

Interner Bericht
DESY F41-75/6
Juli 1975

DESY-Bibliothek
- 2. SEP. 1975

Interferometrische Bestimmung der optischen Konstanten
für festes Argon im Bereich der Valenzbandexzitonen
und Messung von absoluten Reflektivitäten

von

Arnold Harmsen

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1 Reflexion an Grenzschichten	5
2.2 Kramers-Kronig-Analyse	7
3. Experiment	9
3.1 Vorhandene Apparatur	9
3.2 Im Rahmen der Arbeit aufgebaute Versuchsanordnung	10
3.3 Durchführung und Auswertung	12
4. Ergebnisse	15
4.1 Brechungsindex n und Extinktionskoeffizient k	15
4.2 Absolute Reflektivität und Feinstruktur	18
4.3 Vergleich optischer Konstanten aus Interferenzmethode und Kramers-Kronig-Analyse	20
4.4 Exzitonen	26
5. Präparation	31
5.1 Experimentelle Hinweise auf Rauigkeiten der Aufdampfschichten	31
5.2 Abschätzung der Rauigkeit von Aufdampfschichten	32
5.3 Schichtbildung	34
6. Zusammenfassung	37
Anhang	38
Literaturverzeichnis	

1. Einleitung

Die festen Edelgase haben einen großen Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband und sind deshalb gute Isolatoren. Ihre große Bandlücke ist eine Folge der im Grundzustand abgeschlossenen Elektronenschalen der Atome. Für die optische Anregung werden Lichtquellen im Vakuumultraviolett (VUV) benötigt. Die Verwendung der kontinuierlichen Synchrotronstrahlung¹, die im Vakuumultraviolett intensiver ist als herkömmliche Kontinuumslichtquellen, ermöglicht ausgedehnte optische Untersuchungen.^{2,3} Die Kristallbildung der Atome wird durch die schwachen, kurzreichweitigen Van-der-Waals-Kräfte verursacht, die auf der Wechselwirkung von induzierten Dipolmomenten beruhen.⁴ Auf Grund ihrer Bindung können die festen Edelgase als die einfachsten Molekülkristalle angesehen werden.

Aus früheren Messungen ist bekannt, daß die optischen Spektren der Edelgase bei Anregungen unterhalb des Einsatzes der Interbandübergänge durch scharfe Strukturen bestimmt sind, die als Exzitonen interpretiert werden.⁵⁻⁷ Es handelt sich um gebundene Elektron-Loch Paare, die entstehen, wenn ein Elektron aus dem Valenzband angeregt wird, beim Argon aus dem 3p-Niveau, und mit dem zurückbleibenden Loch einen gebundenen Zustand bildet. Die Exzitonen konvergieren in zwei Serien, bedingt durch die Spinbahnaufspaltung des Valenzbandes, gegen die Unterkante des Leitungsbandes. Ein Reflexionsspektrum von Argon für Lichtenergie zwischen 10 und 15 eV (Abb. 1) zeigt die beiden Exzitonen Serien sowie weitere Feinstrukturen. Der aus der Konvergenzgrenze bestimmte Abstand zwischen Valenzbandoberkante und Leitungsbandunterkante im Γ -Punkt der Brillouin-Zone ist 14,15 eV und die Spinbahnaufspaltung des Valenzbandes beträgt 0,16 eV. Um Messungen mit Modellen vergleichen zu können und damit Aussagen über die Anregung, die Lebensdauer, Wechselwirkung und Beweglichkeit machen zu können, müssen Profil, Energielagen und Feinstruktur der Exzitonen bestimmt werden.^{8,9} Zuverlässige Aussagen erfordern die genaue Kenntnis der optischen Konstanten, Brechungsindex und Extinktionskoeffizient, da aus diesen die Reflektivität und Transmission von Schichten berechnet werden kann.

Einige optische Verfahren zur Bestimmung des komplexen Brechungsindex ($n+ik$) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und ihre Vor- und Nachteile bei der Verwendung im VUV-Bereich angegeben.

Tabelle 1: Optische Verfahren zur Bestimmung des Brechungsindex

Verfahren	Ergebnis	Vorteil	Nachteil
1. Messung der Reflexion und Transmission von dünnen Schichten ^{10,11}	n,k	wird an gerechnete Kurven angepaßt	Schichtdicke muß bekannt sein, Rauigkeit hat Einfluß auf n und k, wenig geeignete Unterlagen für Transmissionsmessungen im VUV
2. Vielwinkelmethode ¹²	n,k	über großen Bereich von n und k anwendbar, einfache Durchführung	Reagiert empfindlich auf Fehler bei der Bestimmung der absoluten Reflektivität.
3. Kritische Winkel ¹³	n	Unabhängig von Rauigkeit	Nur für $k < 0,05$ anwendbar, genaue Winkelmessung nötig
4. Ellipsometrie ¹⁴	n,k	Unabhängig von Rauigkeit	Polarisatoren für VUV Licht notwendig, komplizierter apparativer Aufbau
5. KKA von Reflexions- oder Transmissionsdaten ¹⁵	n,k	Schneller Überblick über großen Spektralbereich	Reagiert empfindlich auf Extrapolationen, Fehler bei der Reflektivitätsmessung haben großen Einfluß, die Absorption zwischen den Exzitonen reagiert empfindlich auf die minimale Reflektivität zwischen den Exzitonen.

Häufig bestimmt die absolute Reflektivität die Größen der optischen Konstanten. Daher sind diese Verfahren empfindlich gegenüber der Rauigkeit von Oberflächen.¹⁶

Argon wurde für die Bestimmung der optischen Konstanten ausgewählt, weil es zusammen mit Neon die Exzitonenserien am deutlichsten erkennen läßt, und außerdem bei Argon die Spinbahnpartner deutlich voneinander zu trennen sind. Bei Krypton und Xenon ist die Spinbahnaufspaltung schon so groß, daß die zweite Exzitonenserie den direkten Übergängen aus dem oberen Valenzband in das Leitungsband überlagert ist und daher nur schlecht zu erkennen ist. Auf Grund der experimentellen Möglichkeiten, zur Verfügung stand ein Heliumverdampferkryostat, mit dem 10° K auf der Probenunterlage erreicht wurden, wurden die Messungen an Argon und nicht auch an Neon durchgeführt. Von Scharber und Webber^{17,18} stammt der Vorschlag, aus der

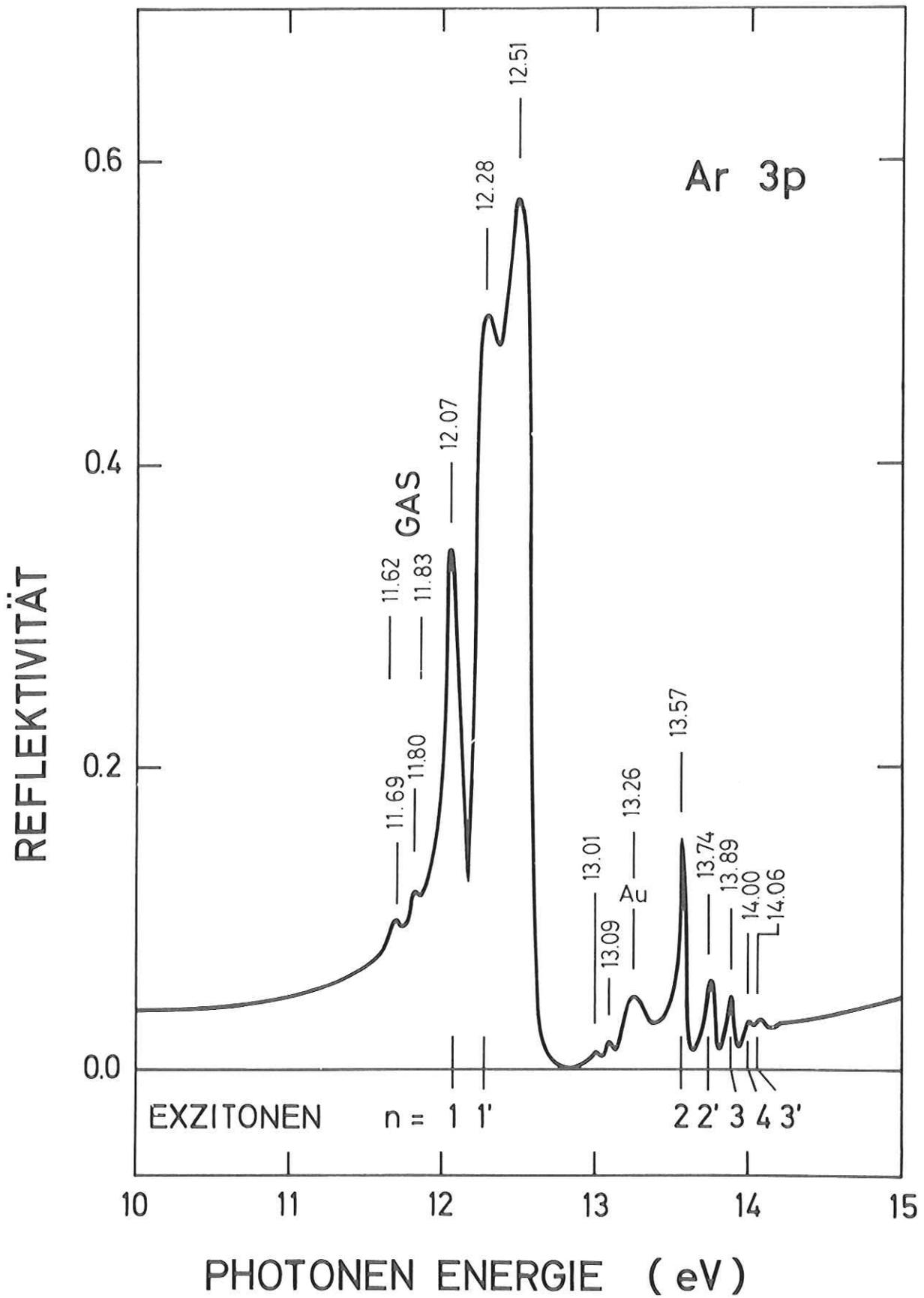


Abb. 1: Argonreflektivität mit spinbahnaufgespaltener Serie der 3p-Wannier Exzitonen. Die Energien der ersten erlaubten Gasanregungen sind bezeichnet (GAS). Bei 13,26 eV (Au) scheint die Unterlage durch.

Größe der Reflektivität der ersten Minima und Maxima, die beim Aufwachsen einer Schicht beobachtet werden, die optischen Konstanten zu bestimmen. Die sonst häufig störenden Interferenzen werden in diesem Fall über die Berechnung von Isoreflexionskurven zur Bestimmung des komplexen Brechungsindex verwendet. Die Genauigkeit der Methode hängt davon ab, wie genau die absoluten Reflektivitäten bestimmt werden. Das Ziel der Messungen in dieser Arbeit ist die Bestimmung des komplexen Brechungsindex in schwach absorbierenden Bereichen ($k \leq 0,4$) durch Messung der Interferenzen während des Aufdampfens einer Schicht. Dabei wird der Brechungsindex aus dem Abstand der Maxima bzw. Minima und der Extinktionskoeffizient aus der Dämpfung der Interferenzen berechnet. Ein Vorteil dieser Methode ist es, daß Rauigkeiten auf die Bestimmung des Brechungsindex keinen Einfluß haben und nur bei der Berechnung der Absorptionskonstante berücksichtigt werden müssen.¹⁹ Ist der Brechungsindex bekannt, so kann mit diesem Verfahren auch sehr genau die Schichtdicke von Aufdampfschichten bestimmt werden.

Der Einfluß der Interferenzen des von der Ober- und Unterseite der Schicht reflektierten Lichtes in transparenten Bereichen ist deutlich in Abbildung 2 zu erkennen. Mit zunehmender Schichtdicke wird der Abstand zwischen den Interferenzen immer kleiner, damit sind die Interferenzstrukturen von den Festkörperanregungen zu unterscheiden. Außerdem kann der Einfluß von Rauigkeiten auf die absolute Reflektivität beobachtet werden. So nimmt die maximale Intensität von 60 % bei dünnen Schichten auf 25 % für eine 62.000 \AA dicke Schicht ab. Die Abnahme der Reflektivität bei zunehmender Schichtdicke ist wellenlängenabhängig. Es ist deswegen ein weiteres Ziel, aus verbesserten Reflexionsmessungen und mit Reflektivitäten, die aus n und k berechnet wurden, verbesserte Eingangsdaten für eine KKA zu gewinnen. Der Einfluß von Rauigkeiten und Aufdampfbedingungen auf Reflexionsspektren konnte untersucht werden.

Im zweiten Kapitel wird die Theorie der Reflexion an Grenzflächen beschrieben und die Kramers-Kronig Beziehungen für die Reflektivität und notwendige Extrapolationen erläutert. Das dritte Kapitel enthält eine Beschreibung der Versuchsanordnung, der Durchführung und der Auswertung der Experimente zur Bestimmung der optischen Konstanten. Die Ergebnisse der Messungen werden im vierten Kapitel behandelt. Außerdem werden die aus der KKA gewonnenen optischen Konstanten mit den aus der Interferenzmethode bestimmten Werten verglichen. Verbesserungsmöglichkeiten der KKA durch korrigierte Eingabedaten werden diskutiert. Weiterhin werden mögliche Fehlerquellen und die Genauigkeit der Meßmethode dargestellt.

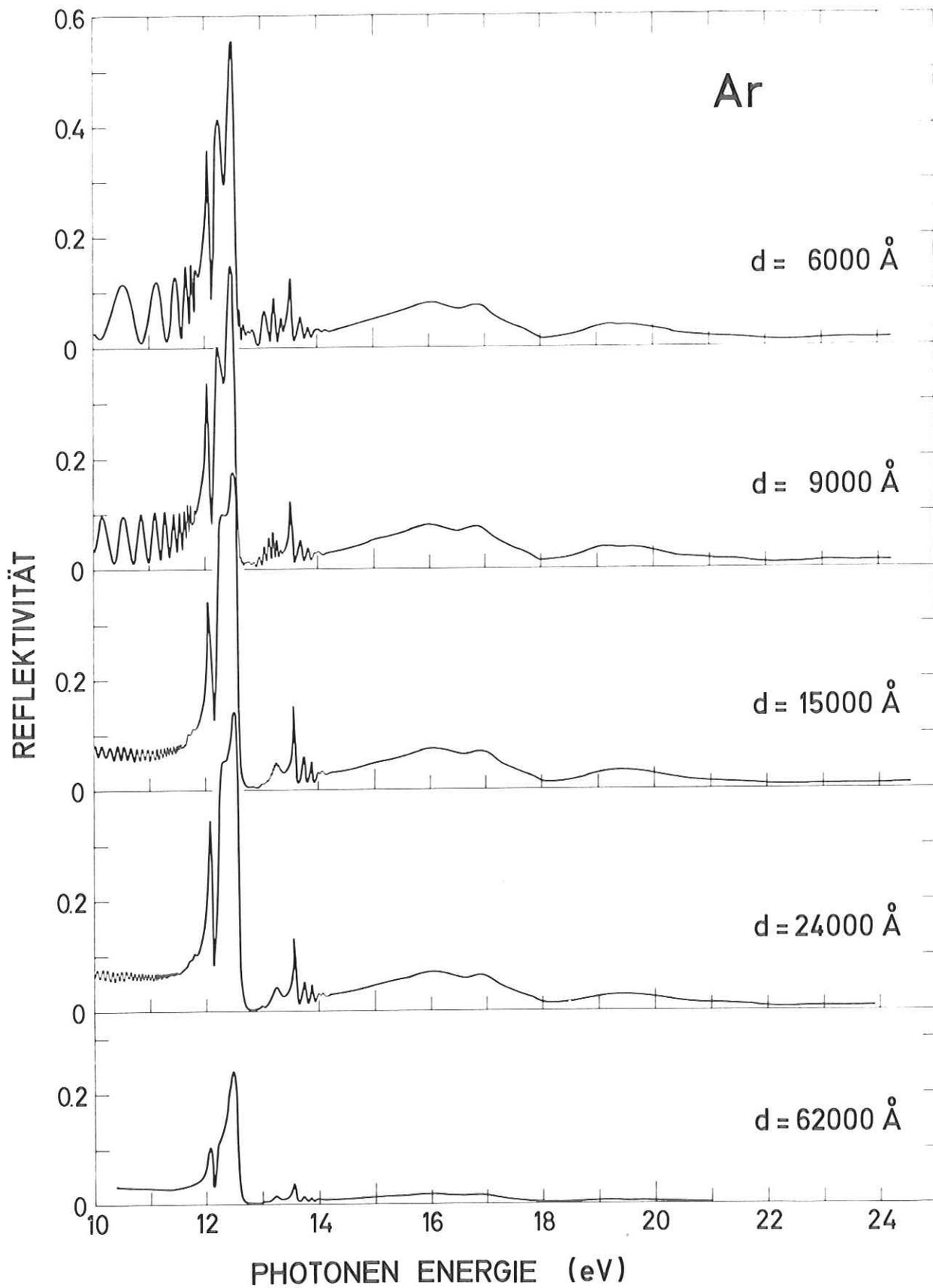


Abb. 2: Argonreflektivität für verschiedene Schichtdicken (d) auf einer Goldunterlage. Vor dem n=1 und n=2 Exziton sind bei dünneren Schichten Interferenzen zu erkennen.

Mit Hilfe der Werte für ε_2 , die aus der Interferenzmethode erhalten werden, ist es möglich, die beiden ersten Exzitonen zu separieren und ihre Oszillatorstärke zu berechnen, sie werden mit Werten für die Gasanregung verglichen. Aus dem Anstieg in ε_2 vor dem ersten Exziton können Aussagen über die Verbreiterung des Exzitons auf Grund von Streuung an Phononen gemacht werden. Der Einfluß der Präparation auf die Rauigkeit der Schichten und die Güte der Kristallite wird im fünften Kapitel untersucht.

2. Grundlagen

2.1 Reflexion an Grenzschichten²⁰⁻²⁴

Die Reflexion einer ebenen elektromagnetischen Welle an der Grenzfläche zweier dielektrischer, nichtmagnetischer Medien ist durch die Randbedingung festgelegt, daß die Tangentialkomponenten des elektrischen und magnetischen Feldes in der Grenzfläche stetig sind. Aus den Maxwellgleichungen kann der Fresnelsche Reflexionskoeffizient r_{12} , für eine aus dem Medium 1 an 2 reflektierte Welle, berechnet werden. Sein Betragsquadrat ist die Reflektivität R der Grenzschicht.

$$R = |r_{12}|^2 \quad (1)$$

Der komplexe Reflexionskoeffizient $r(\omega)$ kann durch eine Amplitude $\rho(\omega)$ und einen Phasenwinkel $\delta(\omega)$ beschrieben werden.

$$r(\omega) = \rho(\omega)e^{i\delta(\omega)} = \rho(\omega) \cos\delta(\omega) + i\rho(\omega) \sin\delta(\omega) \quad (2)$$

Bei Reflexionsmessungen wird in der Regel nur die Amplitude gemessen, während bei interferometrischen Meßmethoden die Phase bzw. deren Änderung bestimmt wird. Der Fresnelsche Reflexionskoeffizient wird aus den optischen Konstanten der beiden Schichten gemäß

$$r_{12} = \frac{g_1 - g_2}{g_1 + g_2} \quad (3)$$

berechnet. Für den Fall der s-Polarisation (der elektrische Vektor steht senkrecht zur Einfallsebene) ist

$$g_{js} = \tilde{n}_j \cos \theta_j \quad j = 1, 2 \quad (4)$$

\tilde{n}_j ist der komplexe Brechungsindex im Medium j

$$\cos \theta_j = \left(1 - \left(\frac{n_1}{n_j}\right)^2 \sin^2 \theta_1\right)^{1/2}$$

wobei θ_1 der Einfallswinkel des Lichtes ist.

Für p-Polarisation (der elektrische Vektor liegt in der Einfallsebene) ist

$$g_{jp} = \frac{\cos \theta_j}{\tilde{n}_j} \quad (6)$$

Wird die Reflektivität einer Schicht 2 mit der Dicke d auf einer Unterlage 3 untersucht, so erhält man aus der Theorie der Mehrfachreflexionen folgenden Ausdruck:

$$R = |r|^2 = \left| \frac{r_{12} + r_{23} e^{2i\beta}}{1 + r_{12} r_{23} e^{2i\beta}} \right|^2 \quad (7)$$

mit

$$\beta = (2\pi d/\lambda) \tilde{n}_2 \cdot \cos\theta_2 \quad (8)$$

Soll die Reflektivität von mehr als einer Schicht auf einer Unterlage berechnet werden, so ist die Formel 7 in r_{23} rekursiv zu erweitern.²⁵ Für zwei und drei Schichten auf einer Unterlage sind die Reflexionskoeffizienten explizit bei Wolter²² angegeben. Im Anhang wird die Formel 7 in Real- und Imaginärteil separiert angegeben. Damit ist es möglich, die Reflektivität ohne Verwendung komplexer Zahlen zu berechnen.

