

Interner Bericht  
DESY F41-70/7  
November 1970

DESY-Bibliothek

22. DEZ. 1970

Die optischen Eigenschaften von festem Neon und Argon  
im Photonenenergiebereich zwischen 10 eV und 500 eV

von

Gerd Keitel



## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundbegriffe	4
2.1 Optische Konstanten	4
2.2 Bändermodell	7
2.2.1 Ar-Bandstruktur	10
2.2.2 Zustandsdichte für Argon	12
2.2.3 Ne-Bandstruktur	14
2.3 Atommodell	15
2.4 Exzitonen	19
2.4.1 Rumpfxzitonen	23
3. Experimentelle Durchführung	26
3.1 Strahlungsquelle	27
3.2 Spektrographen	28
3.2.1 Wadsworth-Spektrograph	28
3.2.2 Rowland-Spektrograph	29
3.2.3 Gleitspiegelmonochromator	31
3.3 Herstellung und Beschaffenheit der Meßproben	32
3.4 Meßverfahren und Meßgenauigkeit	36
3.4.1 Reflektivitätsmessungen	36
3.4.2 Relativer Verlauf des Absorptionskoeffizienten	37
3.4.3 Bestimmung des absoluten Absorptionskoeffizienten	38
4. Meßergebnisse	
4.1 Neon	40
4.2 Argon	41
4.3 Übersicht und Vergleich mit anderen Messungen	43
5. Berechnung der optischen Konstanten	46
5.1 Neon	46
5.2 Argon	48
6. Diskussion	51
6.1 Allgemeiner Verlauf der Kontinuumsabsorption und effektive Elektronenzahl	51
6.2 Feinstruktur	53
6.2.1 Exzitonen im Fundamentalbereich	55
6.2.2 Exzitonen der 3s- bzw. 2s-Anregungen	58
6.2.3 Exzitonen bei den Ar 2p-Anregungen	62
6.2.4 Interbandübergänge	64
7. Zusammenfassung	69
Literatur	72

## 1. Einleitung

Die Messung der optischen Konstanten ist eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung der Elektronenstruktur von Festkörpern<sup>1,2</sup>. Besonders bei einfach aufgebauten und daher theoretisch gut zu beschreibenden Substanzen sind derartige Messungen geeignet, im Wechselspiel mit theoretischen Berechnungen das Verständnis der Festkörpereigenschaften zu vertiefen. Zu den einfachsten Festkörpern gehören die festen Edelgase<sup>3,4</sup>. Ihre äußersten Elektronenschalen sind schon im gasförmigen Zustand abgeschlossen. Die Atome werden daher im Festkörperverband nur durch die relativ schwachen, ungerichteten van der Waals'schen Kräfte gebunden und kristallisieren in dichtester Kugelpackung. Trotz dieses einfachen und für theoretische Berechnungen günstigen Aufbaus hat die Untersuchung der optischen Eigenschaften fester Edelgase erst in jüngster Zeit begonnen, da die Messungen einen hohen apparativen Aufwand erfordern. Bedingt durch die schwachen Bindungskräfte verfestigen sich die Edelgase erst bei sehr tiefen Temperaturen, was komplizierte Tieftemperaturanlagen erforderlich macht. Außerdem sind die äußeren Elektronen stark an die Atome gebunden, so daß die optische Absorption erst bei mehreren eV Photonenenergie einsetzt (Ne  $\approx$  17 eV, Ar  $\approx$  12 eV, Kr  $\approx$  10 eV, Xe  $\approx$  8 eV). In diesen Energiebereichen kann aber mit herkömmlichen Gasentladungslichtquellen nur unter großen Schwierigkeiten gearbeitet werden.

Besonders für Ne und Ar liegen bisher nur wenige experimentelle Daten vor. Optische Messungen im UV- und weichen Röntgengebiet wurden an festem Ar nur in der unmittelbaren Umgebung des Einsatzes der optischen Absorption<sup>5,6</sup>, an festem Ne überhaupt noch nicht durchgeführt. Elektronen-Energieverlustmessungen liegen für beide Substanzen bis etwa 30 eV vor<sup>7,8</sup>.

In dieser Arbeit wird über optische Messungen an festem Ne und Ar berichtet, die mit Hilfe der Synchrotronstrahlung zum ersten Mal im Photonenenergiebereich von 10 eV bis 500 eV durchgeführt wurden. In dem untersuchten Energiebereich liegen beim Ar die Anregungen der äußeren 3p-Valenzelektronen sowie der inneren 3s-, 2p- und 2s-Elektronen<sup>9</sup>. Beim Ne können die 2p-Valenzelektronen und die inneren 2s-Elektronen angeregt werden. Die optischen Messungen an festem Xe und Kr haben gezeigt<sup>10-13</sup>, daß jeweils am Einsatz der Anregung einer neuen Elektronenschale scharfe Strukturen auftreten, die als Exzitonen gedeutet werden konnten. Es war zu vermuten, daß solche Exzitonen-serien auch im festen Ne und Ar auftreten. Nicht ohne weiteres zu beantworten ist dagegen die Frage, ob exzitronische Anregungen auch bei der Anregung der sehr stark gebundenen inneren 2p-Elektronen des festen Ar eine Rolle spielen. Interessant ist ferner die Untersuchung der 2s- bzw. 3s-Anregungen in festem Ne bzw. Ar, da die entsprechenden Gaslinien ausgeprägte Autoionisationsprofile zeigen<sup>14-16</sup>, die durch die Wechselwirkung der diskreten Anregungen mit den überlagerten Kontinuumszuständen hervorgerufen werden<sup>17</sup>. Inwieweit die Autoionisation auch im Festkörper eine Rolle spielt, ist noch weitgehend ungeklärt.

Zu höheren Energien hin sollten auf die exzitronischen Anregungen Interbandübergänge der Valenzelektronen in die unbesetzten Leitungsbandzustände folgen. Durch die Untersuchung dieser Interbandübergänge können die im Rahmen des Bändermodells durchgeführten Berechnungen der Leitungsbandstrukturen überprüft werden. Bei Übergängen von den äußeren Valenzbändern aus wird ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Bandberechnungen allerdings dadurch erschwert, daß auch die Valenzbänder im k-Raum aufgespalten sein können. Daher sind die Messungen der 2p-Interbandübergänge im festen Ar besonders

interessant. Man kann erwarten, daß die energetisch tiefliegenden 2p-Valenzbänder sehr flach verlaufen und so ein Vergleich der 3p- und 2p-Übergänge die Diskussion der Meßspektren an Hand der Bandberechnungen wesentlich erleichtert.

Die Messung der optischen Absorption von gasförmigem Ne und Ar hat gezeigt, daß die Wirkungsquerschnitte zwischen 30 eV und 150 eV von einem wasserstoffähnlichen Verlauf abweichen<sup>16,18-27</sup>. Im Ne wird die Absorption am Einsatz der 2p-Anregungen durch den Einfluß des Zentrifugalpotentials teilweise unterdrückt<sup>28,29</sup>. Das Matrixelement der Übergänge  $2p \rightarrow \epsilon d$  steigt vom Einsatz her zu höheren Energien zunächst noch an und sinkt erst oberhalb von 20 eV ab. Im Ar tritt anstelle eines monotonen Abfalls nach  $E^{-\alpha}$  ein sehr starker Abfall bis zu einem Minimum und danach wieder ein Anstieg bis zu einem zweiten Maximum auf. Dieses Absorptionsverhalten wird als "Resonanz in der Nähe des Einsatzes" bezeichnet und ist darauf zurückzuführen, daß das Matrixelement der Übergänge am Einsatz negativ, bei hohen Energien aber positiv ist<sup>30</sup>. In einem Zwischenbereich muß es daher zu Null werden. Inwieweit das geschilderte Verhalten auch für festes Ne bzw. Ar auftritt, läßt sich aus einem Vergleich der Wirkungsquerschnitte der gasförmigen und festen Substanzen ermitteln. Zu diesem Zweck wurden zur Vervollständigung und Überprüfung der schon vorhandenen Daten in einigen Energiebereichen auch die Wirkungsquerschnitte von gasförmigem Ne und Ar gemessen.

In Kapitel 2 dieser Arbeit wird zunächst eine kurze theoretische Einführung gegeben. Das Kapitel 3 behandelt die experimentelle Durchführung der Messungen, und in Kapitel 4 werden die Meßergebnisse mit früheren Resultaten verglichen. Nach der Berechnung der optischen Konstanten aus diesen Ergebnissen in Kapitel 5 folgt in Kapitel 6 eine Diskussion der Spektren. Das Kapitel 7 gibt eine kurze Zusammenfassung.

## 2. Theoretische Grundbegriffe

### 2.1 Optische Konstanten

Die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie wird durch den Brechungsindex  $n(\omega)$  und die Absorptionskonstante  $k(\omega)$  beschrieben, die zu einem komplexen Brechungsindex zusammengefaßt werden können<sup>1,2</sup>.

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

Der komplexe Brechungsindex  $N(\omega)$  wird durch die Maxwell'sche Beziehung  $N^2 = \epsilon$  mit der komplexen Dielektrizitätskonstante (DK)  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  verknüpft. Es gelten dann die Beziehungen

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

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

Bei optischen Untersuchungen wird entweder die Reflektivität

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

(die Formel gilt für senkrechten Lichteinfall, für die Reflektivität bei beliebigen Einfallswinkeln siehe Ref. 1, 31)

oder die Transmission

$$I/I_o = (1-R_o)e^{-\mu d} \quad (5)$$

$d = \text{Absorberschichtdicke}$

gemessen. In Gl. 5 ist das an der Probenrückseite reflektierte Licht vernachlässigt worden.  $\mu$  ist der Absorptionskoeffizient, der nach  $\mu = 4\pi k/\lambda$  mit der Absorptionskonstanten  $k$  verknüpft ist. Durch

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

hängt er mit dem atomaren Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  zusammen.  $n_d$  ist dabei die Teilchendichte im Absorbermaterial.

Aus den Gleichungen 2 und 3 ist ersichtlich, daß zur Bestimmung von  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  bei einer Frequenz  $\omega$  zwei Messungen erforderlich sind, z.B. zwei Reflektivitätsmessungen bei verschiedenen Einfallswinkeln<sup>31</sup>. Eine vollständige Bestimmung ist auch möglich, wenn eine der Konstanten über den gesamten Spektralbereich bekannt ist, da die optischen Konstanten durch die Kramers-Kronig Beziehungen miteinander verknüpft sind<sup>1</sup>:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (7)$$

$$\epsilon_2(\omega) = - \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

Vollkommen analoge Beziehungen gelten für  $n(\omega)$  und  $k(\omega)$  sowie für den Realteil von  $1/\epsilon$  und den Imaginärteil von  $1/\epsilon$ . Aus diesen Dispersionsrelationen lassen sich ähnliche Beziehungen zwischen den Meßgrößen Reflektivität und Transmission einerseits und den optischen Konstanten andererseits herleiten, die es gestatten, durch Integration über die Meßwerte direkt die optischen Konstanten zu ermitteln. So kann z.B. aus der Reflektivität nach

$$\Theta(\omega) = - \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln R(\omega') \frac{d}{d\omega'} \ln \left| \frac{\omega' - \omega}{\omega' + \omega} \right| d\omega' \quad (8)$$

der Phasenwinkel  $\Theta(\omega)$  berechnet werden, der nach

$$\hat{R}_o = \sqrt{|R_o|} e^{i\Theta} \quad (9)$$

mit  $n$  und  $k$  aus Gl. 4 zusammenhängt.

Um aus Beziehungen dieser Art die optischen Konstanten exakt bestimmen zu können, müssen die Meßgrößen über den gesamten Spektralbereich vorliegen. Das ist jedoch im allgemeinen nicht der Fall. Die Reflektivität beispielsweise liegt bei allen Substanzen oberhalb von 30 eV nur noch in der Größenordnung 1 %<sup>32</sup> und kann daher in diesen Bereichen nicht hinreichend genau gemessen werden. Andererseits kann eine sehr kleine Reflektivität bei der Messung der Transmission nach Gl. (5) vernachlässigt werden, so daß in diesen Fällen der Absorptionskoeffizient  $\mu$  direkt bestimmt werden kann. Bei kleinen Photonenenergien dagegen, wo R nicht vernachlässigt werden darf, ist die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten nicht durch eine einzige Messung möglich.

Auch wenn die Meßgrößen nur über einen begrenzten Energiebereich bekannt sind, können mit Hilfe der Kramers-Kronig Beziehungen die optischen Konstanten errechnet werden, da man über das Verhalten dieser Konstanten bei sehr kleinen und sehr großen Frequenzen allgemeine Annahmen machen kann<sup>1,33</sup>. Daraus können physikalisch sinnvolle Extrapolationen der Meßwerte abgeleitet werden (siehe Kapitel 5), die dann zur Durchführung einer Kramers-Kronig Analyse (KKA) benutzt werden können.

Aus der optischen Konstanten  $\epsilon_2$  gewinnt man u.a. den dimensionslosen Ausdruck

$$N_{\text{eff}} = \frac{m}{2\pi^2 e^2 L} \frac{A}{\rho} \int_{E_a}^{E_b} \omega \epsilon_2(\omega) d\omega \quad (10)$$

(A = Atomgewicht,  $\rho$  = Dichte des Absorbermaterials, m = Elektronenmasse, L = Loschmidt'sche Zahl).

$N_{\text{eff}}$  ist die effektive Zahl der Elektronen, die pro Atom im Energiebereich von  $E_a$  bis  $E_b$  an der Absorption beteiligt sind. Bei Integration über den gesamten Spektralbereich ergibt sich die Gesamtzahl der Atomelektronen, d.h. die Ordnungszahl  $Z$  (Regel von Thomas-Reiche-Kuhn).

## 2.2 Bändermodell

Beim Übergang vom gasförmigen in den festen Aggregatzustand treten die ursprünglich diskreten Energieniveaus miteinander in Wechselwirkung und spalten dadurch zu dreidimensionalen Energieflächen im  $k$ -(Impuls)Raum des Festkörpers auf. Die aus den verschiedenen atomaren Niveaus entstehenden Energieflächen können sich dabei im  $k$ -Raum überlappen, so daß innerhalb der einzelnen Energiebänder energetisch kontinuierliche Folgen von Eigenzuständen entstehen, die nach dem Pauliprinzip bis zu einer bestimmten Energie mit Elektronen besetzt sind. Die unbesetzten Energiebänder werden Leitungsbänder, die besetzten Valenzbänder genannt. Eine exakte Berechnung der Energieeigenzustände ist nicht möglich. Es wird daher eine Ein-Elektronen-näherung in der Weise durchgeführt, daß die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander sowie die Wechselwirkungen der Elektronen mit den Atomkernen vernachlässigt bzw. durch Annahme eines geeigneten Potentialfeldes nur pauschal berücksichtigt werden. Die Rechnungen werden dann durchgeführt für den Fall, daß ein zusätzliches Elektron von außen in den Kristall eingebracht wird und sich dort im Potentialfeld aller anderen Elektronen, aber unabhängig von diesen bewegt. Dadurch werden natürlich auch Rückkopplungseffekte bei der Ionisation innerer Schalen und die Wechselwirkung eines einmal angeregten Elektronen mit seinem positiven Loch nicht berücksichtigt.

