

Interner Bericht

DESY-F41/1

Februar 1969

DESY-Bibliothek
7. MRZ. 1969

PHOTOABSORPTION DER METALLE TI BIS CU

FÜR PHOTONENENERGIEN ZWISCHEN 40 eV UND 300 eV

von

B. Sonntag

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie der Absorption elektromagnetischer Strahlung	4
	2.1 Optische Konstanten	4
	2.2 Bändermodell	5
	2.3 Atommodell	9
3	Experimentelle Durchführung	12
	3.1 Strahlungsquelle	12
	3.2 Experimentelle Anordnung	13
	3.3 Spektrograph	14
	3.4 Höhere Ordnungen	15
	3.5 Präparation	16
	3.6 Elektronik	20
	3.7 Messung und Auswertung	21
4	Ergebnisse	22
	4.1 Absorptionskoeffizient	22
	4.2 Vergleich mit anderen optischen Messungen	24
	4.3 Vergleich mit Elektronenenergieverlust- messungen	26
5	Berechnung der Zahl der effektiven Elektronen	28
6	Deutung der Spektren	34
7	Zusammenfassung	39
8	Literaturverzeichnis	41

1 Einleitung

Das in den letzten Jahrzehnten stark wachsende Interesse an Astrophysik und Plasmaphysik hat die Aufmerksamkeit vieler Wissenschaftler auf die mit den genannten Gebieten eng zusammenhängende Vakuum-Ultraviolett Spektroskopie gelenkt.⁽¹⁾ Die rasche Fortentwicklung der experimentellen Technik, vor allem die Weiterentwicklung der Vakuumtechnik, die Verbesserung der Detektoren und der Lichtquellen hat den Zugang zu diesem Bereich, besonders dem des fernen Vakuum-Ultraviolett zwischen 2 \AA und 1000 \AA , sehr erleichtert. Die Untersuchung dieses Spektralgebietes liefert wertvolle Aufschlüsse über die Struktur der freien Atome wie über die Eigenschaften fester Körper.

Messungen der Photoabsorption zeigten, daß der Spektralverlauf des Absorptionskoeffizienten im fernen Vakuum-Ultraviolett stark vom Verhalten im Röntgengebiet abweicht.⁽²⁻⁹⁾ Die für das Röntgengebiet charakteristische Sägezahn-Form mit dem sprunghaften Anstieg der Absorption beim Einsatz der Absorption einer weiteren Elektronenschale und dem monotonen Abfall mit steigender Energie zwischen den Kanten, ist in diesem Spektralgebiet nur selten zu finden. In vielen Fällen sind die Kanten fast völlig unterdrückt, dafür treten breite Maxima und Minima der Absorption auf.

Das im Röntgengebiet so erfolgreiche Verfahren, die Absorptionsspektren durch wasserstoffähnliche Atommodelle zu beschreiben, versagt im Vakuum-Ultraviolett, da in diesem Spektralgebiet äußere Elektronenschalen zur Absorption beitragen. Diese Elektronen bewegen sich am Atomrand in einem Potential, das stark vom Coulombpotential, das dem wasserstoffähnlichen Modell zugrunde liegt, abweicht. Fano, Manson und Cooper^(10,11,13) haben jedoch gezeigt, daß abgesehen von der Umgebung des Einsatzes der Absorption einer weiteren Elektronenschale, in vielen

Fällen die Absorption unabhängig vom Aggregatzustand durch das von ihnen entwickelte Einelektronen-Modell freier Atome beschrieben werden kann. Der wesentliche Fortschritt dieses Modells gegenüber dem wasserstoffähnlichen Atommodell liegt in der Verwendung eines realistischeren Atompotentials.

Dieses Modell gestattet es auch, die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Atomnummer Z zu untersuchen.

Die einzige bis jetzt bekannte Messung im Vakuum-Ultraviolett, die diese Abhängigkeit über einen größeren Z -Bereich systematisch untersucht, ist die Messung der Absorption der seltenen Erden.^(14,15)

Die, abgesehen von der Umgebung des Absorptionseinsatzes der M -Elektronen, gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment für Argon und Kupfer⁽¹⁰⁾ hat den Anlaß gegeben, die M -Absorption der dazwischen liegenden Übergangsmetalle Titan bis Nickel zu untersuchen.

Diese Elemente zeichnen sich durch die nur teilweise gefüllte $3d$ -Schale aus, die mit zunehmender Atomzahl weiter aufgefüllt wird und beim Kupfer schließlich ganz besetzt ist. Vor allem den ferromagnetischen und antiferromagnetischen Eigenschaften, die auf die Struktur des $3d$ -Bandes und der überlagerten $4s$ - und $4p$ -Bänder zurückgeführt werden, haben diese Metalle ein besonders großes Interesse zu verdanken.⁽¹⁶⁾

Hauptziel der vorliegenden Messungen war die Bestimmung der Absorption zwischen 40 \AA und 340 \AA . Übergänge der $3p$ -Elektronen in unbesetzte d -symmetrische Zustände leisten in diesem Spektralbereich den Hauptbeitrag zur Absorption. Weiterhin sollte die Struktur in der Nähe des Einsatzes der M -Absorption studiert werden, um daraus Aufschlüsse über die unbesetzten Zustände zu erhalten. Die Übergänge aus den im Vergleich zum Valenzband scharfen $M_{II,III}$ -Bändern scheinen hierfür besonders geeignet.

Die bisher bekannten, an diesen Metallen im fernen Vakuum-Ultraviolett durchgeführten Messungen erstrecken sich in der Hauptsache auf das Gebiet in der Nähe des Einsatzes der $M_{II,III}$ -Absorption. (17-26) In fast allen diesen Messungen wurden starke Strukturen im Spektralverlauf des Absorptionskoeffizienten oberhalb des Einsatzes der M-Absorption gefunden. Die Lage und die Höhe der, von den verschiedenen Autoren angegebenen Maxima und Minima stimmen jedoch in der Regel nicht überein. Wegen der wichtigen Konsequenzen, die sich aus diesen Strukturen für die Theorie ergeben, sollte der Spektralverlauf des Absorptionskoeffizienten genau gemessen werden.

In Kapitel 2 werden zunächst die aus dem Bändermodell und dem Atommodell folgenden für die Deutung der Photoabsorptionsspektren wesentlichen Beziehungen wiedergegeben. In Kapitel 3 folgt eine Beschreibung der experimentellen Anordnung, der Strahlungsquelle und des zu den Messungen verwendeten Spektrographen. Weiterhin wird über die Präparation der Metallfolien, die Durchführung der Messung und der Auswertung berichtet. In Kapitel 4 werden die Meßergebnisse beschrieben und mit den Ergebnissen anderer optischer Messungen und Elektronenenergieverlustmessungen verglichen. Die aus den gemessenen Absorptionskoeffizienten berechneten Zahlen der effektiv zur Absorption beitragenden Elektronen werden in Kapitel 5 gegeben. Die Diskussion der Ergebnisse folgt in Kapitel 6.

2 Theorie der Absorption elektromagnetischer Strahlung

2.1 Optische Konstanten

Die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie kann durch den komplexen Brechungsindex \tilde{n} beschrieben werden. (27)

$$\tilde{n} = n + ik \quad (1)$$

Der Zusammenhang des komplexen Brechungsindex \tilde{n} mit der Dielektrizitätskonstanten ist durch folgende Beziehung gegeben.

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}} \quad (2)$$

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (3)$$

Daraus folgt:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (4)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (5)$$

Der Realteil ϵ_1 und der Imaginärteil ϵ_2 der Dielektrizitätskonstanten $\tilde{\epsilon}$ sind durch die Kramers-Kronig-Beziehungen verknüpft.

$$\epsilon_1(\omega_0) = 1 - \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega \epsilon_2(\omega)}{\omega_0^2 - \omega^2} d\omega \quad (6)$$

$$\epsilon_2(\omega_0) = \frac{2\omega_0}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega)}{\omega_0^2 - \omega^2} d\omega \quad (7)$$

Hierbei ist P der Cauchysche Hauptwert. Für den Realteil n und den Imaginärteil k des komplexen Brechungsindex gelten entsprechende Beziehungen.

Die Wellenlängen im betrachteten Spektralbereich zwischen 30 eV und 310 eV (40 Å bis 340 Å) sind groß gegenüber den Gitterabständen und den Atomradien. Die oben eingeführten Größen sind in diesem Fall makroskopische Größen. Für harte Röntgenstrahlen müssen sie durch mikroskopische Größen ersetzt werden. (28)

2.2 Bändermodell (27)

Die Dielektrizitätskonstante $\tilde{\epsilon}$ wird im Rahmen der Eielektronen-Näherung des Festkörpers, also dem Bändermodell, durch die möglichen Übergänge der Festkörperelektronen aus besetzten in unbesetzte Zustände bestimmt. Die Wellenfunktionen $\Psi_{j\vec{k}}$, mit denen die Festkörperzustände beschrieben werden können, sind Blochfunktionen. Es sind Lösungen der Schrödinger-Gleichung mit dem periodischen Potential des Gitters.

$$\Psi_{j\vec{k}} = u_{j\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (8)$$

Die Wellenfunktionen werden durch den Bandindex j und den Wellenvektor \vec{k} charakterisiert. Zum Wert von $\tilde{\epsilon}(\omega)$ tragen nur Übergänge aus Anfangszuständen $\Psi_{j\vec{k}}$ in Endzustände $\Psi_{j'\vec{k}'}$, bei, deren Energiedifferenz $E_{j'\vec{k}'} - E_{j\vec{k}}$ gleich der Photoenergie $\hbar\omega$ ist.

In der Dipolnäherung ist die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen $\Psi_{j\vec{k}}$ und $\Psi_{j'\vec{k}'}$ dem Quadrat des Matrixelementes $\langle \Psi_{j'\vec{k}'} | P | \Psi_{j\vec{k}} \rangle$ des Impulses P proportional. Setzt man für $\Psi_{j\vec{k}}$ und $\Psi_{j'\vec{k}'}$ Blochfunktionen ein, so ergibt sich: $\langle \Psi_{j'\vec{k}'} | P | \Psi_{j\vec{k}} \rangle \neq 0$ nur wenn $\vec{k} = \vec{k}' \pm 2\pi\vec{K}$; wobei \vec{K} ein Vektor des reziproken Gitters ist. Daraus folgt, daß im \vec{k} -Raum nur direkte Übergänge erlaubt sind. Dies entspricht der Impulserhaltung des Elektrons, der Impuls des Photons kann vernachlässigt werden.

In Metallen müssen wir neben den Interbandübergängen, also den Übergängen zwischen verschiedenen Bändern ($j \neq j'$), auch die Intrabandübergänge, die Übergänge innerhalb eines Bandes ($j = j'$) berücksichtigen.

Die Dielektrizitätskonstante $\tilde{\epsilon}(\omega)$ läßt sich folgendermaßen aufspalten:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \tilde{\epsilon}_f(\omega) + \tilde{\epsilon}_b(\omega) \quad (9)$$

Hierbei ist $\tilde{\epsilon}_f(\omega)$ der Beitrag der Intrabandübergänge, $\tilde{\epsilon}_b(\omega)$ der Beitrag der Interbandübergänge.

$$\tilde{\epsilon}_f(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)} \quad (10)$$

ω_p ist die Plasmafrequenz, τ die Relaxationszeit.
Für $\tilde{\epsilon}_b$ gilt nach J.C. Phillips: (27)

$$\tilde{\epsilon}_b(\omega) = -\frac{1}{m} \left(\frac{e}{\kappa}\right)^2 \sum_{jj', \vec{k}} f_{jj'}(\vec{k}) \left(\omega_{jj'} + \frac{i}{\tau} - \omega\right)^{-1} \left(\omega_{jj'} + \frac{i}{\tau} + \omega\right)^{-1} \quad (11)$$

$$f_{jj'} = \frac{2 |\langle \Psi_{j', \vec{k}} | P | \Psi_{j, \vec{k}} \rangle|^2}{3 m (E_{j'}(\vec{k}) - E_j(\vec{k}))} \quad (12)$$

$$\hbar \omega_{jj'} = E_{j'}(\vec{k}) - E_j(\vec{k}) = E_{jj'} \quad (13)$$

Für die Absorption in dem gemessenen Spektralbereich ist der Imaginärteil ϵ_{b2} des Interbandbeitrages $\tilde{\epsilon}_b$ entscheidend.
Aus der Gleichung (11) für $\tilde{\epsilon}_b$ folgt:

$$\epsilon_{b2}(\omega) = \frac{e^2 \hbar^2}{m} \sum_{jj'} \frac{1}{\Omega} \int \frac{f_{jj'}(\vec{k})}{E_{jj'} |\nabla_{\vec{k}} E_{jj'}|} dS_{\vec{k}} \quad (14)$$

Ω ist das Volumen der Brillouin Zone. Das Oberflächenintegral erstreckt sich über die Flächen konstanter Interbandenergie-differenz.

Macht man die vereinfachende Annahme, die keineswegs immer gerechtfertigt ist⁽²⁹⁾, daß $f_{jj'}$ innerhalb der Brillouin Zone annähernd konstant ist, so kann man die Gleichung (14) folgendermaßen schreiben:

$$\epsilon_{b2}(\omega) = \frac{\hbar e^2}{m \omega} \overline{f_{jj'}} N(E) \quad ; \quad \hbar \omega = E \quad (15)$$

$$\overline{f_{jj'}} = \text{Mittelwert von } f_{jj'}(\vec{k})$$

Die Zustandsdichte $N(E)$ berechnet sich nach der Gleichung:

$$N(E) = \frac{1}{\Omega} \sum_{jj'} \int \frac{dS_{\vec{k}}}{|\nabla_{\vec{k}}(E_j - E_{j'})|} \quad (16)$$

Bei Messung der Absorption dünner Metallfolien erhält man den linearen Absorptionskoeffizienten μ , der durch die Gleichung

$$dI = -I \mu dx \quad (17)$$

definiert ist. I ist die einfallende Intensität, dI die in der Schicht der Dicke dx absorbierte Energie. Den Zusammenhang zwischen μ und ϵ_{b2} gibt die Gleichung

$$\mu = \frac{2\pi \epsilon_{b2}}{n \lambda} \quad (18)$$

n Realteil des Brechungsindex \tilde{n} , λ Wellenlänge des Lichtes.

Der Vergleich der gemessenen Absorptionsspektren der Übergangsmetalle mit Bandberechnungen ist nur in der Nähe des Einsatzes der Absorption der 3p-Elektronen möglich, da nur Bandberechnungen in der Nähe der Fermigrenze vorliegen. Dabei muß man allerdings die Annahme machen, daß die M_{II} - und M_{III} -Bänder scharfe atomähnliche Niveaus sind. Diese Annahme ist durch experimentelle Angaben aus denen eine obere Grenze von ungefähr 0,2 eV für die Breite der M_{II} - und M_{III} -Bänder folgt, annähernd gerechtfertigt. (17,30,31) Weiterhin ist dieser Vergleich durch die Überlagerung der M_{II} - und der M_{III} -Absorption erschwert. Der Abstand der M_{II} - und M_{III} -Niveaus beträgt 1 eV bis 2 eV. (17,30,31) Inwieweit es gerechtfertigt ist, $f_{jj}(\vec{k})$ innerhalb der Brillouin Zone als konstant zu betrachten, ist schwer zu sagen, da kaum Berechnungen der Übergangswahrscheinlichkeit vorliegen. Für Übergänge aus dem Valenzband von Kupfer haben Phillips und Mueller gezeigt, daß $f_{jj}(\vec{k})$ stark von \vec{k} abhängt. (29)

Die vorliegenden Bandberechnungen legen die Annahme nahe, daß die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem 3p-Band in Zustände am unteren Rand des 3d-Bandes kleiner ist als in Zustände am oberen Bandrand, da der Charakter der 3d-Wellenfunktion vom bindenden Typ am unteren Bandrand zum nichtbindenden Typ am oberen Bandrand übergeht. (31,32) (Vergleiche Abbildung 19)

Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß Elektron-Elektron Wechselwirkungen, Mehrteilchenprozesse, Neugruppierung aller Atom-elektronen nach der Ionisation einer inneren Schale, um nur einige der Effekte aufzuzählen, die in der einfachen Näherung der Bändertheorie nicht enthalten sind, die Übergangswahrscheinlichkeit besonders am Einsatz der Absorption stark beeinflussen können. (10,16)

2.3 Atommodell

Die Absorption von Röntgenstrahlung (Photoenergie größer als 1 - 10 keV) läßt sich gut durch die Absorption freier wasserstoffähnlichen Atome beschreiben. Zur Absorption tragen nur Übergänge aus tiefer liegenden Elektronenschalen bei, die nur sehr schwach vom Aggregatzustand beeinflußt werden. Die beim Absorptionsprozeß beteiligten Elektronen bewegen sich im Coulombfeld des Kernes, die Wechselwirkung mit den übrigen Elektronen des Atoms kann durch innere und äußere Abschirmung berücksichtigt werden. Der Coulombcharakter des Feldes bleibt dabei erhalten.

Für kleinere Photonenenergien bricht das wasserstoffähnliche Atommodell zusammen, da nun hauptsächlich äußere Elektronenschalen beitragen. Das auf diese Elektronen am Atomrand wirkende Potential weicht stark vom Coulombpotential ab.^(10,33) Außerdem kann man in diesem Spektralgebiet den Einfluß des Aggregatzustandes nicht mehr vernachlässigen.

Wie Fano und Cooper⁽¹⁰⁾ gezeigt haben, wird aber der allgemeine Spektralverlauf der Absorption im fernen Vakuum UV in vielen Fällen durch die Eigenschaften des freien Atoms bestimmt. Der entscheidende Unterschied im Vergleich mit dem wasserstoffähnlichen Modell ist, daß zur Berechnung des Absorptionsquerschnittes realistischere vom Coulombcharakter abweichende Atompotentiale verwendet wurden.⁽³³⁾

Fano und Cooper gehen beim Ein-Elektron-Modell von der Annahme aus, daß die Absorption auf der Summe der Beiträge von einander unabhängigen Übergängen von Elektronen von einem stationären Zustand zu einem anderen beruht. Alle Elektronen bewegen sich im gleichen zentralen Potential $V(r)$. Die durch die Quantenzahlen n, l, m charakterisierten Zustände können durch Wellenfunktionen Ψ_{nlm} des folgenden

Typs beschrieben werden.

$$\Psi_{n\ell m_s} = u_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(r) \chi_s \quad (19)$$

χ_s Spinfunktion, $Y_{\ell m}$ Kugelfunktionen

$u_{n\ell}(r) = P_{n\ell}(r)/r$ ist der Radialteil der Wellenfunktion. Dabei ist $P_{n\ell}(r)$ eine Lösung der radialen Schrödingergleichung.

$$\frac{d^2}{dr^2} P_{n\ell}(r) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E_{n\ell} - V(r) - \ell(\ell+1) \frac{\hbar^2}{2m r^2} \right] P_{n\ell}(r) = 0 \quad (20)$$

Für $V(r)$ setzten Fano und Cooper die von Herman und Skillman⁽³³⁾ angegebenen, mit Hilfe von selbstkonsistenten Rechnungen nach der Hartree-Fock-Slater Näherung gewonnenen Atompotentiale ein. Der lineare Absorptionskoeffizient ist durch folgende Gleichung gegeben.

$$\mu(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{mc} N \frac{df}{d\omega} \quad (21)$$

N ist die Anzahl der Atome pro Volumeinheit. Die differentielle Oszillatorstärke $\frac{df}{d\omega}$ berechnet sich nach der Gleichung

$$\frac{df}{d\omega} = \hbar \sum_{n\ell n'} \sum_{\ell'=\ell \pm 1} Z_{n\ell} f(n\ell \rightarrow n'\ell') \delta(E_{n'\ell'} - E_{n\ell} - \hbar\omega) \quad (22)$$

$Z_{n\ell}$ ist die Anzahl der Elektronen in der durch n und ℓ berechneten Schale.