Die Reflektivität einer Schicht auf einer Unterlage hängt von der Phasendifferenz ab, mit der sich das an der Vorder- und an der Rückseite der Schicht reflektierte Licht überlagert. Bei zunehmender Dicke oszilliert die Reflektivität, da sich die Phase des an der Unterseite der Schicht reflektierten Lichtes mit der Schichtdicke ändert. Für den Fall, daß die Schicht nicht absorbiert und für senkrechten Einfall, ist die Änderung der Schichtdicke Δh zwischen zwei aufeinander folgenden Minima bzw. Maxima

$$\Delta h = \lambda/2n_2 \quad (9)$$

Der Abstand ist nur durch den Brechungsindex in der Schicht n_2 und die Wellenlänge des Lichtes λ bestimmt. Er hängt nicht von den optischen Konstanten der Unterlage ab. Zwischen dem Abstand der Interferenzen bei zwei verschiedenen Wellenlängen λ und λ' und den Brechungsindizes n und n' besteht folgende Beziehung:

$$n_2 = \frac{\Delta h'}{\Delta h} \frac{\lambda}{\lambda'} n_2' \quad (10)$$

die es gestattet, den Brechungsindex zu bestimmen, wenn gleichzeitig Interferenzen für zwei verschiedene Wellenlängen gemessen werden und der Brechungsindex für eine der beiden Wellenlängen bekannt ist. Auf diesem Zusammenhang beruht die in dieser Arbeit durchgeführte Bestimmung des Brechungsindex im Bereich der Valenzbandexzitonen, da der Brechungsindex im Sichtbaren für Argon sehr genau gemessen ist.²⁶

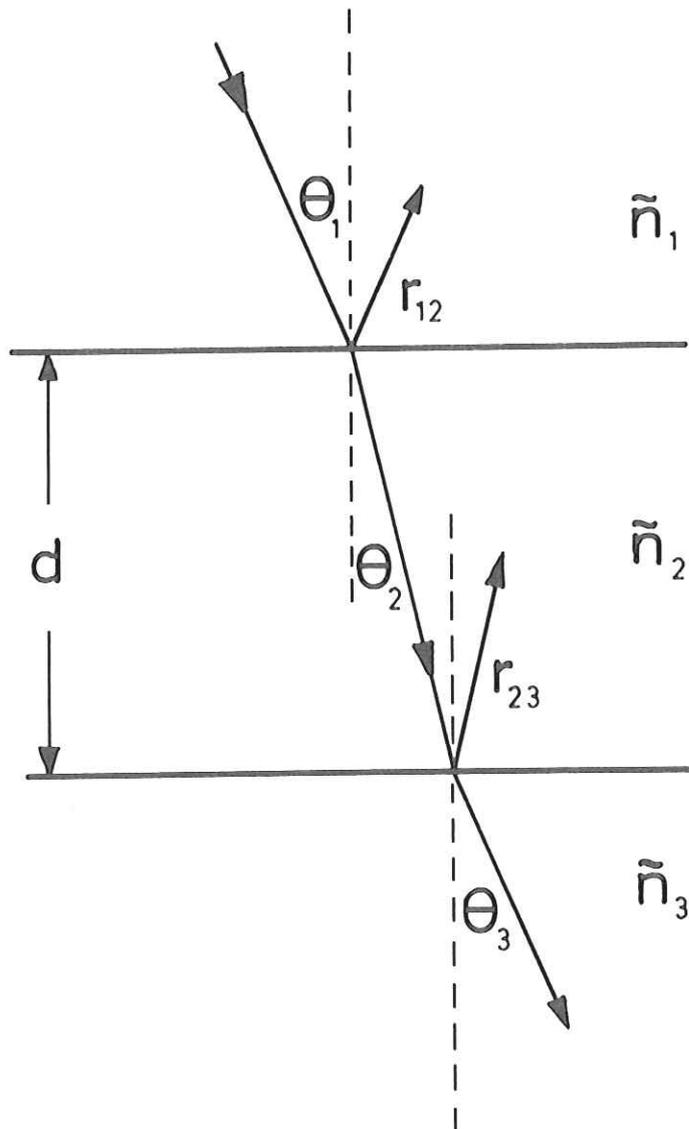


Abb. 3: Strahlverlauf und Bezeichnungen für die Reflektivität einer Schicht (Index 2) auf einer Unterlage (Index 3).

Ist das Material, das untersucht wird, nicht völlig transparent, so wird das eindringende und an der Rückseite der Schicht reflektierte Licht teilweise absorbiert, und dadurch werden die Oszillationen in der Gesamtreflektivität gedämpft. Die Abnahme der Anzahl der Interferenzen, die beobachtet werden, ist ein Maß für den Extinktionskoeffizienten k . Er kann aus dem Vergleich von Messung der Reflektivität in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der Berechnung für verschiedene Werte von k angepaßt werden.

2.2 Kramers-Kronig-Analyse²⁷⁻²⁹

Für die vollständige Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften müssen zwei Größen einer komplexen Funktion bekannt sein; etwa Brechungsindex und Extinktionskoeffizient oder Amplitude und Phase der Reflektivität. Bei der Messung der Reflektivität wird nur die Amplitude des reflektierten Lichtes gemessen. Die Kramers-Kronig-Beziehungen geben den Zusammenhang zwischen Real- und Imaginärteil einer komplexen Funktion an. Mit Hilfe von Integralgleichungen können sie ineinander umgerechnet werden, wenn eine der beiden Größen über den gesamten Spektralbereich bekannt ist. Den Zusammenhang von Amplitude $\rho(\omega)$ und Phase $\delta(\omega)$ gibt der folgende Ausdruck an:

$$\delta(\omega) = (2\omega/\pi) \cdot P \int_0^{\infty} \ln(\rho(\omega')) (\omega^2 - \omega'^2)^{-1} d\omega' \quad (11)$$

P ist der Cauchysche Hauptwert des Integrals.

Die Reflektivität eines Materials ist nur über einen beschränkten Wellenlängenbereich bekannt, daher ist es nötig, physikalisch sinnvolle Extrapolationen für kleine und große Energien anzugeben. Die Reflektivität eines Materials kann bei sehr hohen Energien, wenn es keine gebundenen Elektronen mehr gibt, durch das Drudeverhalten eines freien Elektronengases angenähert werden. Es gibt dann

$$R(\omega) \sim \omega^{-4} \quad (12)$$

Bei niedrigen Energien wird die Reflektivität an die statische Dielektrizitätskonstante angepaßt.

Der Zusammenhang von Brechungsindex und Extinktionskoeffizient mit Phase δ und Amplitude ρ bei der Reflexion an einer Grenzfläche ist bei senkrechtem

Lichteinfall

$$n = (1-\rho^2)/(1+\rho^2-2\rho \cos\delta) \quad (13)$$

$$k = 2\rho \sin\delta/(1+\rho^2-2\rho \cos\delta) \quad (14)$$

Entsprechende Beziehungen gelten auch für die Dielektrizitätskonstante. Damit ist es möglich, wenn die Phase gemäß (II) berechnet ist, die optischen Konstanten zu berechnen.

3. Experiment

3.1 Vorhandene Apparatur

3.1.1 Lichtquelle

Als Lichtquelle für Vakuum-Ultraviolett-Strahlung (VUV) diene das Deutsche Elektronen-Synchrotron (DESY).¹ Die Synchrotronstrahlung³⁰ entsteht bei der Beschleunigung der auf einer Kreisbahn umlaufenden Elektronen. Sie wird tangential abgestrahlt und ist in Vorwärtsrichtung stark gebündelt. Das kontinuierliche Spektrum des abgestrahlten Lichtes reicht vom Infrarot bis in das Gebiet der weichen Röntgenstrahlung und ist in der Ebene des Synchrotrons polarisiert. Der geringe Druck im Synchrotron ($\sim 10^{-6}$ Torr) ermöglicht einen fensterlosen Anschluß des Monochromators (10^{-8} Torr). Die Probenkammer (10^{-10} Torr) ist über den Austrittsspalt des Monochromators, der auch als Druckstufe dient, mit Monochromator und Synchrotron verbunden.

3.1.2 Monochromator

Die Synchrotronstrahlung wird über einen Vorspiegel zu dem etwa vierzig Meter vom Tangentialpunkt entfernten Monochromator mit einer modifizierten Wadsworthmontierung^{31,32} reflektiert (siehe Abb. 4). Die Auflösung für ein Goldgitter mit 1200 Strichen/mm beträgt 2 \AA im Bereich zwischen 300 und 1200 \AA . Die Absolutangabe der Wellenlänge ist auf 2 \AA genau. Bei typischen Arbeitsbedingungen (10 mA und 600 \AA) werden $10^8 - 10^9$ Photonen/ \AA sec hinter dem Austrittsspalt gemessen.³³

3.1.3 UHV Probenkammer und Kryostat

Für Messungen, die einen hohen Reinheitsgrad der Probe und ihrer Oberfläche auch bei tiefen Temperaturen erfordern, ist das Arbeiten unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) unerlässlich. Die hierfür konstruierte Probenkammer mit einem Innendurchmesser von 45 cm ermöglicht es, viele verschiedene Meßapparaturen gleichzeitig einzubauen^{34,35} (siehe Abb. 5). Der Enddruck in der Probenkammer vor Beginn des Aufdampfens war üblicherweise im 10^{-10} Torr Bereich. Dieser Druck ist für Reflexionsmessungen ausreichend, da bei einem Haftkoeffizienten von 1 mit einer monoatomaren Bedeckung in 10^4 Sekunden, dies entspricht knapp drei Stunden, zu rechnen ist.

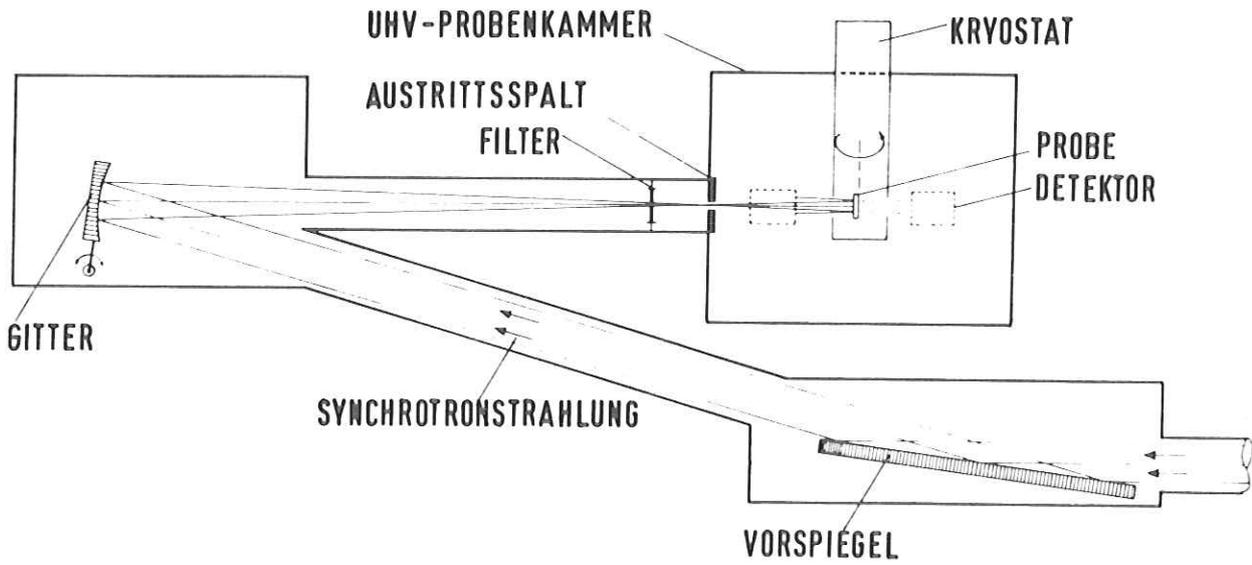


Abb. 4: Strahlführung des Synchrotronlichtes über Wadsworthmonochromator mit vertikaler Dispersion und horizontalem Austrittsspalt zur Probenkammer.

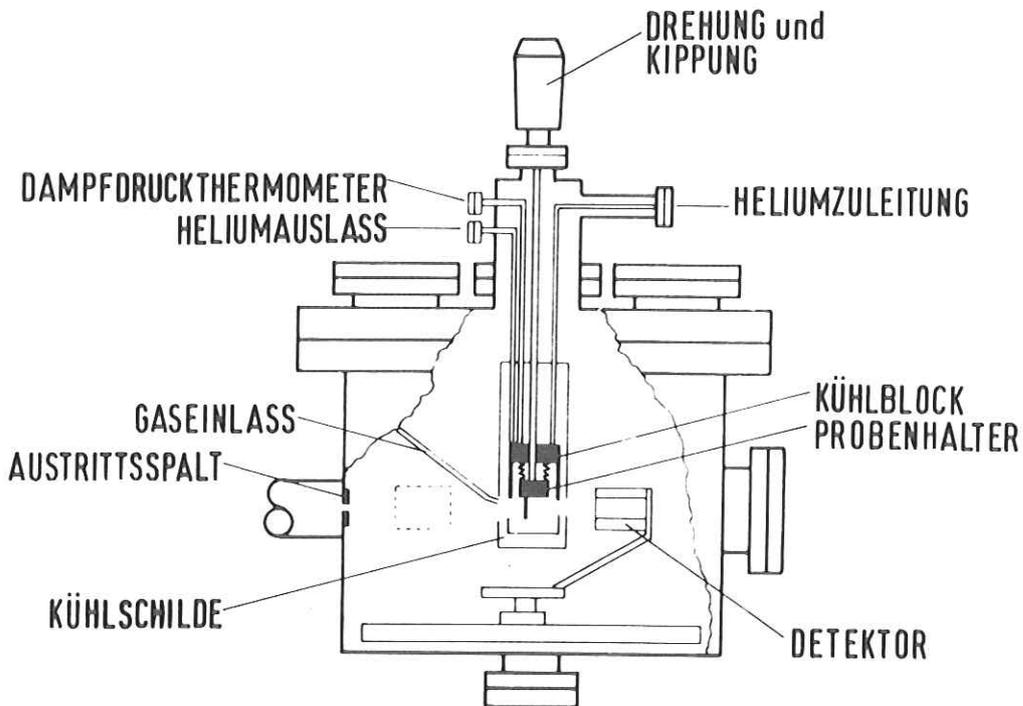


Abb. 5: UHV-Probenkammer mit Heliumkryostat (dreh- und kipparer Probenhalter) und schwenkbarem Reflektometer (Detektor).

Für Messungen an festem Argon unter UHV-Bedingungen werden Temperaturen kleiner als 25°K ³⁶ benötigt. Zum Auffrieren der Proben wurde daher ein Heliumverdampferkryostat verwendet. Dieser ist mit einem dreh- und kippbaren Probenhalter versehen. Damit kann die Probe justiert, aber auch unter Vakuum aus dem Strahl gedreht werden. Die niedrigste Temperatur der Unterlage, auf die aufgedampft wurde, wurde auf 10°K abgeschätzt. Die Temperaturen der Probenunterlage werden mit einem nicht geeichten Gold-Konstantan Thermoelement gemessen. Damit konnte bei verschiedenen Messungen kontrolliert werden, wann die tiefste Temperatur des Probenhalters erreicht war. Um den Einfluß der Unterlagentemperatur während des Aufdampfens auf die Reflexion zu untersuchen, konnten höhere Temperaturen des Probenhalters durch eine Widerstandsheizung eingestellt werden, diese ermöglichte außerdem ein schnelles Abdampfen der aufgefrorenen Schicht nach einer Messung.

3.2 Im Rahmen der Arbeit aufgebaute Versuchsanordnung

Eine direkte Bestimmung der absoluten Reflektivität, ohne Anpassung an einen Standard, erfordert eine Messung des einfallenden und des reflektierten Lichtes mit demselben Detektor. Das verwendete Reflektometer und die Eigenschaften des Photomultipliers werden unter 3.2.1 beschrieben. Für die Bestimmung des Brechungsindex mit Interferenzen gemäß Formel (10) ist es notwendig, gleichzeitig die Reflektivität im VUV und im Sichtbaren während des Aufwachsens der Schichten zu messen. Die notwendige Einspiegelung und der Nachweis des sichtbaren Lichtes wird in 3.2.2 beschrieben.

3.2.1 Reflektometer

Zur Messung der Reflektivität von Aufdampfschichten wurde ein schwenkbares Reflektometer gebaut (vergl. Abb. 5+7). Befindet sich seine Drehachse in der Verlängerung der Kryostatenachse, kann bei zentrisch montiertem Probenträger die Winkelabhängigkeit der Reflexion in p-Polarisation untersucht werden. Ist ein exzentrischer Probenhalter montiert, der aus dem einfallenden Strahl gedreht werden kann, so kann die Drehachse des Reflektometers ebenfalls exzentrisch montiert werden, damit sie in der Probenoberfläche liegt. Wird die Probe aus dem Strahl gedreht, so kann der Detektor in den direkten Strahl geschwenkt werden (siehe Abb. 6). Mit diesem Aufbau wird erreicht, daß der Strahlquerschnitt im Photomultiplier gleich groß ist und die Messungen deswegen vergleichbar sind. Die Reflexion kann bei Änderungen des Einfalls-

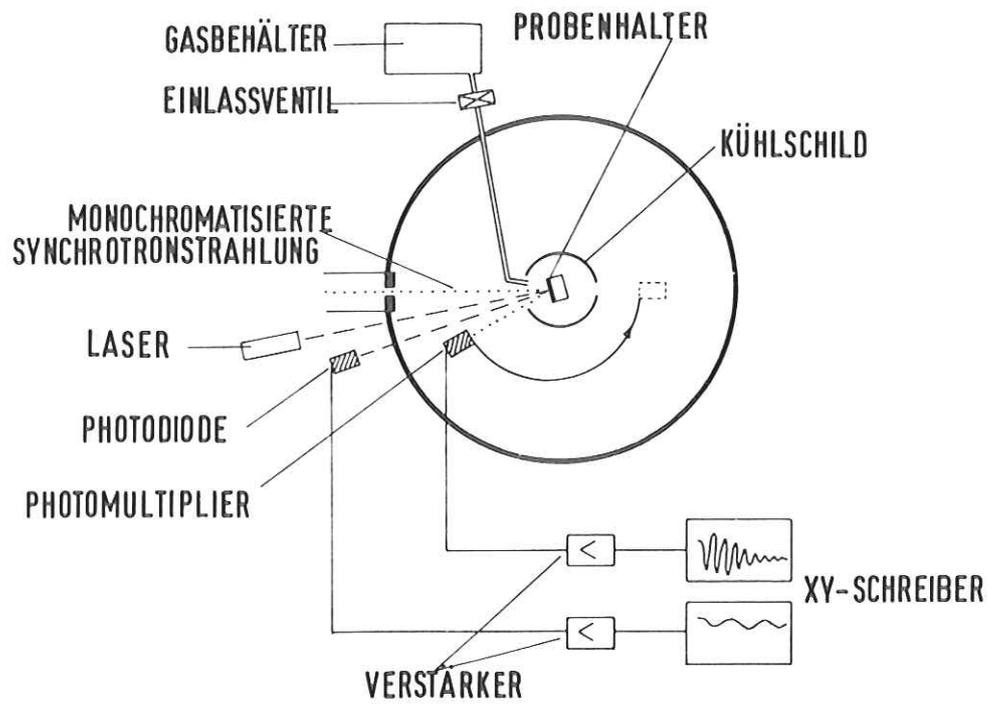


Abb. 6: Schematischer Aufbau zur Bestimmung der optischen Konstanten und Messung der absoluten Reflektivität.

winkels in Schritten von 7.5° gemessen werden.

Als Detektor für die Synchrotronstrahlung diente ein offener, zwanzigstufiger elektrostatischer Photomultiplier (Johnston Inc. Modell MM-2). Soll die Reflektivität gemessen werden, so wird an die 1. Dynode, an der das reflektierte Licht Photoelektronen erzeugt, und an das abschirmende Gehäuse eine negative Hochspannung gelegt, um keine Elektronen aus dem System oder von der Probe anzuziehen, während die letzte Dynode auf Massenpotential ist. Das Meßsignal wird über einen Widerstand von $1\text{ M}\Omega$, der zwischen der Anode und der letzten Dynode liegt, als Spannungsabfall abgegriffen. Dem analog gemessenen Signal, das anschließend noch verstärkt wird, sind Störungen überlagert, die sich aus dem 50 Hz Betrieb des Synchrotrons ergeben. Um das Meßsignal gezielt zu verstärken und auch von Störungen mit der Netzfrequenz freizubekommen, wird mit einer rotierenden Scheibe nur jeder zweite Lichtpuls durchgelassen und im Lock-in Verfahren mit 25 Hz phasenempfindlich verstärkt. Intensitätsschwankungen, die dadurch entstehen, daß die Elektronenzahl in den Beschleunigungszyklen unterschiedlich ist, werden durch eine Referenz, die den Photostrom aus einem Kupferberylliumblech mißt, berücksichtigt.

3.2.2 Lasereinspiegelung

Reflexionsmessungen werden üblicherweise bei fast senkrechtem Lichteinfall durchgeführt. Der aus Platzgründen erreichbare kleinste Einfallswinkel beträgt 7.5° . Um gleichzeitig die Interferenzen bei zwei verschiedenen Wellenlängen aufzeichnen zu können, wurde ein kleiner Spiegel außerhalb der Kühlschilde in der Normalen der Probenoberfläche angebracht. Ein durch ein Glasfenster von außen eingespiegelter Laserstrahl wird von diesem Spiegel auf die Probe und von ihr aus, da er nahezu senkrecht auftrifft, über denselben Spiegel wieder nach außen reflektiert. Außerhalb wird er dann mit einer Photodiode gemessen. Der Spiegel in der Probenkammer und seine Halterung sind dabei so klein, daß weder das einfallende noch das von der Probe auf den offenen Photomultiplier reflektierte Synchrotronlicht abgeschattet wird (vergl. Abb. 7).

