

Interner Bericht
DESY F41-70/5
Juni 1970

DESY-Bibliothek
8. JULI 1970

Die optischen Eigenschaften von festem Krypton und Xenon
im Photonenenergiebereich zwischen 30 eV und 500 eV

von

Peter Schreiber

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundbegriffe	3
2.1 Optische Konstanten	3
2.2 Bändermodell und Auswahlregeln	5
2.3 Verzögerter Einsatz der $d \rightarrow f$ -Übergänge	7
2.4 Exzitonen	8
2.5 Korrekturen, Polarisierungseffekte	11
3. Experimentelle Durchführung	13
3.1 Strahlungsquelle	13
3.2 Spektrograph und Filter	13
3.3 Kryostat und Gaszelle	16
3.4 Elektronik	17
3.5 Resultierende Meßgenauigkeit	18
4. Ergebnisse und Diskussion	20
4.1 Übersicht der Meßergebnisse	20
4.2 Bestimmung des absoluten Absorptionskoeffizienten	21
4.3 Vergleich mit den bisherigen Messungen	22
4.4 Realteil des Brechungsindex und effektive Anzahl der Elektronen	23
4.5 Grober Verlauf des Absorptionskoeffizienten	24
4.6 Linienstruktur der $d \rightarrow p$ -Übergänge	27
4.7 Misch- und Temperatureffekte	29
4.8 Diskussion der Strukturen am Einsatz der d -Übergänge	30
4.8.1 Interbandübergänge	30
4.8.2 Frenkel-Exzitonen	32
4.8.3 Wannier-Exzitonen	33
4.9 Weitere diskrete Übergänge	35
4.10 Beschreibung weiterer Experimente, die zur Klärung der optischen bzw. elektronischen Eigenschaften des festen Kr und Xe beitragen würden	37
5. Zusammenfassung	38
Literatur	40

1. Einleitung

Die durch van der Waalssche Kräfte gebundenen und im kubisch flächenzentrierten Gitter kristallisierenden festen Edelgase gehören zu den einfachsten Festkörpern. Sie werden deswegen in vielen theoretischen und experimentellen Arbeiten untersucht.¹ Da sich die Edelgase jedoch erst bei relativ niedrigen Temperaturen verfestigen, erfordern die Experimente einen hohen apparativen Aufwand.

In dieser Arbeit sollen optische Absorptionsexperimente an festem Krypton und Xenon im Energiebereich von 30 eV bis 500 eV beschrieben werden. Die bisher von anderen Autoren veröffentlichten Messungen beschränken sich auf den Bereich der Fundamental-Absorption: Die optische Absorption wurde bis zu Photonenenergien von 14 eV gemessen,²⁻⁶ und bei Elektronen-Energieverlust-Experimenten reichte der Spektralbereich bis zu ca. 30 eV.⁷⁻¹⁰ Außerdem sind noch Röntgenabsorptionsmessungen im Bereich der K-Kanten durchgeführt worden,¹¹ im Falle des Kr also bei 14,3 keV und im Falle des Xe bei 34,6 keV.

Bei Messungen unterhalb von 30 eV werden nur Elektronen aus den äußeren Schalen angeregt, beim Kr die 4s- und 4p-Elektronen und beim Xe die 5s- und 5p-Elektronen. Übergänge aus der nächsttieferen Schale, die Elektronen mit d-symmetrischen Wellenfunktionen enthält, sind im festen Kr bzw. Xe bisher noch nicht untersucht worden. Da man erwarten kann, daß diese d-Zustände im Festkörper flache Bänder bilden, sollten optische Absorptionsmessungen im entsprechenden Spektralbereich Aussagen über die Zustandsdichte der p- und f-symmetrischen Anteile im Leitungsband machen. Bei Messungen im Fundamental-Absorptionsbereich dagegen erhält man unter Berücksichtigung der Auswahlregeln,¹² die sich aus der Kristallsymmetrie ergeben, die kombinierte Zustandsdichte aus dem im allgemeinen nicht flachen Valenzband und dem Leitungsband.

Zusätzlich zu den Interband-Übergängen findet man beim festen Kr und Xe im Bereich der Valenzband-Absorption scharfe Linienstrukturen, die sich als Glieder von Wannier-Exzitonenserien erklären lassen.¹³⁻¹⁹ Die ersten Glieder dieser Serien kann man außerdem als Frenkel-Exzitonien deuten, da sie energetisch in der Nähe der Resonanzlinien des gasförmigen

Kr bzw. Xe auftreten und die Anregung innerhalb einer Elementarzelle stattfindet (siehe Knox¹⁴ S. 70). Es erhebt sich nun die Frage, ob auch bei Anregung aus tiefen d-Bändern exzitonische Übergänge auftreten können.

Die optische Absorption von gasförmigem Xe bis zu Energien von 150 eV²⁰ hat gezeigt, daß die 4d-Absorption verzögert einsetzt, d.h. im Absorptionsspektrum tritt keine scharfe Kante wie bei den meisten Röntgenspektren auf, sondern ein breites Maximum. Dieser verzögerte Einsatz läßt sich als Folge einer Potentialbarriere erklären, die durch die Überlagerung aus dem anziehenden Coulombpotential mit dem abstoßenden Zentrifugalpotential für f-symmetrische Zustände zustande kommt. Die Potentialbarriere unterdrückt die Übergänge von den stark am Kern lokalisierten d-Zuständen zu den vornehmlich außen liegenden f-Niveaus, so daß diese Übergänge vornehmlich erst bei höheren Energien auftreten.²¹⁻²³ Auch beim gasförmigen Kr bewirkt das abstoßende Zentrifugal-Potential für f-symmetrische Zustände, daß die d→f-Übergänge verzögert einsetzen.²²⁻²⁴ Inwieweit das auch für festes Xe bzw. Kr zutrifft, läßt sich aus dem Vergleich von Messungen an gasförmigem und festem Xe und Kr über einen großen Photonenenergiebereich ermitteln.

Im Kapitel 2 dieser Arbeit werden zunächst einige Begriffe erläutert, die zum Verständnis der Messungen erforderlich sind. Das darauf folgende Kapitel 3 behandelt die Apparatur, die Meßmethode und die Auswertung. Im 4. Kapitel werden die Meßergebnisse beschrieben, mit früheren Resultaten verglichen und diskutiert. Eine kurze Zusammenfassung folgt im Kapitel 5.

2. Theoretische Grundbegriffe

2.1 Optische Konstanten

Das Ziel vieler optischer Messungen besteht darin, Kenntnisse über die elektronische Struktur der untersuchten Materie zu gewinnen. Die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie, die in einem kubischen Gitter kristallisiert, läßt sich durch den komplexen Brechungsindex $N=n+ik$ bzw. durch die komplexe Dielektrizitätskonstante $\epsilon=\epsilon_1+i\epsilon_2$ beschreiben,²⁵ die folgendermaßen miteinander verknüpft sind:

$$N^2 = \epsilon \quad (1)$$

daraus folgt:

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

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (3)$$

Bei optischen Experimenten wird entweder die Transmission T (die Intensität des durchgelassenen Lichtes I_T dividiert durch die Intensität des eingestrahlten Lichtes I_0) oder die Reflektivität $R=I_R/I_0$ gemessen. In einigen Fällen mißt man die Transmission T und die Reflektivität R und erhält daraus die Absorption $A=1-R-T$. Zwischen der Reflektivität R_{00} bei senkrechter Inzidenz und den optischen Konstanten n und k gibt es eine einfache Beziehung:

$$R_{00} = \left| \frac{n - ik - 1}{n - ik + 1} \right|^2 \quad (4)$$

Hierbei wurde vorausgesetzt, daß das Licht nur an einer Grenzschicht reflektiert wird.

Für Photonenenergien oberhalb von 30 eV ist die Reflektivität R_{00} kleiner als 2 %. Daher werden in diesem Bereich vornehmlich Transmissionsmessungen durchgeführt. Für die Intensität des durchgelassenen Lichtes gilt:

$$I_T = I_0(1-R)e^{-\mu D} \quad (5)$$

D ist die Dicke der durchstrahlten Schicht und μ der Absorptionskoeffizient, der sich als Produkt aus dem atomaren Absorptionsquerschnitt σ und der Atomzahldichte n_d schreiben läßt:

$$\mu = \sigma n_d \quad (6)$$

Da R für Energien oberhalb von 30 eV vernachlässigbar klein ist, kann man also μ durch einfache Transmissionsmessungen bestimmen.

$$\mu = (\ln(I_0/I_T))/D \quad (7)$$

μ ist mit den optischen Konstanten folgendermaßen verknüpft:

$$\mu = \frac{2\omega k}{c} = \frac{\omega \epsilon_2}{cn} \quad (8)$$

ω ist die Kreisfrequenz des eingestrahlten Lichtes, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Hat man μ und somit auch k im gesamten Wellenlängenbereich ermittelt, so läßt sich der Realteil des Brechungsindex mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehungen^{26,27} berechnen:

$$n(\omega_0) = 1 - \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega k(\omega)}{\omega_0^2 - \omega^2} d\omega \quad (9)$$

$$k(\omega_0) = \frac{2}{\pi} \omega_0 \int_0^{\infty} \frac{n(\omega)}{\omega_0^2 - \omega^2} d\omega \quad (10)$$

Somit kennt man also auch ϵ_2 in Abhängigkeit von ω .

Aus den Kramers-Kronig-Beziehungen erhält man den dimensionslosen Ausdruck

$$N_{\text{eff}} = \frac{m \cdot c}{\pi e^2 L h} \cdot \frac{A}{\rho} \int_{E_a}^{E_b} n \mu dE \quad (11)$$

der, integriert von Null bis Unendlich, nach der Regel von Thomas-Reiche-Kuhn die Gesamtzahl der Elektronen des Atoms ergibt. Hierbei ist L die Loschmidtsche Zahl, A das Atomgewicht und ρ die Dichte des Absorbers. N_{eff} definiert man daher als die effektive Anzahl der Elektronen pro Atom, die im Photonenenergiebereich von E_a bis E_b zur Absorption beitragen.

2.2 Bändermodell und Auswahlregeln

Beim Übergang vom gasförmigen in den festen Aggregatzustand spalten sich die diskreten Energieniveaus der Atomelektronen auf. Da es unmöglich ist, die Energie-Eigenwerte der Elektronen im Festkörper exakt zu berechnen, benutzt man die Eielektronen-Näherung: Die Gesamtwellenfunktion wird aus Funktionen zusammengesetzt, die jeweils nur die Koordinaten eines einzelnen Elektrons enthalten, d.h. jedes Elektron bewegt sich unabhängig von den übrigen durch das System. Als Ergebnis erhält man Energiebänder, deren Energie-Eigenwerte nicht mehr von den Atomquantenzahlen n , l und s abhängig sind, sondern vom Bandindex j und vom Wellenvektor k , der N Werte annehmen kann, die über den gesamten Bereich der 1. Brillouinzone verteilt sind.^{28,29} N ist hierbei die Anzahl der Elementarzellen des Kristalls. Die Energiebänder, die aus den äußeren besetzten Elektronenschalen der Atome entstanden sind, heißen Valenzbänder, während die energetisch darüber liegenden unbesetzten Bänder Leitungsbander genannt werden.

Die Energie-Eigenwerte lassen sich auch nicht in der Eielektronen-Näherung mathematisch geschlossen berechnen, sondern es müssen Näherungsverfahren angewendet werden ("tight binding"-Methode, OPW-, APW- und KKR-Methode, siehe Ziman²⁸ und Callaway²⁹). Die Energiebänder des festen Kr sind von Fowler¹⁵ und die des festen Xe von Reilly¹⁷ nach der "tight binding"- und der OPW-Methode berechnet worden. Weiterhin hat Rößler³⁰ die Bandstrukturen sowohl des Kr als auch des Xe nach der KKR-Methode berechnet.

Als Beispiel soll hier Fowler's Bandberechnung des festen Kr diskutiert werden (s. Abb. 1a). Analoge Aussagen lassen sich zu Reilly's Bandberechnung des festen Xe machen (s. Abb. 1b). In der Diskussion der Meßspektren werden auch Rößlers Bandberechnungen gezeigt (s. Kap. 4.8.1). Das unterste Valenzband, das aus den diskreten Atom-4s-Niveaus entstanden ist, hat eine Energiebreite von $0,023 \text{ Ry} \approx 0,31 \text{ eV}$. Das nächsthöhere Band, das 4p-Valenzband ist bereits $0,11 \text{ Ry} \approx 1,5 \text{ eV}$ breit. Die Aufspaltung am Γ -Punkt in Γ_6^- und Γ_8^- entspricht der Spin-Bahn-Aufspaltung der 4p-Elektronen im freien Atom. Während der Zustand am Γ_8^- -Punkt p-symmetrisch ist, kommen auf der Λ -, Δ - und Σ -Achse noch Beimischungen anderer Symmetrien hinzu.

Im Gegensatz zu den Valenzbändern, die energetisch voneinander getrennt sind, überlappen sich die Teilbänder im Leitungsbandbereich, so daß keine Energielücke entsteht. Der niedrigste Punkt im Leitungsband, der Γ_6^+ -Punkt, ist s-symmetrisch. Er liegt 11,1 eV oberhalb des höchsten Punktes im Valenzband. Der energetisch niedrigste Γ -Punkt des Leitungsbandes, der p-Symmetrie enthält, nämlich der Γ_6^- - bzw. Γ_8^- -Punkt, liegt erst 13,2 eV oberhalb des Γ_6^+ -Punktes. Die übrigen Γ -Punkte haben bis auf den Γ_7^- -Punkt, der f-Symmetrie enthält und 10,4 eV oberhalb Γ_6^+ auftritt, vornehmlich s- und d-Symmetrie. Verläßt man den Γ -Punkt, so treten Beimischungen anderer Symmetrien hinzu. Genaue Aussagen insbesondere über die Anteile der verschiedenen Atom-Symmetrien in den Wellenfunktionen lassen sich jedoch nicht machen, da nur die Energie-Eigenwerte und nicht die Wellenfunktionen angegeben worden sind.

Mit Hilfe optischer Experimente versucht man nun, die elektronische Bandstruktur zu messen. Durch die Energie $h\nu$ der absorbierten Photonen können Elektronen aus dem Valenzband oder tieferen Bändern in das Leitungsband gehoben werden. Es sind jedoch nicht alle energetisch möglichen Übergänge erlaubt. Vernachlässigt man die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, so treten optisch angeregte Dipolübergänge nur dann auf, wenn der k-Vektor erhalten bleibt (direkte Übergänge), da der Wellenvektor des eingestrahlteten Lichtes vernachlässigbar klein ist. Weitere Auswahlregeln ergeben sich aus der Symmetrie der Gruppe des k-Vektors.^{12,29,31} Für die tiefen Energie-Eigenwerte im Festkörper, deren Wellenfunktionen sich nur unwesentlich überlappen, ergibt sich eine schwache k-Abhängigkeit; die Energiebänder sind also flach. Somit haben sie nahezu die volle Rotationssymmetrie wie die Atomzustände, d.h. die Eigenfunktionen transformieren sich bei einer beliebigen Rotation gemäß einer irreduziblen Darstellung der vollen Rotationsgruppe, während bei den reinen Kristallzuständen nur Symmetrioperationen der kristallographischen Punktgruppe erlaubt sind. Als Auswahlregeln für Übergänge aus diesen flachen Bändern ins Leitungsband kann man daher die der freien Atome übernehmen. Hat z.B. das tiefliegende flache Band d-Symmetrie, so sind nur Übergänge zu solchen Zuständen im Leitungsband erlaubt, dessen Wellenfunktionen p- oder f-Symmetrie enthalten.

Die Auswahlregeln zeigen zwar, welche Übergänge erlaubt sind oder anders ausgedrückt, wann das Dipol-Matrixelement $M_{jj'}$, $\neq 0$ ist, aber man weiß dann immer noch nicht, wie optische Übergänge die Form des Absorptionsspektrums beeinflussen. Im Falle, daß das Dipol-Matrixelement $M_{jj'}$, nicht von ω abhängt, gilt¹²

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{8\pi^2\hbar^2}{m^2\omega^2} J_{jj'} |M_{jj'}|^2 \quad (12)$$

$$J_{jj'} = \frac{1}{8\pi^3} \int_s \frac{dE}{|\nabla_k(E_j, -E_j)|_{E_j, -E_j = \hbar\omega}} \quad (13)$$

$J_{jj'}$ ist die kombinierte Zustandsdichte der Bänder j und j' . Nehmen wir z.B. wieder als Ausgangsniveau ein tiefliegendes flaches d-Band an, d.h. $E_j(k) \approx \text{const.}$, so wird $J_{jj'}$, für $\hbar\omega = E_{j'} - E_j$ besonders groß, wenn $E_{j'}(k)$ über einen großen k -Bereich möglichst konstant ist und wenn die entsprechenden Zustände im Leitungsband p - oder f -Symmetrie enthalten.

2.3 Verzögerter Einsatz der d-f-Übergänge

Wie schon in der Einleitung erwähnt, tritt am Einsatz der 4d-Übergänge im gasförmigen Xe keine starke Absorptionskante wie in den meisten Röntgenspektren auf, sondern der Absorptionskoeffizient zeigt zunächst ein ausgeprägtes Linienspektrum der 4d \rightarrow np-Übergänge und wächst allmählich mit zunehmender Photonenenergie bis zu einem Maximum, das etwa 40 eV oberhalb des Einsatzes liegt.²⁰ Dieses Phänomen läßt sich nach Cooper, Fano und Manson²¹⁻²³ qualitativ folgendermaßen beschreiben. Verläßt ein Elektron das Atom mit der Kernladungszahl Z , so sieht es vom Kern nur noch das anziehende Potential (potentielle Energie) $-V(r) = -e^2/r$. Die übrigen $Z-1$ Elektronen schirmen also den Kern ab. Nähert sich das Elektron dem Kern, so schirmen immer weniger Atomelektronen den Kern ab, d.h. das Potential $-V(r)$ nimmt in einem kleinen Bereich sehr stark ab, etwa wie $-1/r^3$, um sich dann asymptotisch für $r \rightarrow 0$ dem Verlauf $-Ze^2/r$ zu nähern. Ein Elektron mit der Bahndrehimpulsquantenzahl l wird außerdem durch das abstoßende Zentrifugalpotential $\hbar^2 l(l+1)/2mr^2$ beeinflusst, das in der radialen Schrödingergleichung auftritt.

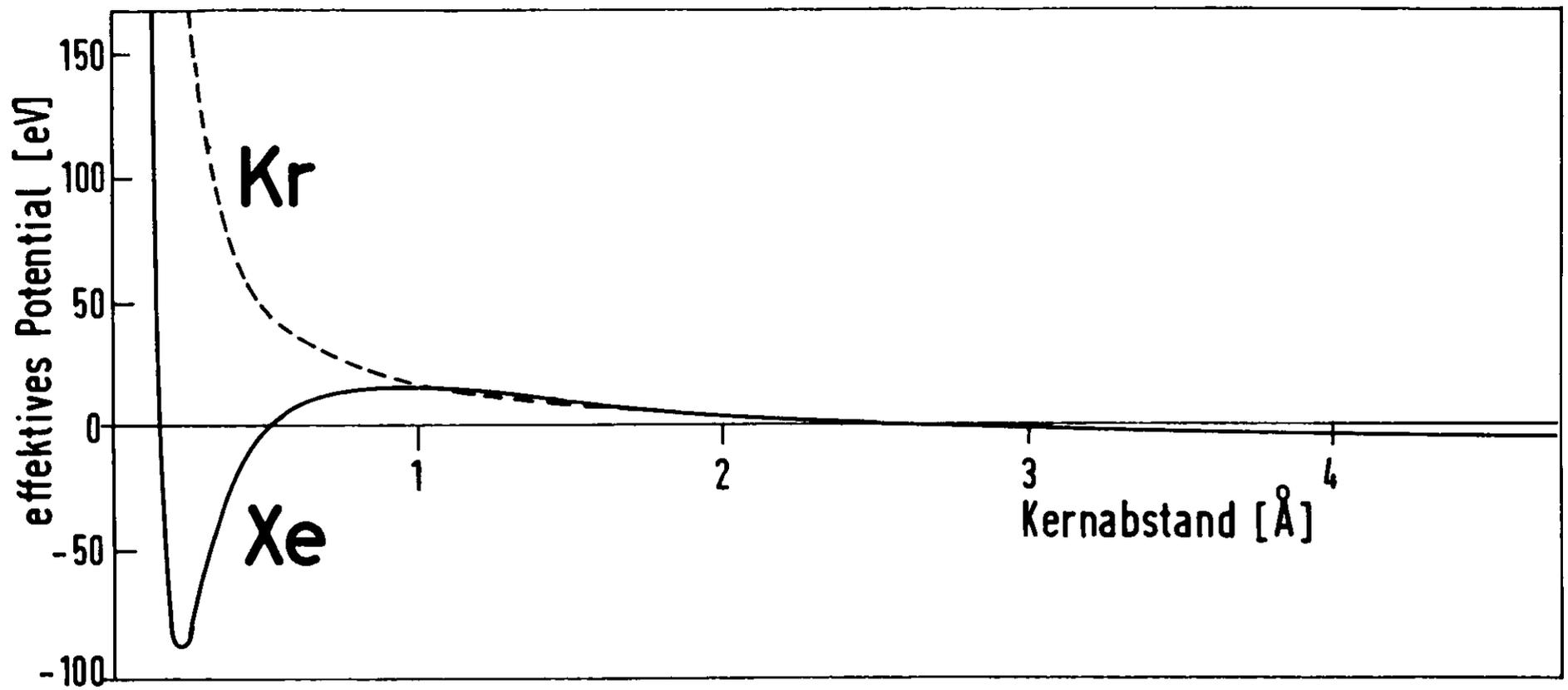


Abb. 2

Effektives Potential für f-symmetrische Zustände im Kr
und Xe nach Manson et al.²²

Insgesamt sieht also ein Elektron mit der Bahndrehimpulsquantenzahl l das Potential $\phi_1(r) = -V(r) + l(l+1)\hbar^2/2mr^2$. Für die f-Elektronen des Xe, d.h. $l=3$, ergibt sich folgender Potentialverlauf (s. Abb. 2): In der Nähe des Kerns überwiegt das Zentrifugalpotential, d.h. $\phi_1(r)$ ist positiv und nimmt mit wachsendem r steil ab, dann folgt ein Bereich, in dem $-V(r)$ überwiegt. $\phi_1(r)$ wird zunächst negativ, steigt dann an und wird positiv (es überwiegt also wieder das Zentrifugalpotential). Bei $r \approx 1 \text{ \AA}$ durchläuft es ein Maximum und nähert sich dann nach einem weiteren Nulldurchgang asymptotisch dem Wert $\phi_1(\infty)=0$. Es entsteht also eine Zentrifugalbarriere, die zur Folge hat, daß die f-symmetrischen Elektronen relativ niedriger Energie weit vom Kern weg lokalisiert sind. Ihre Wellenfunktionen überlappen sich also nur wenig mit den Wellenfunktionen der d-symmetrischen Elektronen, das Matrixelement für d \rightarrow f-Übergänge ist also am Einsatz der 4d-Absorption sehr gering. Mit steigender Energie der f-Elektronen nimmt der Einfluß der Potentialbarriere ab, d.h. die Überlappung der d- und f-Wellenfunktionen nimmt zu und somit auch die Absorption.

Ähnlich verhält es sich beim Kr (s. Abb. 2). Wegen der kleineren Kernladungszahl $Z=36$ ist der Einfluß des Coulombpotentials jedoch wesentlich geringer. Im gesamten Bereich für $r < 3 \text{ \AA}$ überwiegt das Zentrifugalpotential, $\phi_1(r)$ ist also positiv. Das hat zur Folge, daß sich der Einfluß des Zentrifugalpotentials auf die Überlappung der d- und f-symmetrischen Wellenfunktionen noch stärker bemerkbar macht als beim Xe.

Man sieht also, daß das Matrixelement keineswegs konstant ist, wie es im vorigen Kapitel vorausgesetzt wurde, die Gleichungen (12) und (13) lassen sich also nur innerhalb so kleiner Energiebereiche anwenden, in denen man M_{jj} , als konstant ansehen kann.

2.4 Exzitonen

Bei der optischen Anregung von Halbleitern und Isolatoren hat sich gezeigt, daß es nicht nur Übergänge von besetzten Bändern in unbesetzte gibt, sondern es treten auch diskrete Übergänge nach Energiezuständen auf, die meist unterhalb des Leitungsbandes liegen. In diesen

Fällen stehen das angeregte Elektron und das resultierende Loch miteinander in Wechselwirkung, was in der oben erwähnten Einelektronennäherung nicht berücksichtigt wird. Man nennt diese Zustände Exzitonen.^{13,14,18,19,32} Die theoretische Beschreibung führt zu sogenannten Exzitonenbändern im k-Raum. Vernachlässigt man wieder die Elektron-Phonon-Wechselwirkung und berücksichtigt, daß der Wellenvektor des eingestrahlten Lichtes praktisch Null ist, so muß für die k-Vektoren des Elektrons und des Loches wegen der k-Vektor-Erhaltung $k_E \approx k_L$ gelten.

