D, der parallel zu D verschoben wird, zweitens ein anderes Maximum, dessen Spin-Bahn Partner in C verborgen ist und das

Tabelle 4 Die "maximalen Verschiebungen" der Absorptionsmaxima im Xe-4d und Kr-3d Spektrum von festen Gemischen

Xe-4d Struktur	Lage im reinen Xe (eV)	"Max. Verschieb." durch Kr (eV)	"Max. Verschieb." durch Ar (eV)	Kr-3d Struktur	Lage im reinen Kr (eV)	"Max. Verschieb." durch Xe (eV)	"Max. Verschieb." durch Ar (eV)
A	64,3 ± 0,08	0,0 ± 0,1	0,00 ± 0,06	A	90,4 ± 0,08	---	---
B	65,35 ± 0,05	+0,17 ± 0,05	+0,58 ± 0,08	B	91,73 ± 0,05	-0,14 ± 0,1	+0,38 ± 0,05
B'	67,34 ± 0,05	+0,16 ± 0,05	+0,58 ± 0,08	B'	93,00 ± 0,05	-0,20 ± 0,08	+0,37 ± 0,05
C	65,6 ± 0,05	+0,28 ± 0,05	+0,75 ± 0,1	C	92,08 ± 0,05	-0,18 ± 0,1	+0,48 ± 0,05
C'	67,58 ± 0,05	+0,25 ± 0,05	+0,80 ± 0,1	C'	93,34 ± 0,05	-0,21 ± 0,1	+0,59 ± 0,05
D	66,0 ± 0,1	+0,3 ± 0,1	---	E	94,23 ± 0,05	-0,7 ± 0,1	+0,93 ± 0,2
D'	68,0 ± 0,07	+0,65 ± 0,15	---	E'	95,45 ± 0,08	---	+0,93 ± 0,2
E-F	66,8 ± 0,08	+0,55 ± 0,08	+2,2 ± 0,4	G	95,03 ± 0,06	-0,8 ± 0,25	+1,1 ± 0,2
E'-F'	68,8 ± 0,08	+0,42 ± 0,08	+2,5 ± 0,4	G'	96,4 ± 0,06	-0,75 ± 0,25	+0,9 ± 0,2
G	70,0 ± 0,05	+1,5 ± 0,15	+2,75 ± 0,3	H	95,85 ± 0,07	-1,1 ± 0,2	+1,45 ± 0,2
H	72,33 ± 0,07	+2,02 ± 0,15	+3,2 ± 0,3	H'	97,15 ± 0,09	-1,1 ± 0,2	+1,75 ± 0,2
H'	74,4 ± 0,07	+2,04 ± 0,15	+3,2 ± 0,3	I	98,25 ± 0,1	---	+1,1 ± 0,3
I	76,45 ± 0,08	+2,06 ± 0,1	+3,2 ± 0,3	J	98,8 ± 0,1	---	+1,03 ± 0,2
2e-Anreg.	80,2 ± 0,2	0,0 ± 0,2	---	K	101,05 ± 0,1	---	+2,04 ± 0,3
				K'	102,4 ± 0,15	---	+1,55 ± 0,3
				L	106,05 ± 0,15	---	+1,6 ± 0,4
				M	110,6 ± 0,2	---	+0,4 ± 0,4
							+1,4 ± 0,5
							+0,45 ± 0,4

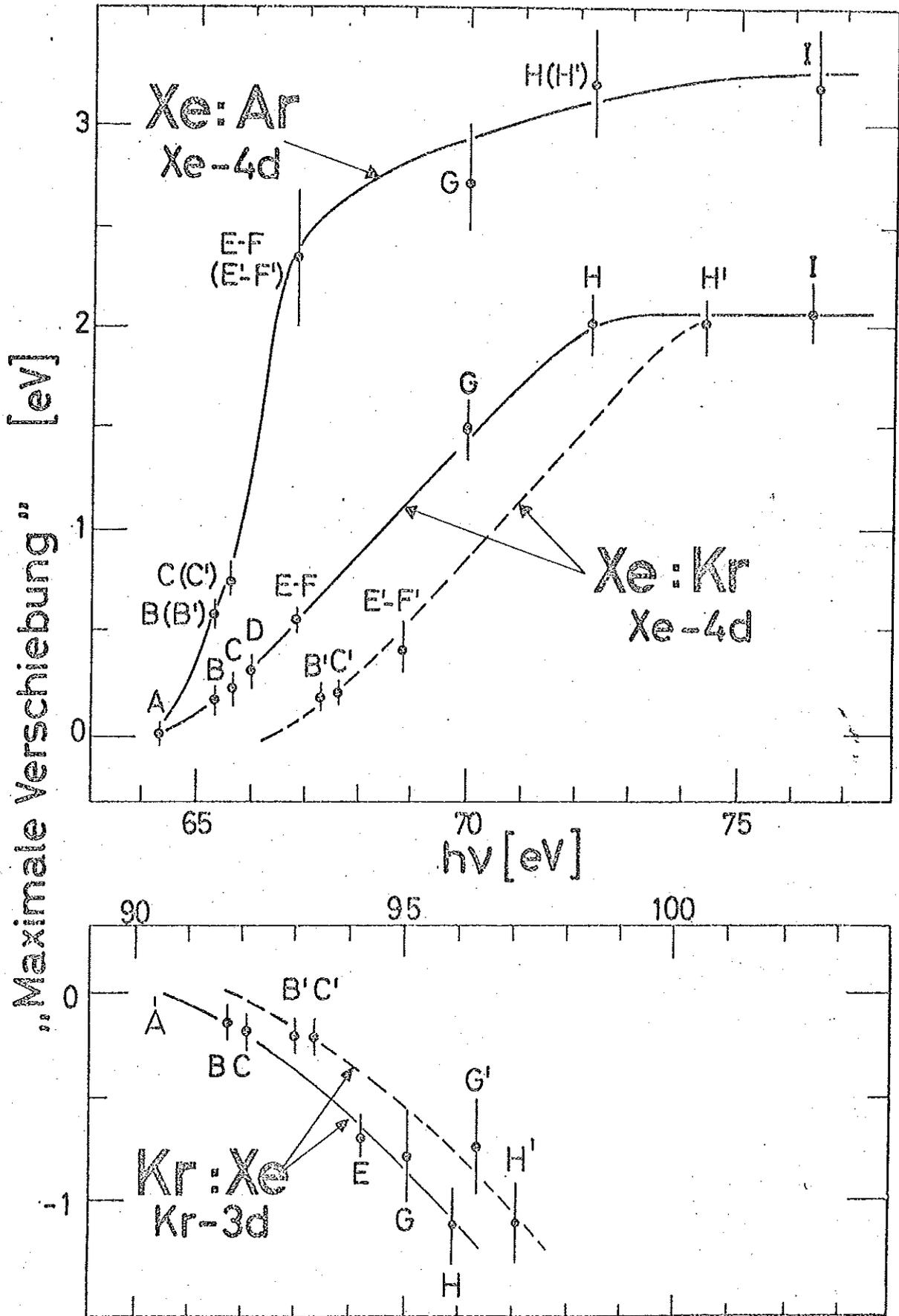


Abb. 25 "Maximale Verschiebung" der Absorptionsmaxima am Einsatz der Xe-4d bzw. Kr-3d Übergänge in festen Xe:Ar<sup>+</sup> (Mittelwertbildung für Spin-Bahn Partner), Xe:Kr- bzw. Kr:Xe-Gemischen in Abhängigkeit von der energetischen Lage der Maxima (bzw. bei Xe:Ar nur der niederenergetischen Spin-Bahn Partner) in den festen reinen Edelgasen

stärker als D verschoben wird. Auch Rößler vermutet auf Grund seiner Berechnung der kombinierten Zustandsdichte (Z.D.), daß sich in D' das Maximum der Z.D. des dritten Leitungsbandes und der Spin-Bahn Anteil des Maximums der Zustandsdichte des ersten Leitungsbandes (das D entspricht) überlagern<sup>31</sup>.

Da die Absorptionsstrukturen umso stärker verschoben werden, je größer ihr Abstand vom Einsatz der Übergänge ist, entfernt sich sowohl D von C, wie auch D' von C'. Dadurch werden C und C' besser lokalisierbar. Dies wird noch dadurch unterstützt, daß sowohl B und B' als auch C und C' mit zunehmendem Fremdsubstanzanteil relativ zu den anderen Strukturen größer werden (s. Abb. 22).

Oberhalb von 80 eV bis 110 eV gibt es im Xe-4d Spektrum keine markanten, scharfen Strukturen mehr. Es wurde daher nur der Bereich von 90 - 115 eV im Zusammenhang mit der Untersuchung des Kr-3d Spektrums genauer vermessen. Dies wird im Kap. 5.2.1 besprochen.

#### 5.1.2 Xe:Ar-Gemische

Die Veränderungen im Xe-4d Spektrum bei der Zumischung von Ar unterscheiden sich fast nur im Betrag von denen der Xe:Kr-Gemische. Die Absorptionsmaxima verschieben sich mit zunehmendem Ar-Gehalt zu höheren Energien (s. Abb. 26 und 27) - jedoch ca. 2 - 4 mal stärker als bei der Zumischung von Kr (s. Abb. 25 und Tab. 4). Aus diesem Grund wurde nochmals das Verhalten der Struktur A untersucht. Sie konnte bis 80 % (!) Fremdsubstanz-Anteil (Ar) beobachtet werden, zeigte jedoch auch in diesen Gemischen keine Verschiebung ihrer energetischen Lage ( $\pm 0,06$  eV). Die übrigen Absorptionsstrukturen bis 78 eV verschieben sich wie in Xe:Kr-Gemischen umso stärker, je größer ihr Abstand vom Einsatz der Xe-4d Übergänge ist - Spin-Bahn Partner um den gleichen Betrag (parallel): Dies führt z.B. zum Ineinanderlaufen der Maxima E-F und B', so daß die

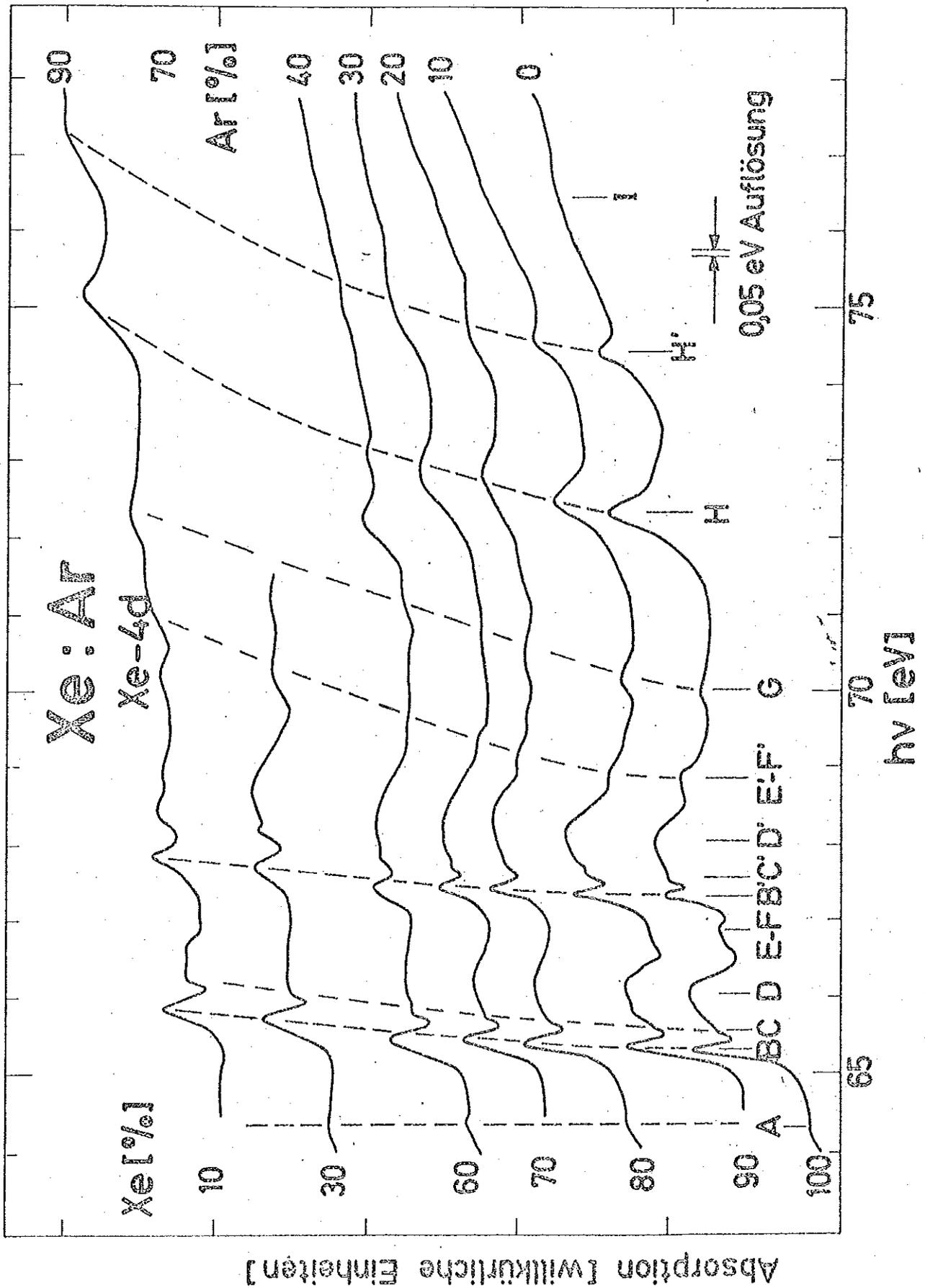


Abb. 26 Absorptionsspektren fester Xe:Ar-Gemische am Einsatz der Xe-4d Übergänge

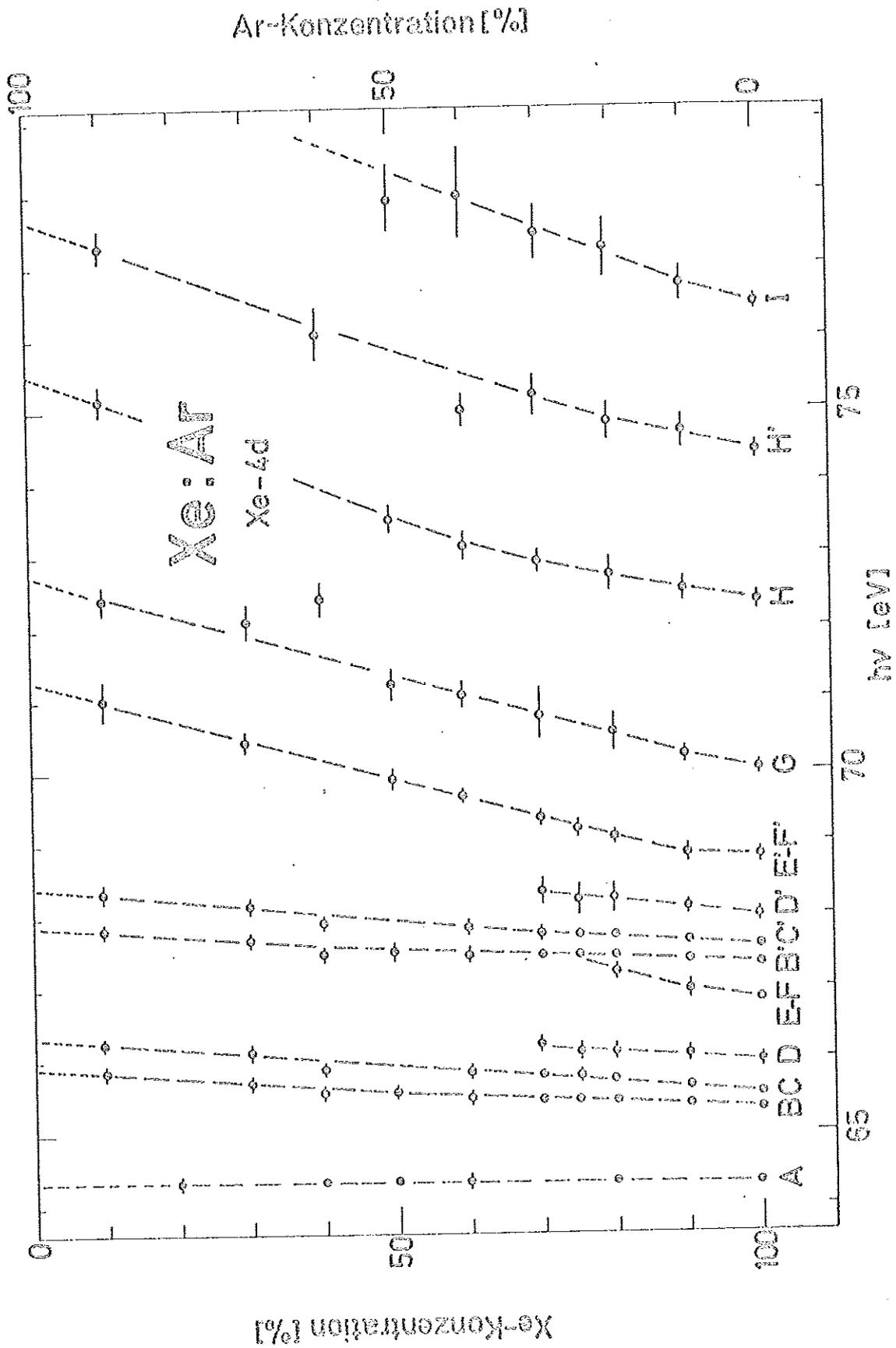


Abb. 27 Energetische Lage der Absorptionsmaxima am Einsatz der Xe-4d Übergänge in festen Xe:Ar-Gemischen in Abhängigkeit von der Konzentration der Mischungspartner

Positionsänderung von E-F bei hohem Fremdsubstanz-Anteil nicht mehr bestimmt werden kann.

Die Abweichung von der direkten Proportionalität der Strukturverschiebungen zur Zunahme der Ar-Gehalts im Gasgemisch ist etwas stärker als die entsprechende Abweichung in den Xe:Kr-Gemischen. Sie beträgt ca. 10 %. Diese größere Abweichung war auf Grund der in Kap. 4.4 gegebenen Deutung zu erwarten, denn die Sublimationstemperatur vom Ar liegt noch tiefer als die vom Kr und unterscheidet sich daher stärker von der des Xe.

Bei einigen Proben zeigten die Spektren verbreiterte oder aufgespaltene und zur energetischen Lage im reinen Xe hin verschobene Absorptionsmaxima (s. Xe:Ar=40:60-Gemisch in Abb. 26 und 27). Da diese Erscheinung auf die Entstehung von Bereichen unterschiedlicher Mischungsverhältnisse in der Probe zurückgeführt werden kann (s. Kap. 4.4), wurden zur Bestimmung der Strukturverschiebungen nur Spektren von Proben benutzt, die homogen in ihrer Mischung waren, d.h. deren Spektren keine Veränderungen dieser Art aufwiesen. Die Herstellung solcher Proben konnte durch geringe Änderung der Aufdampfbedingungen erreicht werden.

### 5.2 Bereich der Kr-3d Übergänge

Für die Untersuchung der Kr-3d Absorptionsmaxima gab es die Möglichkeit, die Fremdsubstanzen Ar und Xe zu benutzen, die im Vergleich zu Kr, z.B. in den Ordnungszahlen, Gitterkonstanten, Dielektrizitätskonstanten, entgegengesetzt unterschiedlich sind. Da bei der Untersuchung der Xe-Strukturen mit Edelgasen kleinerer Ordnungszahlen nur Verschiebungen zu höheren Energien auftreten, kann hier geprüft werden, ob dies beim Kr ebenso ist und ob Edelgasfremdsubstanzen höherer Ordnungszahl Verschiebungen zu niederen Energien bewirken. Es ist außerdem in den Xe:Kr-Gemischen experimentell möglich, an denselben Proben sowohl das Kr-3d als auch das Xe-4d Spektrum zu registrieren.

Im Bereich der Kr-3d Übergänge von 90 - 115 eV ist die mittlere Absorption des Kr so stark wie beim Ar, aber sehr viel schwächer als beim Xe. Der Absorptionsverlauf des Xe ist hier außerdem noch stark strukturiert (s. Abb. 14, S. 31a), was sich bei der Identifizierung der Kr-3d Maxima wegen des meßtechnisch ungünstigen Verhältnisses der Absorptionskoeffizienten der beiden Edelgase besonders störend bemerkbar macht. Somit eignet sich Ar in dieser Hinsicht noch recht gut, Xe jedoch schlecht als Fremdschubstanz. Hinzu kommt noch die weniger ausgeprägte Strukturierung des Kr-3d Spektrums gegenüber dem Xe-4d Spektrum, wenn man B und C bzw. B' und C' unberücksichtigt läßt. Aus diesen Gründen konnten in Kr:Xe-Gemischen nur die Veränderungen an den prominentesten Absorptionsmaxima im Bereich von 91,5 - 96 eV bestimmt werden.