Die Justierung des Aufbaues geschieht in folgender Weise:

1. Zuerst wird der Probenhalter des Kryostaten mit der sichtbaren Komponente der Synchrotronstrahlung so eingestellt, daß der offene Photomultiplier in der Reflexionsstellung optimal ausgeleuchtet wird. Dies ist auch bei

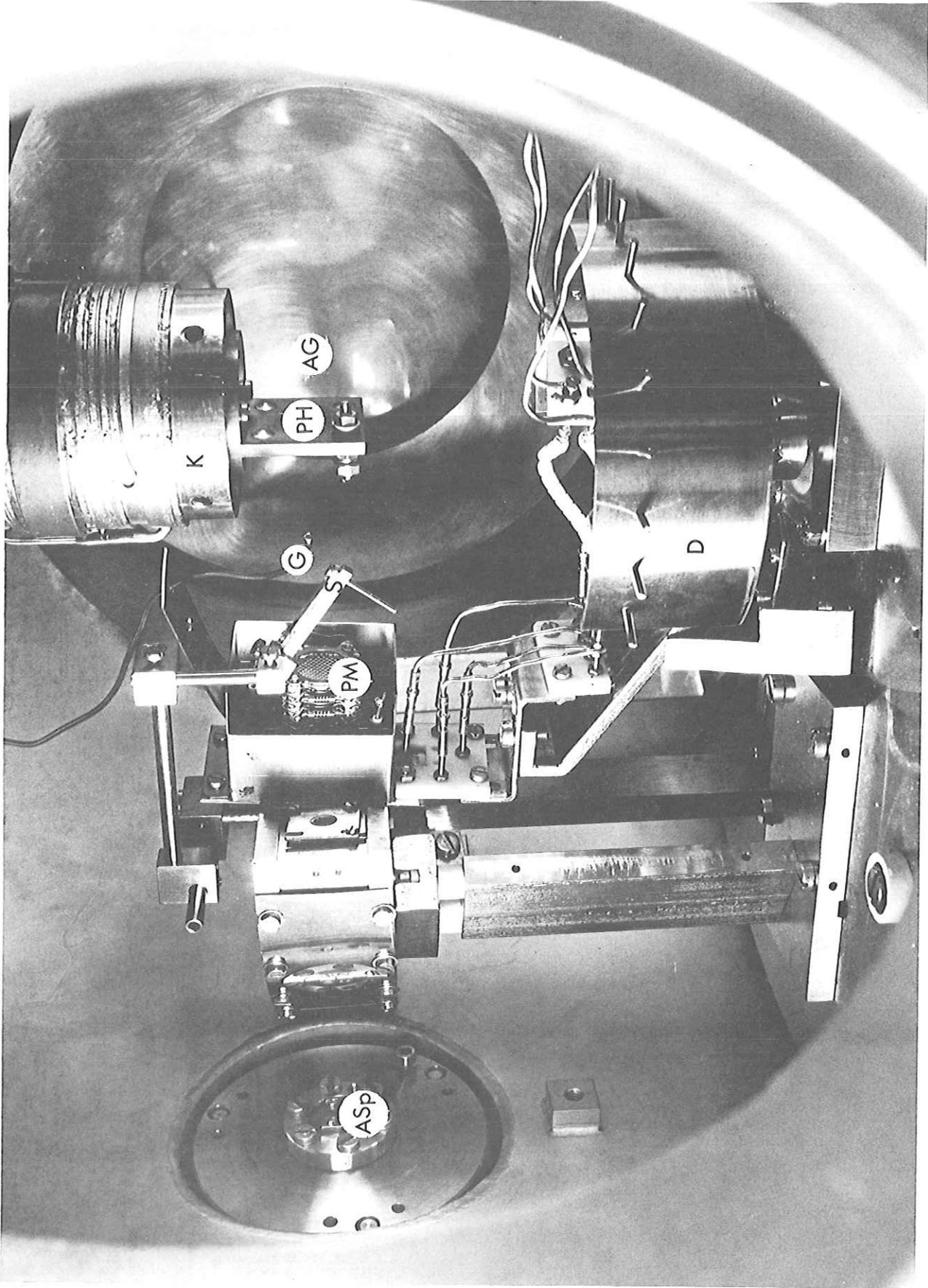


Abb. 7: Blick in die Probenkammer. ASp = Austrittsspalt vom Monochromator, PM = elektrostatischer Photomultiplier, K = Kühlblock vom Kryostat (ohne Kühlschilde), PH = Probenhalter, S = justierbarer Spiegel für Laserlicht, D = Drehung für Photomultiplier, G = Gaseinlasröhrchen, AG = Abschirmung der Getterpumpe

belüftetem UHV-System möglich, da der Ventilteller zwischen Probenkammer und Monochromator ein Glasfenster besitzt.

2. Anschließend wird der innere Spiegel so einjustiert, daß das Laser-Licht fast senkrecht auf die Probe fällt, zu erkennen daran, daß der reflektierte Strahl auf den inneren Spiegel trifft. Es ist darauf zu achten, daß das Laserlicht die Probe an derselben Stelle beleuchtet wie die Synchrotronstrahlung.
3. Ist der Strahlengang für das Laserlicht fixiert und auch die Nachweisdioden einjustiert, so kann der Kryostat anschließend wieder ausgebaut werden, um noch Kühltische anzubringen. Nach dem endgültigen Einbau ist die Justierung leicht mit Hilfe des Laserstrahlenganges zu überprüfen. Mit dieser Strahlführung ist es möglich, Verspannungen des Kryostaten während des Kühlens über die Dreh- und Kippvorrichtung auszugleichen und nach einer Messung der Intensität des einfallenden Lichtes den Probenhalter wieder präzise in die Reflexionsstellung zu bringen.

Für die Untersuchungen wurde ein Helium-Neonlaser (Spectra Physics) mit einer Wellenlänge von 6330 \AA verwendet. Das von der Probe reflektierte Licht wurde mit einer Photodiode nachgewiesen. Auf eine Abschirmung gegenüber dem Tageslicht konnte wegen ihrer starken Richtungscharakteristik verzichtet werden.

3.3 Durchführung und Auswertung

3.3.1 Bestimmung von n

Zur Bestimmung des Brechungsindex von transparenten Schichten mit Hilfe von Interferenzen ist es notwendig, möglichst glatte und gleichmäßig dicke Schichten aufzufrieren, damit eine große Anzahl von Interferenzen beobachtet werden kann. Aus Gleichung (9) ergibt sich, daß die mittlere Rauigkeit der Oberfläche oder der Schichtdickenunterschied über die beleuchtete Fläche bei einer glatten, keilförmigen Schicht kleiner als $\lambda/2 \cdot n_2$ sein muß, damit noch Interferenzen beobachtet werden können. Experimentell ergab sich, daß diese Bedingung bei möglichst tiefen Temperaturen und hohen Aufdampfraten ($80 - 90 \text{ \AA/sec}$) erfüllt ist. Auf zwei synchron laufenden Schreibern wurden die Reflektivitäten für das Laserlicht und die Synchrotronstrahlung aufgezeichnet (vergl. Abb. 8). Da parallel die Reflektivitäten von derselben Stelle und mit gleicher zeitlicher Dehnung aufgezeichnet wurden, ergibt das Verhältnis der Abstände der Interferenzen und der beiden Wellenlängen bei einem

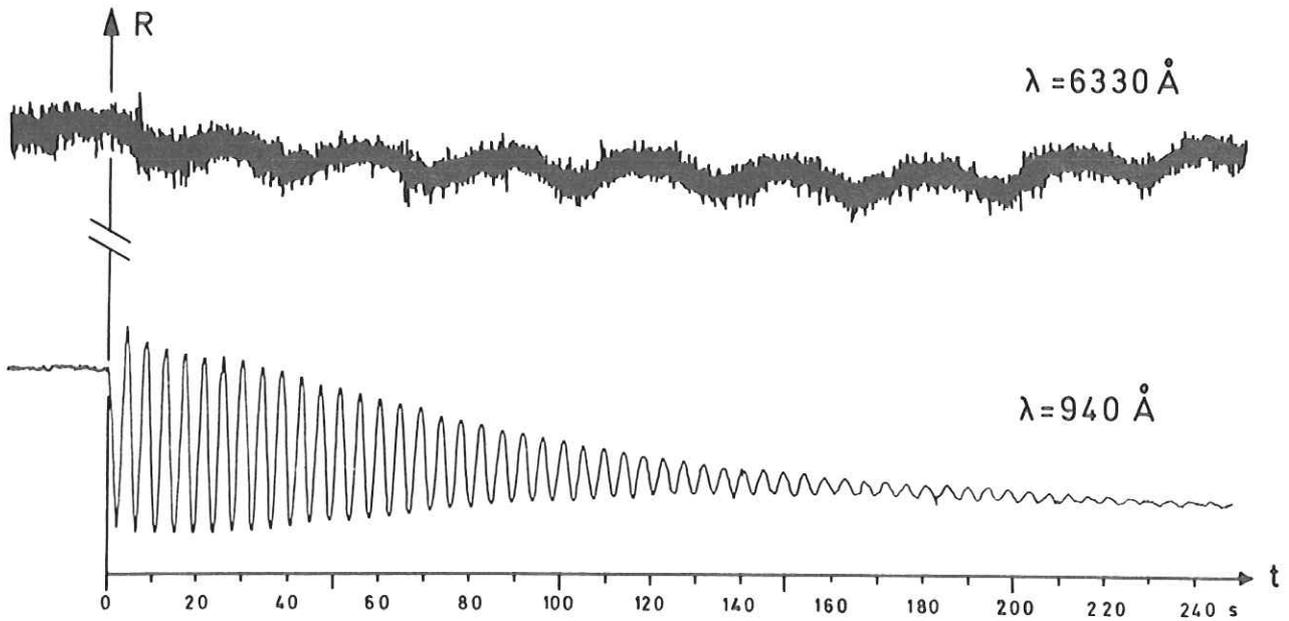


Abb. 8: Reflektivität während des Auffrierens einer Schicht. Im Sichtbaren ($\lambda = 6330 \text{ \AA}$) und im VUV ($\lambda = 940 \text{ \AA}$) gleichzeitig gemessene Interferenzen.

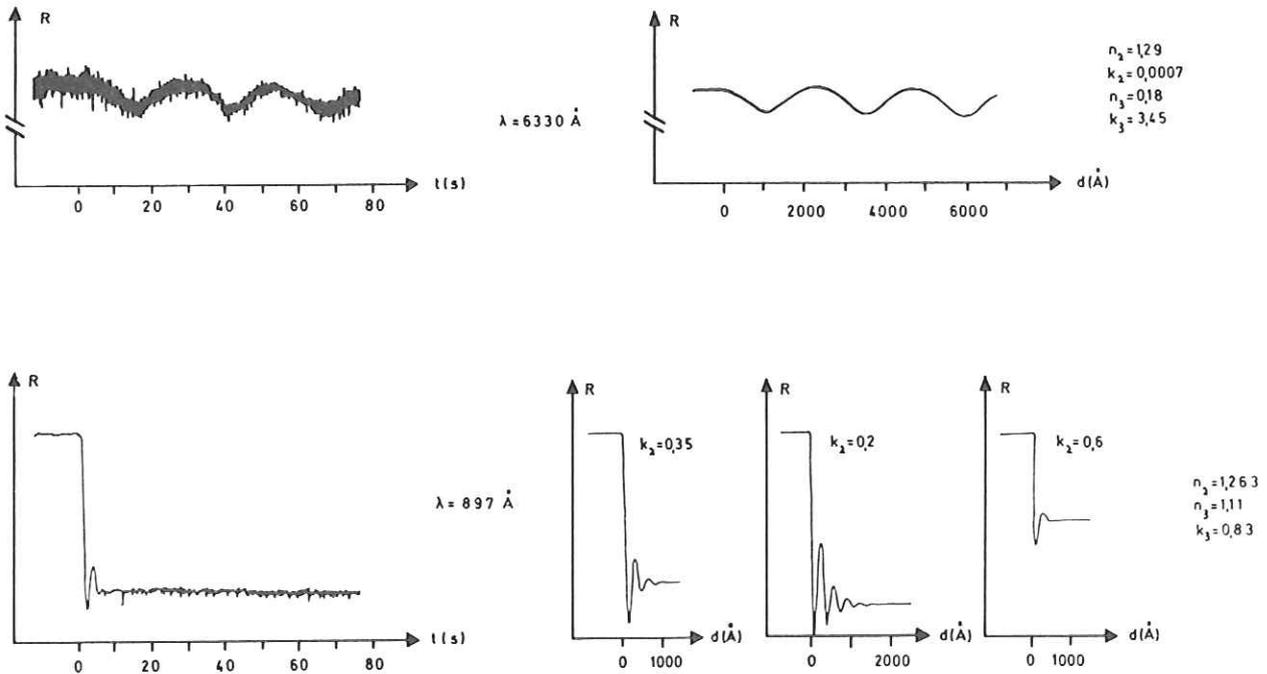


Abb. 9: Reflektivität in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Vergleich von Messung (links) und Rechnung (rechts) mit optischen Konstanten n_2, k_2 .

bekanntem Brechungsindex für die Laserwellenlänge²⁶ nach Gleichung (10) den Brechungsindex für das Synchrotronlicht.

3.3.2 Bestimmung von k

Bei einer absorbierenden Schicht wird die eindringende Welle gedämpft und die Anzahl der Interferenzen nimmt ab. Die Endreflektivitäten werden dann bei Schichtdicken erreicht, die etwa der Eindringtiefe des Lichtes entsprechen. Für bekannte optische Konstanten der Unterlage³⁷, bei den Messungen wurde Argon auf eine Goldunterlage aufgedampft, kann, wenn der Brechungsindex n schon bestimmt ist, für verschiedene Extinktionskoeffizienten k als Parameter die Reflektivität in Abhängigkeit von der Schichtdicke berechnet werden. Die Berechnung der Kurven erfolgte auf einem Kleinrechner mit angeschlossener Schreibeinheit (Hewlett-Packard 9820A Calculator). Durch Vergleich der gemessenen und der für verschiedene Absorption gerechneten Kurven (vergl. Abb. 9) ist es möglich, eine Obergrenze für k zu bestimmen. Bei stärkerer Absorption ist es nötig, auch noch das Verhältnis von Anfangs- und Endreflektivität zu berücksichtigen. Es kann nur eine obere Grenze von k angegeben werden, da Rauigkeiten oder eine ungleichmäßige Schichtdicke die Interferenzen dämpfen und so eine Absorption vortäuschen. Diese scheinbare Absorption^{19,20} wurde in Bereichen sehr geringer Absorption bei 1300 \AA zu $k = 0,005$ und bei 935 \AA zu $k = 0,01$ abgeschätzt. Die in Tabelle 2 angegebenen Werte sind entsprechend korrigiert.

3.3.3 Messung der absoluten Reflektivität

Um die absolute Reflektivität von Aufdampfschichten zu bestimmen, wurde während jeder Meßschicht ein Spektrum des eingestrahnten Lichtes aufgenommen (siehe 3.2.1). Auf diese Weise werden mögliche Änderungen, bedingt durch eine veränderte Strahlumgebung im Synchrotron sowie eine unterschiedliche Charakteristik des Photomultipliers, berücksichtigt. Die absolute Reflektivität erhält man, indem das Reflexionsspektrum durch die einfallende Intensität geteilt wird.

3.3.4 Datenverarbeitung

Die analog aufgezeichneten Kurven werden mit Hilfe eines elektronischen Rasters in X-Y Paare zerlegt. Diese stehen dann zur weiteren Verarbeitung auf einem Kleinrechner (PDP 8e) mit Anschluß an einen Großrechner (IBM 375)

zur Verfügung.³⁸ Für unsere Untersuchungen wurden zwei Programme erstellt, die es ermöglichen, die Schichtdickenabhängigkeit der Reflexion auf einer Unterlage genauer zu untersuchen.

Der Einfluß der Rauigkeit auf die Interferenzen während des Aufwachsens einer Schicht wird berücksichtigt durch eine Überlagerung des von verschiedenen Schichtdicken reflektierten Lichtes für zwei verschiedene Grenzfälle. Das Licht wird phasengerecht addiert, wenn der Abstand der Stufen in Richtung der Oberfläche klein ist gegenüber der Wellenlänge des Lichtes. Variiert die Schichtdicke nur langsam über die beleuchtete Fläche, dann werden die Beträge des von verschiedenen Schichtdicken reflektierten Lichtes addiert. Die Reflektivität wird in Abhängigkeit der Schichtdicke bei fester Wellenlänge vorgegebener Rauigkeit und Verhältnis der phasengerechten Addition berechnet.

Ist der spektrale Verlauf der optischen Konstanten der Unterlage und des aufgedampften Argons bekannt (aus der Bestimmung über Interferenzen oder aus einer KKA), dann kann entsprechend Gleichung (7) die Reflektivität für eine vorgegebene Schichtdicke berechnet werden. Durch den Vergleich von Meßspektren mit bekannter Schichtdicke, die noch Interferenzen aufweisen, mit gerechneten Spektren ist es möglich, die Genauigkeit bei der Bestimmung von n und k zu überprüfen. Um einen qualitativen Eindruck der Auswirkung von Rauigkeiten zu erzeugen, können für verschiedene Schichtdicken gerechnete Kurven gemittelt werden. Die Absolutbeträge der Reflektivität sind nur bedingt zu vergleichen, da die Reflektivität durch Rauigkeiten der Oberfläche im VUV stark beeinflußt werden kann.

4. Ergebnisse

4.1 Brechungsindex n und Extinktionskoeffizient k

Die mit Hilfe der Interferenzmethode bestimmten Werte n und k sind in Tabelle 2 angegeben und in der Abbildung 10 mit Kreuzen eingezeichnet. Im rechten Teilbild von Abbildung 10 ist die daraus gemäß Gleichung (1) errechnete Reflektivität ebenfalls mit Kreuzen angegeben. Zum Vergleich dazu ist durchgezogen eine gemessene Reflektivität eingezeichnet. Die aus dieser Kurve mit einer KKA berechneten optischen Konstanten n und k findet man als durchgezogene Kurven im linken und mittleren Teilbild von Abbildung 10 eingetragen. Ein genauer Vergleich dieser auf verschiedene Weise erhaltenen Werte erfolgt unter 4.3. Hier sollen zunächst die Ergebnisse und Zusammenhänge zwischen n , k und R dargestellt, danach die Genauigkeit der Messung und ihre Fehlerquellen untersucht werden.

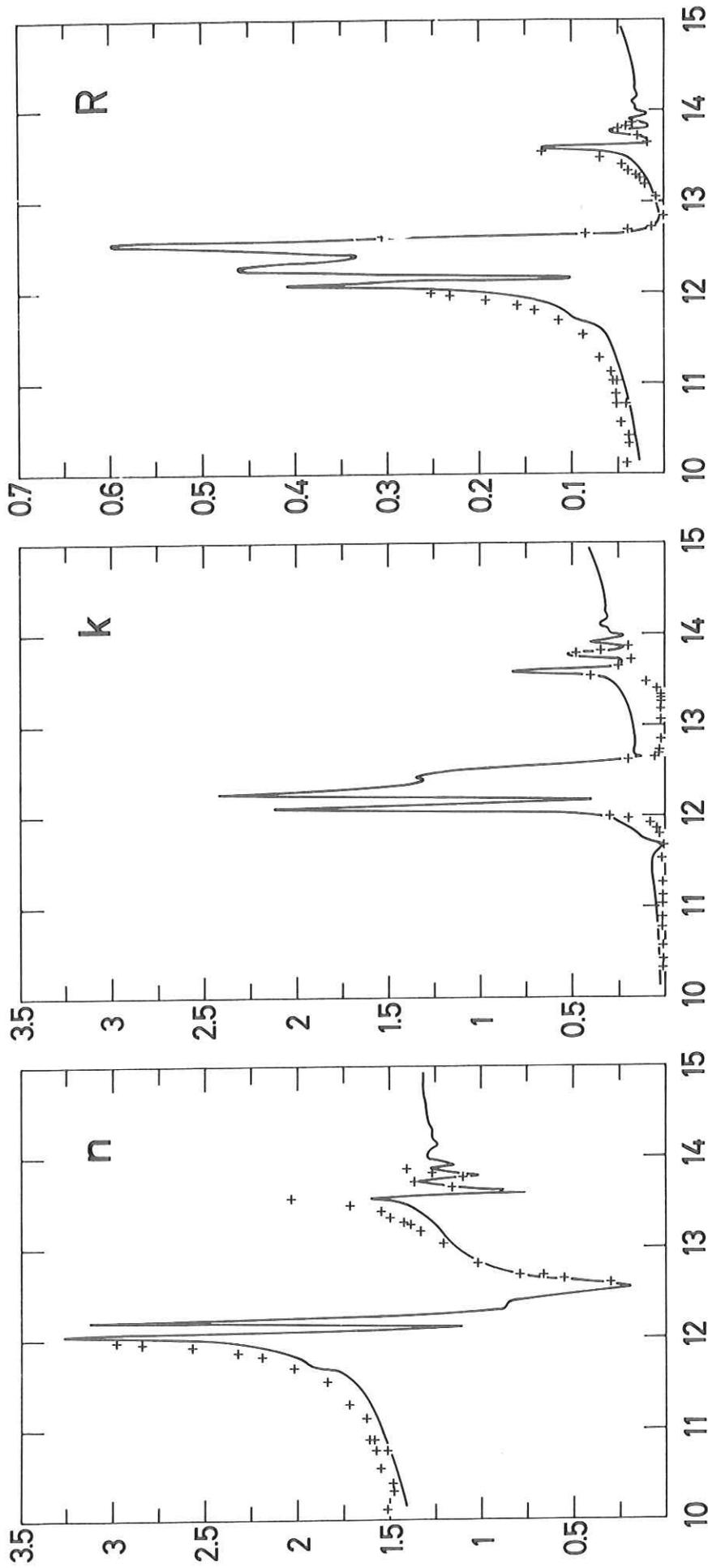
4.1.1 Einfluß von Brechungsindex und Extinktionskoeffizient auf die Reflexion

In den Bereichen, in denen der Brechungsindex deutlich von eins verschieden ist, wird die Reflektivität durch seinen Verlauf entscheidend bestimmt. So verursacht der Anstieg von n vor dem ersten Exziton auch den Anstieg in der Reflektivität. Auch dort, wo n viel kleiner als eins ist, z.B. bei 12.5 eV, ist die Reflektivität sehr groß. In den Exzitononen ist auch der Extinktionskoeffizient für den Verlauf der Reflektivität ausschlaggebend, dem ersten Maximum in der Absorption beim $n=1$ Exziton entspricht auch ein Maximum in der Reflexion. Ist der Brechungsindex eins, so trägt nur der Extinktionskoeffizient zur Reflektivität der Schicht bei. Ist die Absorption an einer solchen Stelle gering, etwa bei 12.84 eV, so hat die Reflektivität dort ein Minimum. Die Reflektivität kann dort besser durch eine Messung der Extinktion als eine Reflexionsmessung bestimmt werden, weil Reflektivitäten unter 1 ‰ nur schwer genau zu messen sind und bei geringer Absorption Interferenzeffekte mit der Unterlage möglich sind. Die mit der Interferenzmethode bestimmten Extinktionskoeffizienten lassen erkennen, daß die Absorption außerhalb der Exzitononen sehr gering ist. Oberhalb des Einsatzes der Interbandübergänge bei 14.15 eV wird in zunehmendem Maße die Reflektivität durch die Absorption bestimmt, der Brechungsindex ist hier nur noch wenig von eins verschieden. Die Aufspaltung des $n=1$ Exzitons bei 12.35 eV erscheint im Extinktionskoeffizienten und im Verlauf des Brechungsindex als unbedeutende Struktur. In der Reflexionsbande hinter einem starken Oszillator erzeugen kleine Oszil-

Tabelle 2: Optische Konstanten aus Interferenzmessungen

$\lambda(\text{\AA})^a)$	$h\nu(\text{eV})$	$n^b)$	$k^c)$	$R(\%)^d)$	$\Delta R/R(\%)^e)$
680	18.22	0.98	0.4	3.9	
894	13.87	1.42	0.2	3.7	
897	13.82	1.271	0.4	4.4	
898	13.80	1.109	0.45	4.6	
903	13.73	1.373	0.17	3.0	9.6
908	13.66	1.171	0.24	1.8	7.3
915	13.55	2.046	0.4	13.3	
920	13.48	1.721	0.09	7.1	
925	13.40	1.555	0.03	4.7	1.6
930	13.33	1.507	0.005	4.1	1.3
932.5	13.30	1.432	0.005	3.2	
935	13.26	1.389	0.005	2.7	0.8
940	13.19	1.346	0.005	2.2	1.1
950	13.05	1.214	0.01	.9	2.5
965	12.85	1.03	0.01	.02	
975	12.72	0.799	0.02	1.3	1.2
977.5	12.69	0.676	0.025	3.7	1
980	12.65	0.56	0.04	8.0	
983	12.61	0.309	0.2	29.6	
1035	11.98	2.994	0.3	25.3	2.6
1036.5	11.96	2.85	0.2	23.3	1.7
1040	11.92	2.582	0.075	19.5	1.2
1045	11.86	2.330	0.035	16.0	
1050	11.81	2.207	0.025	14.2	3
1060	11.70	2.035	0.01	11.6	
1075	11.53	1.852	0.008	8.9	
1100	11.27	1.725	0.008	7.1	
1114.5	11.12	1.636	0.005	5.8	4.6
1125	11.02	1.589	0.003	5.2	3
1138	10.90	1.597	0.004	5.3	
1150	10.78	1.588 1.515	0.002	5.2 4.2	3.2
1172	10.58	1.561	0.002	4.8	
1190	10.42	1.496	0.002	4.0	
1200	10.33	1.495	0.001	3.9	1.4
1225	10.12	1.522	0.002	4.3	
1250	9.92	1.49	0.001	3.9	
1300	9.54	1.444	0.001	3.3	
1350	9.18	1.466	0.001	3.6	2.5
1400	8.86	1.391	0.001	2.7	

- a) Die Absolutgenauigkeit der Wellenlängenangabe beträgt 2 %
- b) Die Werte sind auf den Einfallswinkel von 7.5° korrigiert, s. auch 4.1.3.5
- c) Die Werte sind auf Rauigkeit der Schicht entsprechend 3.3.2 korrigiert
- d) R ist aus n und k berechnet gemäß $R = \frac{(n-1+k)^2}{(n+1+k)^2}$
- e) Abweichung von R wie sie sich aus dem Fehler bei der Bestimmung von n gemäß 4.1.3.1 ergibt



PHOTONEN ENERGIE (eV)

Abb. 10: Optische Konstanten n , k und Reflektivität R für festes Argon. Kreuze markieren die mit dem Interferenzverfahren bestimmten Werte. Zum Vergleich die aus Reflexionsspektren mit KKA berechneten Werte für n und k (durchgezogene Linie).

latoren, die die optischen Konstanten nur wenig verändern, deutliche Änderungen in der Reflektivität. Die Messung der Reflektivität ist für solche Effekte besonders empfindlich.