In der Exzitonentheorie gibt es zwei interessante Grenzfälle, die kurz erläutert werden sollen. Im Falle, daß sich das angeregte Elektron und das resultierende Loch in derselben Elementarzelle befinden und kaum von den übrigen Gitterbausteinen beeinflusst werden, handelt es sich um ein stark gebundenes Exziton, ein sogenanntes Frenkel-Exziton. Die Anregungsenergie ist dann nahezu dieselbe, die im freien Atom auftreten würde.¹⁴

Ist das Elektron nur schwach an das Loch gebunden, befindet sich somit um einige Gitterkonstanten vom Loch entfernt, so nennt man es Wannier-Exziton. In diesem Fall verhält sich das Elektron so, als ob es sich in einem Medium mit konstantem ϵ bewegt, in dem sich eine positive Punktladung befindet. Für Γ -Exzitonen führt das ähnlich wie beim Wasserstoff zu Rydbergserien (siehe Knox¹⁴ S. 37ff):

$$E_n = - \frac{m^{\dagger} e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n}, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (14)$$

m^{\dagger} ist die reduzierte Masse, die aus der effektiven Elektronen- und Lochmasse m_E^{\dagger} und m_L^{\dagger} zusammengesetzt wird:

$$\frac{1}{m^{\dagger}} = \frac{1}{m_E^{\dagger}} + \frac{1}{m_L^{\dagger}} \quad (15)$$

E_1 heißt Bindungsenergie der Exzitonenserie oder auch "Exzitonenserie". Analog zum Bohrschen Atomradius gilt für den Bahnradius des (n=1)-Exzitons:

$$a = \frac{\epsilon \hbar^2}{m^{\dagger} e^2} \quad (16)$$

Die Symmetrieeigenschaften eines Wannier-Exzitons setzen sich aus den Symmetrieeigenschaften des Elektrons, des Loches und der Enveloppenfunktion F zusammen (siehe Knox¹⁴ S. 47 ff). $|F(\beta)|^2$ gibt die mittlere Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in der Elementarzelle $EZ(\beta)$ an. β ist hierbei der Vektor vom Loch zum Elektron. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons innerhalb einer Elementarzelle wird durch die Wellenfunktion des Elektrons bestimmt. Die Eigenfunktionen eines Wannier-Exzitons transformieren sich gemäß dem direkten Produkt der irreduziblen Darstellungen des Loches, der Enveloppenfunktion F und des Elektrons. Hat z.B. das Loch p-Symmetrie und F sowie das Elektron s-Symmetrie, so ist das Exziton p-symmetrisch, kann also durch einen Dipolübergang entstehen. Die Symmetrie der Enveloppenfunktion F entspricht im Wasserstoffmodell der Symmetrie des Elektrons, d.h. für $n=1$ kann F nur s-symmetrisch sein, für $n=2$ s- und p-symmetrisch. Ist F p-symmetrisch, so spricht man von Exzitonen zweiter Klasse oder "verbotenen" Exzitonen, bei denen das $(n=1)$ -Glieder in der Serie natürlich nicht auftritt.

Die Exzitonen zweiter Klasse werden hier erwähnt, weil bei der Diskussion der Meßergebnisse sehr ausführlich die Übergänge aus dem 3d-Band des Kr und dem 4d-Band des Xe behandelt werden. Wenn nun vor dem Einsatz der Übergänge aus einem d-Band in das Leitungsband eine Wannier-Exzitonenserie auftreten würde, so müßte die Enveloppenfunktion p-symmetrisch sein, da der tiefste Punkt des Leitungsbandes s-symmetrisch ist. Somit würde es sich also um Exzitonen zweiter Klasse handeln.

Die Intensität ($I = \int \mu dE$) der n -ten Linie einer Exzitonenserie erster Klasse ist proportional zu $1/n^3$ (siehe Knox¹⁴ S. 121):

$$I_n \text{ (1. Klasse)} \propto 1/n^3 \quad (17)$$

Die Intensitäten der ersten drei Linien verhalten sich also wie 1:1/8:1/27. Für Exzitonen der zweiten Klasse gilt:

$$I_n \text{ (2. Klasse)} \propto (n^2-1)/n^5 \quad (18)$$

In diesem Falle besteht also für die ersten drei Linien folgende Relation: 0:3/32:8/243. Die Intensitätsverhältnisse der (n=2)-Exzitonen erster und zweiter Klasse lassen sich nur grob abschätzen (siehe Knox¹⁴ S. 121):

$$\frac{I_2 \text{ (1. Klasse)}}{I_2 \text{ (2. Klasse)}} \approx \left(\frac{a}{g} \right)^2 \quad (19)$$

Hierbei ist a der Exzitonenradius für n=1 nach Gl. (16) und g die Gitterkonstante.

2.5 Korrekturen, Polarisierungseffekte

Vergleicht man die Bindungsenergien der 3d-Elektronen des gasförmigen Kr und der 4d-Elektronen des gasförmigen Xe, die man aus den von Codling, Madden³³ und Lukirskii et al.³⁵ gemessenen Kr- und Xe-Absorptionslinien bestimmen kann, mit den von Herman und Skillman³⁶ nach der Hartree-Fock-Slater-Methode berechneten Werten, so stellt sich heraus, daß die gemessenen Werte stets um einige eV kleiner sind als die berechneten. Bei der Anregung eines der zehn d-Elektronen werden nämlich die übrigen neun d-Wellenfunktionen in der Weise verändert, daß die Bindungsenergie kleiner wird als in den oben erwähnten Berechnungen.

Rosen und Lindgren³⁷ haben den Einfluß des fehlenden Elektrons mit in ihre Berechnungen einbezogen. Für die Kr-3d-Elektronen finden sie Bindungsenergien von 92,0 eV und 93,3 eV, die den gemessenen³³ Werten (93,8 eV und 95,0 eV) wesentlich näherkommen als die von Herman und Skillman berechneten (97,0 eV und 98,4 eV). Für Xe haben Rosen und Lindgren die entsprechenden Berechnungen leider nicht durchgeführt.

Bei der optischen Anregung eines Festkörpers treten zur Änderung der Wellenfunktionen des Atoms noch Polarisierungseffekte³⁸⁻⁴⁰ hinzu. Das positiv geladene Loch wirkt auf die benachbarten Gitterbausteine (Kerne und Elektronen), was zu einer Änderung der Energie-Eigenwerte führt. Ebenso polarisiert das in das Leitungsband gehobene Elektron seine Umgebung. Meistens werden diese Polarisierungseffekte in den Bandberechnungen nicht berücksichtigt. Ausnahmen bilden einige russische Arbeiten (siehe W.B. Fowler³⁸ Ref. 19). Die durch die Polarisierung frei werdende

Energie führt dazu, daß die gemessenen Bandabstände kleiner als die berechneten sind. Bei Exzitonen ist der Einfluß der Polarisation umso geringer, je stärker die Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem Loch ist, d.h. man kann erwarten, daß bei Frenkel-Exzitonen praktisch keine Polarisations-effekte auftreten.

3. Experimentelle Durchführung

In Abb. 3 ist das Prinzip der Meßapparatur aufgezeichnet. Zunächst soll die Wirkungsweise der einzelnen Elemente erläutert werden.

3.1 Strahlungsquelle

Bei den hier beschriebenen Messungen diente das Deutsche Elektronen-Synchrotron DESY mit seiner vom Radiowellen- bis zum Röntgengebiet reichenden elektromagnetischen Strahlung als Lichtquelle. Die Synchrotronstrahlung entsteht bei der Beschleunigung, d.h. also auch bei der Ablenkung der umlaufenden Elektronen, und tritt vornehmlich in Tangentialrichtung der Elektronenbahn aus. Wie Abb. 4 zeigt, hängt die Spektralverteilung wesentlich von der Energie der Elektronen ab. In dem Photonenenergiebereich von 10 eV bis 500 eV ist die Synchrotronstrahlung intensiver als jede andere Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum.^{41,42} Ein weiterer Vorteil ist das Hochvakuum des Synchrotron (10^{-6} Torr); denn da im Photonenenergiebereich von 12 eV bis 1000 eV alle Materialien sehr stark absorbieren, kann bei optischen Messungen in diesem Spektralbereich der Strahlungsgang nicht durch ein massives Fenster (z.B. LiF) verlaufen, das eine Verschmutzung der Meßprobe durch die Lichtquelle verhindern würde.

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

3.2 Spektrograph und Filter

Etwa 40 m vom Synchrotron entfernt befindet sich ein Rowland-Spektrograph, der durch ein Vakuumrohr (Strahlrohr) mit dem Synchrotron verbunden ist (s. Abb. 3). Das Hochvakuum in dem System (10^{-6} Torr) wird durch mehrere Turbomolekularpumpen und Ionengetterpumpen aufrechterhalten.

Die nahezu parallel verlaufende Strahlung wird von einem mit Gold bedampften sphärischen Spiegel (Sp) auf den Eintrittsspalt (ES) fokussiert. Da der Ablenkwinkel etwa 10° beträgt, gelangt infolge der optischen Konstanten des Goldes nur Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 20 \AA in den Spektrographen.⁴³ Auf diese Weise reduziert man einen großen Teil des Streulichtes kurzer Wellenlängen.

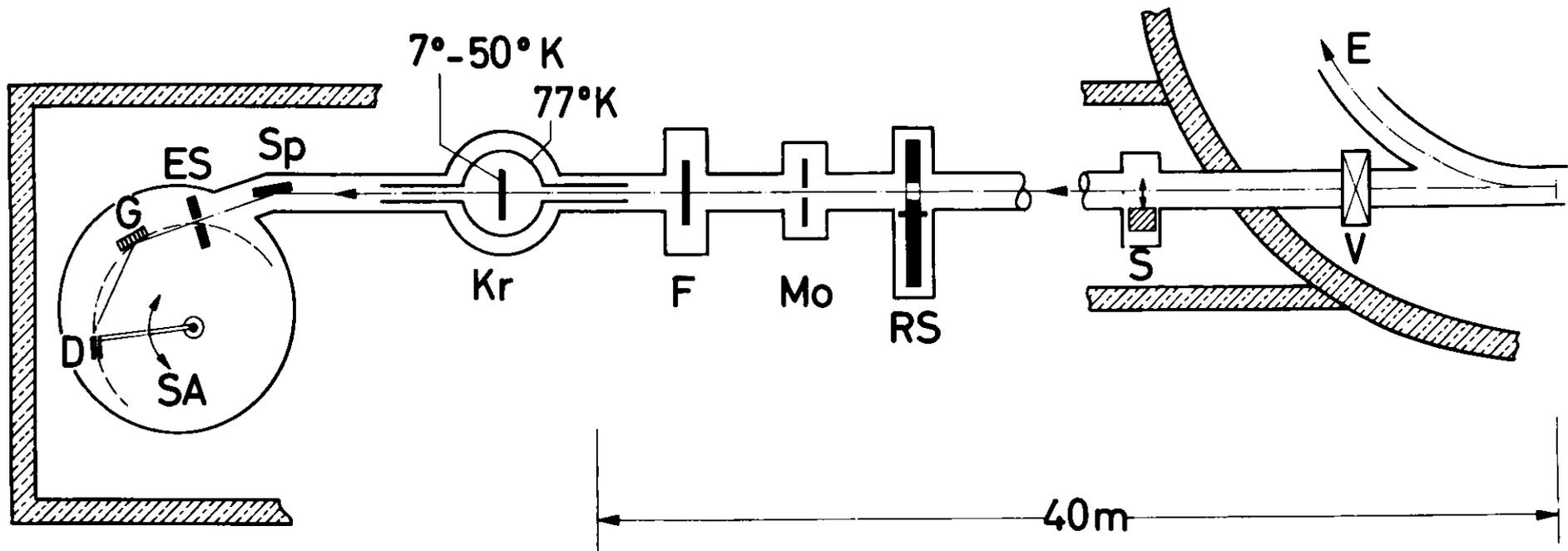


Abb. 3

Experimenteller Aufbau. E = Elektronenbahn im Synchrotron,
 V = Ventil, S = Strahlverschluß, RS = rotierende Scheibe,
 Mo = Monitor (Cu-Be-Blech), F = Filter, Kr = Kryostat,
 Sp = Vorspiegel, ES = Eintrittsspalt des Rowland Spektrographen,
 G = Gitter, D = Detektor (Photomultiplier hinter dem Austritts-
 spalt), SA = Schwenkarm

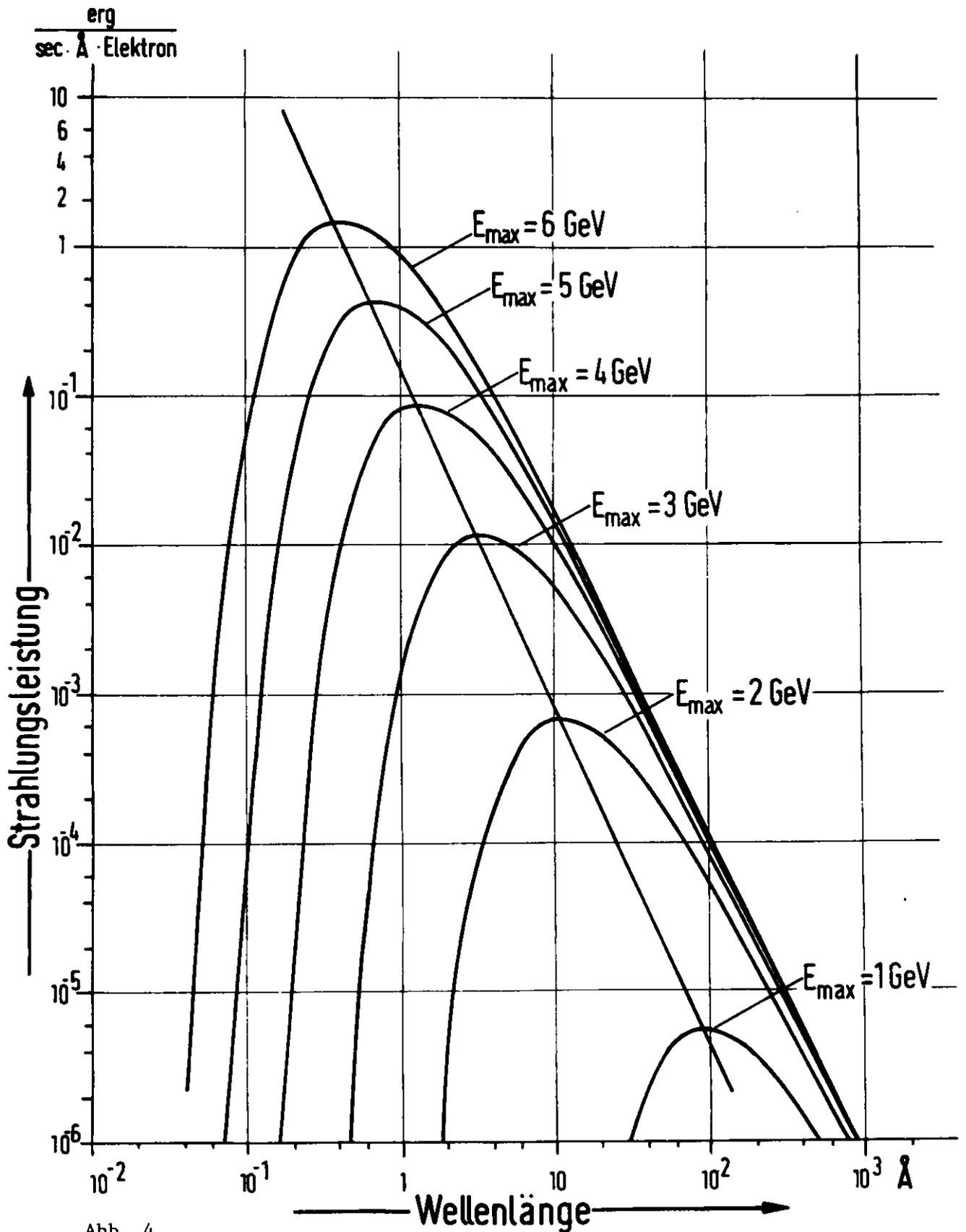


Abb. 4

Über die Beschleunigungszeit gemittelte Spektralverteilung der Synchrotronstrahlung eines auf verschiedene Endenergien beschleunigten Elektrons. (Die Abbildung ist der Arbeit⁴¹ entnommen.)

Vom Eintrittsspalt (ES) fällt das Licht auf das Gitter (G), wird spektral zerlegt und gelangt dann durch den Austrittsspalt auf die Wolframkathode eines Photomultipliers (Typ: Bendix M 306). Der Austrittsspalt und der Multiplier (Detektor: D) sind an einem Schwenkarm (SA) befestigt. Um ein Spektrum aufzunehmen, wird der Schwenkarm langsam bewegt, wobei sich gleichzeitig die Spaltbacken zusammen mit dem Multiplier in der Weise drehen, daß der Austrittsspalt auf dem Rowlandkreis bleibt und immer senkrecht zur Strahlrichtung steht und außerdem immer nahezu dieselbe Stelle auf der Kathode des Multipliers beleuchtet wird. Diese Anordnung führt zu einer konstanten Wellenlängenauflösung $\Delta\lambda$ über den gesamten Spektralbereich.

Der Durchmesser des Rowlandkreises beträgt 1 m. Die Spaltweiten des Eintritts- und Austrittsspaltess lassen sich von ca. 15 μ bis 300 μ variieren. Die verwendeten Gitter (Bausch & Lomb) haben 2400 und 3600 Striche pro mm. Beide sind mit Gold bedampft. Der Blazewinkel des ersten beträgt $4^{\circ}16'$, der des zweiten $3^{\circ}08'$.

Zur Wellenlängeneichung dienten die Absorptionslinien der Edelgase, die von Codling und Madden mit der Synchrotronstrahlung ausführlich untersucht worden sind.^{33,34,44-46} Gleichzeitig wurde auch anhand der gemessenen Absorptionslinien die Wellenlängenauflösung $\Delta\lambda$ getestet. Sie betrug bei den meisten Messungen 0,1 \AA bis 0,2 \AA .

Da über den Vorspiegel (Sp) nur Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 20 \AA in den Spektrographen gelangt, ist der Bereich von 20 \AA bis 40 \AA frei von Streulicht höherer Ordnungen. Um in diesem Bereich zu messen, muß der effektive Einfallswinkel ϕ_{eff} (Einfallswinkel minus Blazewinkel) mindestens 85° betragen.⁴³ Der größte Einfallswinkel ϕ_{eff} betrug bei den Messungen allerdings nur 83° . In diesem Fall lag der Einsatz der registrierten Strahlung erst bei 24 \AA . Durch Erniedrigung des Einfallswinkels kann man nun den Einsatz der registrierten Strahlung noch weiter zu höheren Wellenlängen hin verschieben. Im Bereich bis zur doppelten Wellenlänge tritt dann kein Streulicht höherer Ordnungen auf. Der kleinste effektive Einfallswinkel ϕ_{eff} betrug 68° . In diesem Fall setzt das Spektrum erst bei 80 \AA ein und ist somit bis 160 \AA frei von höheren Ordnungen.

Bei größeren Wellenlängen werden zur Unterdrückung der höheren Ordnungen Filter in den Strahlengang gestellt (s. Abb. 3), die die Eigenschaft haben, das Licht unterhalb einer gewissen Wellenlänge λ_{Fi} stark zu absorbieren. Im Bereich von λ_{Fi} bis $2 \lambda_{Fi}$ wird dann das Streulicht höherer Ordnungen erheblich abgesenkt. Es werden drei verschiedene Filtermaterialien benutzt: Aluminium, Magnesium und Antimon. Bei Al und Mg nutzt man die $L_{II,III}$ -Kante aus: $\lambda_{Al} = 170 \text{ \AA}$, $\lambda_{Mg} = 250 \text{ \AA}$, bei Sb die M_V -Kante: $\lambda_{Sb} = 390 \text{ \AA}$. Wählt man etwa 1000 \AA dicke Filter, so wird der ursprüngliche Streulichtanteil höherer Ordnungen ungefähr auf $1/10$ abgesenkt. Allerdings gilt das bei Al nur im Bereich von 170 \AA bis 270 \AA , bei Mg von 250 \AA bis 330 \AA und bei Sb von 390 \AA bis 420 \AA , da die Filter mit zunehmender Wellenlänge stärker absorbieren und somit das Verhältnis von Streulicht zu Nutzlicht ansteigt.

Durch geeignete Wahl des Einfallswinkels und durch passende Vorfilter läßt sich der Streulichtanteil höherer Ordnungen im Bereich von 25 \AA bis 330 \AA auf weniger als 3 % herunterdrücken. Im Bereich oberhalb von 330 \AA kann er jedoch auf 10 % bis 20 % ansteigen.

Außer diesem Streulicht höherer Ordnungen muß auch das diffuse Streulicht berücksichtigt werden, das durch Staubteilchen oder Unregelmäßigkeiten des Gitters hervorgerufen wird. Es hat keine bestimmte Wellenlänge, sondern umfaßt den gesamten Spektralbereich oberhalb 20 \AA . Dieses Streulicht tritt insbesondere in der Nähe der direkten Reflexion des Gitters auf, also bei kleinen Wellenlängen. Es spielt jedoch auch im Bereich größerer Wellenlängen eine Rolle, wenn die Intensität des registrierten Lichtes in einem begrenzten Spektralbereich besonders gering ist, z.B. bei einer intensiven Absorptionslinie. Das führt dazu, daß man nicht beliebig stark absorbierende Folien ($I_T/I_0 < 1 \%$) in den Strahlengang stellen kann, ohne in die Sättigung zu kommen. Insbesondere macht sich dieses Streulicht bei Wellenlängen oberhalb von 350 \AA bemerkbar; denn in diesem Bereich nimmt die Intensität des Nutzlichtes stärker ab als die des Streulichtes. Insgesamt gesehen bewirkt also das diffuse Streulicht, daß die Meßgenauigkeit für Wellenlängen oberhalb von 350 \AA und unterhalb von 50 \AA nicht besser als 20 % werden kann.

Einige Messungen (festes Kr und Xe zwischen 40 \AA und 100 \AA) wurden nicht nur mit dem Rowland-Spektrographen, sondern auch mit einem Gleitspiegel-Monochromator durchgeführt, der speziell für Messungen mit der Synchrotronstrahlung konstruiert worden ist. Bei diesem Gerät fällt das Licht über einen Vorspiegel auf das Gitter und gelangt über einen weiteren Spiegel auf den feststehenden Austrittsspalt. Zur Wellenlängeneinstellung werden das Gitter und der Vorspiegel gedreht und außerdem der Vorspiegel in Strahlrichtung bewegt, so daß mit zunehmender Wellenlänge der Einfallswinkel größer wird. Bei einem passend gewählten Blazewinkel des Gitters hat das zur Folge, daß immer im Spektralmaximum des Gitters gemessen wird und außerdem kein Streulicht höherer Ordnungen auftritt. Näheres über diesen Monochromator findet man in Ref. 47.

3.3 Kryostat und Gaszelle

Da bei 10^{-6} Torr die Sublimationstemperatur des Xe 58° K und die des Kr 42° K beträgt⁴⁸, benötigt man, um diese Gase im Hochvakuum aufzufrieren, einen Heliumkryostaten. Es wurden zwei verschiedene Typen verwendet: ein Badkryostat und ein Verdampferkryostat. Beim Badkryostaten handelt es sich im wesentlichen um einen mit flüssigem Helium gefüllten Kühlfinger, an dem die Meßprobe befestigt ist. Um die Strahlungsverluste zu verringern, ist dieser Kühlfinger von einer mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kühlfalle und einem Strahlungsschild umgeben, das mit der Kühlfalle in Wärmekontakt steht. Beim Verdampferkryostaten (s. Abb. 5) gelangt das flüssige He durch ein enges Rohr in den Verdampfer, einen Kupferblock mit vielen engen Kanälen. Durch ein Rohr mit größerem Querschnitt wird dann das Heliumgas abgepumpt. Ein Strahlungsschild, das den Verdampfer mit der Meßprobe umgibt, wird von dem noch kalten Heliumgas gekühlt. Reduziert man den Gasstrom mit einem Regelventil, so lassen sich alle Temperaturen zwischen 7° K und der Zimmertemperatur einstellen. Die Temperatur des flüssigen Heliums ($4,2^\circ \text{ K}$) wurde bei beiden Kryostaten nicht erreicht. Als Temperaturfühler diente ein Au-Fe-Thermoelement. Um auch beim Badkryostaten die Temperatur zu variieren, betreibt man ihn als Verdampferkryostat, d.h. man läßt in den Kühlfinger laufend ein wenig Helium, das dann sofort verdampft. Die Temperatur läßt sich jedoch nicht so genau regeln wie beim eigentlichen Verdampferkryostaten.