#### 5.2.1 Kr:Xe-Gemische

Wie man aus Abb. 28 und 29 erkennt, verschieben sich die Absorptionsmaxima mit zunehmendem Xe-Gehalt, wie vermutet, zu niedrigen Energien. Die Abhängigkeit der Strukturverschiebungen gegenüber der Konzentration der Mischungspartner und gegenüber der energetischen Ausgangslage im reinen Kr ist sonst aber mit der in den Xe-4d Spektren vergleichbar. Während sich die Übereinstimmung in den Konzentrationsabhängigkeiten aus dem Vergleich der Krümmungen der Kurven in Abb. 23, 24 und 29 leicht erkennen läßt, soll die Übereinstimmung für die Ausgangslagen-Abhängigkeit näher erläutert werden: Nimmt man an, daß der Einsatz der Kr-3d Anregungen in der Nähe der Struktur A bei ca. 90,5 eV liegt, so stimmen die Beträge der Positionsänderungen der Absorptionsmaxima in den Spektren mit denen, die im Xe-4d Bereich in entsprechendem Abstand vom Einsatz gefunden werden, grob überein (s. Abb. 25). Es ergibt sich z.B. für die Kr-3d Struktur E eine negative "maximale Verschiebung" von ca.  $-0,7 \pm 0,1$  eV, d.h. E kann durch Xe bis ca. 93,6 eV verschoben werden. Bleibt der Einsatz der Kr-3d Übergänge bei Gemischen konstant (wie die Struktur A des Xe-4d und Kr-3d Spektrums), so ergibt sich dann von ihm ein Abstand von ca. 3,1 eV. Auf Grund der Darstellung in Abb. 25 würde man für Xe-4d Strukturen mit gleichem Abstand vom Einsatz der Xe-4d Übergänge eine Verschiebung von ca. 0,73 eV voraussagen. Wenn

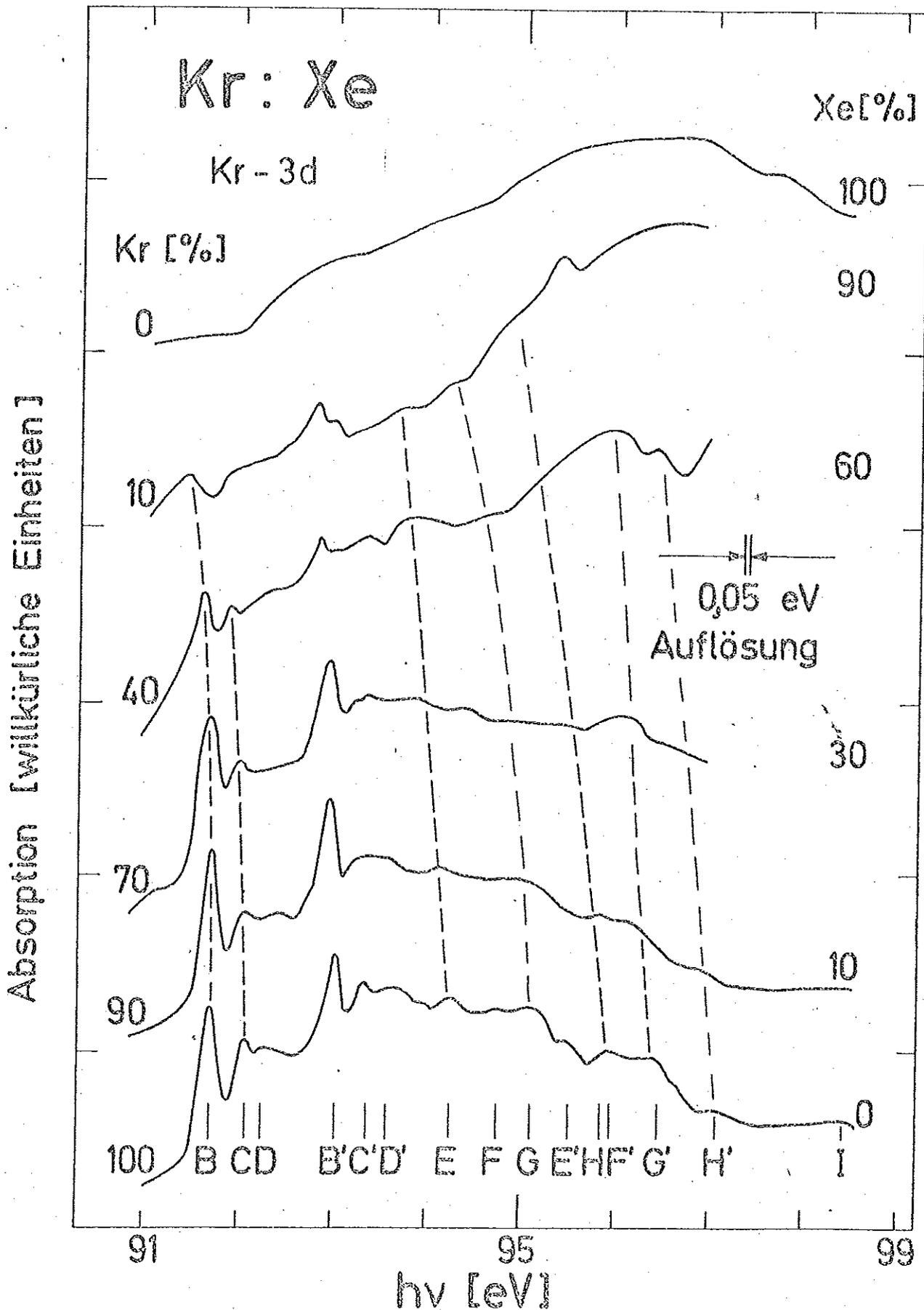


Abb. 28 Absorptionsspektren fester Kr:Xe-Gemische am Einsatz der Kr-3d Übergänge,

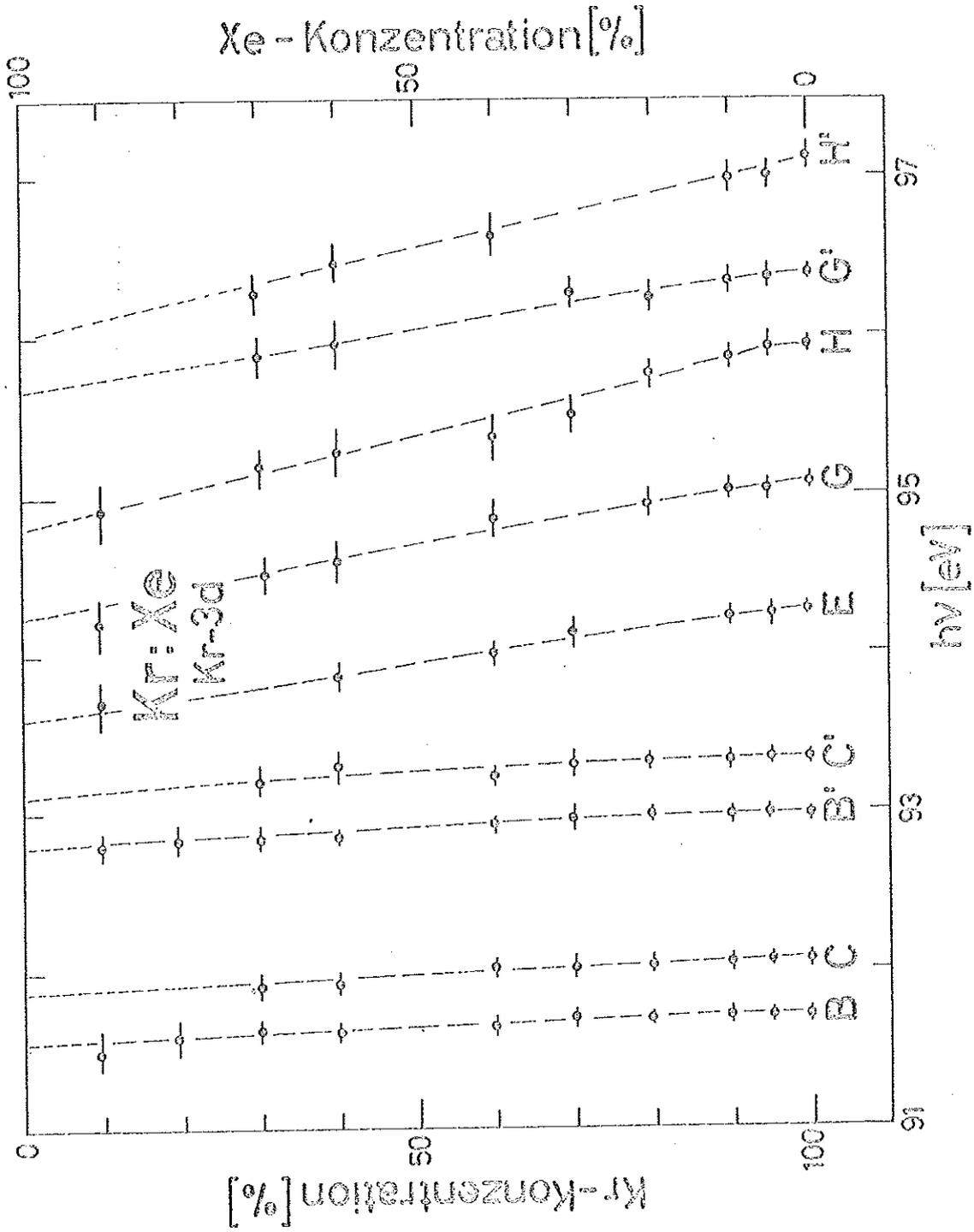


Abb. 29 Energetische Lage der Absorptionsmaxima am Einsatz der Kr-3d Übergänge in festen Kr:Xe-Gemischen in Abhängigkeit von der Konzentration der Mischungspartner

auch die Kr-Werte mit großen Fehlern behaftet sind ( $\pm 0,1$  bis  $\pm 0,2$  eV), so ist dennoch diese Übereinstimmung in den Beträgen der "maximalen Verschiebungen" sehr deutlich. Dies wird auch in den weiteren, in der Tabelle 4, S. 46a zusammengestellten "maximalen Verschiebungswerten" und der Ähnlichkeit der Kurven in Abb. 25 erkennbar.

Die Größe des Fehlers bei diesen Werten ( $\pm 0,1$  bis  $\pm 0,25$  eV) resultiert nicht nur aus den schon erwähnten Gründen, sondern auch aus der teilweise schweren Identifizierbarkeit der Strukturen, die infolge von unterschiedlichen Verschiebungen verschiedener Spin-Bahn Partner auftritt. Das liegt daran, daß die Spin-Bahn Partner nicht wie bei den Xe-4d Übergängen in großen Gruppen (ABCDEF und B'C'D'E'F') oder isoliert (wie G, H und H') auftreten, sondern vermischt (s. Abb. 5, S. 12b). So tritt infolge Parallelverschiebung von Spin-Bahn Partnern und der wachsenden Verschiebung mit größerem Abstand vom Einsatz der Übergänge, wie es am Beispiel des Xe-4d Absorptionsmaximums D' in Xe:Kr-Gemischen erläutert wurde, eine Erschwerung in der Identifizierung ein.

Alle anderen in der Tabelle 4, S. 46a nicht aufgeführten Strukturen (z.B. D, D', F, E' usw.) sind nur bis zu einem Fremdsubstanzanteil von 10 % zu beobachten.

Aussagen über ihr Verhalten lassen sich daher nicht mehr machen.

B und C wie auch B' und C' treten hier, wie die entsprechenden Maxima bei den Xe-4d Übergängen in Ar- bzw. in Kr-Gemischen mit zunehmendem Fremdsubstanzanteil (Xe) relativ zu den anderen Strukturen mit größerer Intensität auf. C (bzw. C') erscheint dadurch nicht mehr als Schulter, sondern als Absorptionsmaximum.

### 5.2.2 Kr:Ar-Gemische

Verglichen mit den Veränderungen durch die Fremdsubstanz Xe verschieben sich in Kr:Ar-Gemischen im Bereich 90 - 111 eV alle Strukturen, wenn überhaupt, in ent-

gegengesetzter Richtung, d.h. zu höheren Energien (s. Abb. 30). Das auffälligste Merkmal in der Veränderung des Spektrums mit zunehmender Ar-Konzentration ist die starke Überhöhung von B und C bzw. B' und C' gegenüber dem Gesamtverlauf, wobei C und C' deutlicher hervortreten. An einigen anderen Stellen des Spektrums, wie im Gebiet G-E' und H-F'-G' entstehen markante Strukturen, die sich infolge "Zusammenlaufens" benachbarter Spin-Bahn Partner verschiedener Gesamtdrehimpulse zu bilden scheinen. Denn auch hier zeigt sich deutlich, daß mit steigendem Abstand vom Einsatz der Kr-3d Übergänge die Verschiebung zunimmt, jedoch Spin-Bahn Partner um den gleichen Betrag verschoben werden (s. Abb. 30, 21 und Tab. 4, S. 46a). Da z.B. H im Kr-3d Spektrum des reinen Kr bei ca. 0,55 eV niedrigerer Energie liegt als G', sich H aber bei der Zumischung von Ar um maximal 0,55 eV stärker zu höheren Energien verschiebt als G, überlagern sich diese beiden Maxima bei hohem Ar-Gehalt zu einer Struktur. - Wie bei den Xe-4d Spektren in Xe:Kr- und Xe:Ar-Gemischen ergibt sich bei diesen Meßergebnissen von der direkten Proportionalität der Strukturverschiebungen zur Zunahme des Fremdsubstanz-Gehaltes eine Abweichung von ca. 10 % zu niedrigeren Energien (z.B. bei E(E'), G(G'), H(H')). Sie tritt auch hier überwiegend bei niedrigem Fremdsubstanz-Anteil auf.

Die Absorptionsmaxima im Energiebereich 98,5 - 107 eV (J, K, K', L) konnten nur bis zu einem Kr-Anteil von 50 % identifiziert werden. Daher ist auch das Ergebnis, daß die Strukturen J (s. Abb. 32 und Tab. 4, S. 46a) und L (s. ebenfalls Tab. 4) in je zwei Maxima aufspalten, recht unsicher. Bei K und K' handelt es sich jedoch, wie ihr energetischer Abstand und die Parallelverschiebung zeigen, um Spin-Bahn Partner.

Die breiten Strukturen in der Nähe von 110 eV, die 2e-Anregungen zugeschrieben werden, konnten noch bei hohem Ar-Anteil (bis 80 %) identifiziert werden. Wie an den gleichen Strukturen im Xe-4d Spektrum bei den Xe:Kr-Gemischen waren bei ihnen Verschiebungen entsprechend dem großen Abstand vom Einsatz der Kr-3d Übergänge nicht zu beobachten (s. Tab. 4, S. 46a).

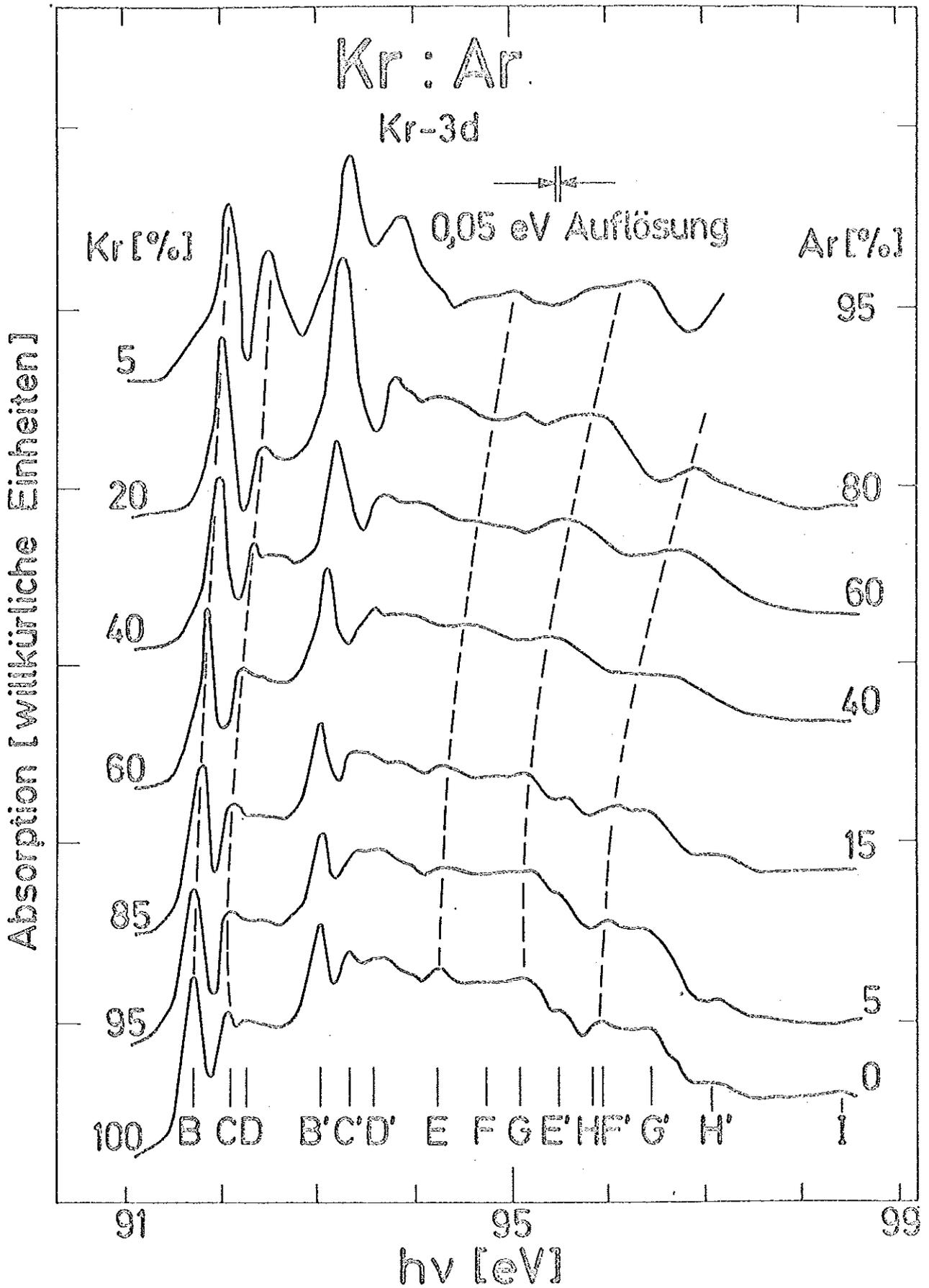


Abb. 30 Absorptionsspektren fester Kr:Ar-Gemische am Einsatz der Kr-3d Übergänge

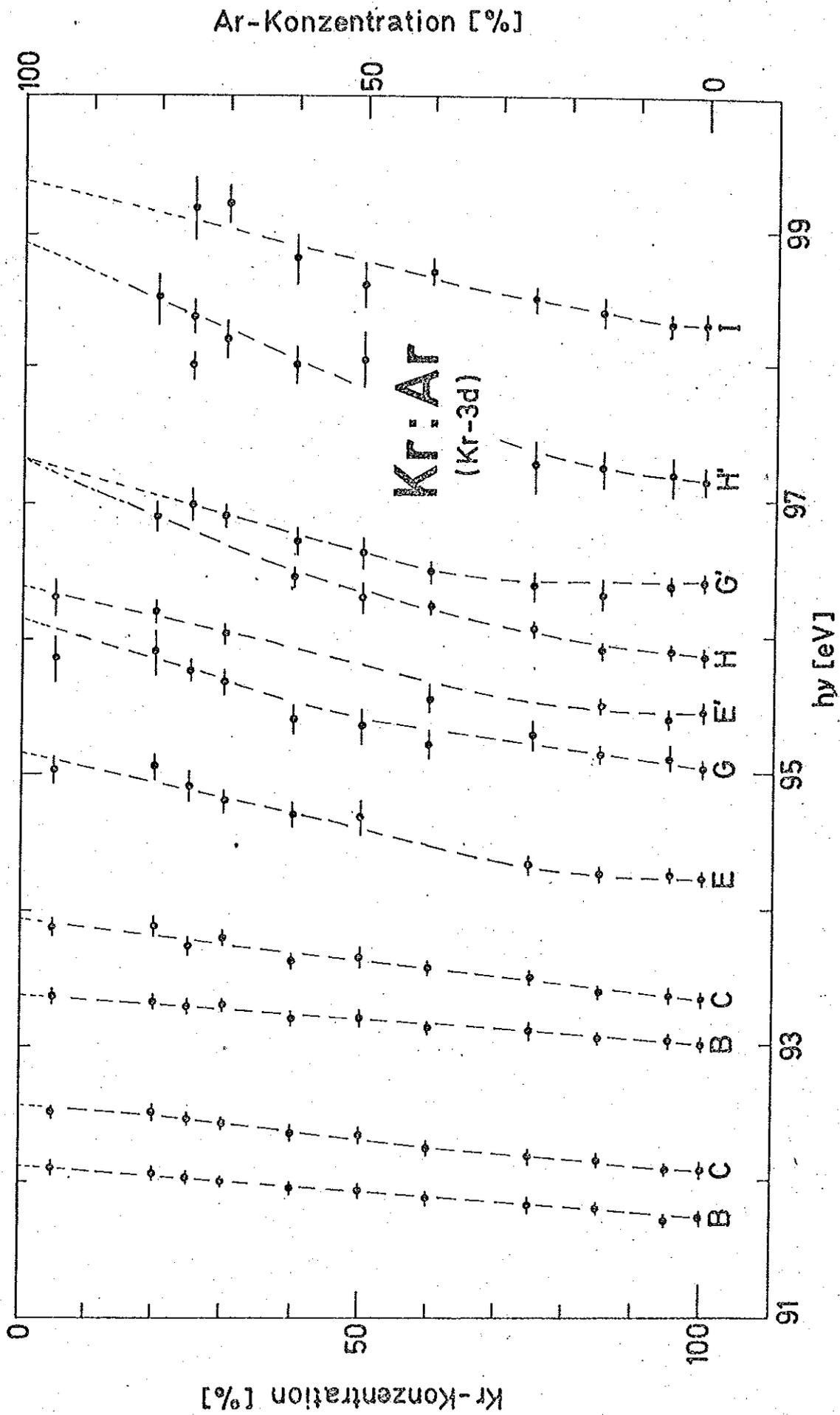


Abb. 31 Energetische Lage der Absorptionsmaxima am Einsatz der Kr-3d Übergänge in festen Kr:Ar-Gemischen in Abhängigkeit von der Konzentration der Mischungspartner