Aber auch unter diesen vereinfachenden Annahmen lassen sich die Energieeigenwerte und zugehörigen Eigenfunktionen nicht mathematisch geschlossen berech-

nen. Es müssen vielmehr Näherungsmethoden angewendet werden, die je nach Stärke und Art des Kristallfeldes und nach dem Umfang der Überlappung der Atomeigenfunktionen im Festkörper von Material zu Material verschieden sein können (siehe Callaway<sup>34</sup>).

Die Ergebnisse dieser Rechnungen, die Energieeigenwerte in Abhängigkeit vom Wellenzahlvektor  $k$ , werden üblicherweise durch die Darstellung der  $E(k)$ -Abhängigkeit entlang bestimmter ausgezeichnete Richtungen in der ersten Brillouin-Zone (B.Z.) des Kristalls in Form von Energiebändern angegeben. Allgemein läßt sich sagen, daß die Breite der Energiebänder im  $k$ -Raum von der Überlappung der zugehörigen atomaren Wellenfunktionen im Festkörper abhängt. Daher werden zum Beispiel die atomaren Rumpfniveaus, deren Wellenfunktionen eng um den Atomkern konzentriert sind, im Festkörper nicht wesentlich verändert, sondern bilden extrem flache Bänder, deren Breite durch die natürliche Breite der Atomniveaus bestimmt wird. Auch die Valenzelektronen der Edelgase sind wegen der abgeschlossenen äußeren Schalen relativ stark an den Kern gebunden und spalten daher im Festkörper nur wenig auf. Sie sind von den unbesetzten Leitungsbändern durch eine Energielücke von mehreren eV getrennt.

Die zu den einzelnen  $E(k)$ -Werten gehörigen Eigenfunktionen werden nicht explizit berechnet. In den Bandstrukturen werden aber ihre Symmetrietypen an bestimmten, hochsymmetrischen Punkten der B.Z., wie dem  $\Gamma$ , X, L oder K-Punkt angegeben. In einigen Fällen kann man diese Symmetrietypen mit den aus der Atomphysik bekannten Symmetrien s, p, d, f vergleichen. Man kann z.B. eine Wellenfunktion am  $\Gamma$ -Punkt der B.Z. vom Symmetrietyp  $\Gamma_{15}$  als p-symmetrisch in dem Sinne ansprechen, daß sie sich bei Anwendung der Operationen, die für den  $\Gamma$ -Punkt Symmetrieoperationen sind, in der gleichen Weise transformiert wie eine atomare p-Wellenfunktion.

Der Zusammenhang zwischen  $\epsilon_2$  und dem  $E(k)$ -Verlauf wird gegeben durch die Gleichung<sup>35</sup>

$$\epsilon_2 = \frac{8\hbar^2\pi^2}{m^2} \frac{e^2}{\omega^2} \int_S \frac{1}{8\pi^3} \frac{ds |M_{v1}|^2}{|\nabla(E_v - E_1)|} \quad (11)$$

Das Integral ist zu nehmen über die Flächen gleicher Energiedifferenz  $E_v(k) - E_1(k) = \hbar\omega$  im  $k$ -Raum. Aus Gründen der Impulserhaltung werden dabei nur Übergänge bei festem  $k$ , sog. direkte Übergänge betrachtet.  $M_{v1}$  ist das Matrixelement des Übergangs, das im wesentlichen von der Überlappung der Wellenfunktionen des Ausgangs- und Endzustandes sowie den Symmetrien dieser Wellenfunktionen abhängt.

Unter der stark vereinfachenden Annahme, das sich das Matrixelement nicht oder nur wenig mit dem Impuls  $k$  ändert, vereinfacht sich Gl. 11 zu

$$\epsilon_2 \approx M_{v1} \cdot \underbrace{\int_S \frac{ds}{|\nabla(E_v - E_1)|}}_{J_{v1}} \quad (12)$$

Der  $\epsilon_2$ -Verlauf hängt dann praktisch nur noch vom Verlauf der sog. kombinierten Zustandsdichte  $J_{v1}$  ab, die ersichtlich maximal wird bei kleinem  $|\nabla E_v - E_1|$ , d.h. bei Parallelität der Energieflächen im Valenz- und Leitungsband. Bei Übergängen von flachen Valenzbändern, wie z.B. den Bändern der stark gebundenen inneren Elektronen, aus läßt sich daher die kombinierte Zustandsdichte in guter Näherung schon durch die Zustandsdichte im Leitungsband allein angeben<sup>36</sup>.

Die Größe des Matrixelementes und seine Energieabhängigkeit sind in den meisten Fällen nicht bekannt (siehe aber Kapitel 2.3). Aus der Kenntnis der Symmetrietypen der Wellenfunktionen an den hochsymmetrischen Punkten der B.Z. kann man aber mit Hilfe von Charaktertabellen entscheiden, ob das Matrixelement für Übergänge an diesen Punkten Null wird, d.h. man kann Auswahlregeln aufstellen. In den Fällen, in denen die Symmetrietypen mit Atomsymmetrien vergleichbar sind, sind auch die Auswahlregeln analog den optischen Auswahlregeln bei Atomen.

### 2.2.1 Ar-Bandstruktur

Für festes Ar liegen Bandberechnungen für kubisch flächenzentriertes Gitter von mehreren Autoren vor. Knox und Bassani<sup>37</sup> haben die 3s- und 3p-Valenzbänder nach der tight-binding Methode sowie ein paar Punkte der untersten Leitungsbänder nach der OPW-Methode berechnet. Mattheis<sup>38</sup> hat nach der APW-Methode und Rössler<sup>36</sup> nach der Methode der Green'schen Funktionen die Valenz- und Leitungsbänder bis etwa 10 eV oberhalb des Leitungsbandminimums berechnet. In jüngster Zeit haben auch Lipari und Fowler<sup>39</sup> die Ar-Bandstruktur nach einer OPW-Methode unter Einschluß von Korrelationseffekten berechnet. Ferner liegt eine Bandberechnung von Ramirez und Falicov<sup>40</sup> vor, in der die Energieeigenwerte nach einer OPW-Methode nicht nur für fcc-Ar, sondern auch für hcp-Ar berechnet sind.

Im folgenden sollen die Bandberechnungen von Rössler, Mattheis, Lipari und Fowler genauer diskutiert und verglichen werden, da in Kapitel 6.2 versucht werden soll, durch einen Vergleich dieser Berechnungen mit den experimentellen Daten Aussagen darüber zu gewinnen, inwieweit die verschiedenen Autoren in der Lage sind, den gemessenen  $\epsilon_2$ -Verlauf zu beschreiben. Die Bandberech-

nungen von Knox und Bassani erscheinen für einen solchen Vergleich weniger geeignet, da sie nur sehr wenige Energiepunkte des Leitungsbandes angeben. Desgleichen bleiben die Berechnungen von Ramirez und Falicov unberücksichtigt.

Bild 1 zeigt die Bandstrukturen für festes Ar nach Rössler (1a), Mattheis (1b) und Lipari und Fowler (1c). Die Berechnungen von Rössler sind als einzige relativistisch, d.h. unter Berücksichtigung der Spin-Bahn Aufspaltung durchgeführt worden.

Allen Bandstrukturen gemeinsam ist, daß das von den atomaren p-Valenzelektronen herrührende oberste Valenzband sein Maximum bei  $\Gamma$  hat und relativ schmal ist: bei Rössler 1,15 eV, bei Mattheis 0,6 eV und bei Lipari ca. 1,7 eV. Dabei ist zu beachten, daß die Gesamtbreite von 1,15 eV bei Rössler nicht nur die Kristallfeldaufspaltung, sondern auch die Spin-Bahn Aufspaltung enthält, die am  $\Gamma$ -Punkt 0,18 eV, am X- und L-Punkt noch größer ist.

Das unterste Leitungsband ist in allen drei Bandstrukturen s-symmetrisch und hat sein Minimum bei  $\Gamma$ . Den kleinsten direkten Bandabstand zum Valenzband gibt Mattheis mit 13,3 eV und Lipari mit 13,7 eV an. Rösslers Rechnung ist in diesem Punkt nicht vergleichsfähig, da bei der Methode der Green'schen Funktionen der experimentell gewonnene Bandabstand als Parameter in die Rechnung eingesetzt werden muß.

Über dem untersten Leitungsband liegt in allen betrachteten Bandschemata eine Gruppe von Leitungsbändern, die aus den freien d-Zuständen der Atome gebildet werden. Während jedoch der Abstand der d-Bänder vom untersten Leitungsband bei Rössler und Mattheis annähernd gleich groß ist (im  $\Gamma$ -Punkt 4,22 eV bei Rössler und 5,88 eV bei Mattheis), ist er in der Rechnung von Lipari wesentlich größer



(ca. 10 eV). Auch die übrigen kritischen Punkte sind im Bandschema von Lipari und Fowler energetisch sehr viel weiter auseinandergezogen als bei Rössler und bei Mattheis. Rössler<sup>36</sup> führt diese Diskrepanz darauf zurück, daß Lipari und Fowler für ihre Bandberechnung analytische Ausdrücke für die Rumpfwellenfunktionen der Ar-Atome benutzt haben, anstelle von numerischen Werten, die durch selbstkonsistente Rechnungen von Herman und Skilman<sup>41</sup> erhalten wurden. Die Trennung von zum Beispiel p- und d-symmetrischen Atomeigenfunktionen ist aber in den numerischen Werten mehrere eV kleiner als bei analytischen Funktionen, ein Unterschied, der sich in gleicher Weise im Bandschema bemerkbar macht.

Der Übersichtlichkeit halber sind in Bild 2 die energetischen Lagen einiger Energiebänder in den hochsymmetrischen Punkten  $\Gamma$ , X und L mit Angabe der Symmetrietypen der jeweiligen Wellenfunktionen für die drei behandelten Bandschemata zusammengestellt worden.

### 2.2.2 Zustandsdichte für Argon

Aus der Lage der kritischen Punkte im Bandschema kann natürlich noch nicht sehr viel über den Verlauf von  $\epsilon_2$  entnommen werden, da dieser nach Gl. 12 im wesentlichen von der kombinierten Zustandsdichte bestimmt wird.

Zur Deutung der in dieser Arbeit untersuchten Absorptionsstrukturen interessieren besonders die Übergänge aus dem 3p-Valenzband und aus dem inneren 2p-Niveau in das Leitungsband. Da sowohl das 3p-Valenzband als auch besonders das 2p-Band sehr flach verlaufen, läßt sich vermuten, daß die Zustandsdichte im Leitungsband allein schon eine gute Annäherung an die kombinierte Zustandsdichte Valenzband-Leitungsband bzw. 2p-Niveau-Leitungsband sein wird<sup>36</sup>.

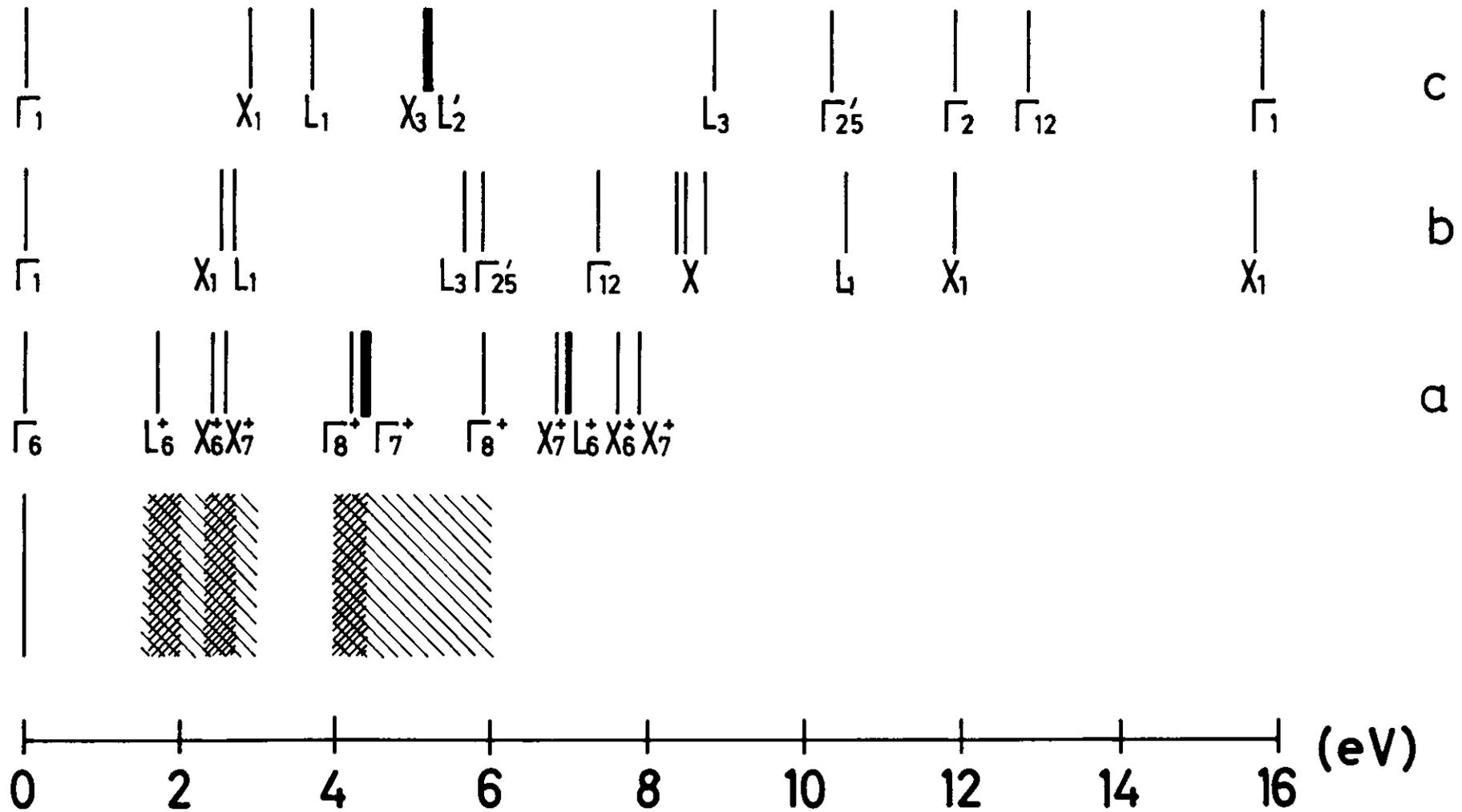


Bild 2 Energielagen der kritischen Punkte in den Ar-Bandberechnungen von a) Rössler (Ref. 36), b) Mattheis (Ref. 38) und c) Lipari and Fowler (Ref. 39). Die aus den Rechnungen von Rössler abgeschätzten Bereiche hoher Zustandsdichten im Leitungsband sind schraffiert gekennzeichnet.

Diese Zustandsdichte läßt sich zumindest für den Bereich des untersten Leitungsbandes abschätzen, da das Bandschema von Ar außerordentlich ähnlich ist den Bandschemata von Kr und Xe, die Rössler<sup>36</sup> ebenfalls berechnet hat, und für diese Materialien auch Zustandsdichteberechnungen für das unterste Leitungsband vorliegen (ebenfalls von Rössler).