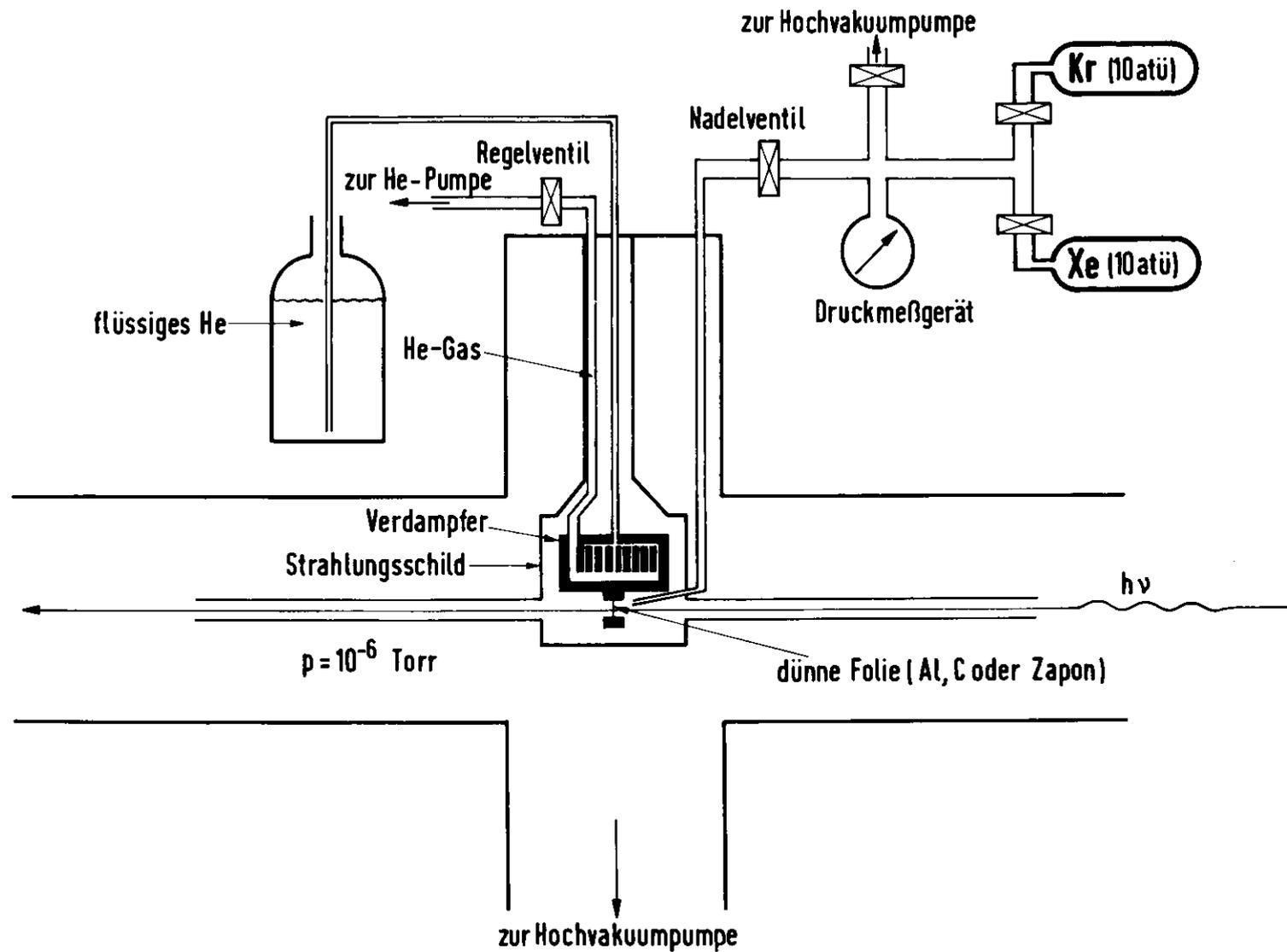


Abb. 5 Kryostat und Aufdampfsystem

Die für die optischen Transmissionsmessungen benötigten dünnen Xe- und Kr-Schichten werden auf dünne Unterlagen aufgedampft. Hierzu verwendet man 300 Å bis 1000 Å dicke Kohle-, Zapon- oder Aluminiumfolien, die von einem feinen Kupfernetz (Maschenabstand 75 μ) gehalten werden. Um den Raumwinkel, aus dem Fremdmoleküle auf die Unterlage gelangen können, zu verringern, sind am Strahlungsschild 30 bis 40 cm lange in Strahlrichtung verlaufende Rohre angebracht (s. Abb. 5). Der Druck im Vakuumsystem in der Nähe des Kryostaten lag zwischen 10^{-6} und 10^{-7} Torr.

Das für die Messungen verwendete Kr und Xe hatte nach den Angaben der Lieferfirma (L'Air Liquide) einen Reinheitsgrad von 99,999 %. Vor dem Aufdampfen wurde zunächst die Verbindungsleitung zwischen der Gasflasche und dem Kryostaten abgepumpt (ca. 10^{-5} Torr) und anschließend mit Kr bzw. Xe bis zu einem Druck von ca. 700 Torr gefüllt. Mit dem Nadelventil (s. Abb. 5) ließ sich nun die Menge des aufzudampfenden Edelgases dosieren. Die Aufdampfzeiten für eine Schicht betragen 20 sec bis 2 Min. Die Schichtdicken, die sich nur indirekt bestimmen ließen (s. Kapitel 4.2), lagen zwischen 100 Å und 10000 Å. Eine Aufwärmung der Meßprobe durch die Synchrotronstrahlung ließ sich innerhalb einer Meßgenauigkeit von 2° nicht feststellen.

Bei den Gasabsorptionsmessungen wurde der Kryostat durch eine 7,8 cm lange Absorptionszelle ersetzt.⁴⁹ Als Fenster dienten dünne Kohle- oder Aluminiumfolien. Die Drucke in der Zelle, die mit einem Präzisions-Membran-Vakuummeter (Datametrics, Modell 1014) gemessen wurden, lagen beim Kr zwischen 2 und 5 Torr und beim Xe zwischen 0,1 und 1 Torr. Die Genauigkeit des Geräts beträgt $\pm 0,1$ %, der Druck in der Gaszelle wurde innerhalb von ± 2 % konstant gehalten.

3.4 Elektronik

Wie schon in Kapitel 3.1 erwähnt, handelt es sich bei DESY um eine gepulste Lichtquelle. Für die Verstärkung der Meßsignale werden daher phasenempfindliche Wechselstromverstärker (Princeton Applied Research, Modell HR8) verwendet. Um Störsignale durch 50 Hz-Brummspannungen auszuschalten, unterdrückt man jeden zweiten Lichtimpuls mit Hilfe einer rotierenden Scheibe (s. Abb. 3). Die Verstärker arbeiten dann mit 25 Hz-Signalen.

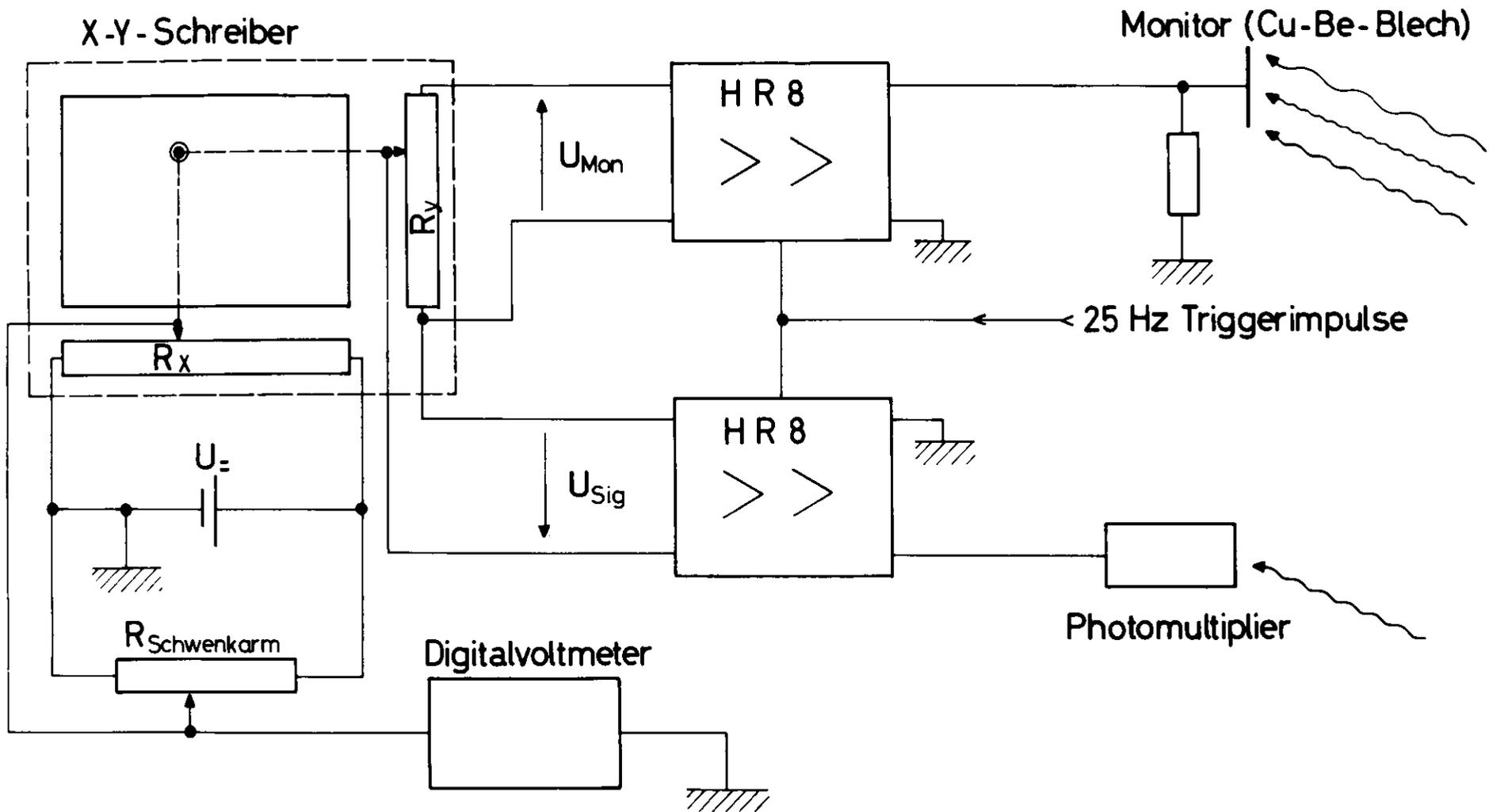


Abb. 6 Meßelektronik

In Abb. 6 ist das Prinzipschaltbild der Meßelektronik aufgezeichnet. Das vom Multiplier kommende Signal wird verstärkt (U_{sig}) und steuert den Y-Eingang eines X-Y-Schreibers an (Hewlett Packard 2DR-2A). Um Intensitätsschwankungen des Synchrotrons zu kompensieren, dividiert man das Meßsignal durch ein Monitorsignal, das proportional zur Intensität der auf die Meßprobe fallenden Strahlung ist. Als Detektor für dieses Monitorsignal dient ein Cu-Be-Blech, auf das ein Teil der Synchrotronstrahlung fällt. Der hierbei entstehende Photostrom wird verstärkt und an das Y-Potentiometer des X-Y-Schreibers angeschlossen. Da sich der Schleifer des Potentiometers (gekoppelt damit ist die Feder des Schreibers) so bewegt, daß am Schleifkontakt kein Strom fließt, gilt also $R_{Abgriff} = R_y \cdot \frac{U_{sig}}{U_{Mon}}$. Eine Intensitätsschwankung von 50 % macht sich dann um weniger als 3 % bemerkbar.

Um die Wellenlänge zu registrieren, ist der Schwenkarm des Rowland-Spektrographen mit einem Potentiometer gekoppelt, an das eine Gleichspannung $U_{\underline{}}$ gelegt wird. Am Abgriff, der mit dem X-Eingang des Schreibers verbunden wird, entsteht eine Spannung U_x , die die Stellung des Schwenkarmes und somit die Wellenlänge angibt. Bewegt man den Schwenkarm, so erhält man auf dem Schreiber ein Meßspektrum, d.h. den normierten Photomultiplierstrom in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Genaue Wellenlängenangaben ($\Delta\lambda=0,05 \text{ \AA}$) können zusätzlich mit einem fünfstelligen Digitalvoltmeter (Dynamco, Modell DM 2022 S) gemacht werden. Die Meßspektren werden mit Hilfe eines Analog-Digital-Wandlers (s. Sonntag⁵⁰) auf Lochkarten übertragen und von einer elektronischen Rechenanlage (IBM 360/75) ausgewertet.

3.5 Resultierende Meßgenauigkeit

Um möglichst gute Resultate zu erhalten, werden die Spektren vieler Kr- oder Xe-Schichten mit unterschiedlicher Dicke gemessen. Kleine Löcher oder eventuelle Inhomogenitäten der Schichten beeinflussen am wenigsten die Meßgenauigkeit, wenn die Absorption nicht viel größer als 70 % ist. (Näheres hierüber findet man bei Radler⁵¹). Andererseits lassen sich feine Strukturen des Absorptionskoeffizienten besonders gut an dicken Schichten erkennen. Für die Meßgenauigkeit, die außerdem durch das Streulicht (s. Kapitel 3.2) und die Intensitätsschwankungen der Lichtquelle (s. Kapitel 3.4) begrenzt wird, kann sich daraus z.B. folgende Konsequenz ergeben:

Während der relative Verlauf des Absorptionskoeffizienten μ in einem großen Spektralbereich (z.B. 100 - 160 eV) auf etwa 10 % genau bestimmt ist - der relative Fehler beträgt also 10 % -, lassen sich innerhalb kleiner Bereiche (z.B. 2 eV) noch Änderungen des Absorptionskoeffizienten μ von 2 % genau erkennen. Die erste Fehlerangabe wird im folgenden mit $F(100 - 160 \text{ eV}) = 10 \%$ bezeichnet, die zweite mit $F(100 - 160 \text{ eV}/2 \text{ eV}) = 2 \%$. Die absolute Angabe des Absorptionskoeffizienten in (cm^{-1}) kann allerdings mit einem größeren Fehler behaftet sein, z.B. $F_{\text{abs}}(120 \text{ eV}) = 20 \%$, da hierbei die Dicke der untersuchten Schicht berücksichtigt werden muß. Detaillierte Fehlerangaben findet man in den Bildunterschriften der in dieser Arbeit gezeigten Absorptionsspektren.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Übersicht der Meßergebnisse

Abbildung 7 zeigt den Absorptionskoeffizienten von festem Kr im Photonenenergiebereich von 30 eV bis 90 eV. Bei 30 eV nimmt μ einen Wert von $4,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ an, d.h. bei einer Schichtdicke von 150 \AA wird bereits die Hälfte der Intensität des eingestrahlten Lichtes absorbiert. Mit zunehmender Photonenenergie fällt der Absorptionskoeffizient steil ab, bei 60 eV ist $\mu = 0,2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Um die Hälfte der eingestrahlten Intensität zu absorbieren, braucht man bei dieser Energie eine 3500 \AA dicke Kr-Schicht. Im Bereich von 60 eV bis 90 eV sinkt μ allmählich auf den Wert $0,15 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ab.

Bei der Absorption im Bereich bis 90 eV werden nur Elektronen aus dem 4s- und 4p-Valenzband angeregt. Erst oberhalb von 90 eV reicht die Photonenenergie aus, um Elektronen aus dem tieferen 3d-Band anzuregen. In diesem Bereich wurde nicht nur die optische Absorption von festem Kr gemessen, sondern auch der Absorptionsquerschnitt von gasförmigem Kr. In beiden Aggregatzuständen zeigt sich eine stark ausgeprägte Linienstruktur (s. Abb. 8), die von den Übergängen aus der 3d-Schale hervorgerufen wird.

Auch im Energiebereich von 100 eV bis 125 eV treten Linienstrukturen auf (s. Innenteil der Abb. 9). Insgesamt gesehen steigt der Absorptionsquerschnitt sowohl für festes als auch für gasförmiges Kr oberhalb von 90 eV bis 200 eV auf den siebenfachen Wert an (s. Abb. 9), um dann im Bereich zwischen 220 eV und 500 eV wieder langsam abzufallen. Bei 210 eV reicht die Photonenenergie aus, um Elektronen der 3p-Schale anzuregen. Eine Linienstruktur ist allerdings innerhalb einer relativen Meßgenauigkeit von 3 % nur beim festen Kr zu sehen.

Beim festen bzw. gasförmigen Xe werden ähnliche Absorptionsspektren gemessen. Abb. 10 zeigt den Absorptionskoeffizienten von festem Xe im Bereich zwischen 30 eV und 64 eV. In diesem Bereich werden nur Elektronen aus dem 5s-5p-Valenzband angeregt. Oberhalb von 64 eV reicht die Photonenenergie aus, um Elektronen der 4d-Schale anzuregen. Sowohl im gasförmigen als auch im festen Xe tritt eine stark ausgeprägte Linienstruktur auf (s. Abb. 11).

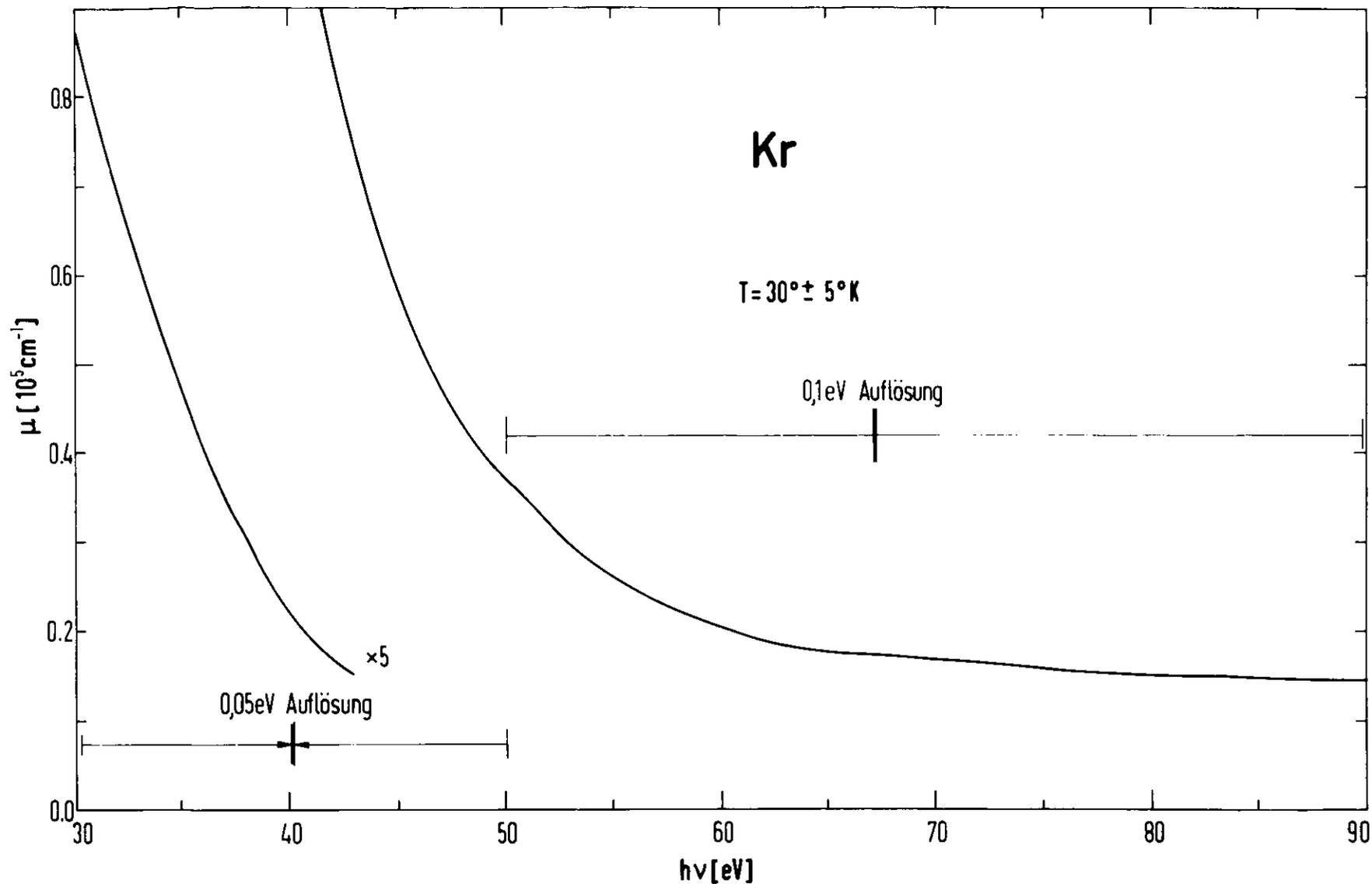


Abb. 7 Absorptionskoeffizient von festem Kr im Photonenenergiebereich von 30 eV bis 90 eV. Für die Meßgenauigkeit (s. Kapitel 3.5) gelten folgende Werte: $F(30-45 \text{ eV}) = 25 \%$, $F(45-90 \text{ eV}) = 10 \%$, $F(30-40 \text{ eV}/1 \text{ eV}) = 5 \%$, $F(40-90 \text{ eV}/2 \text{ eV}) = 2 \%$, $F_{\text{abs}}(50 \text{ eV}) = 25 \%$.

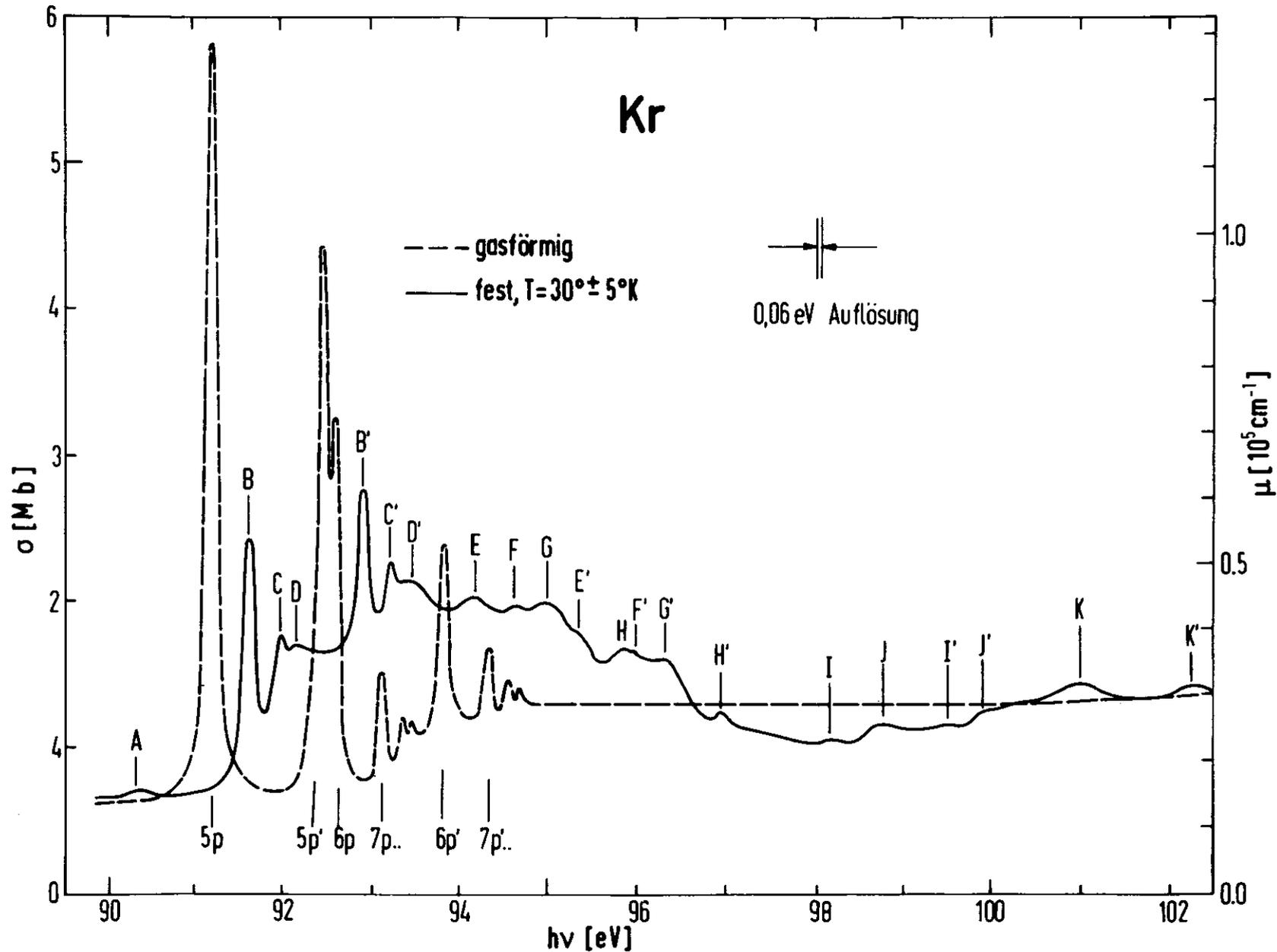


Abb. 8 Absorptionsspektren von gasförmigem und festem Kr am Einsatz der $3d \rightarrow np$ -Übergänge. Meßgenauigkeit: $F(90-102 \text{ eV}) = 5 \%$, $F(90-102 \text{ eV}/1 \text{ eV}) = 1 \%$, $F_{\text{abs}}(100 \text{ eV}) = 10 \%$.