4.1.2 Genauigkeit der Meßmethode zur Bestimmung von n und k

Die interferometrischen Meßmethoden sind im Prinzip die genauesten Verfahren zur Bestimmung des Brechungsindex.³⁹ Die Genauigkeit der von uns verwendeten Anordnung hängt davon ab, wie gut die Abstände der Minima bzw. Maxima bestimmt werden. Meistens ist es möglich, über eine große Anzahl zu mitteln, da bei geringer Absorption viele Interferenzen beobachtet werden können. Unterschiedliche Aufdampfzeiten, infolge eines schichtdickenabhängigen Haftkoeffizienten brauchen nicht berücksichtigt zu werden, da es nur auf den relativen Abstand der Interferenzen im Sichtbaren und im VUV ankommt. Werden nur die in demselben Zeitintervall aufgenommenen Interferenzen verglichen, ist eine größtmögliche Meßgenauigkeit zu erhalten. Oberflächenrauigkeiten haben auf den Abstand der Interferenzen keinen Einfluß, weil die Änderung der Schichtdicke die entscheidende Größe ist. Sie können bei der Bestimmung des Brechungsindex daher vernachlässigt werden (vergl. Kap. 5). Aus der Phase der Reflektivität bei Beginn der Aufdampfung und durch Vergleich mit Rechnungen ist es möglich, auch noch genauere Aussagen über die optischen Konstanten der Unterlage zu machen.

Die Bestimmung der Extinktion durch Vergleich von gemessenen und gerechneten Spektren ist ungenauer, da sie von Rauigkeiten beeinflusst wird. Die Korrektur von Rauigkeiten, wie in 3.3.2 angegeben, berücksichtigt pauschal die auftretenden Fehler an zwei Stellen besonders geringer Absorption. Da die Schichten unter gleichen Bedingungen hergestellt werden, sollte die Größe der Korrektur in transparenten Bereichen auch auf absorbierende Schichten anzuwenden sein.

Als mögliche Fehlerquellen bei der Bestimmung des Brechungsindex kamen folgende Punkte in Betracht:

1. Die Goldreflektivität für das Laserlicht von 6330 \AA ist 96 %, die Reflektivität von festem Argon dagegen nur 1,7 %. Die Amplituden der miteinander interferierenden Wellen sind stark unterschiedlich, deshalb ist die Modulation der Reflektivität in Abhängigkeit von der Schichtdicke gering im Vergleich zu der Gesamreflektivität (vergl.

Abb. 8). Dieser Effekt und der große Abstand der Interferenzen im Sichtbaren hat zur Folge, daß die hierbei auftretenden Meßfehler im wesentlichen die Ungenauigkeit der Messung verursachen. Der so entstehende Fehler wurde für einige Meßpunkte bestimmt, in einen Fehler der resultierenden Reflektivität umgerechnet und in der letzten Spalte der Tabelle 2 eingetragen. In der Regel beträgt er weniger als 5 %.

2. Werden vom Synchrotronlicht und vom Laserlicht durch Justierfehler nicht die gleichen Stellen beleuchtet, so kann dadurch ein Fehler bei der Brechungsindexbestimmung entstehen. Eine Abschätzung bei einer Schichtdicke von 15000 \AA ergibt, daß der mögliche Fehler kleiner als 1 % ist.
3. Berechnungen der Reflektivität in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei konstanter Wellenlänge und der Absorption in der Schicht als Parameter zeigen, daß der Abstand der Interferenzen erst bei einem $k \geq 0,1$ meßbar durch den Extinktionskoeffizienten beeinflusst wird. In diesem Fall wurde dann sowohl der Brechungsindex als auch die Absorption aus dem Vergleich von gerechneten und gemessenen Kurven angepaßt.
4. Die Reproduzierbarkeit der absoluten Wellenlänge beträgt 1 \AA und die Auflösung des Monochromators ist 2 \AA . Der Abstand zwischen dem $n=2'$ und $n=3$ Exziton beträgt 9 \AA . Die Strukturen werden verbreitert, insbesondere sollten sich für die minimale Absorption zwischen den Exzitonen zu große Werte ergeben. Daher sind im Bereich der höheren Exzitonen nur noch qualitative Aussagen über den Verlauf der optischen Konstanten möglich.
5. Bei der Bestimmung des Brechungsindex ist zu beobachten, daß nur das Laserlicht senkrecht auf die Probe trifft, das Synchrotronlicht hingegen aus meßtechnischen Gründen unter einem Winkel von $7,5^\circ$. Wird nur der Einfallswinkel berücksichtigt und nicht die Absorption in der Schicht, so ist die Schichtdickendifferenz zwischen zwei aufeinander folgenden Reflexionsmaxima⁴⁰

$$\Delta h = \lambda / (2n_2 \cdot \cos \theta_2) \quad (15)$$

Der Winkel θ_2 hängt auch vom Brechungsindex in der Schicht ab. Mit (15) und einer Reihenentwicklung ergibt sich

$$\Delta h = \lambda / (2n_2 - 0,017) \quad (15a)$$

Dabei ist der Fehler kleiner als 1 % für $n > 0.2$. Die in der Tabelle 2 angegebenen Werte sind entsprechend korrigiert.

6. Die im Sichtbaren bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Werte für den Brechungsindex²⁶ sind auf 10° K interpoliert. Der dabei mögliche Fehler liegt unterhalb der Meßgenauigkeit.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Gesamtfehler für den Brechungsindex bei einem $k \leq 0,1$ in dieser Arbeit nicht größer ist als 5 % und im wesentlichen durch die Ungenauigkeit bei der Messung der Abstände bedingt ist.

4.2 Absolute Reflektivität und Feinstruktur

4.2.1 Absolute Reflektivität

Mit dem in 3.2.1 beschriebenen Reflektometer war es möglich, absolute Reflektivitäten von Aufdampfschichten und Unterlagen zu messen. Die Abweichungen der mehrmals nacheinander bestimmten Intensität der einfallenden Strahlung, hervorgerufen durch eine nicht ganz stabile Lage des Elektronenstrahls im Synchrotron, begrenzen die Genauigkeit der Messung auf ca. 5 %.

Vergleicht man die gemessene Reflektivität im Anstieg des $n=1$ und $n=2$ Exzitons mit der gemäß (1) aus n und k berechneten (vergl. Abb. 10 und Tab. 5) so stellt man fest, daß die bei verschiedenen Schichtdicken gemessene Reflektivität deutlich unter der errechneten liegt. Dieser Vergleich ist an den Stellen des Reflexionsspektrums möglich, wo die Absorption in der Schicht schon so groß ist, daß bei der gemessenen Schicht kein Licht mehr zu der Unterlage gelangt. Der Unterschied wird auf die Rauigkeit der Schicht zurückgeführt, die aus vielen kleinen Kristalliten besteht. Die Abnahme der Reflektivität bei zunehmender Schichtdicke (vergl. Abb. 2 und Abb. 17) zeigt den Einfluß von Rauigkeiten auf die absolute Reflektivität. Außerdem ist festzustellen, daß die Reflektivität der Argonschichten von der Güte der Unterlage beeinflußt wird. Bei gut reflektierenden Goldunterlagen ist auch die Reflektivität der Argonschichten größer. Eine ausführliche Diskussion der Rauigkeit von Aufdampfschichten und ihr Einfluß auf Reflexionsspektren erfolgt in Kapitel 5.

Unterhalb von 11,5 eV kann man bei dicken Schichten, bei denen keine Interferenzen mehr zu beobachten sind, ein Ansteigen der Reflektivität mit ab-

nehmender Energie beobachten. Die Absorption in der Schicht ist so gering, daß die Goldunterlage, die in diesem Bereich eine höhere Reflektivität als Argon besitzt, noch merklich zu der Gesamtreflektivität beiträgt.

Die Bestimmung der absoluten Reflektivität von festem Argon durch Messung an polykristallinen Aufdampfschichten ist problematisch, weil Oberflächenrauigkeiten die Reflektivitäten verringern und in transparenten Bereichen die Reflektivität der Unterlage nicht vernachlässigt werden kann.

4.2.2 Feinstruktur

Die Reflexionsspektren von Argonschichten verschiedener Dicke auf einer Goldunterlage zeigen bei Schichtdicken um 1000 \AA eine Aufspaltung im $n=1'$ Exziton, die bei Schichtdicken größer als 15.000 \AA nur noch als Schulter zu sehen ist (vergl. Abb. 2). Diese Aufspaltung ist auch bei Schichten zu beobachten, die auf eine künstlich raue Unterlage aufgedampft wurden. Durch Berechnungen mit einem Oszillatormodell konnte die Aufspaltung simuliert werden, entweder durch einen kleinen Oszillator in der Stoppbande dieses Exzitons oder durch einen Oszillator, dessen Resonanzfrequenz vom Abstand von der Oberfläche abhängt^{41,42}. Die Abhängigkeit der Aufspaltung von der Rauigkeit der Schicht legt die Vermutung nahe, daß es sich um eine Anregung an der Oberfläche handelt. Denkbar wäre es, daß ein longitudinales Exziton angeregt wird. Der Abstand der Nulldurchgänge in ϵ_1 für das $n=1'$ Exziton entspricht dabei der theoretisch berechneten Aufspaltung von $0,39 \text{ eV}$.⁴³

Die große Anzahl der Interferenzen, die im Bereich von $13,26 \text{ eV}$ beobachtet werden, deutet auf eine extrem geringe Absorption an dieser Stelle hin (vergl. Abb. 2 und Abb. 20 $R(d)$ bei 935 \AA und $R(\hbar\omega)$ bei T_1). Selbst bei Aufdampfschichten mit einer Schichtdicke größer als 20.000 \AA , bei der in diesem Bereich keine einzelnen Interferenzen beobachtet werden, ist dort die Reflektivität der auf Gold aufgedampften Argon-Schichten wesentlich höher als aus dem Brechungsindex der Schicht berechnet. Die Goldunterlage trägt an dieser Stelle nicht unwesentlich zur Gesamtreflektivität bei und täuscht eine zusätzliche Anregung im Argon vor. Da auch bei der Schicht mit der größten Dicke (62.000 \AA) noch die Unterlage durchscheint, kann von einem Fenster bei $13,26 \text{ eV}$ gesprochen werden.

Vor dem ersten Exziton befinden sich zwei kleine Maxima ($11,69$ und $11,80 \text{ eV}$) im Reflexionsspektrum, sehr dicht bei den Gaslinien $sp \rightarrow 4s, 4s'$ ($11,62$ und

11,83 eV). Eine Erklärung kann dafür nicht ohne weiteres gegeben werden. Gegen quasiatomare Anregungen, möglicherweise an der Oberfläche spricht der geringe Dampfdruck von Argon während des Experiments und die Stabilität der Schichtdicke. Bei 13,01 und 13,09 eV befinden sich zwei weitere kleine Maxima, die in Transmissionsmessungen absorbierend erscheinen. In diesem Energiebereich gibt es zwar eine Anzahl verbotener Übergänge im Gas, eine Interpretation oder Zuordnung ist im Augenblick aber nicht möglich.

4.3 Vergleich optischer Konstanten aus Interferenzmethode und Kramers-Kronig-Analyse

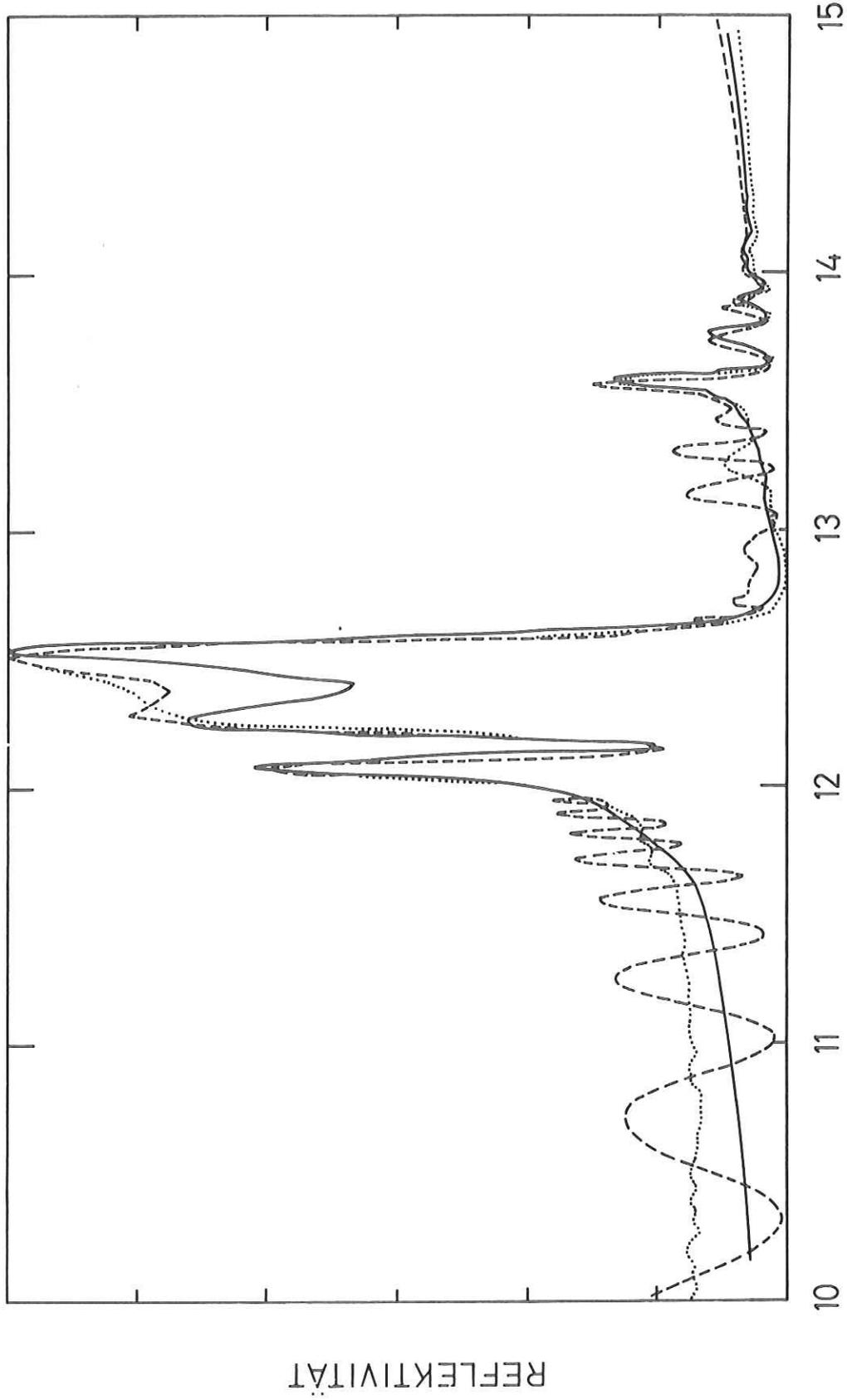
Die Interferenzmethode zur Bestimmung des Brechungsindex ist auf den semitransparenten Bereich beschränkt. Um Aussagen auch über den Verlauf der optischen Konstanten in den stark absorbierenden Bereichen der Exzitonenanregungen machen zu können, wurden Reflexionsspektren von Argon einer KKA unterzogen.

Der Vergleich der Ergebnisse (vergl. Abb. 10) zeigt für den spektralen Verlauf des Brechungsindex eine weitgehende Übereinstimmung, wenn auch im Anstieg vor den Exzitononen die Interferenzwerte größer sind als die aus der KKA und sich daher auch höhere Werte für die berechnete Reflektivität ergeben. Der Verlauf des Extinktionskoeffizienten stimmt höchstens qualitativ überein. Die Interferenzmethode ergibt zwischen den Exzitononen wesentlich geringere Werte als die KKA. Die direkt mit der Interferenzmethode bestimmten optischen Konstanten sind zuverlässiger als die mit der KKA ausgerechneten Werte, weil der Brechungsindex stark von der absoluten Reflektivität beeinflusst wird und die Absorption zwischen den Exzitononen empfindlich auf das Minimum der Reflektivität in diesem Bereich reagiert.

Es ist daher das Ziel, die Eingabedaten und Anpassungen für eine KKA so zu verbessern, daß in den überlappenden Bereichen eine weitgehende Übereinstimmung erzielt wird. Im folgenden wird zuerst beschrieben, wie die Eingangsdaten genommen wurden, die Ausgangspunkt für die Kramers-Kronig-Analyse waren und in welchen Bereichen die KKA besonders empfindlich auf Änderungen der Reflektivität reagiert. Anschließend wird die Anpassung der Eingangsdaten an Reflexionswerte wie sie sich aus der Interferenzmethode ergeben und die dadurch erreichte bessere Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen behandelt. Durch den Vergleich von Reflexionsmessungen, bei denen noch Interferenzen beobachtet werden, mit Rechnungen für entsprechende Schichtdicken, können die optischen Konstanten im spektralen Verlauf getestet werden.

4.3.1 Ausgangsdaten für KKA

Unsere Reflexionsmessungen an Argonschichten haben gezeigt, daß es Bereiche gibt, wo die Unterlage noch einen merklichen Einfluß auf die Reflektivität der Schicht besitzt. Dies ist sowohl unterhalb des ersten Exzitons der Fall als auch bei 13,26 eV. Solche Effekte werden bei der von uns verwendeten KKA nicht in analytischer Weise berücksichtigt, da in die Rechnungen nur die Reflexion an einer Grenzfläche eingeht. Es ist nötig, Eingabedaten zu verwenden, bei denen nicht die Unterlage durchscheint. Zu diesem Zweck wurde Argon auf eine Unterlage aufgedampft, die durch eine CaF_2 -Schicht von ca. 2000 Å Dicke so rauh war, daß ihre Reflektivität unterhalb 1 ‰ lag. Die maximale Reflektivität darauf aufgedampfter Argonschichten war kleiner als 30 %. Um eine KKA durchführen zu können, wurde das Reflexionsspektrum soweit verstärkt, daß die maximale Reflektivität ebenso groß war wie von Schichten, die auf eine glatte Unterlage aufgedampft wurden. Die niedrige Reflektivität der auf CaF_2 aufgefrorenen Schichten ist auf ihre Rauigkeit zurückzuführen. Es war daher zu erwarten, daß der Einfluß der Streuung durch Rauigkeit stark wellenlängenabhängig sein sollte. Erstaunlicherweise war dies aber nicht der Fall. Um dieses zu verdeutlichen, sind in Abbildung 11 drei Reflexionsspektren dargestellt, die auf das Maximum der Reflektivität normiert wurden. Die durchgezogene Kurve stammt von einer auf CaF_2 aufgedampften rauhen Schicht, die beiden anderen Schichten von 3500 Å (gestrichelt) und 50.000 Å (punktiert) wurden auf Gold aufgedampft. Die auf CaF_2 aufgefrorene Schicht zeigt wie erwartet keine Interferenzen vor dem ersten Exziton, sondern einen langsamen Anstieg der Reflektivität zum Exziton hin. Bei 13,26 eV ist wegen der geringen Reflektivität der Unterlage keine Struktur zu erkennen. Es ist zu sehen, daß die übrigen Abweichungen in der Reflektivität der auf CaF_2 aufgedampften Schicht mit Ausnahme des Einschnittes im $n=1$ ' Exziton innerhalb des Bereiches liegen, der durch die beiden auf Gold aufgedampften Schichten begrenzt wird, so daß eine Verwendung dieses Spektrums in einer KKA gerechtfertigt erscheint. Für eine KKA ist die Kenntnis der Reflektivität über einen möglichst großen Bereich wünschenswert, daher sind sowohl niederenergetische für $\hbar\omega$ kleiner 8 eV als auch hochenergetische für $\hbar\omega$ größer 30 eV Anschlußdaten wichtig. Oberhalb von 30 eV werden wegen der geringen Reflektivität der Schichten meistens Absorptionsmessungen durchgeführt. Aus älteren Absorptionsmessungen zwischen 10 und 1000 eV² wurden mit Hilfe einer KKA Reflexionswerte berechnet und diese oberhalb von 25 eV an die gemessenen Werte angepaßt. Für Photonenenergien unterhalb von 8 eV wurde der Verlauf zu dem Wert, der sich aus der



PHOTONEN ENERGIE (eV)

Abb. 11: Reflektivität von Argonschichten auf Maximum normiert. Ar auf CaF_2 (durchgezogen), 3500 Å Argon auf Gold (gestrichelt) und 50.000 Å Argon auf Gold (punktirt).

statischen Dielektrizitätskonstante ergibt, extrapoliert. Die Güte einer KKA wurde danach beurteilt, ob es nicht zu negativen Werten für die Phase der Reflektivität kommt und der Kurvenverlauf der optischen Konstanten keine Sprünge aufweist.