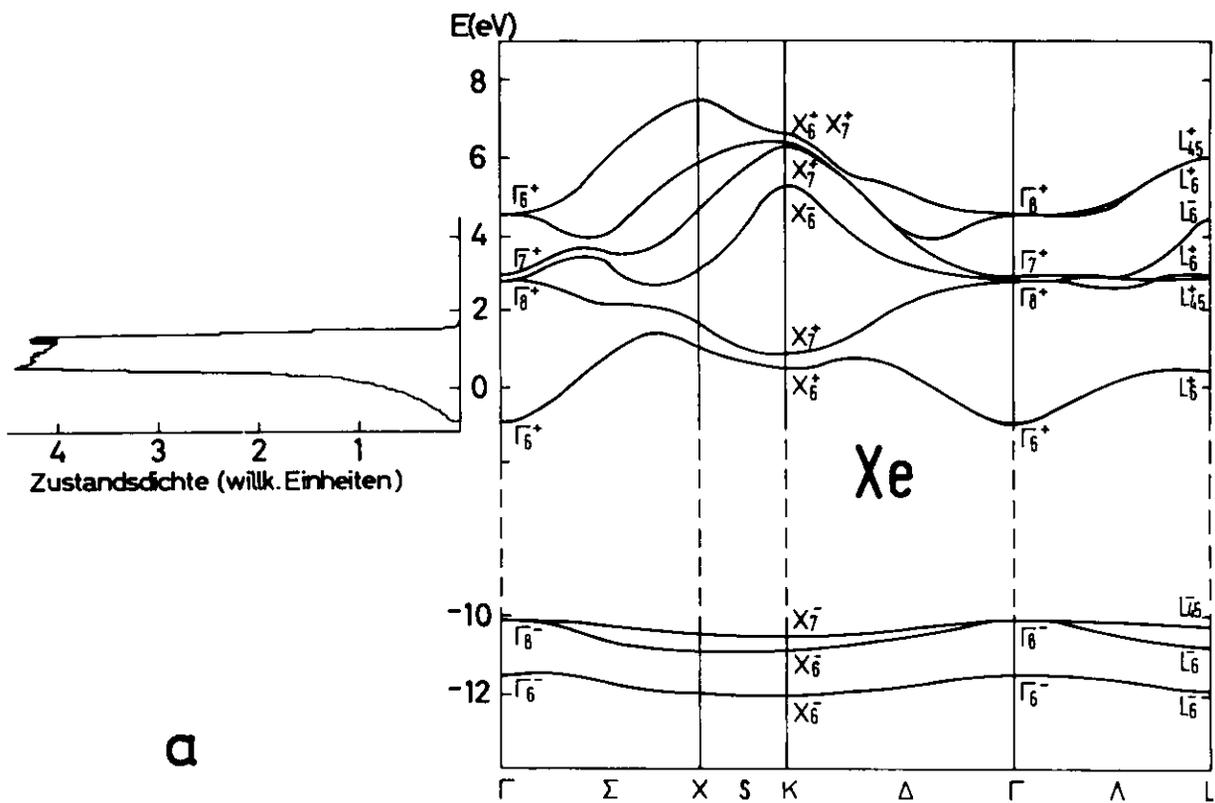
Bild 3a zeigt das Bandschema von Xe zusammen mit der berechneten Zustandsdichte des s-Leitungsbandes (Bild 3b das gleiche für Kr). Darin erkennt man am Bandensatz den typischen Anstieg der Zustandsdichte nach<sup>2</sup>

$$N \sim (E - E_0)^{1/2} \quad (13)$$

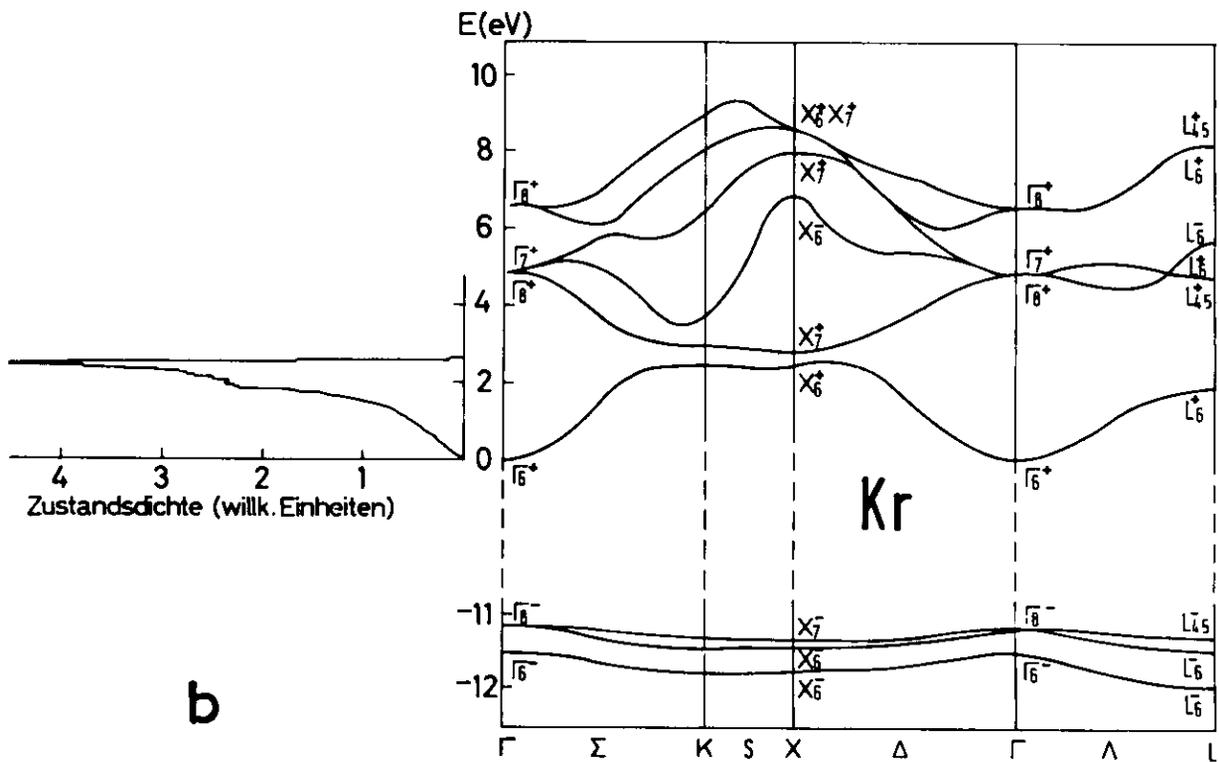
Zu höheren Energien hin steigt die Zustandsdichte stark an und bleibt über einen Bereich von 1 - 2 eV relativ groß. Deutlich zu erkennen sind Schwerpunkte in den Zustandsdichten bei etwa 1,6 eV bzw. 2,2 eV im Xe und bei 1,9 eV bzw. 2,4 eV im Kr. Nach Rössler werden diese Maxima durch die kritischen Punkte in der Nähe von  $L_6^+$  bzw.  $X_6^+$  hervorgerufen, die bei etwa den gleichen Energien liegen.

In Analogie zu diesen Rechnungen kann man aus dem Bandschema von Ar (Bild 1a) entnehmen, daß die Zustandsdichte für das unterste Leitungsband zwischen ca. 1,5 eV und 3 eV sehr groß sein und Schwerpunkte etwa bei 1,8 eV und 2,5 eV haben wird.

Die Zustandsdichte für die höheren d-Leitungsbänder läßt sich nur schwer abschätzen, da für diesen Bereich auch für Xe und Kr keine Berechnungen existieren. Ein Vergleich von Bandstrukturberechnungen für andere Materialien mit den zugehörigen gerechneten Zustandsdichten<sup>42,43</sup> gestattet jedoch einige grobe



a



b

Bild 3 Bandstruktur und berechnete Zustandsdichte des untersten Leitungsbandes für festes Xe (a) und festes Kr (b) nach Rössler (Ref. 36).

Schlüsse. So liegt in der Gegend um 4,2 eV über dem Leitungsbandminimum zwischen  $\Gamma_8^+$  und  $L_{45}^+$  ein über weite Bereiche der B.Z. sehr flaches d-Band, das eine hohe Zustandsdichte hervorrufen könnte. Auch zu etwa höheren Energien hin (bis ca. 6 eV am  $\Gamma_8^+$ -Punkt) gibt es einige flache Bänder mit mehreren kritischen Punkten auf den  $\Sigma$ -,  $\Delta$ - und  $\Lambda$ -Richtungen, die Anlaß zu einer erhöhten Zustandsdichte geben könnten.

Die Energiebereiche, in denen nach diesen groben Abschätzungen höhere Zustandsdichten im Ar-Leitungsband auftreten sollten, sind im Bild 2 schraffiert angedeutet. Diesen Bereichen müssen aber nicht notwendig auch Maxima im  $\epsilon_2$ -Verlauf entsprechen, da folgende Punkte bislang außer Acht gelassen wurden:

Einmal wurde der Einfluß des Matrixelementes (siehe Gl. 12), zum anderen die, wenn auch geringe, k-Abhängigkeit des 3p-Valenzbandes vernachlässigt. Die Aufspaltung des Valenzbandes im k-Raum wird natürlich eine Veränderung der durch das Leitungsband bedingten  $\epsilon_2$ -Strukturen im Fundamentalabsorptionsbereich bewirken, aber ohne Auswirkung auf Übergänge aus dem inneren 2p-Niveau bleiben. Der Einfluß des Matrixelementes aber kann in beiden Energiebereichen eine Modifizierung der Absorptionsstrukturen zur Folge haben. Daraus ergibt sich andererseits eine Möglichkeit, durch Vergleich der gemessenen  $\epsilon_2$ -Verläufe im Fundamentalbereich und im Bereich der 2p-Anregung Aussagen über den relativen Verlauf der Matrixelemente in diesen Energiebereichen zu gewinnen (siehe Kapitel 6.2.4).

### 2.2.3 Ne-Bandstruktur

Für festes Ne liegt bislang nur eine nichtrelativistische Bandberechnung nach der Methode der Green'schen Funktionen von Rössler<sup>36</sup> vor (siehe Bild 4). Das Bandschema zeigt ein sehr flaches Valenzband ( $\approx 0,5$  eV breit), wie es auch bei den anderen Edel-

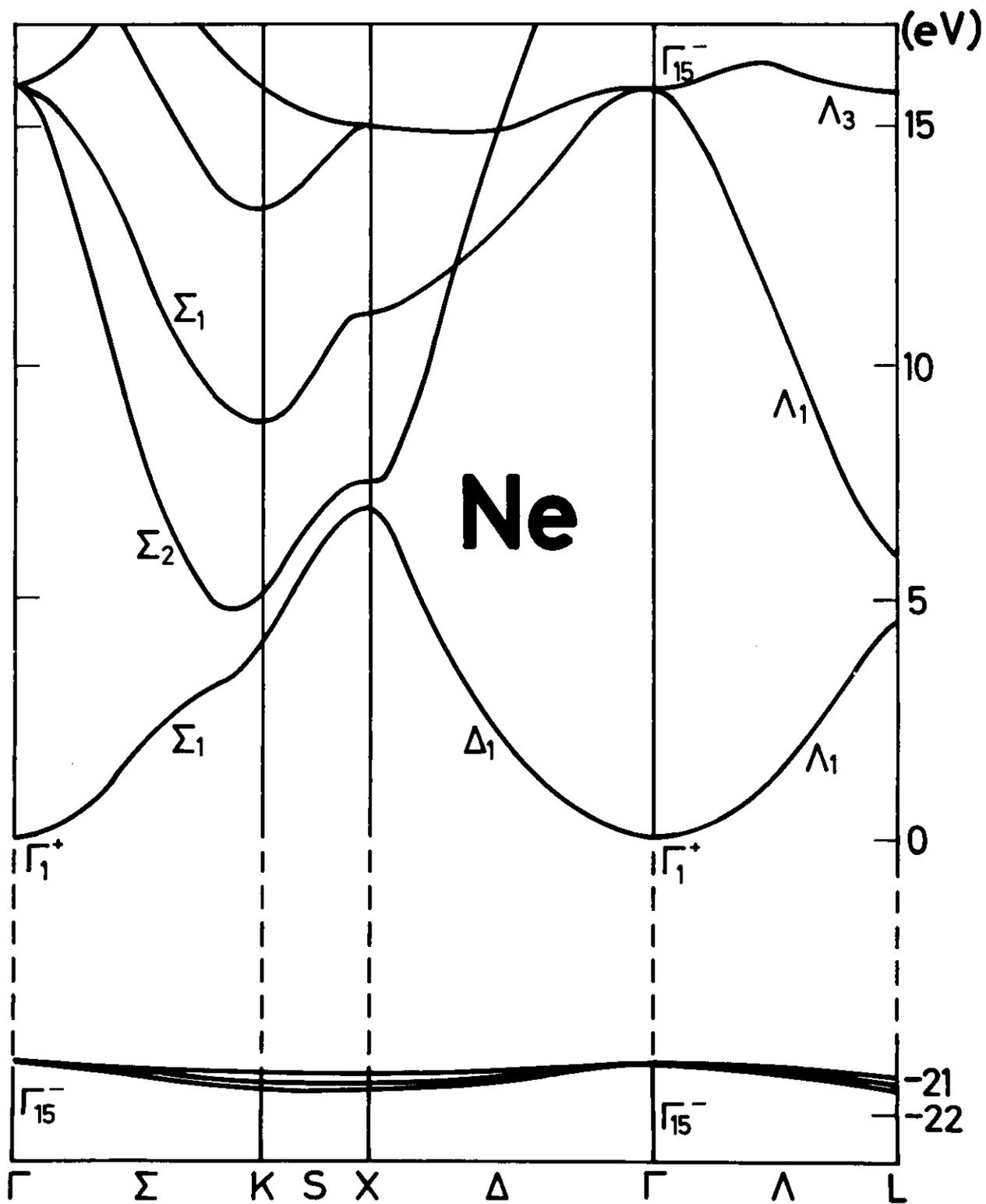


Bild 4 Ne-Bandstruktur nach Rössler (Ref. 36).

gasen der Fall war. Es unterscheidet sich aber in der Breite der einzelnen Leitungsbänder wesentlich von den anderen Bandschemata. Das unterste Leitungsband ist mit 7 eV Breite nahezu dreimal so breit wie im Ar. Es macht den Eindruck eines nur leicht gestörten Energiebandes für ein freies Elektron. Der Abstand zum nächsten Band beträgt am  $\Gamma$ -Punkt 16 eV, gegenüber 4,2 eV im Ar.

Diese Unterschiede sind nach Rössler<sup>36</sup> im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß es in der äußersten Valenzschale des Ne-Atoms keine freien d-Zustände gibt, aus denen im Festkörper tiefliegende d-Bänder geformt werden könnten. Aus diesem Grund kann auch die Zustandsdichte des Leitungsbandes nicht durch Vergleich mit den Bandschemata der anderen Edelgase abgeschätzt werden.

### 2.3 Atommodell<sup>28-30</sup>

Die Bedeutung des oben beschriebenen Bändermodells für die Erklärung der Absorptionsstrukturen von Festkörpern ist auf einen relativ kleinen Energiebereich in der Nähe des Einsatzes von Interbandübergängen beschränkt. Bei höheren Energien wird der Verlauf der kombinierten Zustandsdichte zunehmend strukturloser und das Absorptionsverhalten überwiegend durch das Matrixelement (siehe Gl. 12) bestimmt. Da gleichzeitig der Einfluß des Aggregatzustandes der untersuchten Substanz abnimmt, läßt sich bei Energien weit oberhalb des Einsatzes der allgemeine Verlauf der Kontinuumsabsorption auch von Festkörpern durch atomistische Theorien beschreiben<sup>13,44</sup>.