Für die Dipolübergangswahrscheinlichkeit $f(n\ell \rightarrow n'\ell')$ für den Übergang $n\ell$ nach $n'\ell'$ gilt:

$$f(n\ell \rightarrow n'\ell') = \frac{2m(E_{n'\ell'} - E_{n\ell})}{3\hbar^2} \frac{\ell + \ell' + 1}{2(\ell + 1)} \left[R(n\ell, n'\ell') \right]^2 \quad (23)$$

$R(nl, n'l')$ ist das radiale Matrixelement

$$R(nl, n'l') = \int_0^{\infty} r P_{n'l'}(r) P_{nl}(r) dr \quad (24)$$

Der Verlauf der Dipolübergangswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von n' wird im wesentlichen vom Quadrat des Matrixelements R bestimmt, da R das Produkt oszillierender Wellenfunktionen enthält und sich somit stark mit n' ändern kann.

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Strahlungsquelle

Zur Messung wurde die Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY verwendet. Die von den im Kreisbeschleuniger umlaufenden Elektronen emittierte Synchrotronstrahlung ist in einer engen Keule um die momentane Flugrichtung der Elektronen gebündelt. Das Spektrum der Synchrotronstrahlung ist kontinuierlich und reicht bei DESY für 7,5 GeV Elektronen vom Radiowellengebiet bis ins Röntgengebiet. Die Intensität der Synchrotronstrahlung ist berechenbar;⁽³⁴⁾ sie ist proportional der Zahl der im Beschleuniger umlaufenden Elektronen. Abbildung 1 zeigt die Spektralverteilung der Synchrotronstrahlung monoenergetischer Elektronen verschiedener Energie bei DESY.

Die Beschleunigungsdauer beträgt bei DESY 10 msec, die Wiederholungsfrequenz ist 50 Hz. Das Elektronensynchrotron stellt also eine mit 50 Hz gepulste Lichtquelle dar.

Die Eigenschaften der Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons sind bereits ausführlich beschrieben worden.⁽³⁵⁾

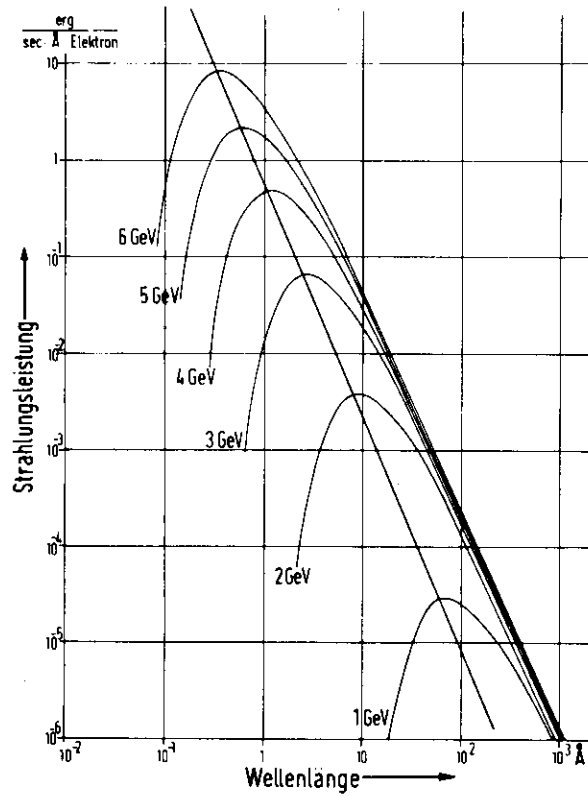


Abb. 1 Spektralverteilung der Synchrotronstrahlung bei DESY für monoenergetische Elektronen verschiedener Energie
 (Die Abbildung ist der Arbeit ³⁵ entnommen)

3.2 Experimentelle Anordnung

Abbildung 2 zeigt die experimentelle Anordnung. Die tangentiell zur Elektronenbahn abgestrahlte Synchrotronstrahlung gelangt durch ein 40 m langes, auf 10^{-6} Torr evakuiertes Strahlrohr in den Experimentierraum. Das Vakuumsystem im Experimentierraum kann mit Hilfe des Ventils vom Vakuumsystem des Elektronenbeschleunigers abgetrennt werden. Mit Hilfe einer geschlitzten Scheibe, die synchron zum Magnetfeld des Beschleunigers umläuft, kann aus dem 10 msec dauernden Puls der Synchrotronstrahlung ein bestimmter Teil herausgeschnitten werden. Auf diese Weise gelingt es, Störungen, die vor allem bei der Injektion und der Ejektion der Elektronen auftreten, auszuschalten. Außerdem kann man mit der Scheibe jeden zweiten Puls der Synchrotronstrahlung ausblenden und so die Wiederholungsfrequenz auf 25 Hz erniedrigen. Wir werden darauf bei der Beschreibung der Elektronik zurückkommen. In der Filterkammer befindet sich ein Filterrad, das zur Aufnahme der Folien, deren Transmission untersucht wird, bestimmt ist. Es können gleichzeitig acht Folien eingebaut werden, die nacheinander, ohne Unterbrechung des Vakuums in den Strahlengang gebracht werden können. Ein zweites derartiges Filterrad erlaubt es, zusätzlich Vorfilter in den Strahlengang zu bringen.

Um den bei Hochenergiebeschleunigern, wie DESY, hohen Anteil der kurzwelligen Strahlung ($\lambda < 20 \text{ \AA}$) zu unterdrücken, wird der Eintrittsspalt des Spektrographen nicht direkt beleuchtet. Die untere Wellenlängengrenze wird durch den Einfallswinkel (85°) am Spiegel bestimmt. Als Spiegel für die vorliegenden Messungen diente ein mit Gold bedampfter Konkavspiegel mit einem Krümmungsradius von 12 m. Der Spiegel bildet die Strahlungsquelle im Synchrotron auf den Eintrittsspalt des Spektrographen ab. Der durch die Reflexionen am Spiegel verursachte Intensitätsverlust wird dadurch, daß man auf diese Weise ein größeres Bündel der Synchrotronstrahlung erfaßt, mehr als wettgemacht.

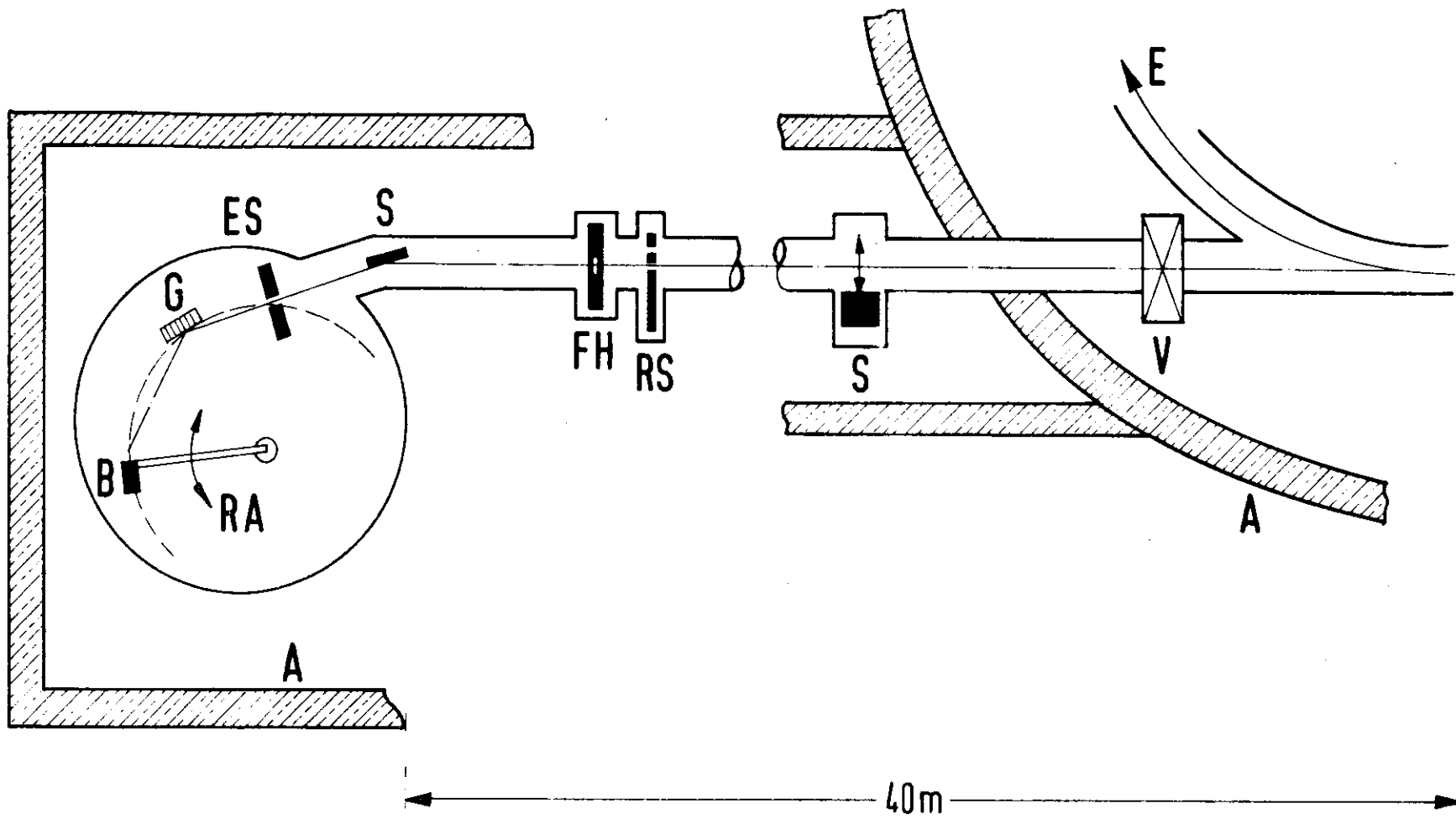


Abb. 2 Experimentelle Anordnung

A=Abschirmung, RA=drehbarer Arm

E=Elektronenbahn im Synchrotron, V=Ventil, S=Strahlverschluss, RS=Rotierende Scheibe

FH=Filterhalter, S=Konkavspiegel, ES=Eintrittsspalt, G=Gitter, B=Bendix Photomultiplier

3.3 Spektrograph

Zu den Messungen wurde ein bei streifendem Einfall arbeitender Spektrograph in Rowland-Montierung verwendet. Die folgende Tabelle gibt die Daten der zu den Messungen verwendeten Bausch&Lomb Gitter. Weiterhin sind die Einfallswinkel der verschiedenen Justierungen, bei denen gemessen wurde, eingetragen.

Krümmungsradius	Striche/mm	Blazewinkel	Einfallswinkel
1 m	600	1°	84°; 78°6'; 72°48'
1 m	600	2°4'	82°6'
1 m	1200	5°10'	80°18'

Alle Gitter waren mit Gold bedampft. Der Austrittsspalt war an einem um den Mittelpunkt des Rowlandkreises drehbaren Arm befestigt und konnte so längs des Rowlandkreises bewegt werden. Die Spalthöhe des Eintrittsspalt und des Austrittsspalt betrug 20 mm, die Spaltbreite 30 μ . Unmittelbar hinter dem Austrittsspalt war der Strahlungsdetektor auf dem Schwenkarm angebracht. Verwendet wurde ein offener, mit einer Wolframkathode versehener Photomultiplier des Typs Bendix M 306, der sich besonders gut für Messungen von über mehrere Größenordnungen variierenden Intensitäten eignet.⁽¹⁾ Die Wellenlängeneichung des Spektrographen erfolgte mit Hilfe von bekannten scharfen Strukturen in Absorptionsspektren. Sehr geeignet hierfür sind die Absorptionslinien der Edelgase, die von Madden und Codling mit der Synchrotronstrahlung ausführlich untersucht worden sind.⁽³⁶⁻⁴¹⁾

Weitere Eichmarken erhält man durch Kantenfilter; zum Beispiel L_{II,III}-Kante von Aluminium und Magnesium und K-Kante von Beryllium. Die Auflösung des Spektrographen wurde mit Hilfe der oben schon erwähnten Absorptionslinien der Edelgase und der Feinstruktur

der Photoabsorption der Lithium- und Natrium-Halogenide bestimmt. (56,57) Die Aufspaltung der $L_{II,III}$ -Kante von Aluminium in die 1 \AA auseinanderliegenden L_{II} - und L_{III} -Kanten war deutlich zu erkennen. Die erzielte Auflösung war in allen Justierungen besser als 1 \AA und stimmte annähernd mit der theoretisch erwarteten Auflösung überein.

3.4 Höhere Ordnungen

Das kontinuierliche Spektrum der Synchrotronstrahlung hat zur Folge, daß bei Messungen über einen weiten Spektralbereich sich die vom Gitter in die verschiedenen Ordnungen reflektierten Intensitäten überlagern, was zu einer starken Verfälschung der Meßwerte führen kann. Dieses Problem wurde auf folgende Weise gelöst:

Im Gebiet zwischen 40 \AA und 80 \AA wurde ein Gitter mit 600 Strichen pro mm und einem Blazewinkel von 1° benutzt. Der Einfallswinkel betrug 84° . Der bei diesem Einfallswinkel vorhandene starke Abfall des Reflexionsvermögens für Wellenlängen unterhalb 40 \AA sorgt dafür, daß das Spektrum zwischen 40 \AA und 80 \AA frei von höheren Ordnungen ist. Das Maximum des Primärspektrums lag in dieser Justierung bei 80 \AA .

Zur Messung der Absorption im Gebiet zwischen 70 \AA und 120 \AA wurde der Einfallswinkel auf $78^\circ 36'$ erniedrigt. Das Maximum des Spektrums ohne Filter verschob sich dadurch nach 90 \AA . Der Einsatz des Spektrums lag bei 60 \AA . Zusätzlich wurde ein Teil der Metalle im Bereich zwischen 70 \AA und 100 \AA mit Hilfe eines Gitters mit 600 Strichen pro mm und einem Blazewinkel von $2^\circ 4'$ gemessen. Der Einfallswinkel betrug $82^\circ 6'$. Die in diesen beiden Justierungen erhaltenen Ergebnisse stimmen im überlappenden Spektralbereich gut überein. Für Messungen oberhalb von 100 \AA erwies sich das Gitter mit dem Blazewinkel von $2^\circ 4'$ als nicht geeignet, da es einen zu großen Anteil der Intensität in die 2. Ordnung reflektiert.

Für die Messungen zwischen 100 \AA und 170 \AA wurde das Gitter mit 600 Strichen pro mm und einem Blazewinkel von 1° benutzt. Der Einfallswinkel wurde auf $72^\circ 48'$ erniedrigt. Das Maximum des Primärspektrums verschob sich dadurch nach 130 \AA , der Einsatz des Spektrums nach 90 \AA .

Für die Wellenlängen zwischen 170 \AA und 340 \AA wurde ein Gitter mit 1200 Strichen pro mm und einem Blazewinkel von $5^\circ 10'$ verwendet. Der Einfallswinkel betrug $80^\circ 18'$. Das Maximum des Primärspektrums lag bei dieser Justierung bei 290 \AA . Die Unterdrückung der höheren Ordnungen erfolgte durch ein Aluminium-Vorfilter. Aluminium ist wegen des kleinen Absorptionskoeffizienten im Gebiet zwischen 170 \AA und 340 \AA und dem wegen des Einsatzes der L-Absorption hohen Absorptionskoeffizienten für Wellenlängen kürzer als 170 \AA ein fast ideales Filter.^(42,43) Die verwendeten 3000 \AA dicken Aluminium-Vorfilter unterdrücken die höheren Ordnungen zwischen 170 \AA und 340 \AA vollständig. Im Gebiet zwischen 250 \AA und 340 \AA wurden Kontrollmessungen mit einem zusätzlichen Magnesium-Filter durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen stimmen gut mit den Messungen, bei denen nur das Aluminium-Vorfilter verwendet wurde, überein.

Eine gute Kontrolle für die Verfälschung der Meßergebnisse durch höhere Ordnungen und Streulicht stellt die Überprüfung der Schichtdickenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten dar.⁽⁹⁾

3.5 Präparation

Wegen der hohen Absorption der Übergangsmetalle im untersuchten Spektralbereich erwiesen sich Schichten, deren Dicke über 1000 \AA lag, als ungeeignet. Die Herstellung von freitragenden, lochfreien Folien mit Schichtdicken zwischen 100 \AA und 1000 \AA gelang nur in den wenigsten Fällen. Die meisten Folien hatten Löcher oder zeigten unter dem Mikroskop ein Netz von feinen Rissen. Eine weitere Schwierigkeit war die bei fast allen

untersuchten Metallen festgestellte Neigung der Folien sich einzurollen.

Zunächst wurde dann versucht, die Metalle auf Zaponträgerfolien aufzudampfen. Hierbei waren die ungefähr 1500 Å dicken Zaponfolien über einen mit einem feinen Kupfernetz mit 75 µ Maschenweite überspannten ringförmigen Träger gespannt. Der Durchmesser der Träger betrug 18 mm. Auf diese Weise gelang es, maximal 200 Å dicke Schichten herzustellen. Versuchte man, dickere Schichten aufzudampfen, so zerissen die Zaponfolien.

Zum Erfolg führte die im folgenden beschriebene Methode.

Mit Natriumhexametaphosphat bedampfte Objektträger wurden in eine 2,5 %ige Lösung von Zapon in Amylacetat getaucht. Die Dicke des entstehenden Zaponfilms betrug ungefähr 1500 Å. Die Verwendung dünnerer Zaponfolien, was wegen des starken Anstiegs der Absorption dieser Folien oberhalb 150 Å wünschenswert war, scheiterte daran, daß dünnere Zaponfolien den starken Spannungen, die beim Aufdampfen der untersuchten Metalle auftreten, nicht standhielten. Die Metallfolien wurden auf die so präparierten Objektträger aufgedampft und zusammen mit der Zaponfolie in Wasser abgeschwemmt und auf die oben schon beschriebenen mit feinem Kupfernetz überspannten Träger aufgefangen.

Die auf Zapon aufgedampften Folien wurden zur Messung im Wellenlängengebiet zwischen 40 Å und 170 Å verwendet. Für die Messungen oberhalb 170 Å erwiesen sich 3000 Å dicke Aluminium-Folien, die über die schon erwähnten mit Kupfernetz gespannten Träger gespannt waren, als Trägerfolien am geeignetsten. Die Trägerfolien dienten gleichzeitig als Vorfilter, zur Unterdrückung höherer Ordnungen. Die untersuchten Metalle wurden auf die Aluminium-Folien aufgedampft.

Versuche, die Metalle mit Hilfe von Verdampfern aus Wolfram, Tantal- und Molybdänblechen oder -drähten zu verdampfen zeigten, daß die untersuchten Metalle mit Ausnahme der sublimierenden Metalle Chrom und Mangan stark mit dem Verdampfermaterial legierten. Messungen an Vanadium-Folien, die aus Wolframschiffchen verdampft worden waren, bestätigten die Vermutung, daß die Folien einen nicht vernachlässigbaren Anteil von Wolfram enthalten. Die $M_{II,III}$ -Absorption des Vanadiums war fast völlig von der Absorption des Wolframs verdeckt. Um sicherzustellen, daß die Folien keinen Anteil des Verdampfermaterials enthalten, wurden alle Metalle mit einer Elektronenkanone (Varian) verdampft. Der Druck im Pumpstand vor dem Aufdampfen betrug $1 \cdot 10^{-6}$ Torr, während des Aufdampfens sank der Druck auf Werte zwischen $5 \cdot 10^{-6}$ Torr und $1 \cdot 10^{-5}$ Torr. Die mittlere Aufdampfgeschwindigkeit lag bei 5 \AA pro Sekunde.