4.3.2 Einfluß von Reflektivitätsänderungen auf Ergebnisse der KKA

Änderungen der Reflektivität an einer Stelle des Spektrums haben wegen der Integralbeziehungen Einfluß auf den gesamten spektralen Verlauf der optischen Konstanten.

Bei der KKA werden homogene dielektrische Eigenschaften vorausgesetzt. Ist der komplexe Brechungsindex an der Oberfläche anders als im Festkörper, dann gelten die aus einer KKA für den Festkörper bestimmten Werte nur mit Einschränkungen. Die Aufspaltung in $n=1'$ Exziton ist möglicherweise auf eine Anregung an der Oberfläche zurückzuführen (vergl. 4.2.2). Glücklicherweise zeigt sich, daß Änderungen der Aufspaltung in einer KKA merkliche Änderungen der optischen Konstanten nur im Bereich der veränderten Reflektivität und nicht im übrigen Spektralverlauf bewirken.

Aus früheren KKA von Reflexionsspektren ist bekannt, daß die errechnete Absorption zwischen dem $n=1'$ und $n=2$ Exziton wesentlich durch das Minimum der Reflektivität in diesem Bereich bestimmt wird. Das Minimum ist dadurch gekennzeichnet, daß der Brechungsindex eins ist und die Reflektivität daher nur durch den Extinktionskoeffizienten bestimmt wird. Bei senkrechtem Lichteinfall ist dann

$$R_{\text{Min}} = \frac{k^2}{4} \quad k^2 \ll 4 \quad (16)$$

Mit dieser Beziehung kann die minimale Reflektivität nach dem $n=1'$ Exziton genau berechnet werden, auch wenn sie weniger als 1 0/00 beträgt. Die direkte Messung ist für so kleine Absolutwerte der Reflektivität ungenau. Außerdem kann bei geringer Absorption die Unterlage noch einen wesentlichen Teil zur Gesamtreflektivität beitragen und eine zu hohe Argonreflektivität vortäuschen.

Auf Änderungen der Reflektivität bei einer Anpassung im niederenergetischen Bereich reagiert die KKA empfindlich. Wegen der großen Transparenz von Argon unterhalb der Exzitonen macht sich die Unterlage häufig störend bemerkbar. Die aus dem Brechungsindex bestimmte Reflektivität sollte bessere Ausgangsdaten für eine solche Anpassung liefern.

4.3.3 KKA von Reflexionsspektren, die entsprechend der Interferenzmethode geändert werden

Eine Anpassung der Reflektivität im Minimum zwischen dem $n=1'$ und $n=2$ Exziton von 12,6 bis 13,2 eV an die aus den optischen Konstanten gewonnenen Werte hat in der KKA einen beträchtlichen Einfluß auf die Werte für den Brechungsindex und den Extinktionskoeffizient im gesamten betrachteten Spektralbereich (Abb. 12). Das Ausgangsspektrum und die daraus erhaltenen optischen Konstanten sind mit einer durchgezogenen Linie eingezeichnet, während punktiert die Änderung im Reflexionsminimum und die sich daraus ergebenden Werte für n und k eingetragen sind. Zwischen dem $n=1'$ und $n=2$ Exziton ist die Absorption wesentlich geringer. Sie entspricht etwa den aus der Interferenzmethode bestimmten Werten. Im Anstieg vor dem $n=2$ Exziton stimmen die Werte für den Brechungsindex besser mit den aus der Interferenzmethode ermittelten überein. Diese Änderung des Reflexionsspektrums ergibt oberhalb der beiden ersten Exzitonen eine bessere Übereinstimmung zwischen den aus der KKA und den mit der Interferenzmethode bestimmten optischen Konstanten. Vor den ersten Exzitonen ergibt sich ein entgegengesetztes Verhalten. Die Absorption wird größer und der Brechungsindex etwas kleiner. Die Ergebnisse stimmen hier schlechter mit den Werten der Interferenzmethode überein.

Um den Einfluß einer Anpassung der Reflexion vor dem ersten Exziton festzustellen, wurde aus n und k die Reflektivität zwischen 8 und 12 eV berechnet und die Kurve bis zum Wert für die statische Dielektrizitätskonstante ergänzt. Nun liegt diese Reflektivität aber deutlich über der für verschiedene Schichtdicken gemessenen (siehe Tabelle 4), daher wurde das Spektrum einer Schicht mit hoher Reflektivität (8000 \AA Schichtdicke) in den beiden ersten Exzitonen entsprechend auf eine maximale Reflektivität von 80 % verstärkt. In dem semitransparenten Bereich zwischen 12,6 und 13,5 eV, wo das gemessene Spektrum zahlreiche Interferenzen aufweist, wurden Reflexionswerte eingefügt, die aus dem Brechungsindex und der Absorption errechnet wurden. Es war auch nötig, die Reflektivität im $n=2$ Exziton anzuheben, um einen realistischen Anschluß an die Interferenzwerte zu erhalten. Die weitgehende Übereinstimmung zwischen dem so berechneten Brechungsindex (vergl. dazu die gestrichelten Kurven in Abb. 12) und den mit der Interferenzmethode erzielten Werten läßt dieses Verfahren geeignet erscheinen, bessere Aussagen über den Verlauf des Brechungsindex zu gewinnen. Der Verlauf des Brechungsindex vor dem ersten Exziton entspricht weitgehend den mit Interferenzen bestimmten Werten, die fehlende Aufspaltung der Reflexion im $n=1'$ Exziton bewirkt einen abweichenden Verlauf vor

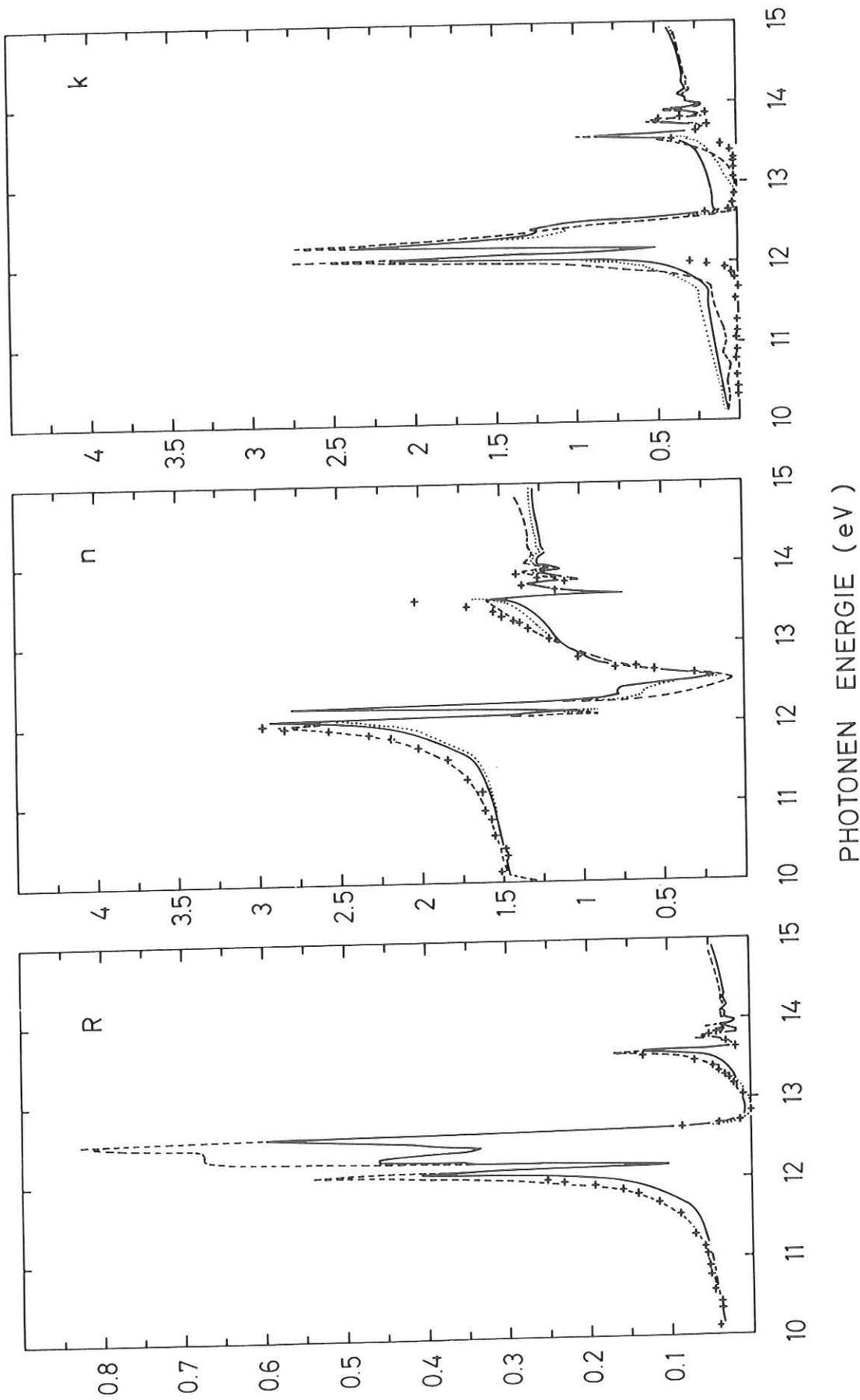


Abb. 12: Vergleich optischer Konstanten aus verschiedenen KKA mit Interferenzwerten (Kreuze). R von Ar auf CaF_2 (durchgezogen), R von Ar auf CaF_2 mit Korrektur entsprechend Interferenzmessung von 12,6 - 13,2 eV (punktliert). R von 8000 Å Ar auf Au im semitransparenten Bereich, R aus Interferenzwerten in $n=1,1'$ und 2 Exziton entsprechend Anstieg in den Flanken aus Interferenzmessung verstärkt.

dem Minimum in n . Der Anstieg im Brechungsindex vor dem zweiten Exziton wird auch wesentlich besser wiedergegeben, erst oberhalb von 13,3 eV weichen der gemessene und der gerechnete Verlauf voneinander ab. Eine noch bessere Übereinstimmung in diesem Bereich wäre dadurch zu erreichen, daß die Reflektivität dort noch stärker angehoben wird, dabei ergeben sich aber Schwierigkeiten der Anpassung an die höheren Exzitonen. Auch beim $n=3$ Exziton entspricht der gerechnete dem gemessenen Verlauf des Brechungsindex besser als bei der KKA anderer Reflexionsspektren. Für den Extinktionskoeffizienten gilt entsprechendes. Zwar sind die Werte im Anstieg vor dem ersten Exziton immer noch zu groß, verglichen mit den interferometrisch bestimmten Werten, liegen aber deutlich niedriger als bei vorhergehenden KKA. Im Bereich zwischen 12,6 und 13,2 eV konnte eine weitere Verbesserung in der Anpassung an den gemessenen Verlauf für k erzielt werden. Das Minimum in der Absorption ist breiter geworden und bei Berechnungen der schichtdickenabhängigen Reflexion kommt es zu Interferenzeffekten, wie sie bei 13,26 eV beobachtet werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Minima in der Reflektivität zwischen den Exzitonen die Absorptionsminima bestimmt und eine Korrektur der Reflexionsspektren entsprechend den mit dem Interferenzverfahren erhaltenen Werten sinnvoll ist. Wird die Reflektivität in den Exzitonen um 20 % erhöht, so wird der Verlauf des Brechungsindex im Anstieg vor dem Exziton durch eine KKA richtig wiedergegeben. Da aber der Einfluß von Rauigkeiten auf die Reflexion noch nicht analytisch beschrieben werden kann und auch der Einfluß der optischen Konstanten auf die Streuung nicht bekannt ist, wird weiterhin in der Regel für KKA ein gemessenes Reflexionsspektrum verwendet.

4.3.4 Berechnung von Reflexionsspektren in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Ist der spektrale Verlauf von n und k für zwei Materialien bekannt, so kann damit die Reflektivität bei vorgegebener Schichtdicke gemäß (7) berechnet werden. Die Werte für Argon sind entweder mit der Interferenzmethode oder einer KKA bestimmt worden. Die optischen Konstanten der Goldunterlage wurden der Arbeit von Platzöder und Steinmann³⁷ entnommen. Durch den Vergleich von gemessenen und für die gleiche Schichtdicke gerechneten Reflexionsspektren ist es möglich, die Güte der optischen Konstanten zu beurteilen.

Der Einfluß der Absorption auf die Interferenzen im semitransparenten Bereich ist in der Abbildung 13 dargestellt. Die obere Kurve zeigt das gemessene

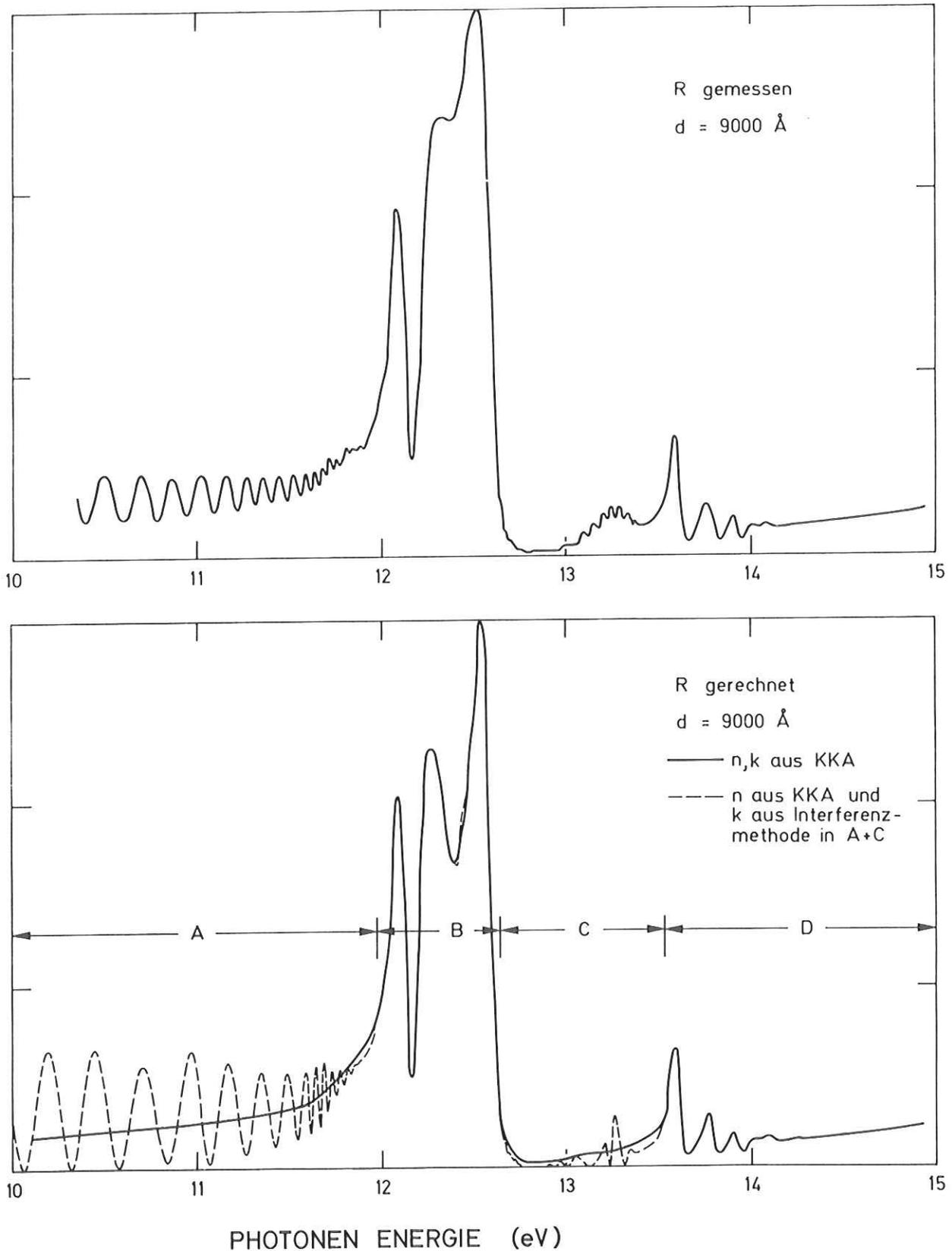


Abb. 13: Einfluß der Absorption auf Reflexionsspektrum. Oben gemessene Reflektivität, unten für gleiche Schichtdicke gerechnete Reflektivität mit n, k aus KKA (durchgezogen) und k im semitransparenten Bereich aus Interferenzwerten (gestrichelt).

Spektrum einer Schicht von 9000 \AA Dicke. In der unteren Abbildung sind zwei gerechnete Kurven dargestellt. Die durchgezogene Kurve wurde mit optischen Konstanten, die aus einer KKA gewonnen wurden, gerechnet. Bei der gestrichelten Kurve wurde die Absorption in den transparenten Bereichen an die mit der Interferenzmethode bestimmten Werte angepaßt. Zusätzlich wurde bei $13,26 \text{ eV}$ die Absorption weiter erniedrigt, um eine bessere Übereinstimmung mit dem Meßspektrum zu erhalten. In den Bereichen A und C ist k aus der KKA so groß, daß keine Interferenzen mehr beobachtet werden, dagegen erhält man mit den Interferenzwerten ausgeprägte Oszillationen. Die unterschiedliche Amplitude der gemessenen und gerechneten Interferenzen wird dabei durch die nicht einheitliche Schichtdicke der beleuchteten Fläche verursacht. Der Einfluß von Rauigkeiten und Schichtdickenunterschieden auf Interferenzen wird in Kapitel 5 untersucht. Die Aufspaltung des $n=1'$ Exzitons bei dem gerechneten Spektrum ergibt sich aus der Aufspaltung des Reflexionsspektrums, mit dem die KKA durchgeführt wurde. Der Vergleich von Meßspektren und Rechnungen für die gleiche Schichtdicke gestattet es, die Genauigkeit bei der Bestimmung des Brechungsindex im spektralen Verlauf zu kontrollieren.

In der Abbildung 14 wird eine gemessene Reflektivität einer Schicht von 8000 \AA Dicke (durchgezogene Linie) verglichen mit gerechneten Werten, die sich bei einem Brechungsindex aus zwei verschiedenen KKA ergeben. Für den Extinktionskoeffizienten wurden bei beiden Rechnungen die mit der Interferenzmethode bestimmten Werte verwendet. Die gestrichelt gezeichnete Kurve wurde gerechnet mit Kramers-Kronig Werten für n , die weitgehend den interferometrisch bestimmten entsprechen (siehe Abb. 12 die gestrichelte Kurve). Für den Vergleich ist der Abstand der Interferenzen die entscheidende Größe. Die absolute Reflektivität, die durch Rauigkeiten der Schicht beeinflusst wird, ist für den Vergleich nicht geeignet, daher werden die Kurven nur normiert auf ihr Maximum angegeben. Zwischen $10,6$ und $11,5 \text{ eV}$ besteht eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Kurven. Dagegen kann aus der Abweichung bei $10,3 \text{ eV}$ geschlossen werden, daß der errechnete Brechungsindex dort 3% zu klein ist. Die Reflektivität der strich-punktiert gezeichneten Kurve wurde mit Werten für den Brechungsindex berechnet, die sich aus einer KKA ohne Berücksichtigung der Interferenzmessungen ergaben (siehe Abb. 13 durchgezogene Kurve). Aus dem insgesamt zu niedrigen Brechungsindex ergibt sich ein zu großer Abstand der Interferenzen gegenüber der gemessenen Reflektivität (vergl. auch Abb. 13). Der Unterschied in der Höhe der Amplituden zwischen Messung und Rechnung in Abb. 14 wird wieder auf den Einfluß von nicht ganz ebenen Schichten zurückgeführt. Die Berechnung der

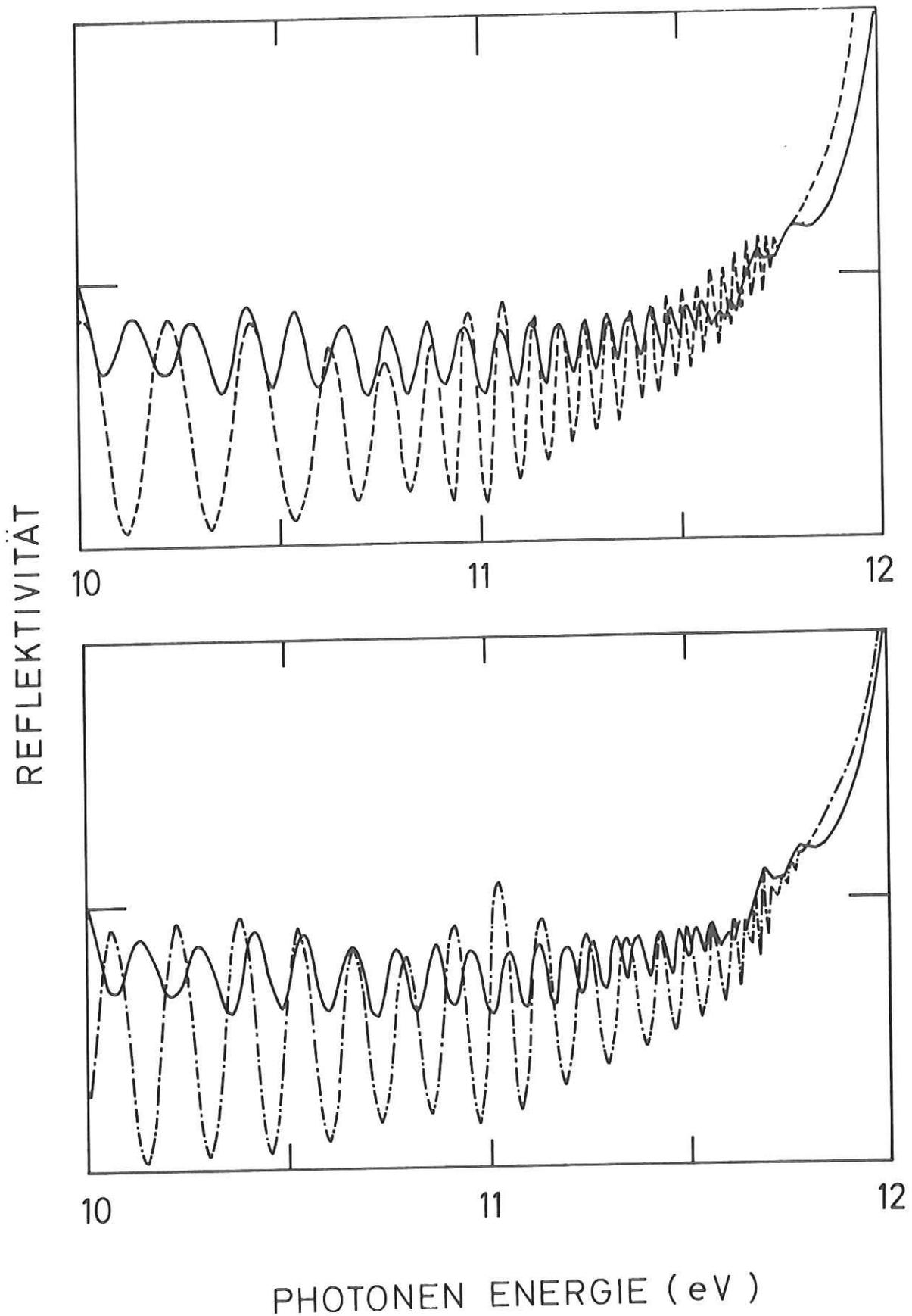


Abb. 14: Einfluß des Brechungsindex auf Abstand der Interferenzen bei konstanter Schichtdicke. Gemessene Reflektivität durchgezogene Linie, gerechnete Reflektivität mit n und k aus Interferenzwerten (gestrichelt) und n aus KKA entsprechend Abb. 10 und k aus Interferenzmessung (strichpunktiert), jeweils auf Maximum normiert.

schichtdickenabhängigen Reflektivität gestattet es also, auch Aussagen über die Genauigkeit des Brechungsindex in schwach absorbierenden Bereichen zu machen.