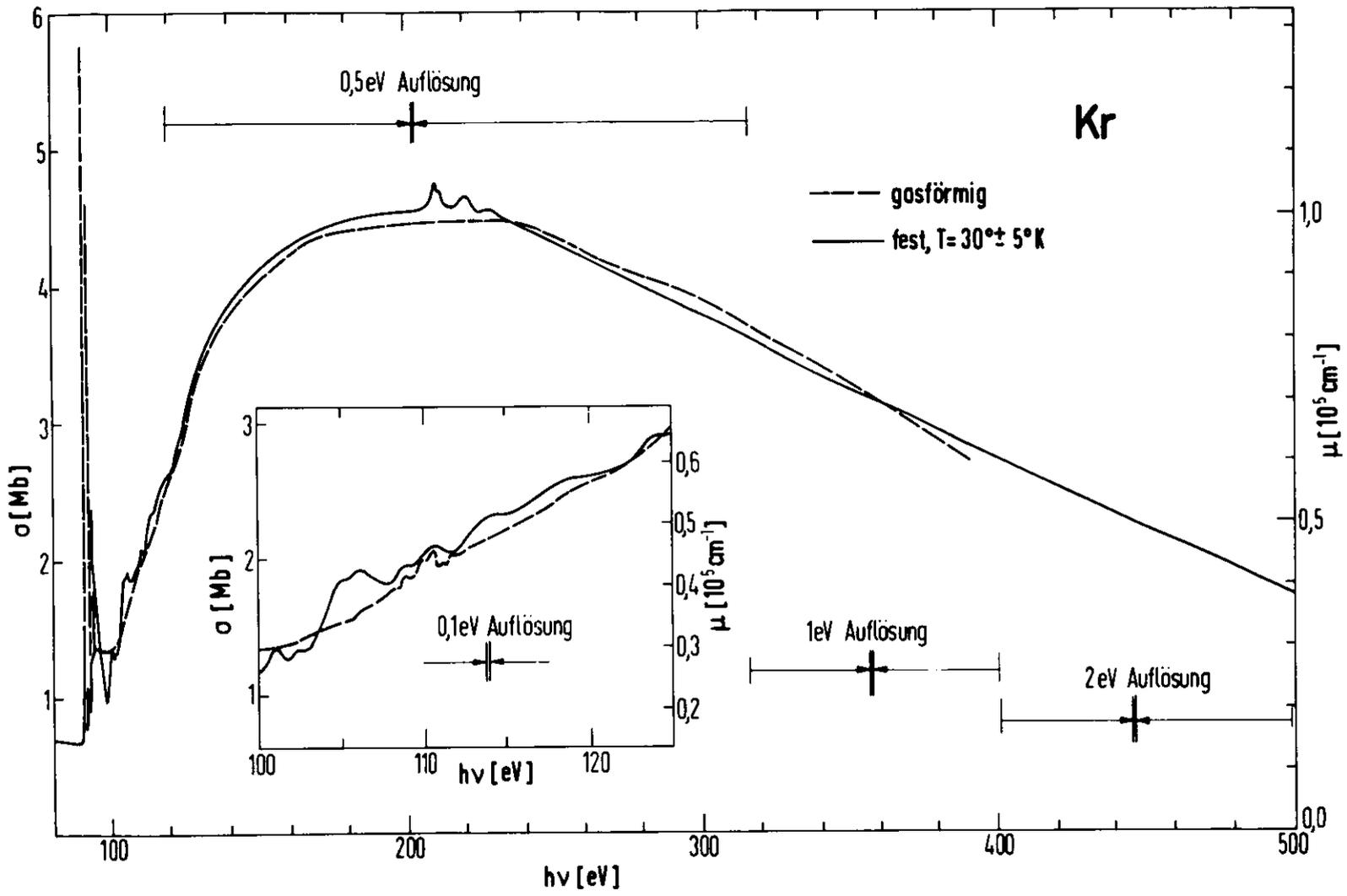


Abb. 9 Absorptionsspektren von gasförmigem und festem Kr im Bereich oberhalb der 3d-Anregungen. Meßgenauigkeit: $F(100-125 \text{ eV}) = 10 \%$, $F(125-300 \text{ eV}) = 20 \%$, $F(300-500 \text{ eV}) = 30 \%$, $F(100-125 \text{ eV}/3 \text{ eV}) = 1 \%$, $F(125-250 \text{ eV}/5 \text{ eV}) = 3 \%$, $F(250-500 \text{ eV}/10 \text{ eV}) = 5 \%$, $F_{\text{abs}}(120 \text{ eV}) = 10 \%$.

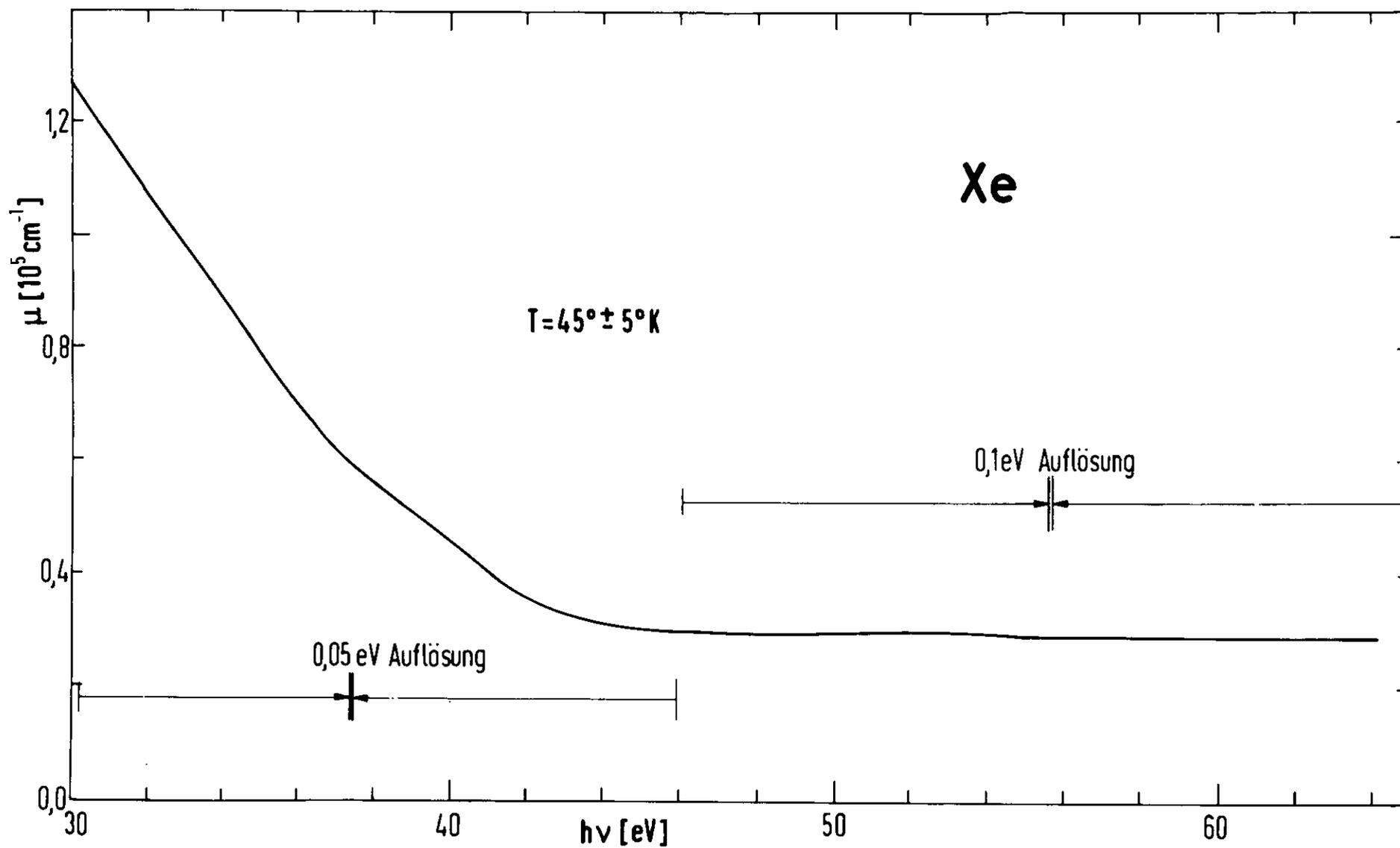


Abb. 10 Absorptionskoeffizient von festem Xe im Photonenenergiebereich von 30 eV bis 64 eV, Meßgenauigkeit: $F(30-45 \text{ eV}) = 25 \%$, $F(45-64 \text{ eV}) = 10 \%$, $F(30-40 \text{ eV}/1 \text{ eV}) = 5 \%$, $F(40-64 \text{ eV}/2 \text{ eV}) = 2 \%$, $F_{\text{abs}}(50 \text{ eV}) = 25 \%$.

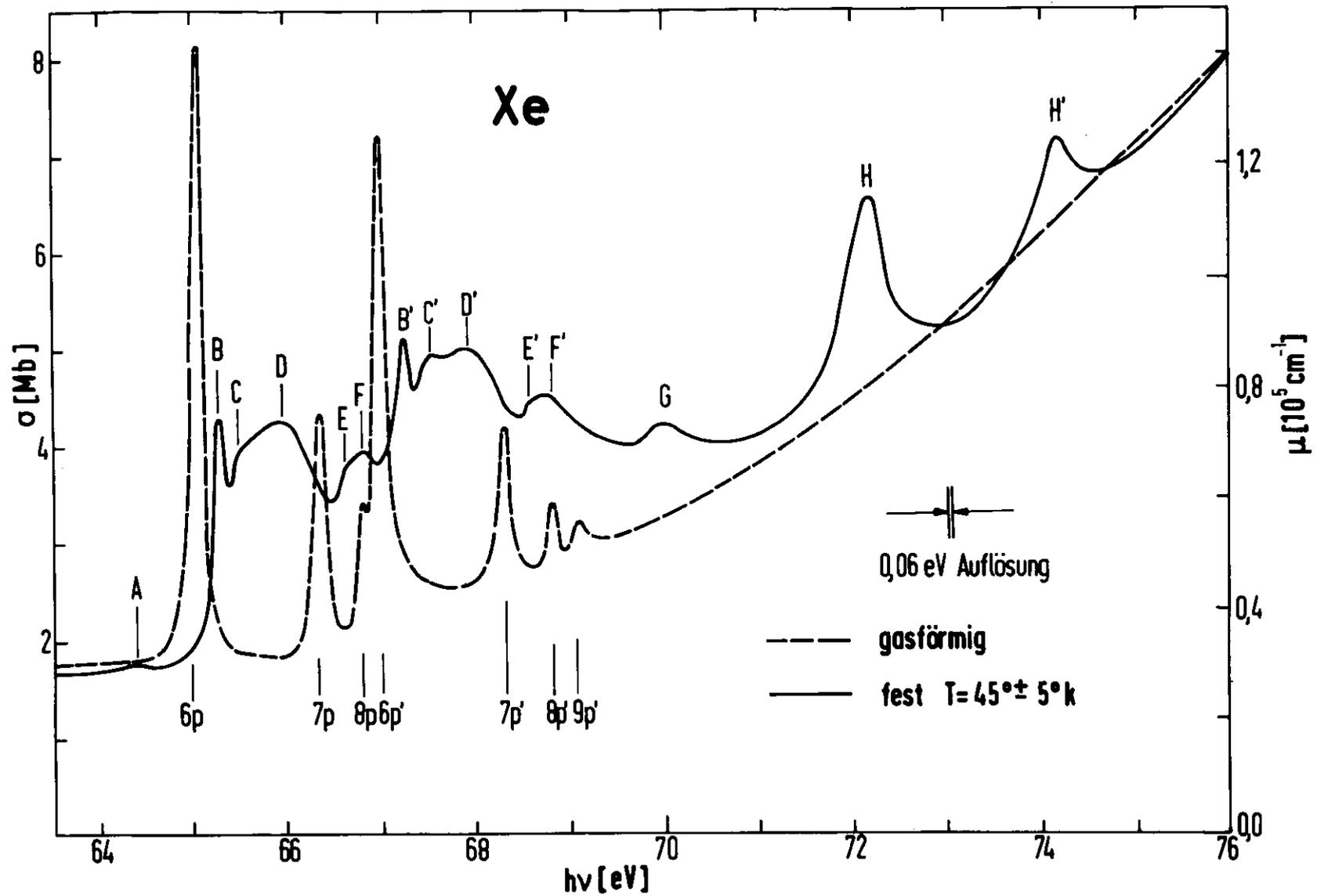


Abb. 11 Absorptionsspektren von gasförmigem und festem Xe am Einsatz der 4d \rightarrow np-Übergänge. Meßgenauigkeit: $F(64-76 \text{ eV}) = 20 \%$, $F(64-76 \text{ eV}/1 \text{ eV}) = 2 \%$, $F_{\text{abs}}(76 \text{ eV}) = 10 \%$.

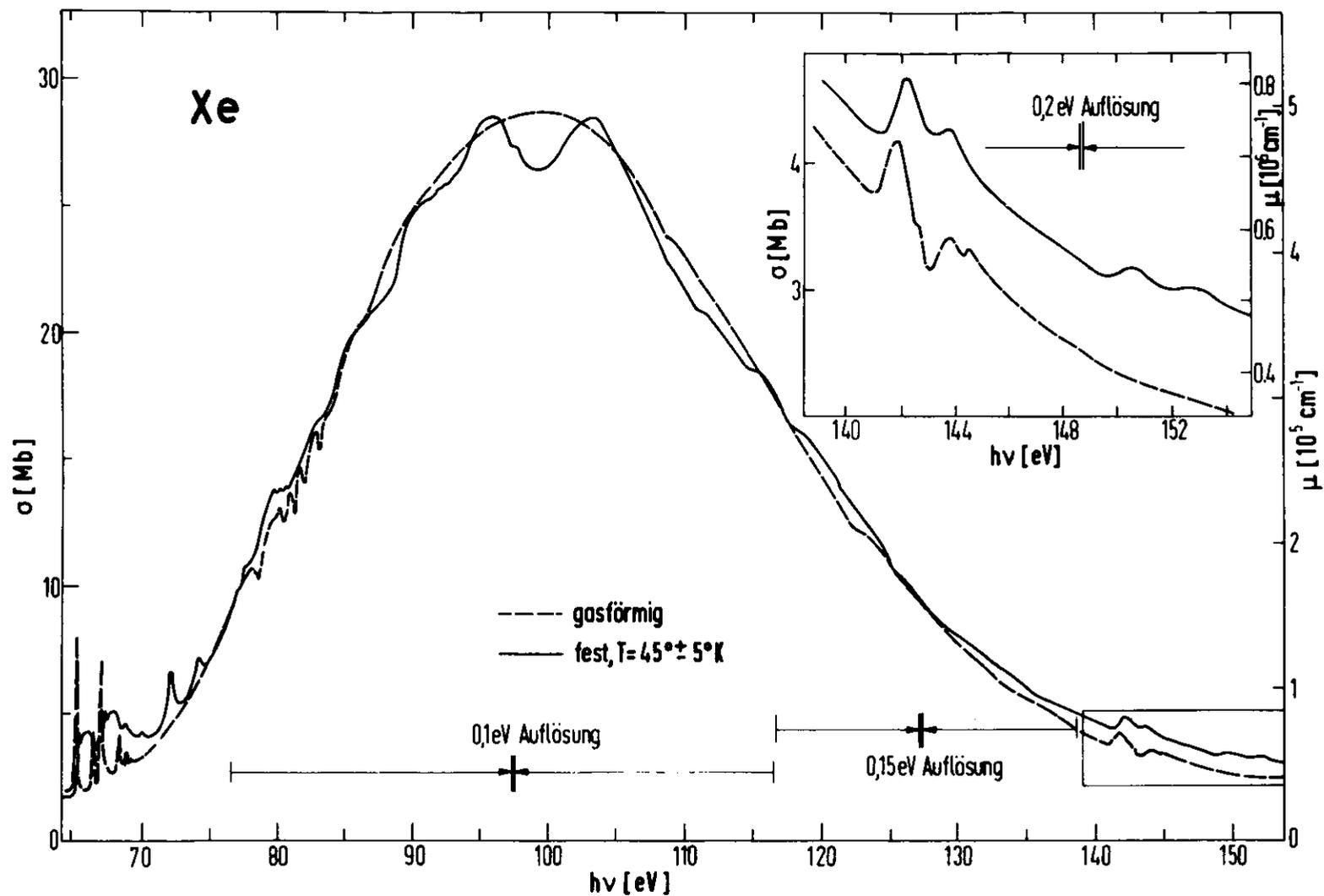


Abb. 12 Absorptionsspektren von gasförmigem und festem Xe im Bereich oberhalb der 4d-Anregungen. Meßgenauigkeit: $F(75-125 \text{ eV}) = 10 \%$, $F(125-155 \text{ eV}) = 25 \%$, $F(75-155 \text{ eV}/3 \text{ eV}) = 2 \%$, $F_{\text{abs}}(80 \text{ eV}) = 10 \%$.

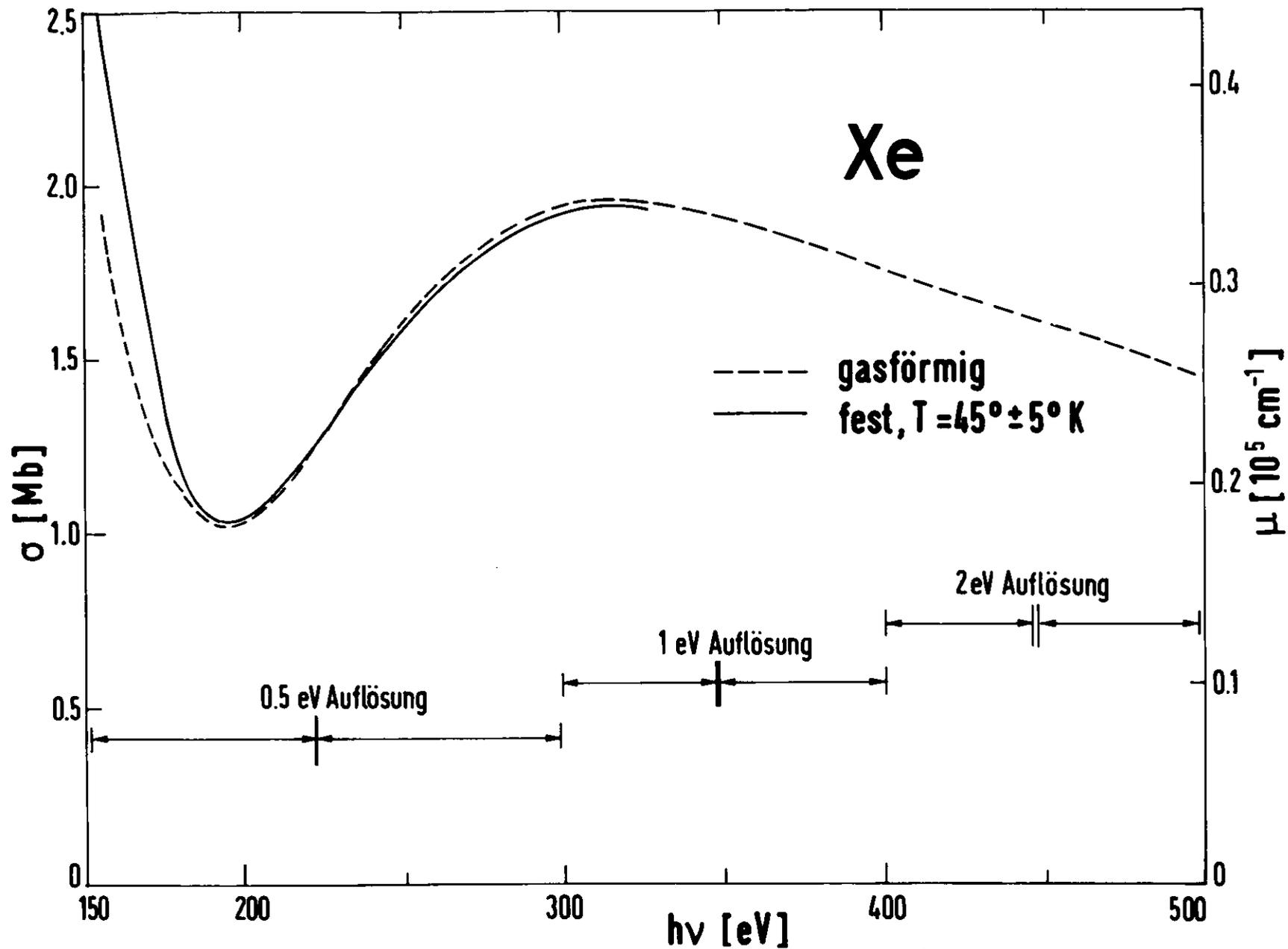


Abb. 13 Absorptionsspektren von gasförmigem und festem Xe im Bereich oberhalb von 155 eV. Meßgenauigkeit $F(155-500 \text{ eV}) = 30 \%$, $F(155-250 \text{ eV}/5 \text{ eV}) = 3 \%$, $F(250 - 500 \text{ eV}/5 \text{ eV}) = 5 \%$, $F_{\text{abs}}(155 \text{ eV}) = 30 \%$.

Wie in Abb. 12 zu sehen ist, erscheint auch bei 80 eV in beiden Aggregatzuständen eine Linienstruktur. Im Bereich von 64 eV bis 95 eV steigt der Absorptionsquerschnitt von 1,8 Mb auf 28 Mb an, also fast auf den 16-fachen Wert. Im Gegensatz zum Gas tritt beim festen Xe im Absorptionsmaximum eine Einsattelung auf. Oberhalb von 105 eV fällt der Absorptionskoeffizient steil ab. Bei 142 eV reicht die Photonenenergie aus, um Elektronen aus der 4p-Schale anzuregen. In den Xe-Absorptionsspektren beider Aggregatzustände findet man bei dieser Energie Linienstrukturen. Oberhalb von 150 eV nimmt der Absorptionsquerschnitt weiter ab (s. Abb. 13). Bei 200 eV beträgt er nur noch 1 Mb. Danach steigt er wieder langsam an und durchläuft bei 330 eV ein leichtes Maximum.

Sowohl beim Kr als auch beim Xe zeigt sich, daß oberhalb des Einsatzes der 3d- bzw. 4d-Anregungen der grobe Verlauf der Absorptionsspektren in beiden Aggregatzuständen nahezu gleich ist. Abweichungen treten nur im Bereich von Linienstrukturen auf.

Ein Teil dieser Ergebnisse ist bereits veröffentlicht worden,^{52,53} und zwar die Messungen am gasförmigen und festen Xe im Bereich von 60 eV bis 150 eV und Kr von 90 eV bis 125 eV. Weitere bisher noch nicht erwähnte Untersuchungen behandeln die Absorption von Xe-Kr-Gemischen und die Temperaturabhängigkeit der Xe-Absorption im Bereich von 64 eV bis 76 eV. Die hierbei ermittelten Absorptionsspektren werden in Kapitel 4.7 gezeigt.

4.2 Bestimmung des absoluten Absorptionskoeffizienten

Da die Dicken der aufgedampften Kr- bzw. Xe-Schichten nicht direkt gemessen wurden, lieferten die Experimente zunächst nur das Produkt $\mu \cdot D = \sigma \cdot n_d \cdot D$. Im Falle des gasförmigen Kr und Xe ließ sich jedoch der Wirkungsquerschnitt σ ermitteln; denn die Länge D der Gaszelle war bekannt, und aus dem Druck in der Zelle, der genau gemessen wurde, folgt unmittelbar n_d . Da nach Gl. (11) der Absorptionsquerschnitt pro Atom, über einen sehr großen Photonenenergiebereich integriert (in dem $n=1$ gilt), für beide Aggregatzustände gleich sein muß, läßt sich aus dem Vergleich von $\int \sigma_{\text{gas}} dE$ und $\int \sigma_{\text{fest}} \cdot n_d \cdot D dE$ das Produkt $n_d \cdot D$ des festen Kr und Xe und somit auch σ_{fest} (Mb) bestimmen. Wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde, ist der grobe relative Verlauf des Absorptionsquerschnitts in beiden Aggregatzuständen gleich. Daher wurde nur in einem begrenzten Energiebereich integriert, im Falle des Kr zwischen 90 eV und 125 eV und im Falle des Xe zwischen 64 eV und 150 eV.

Bei der Umrechnung des Absorptionsquerschnitts in den Absorptionskoeffizienten wurde vorausgesetzt, daß die Gitterkonstante g einer dünnen Schicht mit der eines Einkristalls übereinstimmt, $g_{\text{Kr}} = 5,65 \text{ \AA}$, $g_{\text{Xe}} = 6,13 \text{ \AA}$.¹ Daraus ergibt sich im Falle des Kr:

$$10^5 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 4,51 \text{ Mb} \quad (20)$$

und im Falle des Xe:

$$10^5 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 5,75 \text{ Mb} \quad (21)$$

Aus der Kenntnis des Absorptionskoeffizienten konnte man nun die Schichtdicke berechnen. Die Werte lagen zwischen 100 \AA und 10000 \AA .

4.3 Vergleich mit den bisherigen Messungen

Die Abbildungen 14 und 15 zeigen, wie sich die Meßergebnisse in den Rahmen der bereits vorhandenen Resultate einordnen lassen. In den Fällen, in denen Absorptionslinien photographisch registriert wurden, findet man in den Abbildungen senkrechte Striche. Es ist bemerkenswert, wie gut sich die zahlreichen Ergebnisse zu einem geschlossenen Bild zusammenfügen lassen. Die eingetragenen Absorptionsquerschnitte sind keineswegs angepaßt, sondern von allen Experimentatoren unabhängig bestimmt worden.

Hierbei muß bemerkt werden, daß Baldini, der festes Kr und Xe im Bereich bis 14 eV gemessen hat,³ zunächst keine Absolutwerte des Absorptionskoeffizienten angibt. In einer späteren Arbeit⁵⁴ erwähnt er jedoch, daß die Intensität der ersten Xe-Exzitonenlinie bei 8,36 eV ca. $3 \cdot 10^5 \text{ eV cm}^{-1}$ beträgt. Mit dieser Angabe läßt sich der Absorptionskoeffizient und nach Gl. (21) auch der Absorptionsquerschnitt bestimmen. Weiterhin gibt Baldini im Bereich bis 12 eV die absolute Absorption des Kr an, das zu $\sim 0,3 \%$ in einer $\sim 3,7 \mu$ dicken Neonschicht eingebettet ist. Hieraus kann also unter der Annahme, daß sich unter diesen Bedingungen die Intensität (pro Kr-Atom) der ersten Absorptionslinie des festen Kr nicht ändert, der Absorptionsquerschnitt ermittelt werden.