Die Schichtdicken wurden während des Aufdampfens durch die Frequenzänderung eines mitbedampften Quarz-Oszillators (Edwards) gemessen. Die Frequenzänderung des Schwingquarzes ist der Masse der aufgedampften Schicht proportional. ⁽⁶¹⁾ Zur Eichung des Schwingquarzes wurde die Masse einer auf einen Objektträger aufgedampften Schicht bestimmt. Der Fehler der Eichung betrug $\pm 5\%$. Unter der Annahme, daß die Dichte der Aufdampfschicht gleich der Dichte des festen Metalls ist, wurde aus der gemessenen Frequenzverschiebung des Schwingquarzes die Schichtdicke bestimmt.

Außerdem wurde mit Hilfe eines Tolansky-Interferometers die Dicke der aufgedampften Schicht direkt bestimmt. Die Schichtdicken konnten auf diese Weise auf $\pm 40 \text{ \AA}$ genau gemessen werden. Die Ergebnisse dieser beiden Methoden unterschieden sich um maximal 20 %.

Die folgende Tabelle gibt als Beispiel einige Meßergebnisse.

Metall	Schichtdicke (Å)		
	Wägung zur Eichung des Schwingquarzes	Tolansky Interferometer	Schwing- quarz
Ti	2340	2530	
		220	210
		480	410
		610	610
		690	620
		880	810
		1070	980
Fe	1120	1090	
		180	200
		350	300
		480	400
		620	510
Co	1340	1470	
		230	200
		420	400
		400	400
		660	610

Tabelle 1

Nach der Herstellung wurden die Folien in den Filterhalter vor dem Spektrographen (Abbildung 2) eingebaut. Gemessen wurden für jedes Metall jeweils Serien von im Mittel 6 Folien, deren Dicke von 100 Å bis 1000 Å reichte.

3.6 Elektronik

Die Intensität der Synchrotronstrahlung ist wegen der von Puls zu Puls schwankenden Zahl der im Beschleuniger umlaufenden Elektronen nicht konstant. Man muß also das Ausgangssignal des Photomultipliers gegen ein dem Elektronenstrom proportionales Referenzsignal normieren. Zu diesem Zweck ist seitlich im Strahlrohr ein Blech angebracht. Infolge der von der Synchrotronstrahlung ausgelösten Photoemission fließt ein Strom. Die über dem Widerstand R (Fig. 3) abfallende Spannung dient als Referenzsignal.

Der Quotient aus Meßsignal und Referenzsignal wird an einem Kompensationsschreiber gebildet, bei dem die schreiberinterne Referenzspannung durch das Referenzsignal ersetzt ist.

Abbildung 3 zeigt die gewählte elektrische Schaltung.

Das λ -Potentiometer ist mit dem Schwenkarm gekoppelt. Die abgegriffene Spannung, die die Wellenlänge angibt, wird auf den X-Eingang des X-Y-Schreibers gegeben. Das Ausgangssignal MS des Bendix Multipliers wird durch den phasempfindlichen Resonanzverstärker (HR 8) verstärkt und auf den Y-Eingang des Schreibers gegeben. Die über dem Widerstand R abfallende Referenzspannung wird durch einen Verstärker des selben Typs verstärkt und auf den Referenzeingang des Schreibers gegeben. Längs der Y-Achse des Schreibers wird also das Verhältnis Q des Meßsignals zum Referenzsignal RS aufgezeichnet. Wichtig ist, daß Referenz- und Meßsignal die gleiche Zeitkonstante haben. Beide Verstärker werden mit einem 25 Hz Signal des Beschleunigers getriggert. Meß- und Referenzsignal werden mit Hilfe der schon erwähnten rotierenden Scheibe mit 25 Hz moduliert. Auf diese Weise gelingt es, 50 Hz Störungen zu unterdrücken.

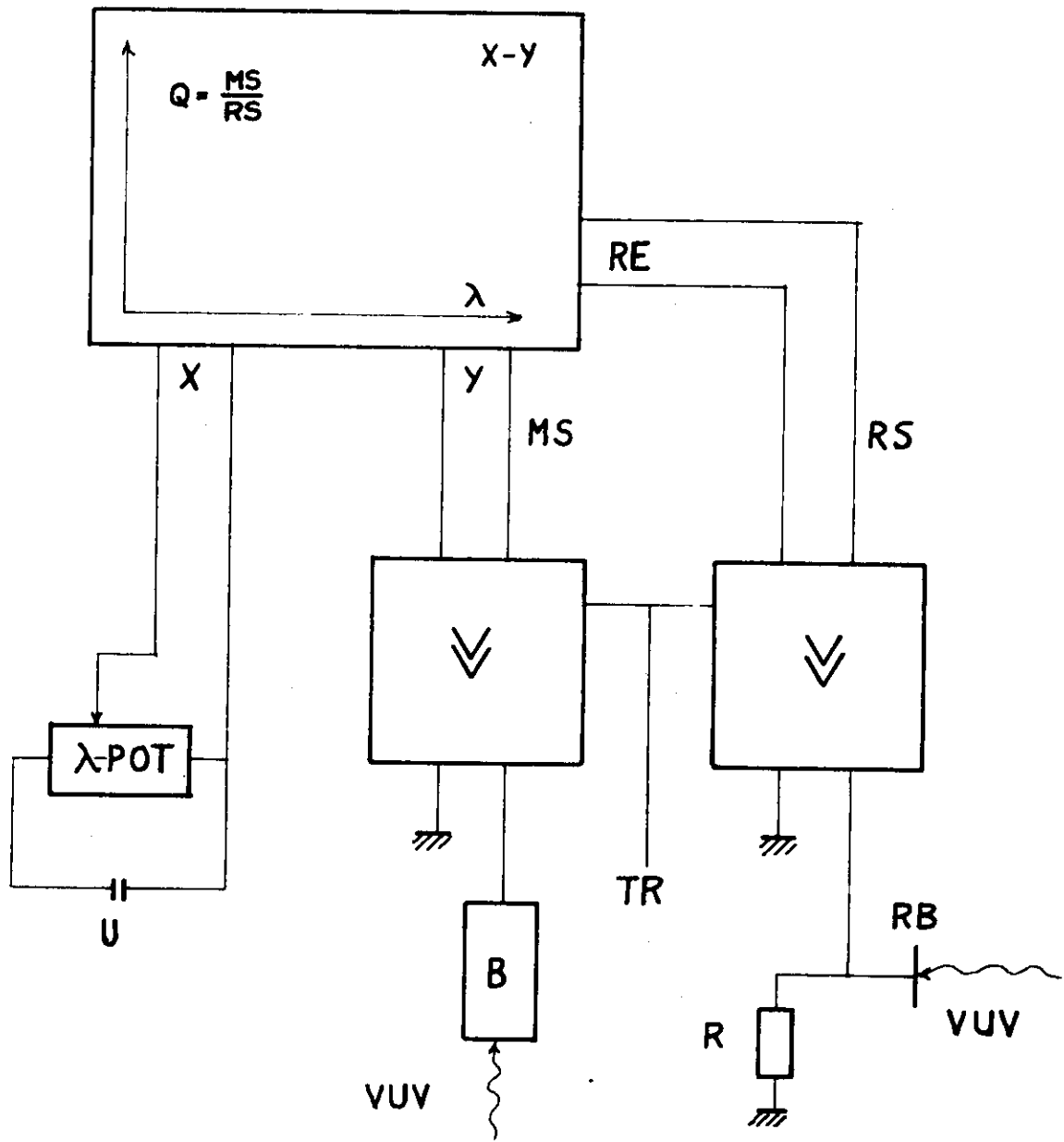


Abb.3 Blockschaltbild der Elektronik

RE=Referenzeingang, RS=Referenzsignal, MS=Messsignal,
 TR=Trigger, B=Bendix Photomultiplier, RB=Referenzblech

3.7 Messung und Auswertung

Für jedes Metall wurden in jeder Justierung des Spektrographen jeweils Serien von durchschnittlich 6 Folien, deren Schichtdicke von 100 \AA bis 1000 \AA reichte, gemessen.

Die gemessenen Spektren wurden durch das Spektrum einer ungefähr 100 \AA dicken Referenzschicht dividiert und damit die Transmission der Differenzschicht bestimmt. Auf diese Weise wird der Einfluß von Oberflächeneffekten, wie Oxydschichten oder Übergangsschichten zwischen Folie und Trägerfolie, reduziert.

Um die Auswertung der rund 500 gemessenen Spektren bewältigen zu können, wurde eine Apparatur zur Digitalisierung der Meßkurven entwickelt. Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, wurden die Meßkurven von einem X-Y-Schreiber aufgezeichnet. Die Meßblätter waren 10×15 Inch groß. Diese Kurven wurden mit einem Kurvenfolger (Hewlett-Packard) abgefahren und die X- und Y-Koordinaten mittels Digitalvoltmetern (DM 2005, DM 2022) punktweise abgelesen und von einem IBM Kartenlocher in Lochkarten gestanzt.

Die Genauigkeit der Ablesung der Koordinaten betrug $0,02$ Inch. Der Abstand der Punkte in Y-Richtung wurde so gewählt, daß er ungefähr 1 \AA entsprach. In der Umgebung von Strukturen im Spektrum wurde der Abstand auf ungefähr $0,5 \text{ \AA}$ verringert. Die Division der Spektren durch die zugehörigen Referenzspektren wurde auf einer Rechenmaschine des Typs IBM 360/75 durchgeführt. Die Rechenmaschine lieferte den Wert des Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die verschiedenen Schichten.

Anhand der von der Rechenmaschine berechneten Werte wurde die Unabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Schichtdicke geprüft. Dies ist eine gute Kontrolle dafür, ob die gemessenen Werte durch Oberflächenschichten, Reflexion, Streulicht oder durch Beimischung höherer Ordnungen verfälscht sind. (9)

4 Ergebnisse

4.1 Absorptionskoeffizient

Die gemessenen Werte des Absorptionskoeffizienten μ der Metalle Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel sind im Bereich zwischen 35 eV und 310 eV in den Abbildungen 4a bis 10a dargestellt. In Abbildung 11a ist der Absorptionskoeffizient von Kupfer im Bereich zwischen 35 eV und 500 eV gegen die Photonenenergie aufgetragen. Über die Messungen an Kupfer wurde bereits an anderer Stelle berichtet.⁽⁹⁾ Der Fehler des Absorptionskoeffizienten μ , der durch Fehlerbalken in den Zeichnungen angegeben ist, beträgt durchschnittlich $\pm 20\%$. Er beruht in der Hauptsache auf der Ungenauigkeit der Schichtdickenbestimmung, auf Streulicht und auf Beimischungen höherer Ordnungen. Eine weitere Fehlerquelle ist die Änderung der Transmission der Zapon-Trägerfolien infolge der Bestrahlung mit der Synchrotronstrahlung. Die Genauigkeit, mit der der relative Spektralverlauf des Absorptionskoeffizienten gemessen wurde beträgt $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Der Fehler der Photonenenergie wird durch die Auflösung des Spektrographen und die Genauigkeit der Wellenlängeneichung bestimmt. Er beträgt $\pm 0,3 \text{ eV}$ bei 40 eV und $\pm 2 \text{ eV}$ bei 300 eV. Die Lage der eingezeichneten Atomniveaus wurde der Arbeit von Bearden und Burr entnommen.⁽⁴⁷⁾ Diese Werte sind zusammen mit den von Tomhouljian et al.⁽¹⁷⁾ angegebenen Energiewerten für die $N_{II,III}$ -Absorptionskanten in Tabelle 2 eingetragen.

Der Einsatz der Absorption der 3p-Elektronen ist an dem starken Anstieg der Absorption zu erkennen. Dieser Anstieg erstreckt sich über mehrere Elektronenvolt. Tabelle 2 gibt die Lage der Absorptionsminima vor dem Einsatz der Absorption und die Lage der ersten Absorptionsmaxima danach. Die Energiedifferenz zwischen beiden Extrema ist ebenfalls eingetragen.

Die Absorptionsspektren der Metalle Titan, Vanadium und Chrom werden durch das breite Absorptionsmaximum am Einsatz der 3p-Absorption bestimmt.