4.4 Exzitonen

4.4.1 Exzitonenmodell

Bei Isolatoren sind vor dem Einsatz der Interbandübergänge scharfe Anregungen zu beobachten, die nicht im Rahmen eines Bändermodells verstanden werden können. Auf Grund einer starken Elektron-Loch-Wechselwirkung kommt es zur Bildung diskreter Zustände mit Energiewerten, die kleiner als die Bandlücke sind. Bei einer Beschreibung im Wannier-Bild¹⁴ werden dem Elektron und dem Loch effektive Massen (m_e , m_L) zugeordnet, die durch die Bandkrümmung bestimmt sind. Ist der Radius der Exzitonen größer als der der Elementarzelle, erhält man wasserstoffähnliche Serien, die gegen die Unterkante des Leitungsbandes konvergieren. Die Abschirmung der Coulombkraft zwischen Loch und Elektron wird durch die DK der Umgebung berücksichtigt. Für die Energien E_n der gebundenen Zustände mit der Hauptquantenzahl n erhält man

$$E_n = E_G - B/n^2 \quad (17)$$

Dabei ist E_G der direkte Bandabstand und B die Bindungsenergie des $n=1$ Exzitons. Die Bindungsenergie ist über

$$B = \frac{\mu}{m_e} \epsilon^{-2} B_H \quad (18)$$

mit der Bindungsenergie des Wasserstoffatoms B_H verknüpft. Dabei ist ϵ die statische Dielektrizitätskonstante und μ die reduzierte Masse des Exzitons.

$$(\mu)^{-1} = (m_e)^{-1} + (m_L)^{-1} \quad (19)$$

Der Radius der Exzitonen in Einheiten des Bohrschen Radius $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$ ist

$$r_n = \frac{\epsilon}{\mu} \cdot a_0 \cdot n^2 \quad (20)$$

Wegen der Spinbahnaufspaltung des Valenzbandes ergeben sich zwei Exzitonen-serien. Die Differenz der Konvergenzgrenzen für $n \rightarrow \infty$ ergibt die Spinbahnaufspaltung des Valenzbandes im Γ Punkt. In dieser Arbeit werden die Exzitonen des unteren Valenzbandes ($j=1/2$) mit einem Strich bezeichnet, um sie von den Exzitonen des oberen Valenzbandes zu unterscheiden.

4.4.2 Exzitonenserien

Trägt man die Lage der näheren Exzitonenserien $n=2$ bis $n=4$ und $n=2'$ bis $n=3'$ gegen $1/n^2$ auf, so erhält man Geraden (vergl. Abb. 15). Mit den Beziehungen (17) und (18) ergeben sich die Bindungsenergien und die reduzierte Masse für Wannierexzitonenserien. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt. Der kleine Radius des $n=1$ Exzitons hat zur Folge, daß die Abschirmung der Coulombkraft zwischen Elektron und Loch nicht durch eine statische Dielektrizitätskonstante beschrieben werden kann.^{45,46} Daher weicht die gemessene Lage des ersten Exzitons für beide Serien von der errechneten ab. Die Werte sind als ΔE_c (central-cell-corrections) angegeben. Der Vergleich mit früheren Messungen ergibt eine etwas größere Bindungsenergie der $j=1/2$ Exzitonenserien. Die Korrektur ΔE_c für die Energielage des ersten Exzitons ist 14 % kleiner geworden.

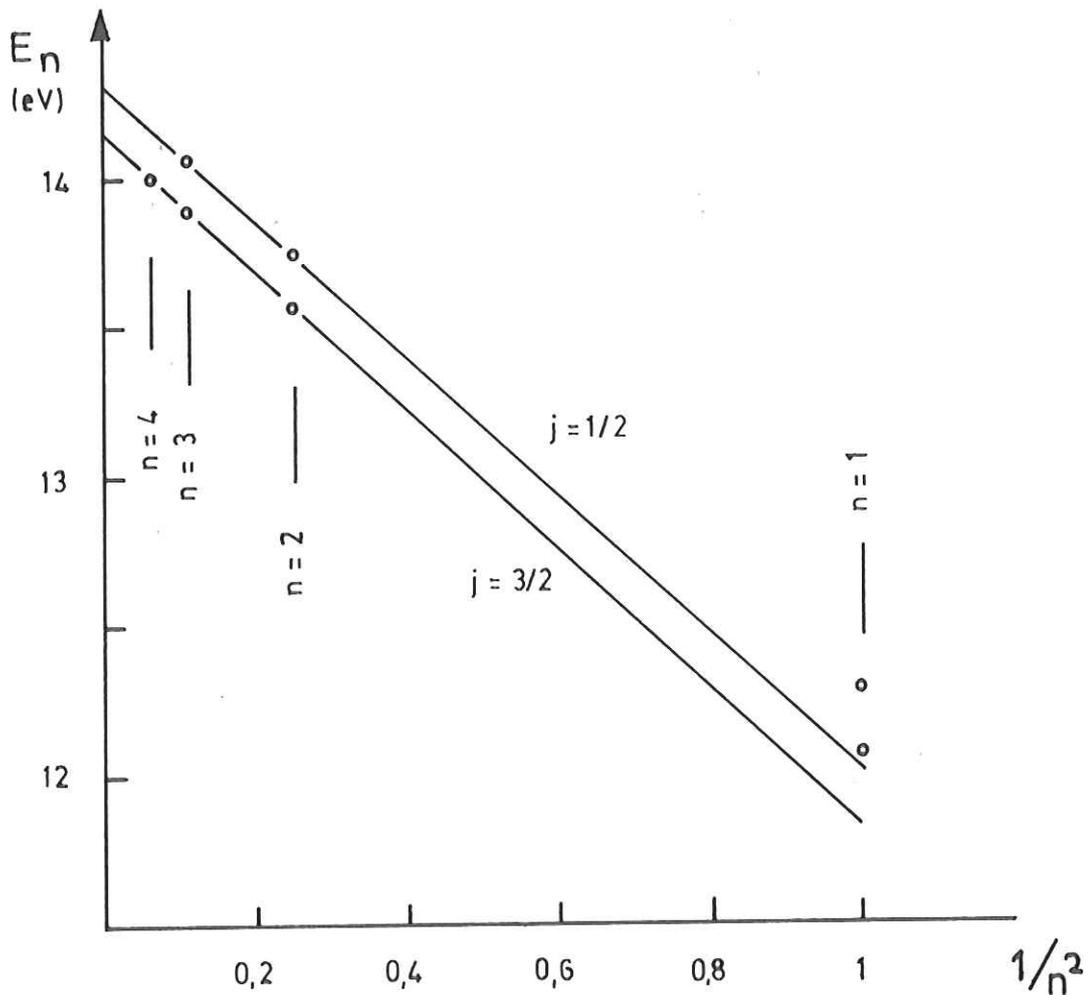


Abb. 15: Lage der Ar-3p Exzitonenserien gegen $1/n^2$ aufgetragen zur graphischen Bestimmung von E_G , B und ΔE_c

Tabelle 3 Experimentelle Energielagen der Ar-3p Exzitonen in eV und daraus abgeleitete Werte

	Spin 3/2*	Spin 1/2*	Radius r (Å)	
n=1	12,07		2,05	
n=1'		12,28	2,10	
n=2	13,57		8,19	
n=2'		13,74	8,38	
n=3	13,89		18,43	
n=3'		14,06	18,86	
n=4	14,00		32,76	
			frühere Ergebnisse**	
Seriengrenze	14,15	14,31	14,15	14,25
Bindungsenergie	2,32	2,30	2,3	2,03
reduzierte Masse	0,44	0,43	0,47	0,41
ΔE_c	0,25	0,24		
Spinbahnaufspaltung	0,16			

* Die Absolutgenauigkeit der Wellenlängenbestimmung = 2 Å

** Dissertation Keitel Ref. 2

4.4.3 Oszillatorstärke

Die Bestimmung von n und k ermöglicht es, im Anstieg vor dem n=1 Exziton ϵ_2 auszurechnen und damit dort die aus einer KKA erhaltenen Werte zu verbessern. Die mit der Interferenzmethode im Anstieg vor dem ersten Exziton bestimmten Werte sind verlässlicher als die aus der KKA. Unter der Annahme eines zum Maximum symmetrischen Verlaufes von ϵ_2 wurden die beiden Oszillatoren für die Spinbahnpartner des ersten Exzitons entfaltet. Der hochenergetische Ausläufer des n'=1 Exzitons wurde abgetrennt. Die Oszillatorstärke bei einer Anregung von Gasen ist gleichbedeutend der effektiven Elektronenzahl n_{eff} bei Anregungen im Festkörper, und es werden daher beide Größen direkt verglichen. Dazu werden die entfalteteten Oszillatoren einzeln über die

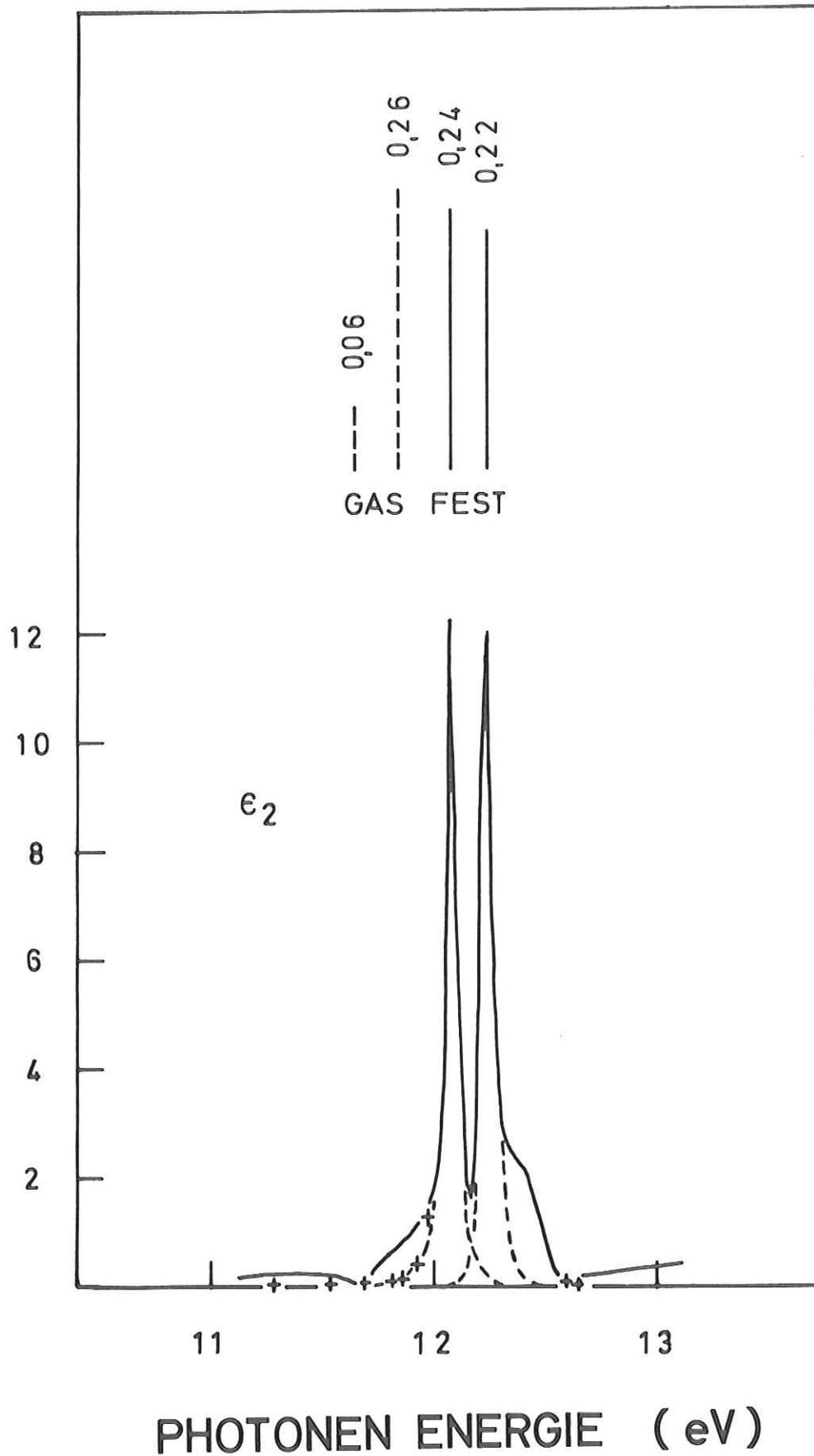


Abb. 16: ϵ_2 für $n=1$ und $n=1'$ Exziton zur Berechnung der Oszillatorstärke.
 Durchgezogene Linie aus KKA, Kreuze aus Interferenzwerten berechnet,
 gestrichelt Entfaltung entsprechend Interferenzwerten.

Energie integriert

$$n_{\text{eff}} = c \int_{\text{Osz.}} E \cdot \epsilon_2 \cdot dE \quad (21)$$

mit

$$c = \frac{2m \cdot A}{e^2 \cdot \hbar^2 \cdot L \cdot \rho}$$

A = Atomgewicht, L = Loschmidt Zahl, ρ = Dichte

Im Festkörper sind die beiden ersten exzitonischen Anregungen für $j=3/2$ und $j=1/2$ etwa gleich stark, im Gas dagegen ergibt sich ein Verhältnis von 6:22. Im Falle der LS-Kopplung verschwindet die erste Komponente. Bei einer reinen JJ-Kopplung ist ein Verhältnis von 2:1 zu erwarten.⁴⁷ Im Festkörper erscheint demnach die Spinbahn Wechselwirkung stärker zu sein gegenüber der Austauschwechselwirkung als im Gas und der jj -Charakter der Kopplung nimmt zu. Der Absolutwert der Oszillatorstärke im Festkörper entspricht der für die $j=1/2$ Anregung im Gas (vergl. Abb. 16).

4.4.4 Linienform

Aus der Linienform und Breite von ϵ_2 können nach Toyozawa⁹ Aussagen über die Elektron-Gitter-Wechselwirkung gewonnen werden. Gitterschwingungen verändern die Potentiale im Kristall und damit die Anregungsenergie der Exzitonen.⁴⁸ Im Fall starker Exziton-Phonon Kopplung ergibt sich eine Gaußfunktion des ϵ_2 -Spektrums. Im Falle schwacher Kopplung wird die Lebensdauer durch die Exziton-Phonon-Streuung bestimmt. Man erhält eine Lorentzform für das Exzitonprofil. Wie Abbildung 17 zeigt, wird der Anstieg im Ansatz des Exzitons besser durch eine Lorentzfunktion als durch eine Gaußverteilung angenähert. Aus der Anpassung an den Kurvenverlauf erhält man eine Halbwertsbreite $\Gamma = 0,025$. Daraus ergibt sich eine Streuzzeit τ_k von Exzitonen an Phononen

$$\tau_k = \frac{\hbar}{2\Gamma} = 1,3 \times 10^{-14} \text{ sec} \quad (22)$$

Die mittlere Frequenz der Gittervibration bei Argon ist $\omega = 6 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$, die Streuzzeit kann daher als klein gegen die Periode einer Gitterschwingung betrachtet werden, und die Verbreiterung durch die Streuung an Phononen überwiegt. Weitere Aufschlüsse wären aus der Temperaturabhängigkeit des ϵ_2 -

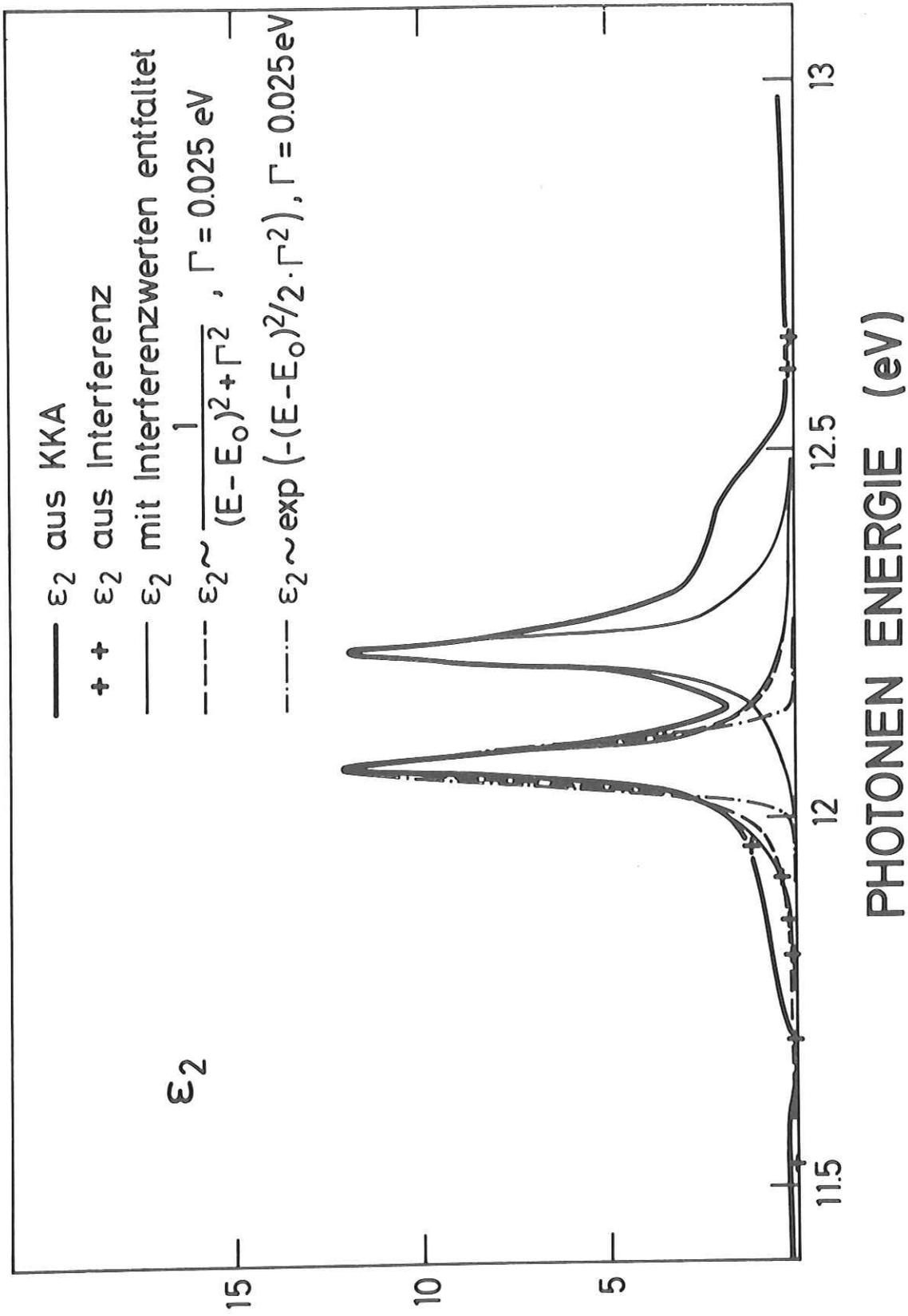


Abb. 17: ϵ_2 für $n=1$ und $n=1'$ Exziton entsprechend Interferenzmethode entfaltet (durchgezogen) zum Vergleich Gaußprofil (punktirt) und Lorentzprofil (gestrichelt).

Spektrums zu erwarten, da die Verbreiterung durch Streuung an Phononen proportional zu τ , auf Grund der Gittervibration aber proportional zu $\sqrt{\tau}$ ist. Messungen hierzu sind für Argon aber noch nicht durchgeführt.

4.4.5 Energieverschiebung

Über die Energieverschiebung der Exzitonlagen in Abhängigkeit von der Temperatur, wie sie von Steinberger bei Xenon gemessen wurde, kann der Einfluß der Gitterkonstanten und der Exziton-Phonon-Wechselwirkung auf die Energielagen untersucht werden.⁵⁰ Unsere Messungen haben keine Verschiebung im Rahmen unserer Auflösung ergeben. In dem zur Verfügung stehenden Temperaturbereich ist die Änderung des Gitterabstandes vom Argon um einen Faktor zehn geringer als bei den Messungen an Xe. Da die Änderung der Bindungsenergie größer ist als die des direkten Bandabstandes, sollten die Auswirkungen hauptsächlich beim $n=1$ Exziton zu beobachten sein. Dieses ist bei Argon stärker lokalisiert als bei Xenon, ein weiterer Grund dafür, daß die Änderung der Energielagen bei Argon mit der derzeitigen Auflösung nicht zu beobachten ist.