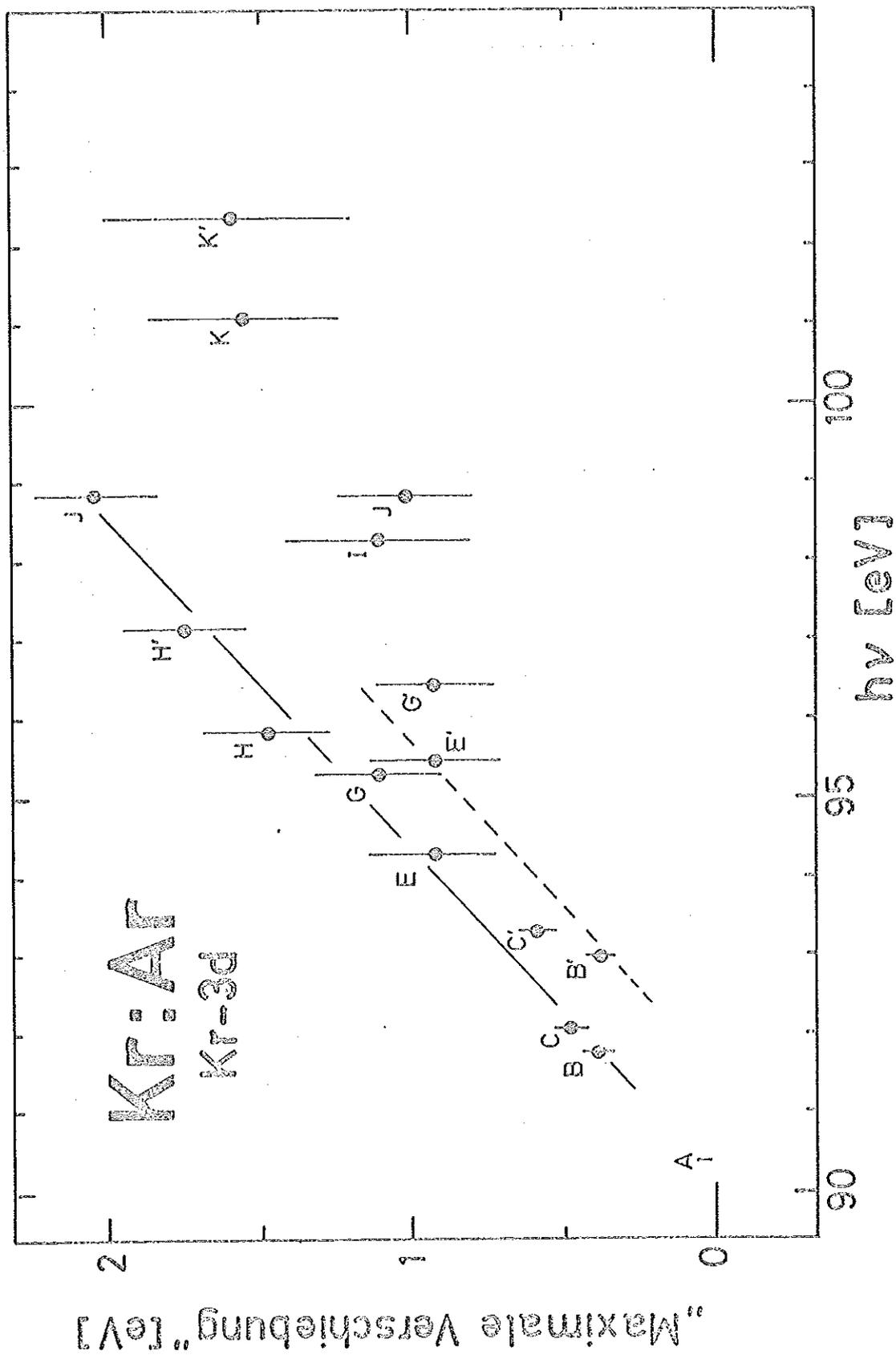


Abb. 32 "Maximale Verschiebung" der Absorptionsmaxima am Einsatz der Kr-3d Übergänge in festen Kr:Ar-Gemischen in Abhängigkeit von der energetischen Lage der Maxima in den festen reinen Edelgasen

### 5.3 Bereich der Ar-2p Übergänge

Die Ergebnisse der bisher besprochenen Untersuchungen ließen erwarten, daß Xe- bzw. Kr-Zumischungen Verschiebungen der Absorptionsstrukturen in den Ar-Spektren zu niedrigen Energien hin hervorrufen. Um das zu überprüfen, wurden die Ar-2p Übergänge im Bereich 245 - 255 eV in einigen Ar:Xe- und Ar:Kr-Mischungen untersucht. Der Absorptionskoeffizient von Ar variiert in diesem Bereich von ca. 0,4 bis 4 (Mb), während der von Xe (ca. 1,3 Mb) und Kr (ca. 4,5 Mb) konstant ist. Xe ist also in dieser Hinsicht als Mischungspartner recht günstig, Kr dagegen nicht so sehr. - Dieses Ar-Spektrum wurde auch in Ar:N<sub>2</sub>-Gemischen untersucht, und zwar gemeinsam mit Herrn Keitel im Rahmen seiner Dissertationsarbeit<sup>10,13</sup>. N<sub>2</sub> hat in jenem Bereich einen strukturlosen Absorptionsverlauf.

#### 5.3.1 Ar:Xe- und Ar:Kr-Gemische

Gemessen worden sind die Spektren von Ar:Kr-Gemischen mit einem Kr-Anteil von 10 %, 20 %, 30 % und 60 % sowie von Ar:Xe-Gemischen mit einem Xe-Anteil von 25 %, 50 % und 75 %. Für beide Gemische werden die "maximalen Verschiebungen" der ersten Absorptionsmaxima der Ar-2p Übergänge in Tab. 5 aufgeführt. Wie erwartet, werden die Maxima mit zunehmendem Kr- bzw. Xe-Anteil zu niedrigen Energien verschoben (auch das erste Maximum A (bzw. A')). Wieder ergibt sich, daß die Verschiebung um so stärker wird, je höher die energetische Lage ist. (Die Werte der "maximalen Verschiebung" der Maxima E und D' der Ar:Xe-Gemische sind sehr unsicher, da, wie bei der Untersuchung der Xe-4d Strukturen in Xe:Ar-Gemischen, eine Verbreiterung der Halbwertsbreiten die Identifizierung dieser Absorptionsmaxima erschwerte.)

#### 5.3.2 Ar:N<sub>2</sub>-Gemische

Bei den Ar:N<sub>2</sub>-Mischungen treten im Ar-2p Spektrum so starke Verschiebungen von B und B' zu höheren Energien auf, daß der Spin-Bahn Partner von A (d.h. A'), der vorher nur als schwache Schulter von B zu erkennen war, als Absorptionsmaximum sichtbar wird.

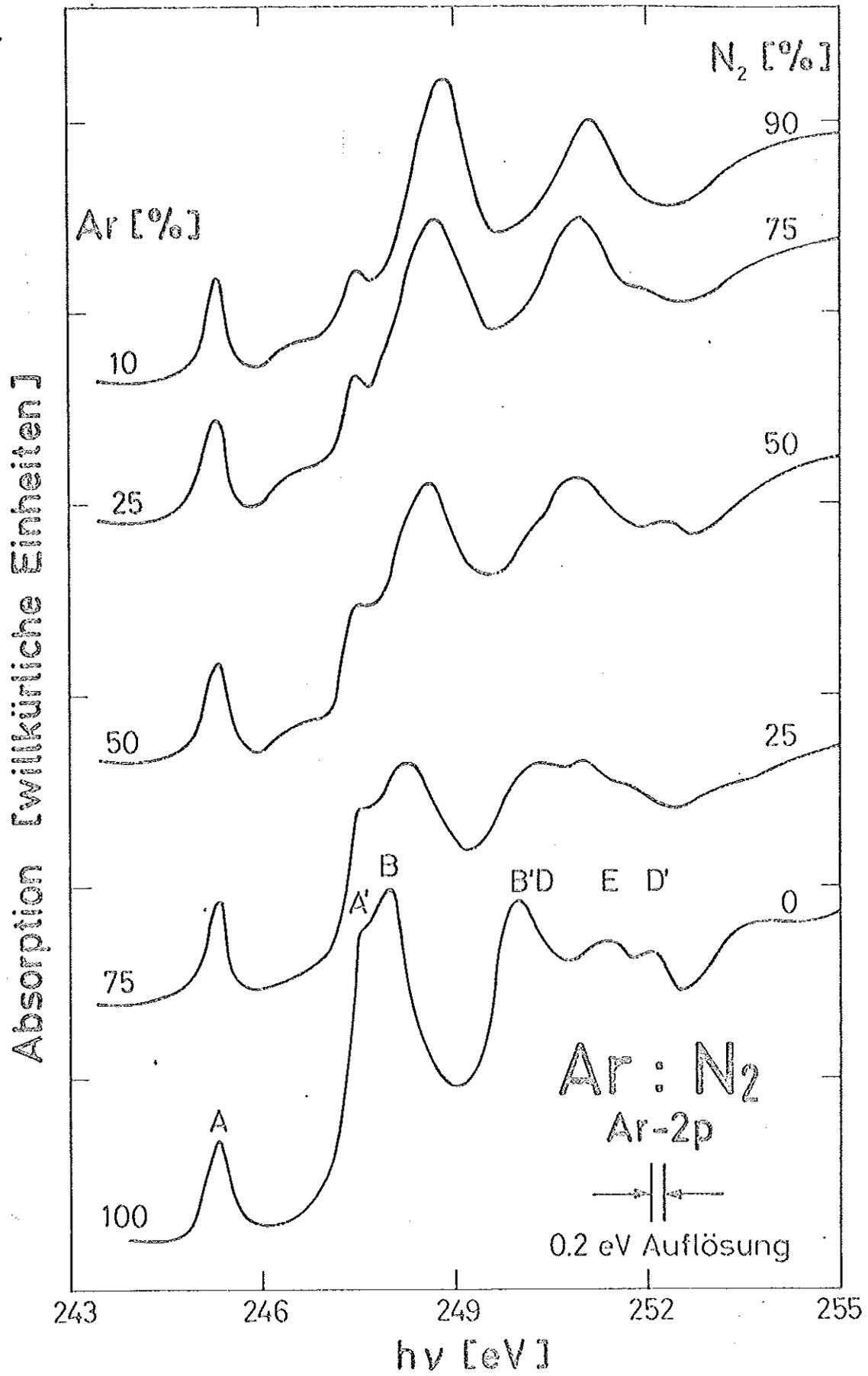


Abb. 33 Absorptionsspektren fester Ar:N<sub>2</sub>-Gemische am Einsatz der Ar-2p Übergänge

(s. Abb. 33). A und A' ändern ihre energetische Lage nicht ( $\Delta E = 0,0 \pm 0,2$  eV). Die "maximalen Verschiebungen" von B und B' betragen ca.  $1,1 \pm 0,2$  eV. Die weiteren Strukturen bis 255 eV zerfließen schon bei geringem  $N_2$ -Anteil so stark, daß ihre Lage unbestimmbar wird. Zwischen A und A' bei ca. 246,2 eV wird mit höherem  $N_2$ -Anteil ( $\geq 50$  %) eine flache Schulter sichtbar.

Tabelle 5 Die "maximalen Verschiebungen" der Ar-2p Absorptionsmaxima in festen Gemischen

Ar-2p Absorptions- maxima	Lage im reinen		"Maximale Verschiebungen" (eV)		
	Ar	(eV)	Kr	Xe	$N_2$
A	245,3	$\pm 0,1$	-0,3	-0,4	0,0
A'	247,5	$\pm 0,1$	-0,4	-	0,0
B	248,0	$\pm 0,1$	-0,7	-0,8	+1,0
B', D	250,0	$\pm 0,1$	-0,7	-0,8	+1,2
E	251,3	$\pm 0,1$	-0,9	(-0,5)	(-0,5)
D'	252,0	$\pm 0,1$	-1,1	(-0,5)	(-0,5)

#### 5.4 Bereich der Ne-2s Übergänge

Da jede Kombination von Edelgasen in festen Gasgemischen eine andere von beiden Mischungspartnern abhängige Verschiebung der Absorptionsmaxima bewirkt, sollte auch Ne einmal als Mischungspartner benutzt werden. Außerdem erschien es interessant, das Verhalten der Ne-Autoionisationslinien in Gemischen zu untersuchen. Als Fremdschubstanz wurde das Ar gewählt, dessen Absorptionskoeffizient im Gegensatz zu dem des Ne strukturlos und ca. 10 mal kleiner ist. Auch wurden bei diesen

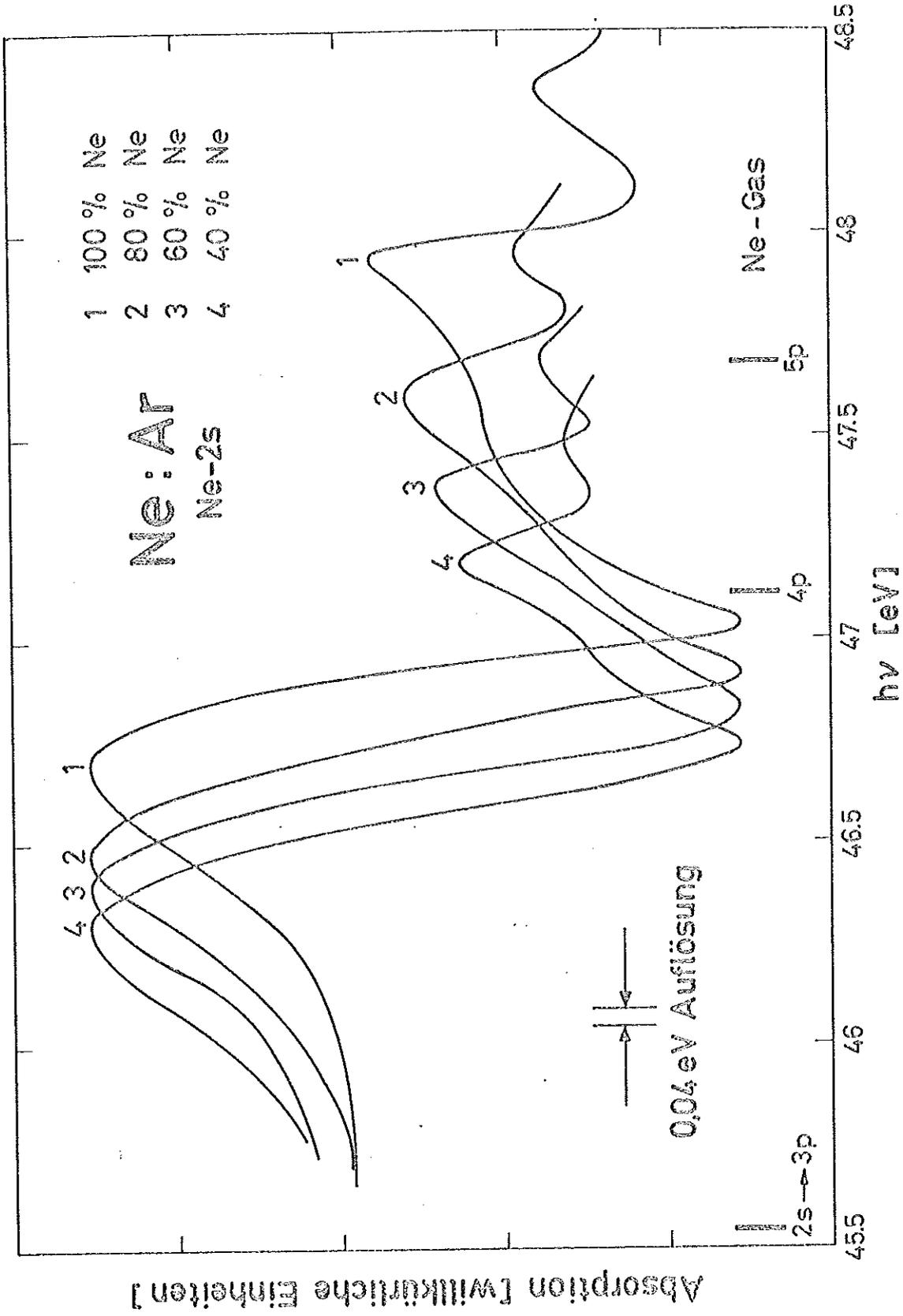


Abb. 34 Absorptionsspektren festen Ne:Ar-Gemische am Einsatz der Ne-2s Übergänge (Ne-2s Autoionisationslinien). (Die Abbildung ist der Arbeit 13 entnommen worden.)

Gemischen keine allzu großen Veränderungen im Mischungsverhältnis beim Aufdampfen und keine allzu starken Inhomogenitäten in den Proben erwartet.

#### 5.4.1 Ne:Ar-Gemische

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, die zusammen mit Keitel gemacht wurden, sind schon in Ref. 13 veröffentlicht worden: Die Autoionisationslinien werden mit zunehmendem Ar-Gehalt zu kleineren Energien verschoben, und zwar die zweite (höher-energetische) Linie ungefähr doppelt so stark wie die erste, wobei ihre Profile im wesentlichen erhalten bleiben (s. Abb. 34 und Tab. 6).

Tabelle 6 Die "maximalen Verschiebungen" der Ne-2s Autoionisationslinien im festen Ne:Ar-Gemisch

Ne-2s Autoionisa- tionslinien	Lage im reinen		"Maximale Verschiebungen" (eV) durch Ar
	Ne	(eV)	
A (1. Linie)	46,92		-0,5 ± 0,1
B (2. Linie)	48,0		-1,1 ± 0,1

#### 5.5 Bereich der Kr-3d Übergänge: Kr:N<sub>2</sub>-Gemische

Dieses Gemisch wurde untersucht, da sich bei Testmessungen gezeigt hatte, daß schon bei geringem N<sub>2</sub>-Anteil eine sehr starke Verschiebung der Kr-3d Maxima B, C, B', C' einsetzt. Nachdem jedoch die Spektren in genügend dichten Konzentrationsintervallen vorlagen, so daß eine Identifizierung bzw. Verfolgung dieser Maxima möglich war, stellte sich heraus, daß bei höherem N<sub>2</sub>-Anteil eine starke Entmischung auftritt (s. auch Kap. 4.4). Diese Messung erscheint daher gut geeignet, die Wirkung einer Entmischung auf die Spektren zu zeigen.

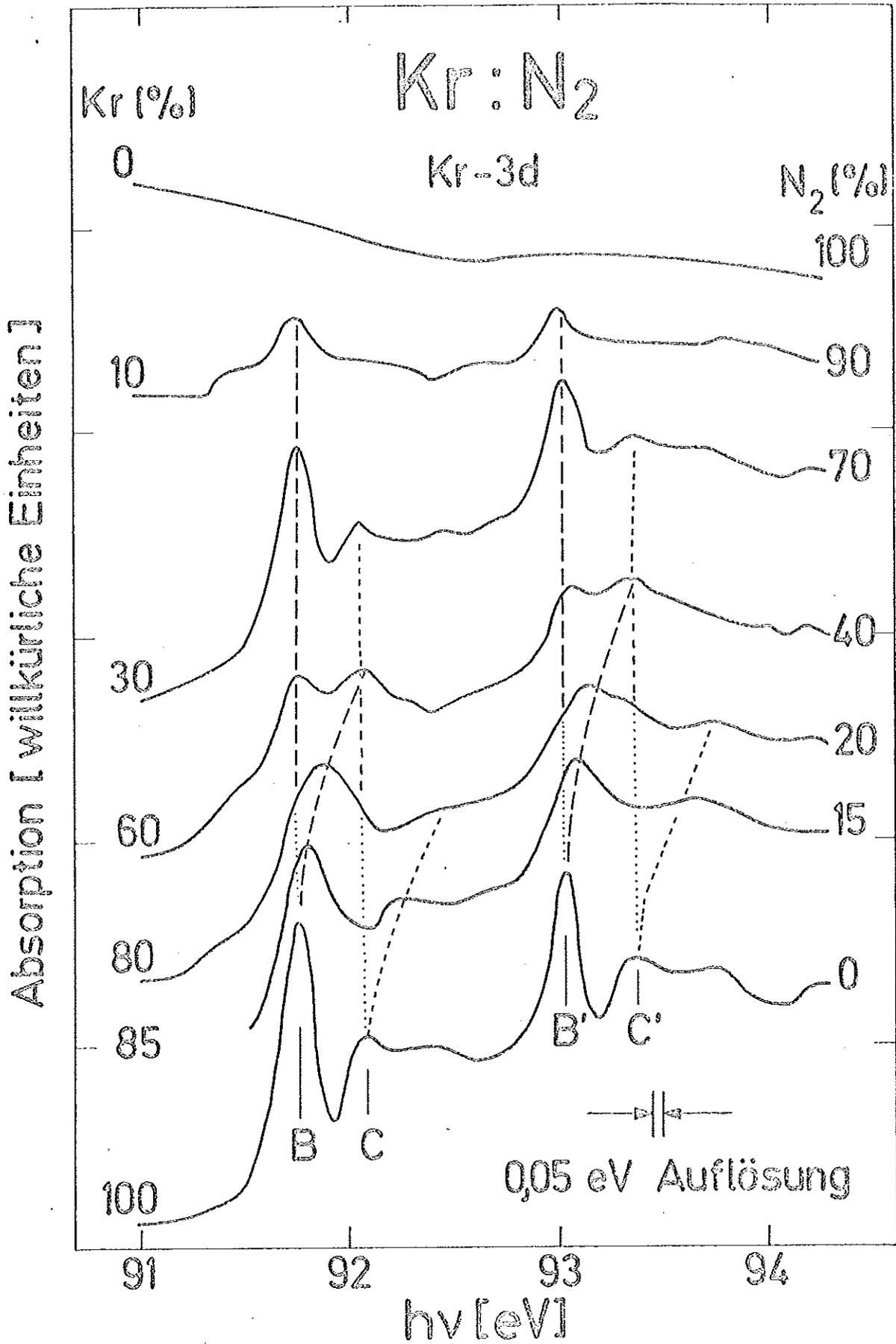


Abb. 35 Absorptionsspektren fester Kr:N<sub>2</sub>-Gemische am Einsatz der Kr-3d Übergänge