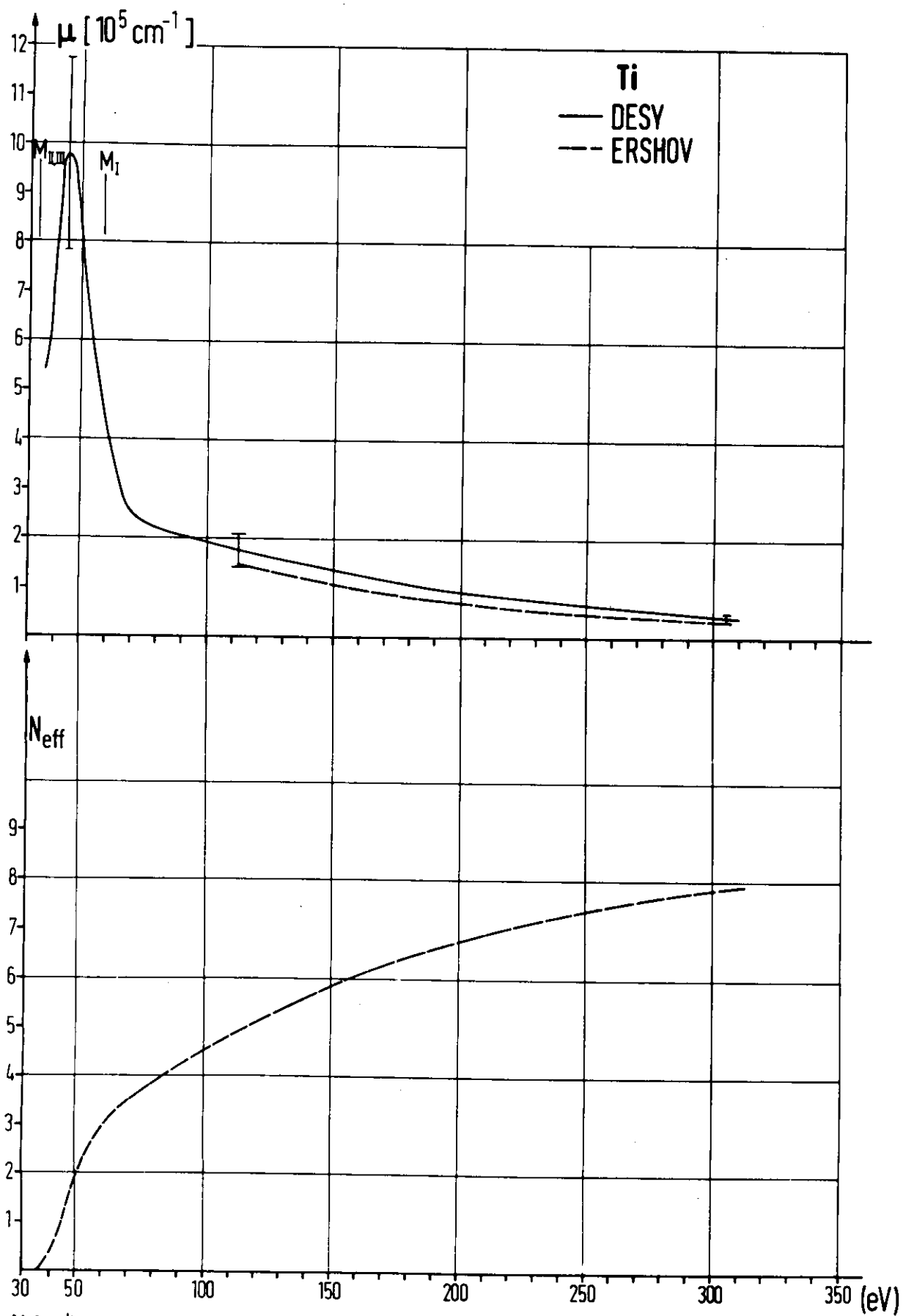


Abb.4 a. Absorptionskoeffizient von Titan
 b. Zahl der effektiven Elektronen

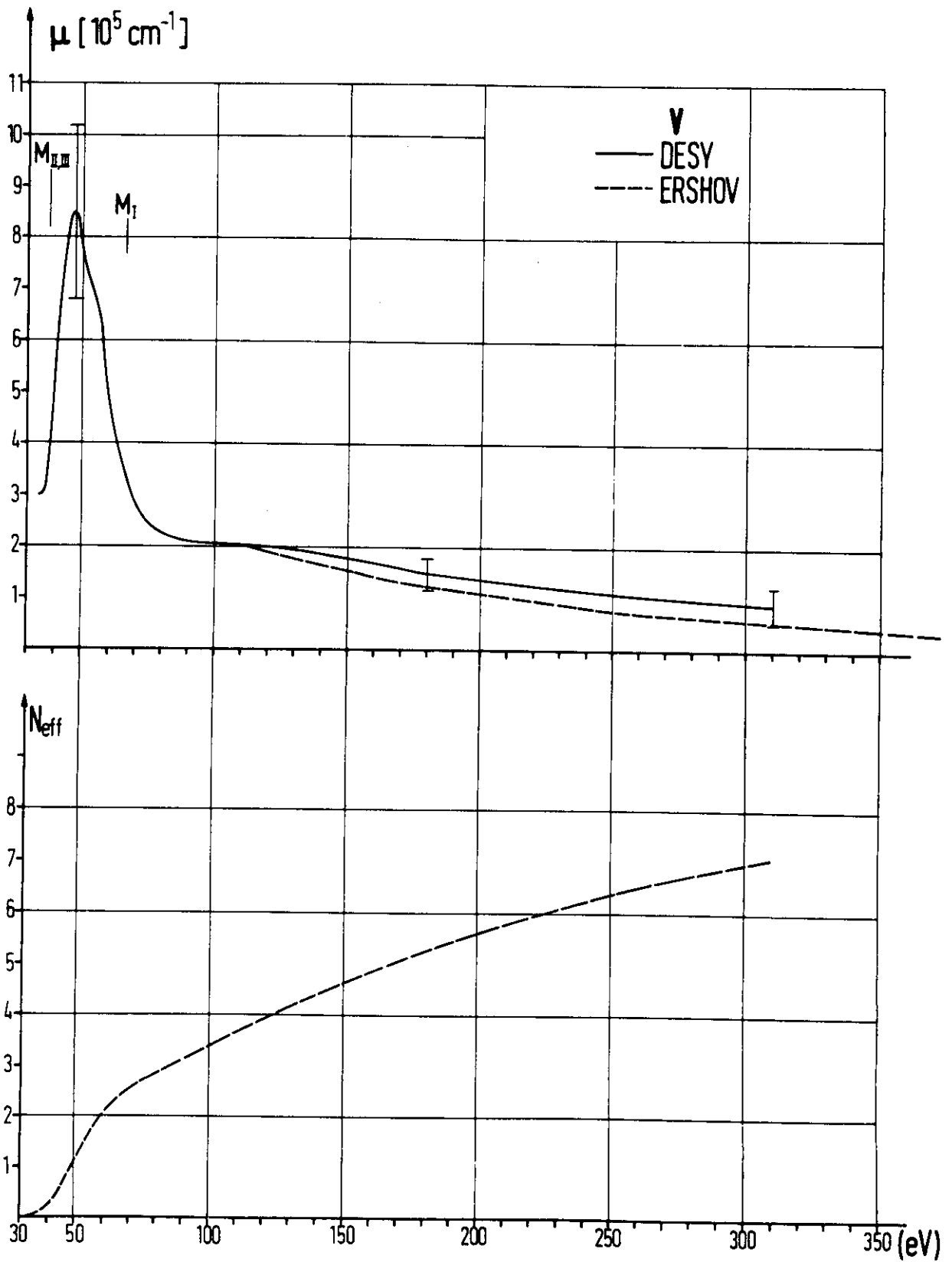


Abb.5 a. Absorptionskoeffizient von Vanadium
 b. Zahl der effektiven Elektronen

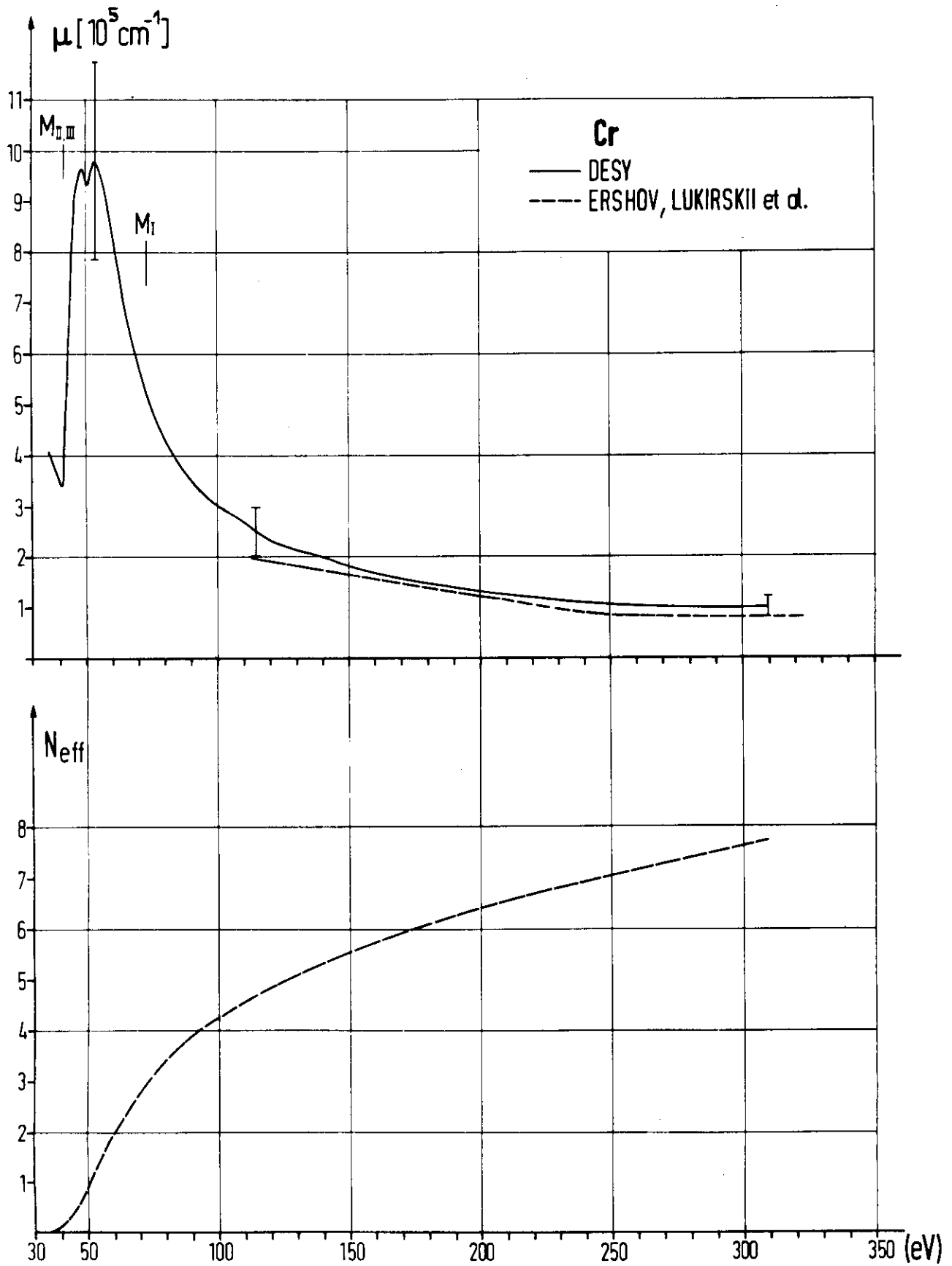


Abb.6 a. Absorptionskoeffizient von Chrom
 b. Zahl der effektiven Elektronen

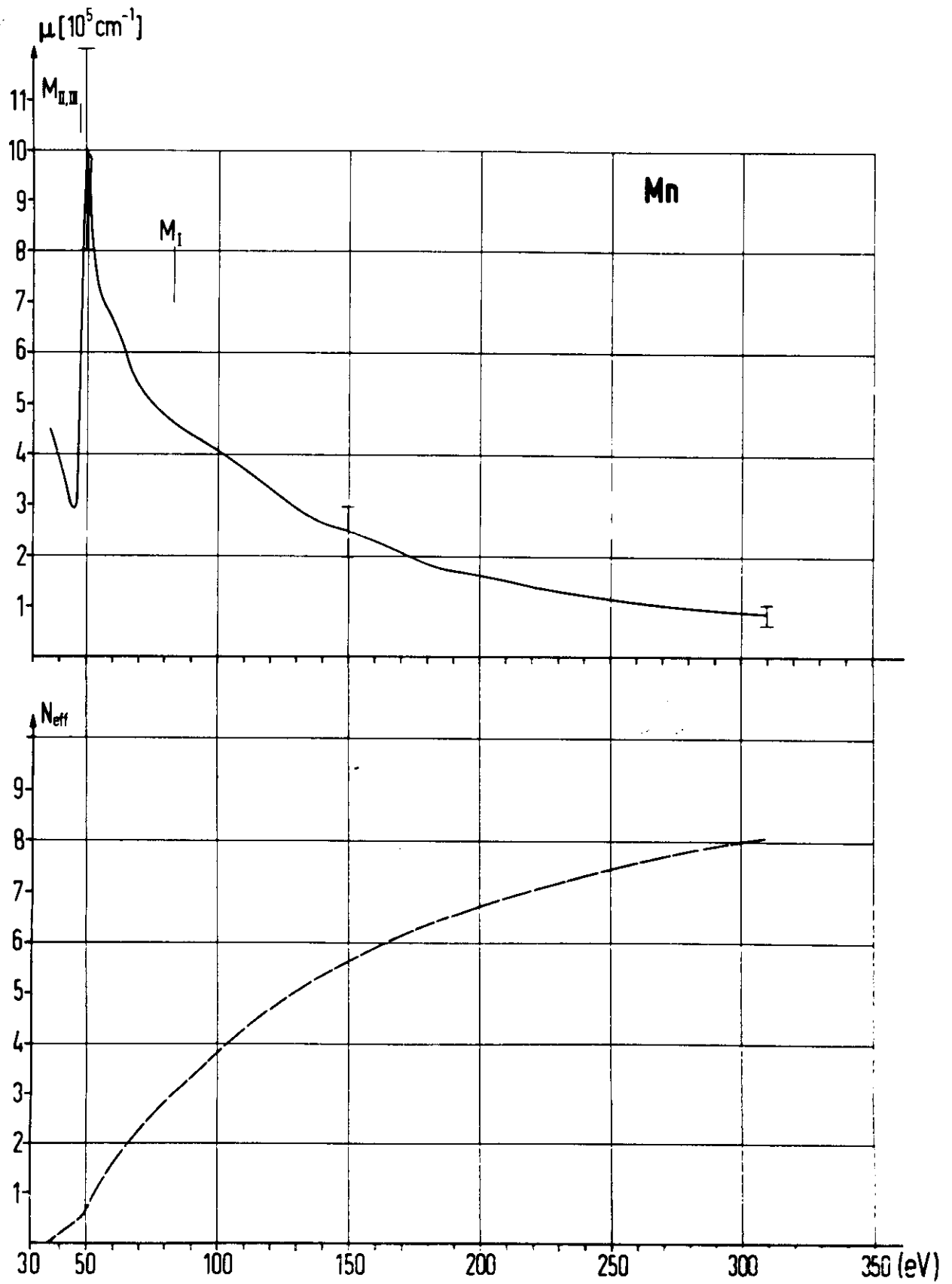


Abb.7 a. Absorptionskoeffizient von Mangan
 b. Zahl der effektiven Elektronen

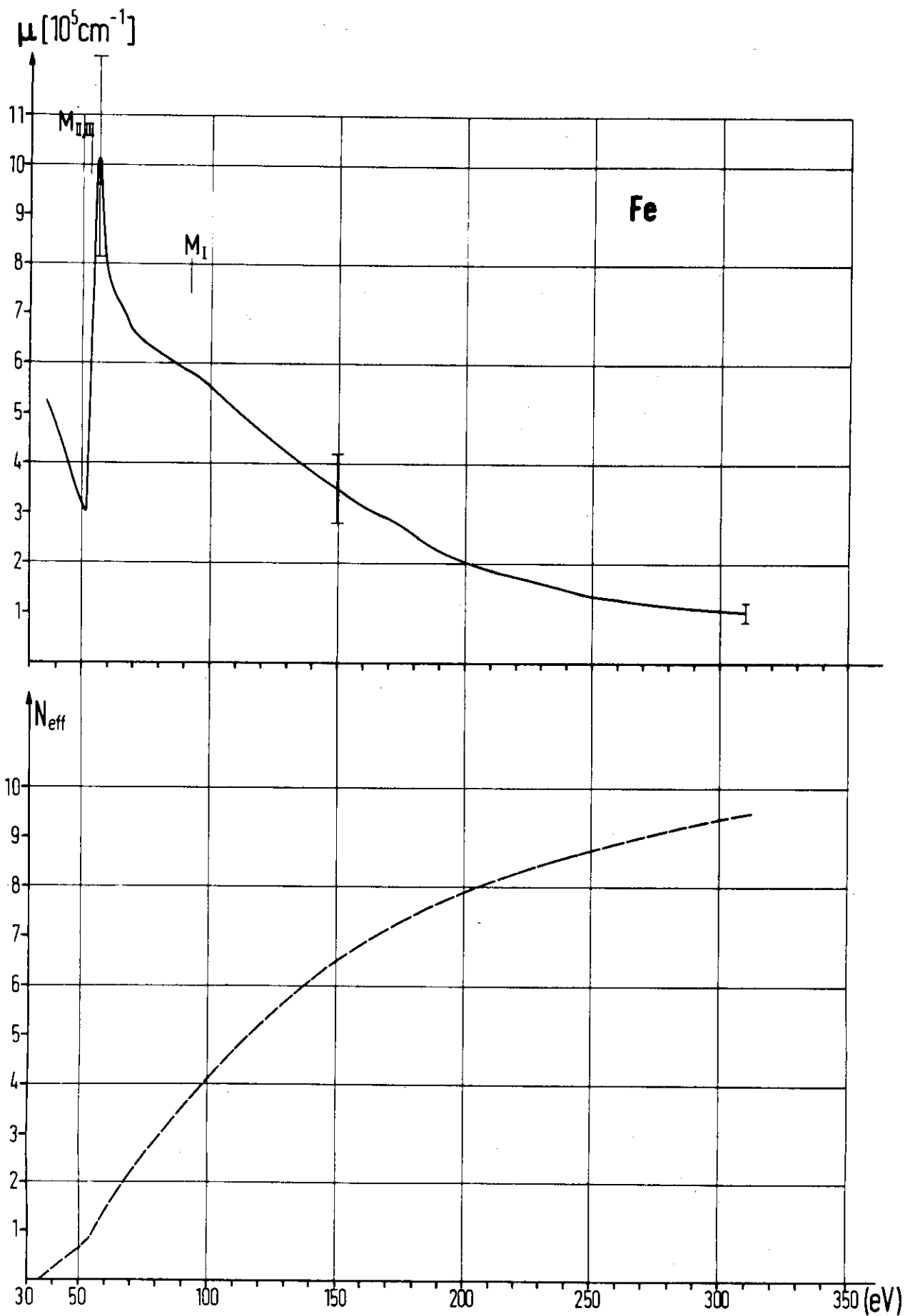


Abb.8 a. Absorptionskoeffizient von Eisen
 b. Zahl der effektiven Elektronen

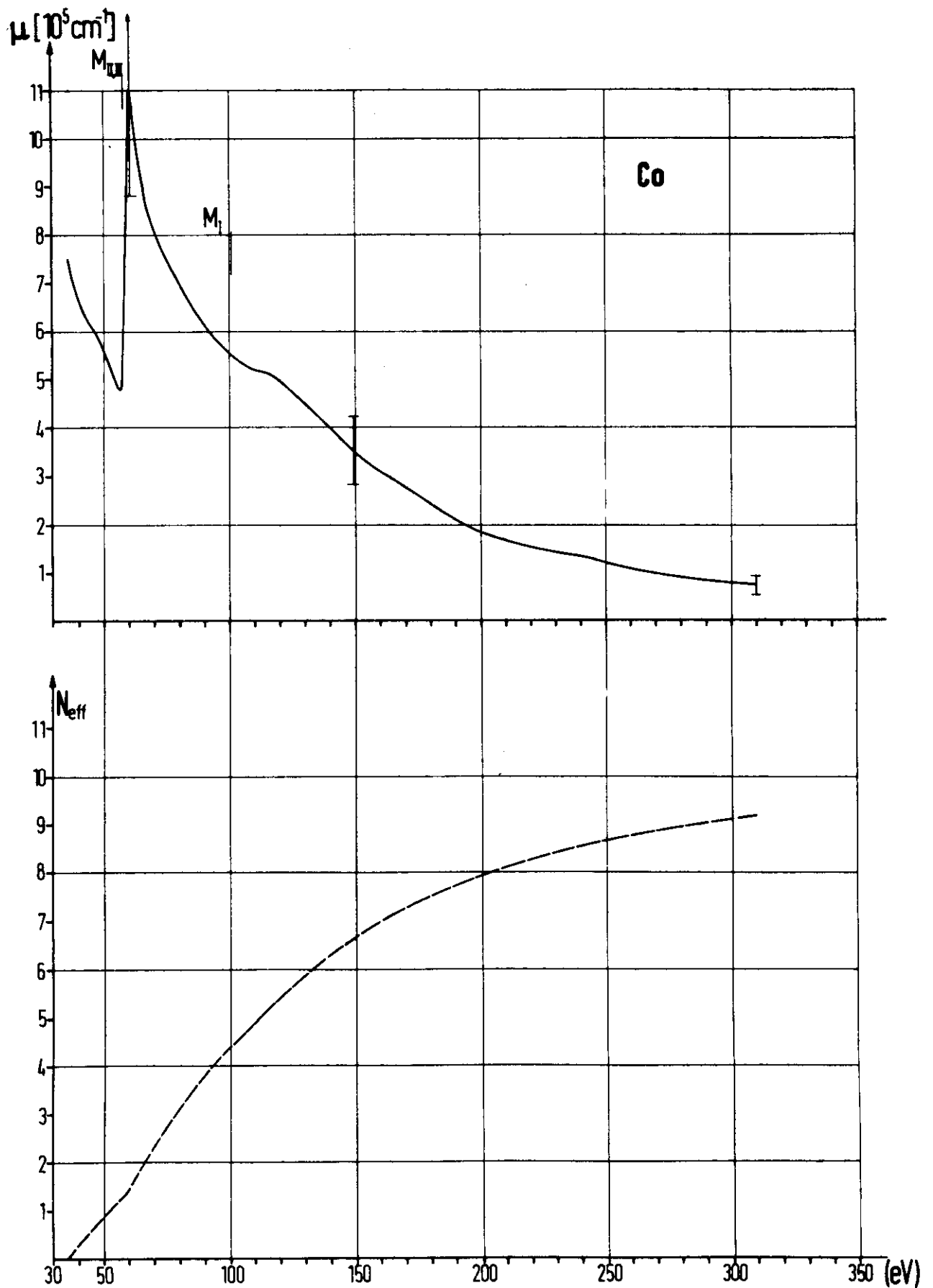


Abb.9 a. Absorptionskoeffizient von Kobalt

b. Zahl der effektiven Elektronen

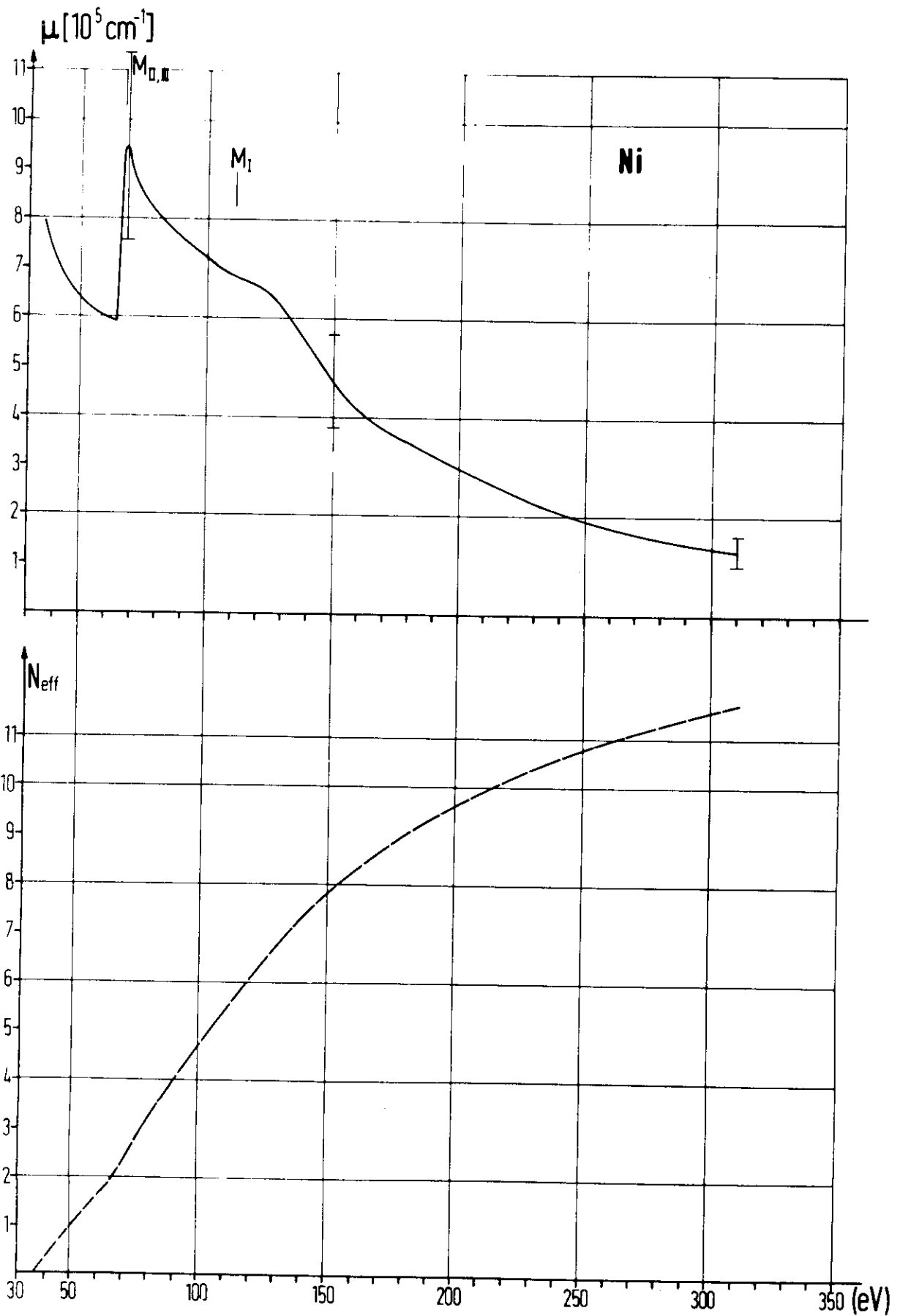


Abb.10 a. Absorptionskoeffizient von Nickel
 b. Zahl der effektiven Elektronen

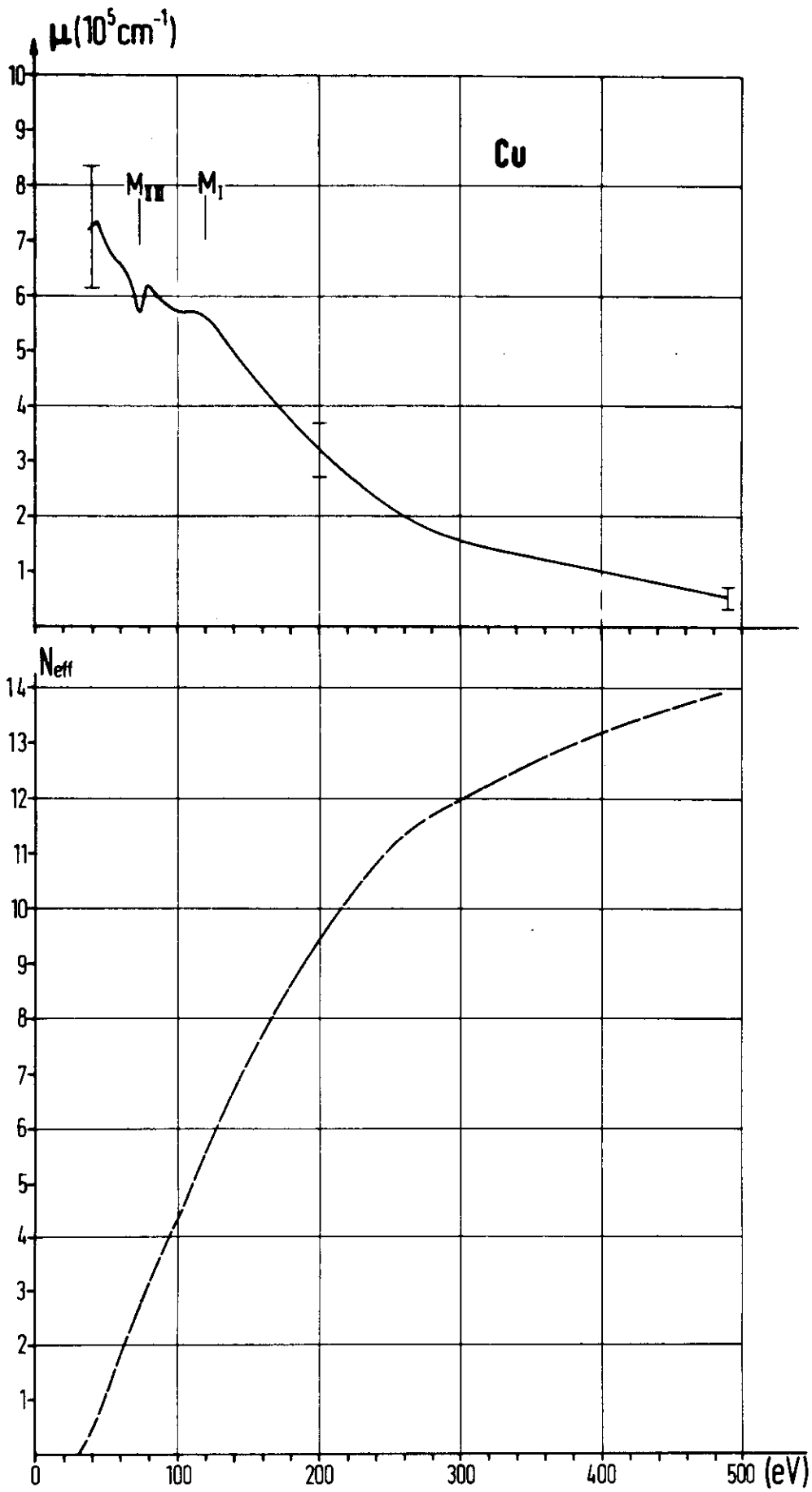


Abb.11 a. Absorptionskoeffizient von Kupfer
 b. Zahl der effektiven Elektronen

Beim Titan beträgt die Halbwertsbreite dieses Maximums ungefähr 15 Elektronenvolt. Auffallend ist der steile Abfall des Absorptionskoeffizienten auf der hochenergetischen Seite des Maximums.

Der Absorptionskoeffizient von Vanadium gegen die Photonenenergie aufgetragen zeigt einen ähnlichen Verlauf. Die Halbwertsbreite des Maximums beträgt ungefähr 20 eV. Im Gegensatz zum Titan kann man beim Vanadium auf der hochenergetischen Seite des Maximums eine Schulter erkennen.

Auch beim Chrom finden wir den sich über mehrere Elektronenvolt erstreckenden Anstieg der Absorption. Das darauf folgende Maximum ist etwa 25 eV breit. Von den beiden oben genannten Metallen unterscheidet es sich hauptsächlich durch die Aufspaltung dieses Maximums in zwei deutlich getrennte Maxima. Der Abfall auf der hochenergetischen Seite ist flacher als beim Titan und Vanadium.

Der Spektralverlauf der Absorptionskoeffizienten der Metalle Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel gleicht mehr dem für das Röntgengebiet typischen Verlauf und unterscheidet sich somit stark von dem der vorausgegangenen Metalle Titan, Vanadium und Chrom. Der Anstieg der Absorption ist steiler, das Maximum am Einsatz der Absorption nur ungefähr 5 eV breit und der bei Mangan, Eisen und Kobalt noch vorhandene, beim Nickel nur noch angedeutete steile Abfall zu höheren Energien geht schon nach wenigen Elektronenvolt in einen flacheren Abfall über. Dieser Übergang verschiebt sich beim Fortschreiten vom Mangan zum Nickel auf das Maximum zu. Beim Kupfer ist er völlig verschwunden.

Die Zunahme $\Delta\mu$ des Absorptionskoeffizienten am Einsatz der Absorption beträgt für Vanadium $5,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Für Titan konnte diese Zunahme nicht bestimmt werden, da das Minimum vor dem Einsatz außerhalb des gemessenen Bereiches liegt. Vom Vanadium zum Eisen nimmt $\Delta\mu$ auf $7,2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ zu. Vom Eisen zum Kupfer fällt $\Delta\mu$ auf $0,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ab. Vergleiche hierzu Tabelle 2.

Element	Z	E_1 (eV)	E_2 (eV)	$E_2 - E_1$ (eV)	$\Delta\mu (10^5 \text{ cm}^{-1})$	$M_{\text{II,III}}$ (eV)	E_m
Ti	22	-	45,9	-		34,6	
V	23	35,4	47,7	12,3	5,5	37,8	
Cr	24	41,2	49,4	8,2	6,3	42,5	43,5
Mn	25	45,7	50,8	5,1	7,1	48,6	49,5
Fe	26	51,7	57,1	5,4	7,2	54,0	54,3
Co	27	57,7	62,3	4,6	6,2	59,5	59,6
Ni	28	63,9	68,5	4,6	3,7	68,1	65,5
Cu	29	73	79	6	0,5	73,6	76,3

- E_1 Lage des Minimums vor dem Einsatz der Absorption
 E_2 Lage des ersten Maximums nach dem Einsatz der Absorption
 $\Delta\mu$ Änderung des Absorptionskoeffizienten μ zwischen E_1 und E_2 .
 $M_{\text{II,III}}$ Lage des $M_{\text{II,III}}$ -Niveaus nach Bearden und Burr⁽⁴⁷⁾
 E_m Lage der $M_{\text{II,III}}$ -Absorptionskante nach Tomboulian et al.⁽¹⁷⁾

Tabelle 2

4.2 Vergleich mit anderen optischen Messungen