5. Präparation

5.1 Experimentelle Hinweise auf Rauigkeiten der Aufdampfschichten

Die Messung der Reflektivität wird durch die Rauigkeit der Schichten wesentlich beeinflusst. Zwei Effekte werden beobachtet. Die absolute Reflektivität nimmt auf Grund von Rauigkeiten ab und die Amplituden der Interferenzen im schwach absorbierenden Bereich sind geringer als von Berechnungen der schichtdickenabhängigen Reflektivität zu erwarten ist.

Die zur Bestimmung des Brechungsindex im VUV aufgezeichneten Reflektivitäten während des Auffrierens von Argon zeigen häufig eine Abnahme der Intensität bei zunehmender Schichtdicke. Ein Beispiel dafür ist die Messung im Anstieg vor dem ersten Exziton bei $\lambda = 1040 \text{ \AA}$, die in Abbildung 18 zu sehen ist. Die Messung der Goldreflektivität vor Beginn der Aufdampfung gibt einen Eindruck von der Genauigkeit der Meßmethode. Der Beginn der Aufdampfung ist deutlich zu erkennen. Die Interferenzen im ersten Abschnitt gestatten die Bestimmung des Brechungsindex und aus der Dämpfung kann der Extinktionskoeffizient bestimmt werden. Nach ca. 25 Oszillationen sind keine Interferenzen mehr zu beobachten. Die Abnahme der Reflektivität im zweiten Abschnitt ist ein Zeichen für die zunehmende Rauigkeit der Schicht beim weiteren Auffrieren. Die Streuung ist um so größer, je kürzer die Wellenlänge des Lichtes ist, wie aus Abbildung 2 und genauer aus Tabelle 4 zu sehen ist. Messungen der Reflektivität

Tabelle 4 Gemessene Reflektivität in Abhängigkeit von Schichtdicke und Photonenenergie

$\hbar\omega$ (eV)	R_1 (%) $d_1 = 8000 \text{ \AA}$	R_2 (%) $d_2 = 15000 \text{ \AA}$	R_3 (%) $d_3 = 2400 \text{ \AA}$	R_4 (%) $d_4 = 50000 \text{ \AA}$	ΔR_2^* (%)	ΔR_3^* (%)	ΔR_4^* (%)
12,07	45,1	34,3	34,6	21,1	23,9	23,3	53,2
12,28	56,1	49,9	44,5	25,8	11,0	20,7	54,0
12,51	68,6	57,7	54,3	32,7	15,9	20,8	52,3
13,57	17,0	14,2	13,3	7,2	16,5	21,8	57,6
13,74	7,0	6,0	5,5	2,9	14,3	21,4	58,6
13,89	5,8	5,0	4,8	2,3	13,8	17,2	60,3
16,03	9,0	7,4	6,9	3,3	17,8	23,3	63,3
16,90	8,4	6,8	6,3	2,9	19,0	25,0	65,5
19,27	4,0	3,3	2,7	1,2	17,5	32,5	70,0

* $\Delta R_j = 100 \times (R_1 - R_j) / R_1$

215

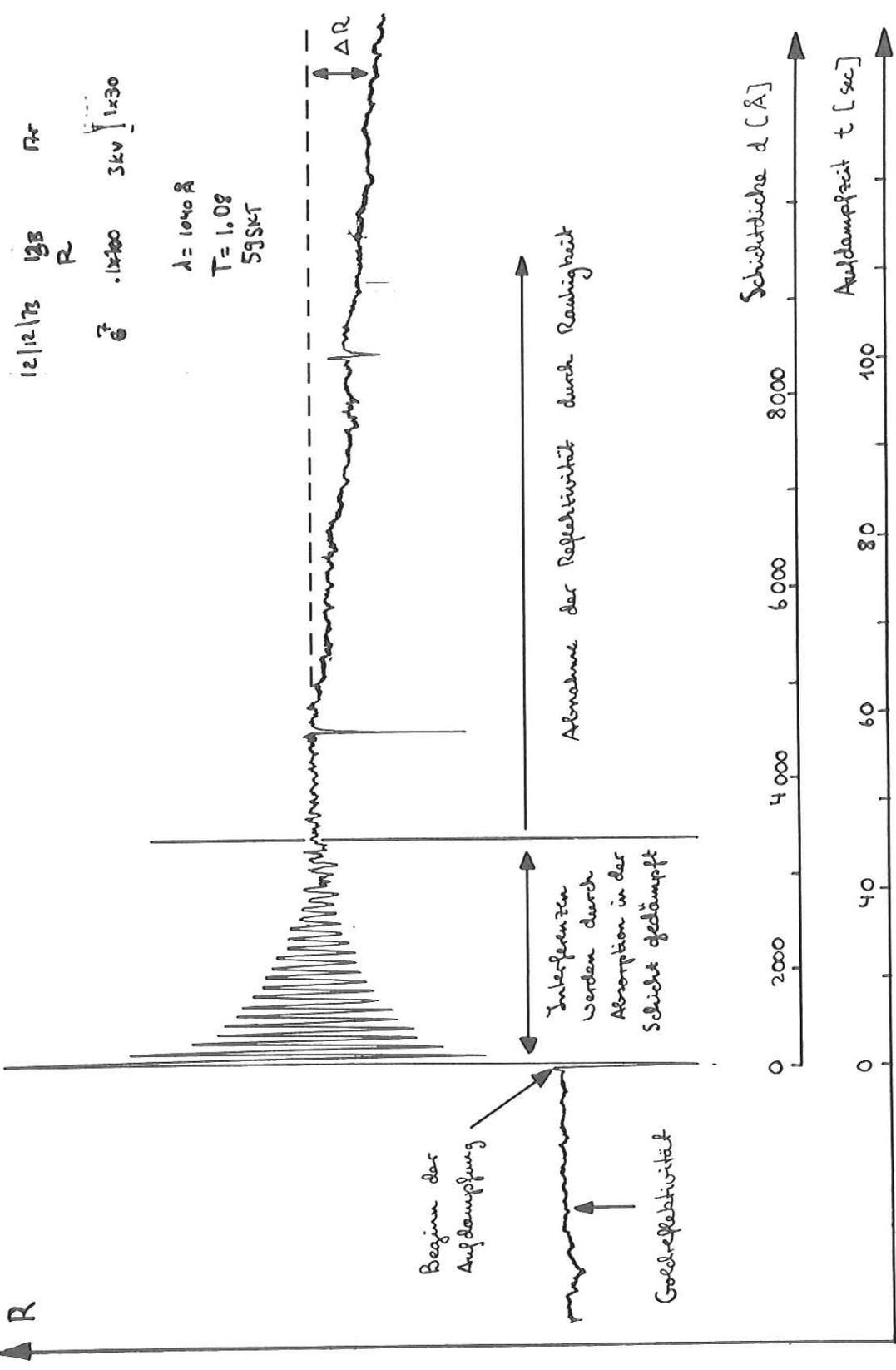


Abb. 18: Reflektivität in Abhängigkeit von der Schichtdicke, Messung bei $\lambda = 1040 \text{ \AA}$.

im Anstieg vor den Exzitonen zeigen, daß selbst bei Schichten mit den größten gemessenen Reflektivitäten diese kleiner sind als die aus dem Brechungsindex und der Absorption bestimmten Werte (siehe dazu Tabelle 5). Da die aus der Interferenzmethode bestimmten Werte der absoluten Reflektivität einer glatten Grenzfläche entsprechen, ist die Abweichung ein Maß für die Rauigkeit der Schicht. Messungen der Reflektivität während des Auffrierens einer Schicht zeigen einen Einfluß der Aufdampftrate auf die Rauigkeit. Der Gasdruck wird daher so gewählt, daß im transparenten Bereich viele Interferenzen beobachtet werden, die Schichten also möglichst glatt sind.

Tabelle 5: Reflektivität im Anstieg vor dem n=1 und n=2 Exziton. Berechnet aus n und k von Interferenzmessung und Vergleich mit gemessener Reflektivität für verschiedene Schichtdicken

$h\omega$ (eV)	R (%) [*]	R_1 (%) $d_1=8000 \text{ \AA}$	ΔR_1 (%) ^{**}	R_2 (%) $d=15000 \text{ \AA}$	ΔR_2 (%) ^{**}
11,86	16,0	13,5	15,6	12,1	18,3
11,92	19,5	16,2	16,9	14,1	24,4
11,96	23,3	18,3	18,3	16,3	30,0
11,98	25,3	20,9	17,4	18,0	28,9
13,40	4,7	3,4	27,7	3,1	34,0
13,48	7,1	4,8	32,4	4,2	40,8
13,55	13,3	11,0	17,3	6,9	48,1

* R aus n und k gemäß (1)

** $\Delta R_{1,2} = 100 \times (R - R_{1,2}) / R$

5.2 Abschätzung der Rauigkeit von Aufdampfschichten

Aus der Theorie für Streuung von Licht an rauen Oberflächen, wie sie von Porteus und Bennett für den Fall der Einfachstreuung hergeleitet wird,¹⁰ kann die Rauigkeit aus der Abnahme des reflektierten Lichtes durch Streuung berechnet werden. Voraussetzung ist dabei, daß die Wellenlänge des Lichtes groß ist im Vergleich zum mittleren Höhenunterschied und daß die Höhendifferenzen einer Gaußverteilung unterliegen. Es gilt dann

$$\frac{R_s}{R_o} = e^{-(4\pi\sigma/\lambda)^2} \quad (23)$$

R_s ist die Reflektivität der rauhen Oberfläche in Richtung der geometrischen Reflexion, R_0 die Reflektivität einer ideal glatten Oberfläche, σ die mittlere Rauigkeit (Höhendifferenz) und λ die Wellenlänge des Lichtes. Nach dieser Beziehung errechnet man im Anstieg vor dem $n=1$ Exziton eine mittlere Rauigkeit von $30 - 50 \text{ \AA}$ und vor dem $n=2$ Exziton von $70 - 90 \text{ \AA}$ für gut reflektierende, das bedeutet möglichst glatte Schichten. Aus den Berechnungen folgen zwei Ergebnisse. Auch bei den glattesten Schichten ist die Rauigkeit der Oberfläche nicht zu vernachlässigen. Die absoluten Reflektivitäten können zum Teil mehr als 20 % über den gemessenen Werten liegen. Die bei verschiedenen Wellenlängen bestimmten unterschiedlichen Rauigkeiten einer Schicht bedeuten, daß eine einfache Streutheorie zur Beschreibung nicht ausreicht.

Um die Größe der Rauigkeit abzuschätzen, wurde Argon auf eine künstlich rauhe Unterlage aufgedampft und die Reflektivitäten miteinander verglichen. Dabei wurde davon ausgegangen, daß die Rauigkeit der Unterlage in der Schicht reproduziert wird. Diese Annahme erscheint dadurch gerechtfertigt, daß sich die allgemeinen Formeln für Kristallwachstum sehr gut auf Edelgase anwenden lassen.⁵¹ Weiterhin zeigte sich, daß bei geringer Reflexion der Unterlage, bedingt durch Verschmutzung, auch die Reflektivität der Aufdampfschichten niedriger ist. Die Rauigkeit einer CaF_2 -Schicht von etwa 2000 \AA Dicke wird mit $20 - 30 \text{ \AA}$ angegeben.⁵² Die Reflektivität dieser Unterlage beträgt weit weniger als 1 %, das bedeutet, daß auch in diesem Fall die einfache Streutheorie nicht angewendet werden kann, weil diese viel höhere Reflektivitäten ergäbe. Die maximale Reflektivität von auf CaF_2 aufgedampften Argonschichten beträgt 30 %, so daß angenommen werden kann, daß die Rauigkeit der auf Gold aufgedampften Schichten geringer als 20 \AA sein muß. Die Ursache für die geringe Übereinstimmung zwischen Experiment und Streutheorie liegt wahrscheinlich darin, daß die Rauigkeiten durch kleine Kristallite verursacht werden und die Annahme einer Gaußverteilung der Höhenunterschiede nicht mehr gerechtfertigt ist, außerdem ist die Mehrfachstreuung nicht mehr zu vernachlässigen.

Außer der Abnahme der absoluten Reflektivität bei zunehmender Schichtdicke wird beobachtet, daß die Interferenzen im transparenten Bereich nicht so ausgeprägt sind, wie auf Grund der optischen Konstanten erwartet wird (vergl. Abb. 13 und 14). Um den Einfluß von Rauigkeiten auf die Interferenzen zu bestimmen, wurden zwei verschiedene Rechnungen durchgeführt. Entsprechend einer vorgegebenen Rauigkeit kann das von verschiedenen Schichtdicken reflektierte Licht phasengerecht oder nur mit dem Betrag addiert werden. Dabei bedeutet

eine phasengerechte Addition, daß die Höhenunterschiede nicht weit voneinander entfernt sind, so daß das von verschiedenen Schichtdicken reflektierte Lichte noch interferiert. Werden dagegen die Beträge addiert, so bedeutet das, daß die Höhendifferenzen weit voneinander entfernt sind, im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes etwa durch eine keilförmige Schicht mit kleinem Winkel. Die Abbildung 19 zeigt den Einfluß einer Rauigkeit von 50 \AA , wenn der Betrag des von verschiedenen Höhen reflektierten Lichtes überlagert wird (gestrichelt) oder wenn eine phasengerechte Überlagerung stattfindet (strichpunktiert) im Vergleich zu einer Schicht ohne Rauigkeit (durchgezogen). Bei einer phasengerechten Überlagerung werden die Interferenzen stark nach unten gedrückt. Dies widerspricht der tatsächlich beobachteten Dämpfung. Daraus ergibt sich, daß die Rauigkeit bedingt durch die Kristallitgröße nach dieser Abschätzung kleiner als 50 \AA sein muß. Dagegen erzeugt die Überlagerung der Beträge des von verschiedenen Schichtdicken reflektierten Lichtes eine Dämpfung der Interferenzen, die mit den gemessenen wesentlich besser übereinstimmt. Eine Höhendifferenz von 100 \AA entspricht bei der beleuchteten Fläche einem Winkel $\phi < 10^{-5}$ Rad zwischen den beiden Grenzflächen und kann leicht durch die Charakteristik des Gasstrahles auf die Probenunterlage erzeugt werden. Der spektrale Einfluß einer solchen Rauigkeit wird in Abbildung 20 gezeigt. In Bereichen großer Absorption ist kein Unterschied zu sehen, während die Interferenzen durch eine Rauigkeit von 50 \AA (gestrichelt) deutlich gedämpft erscheinen gegenüber der Reflektivität einer planen Schicht (durchgezogen).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Rauigkeit der Schichten, bedingt durch ihre polykristalline Struktur, die durch diffuse Streuung die Reflektivität erniedrigt, kleiner als 50 \AA sein muß. Eine einfache Streutheorie reicht zur Beschreibung dieser Effekte nicht aus. Während die auf eine Goldunterlage aufgedampften Schichten eine stärkere Wellenlängenabhängigkeit der Reflexionsabnahme zeigen als erwartet wird, sind die Verhältnisse für auf CaF_2 aufgedampfte Schichten gerade umgekehrt. Die Dämpfung der Interferenzen kann durch eine unterschiedliche Schichtdicke, bedingt durch die Charakteristik des Gasstrahles, erklärt werden.

5.3 Schichtbildung

Die Rauigkeiten von Aufdampfschichten sind wesentlich durch die Art der Schichtbildung bestimmt, daher werden kurz bekannte Ergebnisse der Kristallit-

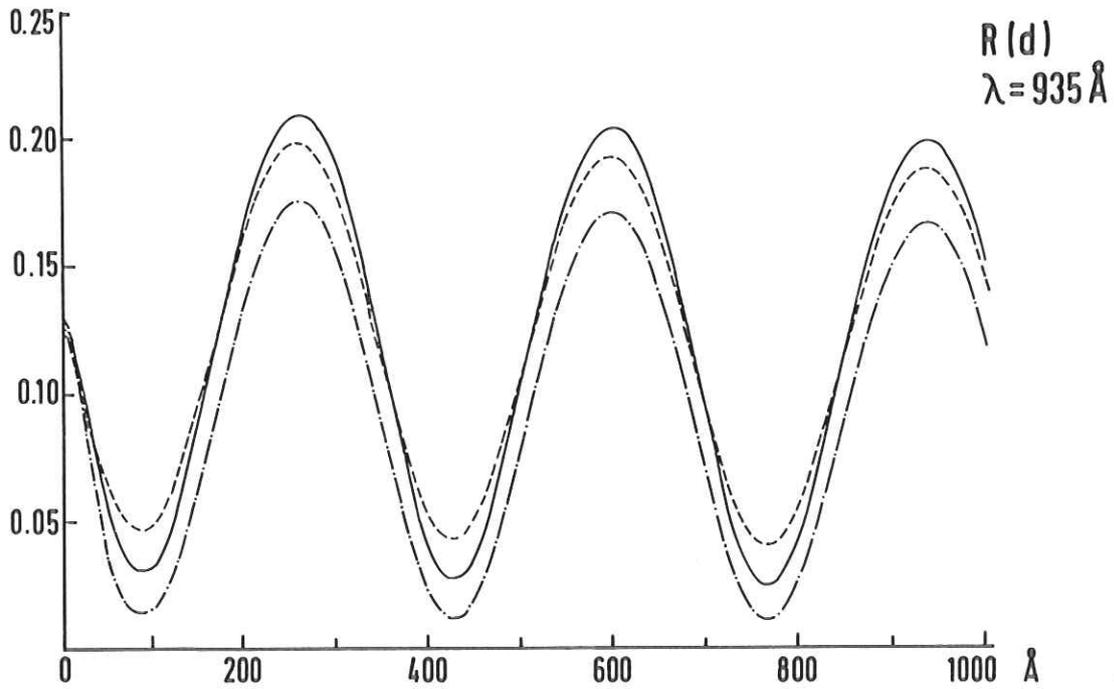


Abb. 19: Reflektivität bei $\lambda=935 \text{ \AA}$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke und Rauigkeit — glatte Schicht, --- $\sigma=50 \text{ \AA}$ und Addition der Beträge, -·-·- $\sigma=50 \text{ \AA}$ und phasengerechte Addition des von verschiedenen Schichtdicken reflektierten Lichtes mit optischen Konstanten $n_2 = 1,38$, $k_2 = 0,005$, $n_3 = 1,14$, $k_3 = 0,84$

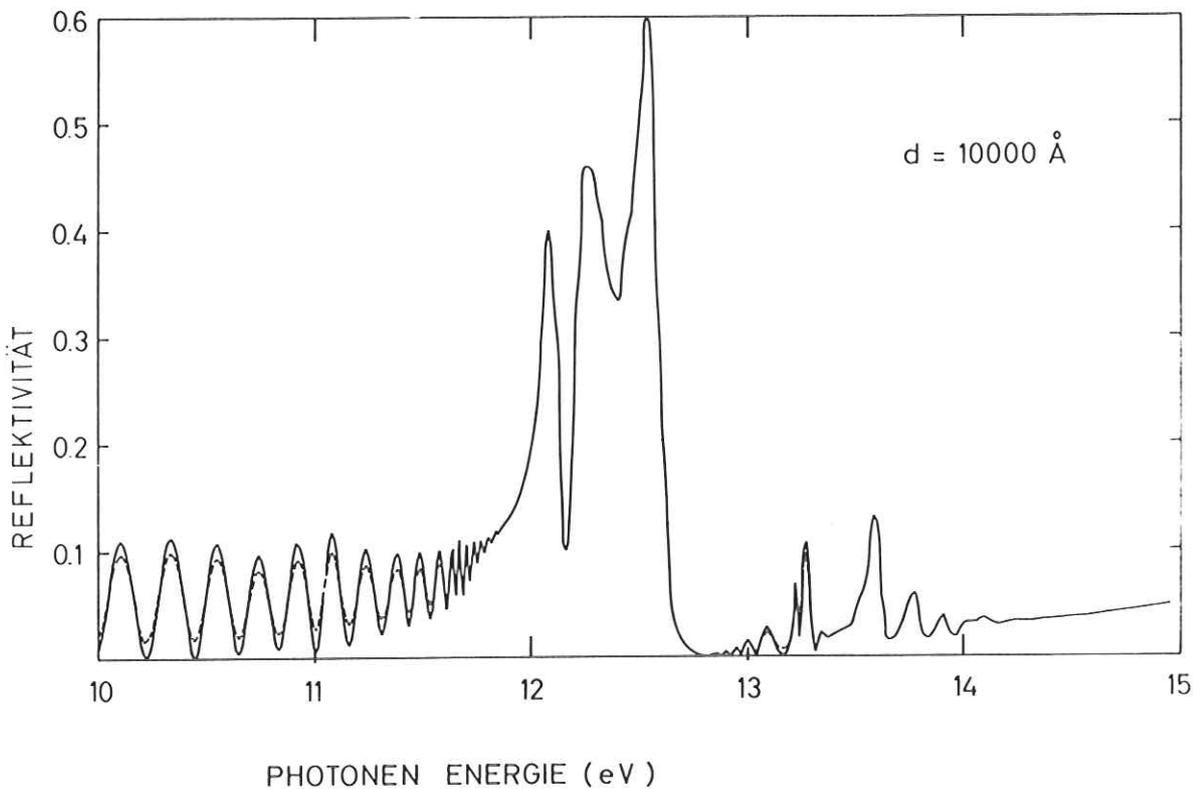


Abb. 20: Reflektivität in Abhängigkeit von Rauigkeit. Rechnung ohne Rauigkeit durchgezogene Kurve, Rechnung mit $\sigma = 50 \text{ \AA}$ gestrichelte Kurve.

bildung für Edelgase dargestellt und eigene Messungen zur Abhängigkeit der Reflektivität von der Aufdampfrate und der Temperatur der Unterlage diskutiert.