Für Energien sehr weit oberhalb des Einsatzes (mehrere 100 eV) und für die Anregung von stark gebundenen inneren Elektronen (wie z.B. der 2p-Elektronen des Ar) lassen sich die Absorptionsquerschnitte gut durch die Absorption freier wasserstoffähnlicher Atome beschreiben. Die am Absorptionsprozeß be-

teiligten Elektronen bewegen sich im Feld des Atomkerns, das durch tieferliegende Elektronen teilweise abgeschirmt wird, das aber seinen Coulomb-Charakter behält. Der Potentialverlauf wird gegeben durch

$$V(r) = \frac{(Z-s)e^2}{r} + V_0 \quad (14)$$

Hierin ist  $Z$  die Kernladungszahl und  $(Z-s)e$  die effektive Kernladungszahl im Abstand  $r$  vom Atomkern. Der konstante Anteil  $V_0$  berücksichtigt pauschal den Einfluß der äußeren Atomelektronen<sup>30</sup>. Mit Hilfe eines Potentialverlaufs nach Gl. 14 lassen sich Absorptionsquerschnitte berechnen, die die Form

$$\sigma(E) = \text{const. } E^{-\alpha} \quad (15)$$

haben. Dieser wasserstoffähnliche Verlauf wird häufig benutzt, um Wirkungsquerschnitte im Bereich der Absorption weicher Röntgenstrahlen zu interpolieren<sup>45</sup> und um gemessene Wirkungsquerschnitte zu höheren Energien hin zu extrapolieren<sup>19,24,26</sup>.

#### Abweichungen vom Wasserstoffmodell bei kleinen Photonenenergien

Für kleinere Photonenenergien bricht das wasserstoffähnliche Atommodell zusammen, da dann hauptsächlich äußere Elektronen zur Absorption beitragen. Zur Berechnung dieser Absorptionsquerschnitte müssen anstelle des Coulomb-ähnlichen abgeschirmten Kernfeldes realistischere Potentiale verwendet werden<sup>30,41</sup>.

Im Grenzfall sehr kleiner Abstände Atomkern - Elektron wird der Potentialverlauf nach Gl. 14 durch

$$V(r) \underset{r \rightarrow 0}{=} \frac{Ze^2}{r} \quad (16)$$

gegeben (keine Abschirmung der Kernladung). Ein Elektron in einem sehr großen Abstand vom Atomkern befindet sich dagegen in dem (Z-1)-fach abgeschirmten Kernfeld<sup>28,29</sup>.

$$V(r) \underset{r \rightarrow \infty}{=} \frac{e^2}{r} \quad (17)$$

In einem Zwischenbereich für mittlere Abstände  $r$  muß das Potential daher von einem Coulomb-Verlauf abweichen und sehr schnell mit dem Abstand variieren (etwa wie  $r^{-3}$ , Ref. Fano und Cooper<sup>30</sup>). Diesem Potentialverlauf überlagert sich für ein Elektron mit dem Bahndrehimpuls  $l$  ein abstoßendes Zentrifugalpotential  $\propto h^2 l(l+1)/mr^2$ . Das Potential des Kernfeldes und das Zentrifugalpotential setzen sich nach Fano und Cooper<sup>30</sup> zu einem effektiven Potential  $\phi(r)$  der Form

$$\phi(r) = -V(r) + h^2 l(l+1)/2mr^2 \quad (18)$$

zusammen.

Für Elektronenzustände mit nicht zu kleinem Bahndrehimpuls  $l$  kann sich daraus ein Potentialverlauf ergeben, wie er in Bild 5 für die d-Zustände des Ar-Atoms skizziert ist. In Kernnähe überwiegt das abstoßende Zentrifugalfeld:  $\phi(r)$  ist positiv. Mit wachsendem  $r$  gewinnt  $-V(r)$  an Einfluß und das effektive Potential fällt steil ab. Bei mittleren Abständen überwiegt wieder das Zentrifugalpotential, so daß  $\phi(r)$  bei ca.  $2 \text{ \AA}$  positiv wird und ein Maximum (die sogenannte Zentrifugalbarriere) durchläuft. Nach einem weiteren Nulldurchgang nähert es sich dann asymptotisch dem Endwert  $\phi(r) = 0$ .

Für Elektronenzustände mit kleineren Drehimpulsquantenzahlen ist natürlich der Einfluß des Zentrifugalfeldes geringer. Für die p-Elektronen des Ar z.B. ergibt sich ein effektiver Potentialverlauf (gestrichelte Kurve in Bild 5), bei dem das Coulomb-Feld des Kernes im ganzen Bereich - mit Ausnahme der unmittelbaren Kernnähe - überwiegt und durch das Zentrifugalpotential nur leicht variiert wird.

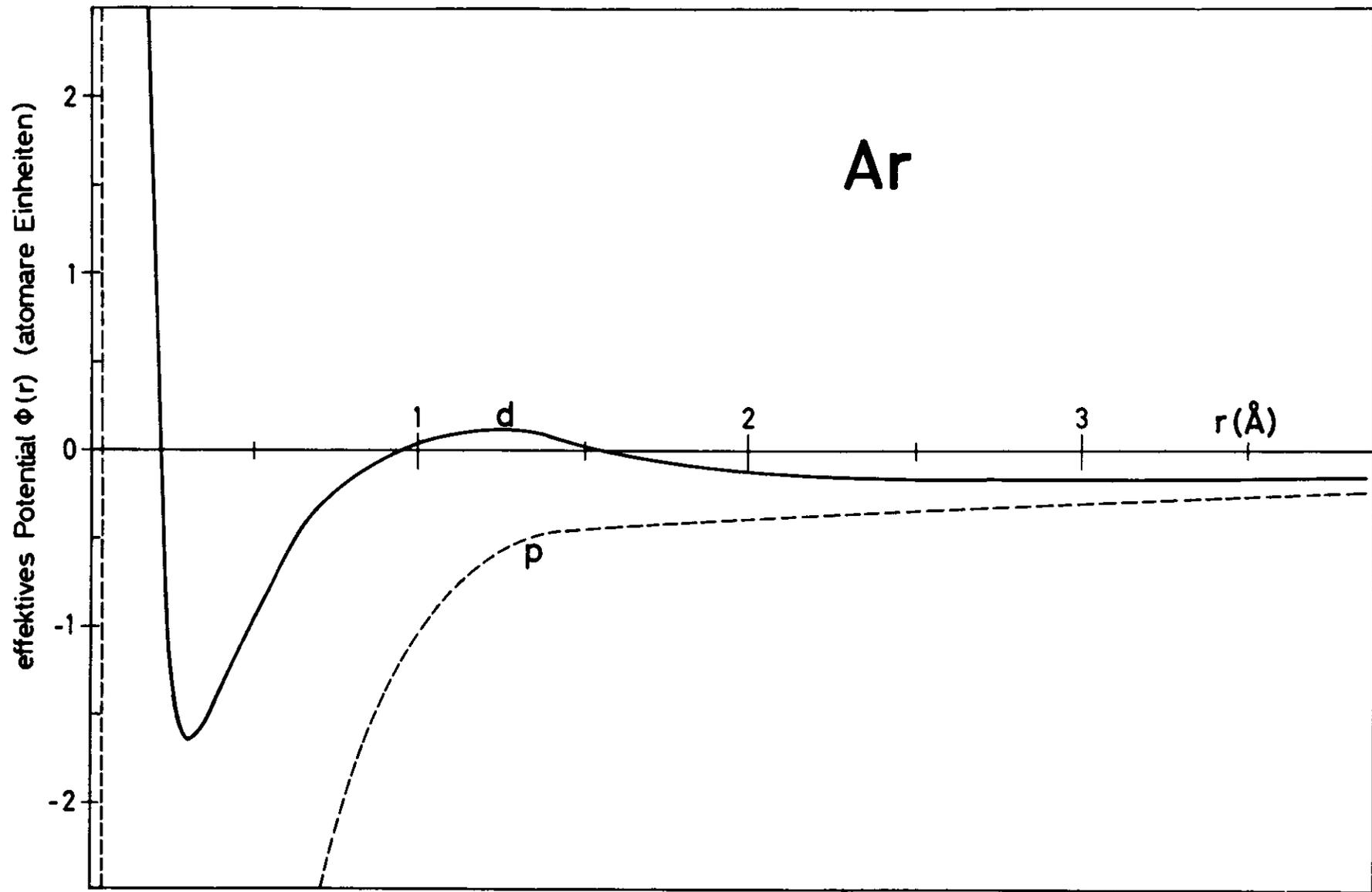
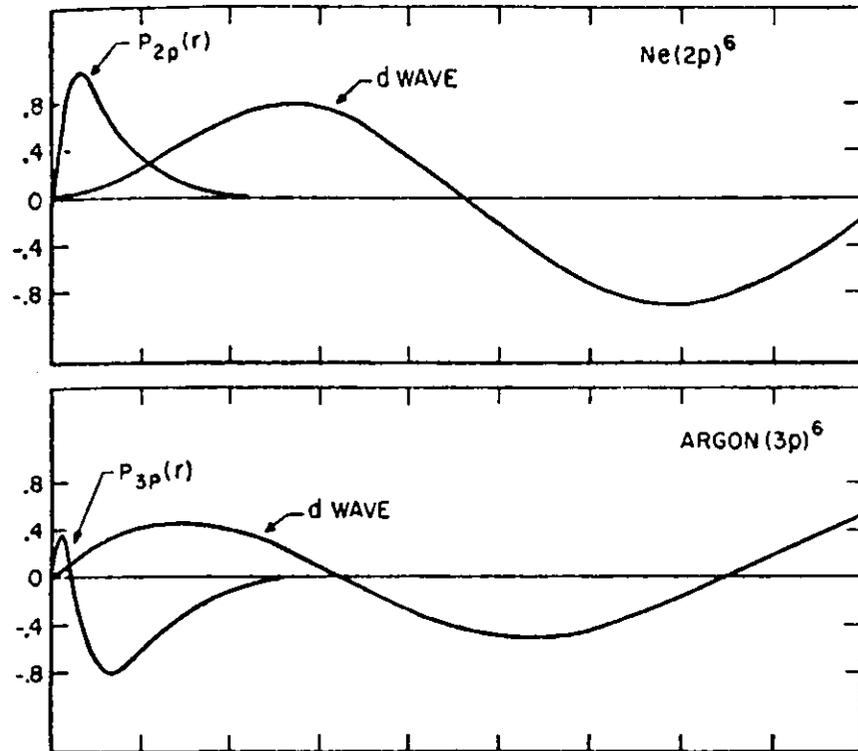


Bild 5 Effektives Potential für d- und p-Zustände des Ar-Atoms nach Herman and Skillman (Ref. 41).

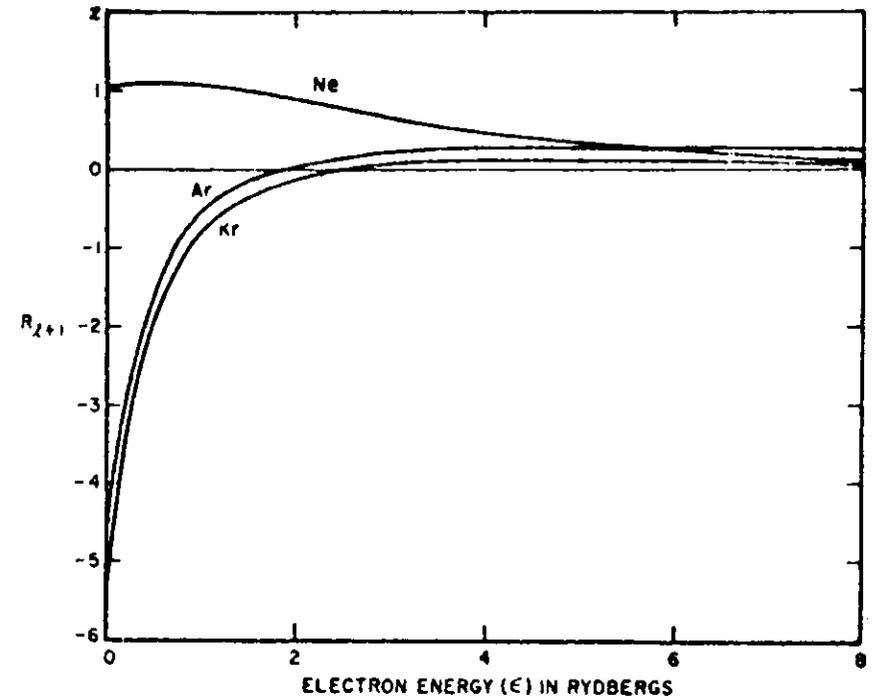
Ein Vergleich der Potentialverläufe in Bild 5 macht plausibel, daß bei niedrigeren Energien die Wellenfunktionen der freien d-Zustände im Mittel weiter entfernt vom Kern lokalisiert sind als die der p-Zustände. Das Überlappungsintegral der p- und d-Zustände, d.h. das Matrixelement für Übergänge  $p \rightarrow d$ , wird daher bei niedrigen Energien klein sein, und erst bei höheren Energien, wenn die d-Zustände die Zentrifugalbarriere überwinden können, merklich ansteigen. Dadurch wird die Absorption am Einsatz der Übergänge unterdrückt und nähert sich erst bei höheren Energien einem wasserstoffähnlichen Verlauf.

Dem Einfluß des Zentrifugalpotentials kann sich ein zweiter Effekt überlagern, der zu einer weiteren Abweichung des Absorptionsverhaltens von dem eines wasserstoffähnlichen Atoms führt. In Bild 6a sind die Wellenfunktionen des 3p-Grundzustandes des Ar-Atoms und die d-Wellenfunktion des angeregten Zustandes für die Energie Null aufgetragen. Daraus ist zu entnehmen, daß das Matrixelement des Überganges  $3p \rightarrow d$  am Einsatz der Übergänge relativ groß und dem Vorzeichen nach negativ ist. Mit steigender Energie wird die d-Wellenfunktion auf den Nullpunkt zu "hereinwandern". Dadurch sinkt der Betrag des Matrixelementes sehr schnell ab und wird zu Null, wenn sich die positiven und negativen Teile der Überlappung der 3p- mit der d-Funktion gerade aufheben. Bei höheren Energien überwiegen dann die positiven Teile.

Der genaue Verlauf des Matrixelementes in Abhängigkeit von der Energie ist Bild 6b zu entnehmen<sup>30</sup>. Daraus folgt, daß die Absorption (in die das Quadrat des Matrixelementes eingeht) nach dem Einsatz zunächst steil bis auf Null abfällt, um danach langsamer wieder anzusteigen. Dieser Anstieg führt zu dem sogenannten "zweiten Maximum" in der Absorption, an das sich dann der bekannte Abfall zu höheren Energien hin anschließt.



a



b

Bild 6 a) Wellenfunktionen der p- und d-Zustände von Ne und Ar und b) die daraus errechneten Übergangsmatrixelemente nach Fano and Cooper (Ref. 30).