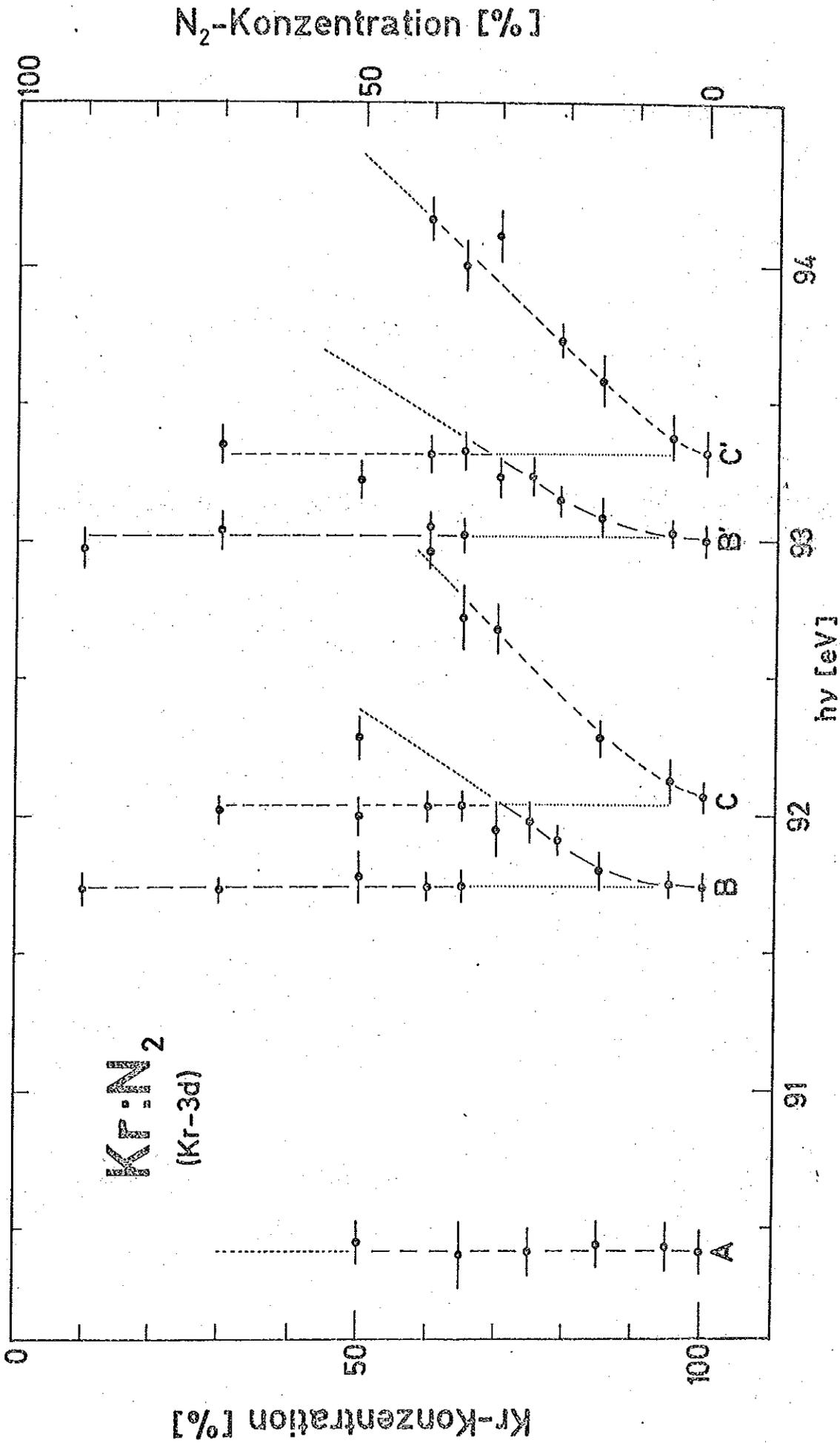


Abb. 36 Energetische Lage der Absorptionsmaxima am Einsatz der Kr-3d Übergänge in festen Kr:N<sub>2</sub>-Gemischen in Abhängigkeit von der Konzentration der Mischungspartner. (Lange Striche: Position von A, B, B'; mittlere Strichlänge: Position von C, C'; kurze Striche: Extrapolierte Verschiebung; punktierte Linien: Positionvergleich)

Mit zunehmendem  $N_2$ -Anteil setzt für B, B', C und C' (die anderen Strukturen sind nicht zu verfolgen) eine außerordentlich starke Verschiebung zu höheren Energien ein (s. Abb. 35 und 36). Zusätzlich zeigt sich ein "Zerfließen" der verschobenen Absorptionsmaxima, bevorzugt zur niederenergetischen Seite, d.h. zum Ausgangspunkt ihrer Verschiebung hin. Diese Entwicklung wird bei ca. 30 %  $N_2$  abgebrochen und bei höherem  $N_2$ -Anteil tritt im wesentlichen das Spektrum des reinen Kr wieder auf.

Dies kann so interpretiert werden, daß bis ca. 30 %  $N_2$ -Gehalt eine überwiegend homogene Mischung entsteht. Es treten aber zunehmend Abweichungen vom mittleren Mischungsverhältnis (daher das "Zerfließen") sowie Inseln von reinem  $N_2$  auf, d.h. es ergibt sich ein höherer Kr-Gehalt im Restgemisch und damit ein "Zerfließen" der Absorptionsmaxima bevorzugt zur Ausgangslage hin. Oberhalb 30 %  $N_2$ -Gehalt besteht die Schicht fast nur noch aus Bereichen mit reinem  $N_2$  und reinem Kr (Entmischung).

Es lassen sich daher aus den Mischungen, in denen noch keine Entmischung zu bemerken war, nur sehr grobe "maximale Verschiebungen" bestimmen:

$$\begin{array}{ll} \text{B, B' :} & + 1,45 \pm 0,3 \text{ eV} \\ \text{C, C' :} & + 2,43 \pm 0,5 \text{ eV} \end{array}$$

Das Absorptionsmaximum A konnte bis zu 50 %  $N_2$  verfolgt werden, zeigt jedoch keine Veränderung in seiner energetischen Lage ( $0,0 \pm 0,1 \text{ eV}$ ).

#### 5.6 Untersuchungen im Bereich der Fundamentalabsorption

Ein ungefähres Bild von Veränderungen durch Fremdsubstanzen in den Spektren im Fundamentalbereich geben die vorläufigen Ergebnisse einiger Reflektionsmessungen an Ne-, Ar- und Kr-Gemischen für das erste Exziton. Wie bei den bisher beschriebenen Absorptionsmessungen waren auch hier die Strukturen bei hohem Fremdsubstanz-Gehalt meist nicht mehr zu identifizieren. Die wie aus jenen Messungen bestimmten

"maximalen Verschiebungen" des ersten Exzitons sind in Tabelle 7 zusammengefaßt worden. Zum Vergleich sind die von Baldini aus Absorptionsmessungen an Edelgas-Impurities in Edelgas-Matrizen erhaltenen energetischen Lageveränderungen des ersten Exzitons<sup>17</sup> in Klammern angegeben worden. Es zeigt sich, daß sie recht gut mit den "maximalen Verschiebungen", die aus den Gemischen ermittelt wurden, übereinstimmen.

Tabelle 7 Die "maximalen Verschiebungen" in Mischungen für das erste Exziton im Fundamentalabsorptionsbereich und seine Lageveränderung aus Impurity-Messungen von Baldini<sup>17</sup> (in Klammern angegeben). Im Diagonalbereich der Tabelle wird die energetische Lage des ersten Exzitons in den reinen festen Edelgasen bei Reflexions- bzw. Absorptionsmessungen (in Klammern) mit Quellenangabe aufgeführt. (Alle Werte in eV)

Erstes Exziton Fremdsubstanz (Edelgasmatrixe)	Ne-2p	Ar-3p		Kr-4p		Xe-5p	
	( <sup>3</sup> P <sub>1</sub> + <sup>1</sup> P <sub>1</sub> )	<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	<sup>1</sup> P <sub>1</sub>	<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	<sup>1</sup> P <sub>1</sub>	<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	<sup>1</sup> P <sub>1</sub>
Ne	17,8 <sup>7</sup>  (17,4) <sup>7</sup>		+ 0,35 ±0,15 (0,4)		+ 0,4 ±0,2 (0,45)		(0,72) (1,75)
Ar	-0,35	12,04 <sup>13</sup>  (12,1) <sup>2</sup>	12,21 <sup>13</sup>  (12,3) <sup>2</sup>	± 0,52 ±0,1 (0,62)	+ 0,55 ±0,1 (0,55)	(0,86)	(1,00)
Kr	-0,35 ±0,1		-0,3 ±0,2	10,25 <sup>6</sup>  (10,17) <sup>2</sup>	11,28 <sup>6</sup>  (10,81) <sup>2</sup>	(0,65)	
Xe						8,45 <sup>6</sup>  (8,36) <sup>7</sup>	9,56 <sup>6</sup>  (9,53)

Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Untersuchungen der Spektren von Anregungen aus inneren Schalen ergibt, daß die Beträge dieser Verschiebungen in der Größenordnung den dort gefundenen gleichen (0 - 2 eV). Die Lageveränderung erfolgt auch hier immer zu höheren Energien, wenn die Ordnungszahl der Fremdschubstanz gegenüber der der Wirtsschubstanz kleiner, bzw. zu niedrigen Energien, wenn sie größer ist.

Weiter soll jedoch auf diese Untersuchungen nicht eingegangen werden, da es sich um vorläufige Ergebnisse handelt, die nochmals überprüft und verfeinert werden sollten. Außerdem würde dies den Rahmen dieser Arbeit überschreiten.

#### 5.7 Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

Im folgenden sollen die in Mischungen entstehenden wichtigen Veränderungen an den Festkörper-Absorptionsstrukturen im Bereich der Einsätze von Anregungen aus den inneren Schalen von Edelgasatomen zusammengefaßt werden:

1. Bei der Zumischung von anderen Edelgasen verändern die meisten Absorptionsmaxima ihre energetische Lage im Spektrum.
2. Dies erfolgt zu höheren Energien, wenn die Kernladungszahl des zugemischten Edelgases gegenüber der der Wirtsschubstanz niedriger ist bzw. zu kleineren Energien, wenn sie höher ist.
3. Die Beträge dieser Strukturverschiebungen sind in Xe:Kr-Gemischen am geringsten, bei Kr:Ar-Gemischen größer und bei Ne:Ar-Gemischen am größten. Die Veränderungen in den Spektren der übrigen möglichen Gemische (Xe:Ar, Xe:Ne, Kr:Ne) scheinen sich aus den Veränderungen der vorhergenannten Gemische additiv zusammensetzen, wie das Beispiel des Xe:Ar-Gemisches zeigt, dessen Strukturverschiebungen ungefähr denen des Xe:Kr-Gemisches plus denen des Kr:Ar-Gemisches entsprechen. (Diese Abschätzung wird in Kap. 6 noch präzisiert werden.)

4. Die Verschiebungen der Absorptionsmaxima sind angenähert direkt proportional zur Konzentration der Mischungspartner. Die Abweichungen davon sind im allgemeinen gering ( $\approx 10\%$ ).
5. Sind zwei Strukturen zusammengehörige Spin-Bahn Partner, so zeigen sie gleiche Verschiebungen (Parallelverschiebung).
6. Absorptionsmaxima, die direkt am vermuteten Einsatz der Anregungen aus einer Schale liegen, zeigen keine mischungsabhängige Änderung ihrer energetischen Lage bzw. im Falle des Ar-2p Spektrums die kleinste Änderung. Je größer jedoch der Abstand der Strukturen in den reinen Edelgasen vom Einsatz ist, je stärker werden sie bei einer Zumischung anderer Edelgase verschoben. Nur die Absorptionsmaxima, die als 2e-Anregungen interpretiert werden, zeigen keine oder sehr viel kleinere Verschiebungen als ihrem Abstand vom Einsatz der Anregungen entsprechen sollte.

In der Tabelle 8 sind die "maximalen Verschiebungen" (eV) der prominentesten und der interessantesten Absorptionsstrukturen in Edelgasgemischen sowie ihre energetische Lage in den reinen festen Edelgasen zusammengestellt worden. Wenn es möglich war, wurde der Mittelwert aus den "maximalen Verschiebungen" der Spin-Bahn Partner gebildet (z.B.  $\overline{B, B'}$ ). Bei Verschiebungen zu kleineren Energiewerten wurden negative Vorzeichen angegeben. Der Wert in den Klammern gibt den Fehler an, der sich aus der Unsicherheit bei Bestimmung der "maximalen Verschiebung" ergibt. Die in dieser Tabelle angegebenen Werte spiegeln die wichtigsten Ergebnisse, die oben allgemein formuliert worden sind, wider und sollen einen Eindruck von der Größenordnung der Veränderungen in Spektren geben.

Zusätzlich zu dieser allgemeinen Beschreibung sollen noch zwei wichtige Ergebnisse in bezug auf das Exzitonen-Problem herausgestellt werden: 1. Das Verhalten der Absorptionsmaxima, in denen Exzitonen vermutet werden, weicht in bezug auf die

Table 8 Zusammenstellung der "maximalen Verschiebung" (eV) der prominentesten bzw. der interessantesten Absorptionsstrukturen fester Edelgasgemische (Beschreibung s. Text Kap. 5.7). Im Diagonalbereich wird ihre energetische Lage (eV) in den Spektren der reinen festen Edelgase angegeben.

Struktur Fremdsubstanz	Ne-2s		Ar-2p		Kr-3d						Xe-4d					
	1. Linie	2. Linie	$\overline{A, A'}$	$\overline{B, B'}$	A	$\overline{B, B'}$	$\overline{C, C'}$	$\overline{KK'}$	2e	A	$\overline{BB'}$	$\overline{CC'}$	$\overline{HH'}$	2e		
Ne	46,92 ( $\pm 0,05$ )	48,0 ( $\pm 0,05$ )														
Ar	-0,6 ( $\pm 0,15$ )	-1,2 ( $\pm 0,15$ )	245,3 ( $\pm 0,1$ )	248,0 ( $\pm 0,1$ )												
Kr			-0,35 ( $\pm 0,2$ )	-0,7 ( $\pm 0,3$ )	90,4 ( $\pm 0,08$ )	91,73 ( $\pm 0,05$ )	92,10 ( $\pm 0,05$ )	101,05 ( $\pm 0,1$ )	110,6 ( $\pm 0,2$ )							
Xe			-0,4 ( $\pm 0,2$ )	-0,8 ( $\pm 0,3$ )												
N <sub>2</sub>			0,0 ( $\pm 0,2$ )	+1,1 ( $\pm 0,1$ )	0,0 ( $\pm 0,1$ )	+1,45 ( $\pm 0,3$ )	+2,4 ( $\pm 0,5$ )									

energetische Lage in den Spektren nicht von dem der übrigen ab. 2. Die Maxima B und C (bzw. B' und C') im Xe-4d bzw. Kr-3d Spektrum werden mit zunehmendem Fremdschub-Anteil gegenüber den übrigen Strukturen ausgeprägter.

Im nächsten Kapitel wird versucht, diese Ergebnisse qualitativ und quantitativ zu deuten und aus ihnen zusätzliche Möglichkeiten zur Interpretation der Absorptionsspektren zu erhalten.

## 6. Diskussion

Einige mischungsabhängige Veränderungen in den Spektren erleichtern die Interpretation der Absorptionsstrukturen, ohne daß man die Mischungsabhängigkeit der elektronischen Vorgänge näher zu untersuchen braucht. Beispiele sind das Positionsverhalten von Spin-Bahn Partnern und 2e-Anregungen sowie die Größenänderung von Exzitonen gegenüber anderen Absorptionsmaxima. Die sich aus diesen Beispielen ergebende Aufteilung der Absorptionsstrukturen in mehrere Gruppen stellt schon eine wertvolle Hilfe bei der Deutung der Spektren dar.

Weitere Informationen lassen sich jedoch gewinnen, wenn man die mischungsabhängigen Veränderungen qualitativ und quantitativ mit den in Kap. 2 beschriebenen Modellvorstellungen und theoretischen Berechnungen der elektronischen Struktur zu erklären versucht. Die in Kap. 2.5 dargelegten theoretischen Überlegungen, die sich mit der Entstehung und der Art eventueller Veränderungen an den Absorptionsmaxima durch Mischungseinflüsse befassen, und die bisherigen Interpretationen der Spektren (s. Kap. 2.4) sollen dabei berücksichtigt und überprüft werden.

### 6.1 Spin-Bahn Partner

Spin-Bahn Partner von Anregungen aus inneren Schalen sollten sich nach Kap. 2.5 bei Mischungsänderungen gleichartig verhalten. Dies kann im Experiment an den Absorptionsmaxima, die mit großer Sicherheit Spin-Bahn Partner sind, ausnahmslos beobachtet werden. Daraus kann geschlossen werden, daß ihre Ausgangsniveaus, wie erwartet, durch Mischungseinflüsse gleichartig oder nicht verändert werden. Um Rückschlüsse aus der Mischungsabhängigkeit der Ausgangs- und Endniveaus zu ziehen, braucht daher im folgenden nur jeweils einer der Partner untersucht zu werden, da sie dasselbe Endniveau besitzen.

Die Möglichkeit der Identifizierung von Spin-Bahn Partnern, die z.B. in Kap. 5.1.1 (S. 46) und Kap. 5.3.2 (S. 52) demonstriert wird, beruht u.a. auf dieser Eigenschaft der Ausgangsniveaus. Notwendig dabei ist jedoch eine unterschiedliche Änderung der Endniveaus, die im folgenden Abschnitt ausführlich besprochen wird.

## 6.2 Interband-Übergänge

Bei vielen der Absorptionsmaxima der untersuchten Spektren handelt es sich mit Sicherheit um Interband-Übergänge (s. Kap. 2.4). Aus ihrem Verhalten in Gemischen können daher Rückschlüsse auf mischungsabhängige Veränderungen gezogen werden, die an den inneren Bändern, die die Ausgangsniveaus bilden, und die an den Leitungsbändern, in denen die Endniveaus liegen, auftreten.

Auf Grund theoretischer Überlegungen (s. Kap. 2.5, S. 16) sollten die Veränderungen in den Leitungsbändern sehr viel stärker sein als die in den inneren Bändern. Für die Leitungsbänder wird sogar, im Gegensatz zu den Core-Niveaus, ein Verschmelzen vorausgesetzt. Dies scheint sich im Experiment zu bestätigen, denn die in den Gemischen beobachteten energetischen Positionsänderungen der Interband-Absorptionsmaxima lassen sich am einfachsten damit erklären. Im folgenden soll dies zuerst anhand der am ausführlichsten untersuchten Xe:Kr- und Kr:Xe-Gemische, näher erläutert werden.

### 6.2.1 Xe:Kr- und Kr:Xe-Gemische

Aus den in Kap. 5.1 (S. 44) beschriebenen Veränderungen im Xe-4d Spektrum, die sich bei der Zumischung von Kr ergeben, muß man schließen, daß sich der Abstand des Ausgangsniveaus zum niedrigsten Endniveau im Leitungsband, d.h. der Einsatz der Übergänge, nicht ändert. Für höhere Endniveaus wird er jedoch um so mehr vergrößert, je höher sie liegen. Es ergibt sich also eine Aufweitung des Xe-Leitungsbandes, wobei der Abstand des Minimums zum Xe-4d Band konstant bleibt.

Steigt der Kr-Gehalt, so nimmt die Aufweitung proportional mit der Kr-Konzentration zu. Da dabei das Kristallgitter kontinuierlich von dem des Xe in das des Kr übergeht, wie die Elektronenbeugungs-Untersuchungen gezeigt haben (s. Kap. 4.3, S. 34), stellt sich die Frage, ob eventuell das Xe-Leitungsband so weit wie das des Kr aufgeweitet wird oder sogar in das des Kr übergeht ("verschmilzt"). Dies sollte anhand von Leitungsband- bzw. Zustandsdichte-Berechnungen geklärt werden können.

Bandberechnungen von Xe und Kr liegen von mehreren Autoren vor (s. Tab. 1, S. 7a). Wie man jedoch aus Abb. 2 (S. 7b) und Abb. 3 (S. 7c) erkennt, gibt es für die Bandschemata eines bestimmten Edelgases (Xe, Kr, Ar oder Ne) je nach Autor und Näherungsmethode recht große Unterschiede (maximalfaktor 2). Um entscheiden zu können, welche der Berechnungen die elektronische Struktur am besten wiedergibt, wären für sie Zustandsdichte-Berechnungen notwendig. Diese liegen jedoch nur für die Bandberechnungen (Xe, Kr, Ar) von U. Rößler vor, wobei eine Näherung ("Interpolation") für die KKR-Schemata benutzt wurde, die teilweise bis 0,5 eV abweicht (s. Abb. 6, S. 15a). Trotzdem stimmen die über die kombinierte Zustandsdichte berechneten Spektren sehr gut mit den experimentell gemessenen Kurven überein (s. Abb. 7, S. 15b), wenn man die Maxima B, C (B', C') im Xe und Kr sowie A (A') im Ar bei diesem Vergleich ausnimmt.

Die stärkste Abweichung zeigt die Berechnung für Xe: Bei ca. 69,3 eV ergibt sich in dem theoretischen Spektrum ein kräftiges und breites Maximum - im Gegensatz zum experimentellen Befund. Allerdings wurden in einigen Spektren dort (zwischen E'-F' und G) zwei sehr schwache Absorptionsmaxima bei  $69,12 \pm 0,05$  eV und  $69,45 \pm 0,05$  eV beobachtet. Dies könnte bedeuten, daß jenes Maximum in der theoretischen Kurve nicht falsch in der energetischen Lage, sondern nur falsch in seiner Größe ist. Die Veränderungen, die sich bei einer entsprechenden

Berichtigung für den Verlauf der theoretischen Kurve im Spin-Bahn Abstand (2,0 eV) oberhalb und unterhalb jenes Maximums ergeben, würden auch dort zu einer noch besseren Übereinstimmung von theoretischem und experimentellem Spektrum führen.