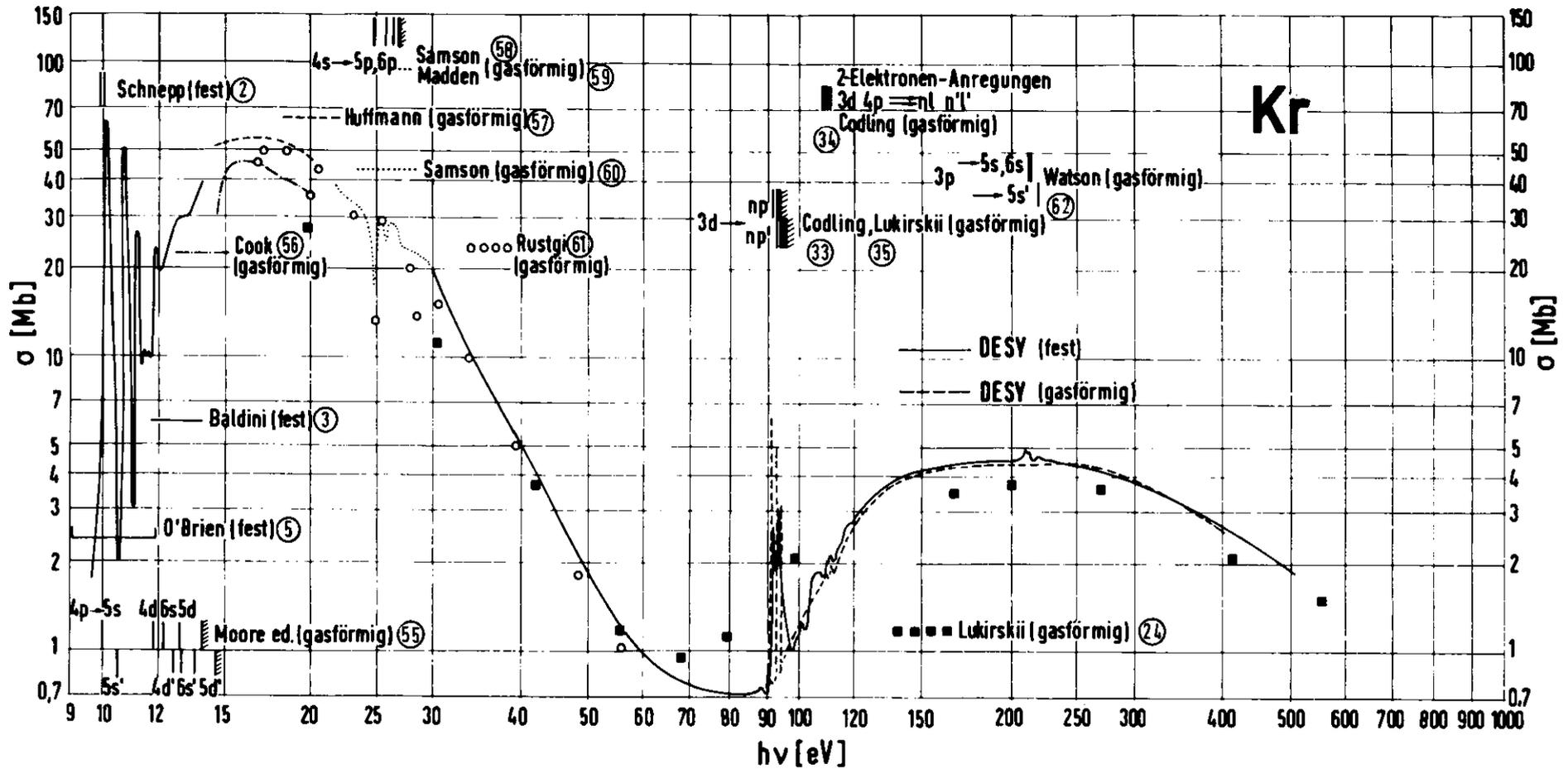


Abb. 14 Absorptionsquerschnitt von gasförmigem und festem Kr im Photonenenergiebereich zwischen 9 eV und 500 eV im Vergleich zu den Ergebnissen anderer Autoren. Die photographisch registrierten Linienstrukturen sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet. Die in den Kreisen eingetragenen Zahlen beziehen sich auf die Literaturangaben.

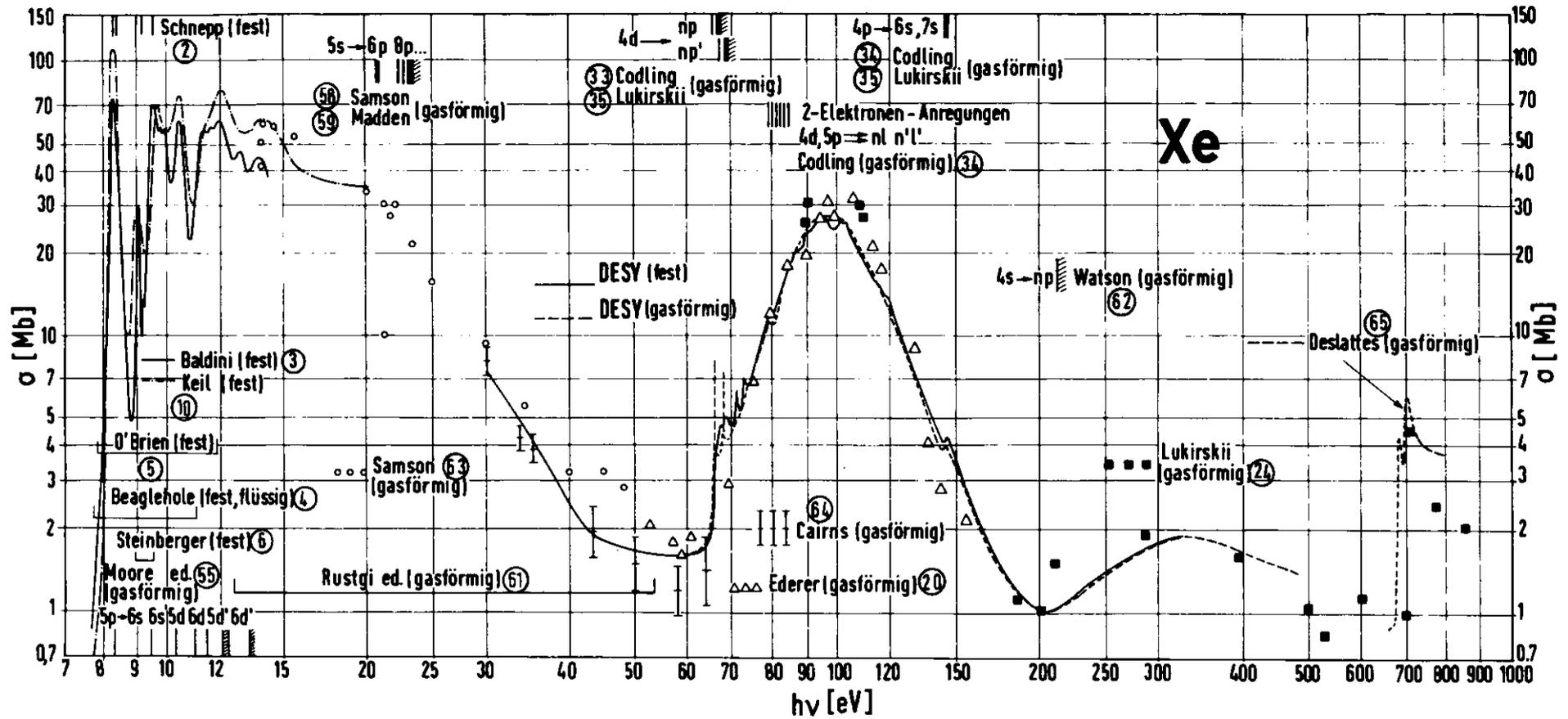


Abb. 15 Absorptionsquerschnitt von gasförmigem und festem Xe im Photonenenergiebereich zwischen 8 eV und 800 eV im Vergleich zu den Ergebnissen anderer Autoren. Die photographisch registrierten Linienstrukturen sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet. Die in den Kreisen eingetragenen Zahlen beziehen sich auf die Literaturangaben.

Im Bereich bis 30 eV werden zur Zeit Reflexionsmessungen an festem Kr und Xe durchgeführt. Bisher liegen nur vorläufige Meßdaten vor, die zwar den Spektralverlauf der Reflektivität zeigen, jedoch nicht die Absoluthöhe. Somit konnte der Absorptionskoeffizient noch nicht durch eine Kramers-Kronig-Analyse ermittelt werden. Näheres über diese Messungen findet man in Kapitel 4.10.

4.4 Realteil des Brechungsindex und effektive Anzahl der Elektronen

Da der Absorptionskoeffizient bzw. Absorptionsquerschnitt des festen Kr und Xe in einem großen Photonenenergiebereich bestimmt worden ist, läßt sich der Realteil des Brechungsindex n recht gut mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehungen berechnen. Hierzu setzt man Gl. 8 in Gl. 9 ein. In dem Bereich, in dem der Absorptionsquerschnitt des festen Kr bzw. Xe noch nicht gemessen worden ist (s. Abb. 14 und 15), wurde der des gasförmigen eingesetzt. Für jedes der beiden Elemente sind etwa 800 n -Werte berechnet worden, deren Energieschrittweite sich so änderte, daß die Linienstruktur gut wiedergegeben werden konnte. Das Integral nach Gl. 9 wurde durch eine Riemannsumme mit ca. 400 Summanden angenähert. Auch hierbei variierte man die Schrittweite gemäß der Struktur des Spektrums. Als Rechenmaschine diente wieder der IBM Groß-Computer 360/75, der für ein Spektrum eine Rechenzeit von weniger als 2 Min benötigte.

Im oberen Teil der Abb. 16 ist der Realteil des Brechungsindex n von festem Kr im Bereich zwischen 10 eV und 500 eV aufgetragen. Wie zu erwarten ist, erscheint die Exzitonenstruktur des Fundamental-Absorptionsbereiches auch im Spektrum des Brechungsindex n . Für Energien zwischen 10 eV und 12 eV schwanken die n -Werte zwischen 1,1 und 2,5. Oberhalb von 14 eV folgt ein relativ glatter Verlauf. Die Linienstruktur der 3d-Übergänge bei ca. 90 eV bewirkt nur eine Variation des Brechungsindex von maximal 0,3 %. Obwohl bei 30 eV der n -Wert ungefähr 0,8 beträgt, liegt die berechnete Reflektivität für senkrechten Einfall unter 2 %. Die gestrichelte Kurve in Abb. 16 zeigt den berechneten n -Verlauf, wenn nur im Bereich von 30 eV bis 500 eV integriert wird. Man sieht, wie wichtig es ist, die Absorption im niederenergetischen Bereich zu berücksichtigen.

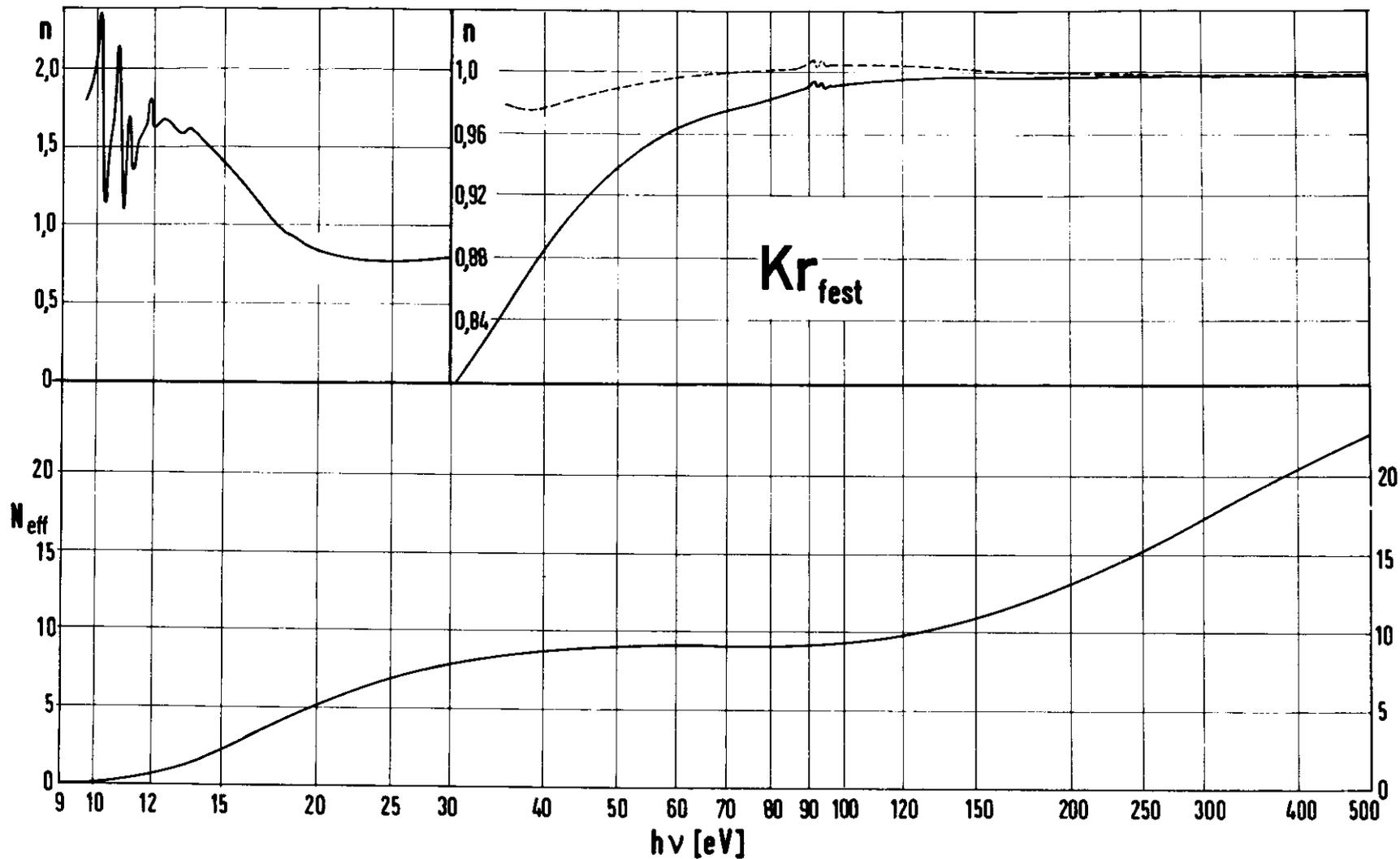


Abb. 16 Mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehungen berechneter Realteil des Brechungsindex n und effektive Anzahl der Elektronen N_{eff} von festem Kr im Photonenenergiebereich zwischen 10 eV und 500 eV. Die gestrichelte Kurve zeigt n für den Fall, daß nur zwischen 30 eV und 500 eV integriert wird.

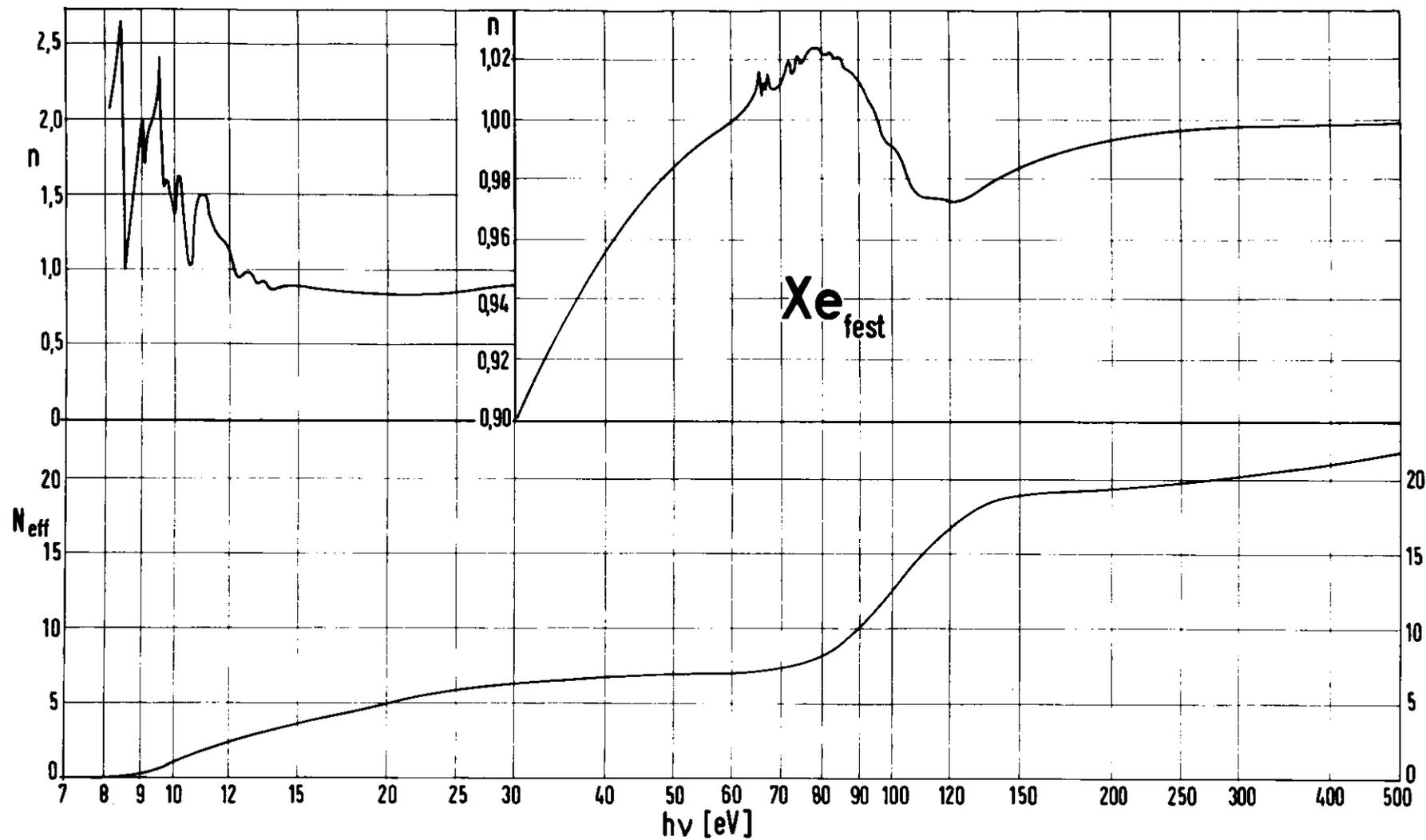


Abb. 17 Realteil des Brechungsindex n (mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehungen berechnet) und effektive Anzahl der Elektronen N_{eff} von festem Xe im Photonenenergiebereich zwischen 8 eV und 500 eV.

Beim Xe (s. Abb. 17) erscheint im Bereich der 4d-Absorption zwischen 60 eV und 140 eV wesentlich mehr Struktur. Insbesondere fällt n im Bereich der starken Absorption zwischen 80 eV und 120 eV von 1,024 auf 0,973 ab, d.h. es tritt eine Änderung des Brechungsindex n von 5 % auf.

Aus den bekannten Absorptionskoeffizienten und den n -Werten läßt sich die effektive Anzahl der Elektronen N_{eff} bestimmen (s. Gl. 11 in Kap. 2.1). Im Falle des Kr sollte N_{eff} bei ca. 90 eV annähernd den Wert 8 annehmen, gemäß den 6 Elektronen der 4p-Schale und den 2 Elektronen aus der 4s-Schale. Der in der Praxis auftretende Wert $N_{\text{eff}}=9$ muß als erstaunlich gut angesehen werden, da im Bereich der maximalen Absorption nur die relativ ungenauen Werte des Absorptionsquerschnitts vom gasförmigen Kr vorliegen. Im Bereich von 90 eV bis 500 eV nimmt N_{eff} um 14 zu. Dieser Wert ist vernünftig, denn bis zum Einsatz der 2p-Übergänge bei ca. 1,67 keV⁶⁶ sollte sich N_{eff} um ca. 18 erhöhen.

Im Xe liegen die Verhältnisse ähnlich. Bis zum Einsatz der 4d-Übergänge bei 65 eV sollte N_{eff} nahezu den Wert 8 annehmen und bei 500 eV darf N_{eff} den Wert 26 noch nicht erreicht haben, da der Einsatz der 3d-Übergänge erst bei 680 eV beginnt⁶⁵ (s. Abb. 15).

Eine detaillierte Zuordnung von N_{eff} zu den Absorptionsbereichen der einzelnen Unterschalen ist nicht möglich, da sich die Absorptionskontinua zu stark überlappen. Der aus den Meßwerten berechnete N_{eff} -Verlauf zeigt, daß die gemessenen Werte des Absorptionskoeffizienten innerhalb der angegebenen Genauigkeit vernünftig sind. Nachträglich wird hierdurch die Methode bestätigt, den Absorptionskoeffizienten des festen Kr bzw. Xe ohne direkte Schichtdickenmessung zu bestimmen (s. Kap. 4.2).

4.5 Grober Verlauf des Absorptionskoeffizienten

Der verzögerte Einsatz der d+f-Übergänge, wie er schon von Ederer²⁰ am gasförmigen Xe gemessen wurde, tritt auch beim festen Xe auf (s. Abb. 12), und zwar erscheint das Maximum der Absorption 35 eV oberhalb des Einsatzes der 4d-Übergänge. Dieser Effekt, der sich auf die Coulombbarriere des Potentials für f-symmetrische Zustände zurückführen läßt (s. Kap. 2.3), ist also, wie zu erwarten war, unabhängig vom gasförmigen oder festen

Aggregatzustand des Xe. Der relativ steile Abfall des Absorptionsquerschnitts für Photonenenergien oberhalb von 100 eV läßt sich nach Cooper²¹ auf die Tatsache zurückführen, daß das berechnete Dipol-Matrixelement infolge der Coulombbarriere des effektiven Potentials für d→f-Übergänge (s. Abb. 2) einen typischen Resonanzcharakter zeigt und etwa 80 eV oberhalb des Einsatzes der 4d-Übergänge sein Vorzeichen ändert. Die Absorption müßte also bei dieser Energie minimal sein und für höhere Energien wieder ansteigen. Schließlich wird sich die Oszillatorenstärke der d→f-Übergänge erschöpfen, der Absorptionsquerschnitt müßte daher nach einem weiteren Maximum wieder abfallen. Qualitativ wird dieser Verlauf auch durch das Experiment bestätigt. Minimal wird die Absorption allerdings nicht bei 145 eV, sondern erst bei 200 eV. Die Lage des zweiten Maximums bei 330 eV, dessen Existenz sich allein durch die d→f-Übergänge deuten läßt, wird nicht nur durch die bei 142 eV einsetzenden 4p-Übergänge beeinflusst, sondern auch durch die bei 210 eV einsetzenden 4s-Übergänge (s. Abb. 15).

Beim Kr wird die Absorption erst 100 eV oberhalb des Einsatzes der 3d-Übergänge maximal (s. Abb. 9). Dieser verzögerte Einsatz der d→f-Übergänge tritt wie beim Xe in beiden Aggregatzuständen auf. Das Dipol-Matrixelement zeigt jedoch im Gegensatz zum Xe keinen Resonanzcharakter, weil das effektive Potential für f-symmetrische Zustände im gesamten Bereich zum Kern hin ansteigt, also keine Barrierenstruktur aufweist (s. Abb. 2). Daher fällt der Absorptionsquerschnitt oberhalb von 200 eV wesentlich schwächer ab als im Falle des Xe. Überlagert wird die Absorptionsstruktur allerdings noch von den bei 210 eV einsetzenden 3p-Übergängen.

Der Verlauf des Wirkungsquerschnitts von 30 eV bis zum Einsatz der d-Übergänge, der nur an festem Kr und Xe untersucht worden ist (s. Abb. 7 und 10), stimmt recht gut mit den von anderen Autoren gemessenen Werten des gasförmigen Kr und Xe überein (s. Abb. 14 und 15). Es handelt sich hierbei um Übergänge aus dem Kr-4s-4p- bzw. Xe-5s-5p-Valenzband in höhere Zustände des Leitungsbandes. Hier zeigt sich wieder, daß weit oberhalb des Einsatzes von Übergängen, also in der Kontinuumsabsorption, der Absorptionsquerschnitt unabhängig davon ist, ob der gasförmige oder der feste Aggregatzustand vorliegt. Die Elektronen in den oberen Leitungsbandzuständen verhalten sich also wie freie Elektronen.