Bild 3f in Kapitel 6.1 zeigt von verschiedenen Autoren berechnete Absorptionsquerschnitte für die Anregung der 3p-Elektronen des Ar-Atoms. Daß die Absorption im Minimum nicht bis auf Null absinkt, liegt daran, daß den Übergängen  $3p \rightarrow \epsilon d$  noch Übergänge  $3p \rightarrow \epsilon s$  überlagert sind, die kein Resonanzverhalten zeigen. Der berechnete Verlauf der Absorption ist in den wesentlichen Zügen auch durch Experimente bestätigt worden<sup>19,20,24</sup>.

Das resonanzartige Verhalten der Absorption tritt nach Fano und Cooper<sup>30</sup> bei fast allen Übergängen des Typs  $(n, l \rightarrow n', l+1)$  auf. Ausgenommen sind lediglich Übergänge, die von atomaren Niveaus ausgehen, deren Wellenfunktionen keine Knoten haben, d.h. von den 1s, 2p, 3d und 4f Niveaus. Ein solches Beispiel ist der Übergang  $2p \rightarrow \epsilon d$  im Ne-Atom. Bild 6a zeigt die 2p und die  $\epsilon d$ -Wellenfunktion für diesen Fall. Das zugehörige Matrixelement (siehe Bild 6b) ist im ganzen Energiebereich positiv. Während es jedoch am Einsatz relativ klein ist, steigt es zunächst mit wachsender Energie an, um dann etwa 20 eV oberhalb des Einsatzes wieder abzusinken. Der Anstieg des Matrixelementes bei sehr kleinen Energien veranschaulicht in diesem Fall natürlich nur die Auswirkung des oben beschriebenen Zentrifugalpotentials.

#### 2.4 Exzitonen<sup>46,47</sup>

Bei der Untersuchung der optischen Eigenschaften von Materialien mit stark gebundenen Valenzelektronen hat sich gezeigt, daß es vor dem Einsatz der Interbandübergänge Strukturen gibt, die nicht im Rahmen der Ein-Elektronen-näherung des Bändermodells erklärt werden können. Diese Strukturen sind auf die Anregung von gebundenen Elektronen-Loch Paaren, sogenannte Exzitonen, zurückzuführen. Eine geschlossene theoretische Beschreibung der Exzitonen liegt noch nicht vor. Es gibt aber Modelle für zwei vereinfachte Grenzfälle, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen.

In der sogenannten tight-binding Näherung nach Frenkel und Peierls (siehe Knox<sup>46</sup>, Seite 21 ff) wird davon ausgegangen, daß die Bindungsenergie des Elektrons an sein Loch so groß und damit der Radius des Exzitons so klein ist, daß Einflüsse der benachbarten Festkörperatome vernachlässigt werden können. Es ergibt sich ein lokalisierter Anregungszustand (das Frenkelexziton), dessen energetische Lage und Oszillatorstärke praktisch mit den Werten für eine entsprechende atomare Anregung übereinstimmen.

Im Gegensatz zum Frenkel-Bild beschreibt die Effektive-Massen-Näherung nach Wannier (siehe Knox<sup>46</sup>, Seite 37 ff) Exzitonen mit sehr großen Radien. Nach der Heisenberg'schen Unschärferelation entspricht einer großen räumlichen Ausdehnung des Exzitons ein relativ gut definierter Impuls  $k$ . Da die Valenz- und Leitungsbänder von Isolatoren in der Umgebung des direkten Bandabstandes über kleinere Bereiche von  $k$  annähernd parabolisch verlaufen, läßt sich also die Energie  $E(k)$  des Elektrons im Leitungsband (bzw. des Loches im Valenzband) beschreiben durch

$$E_{El}(k) = E(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (19)$$

bzw. 
$$E_{Loch}(k) = E(0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_L} \quad (20)$$

Dabei wird angenommen, daß der direkte Bandabstand bei  $k=0$  liegt.

Berücksichtigt man ferner, daß infolge des großen Exzitonradius das Coulombfeld des Loches für das Elektron durch dazwischenliegende Festkörperatome abgeschirmt wird, reduziert sich das Exzitonproblem auf ein wasserstoffähnliches Zweiteilchenproblem: Ein quasifreies Elektron mit der durch die Bandkrümmung gegebenen effektiven Masse  $m_e$  bewegt sich im abgeschirmten Coulombfeld  $V(r) = -e^2/\epsilon r$ , das durch ein positives Loch mit der effektiven Masse  $m_L$  hervorgerufen wird. Analog zum Wasserstoff erhält man daraus eine

gegen den direkten Bandabstand  $E_0$  konvergierende Linienserie

$$E_n = E_0 - G/n^2 \quad (21)$$

Darin ist

$$G = \frac{\mu e^4}{2h^2 \epsilon^2} \quad (22)$$

die Bindungsenergie des  $n=1$  Exzitons.  $\mu$  ist die reduzierte Masse des Exzitons gemäß

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_L} \quad (23)$$

Der Radius des  $n$ -ten Exzitons wird gegeben durch

$$r_n = \frac{\epsilon}{\mu} a_0 \cdot n^2 \quad (a_0 = \text{Bohrscher Radius}) \quad (24)$$

Bei großen Exzitonen ist für  $\epsilon$  die statische DK einzusetzen.

Für die Berechnung der Oszillatorstärken müssen nach Elliott<sup>48</sup> zwei Fälle unterschieden werden:

- 1) Der optische Übergang vom Valenz- zum Leitungsband an der Stelle  $k=0$  ist in der Dipolnäherung erlaubt. Die Oszillatorstärke der Exzitonen nimmt dann mit  $n^{-3}$  ab (Exzitonen erster Klasse).
- 2) Der optische Übergang ist in der Dipolnäherung verboten. Die Oszillatorstärke nimmt mit  $(n^2-1)/n^5$  ab. Das  $n=1$ -Glied der Serie tritt also nicht auf. Diese Anregungen werden Exzitonen zweiter Klasse oder auch "verbotene" Exzitonen genannt.

Die Intensitätsverhältnisse der Exzitonen erster und zweiter Klasse lassen sich nach Elliott<sup>48</sup> nur soweit abschätzen, daß

$$I(2. \text{ Klasse}) \leq \cdot \frac{r_1}{a} I(1. \text{ Klasse}) \quad (25)$$

sein muß.  $r_1$  ist der Radius des ersten Exzitons,  $a$  die Gitterkonstante des Festkörpers.

Bei der Deutung der Linienserien, die im Fundamentalabsorptionsbereich der festen Edelgase auftreten, zeigt sich, daß die Linien mit  $n \geq 2$  gut als Wannier-Exzitonen beschrieben werden können. Die erste Linie weicht jedoch um 0,1 bis 0,2 eV von der berechneten Energielage ab. Diese Abweichung ist darauf zurückzuführen, daß der Radius des ersten Exzitons nur noch wenige Gitterkonstanten beträgt. Nach Phillips<sup>47</sup> ist die Wannier-Theorie für die festen Edelgase zwar bis zu Exzitonradien von ca. 2 Gitterkonstanten herab anwendbar, es müssen dann jedoch einige Korrekturen durchgeführt werden: Erstens läßt sich die Abschirmung der Ladung des Loches nicht mehr durch die statische DK  $\epsilon_0$  beschreiben. Es muß vielmehr eine DK verwendet werden, die in Abhängigkeit vom Exzitonradius von  $\epsilon=1$  (für  $r < a$ ) bis  $\epsilon_0$  (für sehr große Radien) variiert. Zweitens muß berücksichtigt werden, daß sich bei kleinen Radien die Wellenfunktionen des Elektrons und des Loches überlappen können. Das positive Loch darf dann nicht mehr durch eine Punktladung angenähert werden (wie es in der wasserstoffähnlichen Wannier-Theorie der Fall ist), sondern die Details der Ladungsverteilung müssen berücksichtigt werden. Dadurch wird auch bedingt, daß sich die effektive Masse des Exzitons bei kleinen Radien ändern kann.

Rössler<sup>36</sup> hat nach einer Näherungsmethode von Hermanson und Phillips<sup>49</sup> diese Korrekturen für die Edelgase Ar, Kr und Xe durchgeführt. Der errechnete Potentialverlauf für das Elektron in Abhängigkeit vom Abstand zum zugehörigen Loch folgt für  $r > \rho_0$  ( $\rho_0 \approx 2 \text{ \AA}$ ) annähernd einem Coulombgesetz. Für kleinere  $r$  knickt es jedoch ab und wird nahezu konstant. Daraus berechnet Rössler eine ca. 10 % - Abweichung der Energielage des ersten Exzitons von der des ersten Gliedes einer Wannierserie.

Die Tatsache, daß die erste Anregung in den festen Edelgasen jeweils wenige  $1/10$  eV oberhalb der ersten Resonanzlinie des entsprechenden Gases auftritt (siehe Ref. 11 für Kr und Xe und Kapitel 6.2 für Ne und Ar), legt die Vermutung nahe, daß sich diese Linie möglicherweise auch als ein leicht gestörtes Frenkelexziton deuten läßt. Webber et al.<sup>50</sup> haben am Beispiel des festen Ne einen Formalismus entwickelt, um ausgehend von einer atomaren Anregung die Einflüsse benachbarter Festkörperatome auf ein entsprechendes Frenkelexziton berechnen zu können. Die Rechnungen ergeben, daß das Frenkelexziton gegenüber der Gaslinie zu höheren Energien verschoben sein sollte. Für das erste Ne-Exziton ermitteln Webber et al. eine Verschiebung von 0,25 eV. Die experimentell gefundene Abweichung beträgt 0,63 eV (siehe Kapitel 6.2.1).

#### 2.4.1 Rumpfexzitonen

Bei der optischen Anregung tieferliegender Bänder können Exzitonen entstehen, deren positives Loch sich in einer inneren Schale des Atoms befindet. Die Existenz solcher Rumpfexzitonen kann experimentell durch Photoemissionsmessungen nachgewiesen werden. Während nämlich bei der Anregung von Valenzbandexzitonen keine Photoelektronen entstehen, können die Rumpfexzitonen entweder durch direkte Rekombination oder über einen Augerprozeß zerfallen und dabei schnelle Photoelektronen erzeugen. Durch eine Energieanalyse der Photoelektronen können dann Rumpfexzitonen von Interbandübergängen unterschieden werden.

Die Frage, ob und bei welchen Anregungen Rumpfexzitonen auftreten, ist noch nicht völlig geklärt. Durch Photoemissionsmessungen von Haensel et al.<sup>51</sup> und Blechschmidt et al.<sup>52</sup> wurden starke Argumente für die Existenz von Rumpfexzitonen bei den inneren p-Niveaus der Alkaliionen in den Alkalihalogeniden gewonnen. Auch bei den festen Edelgasen Xe und Kr wurden von Schreiber<sup>13</sup> und bei festem Ne und Ar im Verlauf dieser Arbeit (siehe Kapitel 6.2) am Einsatz der

Anregung von inneren Niveaus aus scharfe Absorptionsstrukturen gefunden, die sich nur als Exzitonen deuten lassen. Bei den Untersuchungen von Brown et al.<sup>42</sup> konnten jedoch auch relativ scharfe Strukturen am Einsatz der Spektren zwanglos als Interbandübergänge beschrieben werden.

Da die inneren Bänder sehr flach verlaufen, ist bei Rumpfexzitonen die effektive Masse des zurückbleibenden Loches so groß, daß die reduzierte Masse des Exzitons nach Gl. 23 fast ausschließlich durch die effektive Masse des Elektrons bestimmt wird. Dieser Effekt sollte nach Gl. 22 zu einer Erhöhung der Bindungsenergie führen, kann aber durch eine zusätzliche Abschirmung der positiven Ladung des Loches durch die äußeren Atomelektronen (d.h. eine Vergrößerung von  $\epsilon$ ) wieder kompensiert werden. Daher ist nicht ohne weiteres abzuschätzen, ob Rumpfexzitonen größere oder kleinere Bindungsenergien als Valenzbandexzitonen haben sollten. Nach Rössler<sup>36</sup> bleibt jedoch der Potentialverlauf für Rumpfexzitonen bis zu sehr kleinen Exzitonenradien coulombähnlich, da die Wellenfunktionen des tiefliegenden Loches eng um den Atomkern konzentriert sind. Das erste Exziton einer eventuell auftretenden Serie von Rumpfexzitonen sollte also besser in eine Wannier-Formel nach Gl. 21 passen als bei Valenzband-Exzitonen.

Ein wesentlicher Unterschied zu Valenzbandexzitonen liegt darin, daß die Rumpfexzitonen mit energetisch gleichliegenden Übergängen aus dem Valenzband ins Leitungsbandkontinuum in Wechselwirkung treten können. Diese Wechselwirkung führt zur Autoionisation. Fano und Cooper<sup>17</sup> haben für atomare Anregungen eine Theorie der Autoionisationslinien entwickelt. Danach werden diskrete Anregungen durch die Wechselwirkung mit Kontinuumszuständen nicht nur verbreitert, sondern auch sehr stark in ihrem Linienprofil beeinflusst. Das Profil der Linien läßt sich durch eine Formel für den Absorptionsquerschnitt beschreiben

$$\sigma(E) = \sigma_a \frac{(q+\epsilon)^2}{1+\epsilon^2} + \sigma_b \quad (26)$$

Darin ist  $\sigma(E)$  der totale Absorptionsquerschnitt,  $\sigma_a$  der wechselwirkende und  $\sigma_b$  der nicht wechselwirkende Teil des Kontinuumsabsorptionsquerschnittes.  $q$  ist ein Wechselwirkungsparameter, der zusammen mit

$$\rho^2 = \frac{\sigma_a}{\sigma_a + \sigma_b} \quad (27)$$

das Linienprofil bestimmt.  $\epsilon$  ist der Abstand von der Resonanzenergie  $E_r$  in Einheiten der Linienbreite  $\Gamma$  nach

$$\epsilon = \frac{2(E - E_r)}{\Gamma} \quad (28)$$

Bild 7 zeigt verschiedene Linienprofile in Abhängigkeit von  $q$  und  $\rho^2$ . Während für  $q \gg \rho^2$  praktisch das Lorentzprofil einer normalen Absorptionslinie entsteht, ergibt  $q \approx \rho^2$  eine asymmetrische Resonanzlinie und  $q \ll \rho^2$  eine Verminderung des Absorptionskoeffizienten bei der Resonanzenergie (sog. "Fenster"-linien). Die Autoionisationslinien sind bisher besonders von Codling und Madden<sup>15,16</sup> bei der Anregung der s-Elektronen der ersten Unterschalen der Edelgase untersucht worden.

Auch im Festkörper können die Linienprofile von gebundenen Anregungen sehr stark durch Autoionisation beeinflusst werden<sup>47,53</sup>. Nach Jain<sup>54</sup> kann man zur Beschreibung der Linienprofile in erster Näherung den Fano-Cooper Formalismus benutzen, wenn man zur Berücksichtigung der Exziton-Phonon Wechselwirkung das nach Gl. 26 entstehende Linienprofil noch mit einer Gaussverteilung geeigneter Halbwertsbreite faltet.