Die Leitungsband- sowie Zustandsdichte-Berechnungen für Xe, Kr und Ar von U. Rößler scheinen also die elektronische Struktur der Leitungsbänder von allen vorliegenden Berechnungen am genauesten wiederzugeben. Sie sollten sich daher für die Interpretation der Mischungseinflüsse auf die Interband-Übergänge am besten eignen.

Schon eine oberflächliche Betrachtung der im gleichen Maßstab gezeichneten Bandschemata von Xe und Kr (nach U. Rößler) in Abb. 2 (S. 7b) ergibt, daß die einzelnen Bänder im Xe-Leitungsband enger beieinanderliegen als die vom Kr. Wenn also das Xe-Leitungsband mit steigender Kr-Konzentration dem des Kr ähnlicher wird bzw. in das des Kr übergeht, wäre eine Verschiebung der Xe-4d Absorptionsstrukturen zu höheren Energien, wie sie auch experimentell gefunden worden ist, zu erwarten. Mit den einzelnen Bändern werden sich nämlich die Zustandsdichte-Maxima, die den Strukturen der Absorptionsspektren entsprechen, in ähnlicher Weise verschieben.

Besser läßt sich dieser Vergleich zwischen experimentellem Befund und Theorie mit den berechneten Zustandsdichte-Maxima der einzelnen Leitungsbänder der Bandschemata (s. Abb. 6, S. 15a) durchführen. Das Ergebnis zeigt der obere Teil der Abb. 37. Die theoretischen Werte (Kreuze) sind folgendermaßen errechnet worden: Im Xe- und im Kr-Bandschema haben entsprechende Zustandsdichte-Maxima (d.h. Maxima gleichen Ursprungs) unterschiedliche energetische Abstände (E) zum Leitungsband-Minimum ( $\Gamma_6^+$ -Punkt). Z.B. ergibt sich für das Maximum des untersten Leitungsbandes.

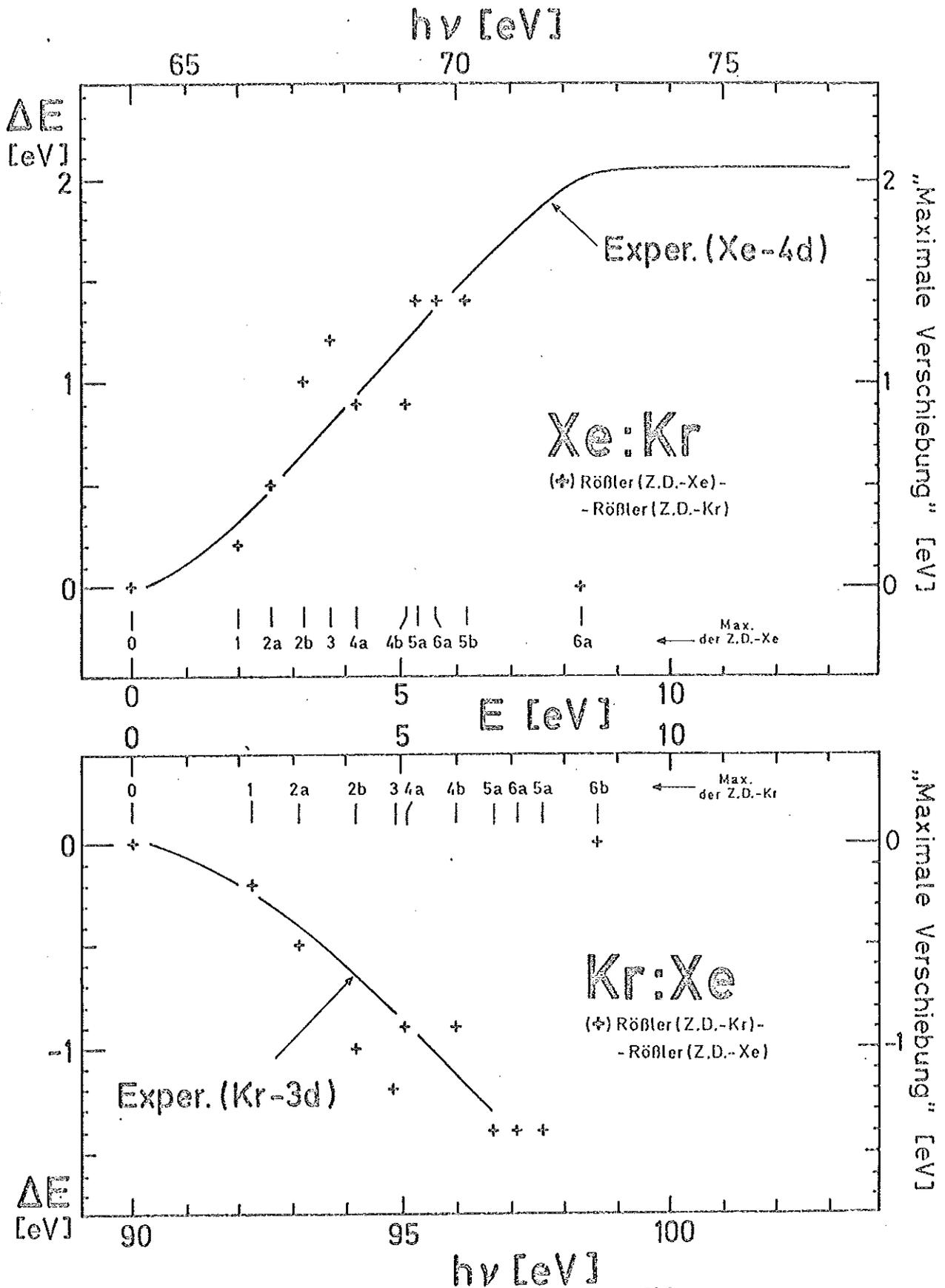


Abb. 37 Energiedifferenz ( $\Delta E$ ) zwischen den energetischen Abständen entsprechender Zustandsdichte (Z.D.) - Maxima der einzelnen Leitungsbänder (1-6) vom Leitungsband - Minimum für Xe und Kr (s. Abb. 6, S. 15a) in Abhängigkeit vom energetischen Abstand ( $E$ ) der Maxima für Xe (oberer Bildteil) bzw. Kr (unterer Bildteil) vom Leitungsband-Minimum. (Zum Vergleich die Kurven der "max. Verschiebung" aus Abb. 25, S. 46b.)

des Xe ein Abstand von 2,0 eV, für das des Kr von 2,2 eV. Wenn aber das Xe-Leitungsband in das des Kr übergeht, werden sich die Maxima des Xe um die Energiedifferenz ( $\Delta E$ ) jener Abstände (entsprechender Zustandsdichte-Maxima) gegenüber dem Leitungsband-Minimum verschieben, d.h. für das angegebene Beispiel um  $\Delta E = 2,2 - 2,0 = +0,2$  eV. Diese Werte sind in der Abb. 37 (oben) gegen die Lage der Zustandsdichte-Maxima bei Xe - d.h. gegen ihren energetischen Abstand (E) vom Leitungsband-Minimum - aufgetragen. (Für jenes Beispiel also bei  $E = 2,0$  eV.) Die Bezeichnung der Zustandsdichte-Maxima für Xe, Kr und Ar ist einheitlich, so daß Maxima mit gleicher Bezeichnung gleichen Ursprung haben: Die einzelnen Leitungsbänder der Xe-, Kr- und Ar-Bandschemata, die am K-Punkt ihre Reihenfolge nie vertauschen, werden nach steigender Energie durchnummeriert. Die zugehörigen Zustandsdichte-Maxima erhalten die gleiche Nummer. Ergeben sich zwei für ein einzelnes Leitungsband, so wird das bei niedriger Energie zusätzlich mit "a" und das bei höherer Energie zusätzlich mit "b" bezeichnet. Die Zustandsdichte-Maxima im obigen Beispiel erhalten also die Bezeichnung "1" (s. unterer Bildrand). - Zusätzlich ist in dieser Darstellung die Kurve eingezeichnet, die sich aus den experimentell ermittelten "max. Verschiebungen" der Xe-4d Absorptionsmaxima in Xe:Kr-Gemischen ergibt (s. Abb. 25, S. 46b). Die zugehörigen Energieskalen befinden sich am rechten und am oberen Bildrand.

Zwischen den "max. Verschiebungen" und den Zustandsdichte-Unterschieden zeigt sich eine auffallende Übereinstimmung in Art und Betrag. Da die benutzten Zustandsdichte-Berechnungen außerdem mit den gemessenen Absorptionsspektren gut übereinstimmen, muß man annehmen, daß das Xe-Leitungsband mit zunehmendem Kr-Gehalt vollständig in das Kr-Leitungsband übergeht. Aus der kontinuierlichen linearen Änderung der Spektren mit steigender Xe-Konzentration kann auf eine kontinuierliche lineare Änderung der Bänder geschlossen werden. Das bedeutet, daß im Gemisch ein Leitungsband vorliegt, das aus dem Xe- und Kr-Band entsprechend dem Konzentrationsverhältnis der Mischungspartner gebildet wird.

Die Bandschemata für Xe von Reilly und für Kr von Fowler (s. Abb. 3, S. 7c) sind nach der gleichen Methode und im gleichen Institut berechnet worden. Sie sollten sich daher auch für einen Vergleich, wie er oben ausgeführt wurde, eignen. Leider liegen keine Zustandsdichte-Berechnungen vor. Der Vergleich wird daher in ähnlicher Art wie oben, nur mit Hilfe der Lage der hochsymmetrischen Punkte der Leitungsbänder durchgeführt (s. Abb. 38). Dabei wird davon ausgegangen, daß die energetische Lage jener Punkte die Lage der Maxima der kombinierten Zustandsdichte ungefähr wiedergibt. Allerdings muß eine Streuung der Werte, wie sie in Abb. 38 auftritt, erwartet werden. - Wie beim Vergleich über die Zustandsdichte ergibt sich auch hier wieder, daß die Werte positiv sind und im Durchschnitt mit steigendem Abstand vom Leitungsband-Minimum anwachsen. Ihr Betrag ist jedoch im Mittel um einen Faktor 1,5 größer. Insgesamt gesehen unterstützt aber das Ergebnis dieses Vergleichs die Annahme, daß die Veränderungen im Xe-4d Spektrum in Xe:Kr-Gemischen durch die oben beschriebene Leitungsband-Änderung hervorgerufen werden.

Weiteren Aufschluß über die Vorgänge im Leitungsband der Xe+Kr-Gemische sollte die Analyse der Veränderungen an den Kr-3d Interband-Übergängen in Kr:Xe-Gemischen ergeben. Da wie bei den Xe-4d Übergängen die Ausgangsniveaus in einer inneren Schale und die Endniveaus nach der obigen Annahme im gleichen Leitungsband wie die der Xe-4d Übergänge liegen, sollten die Veränderungen im Kr-3d Spektrum denen im Xe-4d Spektrum außerordentlich ähnlich sein. Die Ergebnisse entsprechender Untersuchungen bestätigen dies (s. Kap. 5.2.1, S. 49). Daß z.B. die Xe-4d und Kr-3d Spektren eines Xe:Kr=50:50 Gemisches nicht völlig identisch sind, liegt u.a. an der unterschiedlichen Spin-Bahn Aufspaltung der Ausgangsniveaus (Xe 2,00 eV, Kr 1,30 eV) und der Strukturierung des Xe-Spektrums im Kr-3d Absorptionsbereich (s. auch Kap. 5.2, S. 49). - Einen entsprechenden Vergleich (wie für die Xe-4d Übergänge) zwischen den Zustandsdichte-Unterschieden von Kr und Xe (nach U. Rößler) und den experimentell ermittelten "max. Verschiebungen" der Kr-3d Übergänge in

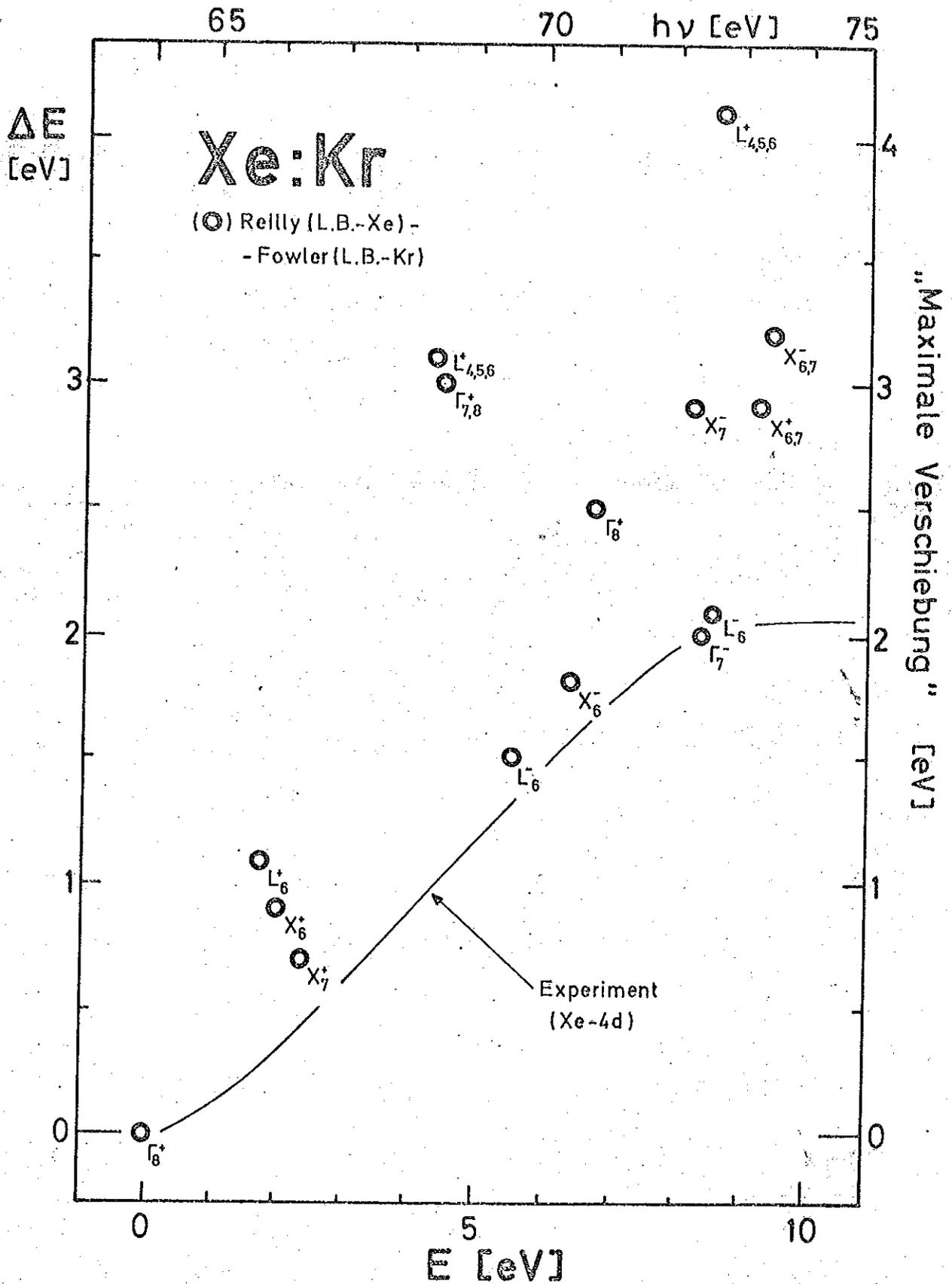


Abb. 38 Vergleich der Leitungsbänder: Xe (Reilly<sup>28</sup> - O.P.W. + tight-binding) - Kr (Fowler<sup>27</sup> - O.P.W. + tight-binding). Vergleich wie in Abb. 37, nur mit Hilfe der hochsymmetrischen Punkte (s. Abb. 3, S. 7c).

Kr:Xe-Gemischen bringt Abb. 37 (S. 64a, unterer Bildteil). Dabei werden die Energiedifferenzen in Abhängigkeit vom energetischen Abstand der Zustandsdichte-Maxima für Kr (!) vom Leitungsband-Minimum dargestellt. Die negative Energiedifferenz gibt an, daß die Maxima für Xe, das im Experiment die Verschiebung der Kr-Maxima bewirkt, näher beim Leitungsband-Minimum liegen als entsprechende Maxima des Kr. - Auch bei diesem Vergleich zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den "max. Verschiebungen" und den Zustandsdichte-Unterschieden. Es ergeben sich also auch aus diesen Untersuchungen Hinweise dafür, daß sich in Xe:Kr-(Kr:Xe-)Gemischen ein Leitungsband entwickelt, das aus dem Xe- und Kr-Band entsprechend dem Konzentrationsverhältnis der Mischungspartner gebildet wird.

#### 6.2.2 Xe:Ar- (Ar:Xe-) und Kr:Ar (Ar:Kr-)Gemische.

Interpretiert man wie in den Xe:Kr- (Kr:Xe-)Gemischen die experimentell schwieriger zu bestimmenden Veränderungen in den Xe:Ar- (Ar:Xe-) und Kr:Ar- (Ar:Kr-) Gemischen an den Absorptionsmaxima des Xe-4d Spektrums (s. Kap. 5.1.2, S. 47), des Kr-3d Spektrums (s. Kap. 5.2.2, S. 50) bzw. des Ar-2p Spektrums (s. Kap. 5.3.1, S. 52), so ergibt sich, grob abgeschätzt, folgendes: Im Ar sollten die einzelnen Leitungsbänder weiter voneinander entfernt sein als die im Kr und wesentlich weiter als die im Xe - und zwar um den Betrag (bzw. den doppelten Betrag bei Xe+Ar), der sich auch aus dem Unterschied der Xe- und Kr-Bandschemata ergibt.

Die Leitungsband- bzw. Zustandsdichte-Berechnungen von U. Rößler stimmen jedoch mit diesem Ergebnis nicht überein. Deutlich erkennt man dies in Abb. 39 bzw. 40 bei einem Vergleich der Zustandsdichte-Unterschiede mit den entsprechenden "max. Verschiebungen", wie er analog auch für Xe und Kr in Kap. 6.2.1 bzw. Abb. 37 durchgeführt wurde: Nach den theoretischen Werten sollten die Xe-4d Absorptionsmaxima bei Zumischung von Ar kleine positive und sogar negative Verschiebungen aufweisen (Abb. 39). Die Kr-3d Strukturen sollten sich alle zu niedrigen Energien

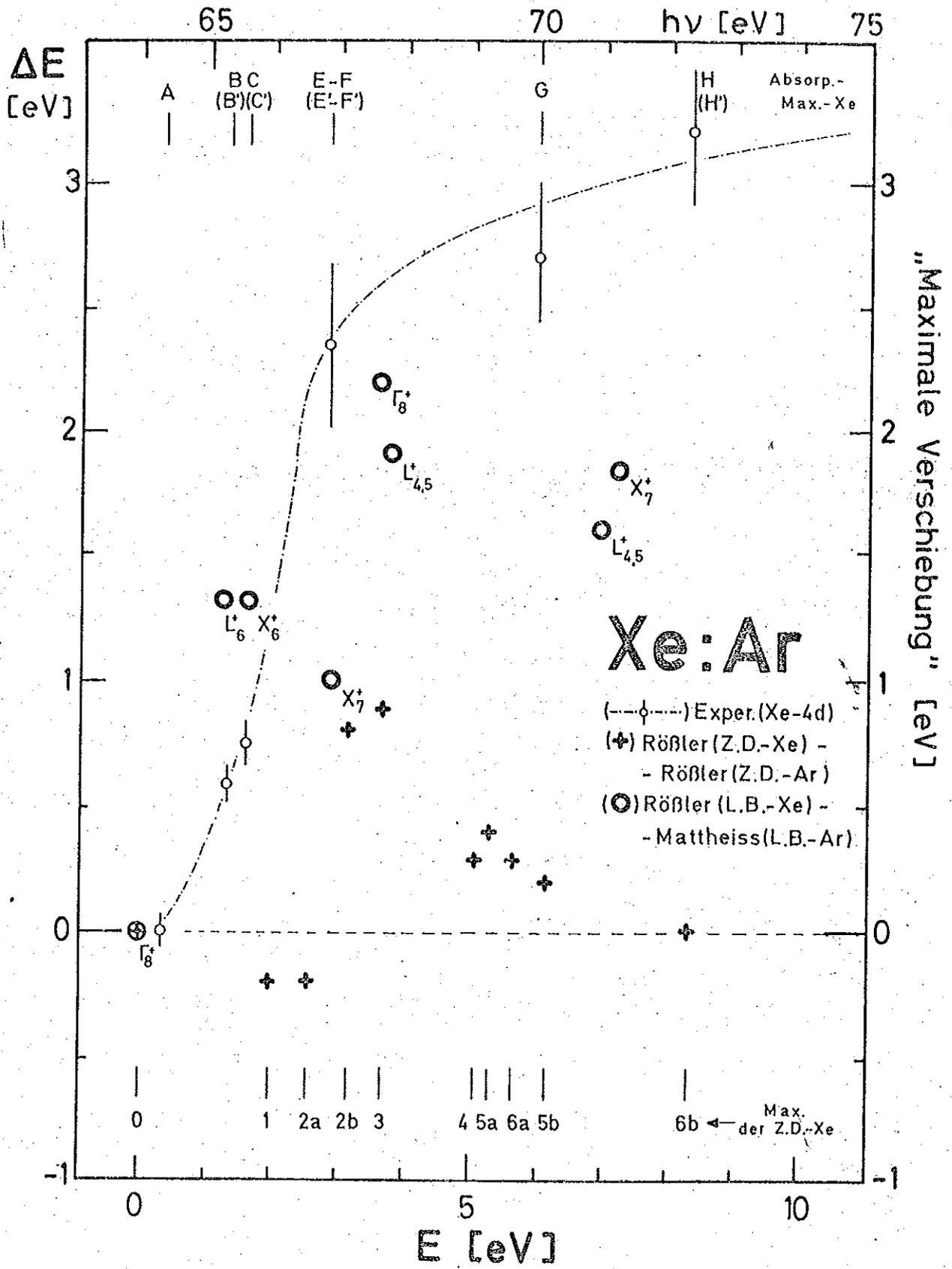


Abb. 39 Zustandsdichte- und Leitungsbänder-Vergleich für Xe:Ar. (Zustandsdichte von Xe und Ar s. Abb. 6, S. 15a; Leitungsbänder von Xe (Rößler<sup>22</sup> - K.K.R.) s. Abb. 2, S. 7b und Kr (Mattheiss<sup>24</sup> - A.P.W.) s. Abb. 3, S. 7c. Vergleich wie in Abb. 37 bzw. 38.