Die von Ershov⁽²⁶⁾ und Lukirskii et al.⁽²⁵⁾ angegebenen Absorptionskoeffizienten für Titan, Vanadium und Chrom sind in den Abbildungen 4a, 5a und 6a mit eingezeichnet. Um einen genauen Vergleich zu ermöglichen, sind die Ergebnisse der vorliegenden Messungen und die Ergebnisse anderer Experimentatoren in den überlappenden Spektralgebieten in den Abbildungen 12 bis 17 in größerem Maßstab wiedergegeben.

Titan (Abb. 4a)

Die aus der von Rustgi⁽⁴⁴⁾ zwischen 18 eV und 38 eV angegebenen Transmission einer 525 Å dicken Titanfolie bestimmten Werte des Absorptionskoeffizienten schließen nicht an die Ergebnisse der vorliegenden Messung an, und wurden deshalb nicht eingezeichnet. Die Werte von Ershov⁽²⁶⁾ stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit unseren überein.

Vanadium (Abb. 5a, 12)

Die Messungen von Agarwal und Givens⁽²⁰⁾ stimmen im allgemeinen Verlauf und in der absoluten Größe mit den vorliegenden Messungen überein. Die starken Oszillationen des Absorptionskoeffizienten, die Agarwal und Givens gemessen haben, sind nicht gefunden worden. Die Werte von Ershov⁽²⁶⁾ stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den DESY Messungen überein.

Chrom (Abb. 6a, 13)

Der aus den von Girault et al.⁽⁴⁵⁾ angegebenen Werten für ϵ_1 und ϵ_2 berechnete Absorptionskoeffizient schließt auf der niederenergetischen Seite gut an die von uns erhaltenen Werte an. Die Messungen von Axelrod und Givens⁽²¹⁾ und die Messungen von Agarwal und Givens⁽²⁴⁾ zeigen den gleichen Anstieg der Absorption beim Einsatz der $M_{II,III}$ -Absorption wie die vorliegenden Messungen. Im Absolutwert liegen die Werte von

Agarwal und Givens um ungefähr einen Faktor 7, die Werte von Axelrod und Givens um einen Faktor 2 höher. Tomboulian et al.⁽¹⁷⁾ geben einen steileren Anstieg der Absorption an. Ihre Werte liegen ungefähr 30 % tiefer. Gute Übereinstimmung besteht mit den Werten von Ershov⁽²⁶⁾ und denen von Lukirskii et al.⁽²⁵⁾ Die Lage der Maxima und Minima der verschiedenen Messungen stimmt nicht überein.

Mangan (Abb. 7a, 14)

Der allgemeine Verlauf des Absorptionskoeffizienten der vorliegenden Messung stimmt mit den von Tomboulian et al.⁽¹⁷⁾ gegebenen Werten gut überein. Die Werte von Tomboulian et al. sind um 30 % kleiner. Auch die Ergebnisse von Agarwal und Givens⁽²²⁾ zeigen einen ähnlichen Verlauf, allerdings ist das Maximum der Absorption um 1 eV zu höheren Energien hin verschoben. Die Werte von Agarwal und Givens sind um einen Faktor 5 größer als unsere Werte. Im Gegensatz zu den beiden anderen Messungen wurde bei den vorliegenden Messungen keine Feinstruktur der Absorption gefunden.

Eisen (Abb. 8a, 15)

Die Werte von Tomboulian et al.⁽¹⁷⁾ stimmen gut mit unseren Werten überein. Die Werte von Carter und Givens⁽²³⁾ haben den gleichen spektralen Verlauf, sind aber um einen Faktor 2 größer. Auffallend an den Ergebnissen von Carter und Givens ist die deutliche Aufspaltung des Hauptmaximums in zwei Maxima, die bei der vorliegenden Messung nicht gefunden wurde.

Kobalt (Abb. 9a, 16)

Die um 40 % tiefer liegenden Werte von Tomboulian et al.⁽¹⁷⁾ zeigen den gleichen Spektralverlauf wie die Ergebnisse der vorliegenden Messungen. Die Feinstruktur, die Tomboulian et al. angeben, wurde nicht gefunden.

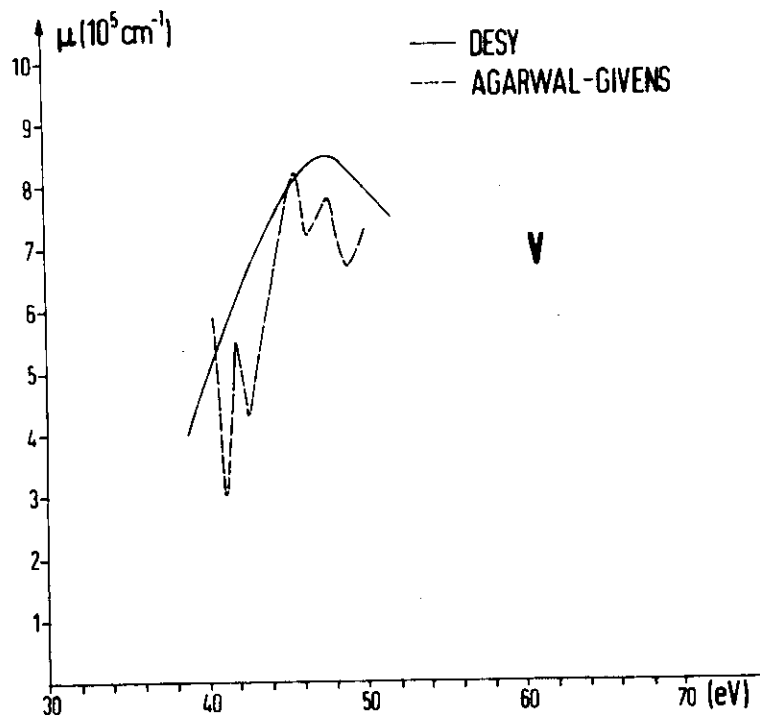


Abb.12 Absorptionskoeffizient von Vanadium

Zum Vergleich sind die Werte von Agarwal und Givens²⁰ eingezeichnet

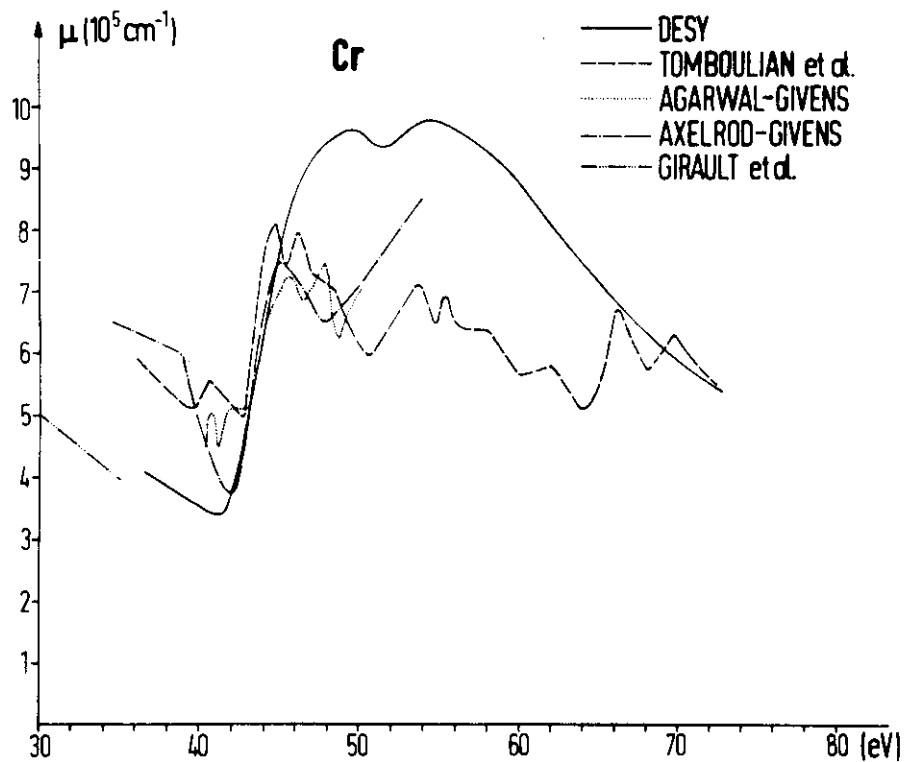


Abb.13 Absorptionskoeffizient von Chrom

Zum Vergleich sind die Werte von Tombouliau et al.¹⁷ und Girault et al.⁴⁵ eingetragen. Die eingezeichneten Werte von Agarwal und Givens²⁴ sind mit einem Faktor 10, die Werte von Axelrod und Givens²¹ mit einem Faktor 2 zu multiplizieren

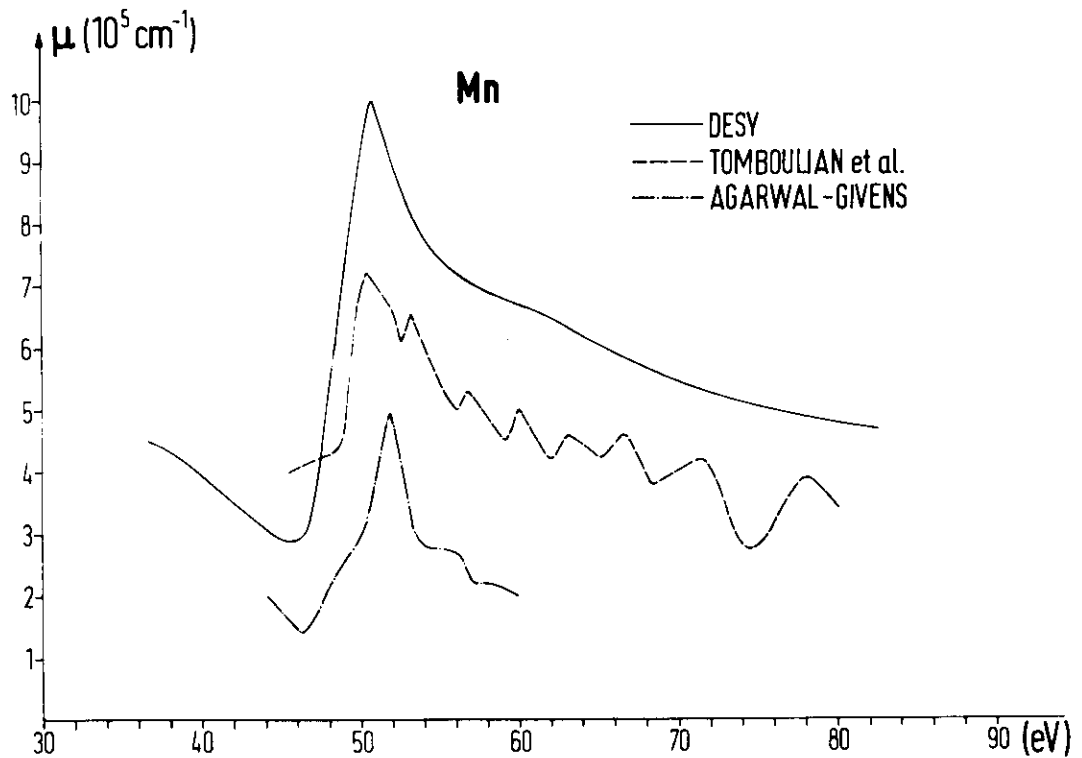


Abb.14 Absorptionskoeffizient von Mangan

Zum Vergleich sind die Werte von Tombouljan et al.¹⁷ eingezeichnet. Die eingetragenen Werte von Agarwal²² und Givens sind mit einem Faktor 10 zu multiplizieren