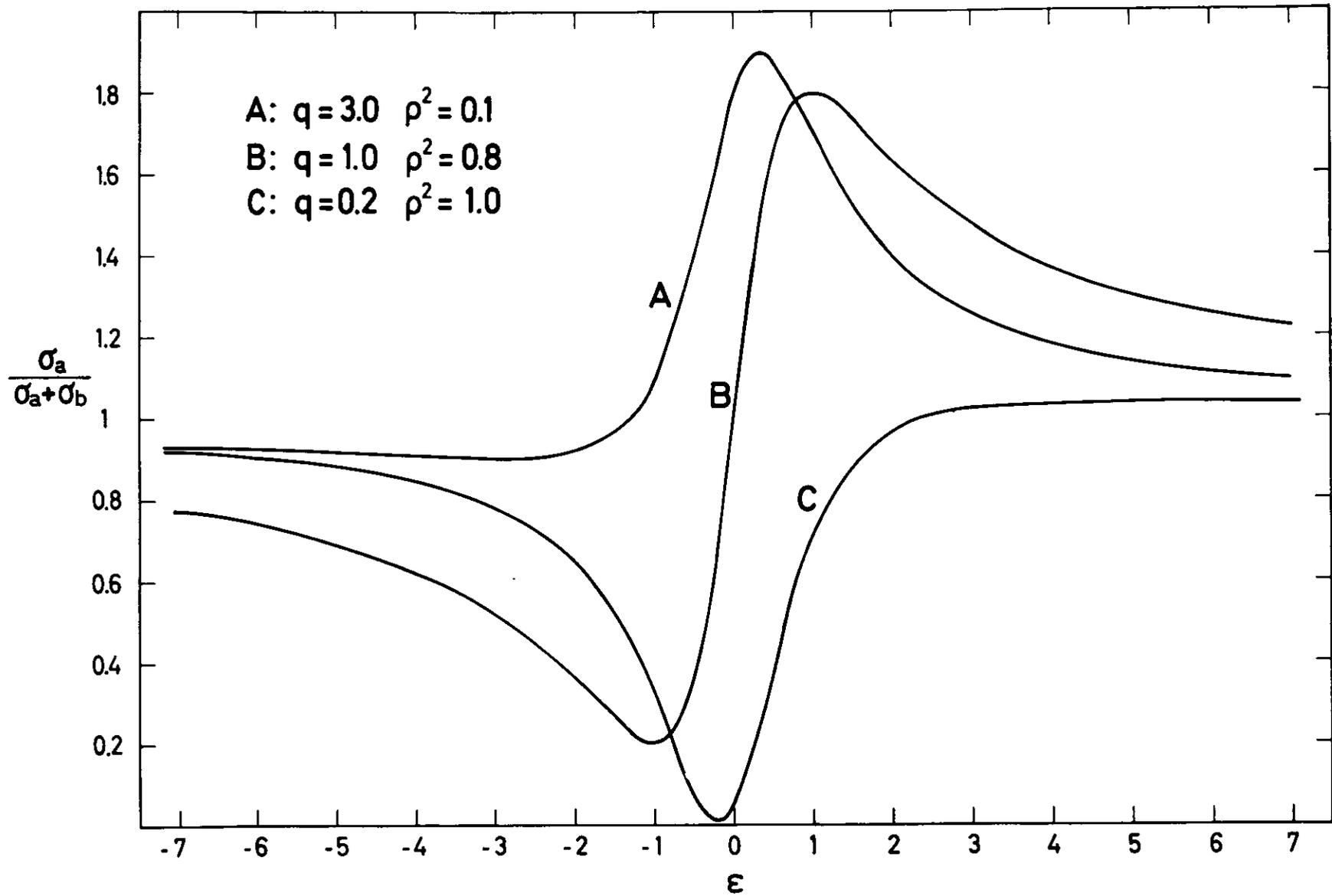


Bild 7 Linienprofile nach Gl.26 für Autoionisationslinien mit verschiedenen Profilparametern.

### 3. Experimentelle Durchführung

Optische Messungen im Photonenenergiebereich von 10 eV bis 500 eV, wie sie in dieser Arbeit beschrieben werden, lassen sich nicht mit einem einzigen Spektralapparat durchführen. Im Bereich von 10 eV bis ca. 35 eV können Spektrographen mit senkrechtem Lichteinfall auf das Gitter benutzt werden, die sich durch einfache Bauweise und hohe Lichtintensität auszeichnen. Bei höheren Energien wird jedoch die Reflektivität der Gitter bei senkrechtem Lichteinfall sehr klein, so daß Spektrographen mit streifendem Lichteinfall verwendet werden müssen<sup>32</sup>. Bei diesen Geräten ist andererseits der Anteil an Licht höherer Ordnungen bei kleinen Energien so groß, daß im allgemeinen Messungen bei Energien unterhalb von 20 - 25 eV nicht möglich sind.

Im Bild 8 ist das Prinzip der Meßapparaturen aufgezeichnet. Als Strahlungsquelle diente das Deutsche Elektronen-Synchrotron DESY (Kapitel 3.1). In etwa 40 m Abstand von der Strahlungsquelle befindet sich ein Spektrograph mit nahezu senkrechtem Lichteinfall auf das Gitter (Kapitel 3.2.1). Das Gerät hat einen feststehenden Austrittsspalt, so daß der Kryostat mit den Meßproben (Kapitel 3.3) in einer Probenkammer hinter dem Spektrographen aufgestellt werden kann (Probe 2 in Bild 8). Dadurch können im Energiebereich von 10 eV bis 35 eV sowohl Reflexions- als auch Transmissionsmessungen durchgeführt werden. Für den überwiegenden Teil der Messungen bei höheren Energien wurde ein Rowland-Spektrograph mit streifendem Lichteinfall benutzt (Kapitel 3.2.2). Bei diesem Gerät befindet sich der Austrittsspalt auf einem beweglichen Schwenkarm. Der Kryostat mit den Edelgasproben wurde daher vor dem Spektrographen an der Probenstelle 1 aufgestellt. Es konnten also bei Energien oberhalb von 35 eV nur Transmissionsmessungen durchgeführt werden.

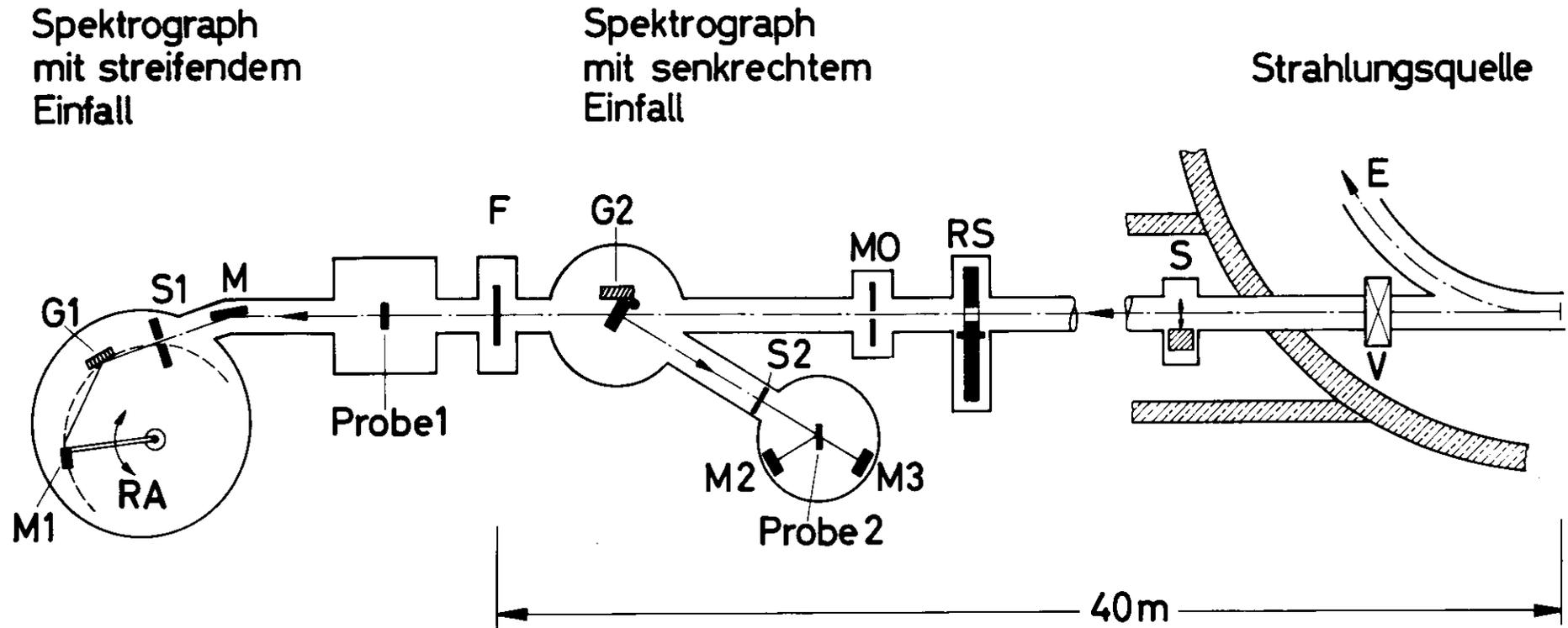


Bild 8 Experimenteller Aufbau. E = Elektronenbahn im Synchrotron, V = Ventil  
 S = Strahlverschluß, RS = rotierende Scheibe, MO = Monitor  
 (Cu-Be Blech), M1, M2, M3 = Photomultiplier, S1, S2 = Spalte  
 G1, G2 = Gitter, F = Filter, M = Vorspiegel, RA = Schwenkarm.

Die gesamte Meßanordnung steht unter Hochvakuum ( $10^{-6}$  Torr), das von mehreren Turbomolekular- und Ionengetterpumpen aufrechterhalten wird.

### 3.1 Strahlungsquelle

Als Strahlungsquelle diente das Deutsche Elektronen-Synchrotron DESY mit seiner kontinuierlich vom Sichtbaren bis ins Röntgengebiet reichenden Synchrotronstrahlung. Die Synchrotronstrahlung<sup>55,56</sup> entsteht bei der Ablenkung der umlaufenden Elektronen in den Bahnführungsmagneten des Synchrotrons und ist in Tangentialrichtung der Elektronenbahn sehr scharf gebündelt. Die Spektralverteilung hängt wesentlich von der Energie der Elektronen ab (siehe Bild 9). Im hier untersuchten Photonenenergiebereich zwischen 10 eV und 500 eV ist die Synchrotronstrahlung intensiver als herkömmliche Lichtquellen mit kontinuierlichen Spektren. Da der Druck im Synchrotron besser als  $10^{-6}$  Torr ist, kann die Meßapparatur direkt, ohne Verwendung von Fenstern oder Druckstufen mit der Strahlungsquelle verbunden werden.

Die Beschleunigungsdauer beträgt bei DESY 10 msec, die Wiederholungsfrequenz ist 50 Hz. Im Strahlengang befindet sich eine synchron zur Wiederholungsfrequenz rotierende Lochblende RS, die jeden zweiten Lichtimpuls unterdrückt. Somit werden die Messungen mit einer mit 25 Hz gepulsten Lichtquelle durchgeführt. Außerdem gibt die rotierende Scheibe den Strahl nur ca. 8 msec frei und kann in der Phasenlage gegen die Synchrotronphase verschoben werden. Dadurch kann die Spektralverteilung der benutzten Strahlung verändert werden. Insbesondere kann der hochenergetische Anteil der Synchrotronstrahlung unterdrückt werden, was sich für die Messungen an festem Ne (siehe Kapitel 3.4) als sehr vorteilhaft erwies.

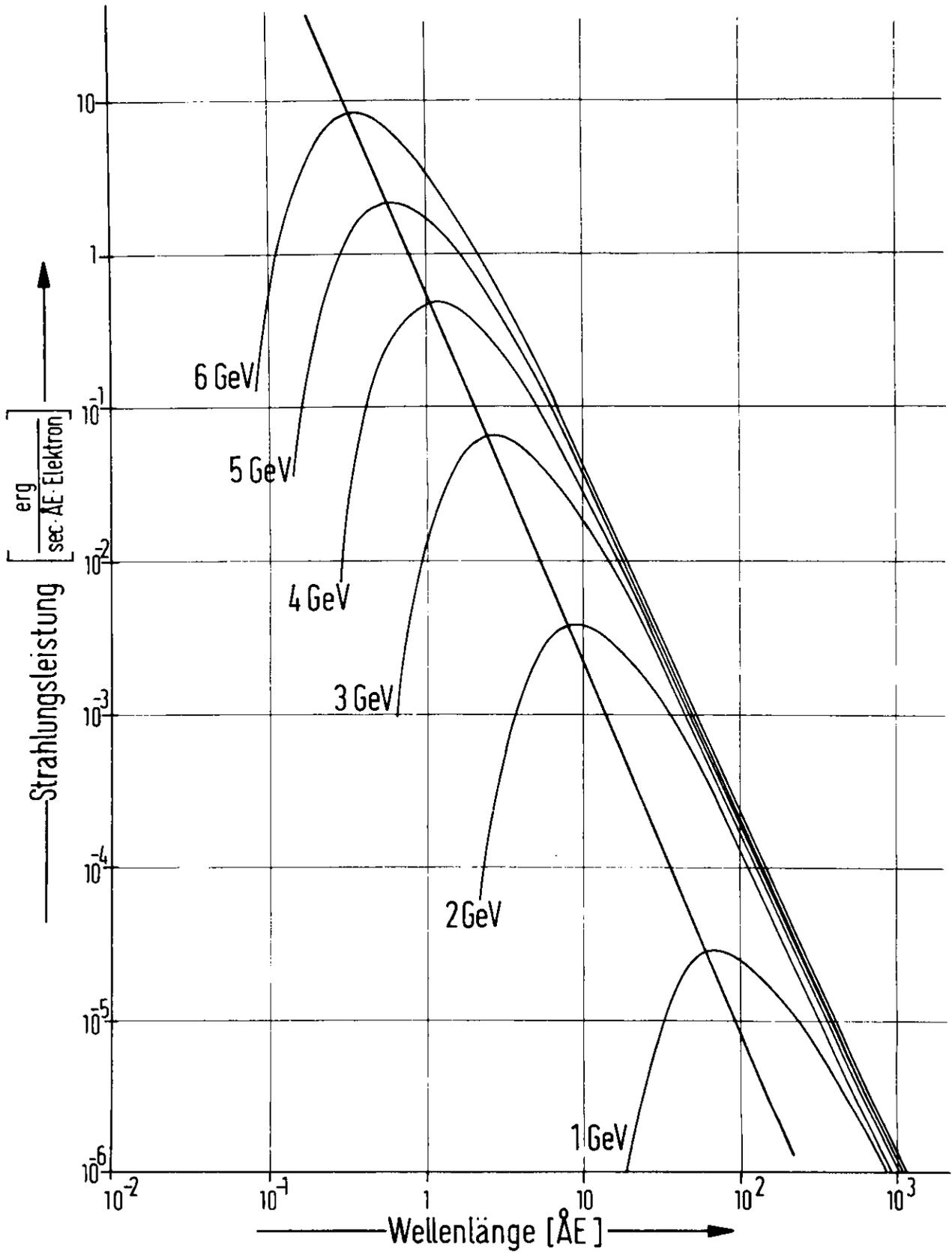


Bild 9 Über die Beschleunigungszeit gemittelte Spektralverteilung der Synchrotronstrahlung eines auf verschiedene Endenergien beschleunigten Elektrons. (Das Bild ist der Arbeit 55 entnommen.)