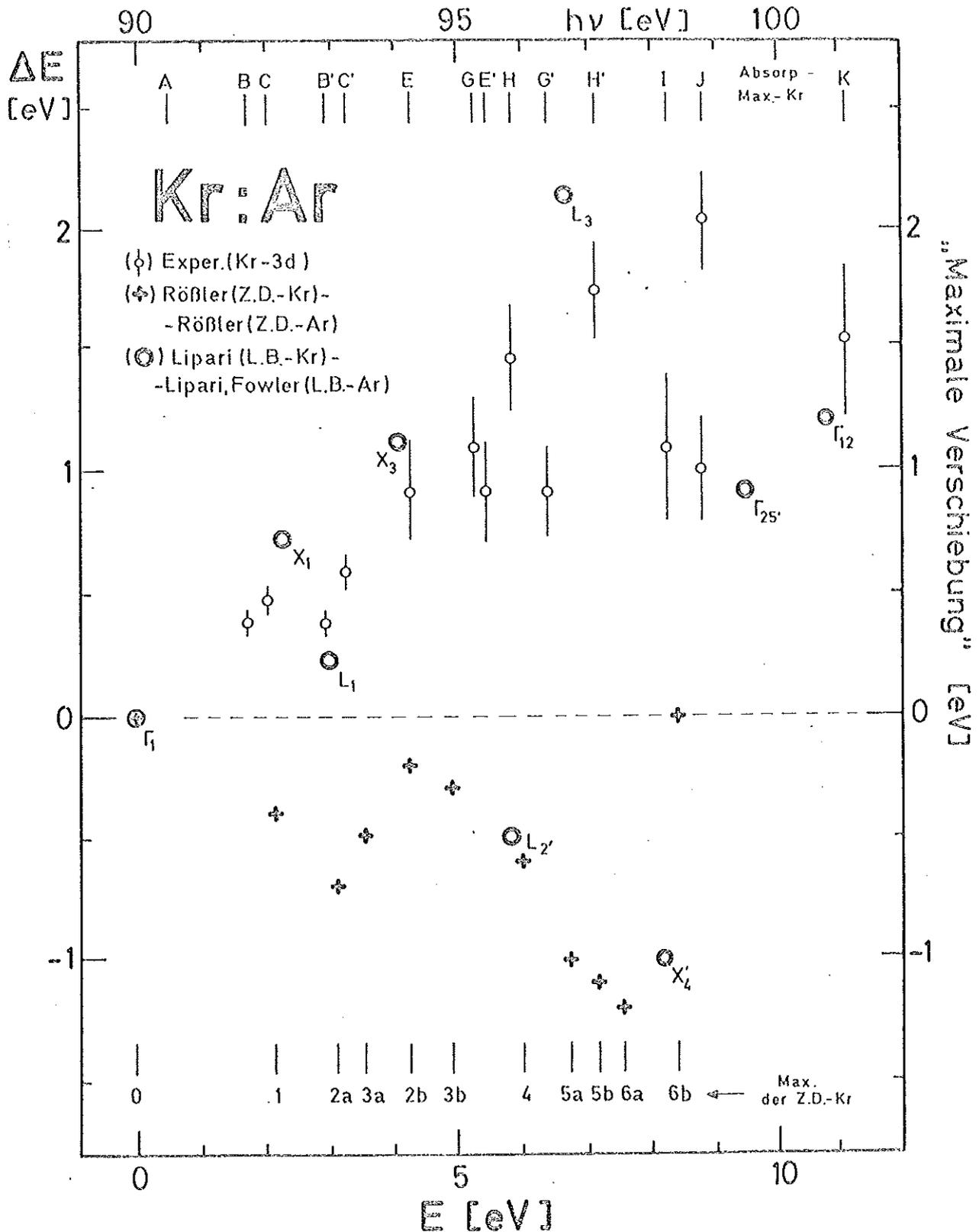


Abb. 40 Zustandsdichte- und Leitungsbänder-Vergleich für Kr:Ar. (Zustandsdichte von Xe und Ar s. Abb. 6, S. 15a; Leitungsbänder von Kr (Lipari<sup>75</sup> - O.P.W.) und Ar (Lipari und Fowler<sup>25</sup> - O.P.W.) s. Abb. 3, S. 7c.. Vergleich wie in Abb. 37 bzw. 38.

verschoben, wobei der Betrag mit zunehmendem Abstand vom Einsatz der Übergänge im Durchschnitt zunehmen sollte (Abb. 40). Dies alles steht im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen, wo durchweg nur positive und mit wachsendem Abstand vom Einsatz der Übergänge größer werdende Verschiebungen auftreten, die für die Xe:Ar-Gemische ca. doppelt so groß sind wie für die Kr:Ar-Gemische. Dies ist auch aus dem Vergleich mit den eingezeichneten "max. Verschiebungen" der Absorptionsmaxima erkennbar.

Eine befriedigende Lösung für diese große Diskrepanz konnte noch nicht gefunden werden. Anhaltspunkte für mögliche Erklärungen gibt es jedoch:

Die Xe- und Kr-Zustandsdichte-Berechnungen scheinen nicht fehlerhaft zu sein, denn ihre Verwendbarkeit hat sich sowohl im Vergleich mit den Xe- bzw. Kr-Spektren wie auch bei der Interpretation der Mischungsveränderungen in Xe:Kr- (Kr:Xe-)Gemischen gezeigt. Ebenso müssen die experimentellen Ergebnisse für den überwiegenden Teil der untersuchten Absorptionsmaxima als gesichert gelten, denn sie sind aus vielen Spektren verschiedener Proben und Konzentrationsverhältnisse sowie jeweils aus zwei Spektralbereichen ermittelt worden.

Eine mögliche Erklärung könnte eine ungenaue Ar-Zustandsdichte-Berechnung sein. Die gute Übereinstimmung dieser Kurve mit der experimentellen (s. Abb. 7, S. 15b) scheint jedoch dagegensprechen. Andererseits gibt es für Kr und Ar zwei vergleichbare Leitungsband-Berechnungen (von Lipari bzw. Lipari, Fowler), die nach der gleichen Näherungsmethode berechnet worden sind. Ein Vergleich zwischen ihnen mit Hilfe der hochsymmetrischen Punkte (wie in Kap. 6.2.1) läßt eine grobe Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erkennen (s. Abb. 40), wenn man vom  $L_{27}$  und  $X'_4$ -Punkt im negativen Bereich absieht. - Vergleichbare Leitungsband-Berechnungen für Xe und Ar (außer denen von U. Rößler) liegen nicht vor. Auf Grund der experimentellen Ergebnisse sollte in bezug auf das Xe-Leitungsband von U. Rößler

das Ar-Leitungsband ungefähr dem gleichen, das von Mattheiss (s. Abb. 3, S. 7c) nach der APW-Näherungsmethode berechnet wurde. In diesem Falle würden die Leitungsband-Unterschiede ungefähr den experimentellen Werten entsprechen (s. Abb. 39).

Eine weitere, aber noch weniger befriedigende Erklärung wäre die Annahme einer zusätzlichen Verschiebung der Leitungsbander gegenüber den Ausgangsniveaus. Mit großer Sicherheit sind im Xe-4d Spektrum die Absorptionsmaxima E-F und G Interband-Übergänge. Sie werden nach den Berechnungen von U. Rößler hauptsächlich vom 2a bzw. 5b Maximum der Zustandsdichte hervorgerufen. Die "max. Verschiebungen" und die entsprechenden Zustandsdichte-Unterschiede für diese Strukturen unterscheiden sich nach Abb. 39 um ca. 2,5 eV. Das bedeutet, daß eine zusätzliche Abstandsvergrößerung zwischen Core- und Leitungsband von ca. 2,5 eV auf Grund dieser Vergleichs angenommen werden müßte. Dies ist jedoch unvereinbar mit der beobachteten, sehr viel geringeren Verschiebung des Absorptionsmaximums D (bzw. D') (s. Abb. 26, S. 47a und Abb. 27, S. 47b), das nach U. Rößler sicher auf das Maximum der Zustandsdichte des ersten Leitungsbandes zurückzuführen ist. Auch könnte das Maximum A, das keine mischungsabhängige Verschiebung zeigt, im Xe-4d Spektrum nicht mehr als Einsatz dieser Interband-Übergänge gedeutet werden.

Für die Kr-3d Übergänge gilt ähnliches. Eine, wie oben durchgeführte Anpassung der Maxima im Bereich 3 - 5 eV oberhalb des Einsatzes der Übergänge bzw. des Leitungsband-Minimums ergäbe eine Änderung des Abstandes zwischen Core- und Leitungsband um ca. 1,3 eV. Damit läßt sich jedoch nicht erklären, warum die "max. Verschiebungen" mit größerem Abstand der Maxima vom Einsatz zunehmen, die Zustandsdichte-Unterschiede plus konstanter Abstandsänderung aber abnehmen.

In diesem Zusammenhang soll noch auf eine weitere ungeklärte Frage hingewiesen werden. Im Xe-4d und Kr-3d Spektrum verschiebt sich das Maximum A, das direkt am Einsatz der Übergänge liegt, mit zunehmendem Ar-Gehalt nicht. Die folgenden Maxima

werden jedoch verschoben - und zwar umso stärker, je weiter die Maxima vom Einsatz der Interband-Übergänge entfernt sind. Für die Absorptionsstrukturen im Ar-2p Spektrum deuten die "max. Verschiebungen" dagegen ein etwas abweichendes Verhalten an (s. Tab. 5, S. 53). Wie im Xe-4d und Kr-3d Spektrum nehmen sie zwar mit höherer Energie zu, doch findet man am vermuteten Einsatz der Interband-Übergänge bei ca. 246 eV schon Werte von ca. -0,4 bis -0,2 eV. Auch das Maximum B scheint sich um ca. 0,3 bis 0,4 eV stärker zu verschieben als Maxima mit entsprechendem Abstand vom Einsatz der Übergänge im Xe-4d bzw. Kr-3d Spektrum. Da aber der Wert der "max. Verschiebung" für B nur auf  $\pm 0,3$  eV angegeben werden kann, ist das letztere sehr unsicher. Es erscheint daher fraglich, ob diese Beobachtungen entweder als Anzeichen für eine zusätzliche Verringerung des Abstandes der Ar-2p Niveaus vom Leitungsband-Minimum um ca. 0,3 bis 0,5 eV gedeutet werden dürfen oder ob sie darauf hinweisen, daß der Einsatz der Ar-2p Übergänge nicht, wie bisher vermutet, bei 246 eV, sondern bei etwas niedrigerer Energie (ca. 244,5 eV) liegt. Eine dritte Interpretationsmöglichkeit wäre diese: Da A(A') mit großer Wahrscheinlichkeit exzitonischen Ursprung hat (s. Kap. 2.4.2), ist nicht auszuschließen, daß der Betrag der "max. Verschiebung" in anderer Weise von der energetischen Lage der Anregung abhängt als die der Zustandsdichte-Absorptionsmaxima. Die gute Übereinstimmung der "max. Verschiebung" der beiden Arten von Anregungen im Xe-4d und Kr-3d Spektrum mag rein zufällig sein.

### 6.2.3 Ne:Ar-Gemische

Bei den Ne:Ar-Gemischen wurden nur die Veränderungen an den Ne-2s Autoionisationslinien gemessen (s. Kap. 5.4). Da auch sie exzitonischen Ursprung haben, können vom Experiment her keine direkten Aussagen über die Veränderungen in den Leitungsbändern gemacht werden. Auf Grund der Leitungsband-Berechnungen (s. Abb. 2, S. 7b und 3, S. 7c) sollten jedoch im Gemisch mit Ne große Unterschiede der Zustandsdichte-Absorptionsmaxima auftreten, da der Abstand hochsymmetrischer Punkte im Ne-Leitungsband-Minimum sehr viel größer ist als der entsprechender Punkte der Leitungsbänder anderer

Edelgase. Auf so große Veränderungen an den Zustandsdichte-Absorptionsstrukturen weisen evtl. auch die starken Verschiebungen der Ne-2s Autoionisationslinien hin, die die größten sind, die an Exzitonen beobachtet wurden. Daß ein gewisser Zusammenhang in der Richtung und auch in den Beträgen der Verschiebungen zwischen beiden Arten der Absorptionsstrukturen besteht, hat sich bisher in allen anderen Gemischen bestätigt. Es wird daher angenommen, daß dies ebenfalls für die Ne:Ar-Gemische gilt.

Keitel<sup>13</sup> nimmt an, daß es sich bei den Ne-2s Autoionisationslinien um eine Wannierserie 2. Klasse handelt, die zum Leitungsband-Minimum hin konvergiert. Da diese Serie mit steigender Ar-Konzentration zu niedrigen Energien verschoben wird und gleichzeitig der Abstand der beiden beobachteten Linien abnimmt, müßte aus dem Verhalten der Seriengrenze auf eine maximale Verkleinerung des Abstandes vom Leitungsband-Minimum zum Ne-2s Ausgangsniveau um ca. 1,55 eV geschlossen werden. In Kap. 6.2 wird jedoch gezeigt, daß die Ne-2s Autoionisationslinien nicht in dieser Weise interpretiert werden können und daß einiges gegen eine Kopplung von Seriengrenze und Leitungsband-Minimum spricht. Damit kann auch aus dem mischungsabhängigen Verhalten dieser Exzitonenserie nicht auf das Verhalten des Leitungsband-Minimums geschlossen werden, so daß sich auch hier, wie in den anderen Spektren, keine mischungsabhängige Änderung des Abstandes der Ausgangsniveaus zum Leitungsband-Minimum nachweisen läßt.

#### 6.2.4 Ar:N<sub>2</sub><sup>-</sup> und Kr:N<sub>2</sub><sup>-</sup>-Gemische

Sowohl in Ar:N<sub>2</sub><sup>-</sup> als auch in Kr:N<sub>2</sub><sup>-</sup>-Gemischen treten starke Verschiebungen der Ar-2p bzw. Kr-3d Absorptionsstrukturen in der Nähe vom Einsatz der Übergänge auf (s. Kap. 5.3.2, S. 52 und Kap. 5.5, S. 54), wie sie auch für Gemische mit Ne erwartet werden. Dies stimmt mit theoretischen Überlegungen überein, nach denen das erste Leitungsband im Ne- und im N<sub>2</sub><sup>-</sup>-Bandschema ähnlich sein sollte<sup>76</sup>. Außerdem wird angenommen, daß der Abstand der höheren N<sub>2</sub><sup>-</sup>-Leitungsbander vom Leitungsband-Minimum sehr viel größer ist als der Abstand für die entsprechenden Ar-Leitungsbander. Die Ar-2p

Absorptionsmaxima E und D' werden als Zustandsdichte-Maxima jener Leitungsbänder interpretiert (s. Abb. 6, S. 15a und 7, S. 15b). Sie sollten sich daher schon bei geringem N<sub>2</sub>-Anteil sehr stark verschieben und die Beobachtung, daß sie schon bei einer N<sub>2</sub>-Konzentration von 25 % nicht mehr identifiziert werden können (s. Abb. 33, S. 52a), scheint dies zu bestätigen.

Abschließend soll noch darauf hingewiesen werden, daß die Struktur A (A') im Ar-2p Spektrum im Gegensatz zu den Ar:Xe- und Ar:Kr-Gemischen, durch N<sub>2</sub>-Zumischungen nicht verschoben wird (was zur Identifikation von A' maßgebend beigetragen hat). Eine Erklärung hierfür gibt es noch nicht. Dagegen wird die in Kr:N<sub>2</sub>-Gemischen stabile energetische Lage des Kr-3d Absorptionsmaximums A für N<sub>2</sub>-Konzentrationen  $\leq 30$  % wie die stabile Lage der Struktur A des Xe-4d Spektrums in Xe:Kr- und Xe:Ar-Gemischen interpretiert: A ist ein Zustandsdichte-Maximum am Leitungsband-Minimum, dessen Abstand zum Kr-3d Niveau bei mischungsabhängigen Leitungsbänder-Änderungen konstant bleibt - und damit auch die energetische Lage von A im Kr-3d Spektrum.

### 6.3 2e-Anregungen

Die Absorptionsmaxima im Xe-4d und Kr-3d Spektrum bei ca. 80 eV bzw. bei ca. 110 eV verschieben sich in Gemischen weniger als auf Grund ihres Abstandes vom Einsatz der Xe-4d bzw. Kr-3d Übergänge erwartet worden wäre (s. Kap. 5.1.1, S. 45 und Kap. 5.2.2, S. 51). Da diese Maxima als 2e-Anregungen gedeutet werden, wird versucht, ihr abweichendes Verhalten aus dieser Deutung heraus zu interpretieren:

Bei 2e-Anregungen bewirkt ein Photon den gleichzeitigen Übergang von einem Elektron aus dem Xe-4d (bzw. Kr-3d)Niveau und einem Elektron aus dem Xe- (bzw. Kr-)Valenzband ins Leitungsband. Die mischungsabhängigen Positionsveränderungen dieser Anregungsstrukturen sollten daher denen der Xe-4d (bzw. Kr-3d) Einelektronen-Übergänge

ins Leitungsband plus denen der Xe- (bzw. Kr-)Einelektronen-Valenzband-Übergänge ins gleiche Leitungsband entsprechen. Während die Übergänge aus den Core-Niveaus ausführlich in Gemischen untersucht worden sind, kann für die Übergänge aus dem Valenzband nur angenommen werden, daß sie sich ähnlich verhalten. Dies ergibt sich aus der Theorie von Onodera und Toyozawa<sup>47</sup> (s. Kap. 2.5, S. 16) und den vorläufigen Ergebnissen der Reflexionsmessungen im Bereich der Fundamentalabsorption (s. Kap. 5.6, S. 55). Nimmt man nun an, daß jene Absorptionsmaxima durch 2e-Übergänge ins unterste Leitungsband hervorgerufen werden, so werden bei ihnen in Gemischen nur geringe Verschiebungen, wie sie auch beobachtet werden, auftreten. Denn der Abstand dieses Leitungsbandes zum Xe-4d (bzw. Kr-3d) Niveau und zum Xe- (bzw. Kr-)Valenzband ändert sich nicht bzw. nur sehr wenig.

Diese zwanglose Deutung der fehlenden bzw. sehr geringen Verschiebungen jener Absorptionsmaxima wird neben der Tatsache, daß so starke Abweichungen gegenüber dem Verhalten der übrigen Strukturen auftreten, als weitere Bestätigung für die bisherige Interpretation jener Maxima als 2e-Anregungen angesehen.

## 6.4 Exzitonen

### 6.4.1 Trennbarkeit von Exzitonen und Interband-Absorptionsmaxima

Die Untersuchungen des Xe-4d und Kr-3d Spektralbereichs mit Hilfe von Edelgasgemischen ergaben, daß sich die Absorptionsmaxima, die wahrscheinlich Exzitonen sind (s. Kap. 2.4), in der gleichen Weise wie Interband-Absorptionsmaxima verschieben. Im Ar-2p Bereich kann ein unterschiedliches Verhalten nur vermutet werden (s. Kap. 6.2.2, S. 70). Im Ne-2s Bereich ist ein direkter Vergleich nicht möglich, da nur das Verhalten der Ne-2s Autoionisationslinien bekannt ist.

Insgesamt ergibt sich also, daß Exzitonen und Interband-Übergänge an ihren Mischung abhängigen Positionsänderungen nicht eindeutig unterschieden werden können.

In den Mischungsexperimenten weisen aber die relativen Größenveränderungen der Absorptionsmaxima (s. Kap. 5) darauf hin, daß es sich bei B(B') und C(C') im Xe-4d und Kr-3d Spektrum sowie bei A im Ar-2p Spektrum nicht um Interband-Übergänge, sondern um exzitonische Anregungen handelt. Ausnahmslos werden jene Strukturen gegenüber den anderen Maxima ausgeprägter. Erklärt werden könnte dies durch eine zunehmende Isolation der Wirtsatome, die bewirkt, daß atomare Niveaus bevorzugt werden ("Impurity"-Charakter). In den Spektralbereichen ist außerdem bei den meisten der untersuchten Gemische die Absorption der Fremdschubstanz geringer als die der Wirtsschubstanz. Dies kann ebenfalls dazu führen, daß die relative Größe der Exzitonen zunimmt, denn mit dem Absorptionsuntergrund nimmt die Zahl möglicher Zerfallskanäle für die Exzitonen ab.

### 6.4.2 Beziehungen der Exzitonen zur ersten Gaslinie

Im letzten Kapitel wurde dargelegt, daß sich Exzitonen und Interband-Übergänge auf Grund ihrer mischungsabhängigen Verschiebungen nicht eindeutig unterscheiden lassen. Man könnte also annehmen, daß auch für Exzitonen die "max. Verschiebung" am Einsatz der Interband-Übergänge minimal wird. Die mischungsabhängigen Veränderungen im Ar-2p Spektrum (s. Kap. 6.2.2) lassen jedoch vermuten, daß möglicherweise auch eine andere Stelle im Spektrum in Frage kommen könnte. Da bei allen untersuchten Exzitonen die "max. Verschiebung" mit der Energie der Ausgangslage

zunimmt, muß diese Stelle, von der energetischen Lage jener Exzitonen aus gesehen, bei bis zu einigen eV niedrigeren Energien liegen. Für die Exzitonen der Xe-4d und Kr-3d Übergänge z.B. müßte diese Stelle in der Nähe des Einsatzes der Interband-Übergänge liegen, d.h. für Xe bei ca. 64 - 65 eV und für Kr bei ca. 90 - 91 eV. In den fraglichen Energiebereichen der Festkörper-Absorptionsspektren weist nichts auf eine solche Stelle hin. Da die Exzitonen jedoch große Ähnlichkeit mit den Gaslinien zeigen, worauf in Kap. 2.4 mehrfach hingewiesen wird, sind die mischungsabhängigen Positionsänderungen der Exzitonen auf eine Beziehung zu den Gaslinien hin überprüft worden.