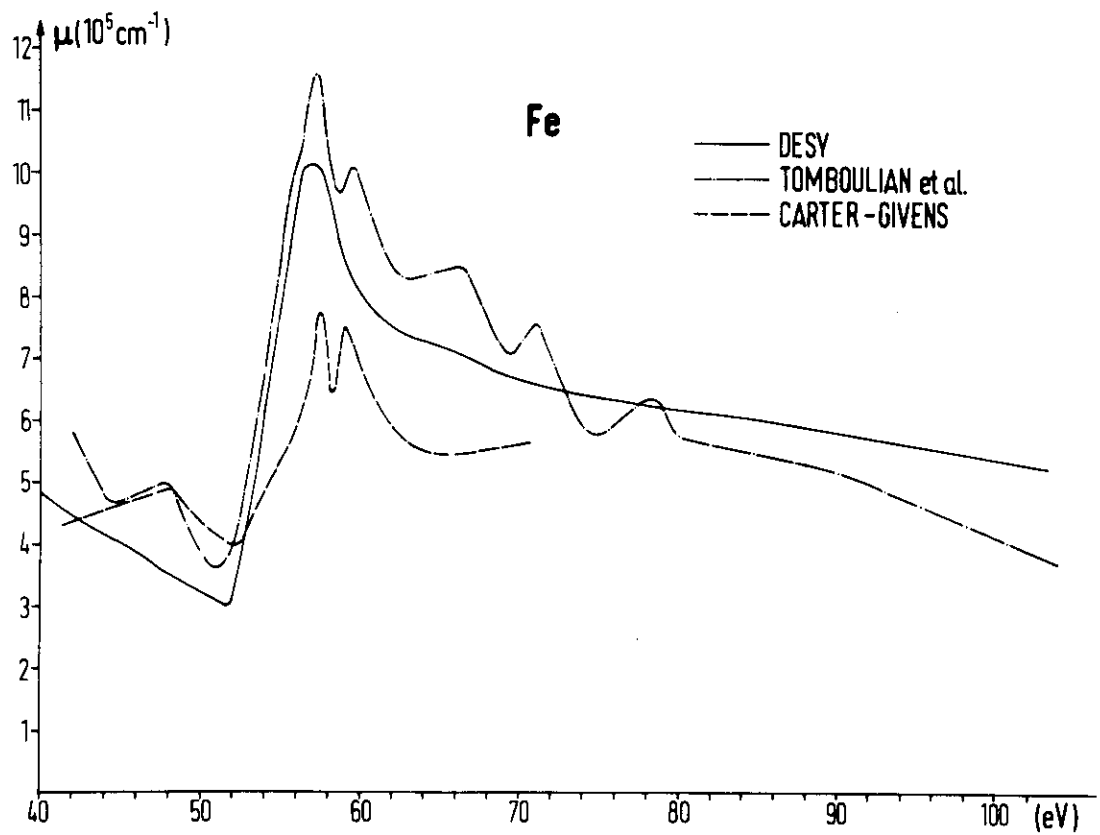


Abb.15 Absorptionskoeffizient von Eisen

Zum Vergleich sind die Werte von Tombouliau et al.¹⁷ eingezeichnet. Die Werte von Carter und Givens²³ sind mit einem Faktor 2 zu multiplizieren

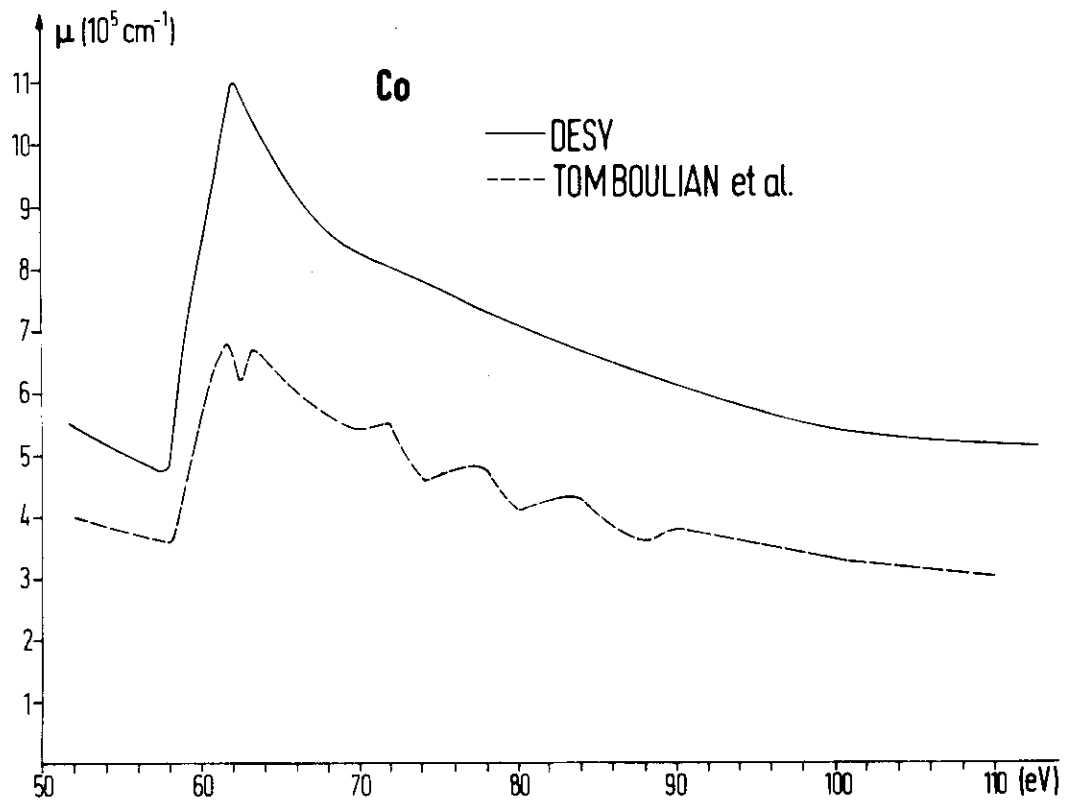


Abb.16 Absorptionskoeffizient von Kobalt

Zum Vergleich sind die Werte von Tombouliau et al.¹⁷
 eingezeichnet

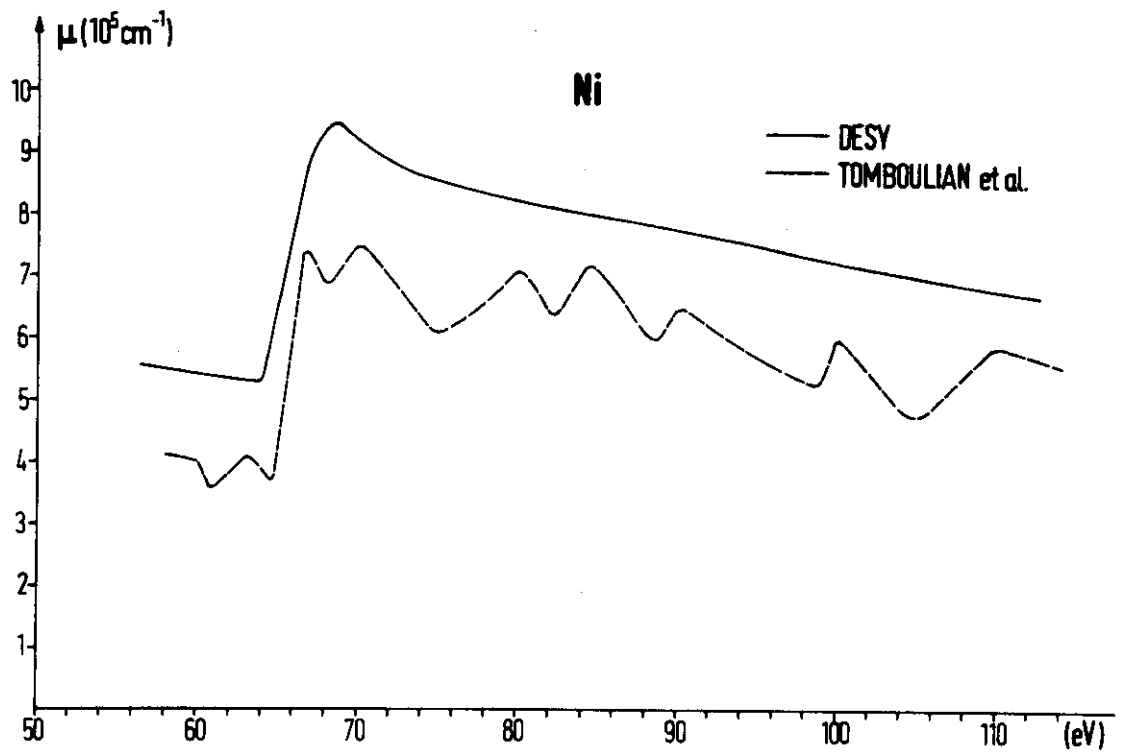


Abb.17 Absorptionskoeffizient von Nickel

Zum Vergleich sind die Werte von Tomboulian et al.¹⁷
 eingezeichnet

Nickel (Abt. 10a, 17)

Die Werte von Neupert⁽⁴⁶⁾ liegen um 20 % über unseren Werten. Die Werte von Tomboulian et al.⁽¹⁷⁾ liegen um 20 % niedriger. Sie zeigen abgesehen vom etwas steilen Anstieg der Kante und der Feinstruktur den gleichen Spektralverlauf.

4.3 Vergleich mit Elektronenenergieverlustmessungen

Der Energieverlust, den Elektronen beim Durchgang durch dünne Schichten erleiden, ist, wenn man von Oberflächen- und Mehrfachverlusten absieht, nach Fröhlich und Pelzer⁽⁴⁸⁾ bis auf einen, vom Streuparameter⁽⁶²⁾ abhängigen Faktor, der aber einen glatten Verlauf mit der Energie hat, dem $-\text{Im} \frac{1}{\epsilon}$ proportional.

$$-\text{Im} \frac{1}{\epsilon} = \frac{2nk}{(n^2 + k^2)^2}$$

Ist k^2 klein gegen n^2 und ist n außerdem annähernd konstant, so gilt:

$$-\text{Im} \frac{1}{\epsilon} \sim k$$

Für den Bereich der N-Absorption der gemessenen Metalle ergibt eine grobe, experimentelle Abschätzung, $k^2 \approx 0,1$ und $n^2 \approx 0,8$.

Robins und Swan⁽⁴⁹⁾ haben die Energieverlustspektren der Übergangsmetalle Titan bis Kupfer in Reflexion gemessen. In diesem Fall ist nicht zu erwarten, daß der Spektralverlauf unmittelbar $-\text{Im} \frac{1}{\epsilon}$ proportional ist. Aus diesem Grund ist auch nur ein qualitativer Vergleich mit den Absorptionsmessungen möglich. Die Ergebnisse von Robins und Swan sind in Abbildung 18 wiedergegeben. In Tabelle 3 ist die Lage der Maxima F, G und H der Energieverlustspektren wie die Lage der mit E_2 bezeichneten Absorptionsmaxima eingetragen. Bei Chrom ist außerdem die Lage des zweiten Maximums E_3 angegeben.

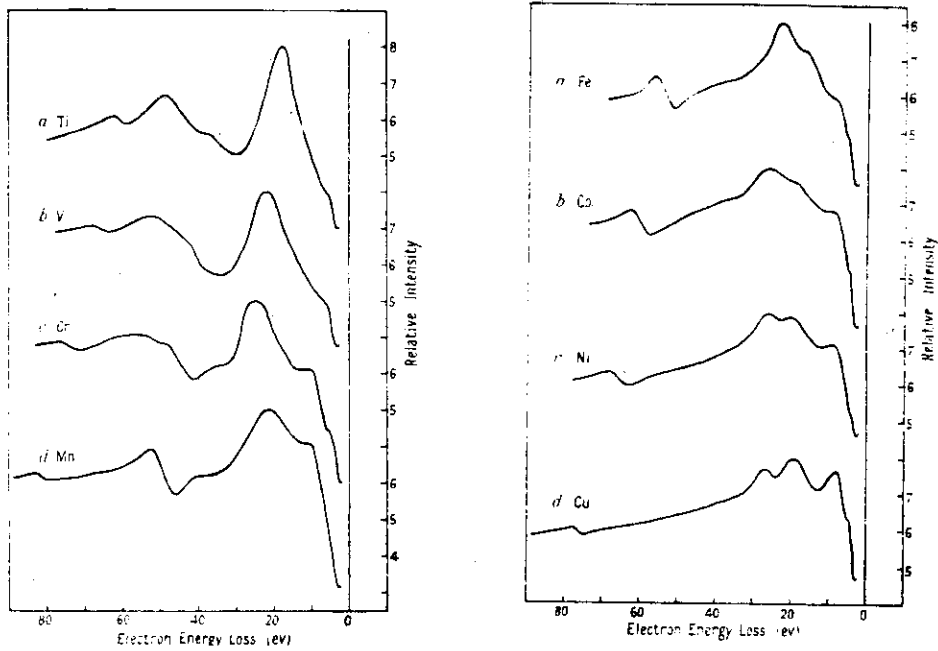


Abb. 18 Elektronenenergieverlustspektren der Metalle
 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Cu
 (Die Abbildung ist der Arbeit von Robins und
 Swan⁴⁹ entnommen)

Das mit F bezeichnete Maximum wird von Robins und Swan als Einsatz der $M_{II,III}$ -Absorption gedeutet. Für die mit G bezeichneten Maxima geben Robins und Swan keine Erklärung.

Vergleicht man die Ergebnisse der vorliegenden Absorptionsmessungen mit den Energieverlustmessungen in der Umgebung von F, so fällt einem vor allem der hohe, wahrscheinlich auf Mehrfachprozesse zurückzuführende Untergrund in den Energieverlustspektren auf. Dies ist besonders am Verhältnis der Kantenhöhe zum Untergrund zu erkennen. Abgesehen von diesem Untergrund findet man in der Umgebung von F eine weitgehende Ähnlichkeit des Spektralverlaufs. Vor allem die Abhängigkeit des Spektralverlaufs von der Atomnummer entspricht der bei den Absorptionsmessungen gefundenen.

Element	F	G	H	E_2	E_3	(eV)
Ti	36,6	48,3	61,8	45,9		
V	41,9	51,6	67,4	47,7		
Cr	47,6	57	75,9	49,4	54,5	
Mn	52,0		82,2	50,8		
Fe	56,6			57,1		
Co	62,5			62,3		
Ni	68,0			68,5		
Cu	77,4			79		

Tabelle 3

Die Lage der Maxima F stimmt für die Metalle Chrom bis Nickel jedoch nur ungefähr mit der Lage der Maxima E_2 überein. Dies gilt auch für die Maxima G und E_3 bei Chrom. Bei Titan und Vanadium scheinen eher die Maxima G und E_2 einander zu entsprechen. Die von Robins und Swan als Einsatz der M_I -Absorption interpretierten Maxima H treten in den Absorptionsspektren nicht auf.

5 Berechnung der Zahl der effektiven Elektronen

Die Berechnung der Zahl der effektiven Elektronen aus den gemessenen Absorptionskoeffizienten stellt eine gute Prüfung für die Güte der Meßwerte dar. Außerdem erhält man Aufschluß über die Beiträge verschiedener Schalen. Die Zahl N_{eff} der effektiven Elektronen, die zur Absorption zwischen den Energien E_a und E_b beitragen, berechnet sich nach der folgenden Gleichung:

$$N_{\text{eff}} = \frac{m \cdot c}{\pi e^2 L h} \cdot \frac{A}{\rho} \int_{E_a}^{E_b} \mu n dE$$

Hierbei ist L die Loschmidtsche Zahl, A das Atomgewicht, ρ die Dichte, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und n der Realteil des Brechungsindex. Integriert über den ganzen Energiebereich erhält man nach der Regel von Thomas-Reiche-Kuhn für N_{eff} die Gesamtzahl der Elektronen des Atoms.

Bei der Integration über den Beitrag einer Unterschale erwartet man, daß die sich ergebende Zahl N_{eff} gleich der Zahl der Elektronen der Unterschale ist. Diese Erwartung ist nur gerechtfertigt, wenn man tiefer liegende Schalen vernachlässigt, da Oszillatorstärke von tiefer liegenden Schalen auf höher liegende Schalen übertragen werden kann. (10,11,13)

Die Ergebnisse sollen unter dieser Annahme diskutiert werden und deswegen sollte kleineren Abweichungen keine zu große Bedeutung beigemessen werden. Für die Berechnung von N_{eff} wurde $n = 1$ gesetzt. Diese Annahme kann in dem gemessenen Bereich höchstens zu einem um 10 % zu hohen Wert führen. Tabelle 4 gibt einige, den Arbeiten von Lukirskii et al. (25) und Girault et al. (45) entnommene Werte für n .

Element	23,6 Å	31,4 Å	44 Å	67 Å	117 Å	352 Å
Tl	0,9988	0,9978	0,995	0,9872	0,9673	
Cr	0,9989	0,9962	0,9922	0,9838	0,9573	0,9

Tabelle 4

Mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehungen wurde aus den gemessenen Werten des Absorptionskoeffizienten der Realteil n des komplexen Brechungsindex berechnet. Der Zusammenhang zwischen dem Absorptionskoeffizienten μ und n ist durch die folgende Gleichung gegeben.

$$n(E_0) = 1 - \frac{c \cdot h}{2 \pi^2} P \int_0^{\infty} \frac{\mu(E)}{E_0^2 - E^2} dE$$

In unserem Fall erstreckt sich das Integral bei den Metallen Ti, V, Mn, Fe, Co und Ni über den gemessenen Bereich von 40 eV bis 310 eV. Zur Berechnung des Brechungsindex von Chrom wurden im Bereich zwischen 25 eV und 40 eV die Werte von Girault et al.⁽⁴⁵⁾ herangezogen. Die von Neupert⁽⁴⁶⁾ angegebenen Werte für Kupfer wurden im Bereich zwischen 15 eV und 40 eV benutzt.

Die auf diese Weise erhaltenen Werte von n sind in den Tabellen 5a und 5b wiedergegeben.

Der Fehler von n , der darauf beruht, daß die Integration nur über einen begrenzten Energiebereich ausgeführt werden konnte, wurde durch Testrechnungen abgeschätzt. Dieser Fehler ist in den Tabellen 5a und 5b in der mit Δn bezeichneten Spalte eingetragen.

Die Werte von n stimmen mit den in Tabelle 4 angegebenen Werten von Lukirskii et al.⁽²⁵⁾ im Rahmen der Fehlergrenzen überein. Die Ergebnisse der Kramers-Kronig-Analyse bestätigen, daß es gerechtfertigt ist, n für die Berechnung der Zahl der effektiven Elektronen im gemessenen Bereich gleich 1 zu setzen.