## 3.2 Spektrographen

### 3.2.1 Wadsworth-Spektrograph

Im Photonenenergiebereich von 10 eV bis 35 eV wurde mit einem Spektrographen in modifizierter Wadsworth-Montierung gemessen<sup>57</sup> (Bild 8: Spektrograph mit senkrechtem Lichteinfall). Der Spektrograph besteht aus einem Konkavgitter (G2), das um eine Achse senkrecht zur Synchrotronebene geschwenkt werden kann, einem feststehenden Austrittsspalt (S2) und einer Probenkammer. Die Strahlung trifft annähernd senkrecht auf das Gitter auf und wird von diesem spektral zerlegt. Je nach Stellung des Gitters gelangt Licht eines begrenzten Wellenlängenbereiches durch den Spalt, der sich etwa im Fokus des Gitters befindet, in die Probenkammer.

Bei den hier beschriebenen Messungen befand sich in der Kammer der Kryostat. Die zu messende Probe lag an der Stelle "Probe 2" und wurde unter einem Einfallswinkel von  $15^\circ$  mit p-polarisiertem Licht bestrahlt. Das reflektierte Licht wurde mit einem offenen magnetischen Photomultiplier Bendix M306 (M2 in Bild 8) nachgewiesen. Zusätzlich dazu konnte durch die Probe hindurchtretendes Licht mit dem Multiplier M3 gemessen werden.

Das verwendete Gitter hatte 1200 Striche pro mm. Daraus ergab sich eine Wellenlängenauflösung von konstant  $2 \text{ \AA}$  über den ganzen Spektralbereich. Die Probenkammer gehört zu einer kommerziellen UHV-Anlage (Varian VT 101). Nach achtstündigem Ausheizen bei  $150^\circ \text{ C}$  war der Druck in der Kammer  $10^{-9}$  Torr. Dadurch war die Verschmutzung der Proben durch Auffrieren von Restgasen so gering, daß sich die Reflektivitäten innerhalb einer Stunde um maximal 10 % änderten.

### 3.2.2 Rowland-Spektrograph

Zur Messung der Transmission wurde im Energiebereich von 25 eV bis 500 eV ein Rowland-Spektrograph benutzt. (Bild 8: Spektrograph mit streifendem Lichteinfall). Durch den Eintrittsspalt S1 fällt das Licht auf das Gitter G1, wird spektral zerlegt und gelangt durch den Austrittsspalt auf die Katode des Photomultipliers M1. Austrittsspalt und Multiplier sind auf dem Schwenkarm R1 befestigt, mit dessen Hilfe sie zur Aufnahme eines Spektrums am Rowland-Kreis entlanggeführt werden. Dabei werden Spalt und Multiplier so gedreht, daß der Spalt immer senkrecht zur Strahlrichtung steht und außerdem immer nahezu dieselbe Stelle der Multiplierkatode bestrahlt wird. Diese Anordnung ergibt eine konstante Wellenlängenauflösung  $\Delta\lambda$  über den ganzen Spektralbereich.

Der Durchmesser des Rowlandkreises beträgt 1 m. Die Spaltbreiten von Ein- und Austrittsspalt lassen sich zwischen 15  $\mu$  und 300  $\mu$  stufenlos variieren. Es wurden goldbedampfte Gitter mit 2400 und 3600 Strichen pro mm verwendet (Blazewinkel  $4^{\circ}16'$  und  $3^{\circ}8'$ ). Damit ergaben sich je nach Spaltbreite Wellenlängenauflösungen zwischen 0,1  $\text{\AA}$  und 0,3  $\text{\AA}$ . Zur Wellenlängeneichung dienten die von Codling und Madden<sup>15,16</sup> genau vermessenen Absorptionslinien der Edelgase.

Um die in den Spektrographen gelangende Strahlungsintensität zu erhöhen, befindet sich vor dem Eintrittsspalt ein sphärischer Vorspiegel M (Krümmungsradius 12 m), der die nahezu parallele Synchrotronstrahlung auf den Spalt S1 fokussiert. Der Vorspiegel ist mit Gold bedampft und wird unter einem Einfallswinkel von  $85^{\circ}$  bestrahlt. Da die Reflektivität von Gold bei diesem Einfallswinkel für Wellenlängen kleiner als 20  $\text{\AA}$  sehr klein ist<sup>32</sup>, wird durch diese Anordnung außer der Intensitätserhöhung erreicht, daß der hochenergetische Anteil der Synchrotronstrahlung unterdrückt wird. Es gelangt nur Licht mit

Wellenlängen größer als  $20 \text{ \AA}$  in den Spektrographen. Der Bereich bis  $40 \text{ \AA}$  ist daher frei von höheren Ordnungen. Zur Messung bei größeren Wellenlängen kann man durch geeignete Wahl des effektiven Einfallswinkels auf das Gitter den Einsatz der registrierten Strahlung verschieben und dadurch das Spektrum bis zur doppelten Wellenlänge frei von Streulicht höherer Ordnungen halten. Der kleinste effektive Einfallswinkel betrug  $68^\circ$ . In diesem Fall setzt das Spektrum erst bei  $80 \text{ \AA}$  ein und enthält bis  $160 \text{ \AA}$  nur Licht der ersten Ordnung. Bei noch größeren Wellenlängen werden Filter in den Strahlengang gestellt, die in einem Wellenlängenbereich  $\lambda_1 - \lambda_2$  eine hohe, im Bereich  $2\lambda_1 - 2\lambda_2$  aber nur eine geringe Absorption haben. Zwischen  $2\lambda_1$  und  $2\lambda_2$  wird dann das Licht zweiter Ordnung im Verhältnis  $\frac{\mu(2\lambda_i)}{\mu(\lambda_i)}$  unterdrückt. Gut geeignet als Filter sind Materialien, die kantenartige Anstiege der Absorption am Einsatz der Anregung einer inneren Schale und eine geringe Absorption vor der Kante haben.

Es wurden Al-, Mg- und Sb-Filter benutzt. Bei Al und Mg nutzt man die  $L_{II,III}$ -Kante aus, bei Sb die  $M_V$ -Kante ( $\lambda_{Al} = 170 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{Mg} = 250 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{Sb} = 390 \text{ \AA}$ ). Dabei wurden relativ dicke ( $2000 \text{ \AA}$ ) Al- und Sb-Filter benutzt, die die zweite Ordnung gut zwischen  $170 \text{ \AA}$  und  $270 \text{ \AA}$  bzw.  $390 \text{ \AA}$  und  $420 \text{ \AA}$  unterdrückten. Die verwendeten Mg-Filter waren relativ dünn (ca.  $400 \text{ \AA}$ ). Dadurch wurde die zweite Ordnung zwischen  $250 \text{ \AA}$  und  $500 \text{ \AA}$  zwar nicht wesentlich unterdrückt, aber zusammen mit den Werten für die anderen Filter ließ sich der Anteil der zweiten Ordnung gut abschätzen und von der gemessenen Intensität abziehen.

Schwieriger ist die Unterdrückung oder Berücksichtigung des diffusen Streulichtes, das durch Verunreinigungen oder Unregelmäßigkeiten des Gitters hervorgerufen wird. Dieses Streulicht wirkt sich besonders in der Nähe der direkten Reflektion des Gitters, d.h. bei kleinen Wellenlängen aus. In der für die Messungen bei kleinen Wellenlängen benutzten Justierung stieg das Ver-

hältnis von Streulicht zu Nutzlicht von etwa 1/10 bei 100 Å bis auf nahezu 10 bei 25 Å an, was sich natürlich nachteilig auf die Meßgenauigkeit auswirkte (siehe Kapitel 3.4).

### 3.2.3 Gleitspiegelmonochromator

Wegen der Schwierigkeiten, die die Berücksichtigung des diffusen Streulichtes bei Messungen mit dem Rowland-Spektrographen bereitet, wurden die Transmissionsmessungen im Bereich zwischen 100 Å und 280 Å zum Teil auch mit einem Gleitspiegelmonochromator durchgeführt. Dieses Gerät ist speziell für Messungen mit der Synchrotronstrahlung konstruiert worden. Es nutzt die geringe Divergenz der Synchrotronstrahlung aus und arbeitet ohne Eintrittsspalt.

Das Licht fällt über einen Vorspiegel auf das Gitter und von diesem über einen weiteren Spiegel auf den Austrittsspalt. Wie in der Arbeit<sup>58</sup> näher ausgeführt wird, ändert sich der Einfallswinkel auf Vorspiegel und Gitter mit der Wellenlänge. Mit zunehmender Wellenlänge wird der Einfallswinkel größer, so daß die kürzeren Wellenlängen, aus denen Streulicht höherer Ordnungen entstehen könnte, ständig unterdrückt werden. Bei einem passend gewählten Blazewinkel des Gitters läßt sich außerdem erreichen, daß immer im Spektralmaximum des Gitters gemessen wird, wodurch auch der Anteil des diffusen Streulichtes klein gehalten werden kann.

Der Anteil des Streulichtes an der Gesamtintensität des Leerspektrums beträgt bei 46 Å etwa 10 %. Er ist bis 65 Å nahezu konstant und läßt sich gut abschätzen. Zu kleineren Energien fällt der Streulichtanteil dann ab und ist ab etwa 150 Å vernachlässigbar klein.

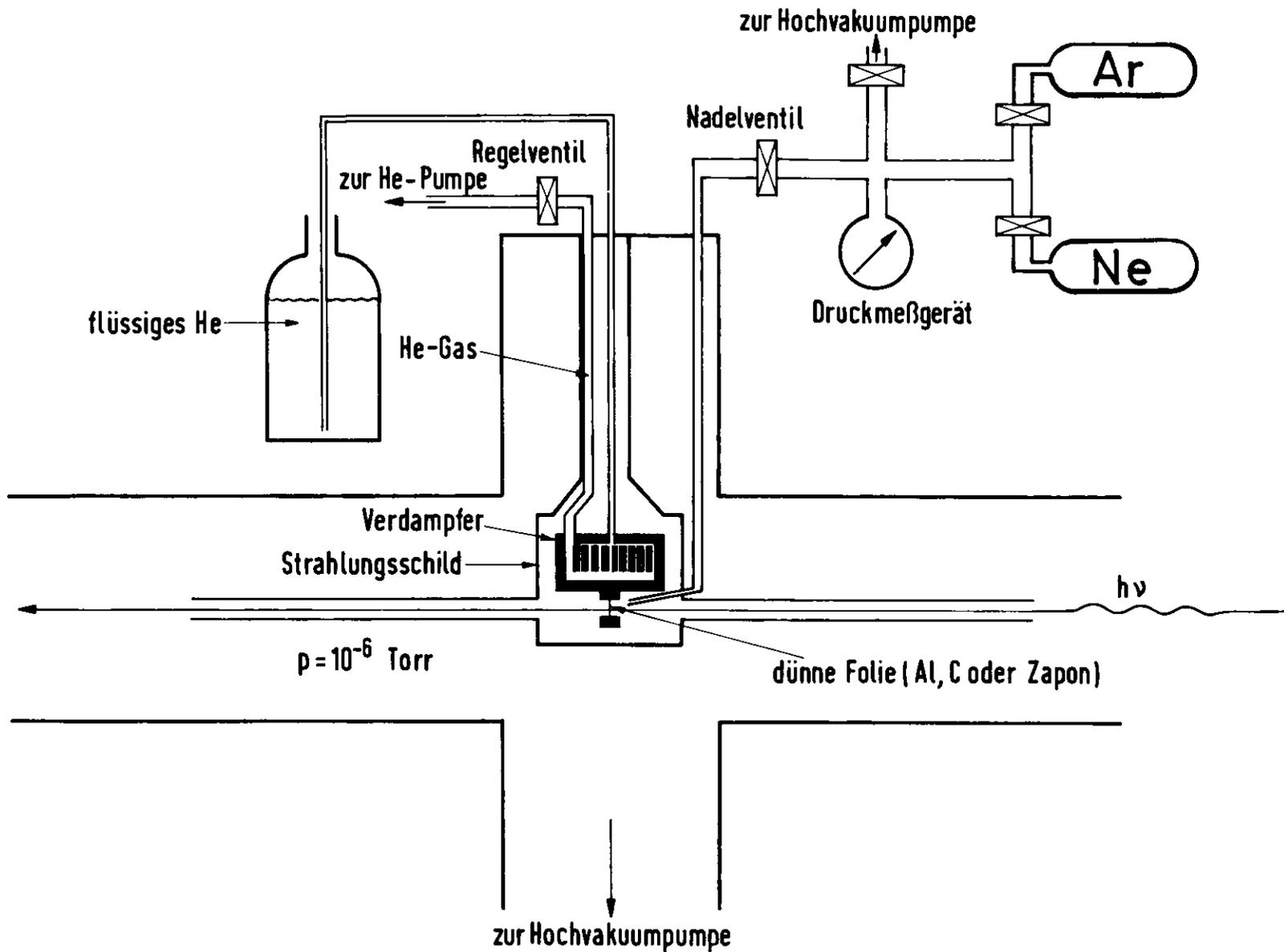


Bild 10 Kryostat und Aufdampfsystem. (Das Bild ist der Arbeit 13 entnommen.)

Unterhalb von  $45 \text{ \AA}$  kann mit dem Gleitspiegelmonochromator nicht gemessen werden, da Gitter und Spiegel trotz des relativ guten Vakuums von  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  Torr im Laufe der Zeit mit kohlenstoffhaltigen Rückständen belegt werden. Die Reflektivität sinkt dadurch an der Kohlenstoff K-Kante ( $44 \text{ \AA} = 282 \text{ eV}$ ) sehr stark ab und steigt auch bei höheren Energien nicht wieder an.

### 3.3 Herstellung und Beschaffenheit der Meßproben

Die in dieser Arbeit untersuchten Edelgase Ne und Ar wurden von der Firma L'Air Liquide, Deutsche Edelgas GmbH geliefert und hatten laut Angabe der Lieferfirma Reinheitsgrade von 99,99 % (Ne) bzw. 99,9995 % (Ar). Da die in einem Vakuum von  $10^{-7}$  Torr zur Sublimation erforderlichen Temperaturen  $7^{\circ} \text{ K}$  für Ne und  $20^{\circ} \text{ K}$  für Ar betragen<sup>4</sup>, wurden die Gase auf Trägerfolien aufgefroren, die in einem He-Verdampferkryostaten gekühlt wurden.

Der Kryostat ist in Bild 10 skizziert. Über ein Steigrohr gelangt flüssiges Helium in den Verdampferkopf, einem Kupferblock mit vielen engen Kanälen. In den Kanälen verdampft das Helium und wird auf der anderen Seite durch ein Rohr mit größerem Querschnitt abgepumpt. Mit dem kalten He-Abgas wird noch ein Strahlungsschild gekühlt, das den Verdampfer abschirmt. Durch Variation der Saugleistung mit Hilfe eines Regelventils kann der He-Durchsatz durch den Verdampfer und damit die Temperatur variiert werden. Auf diese Weise lassen sich am Kupferblock alle Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und Heliumtemperatur ( $4,2^{\circ} \text{ K}$ ) stufenlos einstellen. Zur schnelleren Temperatureinstellung und zur Erwärmung des Verdampferblocks dient ein Heizelement, das an dem Block befestigt ist. Zur Temperaturmessung wurde ein Au-Fe-Thermoelement benutzt.