Mit Hilfe eines Einelektronen-Modells (s. Kap. 2.2 und 2.3) haben Cooper, Fano und Manson^{22,23} sowie McGuire⁶⁷ unter Benutzung der von Herman und Skillman³⁶ berechneten Atompotentiale die Absorptionsquerschnitte vieler Elemente im extremen Vakuum UV theoretisch bestimmt. Im Gegensatz zu Cooper, Fano und Manson, die numerisch berechnete Kontinuums-Eigenfunktionen verwendet haben, konnte McGuire mathematisch geschlossene Lösungen der Eigenfunktionen angeben, da er die berechneten Atompotentiale³⁶ durch stückweise lineare Funktionen annäherte. Die resultierenden Wirkungsquerschnitte für Kr und Xe sind in Abb. 18 eingetragen. Zum Vergleich sind auch die gemessenen Absorptionsspektren von festem Kr und Xe eingezeichnet (die im groben Verlauf mit denen von gasförmigem Kr und Xe übereinstimmen). Man sieht, daß die Theorie die Hauptmerkmale des groben Absorptionsverlaufes qualitativ richtig wiedergibt, nämlich den Abfall der Absorption bis zum Einsatz der d-Übergänge, den verzögerten Einsatz der d→f-Übergänge und das zweite Absorptionsmaximum des Xe bei 330 eV.

Bei einem quantitativen Vergleich erscheinen allerdings erhebliche Abweichungen, auch beim Vergleich der theoretischen Werte untereinander (siehe z.B. Kr von 30 eV bis 100 eV). Vor dem Einsatz der d-Übergänge sind die theoretischen Werte meistens zu gering. Im Bereich von 70 eV bis 150 eV verlaufen im Xe die berechneten Absorptionsquerschnitte viel zu steil. Das Absorptionsmaximum des Xe, das im Experiment bei 100 eV auftritt und 30 Mb beträgt, sollte nach Manson et al. bereits bei 80 eV liegen und 130 Mb, also mehr als den vierfachen Wert, annehmen.

Eine befriedigende quantitative Übereinstimmung liegt beim Kr im Bereich von 100 eV bis 500 eV vor. Insgesamt zeigt jedoch der quantitative Vergleich, daß die Einelektronen-Näherung noch zu grob ist, um den Absorptionsquerschnitt exakt zu berechnen. Nach McGuire⁶⁷ sollen die Berechnungen lediglich eine erste Näherung darstellen. Sie können verbessert werden, wenn man die Austauschwechselwirkung genauer berücksichtigt und außerdem die Elektron-Elektron-Wechselwirkung mit einbezieht.

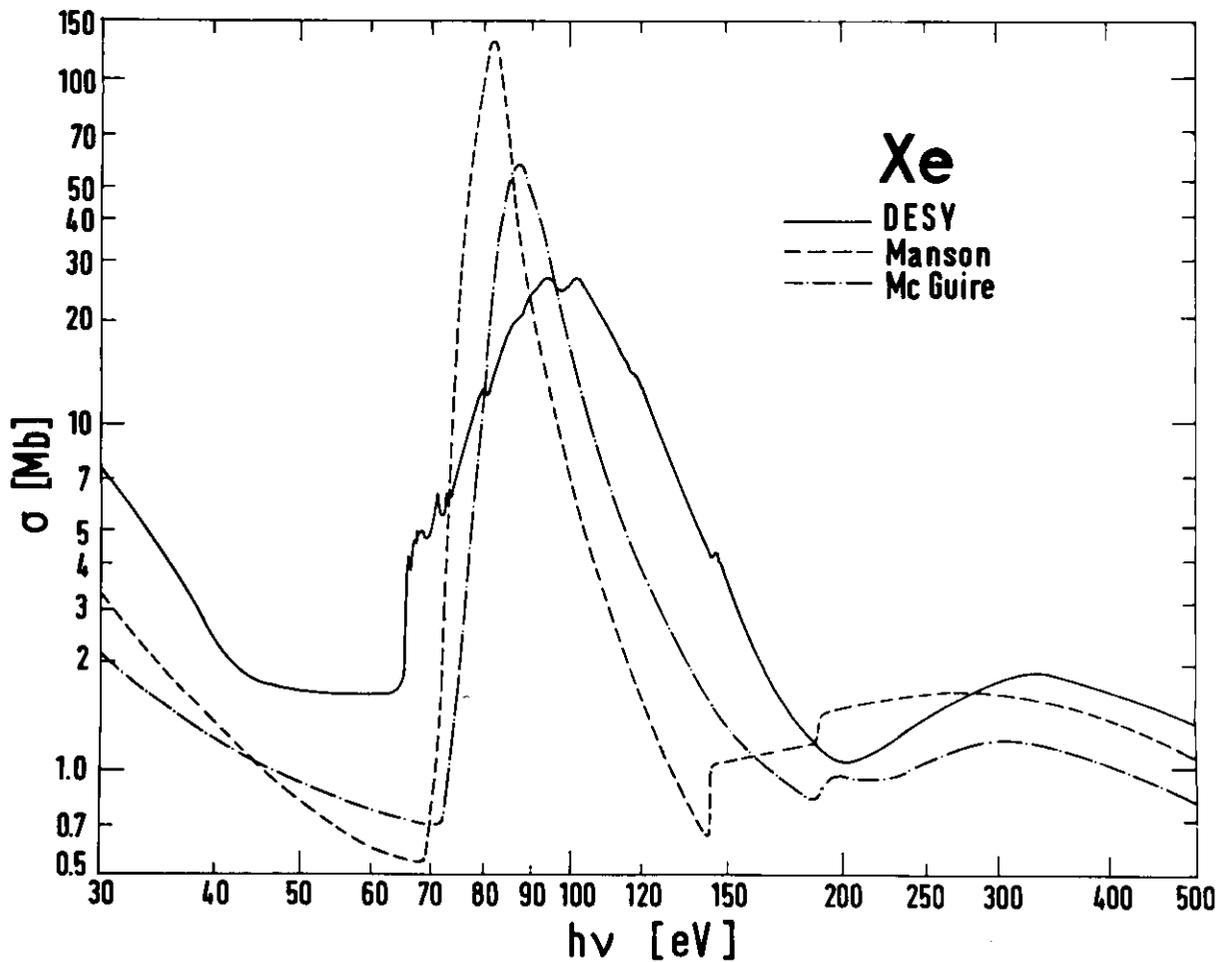
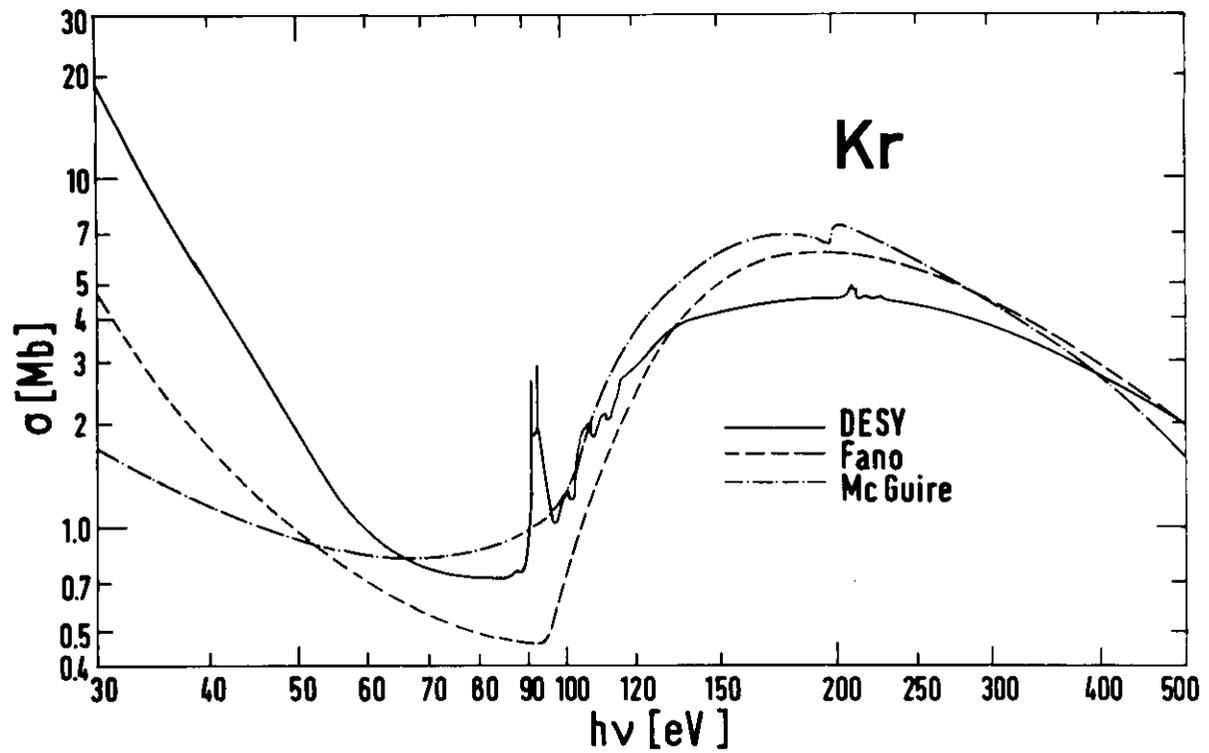
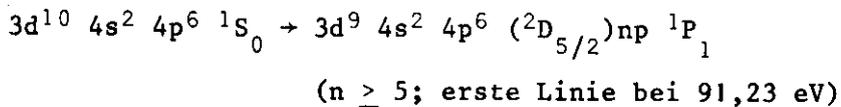


Abb. 18 Berechneter Verlauf des Absorptionsquerschnittes von Kr und Xe nach Fano und Cooper²³, Manson und Cooper²² und McGuire⁶⁷. Zum Vergleich ist der gemessene Absorptionsquerschnitt des festen Kr bzw. Xe eingezeichnet, der im groben Verlauf mit dem des gasförmigen übereinstimmt.

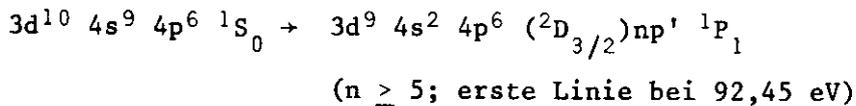
4.6 Linienstruktur der d→p-Übergänge

In der bisher diskutierten Kontinuumsabsorption findet man keine wesentlichen Unterschiede zwischen dem Absorptionsverlauf des gasförmigen Kr bzw. Xe und dem des festen Kr bzw. Xe. Deutliche Abweichungen treten jedoch im Bereich der Linienstrukturen auf. Zunächst sollen nur die 3d→np-Übergänge des Kr und die 4d→np-Übergänge des Xe behandelt werden. Linienstrukturen, die von d→f-Übergängen herrühren, sind in den Spektren nicht zu sehen, da die d→f-Übergänge stark verzögert sind (s. voriges Kapitel) und somit nur als reine Kontinuumsabsorption erscheinen.

Im Falle des gasförmigen Kr (s. Abb. 8) treten oberhalb von 90 eV zwei Linienserien auf, die durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung der 3d-Schale (1,22 eV, siehe Ref. 33) aufgespalten sind, nämlich



und



Codling und Madden³³ haben diese Linien bereits photographisch registriert und die Energielagen genau bestimmt (siehe Tabelle 1). Da die Anregungszeit durch die Möglichkeit, Auger-Elektronen zu erzeugen, stark verkürzt wird, sind die Halbwertsbreiten der Linien relativ groß (0,1 eV). Sie werden also nur unwesentlich von der Auflösung des Spektrographen (0,06 eV) beeinträchtigt.

Linienstrukturen sind auch im Absorptionsspektrum des festen Kr zu sehen (s. Abb. 8). Bei $h\nu=90,28$ eV erscheint eine schwache Linie A, die erst bei dicken Kr-Schichten zu erkennen ist. Die folgenden Strukturen B bis K treten paarweise auf. Ihre genauen Energielagen sind in Tabelle 2 aufgetragen. Die Differenz zweier Partner beträgt wie beim Gas ca. 1,2 eV. Daher wird angenommen, daß die Aufspaltung auch durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung der 3d-Niveaus zustande kommt.

Tabelle 1

Die von Codling und Madden bestimmten Energielagen (eV) der $3p \rightarrow np$ -Absorptionslinien im gasförmigen Kr und der $4d \rightarrow np$ -Absorptionslinien im gasförmigen Xe³³

Krypton

n	$3d^{5/2} \rightarrow np$	$3d^{3/2} \rightarrow np'$
5	91,22	92,44
6	92,57	93,81
7	93,07	94,31
8	93,32	94,55
.		
.		
.		
∞	93,82	95,04

relativer Fehler: 0,02 eV

absoluter Fehler: 0,07 eV

Xenon

n	$4d^{5/2} \rightarrow np$	$4d^{3/2} \rightarrow np'$
6	65,09	67,02
7	66,35	68,32
8	66,83	68,80
9	69,09
10	67,20
.		
.		
.		
∞	67,55	69,52

relativer Fehler: 0,01 eV

absoluter Fehler: 0,02 eV

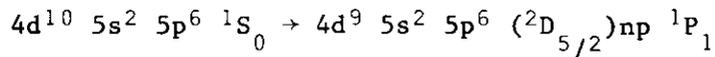
Tabelle 2

Energielagen (eV) der Strukturen am Einsatz der 3d-Übergänge im festen Kr und am Einsatz der 4d-Übergänge im festen Xe

<u>Struktur</u>	<u>festes Kr</u>	<u>festes Xe</u>
A	90,28 ± 0,08	64,36 ± 0,08
B	91,61 ± 0,04	65,28 ± 0,04
B'	92,90 ± 0,04	67,24 ± 0,04
C	91,99 ± 0,04	65,48 ± 0,05
C'	93,22 ± 0,04	67,53 ± 0,1
D	92,13 ± 0,05	65,87 ± 0,08
D'		67,87 ± 0,05
E	94,19 ± 0,05	66,60 ± 0,08
E'	95,34 ± 0,08	
F	94,62 ± 0,08	66,79 ± 0,05
F'		68,68 ± 0,05
G	94,96 ± 0,05	69,98 ± 0,05
G'	96,28 ± 0,1	
H	95,82 ± 0,06	72,17 ± 0,07
H'	96,97 ± 0,06	74,19 ± 0,07
I	98,18 ± 0,06	
I'	99,47 ± 0,06	
J	98,75 ± 0,06	
J'		
K	101,05 ± 0,06	
K'	102,33 ± 0,06	

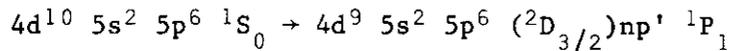
Die prominenten Linien B und B' liegen nur 0,4 eV von den intensivsten Gaslinien 5p und 5p' entfernt. Ihre Halbwertsbreiten entsprechen denen der Gaslinien (ca. 0,1 eV). Daher liegt die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um diskrete Anregungszustände (Exzitonen) handeln könnte. Bevor näher auf die Diskussion eingegangen wird, sollen noch die entsprechenden Xe-Absorptionsspektren gezeigt werden.

Oberhalb von 64 eV treten im Absorptionsspektrum des gasförmigen Xe ebenfalls zwei Linienserien auf (s. Abb. 11), nämlich



($n \geq 6$; erste Linie bei 65,09 eV)

und



($n \geq 6$; erste Linie bei 67,02 eV)

Die von Codling und Madden³³ genau bestimmten Energielagen sind wieder in Tabelle 1 eingetragen. Die durch den Auger-Effekt bedingte Halbwertsbreite der Linien beträgt ungefähr 0,15 eV. Als Spin-Bahn-Aufspaltung der 4d-Schale ergibt sich ein Wert von 1,97 eV.

Auch im Absorptionsspektrum des festen Xe (s. Abb. 11) erscheinen paarweise Strukturen ($\Delta E=2$ eV) und scharfe Linien (B und B'). Die genauen Energielagen findet man in Tabelle 2. Die sehr schwache Linie A ist wie beim Kr nur bei dicken Xe-Schichten zu erkennen. Die Halbwertsbreiten von B und B' sind wieder vergleichbar mit denen der Gaslinien. B und B' liegen nur etwa 0,2 eV von den intensivsten Gaslinien 6p und 6p' entfernt. Im Gegensatz zum Kr sind die Strukturen C und C' nur sehr schwach ausgeprägt. Besonders auffallend sind die breiten Linien H und H' bei 72 eV und 74 eV. In H ist wahrscheinlich der Partner von G enthalten. Oberhalb von 70 eV ist im Spektrum des Xe-Gases innerhalb einer relativen Meßgenauigkeit von 3 % keine Linienstruktur zu sehen. Nach Ederer et al.⁶⁸ tritt jedoch auch in diesem Bereich eine schwache Struktur auf.

4.7 Misch- und Temperatureffekte

Um die Strukturen im Absorptionsspektrum des festen Xe besser zu verstehen, wurde der Einfluß von Fremdatomen untersucht. Da Kr im Energiebereich von 60 eV bis 90 eV nur sehr schwach absorbiert, lag es nahe, Xe mit Kr zu mischen und zusammen aufzufrieren. Man konnte dann erwarten, die Xe-Struktur zwischen 64 eV und 76 eV auch noch bei hohen Kr-Konzentrationen zu erkennen. Abbildung 19 zeigt den Absorptionskoeffizienten mehrerer Xe-Kr-Gemische, die bei ca. 30° K aufgefroren wurden. Es sind die Mischungsverhältnisse der Gasphase angegeben, die sich beim Auffrieren allerdings ändern können. Da nur dünne Schichten untersucht wurden, ist die Linie A nicht registriert worden.

Bei allen Xe-Kr-Gemischen treten die scharfen Linien B und B' innerhalb einer Genauigkeit von 0,2 eV an derselben Stelle auf. Die übrigen Strukturen dagegen verschieben sich mit zunehmender Kr-Konzentration zu höheren Energien. Ist die Xe-Konzentration nur noch etwa 9 %, so beträgt die Änderung mindestens 1 eV; z.B. verschiebt sich D' von 67,9 eV nach 68,9 eV und die Linie H sogar von 72,2 eV nach 74,0 eV. Außerdem werden die Strukturen C bis H und C' bis H' breiter und zum Teil so weit verschmiert, daß sie nicht mehr zu erkennen sind. Die Linien B und B' ändern ihre Halbwertsbreiten praktisch nicht.

Eine weitere Möglichkeit, die Strukturen im Absorptionsspektrum zu beeinflussen, besteht in der Änderung der Aufdampf- und Meßtemperatur (s. Abb. 20). Auch hierbei zeigen die Linien B und B' ein anderes Verhalten als die übrigen Strukturen. Dampft man bei ca. 7° K auf und mißt auch bei dieser Temperatur, so werden die Strukturen stark verbreitert und verschmiert. Die Linien B und B' sind im Verhältnis zu den übrigen nur schwach ausgeprägt. Es ist anzunehmen, daß unter diesen Aufdampfbedingungen Schichten aus sehr kleinen Kristalliten entstehen. Bei Erhöhung der Temperatur, also bei Temperung, bewirkt die zunehmende kinetische Energie eine Umkristallisation zu größeren Kristalliten. Das führt dazu, daß bei einer Meßtemperatur von 45° K die Strukturen erheblich schärfer werden (s. Abb. 20, mittlere Kurve). Sie sind jedoch immer noch wesentlich breiter als unter normalen Aufdampfbedingungen. Die Linien B und B' treten bei diesen getemperten Schichten

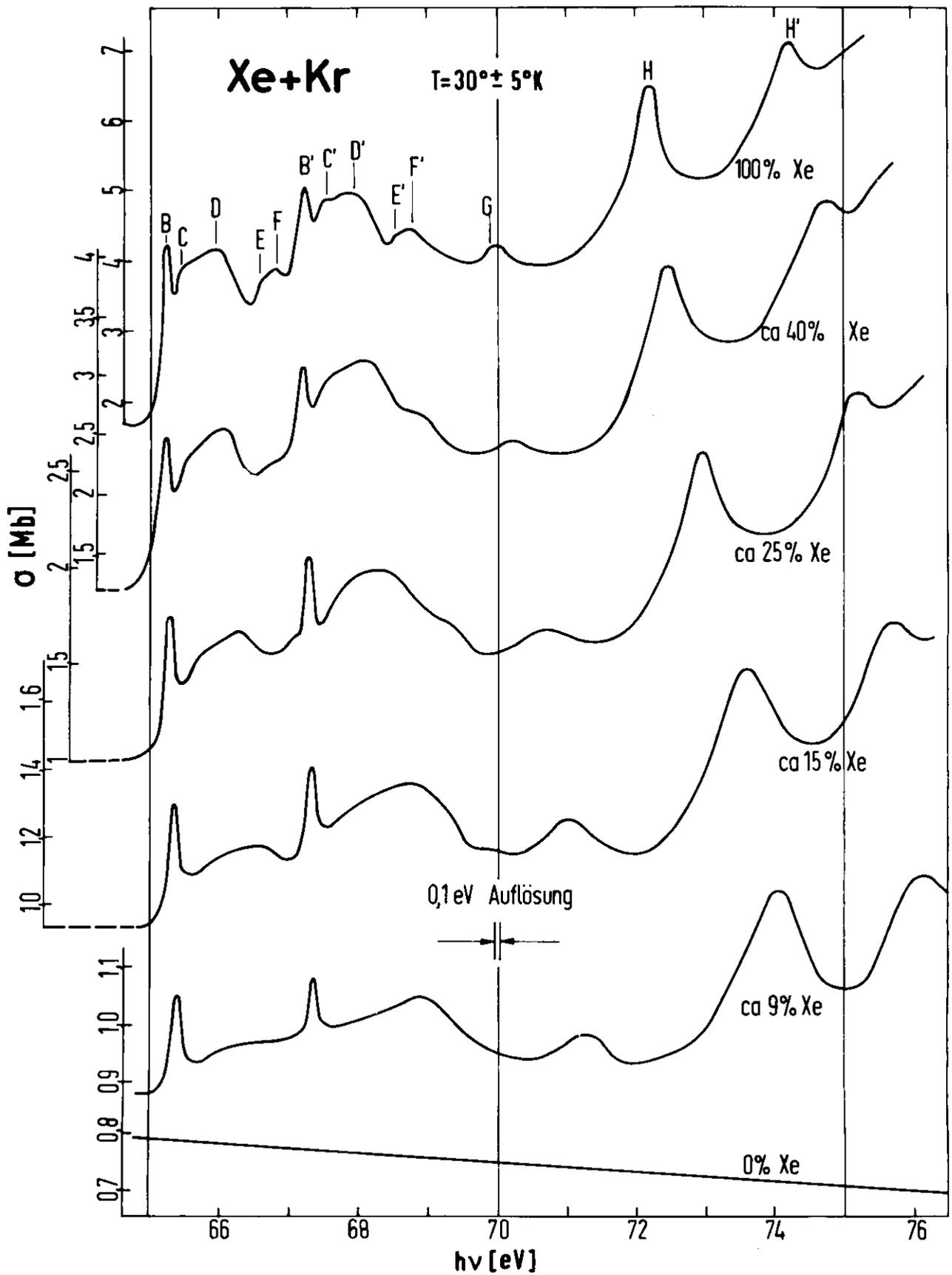


Abb. 19 Absorptionsspektren von Xe-Kr-Gemischen im festen Aggregatzustand.
 $F(65-76 \text{ eV}) = 20 \%$, $F(65-76 \text{ eV}/1 \text{ eV}) = 3\%$, $F_{\text{abs}}(76 \text{ eV}) = 40 \%$.

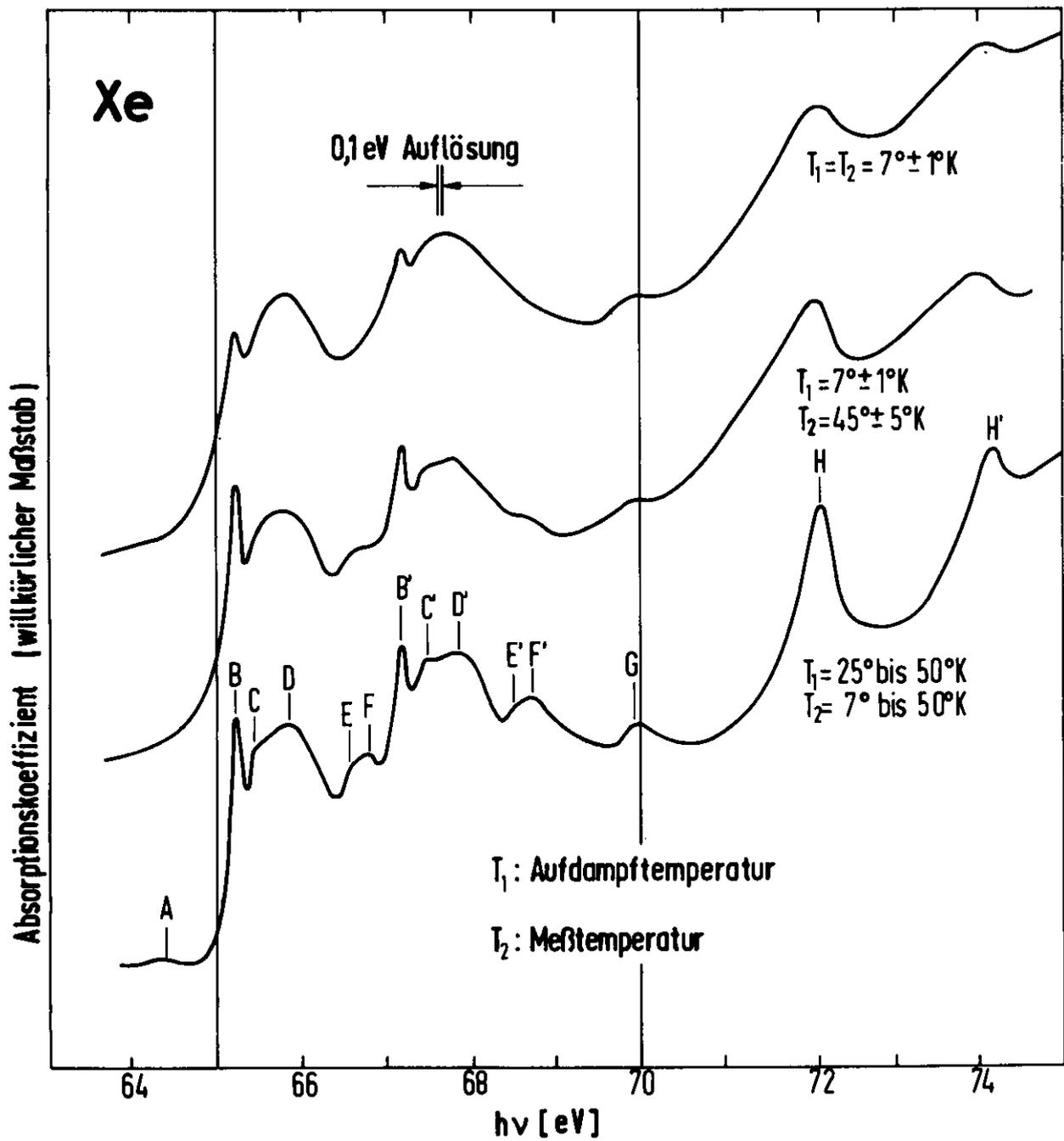


Abb. 20 Absorptionsspektren von festem Xe für unterschiedliche Aufdampfbedingungen.

besonders stark in Erscheinung. Im übrigen zeigen die Strukturen nur eine schwache Temperaturabhängigkeit. Die Aufdampf-temperatur kann zwischen 25° K und 50° K variiert werden und die Meßtemperatur zwischen 7° K und 50° K, ohne daß eine merkliche Änderung des Absorptionsspektrums auftritt (s. Abb. 20, untere Kurve).