E (eV)	<u>n</u>				Δn
	Ti	V	Cr	Mn	
50	0,96	1,00	1,04	1,10	$\pm 0,1$
60	0,94	0,95	0,96	1,00	$\pm 0,1$
70	0,96	0,96	0,94	0,98	$\pm 0,05$
80	0,97	0,98	0,95	0,98	$\pm 0,05$
90	0,98	0,98	0,96	0,98	$\pm 0,05$
100	0,98	0,99	0,97	0,98	$\pm 0,02$
110	0,98	0,99	0,97	0,98	$\pm 0,02$
120	0,99	0,99	0,98	0,98	$\pm 0,02$
130	0,99	0,99	0,98	0,98	$\pm 0,02$
140	0,99	0,99	0,98	0,98	$\pm 0,02$
150	0,99	0,99	0,98	0,98	$\pm 0,02$
160	0,990	0,991	0,985	0,984	$\pm 0,01$
170	0,990	0,991	0,986	0,985	$\pm 0,01$
180	0,991	0,991	0,987	0,986	$\pm 0,01$
190	0,992	0,992	0,988	0,988	$\pm 0,01$
200	0,992	0,992	0,989	0,988	$\pm 0,01$
210	0,993	0,993	0,990	0,989	$\pm 0,01$
220	0,993	0,993	0,991	0,990	$\pm 0,01$
230	0,994	0,993	0,991	0,990	$\pm 0,01$
240	0,994	0,993	0,992	0,991	$\pm 0,01$
250	0,994	0,994	0,992	0,991	$\pm 0,01$
260	0,994	0,994	0,993	0,992	$\pm 0,01$
270	0,995	0,994	0,993	0,992	$\pm 0,01$
280	0,995	0,994	0,994	0,992	$\pm 0,01$
290	0,995	0,994	0,994	0,992	$\pm 0,01$
300	0,995	0,994	0,994	0,992	$\pm 0,01$

Tabelle 5a

E (eV)	<u>n</u>				
	Fe	Co	Ni	Cu	Δn
50	1,08	1,05	1,05	0,97	$\pm 0,1$
60	1,01	1,10	1,04	0,97	$\pm 0,1$
70	1,00	0,99	1,02	0,97	$\pm 0,05$
80	0,99	0,98	1,00	0,98	$\pm 0,05$
90	0,98	0,97	0,99	0,97	$\pm 0,05$
100	0,98	0,97	0,98	0,98	$\pm 0,02$
110	0,98	0,97	0,98	0,98	$\pm 0,02$
120	0,98	0,97	0,98	0,98	$\pm 0,02$
130	0,98	0,97	0,97	0,97	$\pm 0,02$
140	0,98	0,97	0,97	0,97	$\pm 0,02$
150	0,98	0,97	0,97	0,98	$\pm 0,02$
160	0,980	0,976	0,973	0,976	$\pm 0,01$
170	0,981	0,978	0,976	0,977	$\pm 0,01$
180	0,982	0,979	0,977	0,978	$\pm 0,01$
190	0,983	0,981	0,978	0,980	$\pm 0,01$
200	0,984	0,983	0,980	0,981	$\pm 0,01$
210	0,986	0,984	0,981	0,982	$\pm 0,01$
220	0,987	0,985	0,982	0,983	$\pm 0,01$
230	0,987	0,986	0,983	0,983	$\pm 0,01$
240	0,988	0,987	0,984	0,984	$\pm 0,01$
250	0,989	0,989	0,985	0,985	$\pm 0,01$
260	0,989	0,989	0,985	0,986	$\pm 0,01$
270	0,990	0,989	0,986	0,987	$\pm 0,01$
280	0,990	0,990	0,987	0,988	$\pm 0,01$
290	0,990	0,990	0,987	0,989	$\pm 0,01$
300	0,990	0,991	0,987	0,989	$\pm 0,01$

Tabelle 5b

In den Abbildungen 4b bis 11b sind für die Metalle Titan bis Kupfer die so erhaltenen Werte von N_{eff} gegen die Photonenenergie aufgetragen. Der Wert von N_{eff} wurde willkürlich am Anfang des gemessenen Bereichs gleich Null gesetzt.

Titan, Vanadium, Chrom

Das hohe und breite Absorptionsmaximum am Einsatz der M-Absorption der Metalle Titan, Vanadium und Chrom spiegelt sich im steilen Anstieg der N_{eff} -Kurve wieder. Nach dem Maximum geht die N_{eff} -Kurve in eine Kurve niedrigerer Steigung über. Entsprechend dem vom Titan zum Chrom flacher werdenden Abfall des Absorptionskoeffizienten auf der hochenergetischen Seite des Maximums wird diese Übergangszone vom Titan zum Chrom breiter.

Vom Einsatz der $M_{\text{II,III}}$ -Absorption bis 310 eV tragen beim Titan 7,9, beim Vanadium 7,1 und beim Chrom 7,7 effektive Elektronen bei. Aus experimentellen Gründen konnte beim Titan das Minimum der Absorption vor dem Einsatz der $M_{\text{II,III}}$ -Absorption nicht gemessen werden. Der dadurch bedingte Fehler in N_{eff} ist vernachlässigbar.

Mit Hilfe der von Lukirskii et al.⁽²⁵⁾ und Ershov⁽²⁶⁾ angegebenen Werte wurde die Zahl der effektiven Elektronen zwischen 310 eV und dem Einsatz der Absorption der L-Elektronen berechnet. Insgesamt ergaben sich für Titan 8,7, für Vanadium 8 und für Chrom 8,6 effektive Elektronen, die zwischen dem Einsatz der Absorption der M-Elektronen und dem Einsatz der Absorption der L-Elektronen zur Absorption beitragen. Diese Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit dem erwarteten Wert 8 überein.

Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel

Der Einsatz der $M_{II,III}$ -Absorption spiegelt sich im Knick der N_{eff} -Kurve wieder. Die Schärfe des Knicks nimmt entsprechend der Abnahme des Absorptionssprunges beim Einsatz vom Eisen zum Nickel ab. Zwischen dem Einsatz der M-Absorption und 310 eV tragen beim Mangan 7,6, beim Eisen 8,8, beim Kobalt 7,8 und beim Nickel 9,7 effektive Elektronen zur Absorption bei. Um die Zahl der effektiven Elektronen zwischen 310 eV und dem Einsatz der L-Absorption abzuschätzen, wurde zwischen 180 eV und 310 eV eine Funktion der Form $\mu = aE^{-b}$ den experimentellen Daten angepaßt. Diese Kurve wurde bis zur L-Kante verlängert. Addiert man die so erhaltenen Werte zu den oben aufgeführten Werten, so ergeben sich im Bereich zwischen dem Einsatz der M-Absorption und dem Einsatz der L-Absorption für Mangan 9,2, für Eisen 10,7 für Kobalt 9,1 und für Nickel 11,6 effektive Elektronen.

Daß diese Zahlen größer als acht sind, kann man verstehen, wenn man annimmt, daß 3d- und 4s-Elektronen in diesem Gebiet noch zur Absorption beitragen. Diese Annahme wird dadurch bestärkt, daß der Absorptionskoeffizient vor dem Einsatz der M-Absorption noch ziemlich hoch ist.

Kupfer

Der kleine Anstieg des Absorptionskoeffizienten beim Einsatz der Absorption der M-Elektronen ist in der N_{eff} -Kurve nicht zu erkennen. Zwischen dem Einsatz der M-Absorption und 500 eV tragen 11,6 Elektronen bei. Im Gebiet zwischen 200 eV und der L-Kante wurden an die Meßwerte von DESY und von Cooke und Stewardson⁽⁵⁰⁾ eine Kurve des Typs $\mu = aE^{-b}$ angepaßt. Auf diese Weise wurde die Zahl der effektiven Elektronen zwischen 500 eV und der L-Kante abgeschätzt.

Insgesamt tragen zwischen dem Einsatz der M-Absorption und dem Einsatz der L-Absorption 13 Elektronen bei.

Beim Einsatz der M-Absorption ist die Oszillatorstärke der 11 Valenzelektronen (4s und 3d) noch nicht erschöpft, was schon die hohe Absorption vor der M-Kante zeigt.

Mit Hilfe der Werte von Beaglehole^(51,52) und Neupert⁽⁴⁶⁾ wurde berechnet, daß am Einsatz der M-Absorption N_{eff} den Wert 6 erreicht.⁽⁹⁾ Addiert man die verbleibenden 5 Elektronen zu den 8 M-Elektronen, so erhält man den experimentell gefundenen Wert 13.

Für Kupfer ist die Auswertung der Summenregel über den gesamten Spektralbereich möglich. Mit Hilfe der von Allen⁽⁵³⁾, Henke et al.⁽⁵⁵⁾, Victoreen⁽⁵⁴⁾ und Cooke et al.⁽⁵⁰⁾ angegebenen Absorptionskoeffizienten wurde die Zahl der effektiven Elektronen im Gebiet der K- und L-Absorption bestimmt. Für das Gebiet oberhalb der K-Kante ergeben sich 1,5, für das Gebiet zwischen der K-Kante und der L-Kante 7,8 effektive Elektronen. Integriert über den ganzen Spektralbereich erhält man demnach 28,3 effektive Elektronen, was gut mit dem erwarteten Wert übereinstimmt.

Aus den von Allen⁽⁵³⁾, Victoreen⁽⁵⁴⁾ und Henke et al.⁽⁵⁵⁾ angegebenen Absorptionskoeffizienten wurde für die Metalle Titan bis Kupfer die Zahl der effektiven Elektronen im Gebiet der K-Absorption und der L-Absorption berechnet. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Die im Vergleich zum erwarteten Wert von 8 Elektronen zu kleinen N_{eff} -Werte im Gebiet zwischen der K-Kante und der L-Kante beruhen nach Cooke und Stewardson⁽⁵⁰⁾ auf zu kleinen experimentellen Werten des Absorptionskoeffizienten.

N_{eff}

Element	Z	K	K-L	L-M	M-Null	insgesamt bis M	insgesamt
Ti	22	1,5	6,8	8,8		17,1	
V	23	1,5	6,3	7,9		15,7	
Cr	24	1,5	6,5	8,6		17,5	
Mn	25	1,5	6,6	9,2		17,4	
Fe	26	1,5	6,4	10,7		18,6	
Co	27	1,5	6,4	9,1		17,0	
Ni	28	1,5	6,1	12,4		20,0	
Cu	29	1,5	6,3	13		20,8	26,8
Cu	29	1,5	7,8	13	6	22,3	28,3

Tabelle 6

N_{eff} für Cu zwischen K- und L-Kante in der vorletzten Zeile aus den Werten von Allen⁽⁵³⁾, Victoreen⁽⁵⁴⁾ und Henke et al.⁽⁵⁵⁾ berechnet, in der letzten Zeile Werte von Cooke und Stewardson⁽⁵⁰⁾ berücksichtigt.

Der in Tabelle 6 in der vorletzten Zeile für Kupfer eingetragene Wert von 6,3 effektiven Elektronen in diesem Bereich beruht auf den von Allen⁽⁵³⁾, Victoreen⁽⁵⁴⁾ und Henke et al.⁽⁵⁵⁾ angegebenen Werten. Verwendet man zur Berechnung der Zahl der effektiven Elektronen im Bereich zwischen der K- und L-Kante die Werte von Cooke und Stewarson⁽⁵⁰⁾ so erhält man den in der letzten Zeile von Tabelle 6 eingetragenen Wert von 7,8 Elektronen.

Die durch Auswertung der Summenregel über den gesamten Spektralbereich erhaltene Zahl der effektiven Elektronen stimmt bei Kupfer gut mit dem theoretisch erwarteten Wert überein. Dies gilt auch für die, durch Integration über Teilbereiche, wie das Gebiet zwischen L- und M-Kante, erhaltenen effektiven Elektronen. Eine Übertragung von Oszillatorstärke von tiefer liegenden Schalen auf höher liegende Schalen konnte nicht nachgewiesen werden.

Zieht man daraus den Schluß, daß auch bei den übrigen gemessenen Übergangsmetallen keine Oszillatorstärke der L-Elektronen in das Gebiet der M-Absorption übertragen wird, so findet man, daß die, in diesem Bereich aus den gemessenen Absorptionskoeffizienten berechneten Zahlen der effektiven Elektronen im Rahmen der Messgenauigkeit mit den erwarteten Werten übereinstimmen.

6 Deutung der Spektren

Bändermodell

Auf die Probleme, die beim Versuch, die gemessenen Spektren mit Bandberechnungen zu vergleichen, auftauchen, wurde schon in Abschnitt 2.2 hingewiesen. Die Hauptschwierigkeit, auf die man dabei stößt, beruht auf der Unkenntnis des Matrixelementes

$$\langle \Psi_{j, \vec{k}} | P | \Psi_{j', \vec{k}} \rangle .$$

Wir wollen folgende Annahmen machen:

$$\langle \Psi_{j, \vec{k}} | P | \Psi_{j', \vec{k}} \rangle = \text{konstant}$$

M_{II} und M_{III} scharfe Niveaus, so daß $\nabla_{\vec{k}} E_j = 0$

Die Problematik der ersten Annahme wurde in Abschnitt 2.2 angedeutet. Die Breite der M_{II} - und M_{III} -Niveaus beträgt ungefähr 0,2 eV und ist somit klein gegen die Breite des Valenzbandes. Dies scheint die zweite Annahme zu rechtfertigen.

Unter diesen Voraussetzungen folgt aus den Gleichungen 15 und 18 in Abschnitt 2.2:

$$\mu(\omega) \sim \frac{1}{\omega} N(E)$$

wobei die Zustandsdichte $N(E) = \frac{1}{\Omega} \sum_{j'} \int \frac{dS_{\vec{k}}}{|\nabla_{\vec{k}} E_j|}$

Die Bandberechnungen^(16,59) für die Metalle Titan bis Kupfer geben, wenn man von Einzelheiten absieht, für die Zustandsdichte im Valenzband folgenden Verlauf :

Im unteren Teil des Bandes finden wir eine hohe Zustandsdichte, die auf die 3d-Elektronen zurückgeführt wird. Dieser Teil des Bandes wird deswegen häufig 3d-Band genannt. In diesem Band sind neben den Beimischungen von Zuständen mit p und s Charakter in der Hauptsache Zustände mit d-Charakter. Die Breite dieses 3d-Bandes beträgt ungefähr 5 eV. Dieser Wert stimmt mit Ergebnissen von Emissionsmessungen annähernd überein.⁽³¹⁾ Die theoretischen Werte der Bandbreite des 3d-Bandes liegen zwischen

2 und 8 eV. Auf dieses 3d-Band folgt zu höheren Energien hin ein Gebiet niedrigerer Zustandsdichte. Die Zustände in diesem Bereich haben vorwiegend p und s Symmetrie. Die Fermigrenze liegt für die Übergangsmetalle Titan bis Nickel im Bereich des 3d-Bandes. Sie verschiebt sich beim Fortschreiten vom Titan zum Nickel auf die obere Grenze des 3d-Bandes zu. Die Fermigrenze für Kupfer liegt oberhalb des 3d-Bandes. Dies stimmt mit dem experimentell gefundenen, im Vergleich mit den vorhergehenden Metallen kleinen Sprung am Einsatz der M-Absorption überein.

Auf Grund dieses Modells erwartet man einen steilen Anstieg der Absorption beim Einsatz der M-Absorption, ein sich über die Breite der unbesetzten 3d-Bandes erstreckendes Gebiet hoher Absorption und darauf einen Abfall des Absorptionskoeffizienten zu höheren Energien.

Experimentell ist der Einsatz der Absorption der 3p-Elektronen am Anstieg des Absorptionskoeffizienten zu erkennen. Dieser Anstieg erstreckt sich jedoch über mehrere Elektronenvolt und ist breiter als die theoretische Breite des unbesetzten 3d-Bandes. Auch die Breite des darauffolgenden Maximums läßt sich, vor allem bei Titan, Vanadium und Chrom, im Rahmen dieser einfachen Vorstellungen nicht verstehen. Ungeklärt bleibt auch die starke Änderung des Absorptionsspektrums vom Chrom zum Mangan.

Eine Trennung der Beiträge der M_{II} - und M_{III} -Elektronen auf Grund der experimentellen Kurven ist nicht möglich, da keine Struktur es erlaubt, den genauen Einsatz der M_{II} - und M_{III} -Absorption festzulegen. Experimentell wären 1 eV auseinanderliegende mehr als 5 % des Absorptionskoeffizienten betragende Strukturen in diesem Bereich mit Sicherheit erkannt worden. Der Abstand der Schulter vom Maximum E_2 in Vanadium und der Abstand der zwei Maxima in Chrom ist mit ungefähr 5 eV größer als der mit 1 eV bis 2 eV angegebene Abstand des M_{II} - und M_{III} -Bandes.

Atommodell

Den Hauptbeitrag zur Absorption im gemessenen Bereich liefern Übergänge aus 3p-Zuständen in unbesetzte Zustände mit d Symmetrie. Das Matrixelement $R(3p,nd)$ dieser Übergänge ist am Einsatz der Absorption negativ. Als Beispiel sind in Abbildung 19 die 3p und 3d-Wellenfunktionen für Eisen aufgetragen. Die 3p-Wellenfunktion wurde der Arbeit von Herman und Skillman⁽³³⁾, die Wellenfunktion am unteren und am oberen Rand des 3d-Bandes der Arbeit von Wood⁽³²⁾ entnommen.

Mit wachsender Energie wandert der erste Knoten der d-Wellenfunktion einwärts und damit wird das Matrixelement $R(3p,nd)$ positiver, bis sich schließlich die positiven und negativen Beiträge gegenseitig aufheben und das Matrixelement durch Null geht. Die für die Absorption maßgebende Größe $|R|^2$ nimmt demnach von einem hohen Wert am Einsatz der Absorption mit steigender Energie ab, geht durch Null und nimmt danach wieder zu. Manson und Cooper⁽¹³⁾ haben gezeigt, daß für freie neutrale Atome $|R|^2$ vor dem Nulldurchgang steil abfällt, während $|R|^2$ nach dem Nulldurchgang nur langsam zunimmt.

Das Ergebnis der Rechnungen von Manson und Cooper⁽¹³⁾ für gasförmiges Argon ist zusammen mit den experimentellen Ergebnissen von Samson⁽²⁾ und von Lukirskii und Zimkina⁽³⁾ in Abbildung 20 dargestellt.

Deutlich ist in beiden Kurven das Maximum der Absorption, der steile Abfall des Absorptionskoeffizienten, das Minimum und der langsame Wiederanstieg zu erkennen. Da den Übergängen von 3p nach nd Übergänge von 3p nach ns und Übergänge von 3s nach np überlagert sind, ist der Absorptionskoeffizient im Minimum nicht Null. Zum Vergleich ist der gemessene Verlauf des Absorptionskoeffizienten von Titan in Abbildung 21 im gleichen Maßstab dargestellt.