Mit der von Walton⁵³ entwickelten Theorie der Kristallitbildung aus der Gasphase kann die Dichte der Kristallisationskerne berechnet werden, wenn die Diffusionsenergie auf der Unterlage und die Bindungsenergie an ein Cluster bekannt ist.⁵⁴⁻⁵⁶ Die Messungen von Ball und Venables⁵¹ zeigen, daß die Ergebnisse mit der Theorie für das System Graphit-Edelgase übereinstimmen. Es ergibt sich, daß bei Temperaturen kleiner als 25° K schon drei Argonatome einen stabilen Kristallisationspunkt bilden. Der Zusammenhang von Temperatur und Aufdampfrate mit der Dichte der Kristallisationskerne und ihrer Größe ist folgender. Bei konstanter Aufdampfrate und zunehmender Temperatur nimmt die Anzahl der Kristallisationskerne ab, ihre Größe hingegen zu. Wird bei konstanter Temperatur die Aufdampfrate erhöht, so nimmt die Dichte der Kristallisationskerne zu, ihre Größe aber ab. Um besonders glatte Schichten zu erzeugen, wird man daher bei niedriger Temperatur schnell aufdampfen. Experimentell betrug das Optimum der Aufdampfrate 80 - 90 Å sec⁻¹. Bei noch größeren Werten reicht die Wärmeleitfähigkeit für festes Argon nicht mehr, um die Sublimationswärme abzuführen, und die Schichten werden rauher. Die Wärmeleitfähigkeit für festes Argon hat bei 9° K ihr Maximum.⁵⁷ Dies erklärt auch, daß es möglich war, verhältnismäßig dicke Schichten von immer noch hoher Reflektivität herzustellen. Um möglichst große Kristallite mit wenig Fehlstellen zu erzeugen, ist es dagegen notwendig, bei hohen Temperaturen langsam aufzudampfen.

Um den Einfluß der Temperatur auf die Reflektivität zu untersuchen, wurden die in Abbildung 21 gezeigten Messungen durchgeführt. Von T₁ bis T₅ nimmt die Temperatur der Unterlage während des Aufdampfens zu, gemessen wurde danach immer bei T₁, um ein Abdampfen der Schichten zu verhindern. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist keine Änderung der Reflektivität beim Kühlen der Schichten zu beobachten. In der obersten Reihe ist die absolute Reflektivität der Argonschichten angegeben und zum Vergleich auch die Reflektivität der Goldunterlage (gestrichelt). Um den spektralen Verlauf besser vergleichen zu können, sind in der zweiten Reihe die Kurven auf das Maximum normiert. Ganz unten sind die jeweiligen Aufdampfprotokolle bei $\lambda = 935 \text{ \AA}$ aufgezeichnet. Bei dieser Wellenlänge befindet sich im Anstieg der Absorption vor dem n=2 Exziton ein Minimum. Im einzelnen läßt sich folgendes feststellen:

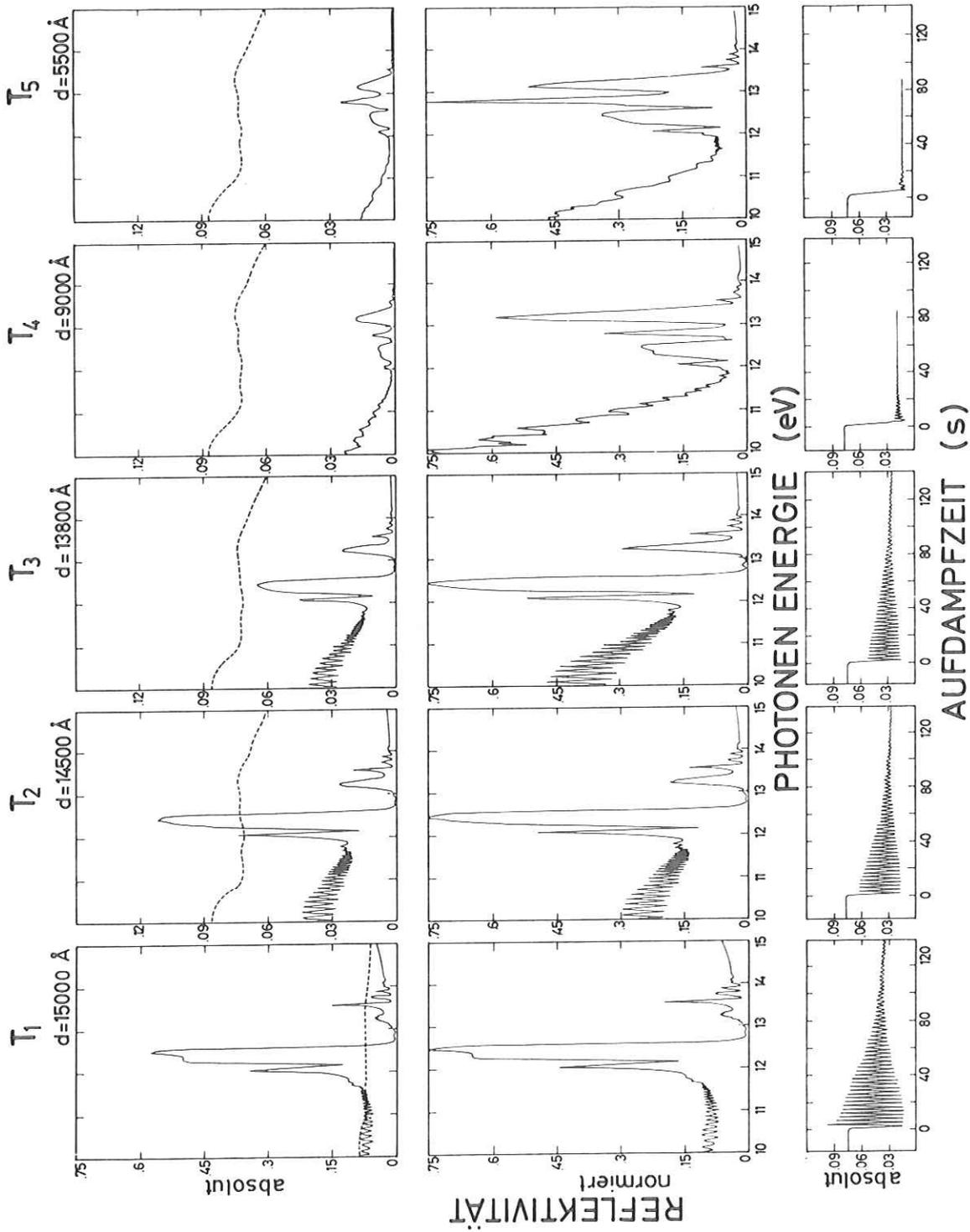


Abb. 21: Einfluß der Aufdampf­temperatur auf Reflexionsspektren. $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$ sind die Temperaturen während der Aufdampfung bei $\lambda = 935 \text{ \AA}$. Untere Reihe Messung der Reflektivität bei T_1 . Gestrichelt ist die gemessene Reflektivität der Goldunterlage eingetragen. Mittlere Reihe Reflektivität der Schichten auf jeweiliges Maximum normiert.

1. Die Schichten werden bei zunehmender Aufdampf­temperatur rauher, die Gesamtreflektivität nimmt daher stark ab.
2. Die Abnahme der Reflektivität erfolgt zu Beginn der Aufdampfung, wie aus der unteren Reihe in Abbildung 21 zu sehen ist. Dies ist in Übereinstimmung damit, daß die Kristallitgröße, die die Rau­higkeit bestimmt, bei konstanter Aufdampf­rate mit der Temperatur wächst und daher die Rau­higkeit zu Beginn entsteht.
3. Daraus ergibt sich, daß auch die bei tiefen Temperaturen aufgedampften Schichten eine Anfangsrau­higkeit haben können, die die absolute Reflektivität erniedrigt. Sie kann aber nicht direkt bestimmt werden.
4. Die bei verschiedenen Temperaturen aufgedampften Schichten ergeben im Rahmen der Meßgenauigkeit den selben Brechungsindex. Dies ist ein experi­menteller Hinweis darauf, daß Rau­higkeiten bei der Bestimmung des Brechungsindex nicht berücksichtigt zu werden brauchen.
5. Durch die Abnahme der Reflektivität bei Erhöhung der Aufdampf­temperatur wird die Struktur bei 13,26 eV, die durch die noch durchscheinende Unterlage hervorgerufen wird, relativ stärker und dominiert in der 9000 Å dicken Schicht sogar das Spektrum.
6. Zusätzlich tritt bei hohen Aufdampf­temperaturen eine neue Struktur auf, die bei der 5500 Å dicken Schicht die größte Reflektivität erzeugt. Handelte es sich hierbei um eine Anregung im Argon, so müßte diese wesentlich stärker sein als die der $n=1$ Exzitonen. Da andererseits eine geringe Absorption bei rauhen Schichten eine erhöhte Reflektivität vortäuscht, etwa bei 13,26 eV, ist anzunehmen, daß die Absorption an dieser Stelle mit zunehmender Auf­dampf­temperatur abnimmt. Da die bei hohen Temperaturen aufgefrorenen Schichten große Kristallite mit wenig Störstellen enthalten, ist es denkbar, daß die Kristallstruktur die Absorption bei 12,81 eV beeinflußt. Üblicherweise kristallisiert Argon im fcc-Gitter, es werden aber auch zuweilen hcp-Phasen beobachtet.⁵⁸⁻⁶⁵ Da ein verlässliches Verfahren noch nicht vorliegt, um die eine oder andere Gitterstruktur zu erzeugen, ist es notwendig, direkte Strukturuntersuchungen an Aufdampfschichten durchzuführen, um diesen Zusammenhang nachzuweisen.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein interferometrisches Verfahren entwickelt, um den komplexen Brechungsindex in semitransparenten Bereichen von Aufdampfschichten zu bestimmen. Der Aufbau eines schwenkbaren Reflektometers gestattete die Messung der absoluten Reflektivität mit einem Fehler von weniger als 5 %.

Das Verfahren der Brechungsindexbestimmung wurde auf festes Argon angewandt. Die Messung der Interferenzen bei zwei verschiedenen Wellenlängen während des Auffrierens einer Schicht ermöglicht die genaue Bestimmung des Brechungsindex für $k \leq 0,4$. Durch Anpassung an gerechnete Kurven ist es möglich, den Extinktionskoeffizienten k zu bestimmen. Es konnte gezeigt werden, daß Argon zwischen dem $n=1'$ und $n=2$ Exziton transparent ist ($k \leq 0,01$).

Mit diesen optischen Konstanten wurde die Reflektivität für Schichten verschiedener Dicke auf einer Goldunterlage berechnet und mit gemessenen Reflexionsspektren verglichen. Damit ist es möglich, den spektralen Verlauf der optischen Konstanten zu überprüfen. Der Vergleich zeigt weiterhin, daß Rauigkeiten die Reflektivität im Bereich der Vakuum-Ultraviolett Strahlung stark beeinflussen. Die Abnahme der Reflektivität durch Rauigkeiten läßt sich nicht durch eine einfache Streutheorie beschreiben.

Es wurde untersucht, wie der spektrale Verlauf der Reflektivität verändert werden muß, um eine bessere Übereinstimmung der optischen Konstanten aus einer KKA mit den aus dem Interferenzverfahren bestimmten Werten zu erhalten. Beide Verfahren zusammen ergeben zuverlässigere Werte für die Oszillatorstärke der beiden ersten Exzitonen. Die Oszillatorstärken für beide Exzitonen sind fast gleich $f = 0,24$ und $0,22$ im Unterschied zu den entsprechenden Gaslinien $f = 0,06$ und $0,23$. Daraus ergibt sich, daß im Gegensatz zu der fast reinen LS-Kopplung im Gas, im Festkörper eher eine JJ-Kopplung überwiegt. Die Linienform des ersten Exzitons wird durch eine Lorentzfunktion beschrieben. Aus ihrer Halbwertsbreite kann für die Exziton-Phonon Streuung eine Streuzeit von $\tau_k = 1,3 \times 10^{-14}$ sec bestimmt werden.

Anhang

Reflexion einer Schicht auf einer Unterlage, reell ausgewertet

$$R = |r|^2 = \left| \frac{r_{12} + r_{23} e^{2i\beta}}{1 + r_{12} r_{23} e^{2i\beta}} \right|^2 \quad (7)$$

Dabei ist mit 1 das Medium bezeichnet, aus welchem der Strahl kommt auf die Schicht 2 trifft und in dem keine Absorption stattfinden soll, die Unterlage der Schicht ist mit dem Index 3 versehen. Der Einfallswinkel ist mit θ_1 bezeichnet. Für den Fall der s-Polarisation gilt dann:

$$r_{12} = \frac{n_1^2 \cos^2 \theta_1 - (n_2^2 + k_2^2) \cos^2 \theta_2 - 2i n_1 k_2 \cos \theta_1 \cos \theta_2}{(n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2)^2 + (k_2 \cos \theta_2)^2} = a_1 + ib_1 \quad (24)$$

$$r_{23} = \frac{(n_2^2 + k_2^2) \cos^2 \theta_2 - (n_3^2 + k_3^2) \cos^2 \theta_3 + 2i(n_3 k_2 - n_2 k_3) \cos \theta_2 \cos \theta_3}{(n_2 \cos \theta_2 + n_3 \cos \theta_3)^2 + (k_2 \cos \theta_2 + k_3 \cos \theta_3)^2} = a_2 + ib_2 \quad (25)$$

Für den Fall der p-Polarisation ist entsprechend:

$$r_{12} = \frac{(n_2^2 + k_2^2) \cos^2 \theta_1 - n_1^2 \cos^2 \theta_2 + 2i n_1 k_2 \cos \theta_1 \cos \theta_2}{(n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2)^2 + (k_2 \cos \theta_1)^2} = a_1 + ib_1 \quad (24a)$$

$$r_{23} = \frac{(n_3^2 + k_3^2) \cos^2 \theta_2 - (n_2^2 + k_2^2) \cos^2 \theta_3 + 2i(n_2 k_3 - n_3 k_2) \cos \theta_2 \cos \theta_3}{(n_3 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_3)^2 + (k_3 \cos \theta_2 + k_2 \cos \theta_3)^2} = a_2 + ib_2 \quad (25a)$$

$$\text{Dabei ist } \cos \theta_2 = \left(1 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \sin^2 \theta_1\right)^{1/2} \text{ und } \cos \theta_3 = \left(1 - \left(\frac{n_1}{n_3}\right)^2 \sin^2 \theta_1\right)^{1/2} \quad (26)$$

$$\beta = 2\pi \cdot d \cdot (n_2 + ik_2) \cos \theta_2 / \lambda = \beta_1 + i\beta_2 \quad (27)$$

Mit den folgenden Abkürzungen

$$A = e^{-2\beta_2} ; \quad B = 2\beta_1 \quad ; \quad S = (a_1 a_2 - b_1 b_2) \quad ; \quad T = (a_1 b_2 + a_2 b_1)$$

kann dann die Reflektivität im allgemeinsten Fall folgendermaßen geschrieben werden:

$$R = \left\{ \left[A(1 + a_1^2 + b_1^2)(a_2 \cos B - b_2 \sin B) + A^2 a_1 (a_2^2 + b_2^2) + a_1 \right]^2 + \right. \\ \left. + \left[A(1 - a_1^2 - b_1^2)(b_2 \cos B - a_2 \sin B) - A^2 b_1 (a_2^2 + b_2^2) + b_1 \right]^2 \right\} \cdot \\ \left\{ A^2 T^2 + A^2 S^2 + 2A(S \cos B - T \sin B) + 1 \right\}^{-2} \quad (28)$$

Literaturliste

1. R.P. Godwin, Springer Tracts in Modern Physics 51 (1969)
2. G. Keitel, Dissertation Hamburg (1970)
3. P. Schreiber, Dissertation Hamburg (1970)
4. C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, München (1973)
5. O. Schnepf und K. Dressler, J.Chem.Phys. 33, 49 (1960)
6. G. Baldini, Phys.Rev. 128, 1562 (1962)
7. I.T. Steinberger, L. Attluri und O. Schnepf, J.Chem.Phys. 52, 2723 (1969)
8. R.S. Knox, Theory of Excitons, Solid State Physics, Supp. 5 (1963)
9. Y. Toyozawa, in Proceedings of the IV. International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Hamburg 1974, herausg. E.E. Koch, R. Haensel und C. Kunz (Pergamon/Vieweg) S. 317
10. S.E. Webber und S.R. Scharber Jr., Appl.Opt. 10, 338 (1971)
11. G. Baldini und L. Rigaldi, J.Opt.Soc.Am. 60, 495 (1970)
12. W.R. Hunter, J.Opt.Soc.Am. 55, 1197 (1965)
13. W.R. Hunter, J.Opt.Soc.Am. 54, 15 (1964)
14. M. Schledermann and M. Skibowski, Appl.Opt. 10, 321 (1971)
15. H.J. Hagemann, R. Klucker und U. Nielsen, DESY Interner Bericht F41-73/10
16. H.E. Bennett und J.O. Porteus, J.Opt.Soc.Am. 51, 123 (1961)
17. S.R. Scharber Jr. und S.E. Webber, J.Chem.Phys. 55, 3977 (1971)
18. S.R. Scharber Jr. und S.E. Webber, J.Chem.Phys. 55, 3985 (1971)
19. H.E. Bennett und J.M. Bennett, in Physics of Thin Films Vol. 4 (1967) herausg. G. Hass und R.E. Thun, New York
20. J.C. Phillips, Solid State Phys. 18, 55 (1966)
21. D.L. Greenaway und G. Harbeke, Optical Properties and Band Structure of Semiconductors, Pergamon Press (1968)
22. H. Wolter, in Handbuch der Physik XXIV, 461 (1956) herausg. S. Flügge
23. O.S. Heavens, in Physics of Thin Films Vol. 2 (1964) herausg. G. Hass und R.E. Thun, New York
24. S.V. Pepper, J.Opt.Soc.Am. 60, 805 (1970)
25. W. Steinmann und H. Wille, phys.stat.sol. 15, 507 (1966)
26. A.C. Sinnock und B.L. Smith, Phys.Rev. 181, 1297 (1969)
27. H.A. Kramers, Atti. Congr. Intern. Fis. Como 2, 545 (1927)
28. R. Kronig, J.Opt.Soc.Am. 12, 547 (1926)
29. F. Stern, in Solid State Physics, Vol. 15, herausg. F. Seitz und D. Turnbull, Academic Press, New York (1963)

30. J.D. Jackson, Classical Electrodynamics, New York (1967)
31. M. Skibowski und W. Steinmann, J.Opt.Soc.Am. 57, 112 (1967)
32. E.E. Koch, Dissertation München (1972)
33. U. Backhaus, Diplomarbeit Hamburg (1973)
34. N. Schwentner, Dissertation München (1974)
35. N. Schwentner, E.E. Koch, V. Saile, M. Skibowski und A. Harmsen, in Proceedings of the IV. International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Hamburg 1974, herausg. E.E. Koch, R. Haensel und C. Kunz (Pergamon/Vieweg) 1974, S. 792
36. R.E. Honig und H.O. Hook, RCA Rev. 21, 360 (1960)
37. K. Platzöder und W. Steinmann, J.Opt.Soc.Am. 58, 588 (1968)
38. U. Nielsen, DESY Interner Bericht F41-74/3
39. T.S. Moss, Optical Properties of Semiconductors, London (1959)
40. M. Born und E. Wolf, Principles of Optics, London (1959)
41. M.R. Philpott, J.Chem.Phys. 60, 1410 (1974)
42. A. Harmsen, E.E. Koch, V. Saile, N. Schwentner und M. Skibowski, in Proceedings of the IV. International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Hamburg 1974, herausg. E.E. Koch, R. Haensel und C. Kunz (Pergamon/Vieweg) 1974, S. 339
43. M. Altarelli und F. Bassani in Proceedings of the 11. International Conference on the Physics of Semiconductors, Warschau 1972 (PWN, Warschau 1972) Seite 196
44. D.L. Dexter und R.S. Knox, Exciton, Interscience Tracts on Physics and Astronomy Vol.25, New York (1965)
45. J. Hermanson, Phys.Rev. 150, 660 (1966)
46. J. Hermanson, Phys.Rev. 166, 893 (1968)
47. Y. Onodera und Y. Toyozawa, J.Phys.Soc. Japan 22, 833 (1967)
48. J. Bardeen und W. Shockley, Phys.Rev. 80, 72 (1950)
49. G.L. Pollack, Rev.Mod.Phys. 36, 748 (1964)
50. I.T. Steinberger und U. Asaf, Phys.Rev. B 8, 914 (1973)
51. D.J. Ball und J.A. Venables, J.Vac.Sci.Tec. 6, 468 (1969)
52. J.L. Stanford, J.Opt.Soc.Am. 60, 49 (1970)
53. D. Walton, J.Chem.Phys. 37, 2182 (1962)
54. B. Lewis und D.S. Campbell, J.Vac.Sci.Tec. 4, 209 (1967)
55. B.A. Joyce, R.R. Bradley und G.R. Booker, Phil.Mag. 15, 1167 (1967)
56. D.W. Pashley, M.J. Stowell und T.J. Law, phys.stat.sol. 10, 153 (1965)
57. G.K. White und S.B. Woods, Phil.Mag. 3, 785 (1958)

58. K.F. Niebel und J.A. Venables in "Rare Gas Solids" herausg. M.L. Klein und J.A. Venables, Academic Press, wird veröffentlicht
59. A.E. Curzon und A.J. Mascall, J.Phys. C 2, 220 (1969)
60. H.H. Farrell, M. Strongin und J.M. Dickey, Phys.Rev. B 6, 4703 (1972)
61. L. Mayer, C.S. Barrett und P. Hansen, J.Chem.Phys. 40, 2744 (1964)
62. S.I. Kovalenko, E.I. Indan und A.A. Khudoteplaya, phys.stat.sol. (a) 13, 235 (1972)
63. S.I. Kovalenko und N.N. Bagrov, Sov.Phys.-Sol.Stat. 9, 2396 (1968)
64. S.I. Kovalenko und N.N. Bagrov, Sov.Phys.-Sol.Stat. 11, 2207 (1970)
65. W. Hägele, W. Probst, K. Dellian, J. Hingsamer und E. Lüscher, Z. Naturf. 26a, 419 (1971)

Die Arbeit entstand in den Jahren 1973 und 1974 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg innerhalb der Forschungsgruppe F 41.

Herrn Dr. M. Skibowski danke ich für die Anregung und Förderung der Diplomarbeit innerhalb der Münchner Teilgruppe.

Für die experimentelle Unterstützung und viele hilfreiche Gespräche danke ich besonders Herrn Dr. E.E. Koch, Herrn Dipl.-Phys. V. Saile und Herrn Dr. N. Schwentner.

Mein Dank gilt den Mitgliedern der Gruppe F 41 und dem II. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg für vielseitige Hilfe.

Herrn Dr. U. Nielsen danke ich für die Unterstützung bei der Datenauswertung.

Die Arbeit wurde von Frau E. Thumann geschrieben. Frau V. Fischer, Herr W. Knaut, Fräulein K. Köhler, Fräulein D. Stanusch und Herr J. Schmidt haben Abbildungen und Photographien angefertigt. Dafür möchte ich ihnen danken.