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die von Baldini gemessenen Strukturen am Einsatz der Valenzbandübergänge des Xe, die sich als Wannier-Exzitonon deuten lassen, eine andere Temperaturabhängigkeit aufweisen:³ Die bei hoher Temperatur aufgedampften Schichten zeigen keine so ausgeprägte Struktur wie die bei tiefer Temperatur aufgedampften und anschließend getemperten Schichten. Übereinstimmung besteht lediglich darin, daß die Absorptionsstrukturen der bei niedriger Temperatur aufgedampften Schichten sowohl im Absorptionsbereich des Valenzbandes wie auch in dem der tiefen d-Bänder am wenigsten ausgeprägt sind.

4.8 Diskussion der Strukturen am Einsatz der d-Übergänge

4.8.1 Interbandübergänge

Zunächst wird man versuchen, die Strukturen am Einsatz der 3d-Absorption im festen Kr und die am Einsatz der 4d-Absorption im festen Xe als Übergänge in das Leitungsband zu erklären. In Abb. 21 ist das von Rößler³⁰ berechnete Leitungsband des Xe zusammen mit dem gemessenen Absorptionsspektrum aufgetragen. Die Absorptionsstrukturen können dann folgendermaßen gedeutet werden: Da Übergänge von den 4d-Zuständen zum tiefsten Punkt des Leitungsbandes, dem s-symmetrischen Γ_6^+ -Punkt, verboten sind, werden auch Übergänge zu den in der Nähe von Γ liegenden Zuständen verboten sein, da die p-symmetrischen Anteile in den Wellenfunktionen mit zunehmendem Abstand von Γ erst allmählich einsetzen. Man kann daher die schwache Linie A durch Übergänge von $4d^{-5/2}$ nach mittleren Bereichen der Λ -, Δ - und Σ -Achse deuten, die p-symmetrische Anteile besitzen. Die sehr viel intensivere Struktur C,D läßt sich durch die flachen Teile des unteren Leitungsbandes auf der Λ - und Δ -Achse erklären; denn da diese flachen Teile weit entfernt vom Γ -Punkt sowohl in Λ - als auch in Δ -Richtung auftreten und annähernd die gleiche Energie besitzen, wird die Fläche mit gleicher Energie und somit auch die Zustandsdichte groß sein. Die Struktur E,F läßt sich durch Anteile

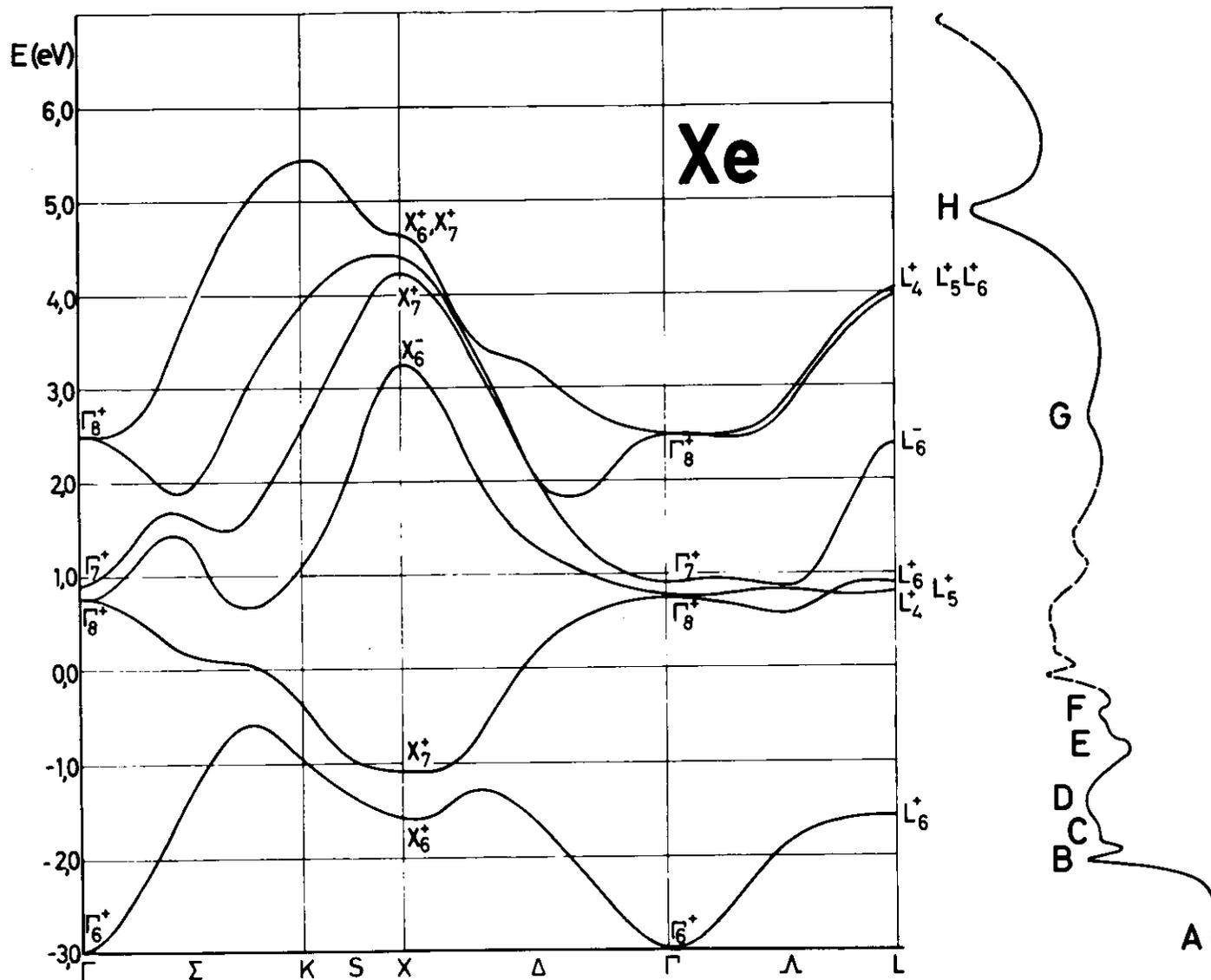


Abb. 21 Leitungsbandstruktur von kristallinem Xe nach U. Rößler³⁰ im Vergleich zum Absorptionsspektrum am Einsatz der 4d-Übergänge.

des nächsthöheren Bandes auf der Δ -, Σ - und S -Achse deuten. Die scharfe Linie B kann man allerdings in diese Interpretation nicht befriedigend einordnen.

Vergleicht man Rößlers Bandberechnung des festen Xe mit den von Reilly¹⁷ nach der OPW-Methode berechneten Energiebändern (s. Abb. 1), so zeigt sich, daß das untere Leitungsband bei Reilly etwas breiter ist als bei Rößler. Noch wesentlich ausgeprägter ist dieser Unterschied im Falle des Kr, deren Energiebänder von Fowler¹⁵ nach der OPW-Methode berechnet worden sind. Das unterste Leitungsband ist $0,36 \text{ Ry} \approx 4,9 \text{ eV}$ breit, während es in Rößlers Berechnungen nach der KKR-Methode $2,6 \text{ eV}$ breit ist. Wählt man dieselbe Zuordnung zwischen den Absorptionsstrukturen A,C,D,E,F und den unteren Leitungsbandern wie im Falle des Xe, so findet man, daß nur die von Rößler berechneten Leitungsbander die Absorptionsstrukturen richtig erklären können (s. Abb. 22). Die scharfe Linie B läßt sich auch beim Kr nicht ins Bandschema einordnen.

Die folgenden Xe-Strukturen B' bis F' lassen sich als Spin-Bahn-Partner zu B bis F erklären, d.h. anstelle des Ausgangszustandes $4d_{5/2}$ wird der um 2 eV tiefere Zustand $4d_{3/2}$ gesetzt. Analoges gilt für die Kr-Strukturen B' bis E'. Die in der Xe-Energiebandskala bei $1,0 \text{ eV}$ auftretenden flachen Anteile auf der Λ -Achse müßten eigentlich eine hohe Absorption bedingen. Im Spektrum wird dieser Bereich jedoch von den Spin-Bahn-Partnern C' bis F' überdeckt. Die breite Linie G läßt sich durch Übergänge von $4d_{5/2}$ nach L_6^- und X_6^- und benachbarten Punkten erklären und außerdem durch Übergänge nach Zuständen, die in der Nähe von Γ_8^+ liegen. Die Linie G ist im Xe-Absorptionsspektrum oberhalb von 60 eV die erste Struktur, die durch Übergänge nach Punkten hoher Symmetrie gedeutet werden kann.

Zunächst läßt sich die intensive Xe-Linie H nicht gut anpassen. Das liegt jedoch daran, daß Rößler die Energiebänder in diesem Bereich nicht vollständig berechnet hat. In Reilly's Bandberechnung (s. Abb. 1) findet man 8 eV oberhalb des tiefsten Punktes im Leitungsband - also genau an der der Linie H zugeordneten Stelle - den Punkt Γ_7^- , von dem aus ein flach verlaufender Energiezweig in Λ -Richtung nach L_6^- verläuft. Die Linie H läßt sich somit auch durch Übergänge nach Punkten hoher Symmetrie deuten. Da die Wellenfunktionen

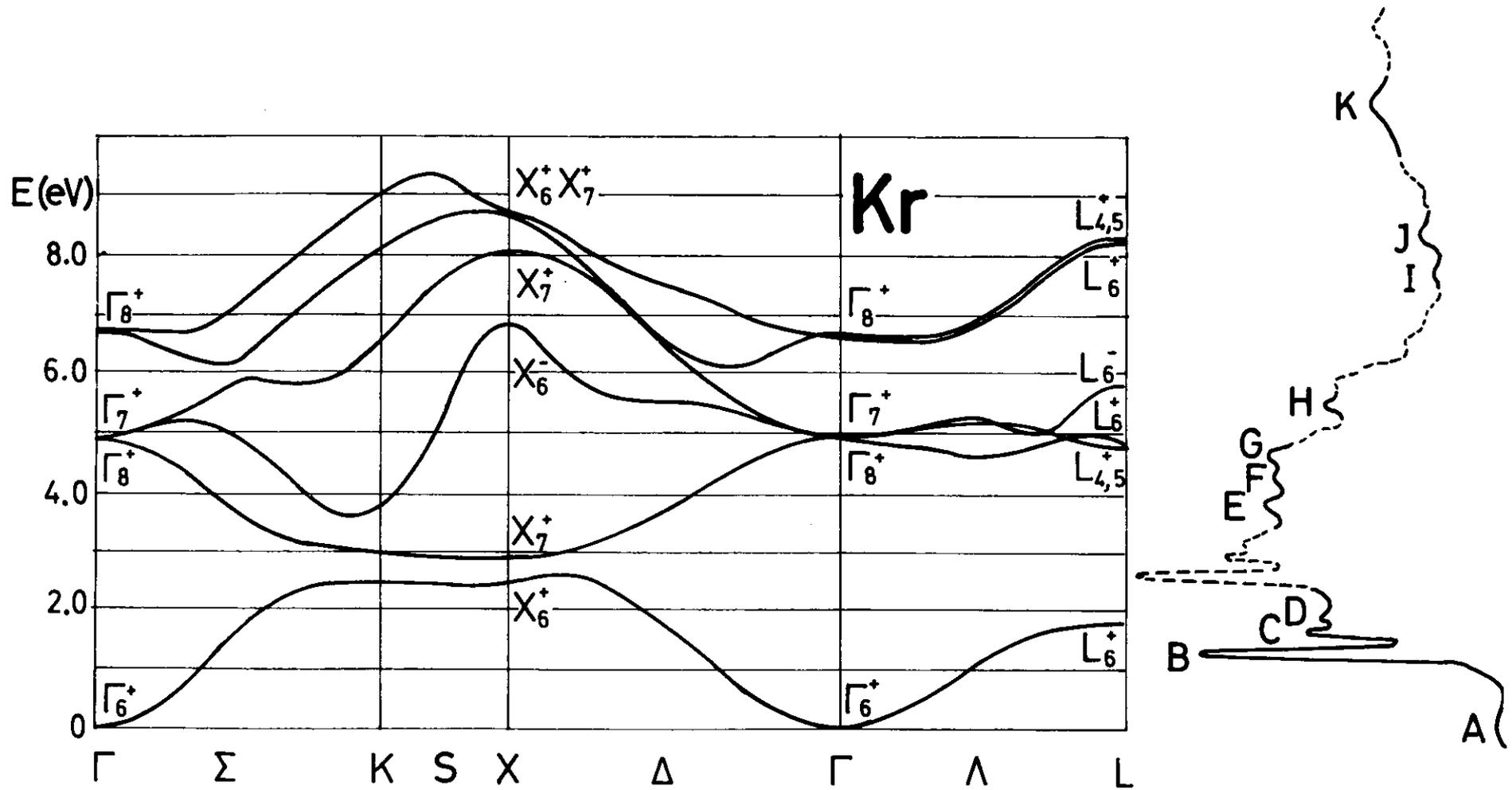


Abb. 22 Leitungsbandstruktur von kristallinem Kr nach U. Rößler³⁰ im Vergleich zum Absorptionsspektrum am Einsatz der 3d-Übergänge.

am Γ_7^- -Punkt f-symmetrische Anteile enthalten, ist anzunehmen, daß H zum Teil von d→f-Übergängen herrührt. In der breiten Linie H ist außerdem noch der Spin-Bahn-Partner von G enthalten.

Im Kr-Absorptionsspektrum kann man die Übergänge von 3d nach Γ_7^- , Δ_6 und L_6^- (s. Abb. 1) der Linie K bzw. K' zuordnen. Die Linie K im Kr entspricht also der Linie H im Xe. Auch die übrigen Kr-Absorptionsstrukturen G bis J bzw. G' bis J' lassen sich als Interbandübergänge deuten. Die Zuordnung ist jedoch wegen der Mannigfaltigkeit der Linien nicht eindeutig.

Die Diskussion hat gezeigt, daß man bis auf die scharfen Linien B und B' alle Strukturen als Interbandübergänge interpretieren kann. Endgültige Aussagen lassen sich allerdings erst machen, wenn die Zustandsdichte der p- und f-symmetrischen Anteile im Leitungsband und das Dipol-Matrixelement berechnet worden sind. F.C. Brown, A.B. Kunz et al.⁶⁹ haben bereits Zustandsdichte-Berechnungen am KJ durchgeführt. Sie können alle J^- 4d-Absorptionsstrukturen des KJ bei 55 eV allein durch Interbandübergänge deuten. Allerdings treten in den entsprechenden Absorptionsspektren nicht so scharfe Strukturen auf wie in den Xe- und Kr-Absorptionsspektren. Die schärfsten Linien im KJ-Spektrum sind etwa 0,6 eV breit, also sechsmal so breit wie die Linien B und B' des festen Xe. Zustandsdichte-Berechnungen der Kr- und Xe-Leitungsbänder werden zur Zeit von Rößler³⁰ durchgeführt. Die vorläufigen Ergebnisse (die Zustandsdichte der beiden unteren Leitungsbänder des Xe) zeigen keine scharfen Strukturen, durch die man die Linie B bzw. B' erklären kann. Dagegen wird die obige Interpretation der Xe-Strukturen A,C,D,E,F durch diese Zustandsdichte-Berechnungen bestätigt.

4.8.2 Frenkel-Exzitonen

Behält man die bisherige Interpretation bei, so braucht man nur noch die scharfe Linie B mit ihrem Spin-Bahn-Partner B' zu erklären. Da diese Linien bei Photonenenergien in der Nähe der intensivsten Gaslinien auftreten und außerdem dieselbe Halbwertsbreite wie die Gaslinien besitzen, liegt es nahe, sie als Frenkel-Exzitonen zu deuten. Bekräftigt wird diese Annahme durch die Experimente an Xe-Kr-Gemischen. Da sich bei einem Frenkel-Exziton das Elektron und das Loch innerhalb einer Elementarzelle aufhalten, ist es

verständlich, daß in einem Xe-Kr-Gitter die Frenkel-Exzitonen des Xe nicht durch die Kr-Nachbarn beeinflußt werden, somit also ihre energetische Lage nicht ändern. Das Xe-Leitungsband ändert sich jedoch mit zunehmender Kr-Konzentration. Man kann erwarten, daß es allmählich in das breitere Leitungsband des Kr übergeht. Somit kann man erklären, warum sich die Strukturen C bis H bzw. C' bis H' mit steigender Kr-Konzentration zu höheren Energien hin verschieben. Z.B. geht die Energiedifferenz zwischen dem Γ_7^- - und dem Γ_6^+ -Punkt im Xe von 8,2 eV beim Kr in 10,4 eV über. Das entspricht ungefähr der Verschiebung, die die intensive Linie H erfährt, wenn man vom reinen Xe-Spektrum zum Spektrum des Gemisches übergeht, das nur noch 9 % Xe enthält (s. Abb. 19).

An dieser Stelle sei auf weitere Experimente hingewiesen, aus denen man mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Existenz von Exzitonen schließen kann, die durch Anregung aus tiefen Bändern entstehen. Haensel et al.⁷⁰ haben mit Hilfe von Photoemissions-Experimenten gezeigt, daß sich die Absorptionsstruktur des NaCl am Einsatz der Na^+2p -Übergänge bei 32 eV als Exzitonen deuten lassen. Ebenfalls mit Hilfe von Photoemissions-Versuchen konnten Blechschmidt et al.⁷¹ bestätigen, daß sich die Linien in den Absorptionsspektren der Kaliumhalogenide bei 20 eV als Exzitonen interpretieren lassen, die durch Anregung der K^+3p -Schale entstehen.

4.8.3 Wannier-Exzitonen

Obwohl sich mit der bisherigen Interpretation alle Absorptionsstrukturen am Einsatz der d-Übergänge bereits befriedigend erklären lassen, soll noch auf eine weitere Deutungsmöglichkeit hingewiesen werden. Ähnlich wie im Fundamental-Absorptionsbereich kann man versuchen, die Linienstrukturen am Einsatz der p-Übergänge als Wannier-Exzitonen zu deuten. Die Theorie ist zwar zunächst für Halbleiter entwickelt worden, bei denen der Abstand zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband nicht viel mehr als 1 eV beträgt und die Bindungsenergien der Exzitonen nicht größer als 0,1 eV sind. Es hat sich jedoch gezeigt, daß sich diese Theorie auch auf die optischen Anregungen der festen Edelgase im Fundamentalbereich anwenden läßt. So kann man die Linien im Absorptionsspektrum des festen Xe oberhalb von 8 eV und die des festen Kr oberhalb von 10 eV als Wannier-Exzitonen erster Klasse auffassen. Es treten hierbei Bindungsenergien zwischen 0,9 eV und 1,5 eV auf. Die

(n=1)-Exzitonen lassen sich außerdem als Frenkel-Exzitonen deuten (s. Knox¹⁴, Seite 70), denn erstens treten sie in der Nähe der entsprechenden Gaslinien auf und außerdem betragen die (n=1)-Exzitonenradien nach Gl. (16) für Kr 2,3 Å und für Xe 3,8 Å (wenn man nach Baldini³ für $\epsilon_{\text{Kr}}=1,8$ und für $\epsilon_{\text{Xe}}=2,2$ sowie für $m_{\text{Kr}}^{\dagger}=0,41$ Elektronenmassen m_e und für $m_{\text{Xe}}^{\dagger}=0,31 m_e$ einsetzt). Die Anregung geschieht somit innerhalb einer Elementarzelle, wie es für Frenkel-Exzitonen vorausgesetzt wird. Allerdings darf in diesem Fall die Gl. (16) nur als grobe Näherung angesehen werden, da die makroskopische Dielektrizitätskonstante ϵ bei derartig geringen Bahnradien ihre Bedeutung verliert.

Wollte man irgendwelche Übergänge aus den tiefen d-Bändern als Wannier-Exzitonen erster Klasse deuten, so müßte die Exzitonenreihe an einen Punkt ankoppeln, der weit oberhalb des tiefsten Punktes im Leitungsband liegt; denn Punkte hoher Symmetrie mit negativer Parität treten im Kr erst 5,8 eV und im Xe erst 5,4 eV oberhalb der Unterkante des Leitungsbandes auf (s. Abb. 21 und 22). Um eine optisch anregbare Serie an den untersten Punkt des Leitungsbandes, den s-symmetrischen Γ_6^+ -Punkt, anzukoppeln, muß die Enveloppenfunktion p-symmetrisch sein, es muß sich also um Exzitonen zweiter Klasse handeln (s. Kap. 2.4).

Unter dieser Annahme würden sich die Strukturen am Einsatz der d-Übergänge folgendermaßen erklären lassen: B ist das (n=2)-Exziton der Serie und A der Überrest des verbotenen (n=1)-Exzitons. Im Kr ist auch das (n=3)-Exziton sehr gut zu sehen, nämlich die Linie C. Im Falle des Xe findet man an der entsprechenden Stelle nur eine schwache Schulter. Weitere Glieder der Serie sowie die Seriengrenze liegen sowohl beim Kr als auch beim Xe in der breiten Linie D. B', C' und D' sind die Spin-Bahn-Partner zu B, C und D und bilden somit eine weitere Exzitonenreihe zweiter Klasse.

Im Xe sind die Bindungsenergien der beiden Serien 1,4 eV und 2,1 eV und im Kr 2,7 eV und 2,3 eV. Sie liegen also in derselben Größenordnung wie die Bindungsenergie der Valenzband-Exzitonen. Somit werden sich auch die Bahnradien nur unwesentlich von denen der Valenzband-Exzitonen unterscheiden, das heißt, für das nur schwach auftretende (n=1)-Exziton liegt der Bahnradius in der Größenordnung der Gitterkonstanten. Nach Gl. (19) entsprechen dann die Intensitäten der (n=2)-Exzitonen zweiter Klasse denen der (n=2)-Exzitonen der ersten Klasse. Nimmt man außerdem an, daß die Intensitäten von Wannier-

Exzitonen erster Klasse mit den Intensitäten der entsprechenden Gaslinien übereinstimmen, so würde die Intensität eines ($n=2$)-Exzitons erster sowie auch zweiter Klasse gerade der Intensität der zweitintensivsten Gaslinie entsprechen. Somit kann man verstehen, daß die Intensitäten der Linien B und B' denen der zweitintensivsten Gaslinien entsprechen. Diese Betrachtung hat zwar keinen Beweischarakter, sie zeigt jedoch, daß die Interpretation der scharfen Linien B und B' als ($n=2$)-Exzitonen zweiter Klasse nicht unvernünftig ist.

Wenn die Exzitonenserie zweiter Klasse an den untersten Punkt des Leitungsbandes, dem Γ_6^+ -Punkt ankoppelt, kann man die übrigen Absorptionsstrukturen oberhalb von D bzw. D' nicht in derselben zwanglosen Weise dem Leitungsband zuordnen, wie es in Kapitel 4.8.1 geschehen ist. Die breite Linie D muß dann ungefähr mit dem Γ_6^+ -Punkt zusammenfallen. Man hat z.B. keine Möglichkeit, die Xe-Struktur E,F zu erklären. Auch für die weiteren Strukturen ist es schwer, eine passende Zuordnung zu finden. Diese Schwierigkeit tritt nicht auf, wenn die Exzitonenserie zweiter Klasse an den unteren X_6^+ -Punkt ankoppelt. Dann kann man nämlich die Zuordnung der Strukturen oberhalb von D bzw. D' übernehmen, wie sie in Kapitel 4.8.1 durchgeführt worden ist.

Um die Diskussion weiterzuführen, sollte man zunächst die Xe-Kr-Mischversuche fortsetzen und insbesondere auch die Linie A beobachten, d.h. es müßten sehr dicke Schichten untersucht werden. Ferner sollte man Kr mit einer Substanz mischen, die im Bereich von 90 eV bis 105 eV nur wenig absorbiert, um vor allen Dingen zu klären, wie sich die Kr-Linien A,C und C' verhalten. Auch der Einfluß der Temperatur sollte weiter untersucht werden.