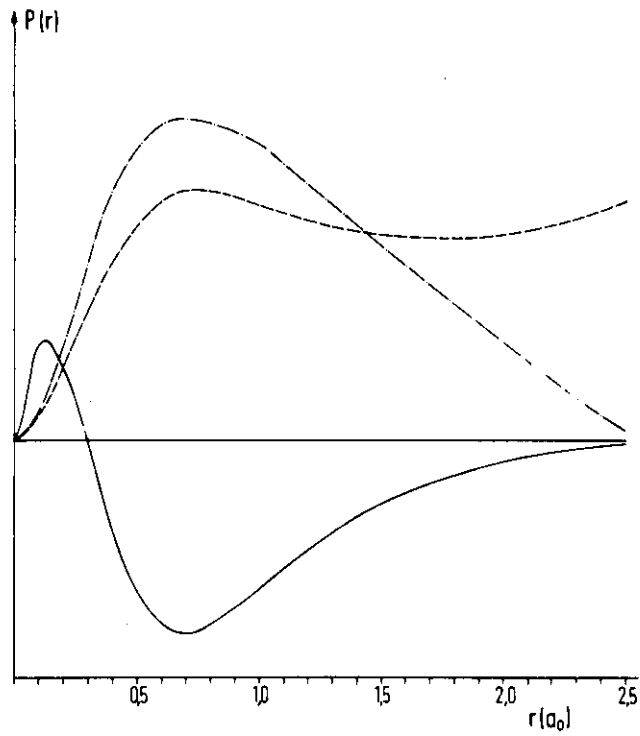


Abb. 19 Radialteil der 3p- und 3d-Wellenfunktion
von Eisen

— 3p-Wellenfunktion nach Herman und Skillman³³

3d-Wellenfunktion am unteren ----- und am
oberen - - - - - Rand des 3d-Bandes nach Wood³²

a_0 = Bohrscher Radius

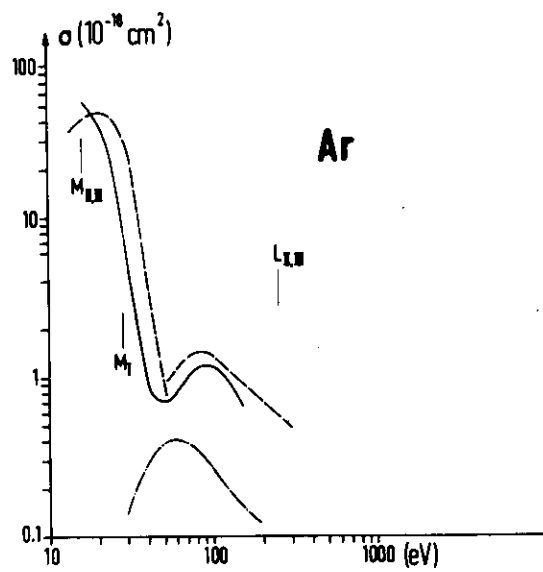


Abb.20 Absorptionsspektrum von gasförmigen Argon
 ----- Experimentelle Werte von Samson² und von
 Lukirskii und Zimkina³
 ——— Theoretische Kurve nach Manson und Cooper¹³
 -·-·- von Manson und Cooper¹³ berechnete Beitrag
 der Übergänge von 3s nach np

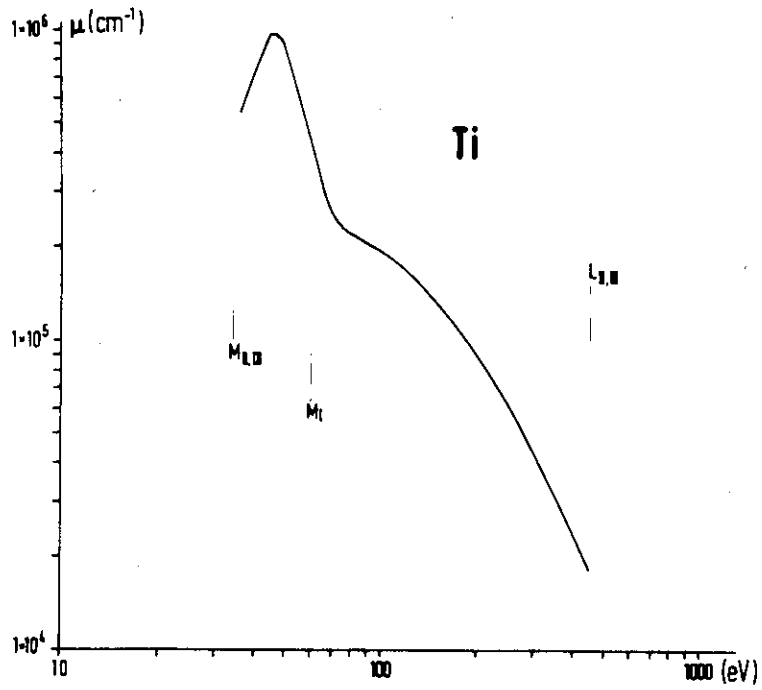


Abb.21 Absorptionskoeffizient von Titan

Auch hier finden wir das Maximum der Absorption und den steilen Abfall mit wachsender Energie. Allerdings ist ein Minimum und ein darauf folgender Wiederanstieg des Absorptionskoeffizienten nicht zu erkennen, sondern nur ein auf den steilen Abfall folgender sehr langsamer Abfall mit wachsender Energie. Der Grund hierfür mag die Überlagerung von Übergängen von $3p$ nach ns und von Übergängen aus $3s$ -, $3d$ - und $4s$ -Zuständen sein.

Es liegt nahe, das Maximum am Einsatz der $M_{II,III}$ -Absorption, das wir bei den übrigen Übergangsmetallen Vanadium bis Nickel finden, auch auf Übergänge von $3p$ nach unbesetzten d symmetrischen Zuständen zurückzuführen. Der auffallend steile Abfall des Absorptionskoeffizienten auf der hochenergetischen Seite des Maximums läßt sich mit dem Nulldurchgang des Matrixelementes $R(3p, nd)$ erklären.

Daß bei keinem der gemessenen Übergangsmetalle ein, diesem Nulldurchgang des Matrixelementes entsprechendes Minimum und ein darauf folgender Wiederanstieg der Absorption gefunden wurde, kann man wie beim Titan auf die Überlagerung von Übergängen von $3p$ nach ns und von Übergängen aus $3s$ -, $3d$ - und $4s$ -Zuständen zurückführen.

Mit wachsender Atomnummer Z werden die $3d$ -Zustände aufgefüllt. Der Einsatz der $M_{II,III}$ -Absorption verschiebt sich zu höheren Energien und wandert nach Fano und Cooper gleichsam durch das Maximum hindurch. Beim Kupfer, dem ersten Element mit gefüllter $3d$ Schale, fällt der Einsatz der $M_{II,III}$ -Absorption schon fast mit dem Nulldurchgang des Matrixelements zusammen. Dies stimmt mit der experimentell beobachteten Verschiebung des Maximums auf den Einsatz der Absorption zu, mit der Abnahme der Breite des Maximums und dem Flacherwerden des Abfalls, mit wachsender Atomnummer Z überein.

In diesem Zusammenhang muß man weiterhin den mit zunehmenden Z wachsenden Beitrag der $3d$ -, $4p$ - und $4s$ -Elektronen berücksichtigen.

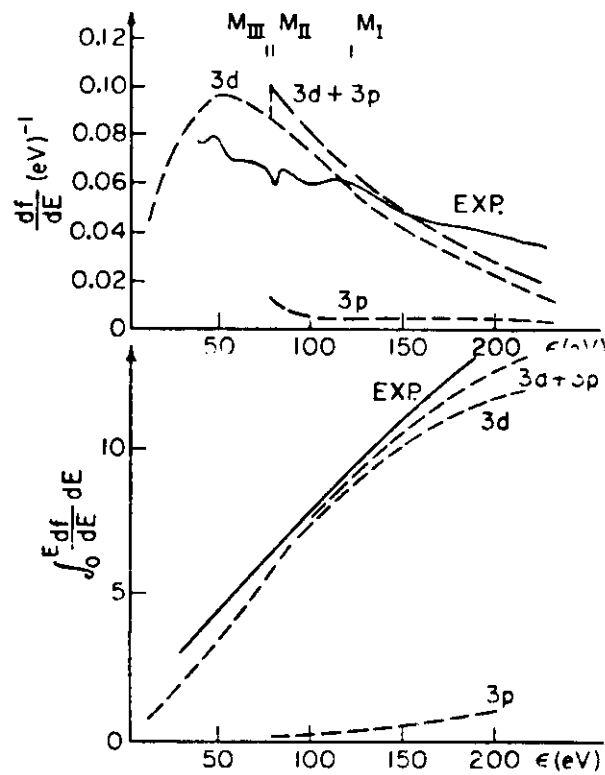


Abb. 22 Kupfer

Differentielle und integrierte Oszillatorstärke
in Abhängigkeit von der Energie

— Experimentelle Werte nach Arbeit⁶

----- Theoretische Werte nach Manders und Cooper¹⁷

(Die Abbildung ist der Arbeit von Fano und Cooper¹⁸
entnommen)

Die experimentellen⁽⁹⁾ wie die theoretischen Werte⁽¹⁰⁾ der Oszillatorstärke für Kupfer sind in Abbildung 22 aufgetragen. Ebenfalls ist die aus beiden Kurven berechnete Zahl der effektiv zur Absorption beitragenden Elektronen angegeben. Die experimentellen Werte und die theoretischen Werte stimmen im allgemeinen Verlauf gut überein.

Abgesehen von Einzelheiten ist das von Fano, Manson und Cooper^(10,11,13) entwickelte Einelektronen-Modell in der Lage, den Verlauf des Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Energie und die Änderung des Spektralverlaufs mit wachsender Atomnummer Z zu beschreiben. Daß dieses für neutrale Atome geltende Modell nicht vermag, einzelne Strukturen und vor allem den Verlauf des Absorptionskoeffizienten in der Nähe des Einsatzes der $M_{II,III}$ -Absorption wiederzugeben, ist nicht verwunderlich. Eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment kann man nur von einer Theorie erwarten, die die Austauschwechselwirkungen und den Einfluß des Festkörpers berücksichtigt.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY wurde der Absolutwert des Absorptionskoeffizienten der Metalle Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer im fernen Vakuum-Ultraviolett im Bereich der M-Absorption zwischen 35 eV und 310 eV gemessen. Der Absorptionskoeffizient wurde aus der Transmission einer Serie von dünnen Schichten, deren Dicke von 100 Å bis 1000 Å reichte, bestimmt. Die Schichten wurden im Vakuum bei einem Druck von ungefähr $1 \cdot 10^{-6}$ Torr mit Hilfe einer Elektronenkanone auf Zapon- oder Aluminiumträgerfolien aufgedampft. Gemessen wurde mit einem bei steifendem Einfall arbeitenden Gitterspektrographen in Rowland-Montierung. Der Einfluß der höheren Ordnungen konnte durch Veränderung des Einfallswinkels und durch Vorschalten von Kantenfiltern unterdrückt werden. Die Registrierung der Spektren erfolgte photoelektrisch. Die erzielte Auflösung betrug 1 Å . Der Fehler des Absorptionskoeffizienten beträgt $\pm 20 \%$. Die Ergebnisse wurden mit den Messungen anderer Autoren verglichen. Zum Vergleich wurden auch Elektronenenergieverlustmessungen herangezogen.

Das kontinuierliche Spektrum der Synchrotronstrahlung erlaubt es den relativen Spektralverlauf des Absorptionskoeffizienten sehr genau zu bestimmen. Bei den vorliegenden Messungen wären mehr als $0,2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ betragende Strukturen des Absorptionskoeffizienten μ mit Sicherheit erkannt worden. Die von vielen Experimentatoren, meistens mit Hilfe von Linienquellen gemessenen Strukturen oberhalb des Einsatzes der M-Absorption wurden bei den vorliegenden Messungen nicht gefunden.

Aus den gemessenen Werten des Absorptionskoeffizienten wurde durch Auswertung der Summenregel die Zahl der an der Absorption beteiligten Elektronen ermittelt. Die so erhaltenen Werte stimmen, sowohl bei der Integration über den ganzen Spektralbereich beim Kupfer, wie bei der Integration über die Beiträge einzelner Schalen, im Rahmen der Meßgenauigkeit gut mit den erwarteten Werten überein. Eine Übertragung von Oszillatorstärke von tiefer liegenden Schalen auf höher liegende Schalen konnte nicht nachgewiesen werden.

Der Einsatz der $M_{II,III}$ -Absorption ist an einem, sich über mehrere Elektronenvolt erstreckenden Anstieg des Absorptionskoeffizienten zu erkennen. Die Breite des Anstieges ist wesentlich größer als die theoretische Breite des unbesetzten 3d-Bandes. Eine Aufspaltung in die Beiträge der M_{II} - und M_{III} -Schale ist auf Grund der experimentellen Daten nicht möglich.

Auf das Maximum am Einsatz folgt, abweichend von dem, nach dem Wasserstoff-Modell erwarteten Verhalten, ein steiler Abfall des Absorptionskoeffizienten, der mit steigender Energie flacher wird. Oberhalb von 200 eV lassen sich die experimentellen Werte durch eine Kurve des Typs $\mu = aE^{-b}$ beschreiben. Mit zunehmender Atomzahl wird das Maximum am Einsatz der M-Absorption kleiner, der Abfall zu höheren Energien flacher. Abgesehen von der Umgebung des Einsatzes der M-Absorption lassen sich der allgemeine Verlauf des Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Energie und die Änderung des Spektralverlaufes mit wachsender Atomzahl mit Hilfe des von Fano, Manson und Cooper angegebenen Eielektronen-Modell annähernd beschreiben.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 J.A.R. Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy
John Wiley & Sons, Inc. New York (1968)
- 2 J.A.R. Samson, Advanc. Atomic Mol. Phys. 2, 178 (1966)
- 3 A.P. Lukirskii und T.M. Zimkina, Izv.Akad.Nauk SSSR,Ser.Fiz.
27, 327 und 817 (1963)
Engl. trans.:Bull.Acad.Sci.USSR,Phys.Ser. 27,333 und 808 (1963)
- 4 A.P. Lukirskii,T.M. Zimkina und I.A. Brytov, Ivz.Akad.Nauk
SSSR Ser. Fiz. 28, 772 (1964)
Engl. trans.:Bull.Acad.Sci.USSR, Phys.Ser. 28, 681 (1965)
- 5 D.L. Ederer, Phys. Rev. Letters 13, 760 (1964)
- 6 P. Jaegle und G. Missoni, Compt. Rend. 262, 71 (1966)
- 7 P. Jaegle,G. Missoni und P. Dhez, Phys. Rev. 18,887 (1967)
- 8 P. Jaegle,F. Combet Farnoux,P. Dhez, M. Cremonese und
G. Onori, Phys. Letters 26A, 364 (1968)
- 9 R. Haensel,C. Kunz,T. Sasaki und B. Sonntag, Appl. Opt.
7, 301 (1968)
- 10 U. Fano und J.W. Cooper, Rev. Mod. Phys. 40, 441 (1968)
- 11 J.W. Cooper, Phys. Rev. Letters 13, 762 (1964)
- 12 F.Combet Farnoux und Y. Heno, Compt. Rend. 264B,138 (1967)
- 13 S.T. Manson und J.W. Cooper, Phys.Rev. 165, 126 (1968)
- 14 T.M. Zimkina,V.A. Fomichev,S.A. Gribovskii und I.I. Zhukova,
Sov.Phys.Solid State 9, 1128 (1967)
- 15 V.A. Fomichev,T.M. Zimkina,S.A. Gribovskii und I.I. Zhukova,
Sov.Phys.Solid State 9, 1163 (1967)
- 16 N.F. Mott, Advanc. in Phys. 13, 325 (1964)
- 17 D.H. Tombouljian,D.E. Bedo und W.M. Neupert,
J.Phys.Chem.Solids 3, 282 (1957)
- 18 H.W.B. Skinner und J.E. Johnston, Proc.Roy.Soc. A161,
420 (1937)

- 19 J.E. Johnston, Proc.Camb.Phil.Soc. 35, 108 (1939)
- 20 B.K. Agarwal und M.P. Givens, Phys.Rev. 108, 658 (1957)
- 21 N.N. Axelrod und M.P. Givens, Phys.Rev. 120, 1205 (1960)
- 22 B.K. Agarwal und M.P. Givens, J.Phys.Chem.Solids 6, 178 (1958)
- 23 D.E. Carter und M.P. Givens, Phys.Rev. 101, 1469 (1956)
- 24 B.K. Agarwal und M.P. Givens, Phys.Rev. 107, 62 (1957)
- 25 A.P. Lukirskii, E.P. Savinov, O.A. Ershov und Y.F. Shepelev, Opt.and Spectr. 16, 168 (1964)
- 26 O.A. Ershov, Opt.and Spectr. 22, 252 (1967)
- 27 J.C. Phillips, Solid State Physics Vol. 18, 55
New York, London, Academic Press 1966
- 28 L.D. Landau und E.M. Lifshitz, Electrodynamics of Continuous Media, Pergamon Press, New York 1960
- 29 J.C. Phillips und F. Mueller, Phys.Rev. 155, 594 (1967)
- 30 D.H. Tombouljian und D.E. Bedo, Phys.Rev. 121, 146 (1961)
- 31 J.R. Cuthill, A.J. McAlister und M.L. Williams, Phys.Rev. 164, 1006 (1967)
- 32 J.H. Wood, Phys.Rev. 117, 714 (1960)
- 33 F. Herman und S. Skillman, Atomic Structure Calculations, Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J. 1963
- 34 J. Schwinger, Phys.Rev. 75, 1912 (1949)
- 35 R. Haensel und C. Kunz, Z. Angew. Phys. 23, 276 (1967)
- 36 R.P. Madden und K. Codling, Phys.Rev.Letters 10, 516 (1963)
- 37 K. Codling und R.P. Madden, Phys.Rev.Letters 12, 106 (1964)
- 38 R.P. Madden und K. Codling, Astroph.J. 141, 364 (1965)
- 39 K. Codling und R.P. Madden, J.Chem.Phys. 42, 3935 (1965)
- 40 K. Codling, Astroph.J. 143, 552 (1966)
- 41 H. Wöhl, Diplomarbeit Hamburg 1967
- 42 V.A. Fomichev, Sov.Phys.Solid State 8, 2312 (1967)

- 43 V.A. Fomichev und A.P. Lukirskii, Optika I Spektroskopiya 22, 796 (1967)
- 44 O.P. Rustgi, J.O.S.A. 55, 630 (1965)
- 45 P. Girault, A. Seignac, M. Priol und S. Robin, C.R.Acad.Sc.Paris, t.266 688 Serie B (1968)
- 46 W.M. Neupert, Cornell University, Ph. D. 1960
- 47 J.A. Bearden und A.F. Burr, Rev.Mod.Phys. 39, 125 (1967)
- 48 H. Fröhlich und H. Pelzer, Proc.Phys.Soc. A68, 525 (1955)
- 49 J.L. Robins und J.B. Swan, Proc.Phys.Soc.(London) 76, 857 (1960)
- 50 B.A. Cooke und E.A. Stewardson, Brit.J.Appl.Phys. 15, 1315 (1964)
- 51 D. Beaglehole, Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys, p. 154 (North Holland Publishing Co.Amsterdam 1966)
- 52 D. Beaglehole, Proc.Phys.Soc. 85, 1007 (1965)
- 53 S.J.M. Allen, X Rays in Theory and Experiment (D.Van Nostrand Co.Inc.New York 1946)
- 54 J.A. Victoreen, J.Appl.Phys. 20, 1141 (1949)
- 55 B.L. Henke, R. White und B. Lundberg, J.Appl.Phys. 28, 98 (1957)
- 56 R. Haensel, C. Kunz und B. Sonntag, Phys.Rev. Letters 20, 262 (1968)
- 57 R. Haensel, C. Kunz, T. Sasaki und B. Sonntag, Phys.Rev. Letters 20, 1436 (1968)
- 58 K. Codling und R.P. Madden, Phys.Rev. 167, 587 (1968)
- 59 M. Asdente und J. Friedel, Phys.Rev. 124, 384 (1961)
- 60 H.W. Skinner, J.E. Johnston und T.G. Bullen, Phil.Mag. 45, 1070 (1954)
- 61 G. Sauerbrey, Zeitschrift für Phys. 155, 206 (1959)
- 62 H. Raether, Springer Tracts in Mod. Phys. 38, 84 (1965)

Herrn Professor Dr. P. Stähelin danke ich herzlich für die mir grosszügig gewährte Forschungsmöglichkeit und für sein förderndes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt den Herren Dr. R. Haensel und Dr. C. Kunz ,die durch zahlreiche Diskussionen und Anregungen zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich beigetragen haben.

Herrn Dipl.-Phys. P. Schreiber und Herrn Dipl.-Phys. G. Keitel danke ich für ihre Hilfe bei der Durchführung der Messungen.

Herrn Singmann möchte ich für seine Unterstützung bei der Präparation der Metallfolien danken.

Für die Anfertigung von Zeichnungen habe ich Frll. Marquard und Herrn Knaut zu danken.