Schon für die reinen festen Edelgase ergibt sich eine interessante Abhängigkeit bei der Berechnung der Energiedifferenz zwischen der energetischen Position der Exzitonen (A im Ne-2s, Ar-3s, Ar-2p und B im Kr-3d, Xe-4d Spektrum) und der ersten Linie im entsprechenden Gasspektrum. In Abb. 4 (S. 12a) sind die Gas- und Festkörperspektren, die jene Absorptionsmaxima enthalten, im gleichen Maßstab so übereinander gezeichnet, daß die jeweils ersten Gaslinien den gleichen Abstand vom linken Bildrand haben. Dadurch wird jene Abhängigkeit schon an den Spektren deutlich erkennbar:

Der energetische Abstand der oben aufgeführten Exzitonen zur ersten Gaslinie nimmt vom Ne über Ar und Kr bis zum Xe hin ab, wobei die Änderung immer geringer wird. In beiden Ar-Spektren ist der Abstand jedoch der gleiche. Wichtig ist auch die Feststellung, daß in allen Spektren das Exziton bei höherer Energie liegt als die erste Gaslinie.

Die Beziehung besteht übrigens auch zwischen dem ersten Exziton und der ersten Gaslinie im Bereich der Fundamentalabsorption der Edelgase (s. Tab. 9). Für Xe allerdings liegt das Exziton, besonders für die energetische Lage aus Absorptionsmessungen, bei geringfügig niedrigerer Energie als die erste Gaslinie.

Tabelle 9

Energetische Lage (eV) des ersten Exzitons gegenüber der ersten Gaslinie im Bereich der Fundamentalabsorption sowie die ihrer Spin-Bahn Partner. Es bedeutet:

(a) Werte für die reinen Edelgase bei Absorptions-,  
(b) bei Reflexionsmessungen (s. Tab. 7, S. 56). Die erste Angabe in den Klammern bezeichnet das Exziton, die zweite die Gaslinie (die Lage der Gaslinien wurde für Ne der Ref. 13 und die der übrigen Edelgase der Ref. 2 entnommen).

	Ne-2p	Ar-3p	Kr-4p	Xe-5p
	$((^3P_1 + ^1P_1) - 3s)$	$(^3P_1 - 4s)$	$(^3P_1 - 5s)$	$(^3P_1 - 6s)$
(a)	+0,73	+0,48	+0,14	-0,07
(b)	+1,13	+0,42	+0,22	+0,02
	$((^3P_1 + ^1P_1) - 3s')$	$(^1P_1 - 4s')$	$(^1P_1 - 5s')$	$(^1P_1 - 6s')$
(a)	+0,56	+0,47	+0,25	-0,04
(b)	+0,96	+0,38	+0,72	-0,01

Noch aufschlußreicher bei dieser Betrachtungsweise ist das Ergebnis der Mischungsexperimente für die Anregungen aus inneren Schalen: Wird zu einem Edelgas (Wirtssubstanz) ein anderes (Fremdschubstanz) gemischt, so vergrößert oder verkleinert sich jener Abstand (Gaslinie - Exziton). Er wird größer (bzw. kleiner), wenn dieser Abstand in den Spektren der reinen Fremdschubstanz größer (bzw. kleiner) ist als in den Spektren der reinen Wirtsschubstanz. Der maximale bzw. minimale Abstand, der sich durch Zumischung eines anderen Edelgases erreichen läßt, kann aus den "max. Verschiebungen" der Exzitonen ermittelt werden. Im Kristall wird in diesem Fall das angeregte Atom praktisch nur noch von Atomen der Fremdschubstanz umgeben.

In Abb. 41 sind diese maximalen (bzw. minimalen) Abstände sowie die oben beschriebenen Abstände für die reinen Edelgase (bei denen im Festkörper das angeregte Atom von gleichartigen Atomen umgeben ist) in Abhängigkeit von der Art der Atome, die das angeregten Atom umgeben, dargestellt. Es zeigt sich, daß der Abstand jener Exzitonen von der ersten Gaslinie nur von der Umgebung der angeregten Atome im Festkörper abhängt und nicht vom Ausgangsniveau oder der Art des angeregten Atoms. Gleich sind z.B.

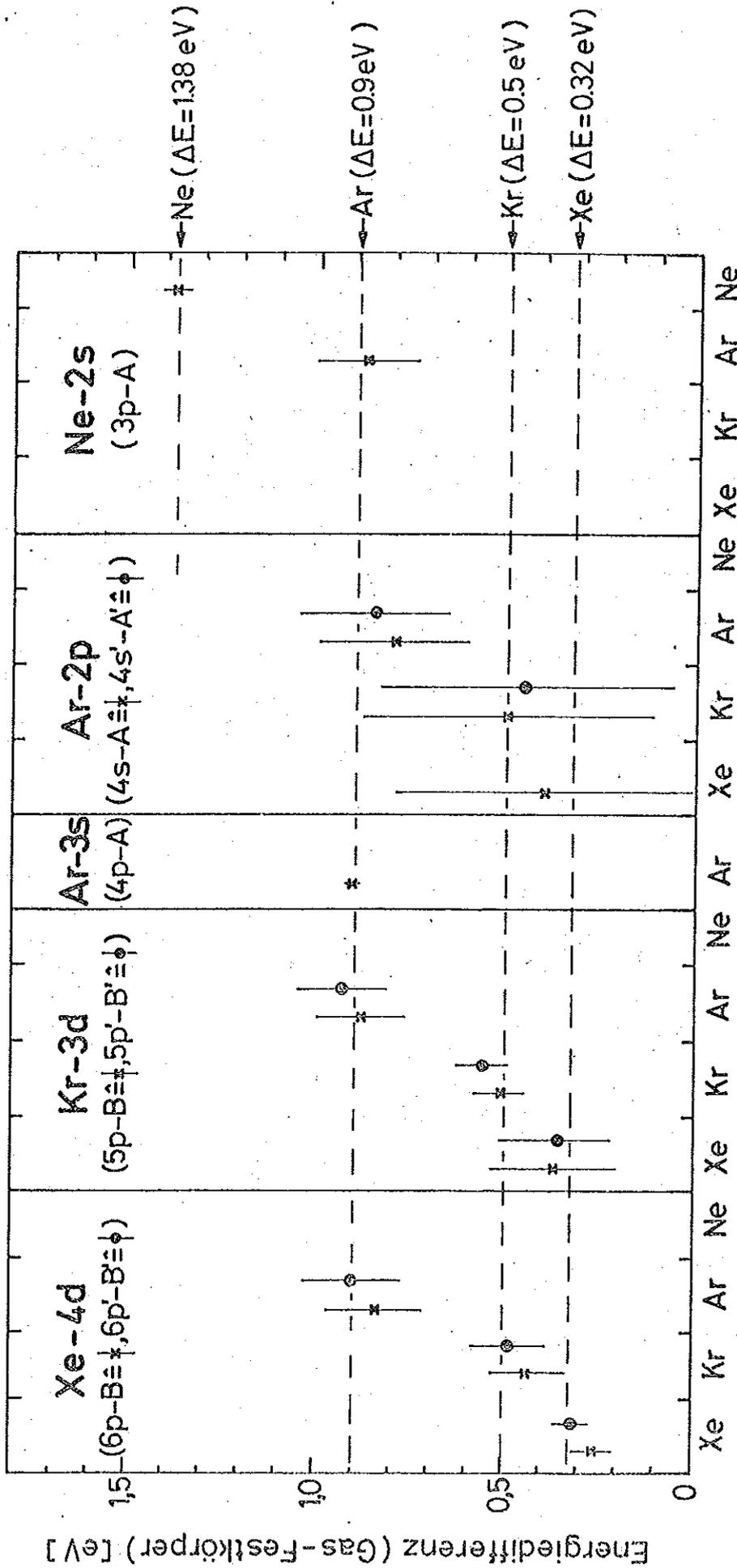
- der Abstand des Exzitons A von der 4p-Gaslinie im Ar-3s Spektrum des reinen Ar,
- der Abstand des Exzitons A (bzw. A') von der 4s (bzw. 4s') Gaslinie im Ar-2p Spektrum des reinen Ar,
- der maximale Abstand des Exzitons B (bzw. B') von der 6p (bzw. 6p') Gaslinie im Xe-4d Spektrum der Xe:Ar-Gemische,
- der maximale Abstand des Exzitons B (bzw. B') von der 5p (bzw. 5p') Gaslinie im Kr-3d Spektrum der Kr:Ar-Gemische,
- der minimale Abstand des Exzitons A von der 3p-Gaslinie im Ne-2s Spektrum der Ne:Ar-Gemische.

In allen aufgeführten Beispielen beträgt der Abstand ( $\Delta E$ ) ca. 0,9 eV.

Auf Grund dieser Beziehungen muß angenommen werden, daß jene Exzitonen von der gleichen Art sind und ein enger Zusammenhang zwischen ihnen und der jeweils ersten Gaslinie besteht.

#### 6.4.3 Exzitonen und Gaslinienserien

Die erste Gaslinie ist in allen Spektren das Anfangsglied einer Gaslinienserie, in der weitere Mitglieder in kleineren Abständen und mit abnehmender Oszillatorstärke folgen. Da das erste Exziton eine starke Ähnlichkeit und einen engen Zusammenhang mit der ersten Gaslinie erkennen läßt (s.o.), stellt sich die Frage, ob alle jene Exzitonen ebenfalls die Anfangsglieder von Serien sind. Für die Exzitonen des Ne-2s



Umgebung

Abb. 41 Energiedifferenz zwischen der Lage der ersten Gaslinie und des ersten großen Festkörper-Absorptionsmaximum (Exziton) für verschiedene Übergänge in Abhängigkeit von der Kristallsubstanz, die das angeregte Atom umgibt. (Rechts ist der sich ergebende Mittelwert für die verschiedenen Kristallsubstanzen angegeben)

und auch des Ar-3s Spektrums wurde dies immer angenommen - für B und C im Kr-3d und Xe-4d Spektrum dagegen gab es auch andere Interpretationen (s. Kap. 2.4.1, S. 12). Dies lag daran, daß einerseits C manchmal als Interband-Absorptionsmaximum interpretiert wurde und andererseits zuwenig Anhaltspunkte für eine Exzitonenserie vorlagen. Daß C im Kr-3d und Xe-4d Spektrum ein Exziton ist, wurde schon nachgewiesen, und weitere Anhaltspunkte für Exzitonenserien ergeben sich, wenn man die Eigenschaften der Exzitonenserien aller Spektren in Abb. 4 (S. 12a) vergleicht und die Ergebnisse aus den Mischungsexperimenten hinzuzieht.

Aus Abb. 4 erkennt man folgendes: Den jeweils ersten, untereinander sehr ähnlichen Exzitonenserien jener Spektren folgt bei etwas höherer Energie in allen Spektren, das Ar-2p Spektrum ausgenommen, ein weiteres Exziton: B im Ne-2s und Ar-3s Spektrum, C im Kr-3d und Xe-4d Spektrum. Wie es für ein höheres Serienmitglied erwartet wird, hat es immer, verglichen mit dem jeweils ersten Exziton, das gleiche Profil, die gleiche Halbwertsbreite und eine geringere Oszillatorstärke. Im Ne-2s Spektrum ist zusätzlich noch ein weiteres Exziton zu erkennen, das auf Grund von Profil und Abstand zu den ersten Exzitonenserien - den Eindruck eines Seriencharakters noch deutlicher werden läßt. - Vergleicht man die Spektren miteinander, so bemerkt man eine auffallende Tendenz: Die Übereinstimmung von Gaslinien- und Exzitonenserie wird vom Ne über Ar und Kr bis zum Xe immer schlechter. Dies liegt u.a. daran, daß das Verhältnis der Größe von Exzitonenserien und entsprechender Gaslinie sowie der Abstand zwischen dem ersten und dem zweiten Exziton bis zum Xe hin kleiner wird (während der Abstand zwischen der ersten und der zweiten Gaslinie nur geringfügig abnimmt (Ne(3p-4p):1,57 eV, Ar(4p-5p):1,38 eV, Kr(5p-6p):1,35 eV, Xe(6p-7p): 1.26 eV)). In diesem Zusammenhang erhebt sich die Frage, ob sich auch der Abstand zwischen dem ersten und dem zweiten Exziton in der gleichen Weise ändert wie der Abstand zwischen dem ersten Exziton und der ersten Gaslinie.

Ein entsprechender Vergleich zeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist (s. Abb. 42). Die Energiedifferenz zwischen der energetischen Lage des ersten und des zweiten Exzitons hängt nur von der Umgebung - und nicht von der Art des angeregten Atoms ab. So gleichen sich z.B.

- der Abstand von A und B im Ar-3s Spektrum,
- der maximale Abstand von B und C (bzw. B' und C') im Xe-4d Spektrum der Xe:Ar-Gemische,
- der maximale Abstand von B und C (bzw. B' und C') im Kr-3d Spektrum der Kr:Ar-Gemische und
- der minimale Abstand von A und B im Ne-2s Spektrum der Ne:Ar-Gemische.

Sein Wert beträgt bei allen diesen Beispielen ca. 0,49 eV.

Dieses Ergebnis bestätigt also die Vermutung, daß die Exzitonenaare (erstes Exziton - zweites Exziton) sich gleichen. Dies wiederum erhärtet den Verdacht, daß die Exzitonenaare dieser Spektren die ersten beiden Mitglieder von Exzitonenserien sind, was im Ne-2s Spektrum am besten zu erkennen ist.

Ob das Exziton im Ar-2p Spektrum ebenfalls zu einer Exzitonenserie gehört, ist nicht ganz sicher, denn weitere Exzitonen wurden nicht gefunden. Allerdings ist vermutet worden<sup>13</sup>, daß die schwache Schulter, die in Ar:N<sub>2</sub>-Gemischen bei höherem N<sub>2</sub>-Gehalt zwischen den Maxima A und A' zu erkennen ist (s. Abb. 33, S. 52a), nicht der dort ebenfalls vermutete Einsatz der Interband-Übergänge ist, sondern höheren Mitgliedern einer Exzitonenserie zuzuschreiben sein könnte. Eine solche Serie wäre auch auf Grund der Abstandsbeziehungen zwischen den ersten Exzitonen und der jeweils ersten Gaslinie zu erwarten. In ihr kann aber der Abstand der Serienmitglieder voneinander eventuell größer sein, als man nach den Abständen der ersten beiden Exzitonen der übrigen Spektren vermuten könnte. Die vergleichbaren Gaslinien sind nämlich nicht, wie in den anderen Spektren, Übergänge in

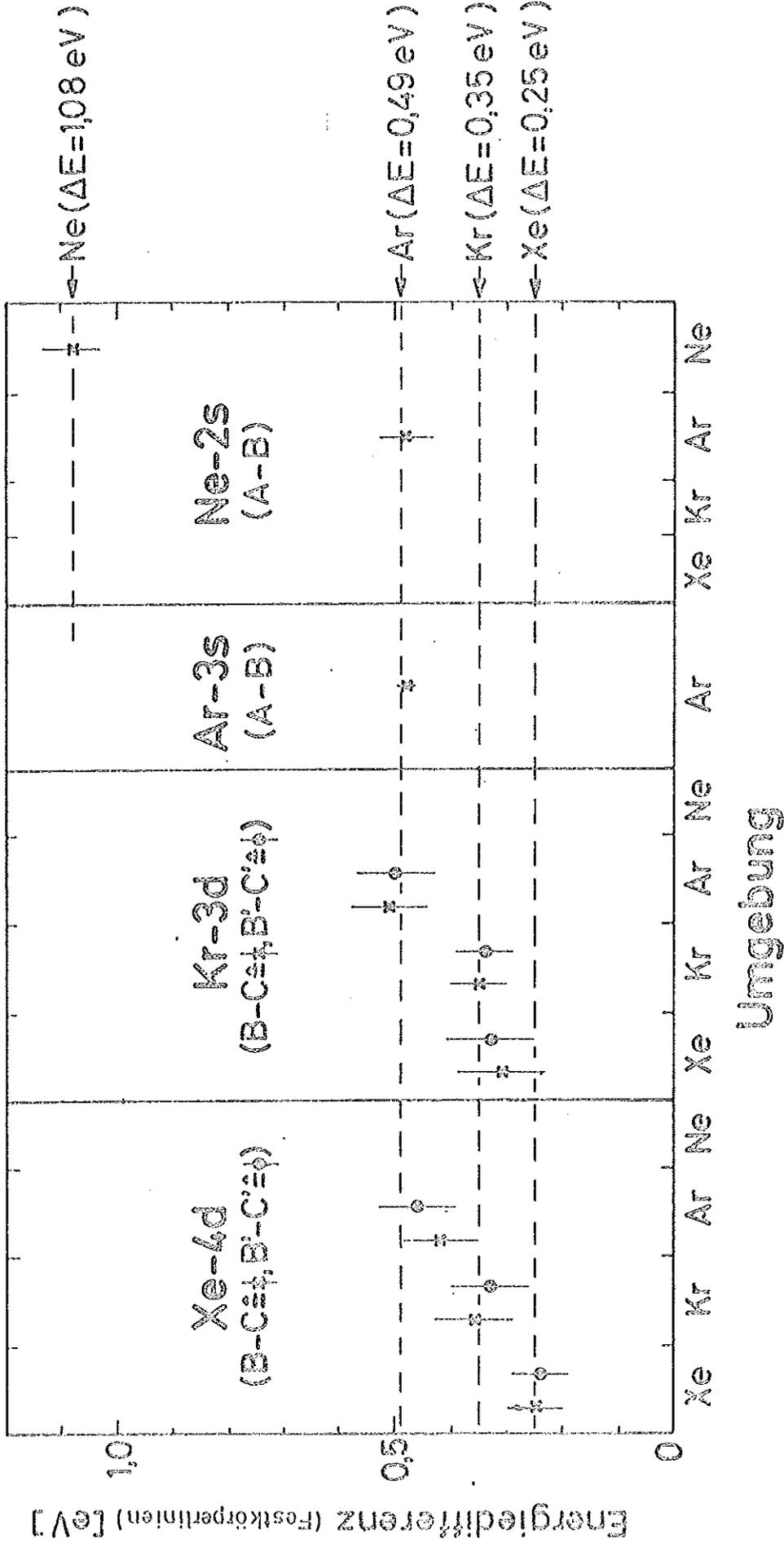


Abb. 42 Energiedifferenz zwischen der Lage des ersten großen und dem folgenden Festkörper-Absorptionsmaximum für verschiedene Übergänge in Abhängigkeit von der Kristallsubstanz, die das angeregte Atom umgibt. (Rechts ist der sich ergebende Mittelwert für die verschiedenen Kristallsubstanzen angegeben)

p-symmetrische Niveaus, sondern Übergänge in s-symmetrische Niveaus, bei denen der Abstand z.B. der beiden tiefsten Niveaus wesentlich größer ist (Ar-2p(4s-5s): 2,4 eV).

#### 6.4.4 Deutung der Exzitonenserien

Die Untersuchung der Absorptionsmaxima A und B im Ne-2s und Ar-3s Spektrum, A(A') im Ar-2p sowie B(B') und C(C') im Kr-3d und Xe-4d Spektrum zeigt also, daß es sich bei ihnen um die Anfangsglieder von Serien exzitonischer Anregungen handelt, die untereinander und zu den Serien der Gaslinien enge Beziehungen und Ähnlichkeiten aufweisen. Aus ihnen läßt sich schließen, daß die Exzitonenserien im Festkörper aus den Serien der Gaslinien entstehen. Dabei werden die Serien, je nach Edelgas, mehr oder weniger stark durch die im Festkörper auftretende Wechselwirkung der Elektronenhüllen benachbarter Atome verändert, d.h. zusammengedrückt und gleichzeitig zu höheren Energien verschoben. Auch die Oszillatorstärke der einzelnen Mitglieder scheint sich zu verringern. - Aus dieser Verbindung zu den Gaslinien, d.h. zu diskreten, lokalisierten Anregungen isolierter Atome, folgt, daß es sich bei allen jenen Exzitonen um die ersten Mitglieder von Serien diskreter, lokalisierten Anregungen vom Typ des Frenkel-Exzitons handeln wird. (Eine ähnliche Interpretation für die Exzitonen des Fundamentalabsorptionsbereichs wird von Keitel<sup>13</sup> in Erwägung gezogen. Auch die vorläufigen Ergebnisse aus Mischungs-Experimenten für diesen Spektralbereich (s. Kap. 5.6, S. 55) und die Beziehung zwischen erstem Exziton und erster Gaslinie (s. Kap. 6.4.2, S. 76) weisen darauf hin.)

Aus dieser Interpretation heraus läßt sich auch leicht erklären, warum die Gas- und Exzitonenserien im Ne am ähnlichsten sind und sich zum Xe hin immer mehr unterscheiden: Dies liegt daran, daß die Festkörpereigenschaften im Ne am wenigsten

ausgeprägt sind und zum Xe hin immer mehr in den Vordergrund treten. Zu erkennen ist das z.B. an der Zunahme der Schmelzpunkt-Temperaturen (Ne bis Xe), die darauf hinweisen, daß die den Edelgas-Festkörper bildenden van der Waals-Kräfte anwachsen, d.h. auch die Wechselwirkung zwischen den Atomen zunimmt.