4.9 Weitere diskrete Übergänge

Im Energiebereich von 30 eV bis 500 eV treten beim Kr und Xe außer den $d \rightarrow p$ -Übergängen auch andere diskrete Übergänge auf, und zwar: Xe 4p bei ca. 140 eV, Xe 4s bei ca. 210 eV und Kr 3p bei ca. 215 eV. Bei 80 eV im Xe und 110 eV im Kr lassen sich 2-Elektronen-Übergänge nachweisen.

Das Absorptionsspektrum im Bereich der Xe 4p-Übergänge ist im Innenteil der Abb. 12 aufgetragen. In Übereinstimmung mit früheren Messungen ist im Gas nur der Anteil der 4p(3/2)-Übergänge zu sehen. Codling und Madden³⁴ führen

das Fehlen der $4p(1/2)$ -Struktur auf die große Spin-Bahn-Aufspaltung der $4p$ -Zustände (8 eV) zurück, die dazu führt, daß die $4p(1/2)$ -Übergänge weit im Kontinuum der $4p(3/2)$ -Übergänge liegen und somit durch die resultierende Lebensdauerverringerung stark verbreitert werden. Es ist daher erstaunlich, daß im festen Xe bei ca. 150 eV zwei Linien zu sehen sind, die offensichtlich von Anregungen der $4p(1/2)$ -Schale herrühren.

Struktur am Einsatz der $4s$ -Übergänge des gasförmigen Xe ist bisher nur von Watson et al.⁶² mit photographischer Registrierung gesehen worden. Die Oszillatorenstärke ist allerdings sehr schwach. Beim festen Xe tritt innerhalb einer Meßgenauigkeit von 3 % keine Struktur im Absorptionskoeffizienten auf (s. Abb. 13).

Schwach sind auch die Kr $3p$ -Übergänge. Im Falle des gasförmigen Kr liegt die Variation des Absorptionskoeffizienten unter 3 %, so daß sie bisher nur photographisch registriert werden konnte.⁶² Beim festen Kr jedoch läßt sich die Struktur der $3p$ -Übergänge recht gut erkennen (s. Abb. 9). Die Kr $3s$ -Übergänge, die nach Bearden⁶⁶ ungefähr bei 300 eV auftreten müßten, sind bisher noch nicht registriert worden.

Beim gasförmigen Xe lassen sich im Bereich von 78 eV bis 85 eV Linienstrukturen nachweisen, die Codling und Madden³⁴ als simultane Anregungen der $4d$ - und $5p$ -Schale gedeutet haben (s. Abb. 12). Diese 2-Elektronen-Anregungen oder Doppel-Anregungen treten offensichtlich auch beim festen Xe auf, wie die Struktur im Absorptionsspektrum zeigt. Ebenso findet man beim gasförmigen Kr 2-Elektronen-Anregungen (s. Abb. 9), und zwar handelt es sich um Übergänge aus der $3d$ - und $4p$ -Schale im Photonenenergiebereich von 108 eV bis 112 eV. Wie im Innenteil der Abb. 9 zu erkennen ist, erscheint in diesem Bereich auch beim festen Kr Struktur, die man somit auf Doppel-Anregungen zurückführen kann.

Ungeklärt ist im Spektrum des festen Xe die Herkunft der Einsattelung bei etwa 100 eV. Auf einen optischen Interferenzeffekt läßt sich diese Struktur nicht zurückführen, da die Reflektivität von festem Xe in diesem Spektralbereich zu gering ist. Außerdem trat die Einsattelung unabhängig von der Schichtdicke immer bei derselben Energie auf.

4.10 Beschreibung weiterer Experimente, die zur Klärung der optischen bzw. elektronischen Eigenschaften des festen Kr und Xe beitragen würden

Obwohl die optischen Eigenschaften von festem Kr bzw. Xe nun schon relativ gut bekannt sind, bleiben noch einige offene Fragen. Zunächst sollte der Absorptionskoeffizient im Bereich zwischen 14 eV und 30 eV bestimmt werden. Hierdurch würde man Aufschluß über die s- und d-symmetrischen Anteile des Leitungsbandes erhalten, da das Valenzband vornehmlich p-Symmetrie besitzt. Vorläufige Reflexionsmessungen sind bereits durchgeführt worden (s. Abb. 23 und 24). Die Meßdaten müssen noch, sobald die Absoluthöhe der Reflektivität bestimmt worden ist, mit Hilfe einer Kramers-Kronig-Analyse in μ - bzw. ϵ_2 -Werte umgerechnet werden. Im Falle des Xe sind bereits Ergebnisse von Elektronen-Energieverlust-Messungen im Energiebereich von 8 bis 22 eV veröffentlicht worden.¹⁰ Wie Abb. 24 zeigt, läßt sich die Struktur in diesem Bereich mit optischen Reflexionsexperimenten noch detaillierter messen. Allerdings besteht bei optischen Experimenten zunächst nicht die Möglichkeit, auch die Kristallstruktur der Meßobjekte zu bestimmen. Daher wäre es ratsam, den Versuchsaufbau durch eine Elektronenstrahlapparatur zu ergänzen.

Wie in Kapitel 4.8.3 erwähnt wurde, sollten unbedingt die Misch- und Temperaturversuche fortgesetzt werden. Die Bestimmung der Kristallstruktur wäre auch hierzu eine ideale Ergänzung. Weitere Experimente, die allerdings nicht sehr einfach durchzuführen und zu interpretieren sind, wären Messungen der Energieverteilung von Photoelektronen, Photoleitungs- und Lumineszenzmessungen. Modulationsexperimente,⁷² die im Photonenenergiebereich bis zu 6 eV mit großem Erfolg durchgeführt worden sind, werden wahrscheinlich wegen der zeitlichen Inkonstanz der Lichtquellen oberhalb von 12 eV große Schwierigkeiten bereiten.

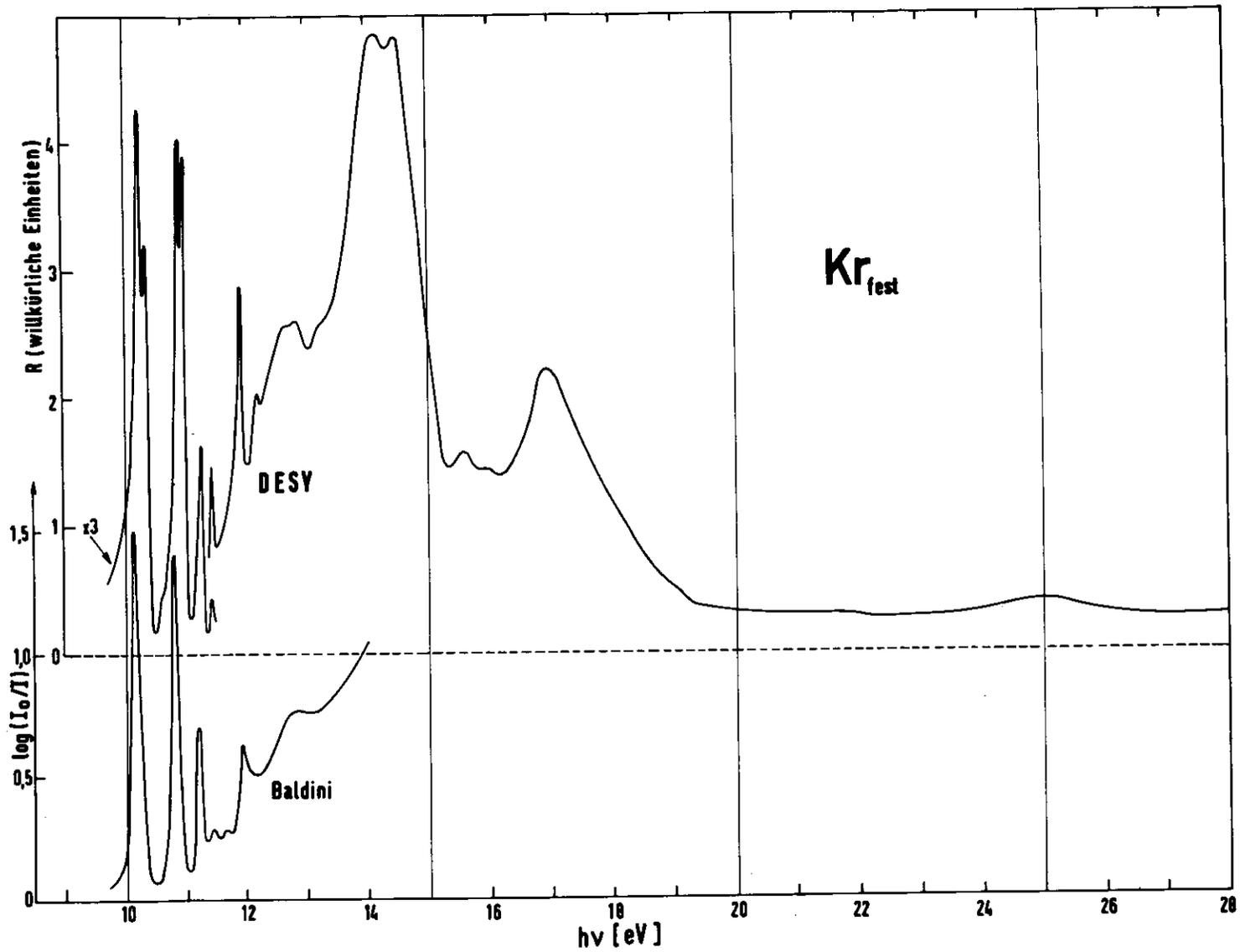


Abb. 23 Vorläufige Reflexionsdaten von festem Kr im Vergleich mit einem älteren Absorptionsspektrum.³

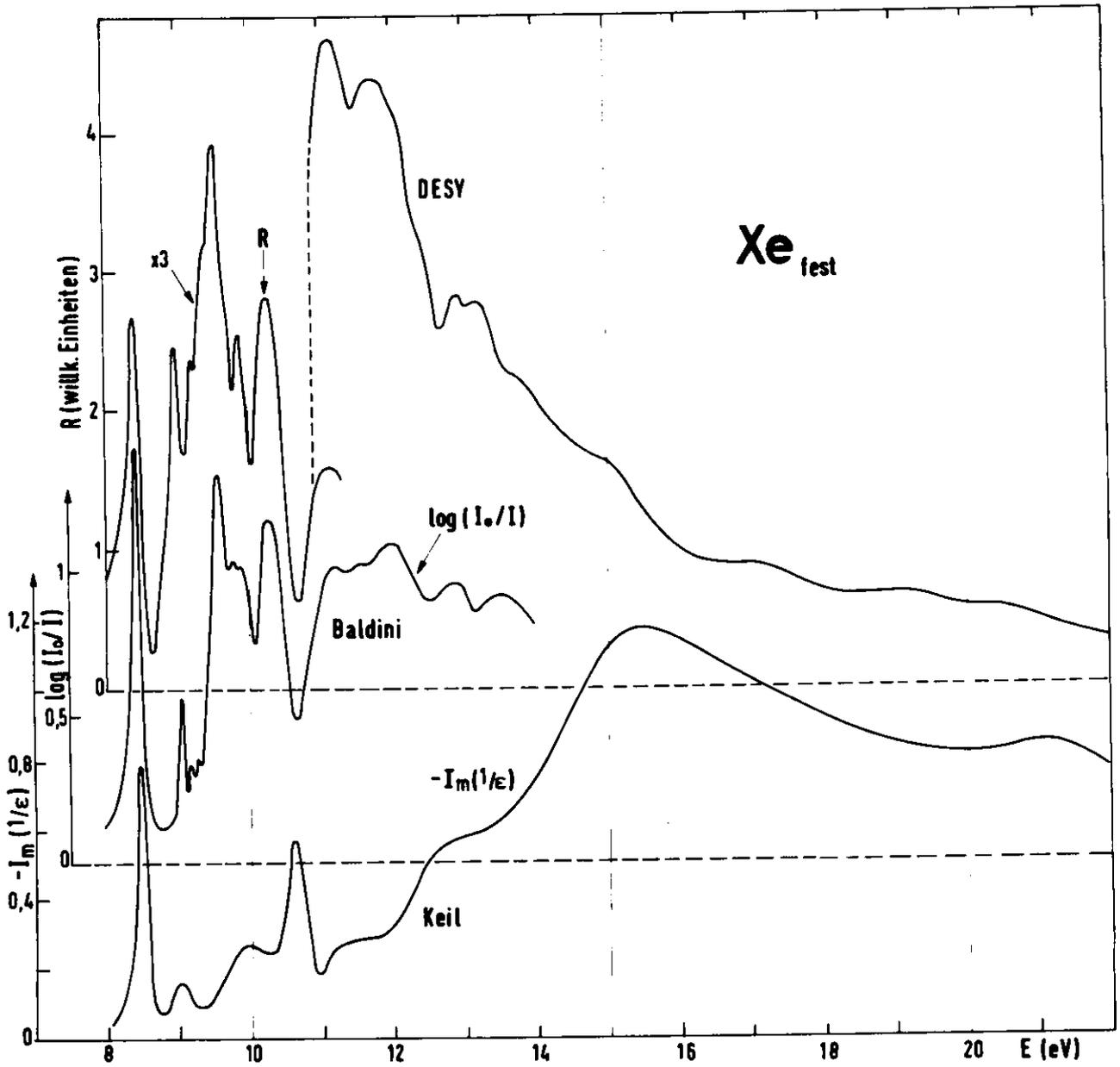


Abb. 24 Vorläufige Reflexionsdaten von festem Xe im Vergleich mit einem älteren Absorptionsspektrum³ und einem Elektronen-Energieverlust-Spektrum¹⁰.

5. Zusammenfassung

An festem Krypton und Xenon sind optische Transmissionsmessungen im Photonenenergiebereich von 30 eV bis 500 eV durchgeführt worden. Als Lichtquelle diente das Deutsche Elektronen-Synchrotron (DESY) mit seiner kontinuierlichen, vom Radiowellen- bis zum Röntgenwellengebiet reichenden Spektralverteilung. Die etwa 200 Å bis 10000 Å dicken Kr- bzw. Xe-Schichten wurden in einem Heliumkryostaten auf dünne Kohle-, Zapon- oder Aluminiumunterlagen aufgefroren. Mit Hilfe eines bei streifendem Einfall arbeitenden Gitterspektrographen in Rowland-Montierung und eines hinter dem Austrittsspalt angebrachten Photomultipliers ließ sich die Spektralverteilung des durchgelassenen Lichtes messen.

Die absolute Meßgenauigkeit des Absorptionskoeffizienten μ betrug etwa 20 %. In einem Intervall von wenigen eV ließen sich jedoch noch Abweichungen im μ -Verlauf von 2 % eindeutig nachweisen. Wie die Berechnung der Zahl der effektiv an der Absorption beteiligten Elektronen N_{eff} zeigt, nimmt der Absorptionskoeffizient innerhalb der Meßgenauigkeit vernünftige Werte an.

Der grobe Verlauf der Absorptionsspektren von festem Kr bzw. Xe stimmt mit denen des gasförmigen recht gut überein; insbesondere tritt in beiden Aggregatzuständen der verzögerte Einsatz der $d \rightarrow f$ -Übergänge auf, der durch das abstoßende Zentriefugalpotential für f -symmetrische Elektronen hervorgerufen wird. Die von Cooper, Fano und Manson bzw. von McGuire berechneten Werte des Absorptionsquerschnitts beschreiben die grobe Struktur der Spektren qualitativ richtig. Beim quantitativen Vergleich treten allerdings erhebliche Abweichungen auf.

In den Linienstrukturen am Einsatz der diskreten Übergänge stimmen die Spektren des festen Kr bzw. Xe nicht mit denen des gasförmigen überein. Während sich die Absorptionsstruktur vom gasförmigen Kr oberhalb von 90 eV und die des gasförmigen Xe oberhalb von 65 eV eindeutig als eine durch Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespaltene Linienserie $3d \rightarrow np$ ($n \geq 5$) bzw. $4d \rightarrow np$ ($n \geq 6$) deuten läßt, bedarf die entsprechende Struktur des festen Kr bzw. Xe noch einer endgültigen Interpretation. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich bei den scharfen Linien im Festkörper B und B', die in der Nähe der intensivsten Gaslinien auftreten, um exzitonische Anregungen, wogegen sich die

übrigen Strukturen als Übergänge aus den tiefen d-Zuständen in die Leitungsbänder erklären lassen. Diese Deutung steht in Übereinstimmung mit den vorläufigen Ergebnissen der Zustandsdichte-Berechnungen, die Rößler für die beiden unteren Leitungsbänder des Xe durchgeführt hat. Eine weitere Stütze für diese Interpretation ist die Tatsache, daß die scharfen Linien B und B' des festen Xe bei Zusatz von Kr ihre energetische Lage nicht ändern, während sich die übrigen Strukturen mit zunehmender Kr-Konzentration zu höheren Energien hin verschieben.

Literatur

- 1 J. Hingsammer und E. Lüscher, *Helvetica Physica Acta* 41, 914 (1968)
- 2 O. Schnepf und K. Dressler, *J.Chem.Phys.* 33, 49 (1960)
- 3 G. Baldini, *Phys.Rev.* 128, 1562 (1962)
- 4 D. Beaglehole, *Phys.Rev. Letters* 15, 551 (1965)
- 5 J.F. O'Brien und K.J. Teegarden, *Phys.Rev. Letters* 17, 919 (1966)
- 6 I.T. Steinberger und O. Schnepf, *Sol.State Comm.* 5, 417 (1967)
- 7 E.M. Hörl und J.A. Suddeth, *J.Appl.Phys.* 32, 2521 (1961)
- 8 H. Boersch, O. Bostanjoglo und L. Schmidt, Tagung für Elektronenspektroskopie, Aachen 1965 (nicht veröffentlicht)
- 9 P. Keil, *Z.Naturf.* 21a, 503 (1966)
- 10 P. Keil, *Z.Physik* 214, 251 (1968)
- 11 J.A. Soules und C.H. Shaw, *Phys.Rev.* 113, 470 (1959)
- 12 G.F. Bassani, in The Optical Properties of Solids, herausgegeben von J. Tauc (Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Varenna 1965, Academic Press, New York und London 1966)
- 13 D.L. Dexter und R.S. Knox, Excitons (John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, 1965)
- 14 R.S. Knox, The Theory of Excitons (Academic Press, New York und London, 1963)
- 15 W.B. Fowler, *Phys.Rev.* 132, 1591 (1963)
- 16 J.C. Phillips, *Phys.Rev.* 136, A1714 (1964)
- 17 M.H. Reilly, *J.Phys.Chem. Solids* 28, 2067 (1967)
- 18 J.C. Phillips, Excitons, in The Optical Properties of Solids, herausgegeben von J. Tauc (Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Varenna 1965, Academic Press, New York und London 1966)
- 19 Y. Toyozawa, M. Inoue, T. Inui, M. Okazaki und E. Hanamura, *J.Phys.Soc. Japan* 22, 1337 (1967)
- 20 D.L. Ederer, *Phys.Rev. Letters* 13, 760 (1964)
- 21 J.W. Cooper, *Phys.Rev. Letters* 13, 762 (1964)
- 22 S.T. Manson und J.W. Cooper, *Phys.Rev.* 165, 126 (1968)
- 23 U. Fano und J.W. Cooper, *Rev.Mod.Phys.* 40, 441 (1968)
- 24 A.P. Lukirskii, I.A. Brytov und T.M. Zimkina, *Optics and Spectr.* 17, 234 (1964)
- 25 J.C. Phillips, *Solid State Phys.* 18, 55 (1966)

- 26 F. Stern, Solid State Phys. 15, 300 (1963)
- 27 M. Cardona in Proc. NATO Summer Inst. Opt. Properties Solids, (S. Nudelman and S.S. Mitra, eds.) Freiburg i.Br. 1966, Plenum Press 1969
- 28 J.M. Ziman, Principles of the Theory of Solids (Cambridge at the University Press 1965)
- 29 J. Callaway, Energy Band Theory (Academic Press, New York und London 1964)
- 30 U. Rößler (private Mitteilung)
- 31 H. Jones, The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals (North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1960)
- 32 R.J. Elliott, Phys.Rev. 108, 1384 (1957)
- 33 K. Codling und R.P. Madden, Phys.Rev. Letters 12, 106 (1964)
- 34 K. Codling and R.P. Madden, Appl. Opt. 4, 1431 (1965)
- 35 A.P. Lukirskii, T.M. Zimkina und I.A. Brytov, Izv.Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz 28, 772 (1964)
- 36 F. Herman und S. Skillman, Atomic Structure Calculations (Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1963)
- 37 A. Rosén und I. Lindgren, Phys.Rev. 176, 114 (1968)
- 38 W.B. Fowler, Phys.Rev. 151, 657 (1966)
- 39 W. Weller, Z. Naturforsch. 16a, 401 (1961)
- 40 G. Hanisch, Phys. kondens. Materie 4, 297 (1965)
- 41 R. Haensel und C. Kunz, Z.Angew. Phys. 23, 276 (1967)
- 42 R.P. Godwin, Springer Tracts in Mod.Phys. 51, 15 (1969)
- 43 J.A.R. Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy (John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, 1967)
- 44 R.P. Madden, D.L. Ederer und K. Codling, Phys.Rev. 177, 136 (1969)
- 45 K. Codling, R.P. Madden und D.L. Ederer, Phys.Rev. 155, 26 (1967)
- 46 R.P. Madden und K. Codling, in Autoionization, Astrophysical, Theoretical, and Laboratory Experimental Aspects, herausgegeben von A. Temkin (Mono Book Corporation, Baltimore, Md., 1966)
- 47 C. Kunz, R. Haensel und B. Sonntag, J.Opt.Soc.Am. 58, 1415 (1968)
- 48 G.L. Pollack, Rev.Mod.Phys. 36, 748 (1964)
- 49 H. Wöhl, Diplomarbeit Hamburg 1967
- 50 B. Sonntag, Dissertation Hamburg 1969
- 51 K. Radler, Diplomarbeit Hamburg 1969
- 52 R. Haensel, G. Keitel, P. Schreiber und C. Kunz, Phys.Rev. Letters 22, 398 (1969)

- 53 R. Haensel, G. Keitel, P. Schreiber und C. Kunz, Phys.Rev. 188, 1375 (1969)
- 54 G. Baldini, Phys.Rev. 137, A508 (1965)
- 55 C. Moore, NBS Circular 467, Vol. II und III (1952 und 1958)
- 56 G.R. Cook und P. Metzger, J.Opt.Soc.Am. 55, 516 (1965)
- 57 R.E. Huffmann, Y. Tanaka und J.C. Larrabee, Appl.Opt. 2, 947 (1963)
- 58 J.A.R. Samson, Phys.Letters 8, 107 (1964)
- 59 R.P. Madden und K. Codling, J.Opt.Soc.Am. 54, 268 (1964)
- 60 J.A.R. Samson, Phys.Rev. 132, 2122 (1963)
- 61 O.P. Rustgi, E.I. Fischer und C.H. Fuller, J.Opt.Soc.Am., 54, 745 (1964)
- 62 W.S. Watson und F.J. Morgan, J.Phys. B, 2, 277 (1969)
- 63 J.A.R. Samson, J.Opt.Soc.Am. 54, 842 (1964)
- 64 R.B. Cairns, H. Harrison und R.I. Schoen, Boeing Scient.Res.Lab. D1-82-0865 (1969)
- 65 R.D. Deslattes, Phys.Rev. Letters 20, 483 (1968)
- 66 J.A. Bearden, Rev.Mod.Phys. 39, 78 (1967)
- 67 E.J. McGuire, Phys.Rev. 175, 20 (1968)
- 68 D.L. Ederer und R.P. Madden (private Mitteilung)
- 69 F.C. Brown, C. Gähwiller, H. Fujita, A.B. Kunz, W. Scheifley und N. Carrera (wird veröffentlicht)
- 70 R. Haensel, G. Keitel, G. Peters, P. Schreiber, B. Sonntag und C. Kunz, Phys.Rev. Letters 23, 530 (1969)
- 71 D. Blechschmidt, M. Skibowski und W. Steinmann, Opt.Comm. 1, 275 (1970)
- 72 M. Cardona, Modulation Spectroscopy (Academic Press 1969)

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

Herrn Professor Dr. P. Stähelin und Herrn Professor Dr. E. Lohrmann danke ich für die mir großzügig gewährte Forschungsmöglichkeit und für ihr förderndes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt dem Leiter der Synchrotronstrahlungsgruppe Herrn Dr. R. Haensel sowie Herrn Dr. C. Kunz und Herrn Dipl.-Phys. G. Keitel, die zusammen mit dem Verfasser die Experimente durchgeführt und diskutiert haben. Wertvolle Diskussionsbeiträge haben auch Herr Professor Dr. M. Cardona, Herr Dr. B. Sonntag und Herr Dr. U. Rößler geleistet. Auch ihnen möchte ich an dieser Stelle danken.

Weiterhin bedanke ich mich bei den Herren H. Dietrich, M. Lehnert, D. Michael, G. Singmann und E.W. Weiner, die bei der technischen Durchführung der Experimente beteiligt waren.

Nicht zuletzt gilt mein Dank Frau E. Thumann für das Schreiben der Arbeit und Frau H. Fruntke und Herrn W. Knaut für die Fertigstellung der Zeichnungen.