#### 6.4.5 Gitterkonstanten und Exzitonabstände

Da die Exzitonenserien mit den Gaslinienserien identifiziert werden und die Exzitonenserien miteinander vergleichbar sind, kann man prüfen, ob die Beträge der Abstände erste Gaslinie - erstes Exziton ("Gas-Festkörper") bzw. erstes Exziton - zweites Exziton ("Festkörperlinien") der von Kozlenkov<sup>49</sup> und Kronig<sup>50</sup> vorhergesagten Beziehung zur Gitterkonstanten (s. Kap. 2.4, S. 17) genügen. Da der Betrag der Abstände nur von der Art der Kristallsubstanz abhängt, die das angeregte Atom umgibt, ergeben sich für die gleiche Umgebungssubstanz meist mehrere Werte (s. Abb. 41 und 42), so daß ein Mittelwert gebildet werden kann. Abbildung 43 zeigt, daß die Abstände der Absorptionsmaxima angenähert direkt proportional zum Reziproken des Quadrats der Gitterkonstanten jenes Kristallgitters sind, in dem sich das angeregte Atom befindet. Es fällt jedoch auf, daß die Mittelwerte der Abstände erste Gaslinie - erstes Exziton ("Gas-Festkörper") stärker abweichen und der mittlere Fehler dieser Werte größer ist, als dies für den Abstand erstes Exziton - zweites Exziton ("Festkörperlinien") der Fall ist. Der Grund dafür könnte sein, daß Gas- und Festkörperspektren nicht simultan gemessen worden sind bzw. die Eichung des Spektrographen mit Hilfe dieser Gaslinien nicht fortwährend kontrolliert werden konnte.

Jene von Kozlenkov und Kronig errechnete Beziehung gilt also nicht nur für Metalle und Alkalihalogenide, sondern auch für die reinen Edelgase und für Edelgasgemische.

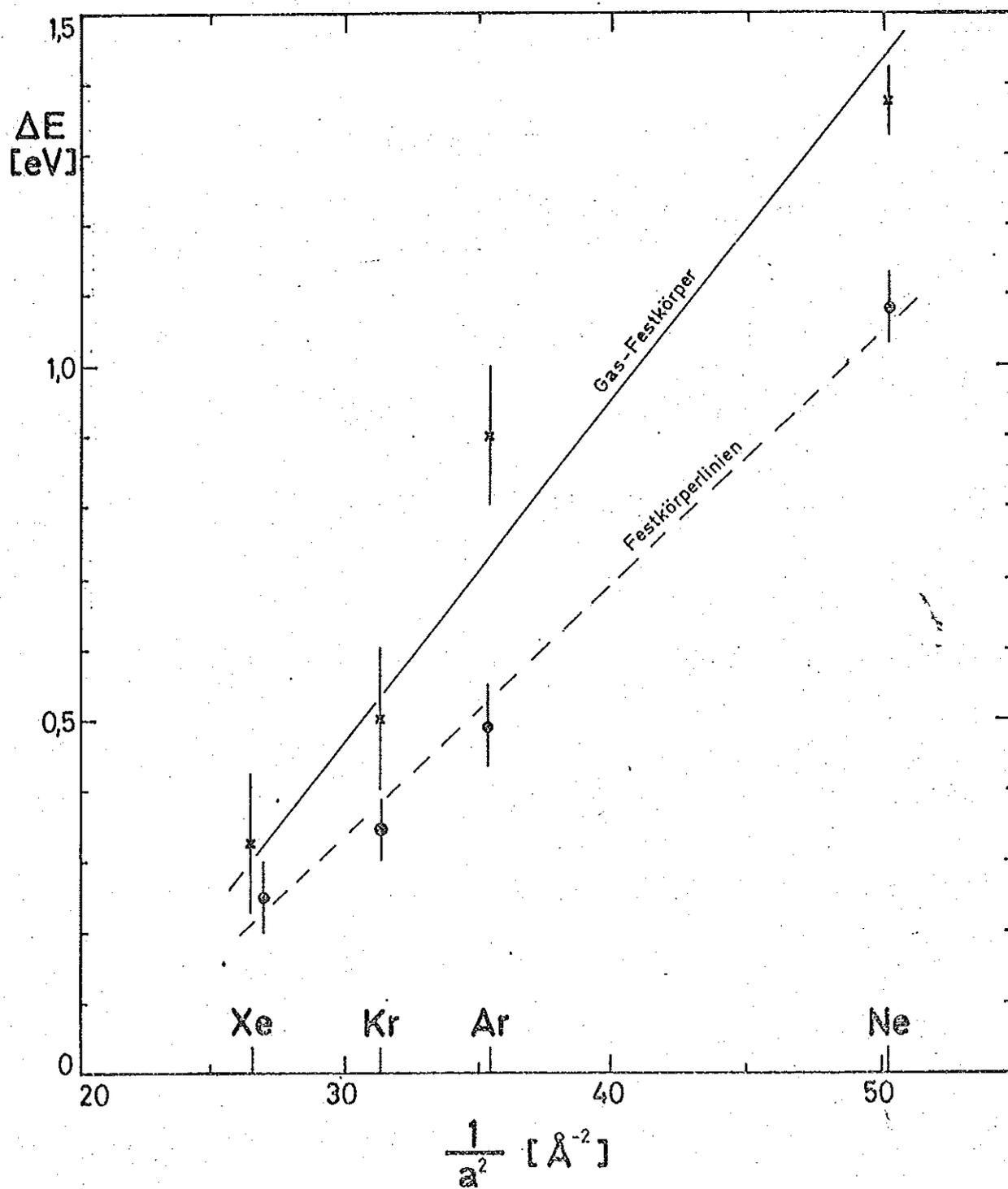


Abb. 43 Die sich aus Abb. 41 und 42 ergebenden Mittelwerte in Abhängigkeit vom Reziproken des Quadrates der Gitterkonstanten der das angeregte Atom umgebenden Kristallsubstanz.

## 7. Zusammenfassung

Die Transmissionsspektren von dünnen Edelgasgemisch-Schichten wurden mit Hilfe der Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY im Spektralbereich von ca. 45 - 250 eV gemessen. Dazu ist ein Rowland-Spektrograph mit streifendem Lichteinfall bzw. ein Gleitspiegelmonochromator benutzt worden. Die Umrechnung der Transmissionswerte in Absorptionswerte erfolgte auf einer IBM-Großrechenanlage.

Zur Herstellung von dünnen Proben sind die Edelgase im gasförmigen Zustand gemischt worden. Diese Gasgemische wurden dann im Hochvakuum auf ca. 200 - 700 Å dünne, von einem He-Verdampfer-Kryostaten gekühlte C- oder Al-Trägerfolien aufgefroren. Da dies im Strahlengang der Apparatur geschah und gleichzeitig die Transmission der Proben gemessen werden konnte, ließen sich leicht durch Dosierung der aufgefrorenen Gasmenge zur Messung geeignete Schichtdicken herstellen. Verwendet wurden Proben von ca. 100 bis 10.000 Å Dicke, was mit Hilfe der bekannten Absorptionsquerschnitte der reinen Edelgase abgeschätzt werden konnte.

Rückschlüsse auf die makroskopische Struktur der Schichten und die Art der Mischung in ihnen sind aus folgenden Untersuchungen gezogen worden: 1. Vergleich der gemessenen mittleren Absorptionsverläufe fester Gemische mit theoretischen Berechnungen. 2. Messung der Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren der festen reinen Gase und der festen Gasgemische. 3. Kristallstruktur-Untersuchungen mit Hilfe einer Elektronen-Interferenzanlage. - Hieraus ergab sich, daß die Annahme einer dem Gasgemisch entsprechenden Mischung und einer für diese Messungen erforderlichen Homogenität in der Schicht bei richtiger Wahl der Temperaturen und der Mischungspartner weitgehend erfüllt wird. Außerdem wurde ermittelt, daß die Gemische der Edelgase Xe + Kr sowie Kr + Ar in der fcc-Phase kristallisieren und daß sich beim Tempern und mit zunehmender Aufdampf-Temperatur größere Kristallite bilden.

Die optischen Messungen an festen Gemischen zeigen, daß sich die Absorptionsmaxima eines Edelgases (Wirtssubstanz) mit zunehmendem Mischungsanteil eines anderen Edelgases (Fremdschubstanz) vom Einsatz ihrer Übergänge weg oder zu ihm hin bewegen, je nachdem, ob die Fremdschubstanz eine kleinere oder eine größere Ordnungszahl als die Wirtsschubstanz besitzt. Die Verschiebung der Strukturen ist dabei umso größer, je weiter der Abstand vom Einsatz dieser Übergänge ist und sie nimmt von Xe:Kr- über Kr:Ar- bis Ar:Ne-Gemischen zu. Addiert man für entsprechende Maxima bei gleichen Konzentrationen die Verschiebungen in Xe:Kr- und Kr:Ar-Gemischen, so ergeben sich ungefähr die in Xe:Ar-Gemischen gefundenen Positionsänderungen.  $N_2$  als Mischungspartner ist in seiner Wirkung dem Ne ähnlich.

Aus diesen Veränderungen ergibt sich die Möglichkeit, Spin-Bahn Partner (die gleiche Verschiebungen zeigen) und 2e-Anregungen (die kleinere Verschiebungen zeigen, als ihrem Abstand vom Einsatz der Übergänge entspricht) zu identifizieren:

Die Berechnungen der kombinierten Zustandsdichte geben die gemessenen Core-Absorptionsspektren der reinen festen Edelgase Xe, Kr und Ar recht gut wieder. Mit ihrer Hilfe bzw. auf Grund der vorliegenden Bandberechnungen lassen sich im allgemeinen die beschriebenen Mischungseffekte für die Absorptionsstrukturen, die den Maxima der kombinierten Zustandsdichte entsprechen, mit einem Verschmelzen der Leitungsbänder der Mischungspartner erklären. Der Abstand der Ausgangsniveaus vom Leitungsband-Minimum scheint mischungsunabhängig zu sein und Ausgangsniveaus, die Spin-Bahn Partner sind, werden, wenn überhaupt, gleichartig verändert. - Für Gemische mit Ar führt diese Interpretation zu Schwierigkeiten. Hierfür konnte noch keine Erklärung gefunden werden.

Die Anregungen der Ne-2s und Ar-3s Autoionisationslinien, die Strukturen B und C (bzw. B' und C') der Kr-3d und Xe-4d Spektren und das Absorptionsmaximum A im

Ar-2p Spektrum werden, wie erwartet, nicht von den Berechnungen der kombinierten Zustandsdichte wiedergegeben. Sie verhalten sich in Gemischen in bezug auf die energetische Lage wie die Zustandsdichte-Absorptionsmaxima, in bezug auf die Größe jedoch abweichend von ihnen. Ihr Abstand zu der ersten Gaslinie bzw. der Abstand von der ersten zur zweiten Linie hängt nur von der Substanz des Festkörpers und nicht von der Art des Atoms, in dem das Ausgangsniveau liegt, ab. Die zweite Linie weist außerdem immer eine geringere Oszillatorstärke als die erste auf und bei den Ne-2s Autoionisationslinien ist sogar eine Serie erkennbar. Jene Absorptionsmaxima werden deshalb als die ersten Serienmitglieder diskreter lokalisierter Anregungen vom Typ des Frenkel-Exzitons gedeutet, die aus den Serien der Gaslinien entstanden sind.

Auf Grund dieser Ergebnisse erscheinen detaillierte Untersuchungen dieser Art, auch für andere Mischungskombinationen und Spektralbereiche sowie Messungen an getemperten und bei tieferen Temperaturen aufgefrorenen Schichten sinnvoll. Die Bestimmung der Änderung der absoluten Absorption und der Halbwertsbreiten-Abhängigkeit der Absorptionsmaxima in Gemischen könnte diese Untersuchungen vervollständigen. Auch sollte versucht werden, die bei diesen Experimenten auftauchenden und nicht beantwortbaren Fragen durch andere Experimente zu klären. So ließe sich vielleicht die Lage der Vakuumniveaus und eine eventuelle Verschiebung der Core-Niveaus bzw. der Leitungsbänder in bezug auf das Vakuumniveau in Mischungen durch ESCA- und Röntgenemissions-Messungen bestimmen.

Literaturverzeichnis

1. O. Schnepf und K. Dressler, J.Chem.Phys. 33, 49 (1960)
2. G. Baldini, Phys.Rev. 128, 1562 (1962)
3. E. Boursey, J.Y. Roncin und H. Damany, Phys.Rev. Letters 25, 1279 (1970)
4. R. Haensel, G. Keitel, P. Schreiber und C. Kunz, Phys.Rev. 188, 1375 (1969)
5. R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, M. Skibowski und P. Schreiber,  
Phys.Rev. Letters 23, 1160 (1969)
6. R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, M. Skibowski und P. Schreiber,  
Opt.Comm. 2, 59 (1970)
7. R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, N. Kosuch und M. Skibowski, Phys.Rev.  
Letters 25, 1281 (1970)
8. R. Haensel, G. Keitel, C. Kunz und P. Schreiber, Phys.Rev. Letters 25, 208 (1970)
9. R. Haensel, G. Keitel, C. Kunz, P. Schreiber und B. Sonntag  
Ext. Mem. Soc. Roy. Sci., Liège,  
15. Série Tome XX, 169 (1970)
10. R. Haensel, G. Keitel, N. Kosuch, U. Nielsen und P. Schreiber  
Proc. Colloque C.N.R.S., Paris 1970 (wird veröffentlicht in J. de. Physique)
11. R. Haensel, Habilitationsschrift Hamburg 1970  
(Interner Bericht DESY F41-70/1)
12. P. Schreiber, Dissertation Hamburg 1970 (Interner Bericht DESY F41-70/5)
13. G. Keitel, Dissertation Hamburg 1970 (Interner Bericht DESY F41-70/7)
14. O. Bostanjoglo und L. Schmidt, Phys. Letters 22, 130 (1966)
15. P. Keil, Z. Naturf. 21a, 503 (1966); Z. Physik 214, 251 (1968)
16. P. Krüger, Diplomarbeit Hamburg 1970
17. G. Baldini, Phys.Rev. 137A, 508 (1965)
18. D.L. Greenaway und G. Harbeke, Optical Properties and Band Structure of  
Semiconductors, (Pergamon Press, 1968)
19. J.C. Phillips, Solid State Phys. 18, 55 (1966)

20. J.M. Ziman, Principles of the Theory of Solids (Cambridge at the University Press 1965)
21. C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik (R. Oldenbourg Verlag, München - Wien 1968)
22. U. Rößler, *phys.stat.sol.* 42, 345 (1970)
23. R.S. Knox und F. Bassani, *Phys.Rev.* 124, 652 (1961)
24. L.F. Mattheiss, *Phys.Rev.* 133A, 1399 (1964)
25. N.O. Lipari und W.B. Fowler (wird veröffentlicht)
26. R. Ramirez und L.M. Falicov, *Phys.Rev. B* 1, 3464 (1970)
27. W.B. Fowler, *Phys.Rev.* 132, 1591 (1963)
28. M.H. Reilly, *J.Phys.Chem. Solids* 28, 2067 (1967)
29. J. Callaway, Energy Band Theory (Academic Press, New York und London, 1964)
30. G.F. Bassani, in The Optical Properties of Solids, herausgegeben von J. Tauc (Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Varenna 1965, Academic Press, New York und London, 1966)
31. U. Rößler, *phys.stat.sol. (b)* 45, 483 (1971)
32. G.R. Huggett und K. Teegarden, *Phys.Rev.* 141, 797 (1966)
33. D.L. Dexter und R.S. Knox, Excitons (John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, 1965)
34. R.S. Knox, Theory of Excitons (Academic Press, New York und London, 1963)
35. J.C. Phillips, Excitons, in The Optical Properties of Solids, herausgegeben von J. Tauc (Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Varenna 1965, Academic Press, New York und London, 1966)
36. Y. Toyozawa, M. Inoue, T. Inui, M. Okazaki und E. Hanamura, *J.Phys.Soc. Japan* 22, 1337 (1967)
37. K. Codling und R.P. Madden, *Phys.Rev. Letters* 12, 106 (1964)
38. J. Frenkel, *Phys.Rev.* 37, 17 und 1276 (1931)
39. G. Wannier, *Phys.Rev.* 52, 191 (1937)
40. R.J. Elliott, *Phys.Rev.* 108, 1384 (1957)

41. St. Webber, S.A. Rice und J. Jortner, J.Chem.Phys. 41, 2911 (1964)
42. A. Shibatani und Y. Toyozawa, J.Phys.Soc. Japan 25, 335 (1968)
43. K.P. Jain, Phys.Rev. 139A, 544 (1965)
44. U. Fano und J.W. Cooper, Phys.Rev. 137A, 1364 (1965)
45. K. Codling und R.P. Madden, Appl.Opt. 4, 1431 (1965)
46. J. Hermanson, Phys.Rev. Letters 18, 170 (1967); Phys.Rev. 166, 893 (1968)
47. Y. Onodera und Y. Toyozawa, Tech.Rept. I.S.S.P. A277, 1 (1967)
48. Y. Nakamura, M. Watanabe, Y. Nakai und S. Sato (Bericht vom Treffen am Institut für Festkörperphysik der Universität Tokyo am 30.-31. Febr. 1970, S. 66-78) herausgegeben von INS-SOR Gruppe im Oktober 1970)
49. A.I. Kozlenkov, Izbestia Akademia Nank. USSR 25, 957 (1961)
50. R. Kronig, Z.Phys. 70, 317 (1931); 75, 191 (1932)
51. E.A. Guggenheim, Mixtures (Oxford 1952)
52. J.E. Eby, K.J. Teegarden und D.B. Dutton, Phys.Rev. 116, 1099 (1959)
53. M. Cardona und G. Harbeke, Phys.Rev. 137, A 1467 (1965)
54. R.P. Godwin, in Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 51 (Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1969)
55. R. Haensel und C. Kunz, Z.Angew. Phys. 23, 276 (1967)
56. K. Radler, Diplomarbeit Hamburg 1969
57. C. Kunz, R. Haensel und B. Sonntag, J.Opt.Soc.Am. 58, 1415 (1968);  
H. Dietrich und C. Kunz (wird veröffentlicht)
58. K. Codling, R.P. Madden und D.L. Ederer, Phys.Rev. 155, 26 (1967)
59. R.P. Madden, D.L. Ederer und K. Codling, Phys.Rev. 177, 136 (1969)
60. B. Sonntag, Dissertation Hamburg 1969
61. P. Rabe, Diplomarbeit Hamburg 1970 (Interner Bericht DESY F41-70/3)
62. Handbook of Chemistry and Physics, Weast 49st Eddition (1968-1969)  
published by "The Chemical Rubber & Co."
63. G.L. Pollack, Rev.Mod.Phys. 36, 748 (1964)

64. L. Jansen und E. Lombardi, Phys.Rev. Letters 12, 11 (1964)  
L. Jansen, Phys.Rev. 135 A, 1292 (1964)  
E. Lombardi und L. Jansen, Phys.Rev. 136 A, 1011 (1964)
65. C.S. Barret und L. Meyer, J.Chem.Phys. 41, 1078 (1964)
66. I. Lefkowitz, K. Kramer, M.A. Shields, G.L. Pollack, J.Appl.Phys. 38, 4867 (1967)
67. S.L. Kovalenko und N.N. Bagrov, Sov.Phys.-Sol.State 11, 2207 (1970)
68. Chr. Colliex, Dissertation, Orsay, 1970
69. C.S. Barrett, L. Meyer und J. Wassermann, J.Chem.Phys. 44, 918 (1966);  
J.Chem.Phys. 42, 107 (1965); J.Chem.Phys. 43, 3502 (1965);  
J.Chem.Phys. 47, 740 (1967)
70. G. Dannemann, Staatsexamensarbeit, Hamburg 1969
71. Dagens und Perrot (wird veröffentlicht)
72. R. Haensel, N. Kosuch, U. Nielsen, B. Sonntag und U. Rößler (wird veröffentlicht)
73. M. Watanabe, A. Ejiri, H. Yamashita, H. Saito, S. Sato, T. Shibaguchi und H. Nishida (INS-SOR Gruppe) (wird veröffentlicht)
74. R.E. Honig und H.O. Hook, RCA Rev. 21, 360 (1960)
75. N.O. Lipari (wird veröffentlicht)
76. U. Rößler (private Mitteilung)

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen eines größeren Experiments, das von der Forschungsgruppe F 41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg durchgeführt wird und das die optischen Eigenschaften der festen Edelgase behandelt.

Herrn Prof. Dr. R. Haensel, dem Leiter der Synchrotronstrahlungsgruppe, danke ich besonders, daß ich diese Arbeit durchführen durfte.

Außerdem danke ich allen Mitgliedern der Synchrotronstrahlungsgruppe, die mir bei der experimentellen Durchführung und der Diskussion der Ergebnisse behilflich waren, insbesondere Herrn Prof. Dr. R. Haensel, Herrn Dr. P. Schreiber, Herrn Dr. G. Keitel, Herrn Dr. B. Sonntag und Herrn Dipl.-Phys. U. Nielsen - sowie den Herren E.W. Weiner, D. Michael und G. Singmann, die bei der technischen Durchführung der Experimente beteiligt waren.

Wertvolle Diskussionsbeiträge haben Herr Prof. Dr. U. Rößler und Herr Prof. T. Sagawa geleistet. Auch ihnen möchte ich an dieser Stelle danken.

Nicht zuletzt gilt mein Dank den Werkstätten des DESY, Herrn Knaut und Mitarbeitern für die Fertigstellung einiger Zeichnungen, Herrn Jü. Schmidt und Mitarbeitern für die Ausführung der Photoarbeiten und besonders Frau E. Thumann für das Schreiben der Arbeit.

Ich versichere, diese Arbeit selbständig und unter ausschließlicher Verwendung der angegebenen Quellen angefertigt zu haben.



+