An dem Verdampferblock wurden Trägerfolien befestigt, auf die die Edelgase aufgefroren wurden. Als Träger wurden bei den Transmissionsmessungen je nach Energiebereich 200 Å bis 1000 Å dicke Kohle-, Al- oder Mg-Schichten verwendet, die von Kupfernetzen mit 75 µ Maschenweite getragen wurden. Bei den Reflektionsmessungen wurden als Träger massive KCl-Einkristalle oder polierte LiF-Plättchen benutzt.

Da der Druck bei den Transmissionsmessungen in der Nähe des Kryostaten nur etwa  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  Torr betrug (zu den Vakuumbedingungen bei den Reflektionsmessungen siehe Kapitel 3.2.1), wurden am Strahlungsschild 30 bis 40 cm lange Kupferrohre angebracht. Dadurch wurde der Raumwinkel, aus dem Restgasmoleküle auf die Proben gelangen konnten, soweit verkleinert, daß innerhalb von einer Stunde keine nennenswerte Verschmutzung der Folien festgestellt werden konnte.

Vor jeder Messung wurden die aufzufrierenden Gase zunächst in einen sorgfältig evakuierten Vorratsbehälter eingelassen. In dem Vorratsbehälter befand sich auch eine Vorrichtung zum Herstellen definierter Gasgemische, die von Kosuch<sup>59</sup> genauer beschrieben wird. Über ein Nadelventil und eine Verbindungsleitung, die in die Nähe des Verdampferblocks führte, wurden die Gase dann auf die gekühlten Trägerfolien aufgedampft.

Eine Schichtdickenbestimmung wurde nicht vorgenommen, da sich die bekannten in-situ Meßmethoden (siehe Reimers<sup>60</sup>) nur mit einem sehr großen apparativen Aufwand durchführen lassen. Im Prinzip wäre z.B. eine Messung der Massenbelegung durch Simultanbedampfung eines ebenfalls gekühlten Schwingquarzes möglich. Abgesehen von der Frage, ob es mit vernünftigem Aufwand möglich ist, einen Quarz auf die erforderliche Temperatur abzukühlen, und ob dieser dann nicht seine Eigenschaften ändert, wäre jedoch die Eichung der Meßanordnung ein sehr schwie-

riges Problem. Einfacher durchzuführen wäre eine interferometrische Schichtdickenmessung, die z.B. von Baldini<sup>61</sup> zur Messung der Schichtdicken von aufgefrorenen Edelgasgemischen benutzt wurde. Dabei wird die Reflektivität der Meßprobe in Abhängigkeit von der Schichtdicke in einem Photonenenergiebereich gemessen, in dem die Probe nicht oder nur wenig absorbiert. Die an der Vorderseite und der Rückseite reflektierten Lichtstrahlen interferieren dann miteinander und durch Auszählen der Interferenzordnungen kann die Schichtdicke bestimmt werden. Eine solche Messung müßte bei festem Ne bzw. festem Ar unterhalb von 17 eV bzw. 12 eV durchgeführt werden.

Bei den Reflektivitätsmessungen mit dem Wadsworth-Spektrographen wurden auf diese Weise interferometrische Schichtdickenmessungen durchgeführt (die gemessenen Schichten hatten eine Schichtdicke von etwa 3000 Å), die Information über die Schichtdicke ist jedoch bei Reflektivitätsmessungen nicht direkt verwertbar. Bei den Transmissionsmessungen mit dem Rowland-Spektrographen hingegen stand kein UV-Spektrograph zur simultanen Schichtdickenmessung zur Verfügung.

Die Schichtdicken der vermessenen Edelgasschichten wurden daher nur indirekt nach dem in Kapitel 3.4.2 angegebenen Verfahren abgeschätzt. Sie lagen zwischen 100 Å und 10000 Å.

Die Temperatur der Meßschichten wurde nicht bestimmt. Aus den Dampfdruckkurven der festen Edelgase ließ sich jedoch abschätzen, daß sie 2° - 3° über der Temperatur des Verdampferblockes lag, d.h. minimal zwischen 6° K und 7° K. Diese Temperaturdifferenz ist darauf zurückzuführen, daß der Wärmekontakt Verdampfer-Trägerfolie und die Wärmeleitfähigkeit der Trägerfolien nicht groß genug waren, um die Strahlungsverluste der Folien auszugleichen. In den Fällen, in denen der Kryostat direkt der Synchrotronstrahlung ausgesetzt war (d.h. bei Messungen mit dem Rowland-Spektrographen und dem Gleitspiegelmonochromator), wurde eine

zusätzliche Erwärmung der Folien durch den hochenergetischen Anteil der Strahlung festgestellt. So ließen sich Ne-Schichten nur herstellen, wenn die Endenergie der im Synchrotron umlaufenden Elektronen 2 GeV bei einem mittleren Strom von 10 mA nicht überstieg. Nach Bild 9 liegt das spektrale Maximum der Strahlung dann bei  $10 \text{ \AA}$ . Bei höheren Betriebsenergien des Synchrotrons mußte der kürzerwellige Anteil der Strahlung durch geeignete Einstellung der rotierenden Scheibe (siehe Kapitel 3.1) unterdrückt werden, um eine Erwärmung der Trägerfolien über  $70 \text{ K}$  hinaus, und damit ein Abdampfen des festen Ne zu verhindern.

Die festen Edelgase sollten nach theoretischen Überlegungen bevorzugt in hexagonal dichtester Kugelpackung kristallisieren<sup>4</sup>. Dem gegenüber steht der experimentelle Befund, daß unter Normalbedingungen fast ausschließlich kubisch-flächenzentrierte Strukturen auftreten<sup>3,4,62,63</sup>. Lediglich einige neuere Arbeiten berichten über hexagonale Strukturen und Mischstrukturen, die bei festem Ar gefunden wurden<sup>63,64</sup>. Daher wurde geprüft, in welcher Kristallstruktur festes Ar bei den oben beschriebenen Herstellungsbedingungen aufwächst. Dazu wurde der Kryostat in eine Elektronenstrahlapparatur<sup>65</sup> eingebaut und die Struktur der Ar-Schichten mit Hilfe von Elektroneninterferenzen (Elektronenenergie 60 keV) untersucht. Es zeigte sich, daß das Ar in polykristallinen Schichten mit fcc-Struktur aufwächst. Bild 11 zeigt eine Elektroneninterferenzaufnahme von festem Ar. Die Kristallitgröße der Aufdampfschichten konnte nicht ermittelt werden.

Für Gasabsorptionsmessungen wurde der Kryostat durch eine 7,8 cm lange Absorptionszelle ersetzt. Als Fenster dienten dünne Kohle- oder Al-Folien, die durch Kupfernetze mit  $35 \mu$  Maschenweite getragen wurden. Der Druck in der



Bild 11 Elektroneninterferenzaufnahme von festem Ar, Elektronenenergie 60 keV.

Zelle, der zwischen 0,1 und 5 Torr lag, wurde mit einem Präzisions-Membran-Vakuummeter (Datmetrics, Modell 1014) gemessen. Die Genauigkeit des Gerätes beträgt 0,1 %. Der Druck wurde innerhalb von  $\pm 2$  % konstant gehalten.

### 3.4 Meßverfahren und Meßgenauigkeit

#### 3.4.1 Reflektivitätsmessungen

Gemessen wurde die Reflektivität der von den Edeltgasschichten reflektierten Intensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Bild 12 zeigt das Prinzipschaltbild der Meßelektronik. Das vom Multiplier kommende 25 Hz-Signal (siehe Kapitel 3.1) wird in einem phasenempfindlichen Resonanzverstärker (Princeton Applied Research, Model HR8) verstärkt ( $U_{\text{sig}}$ ) und steuert den Y-Eingang eines X-Y-Schreibers an (Hewlett-Packard 2DR-2A). Um Intensitätsschwankungen der Strahlung zu kompensieren, wird das Meßsignal durch ein Monitorsignal ( $U_{\text{mon}}$ ) dividiert, das von einer der Strahlung ausgesetzten Photokatode (Cu-Be-Blech) geliefert wird. Die Division wird dadurch vorgenommen, daß das Monitorsignal als Referenzspannung in den Kompensationsschreiber eingegeben wird. An den X-Eingang des Schreibers wird eine zur Wellenlänge proportionale Gleichspannung angelegt. Die Spannung wird von einem  $\lambda$ -Potentiometer abgegriffen, das mit dem Wellenlängenantrieb des Spektrographen verbunden ist. Anschließend werden die Meßspektren mit Hilfe einer Digitalisierungsanlage auf Lochkarten übertragen und von einer elektronischen Rechenanlage (IBM 360/75) ausgewertet. Auf diese Weise wurde der relative Verlauf der Reflektivität gemessen. Absolutwerte wurden nur für die Reflexionsmaxima bei 17,8 eV für festes Ne bei 12,3 für Ar durch Vergleich mit der bekannten KCl-Reflektivität<sup>66</sup> bestimmt. Die Absolutwerte betragen 0,6 für Ne und Ar (in Bild 14 bzw. Bild 18 in Prozentangaben). Der Fehler dieser Bestimmung beträgt etwa  $\pm 0,2$ , was einen relativen Fehler von  $\pm 30$  % entspricht. Bei Photonenenergien außerhalb der Re-

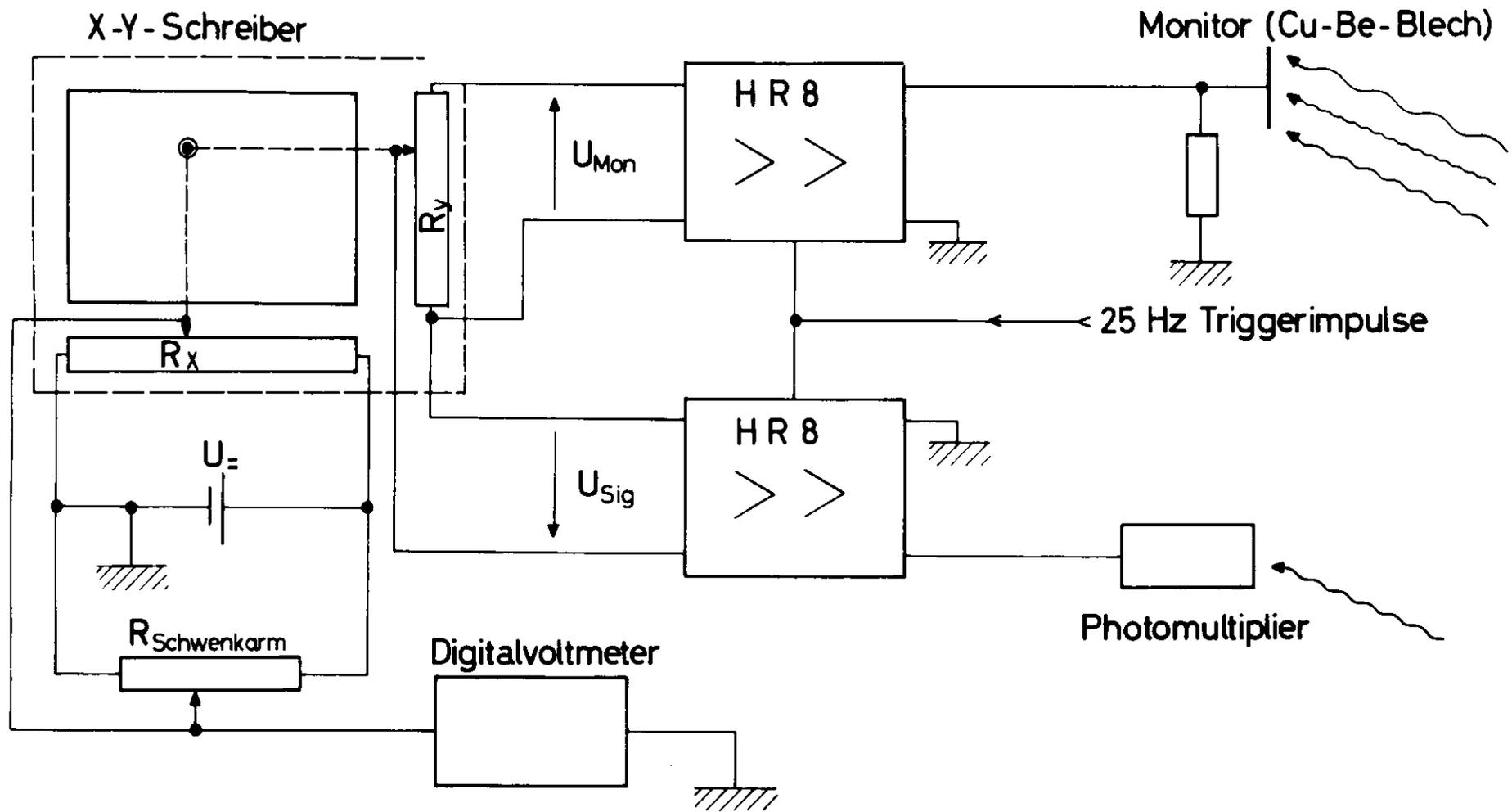


Bild 12 Prinzipschaltbild der MeBelektronik. (Das Bild ist der Arbeit 13 entnommen.)

flexionsmaxima ist der Fehler der angegebenen Reflektionswerte natürlich größer, da noch der Fehler des relativen Verlaufs der Meßkurve zu addieren ist. Dieser beträgt über den ganzen Spektralbereich etwa 20 %, so daß ein Gesamtfehler von  $\pm 50$  % resultiert. Hinzu kommen noch systematische Fehler die durch Anteile höherer Ordnungen in der Primärintensität sowie dadurch hervorgerufen werden, daß ein Teil des auf die Probe auftreffenden Lichtes diffus gestreut wird. Diese Fehler können nicht abgeschätzt werden, sie dürften sich aber vorwiegend bei Energien oberhalb von 20 eV bemerkbar machen, in den Bereichen, in denen die gemessenen Reflektivitäten sehr klein sind.

#### 3.4.2 Relativer Verlauf des Absorptionskoeffizienten

Mit Hilfe der oben beschriebenen Meßelektronik wurde die von den Edeltgaschichten durchgelassene Intensität in Abhängigkeit von der Energie gemessen. Da - wie schon erwähnt - die Schichtdicken der Meßschichten unbekannt sind, erhält man als Ergebnis einer Messung den relativen Verlauf des Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Energie.

Um die Meßgenauigkeit zu erhöhen, wurden möglichst viele verschiedene Schichten mit wechselnden Schichtdicken und in überlappenden Energiebereichen gemessen. Diese Meßtechnik hat sich als günstig erwiesen, da es für jede Absorptionsstruktur je nach der absoluten Größe des Absorptionskoeffizienten eine optimal zu vermessende Schichtdicke gibt. Die optimale Schichtdicke wird dadurch gegeben, daß einerseits feine Strukturen nur bei dicken Schichten gut zu erkennen sind, andererseits aber bei zu dicken Schichten der Anteil des Streulichtes an der Gesamtintensität steigt. Gute Ergebnisse wurden im allgemeinen dann erhalten, wenn das Verhältnis  $I/I_0$  zwischen 0,1 und 0,5 lag. Nach der Auswertung wurden die Einzelergebnisse zusammengefaßt, aufeinander normiert und der relative Verlauf des Absorptionskoeffizienten als Mittelwert über alle Messungen bestimmt.

Der relative Fehler des  $\mu$ -Verlaufs ergibt sich aus den Abweichungen der Einzelmessungen vom Mittelwert. Er wird beeinflusst vom Verhältnis Streulicht zu Nutzlicht in dem jeweiligen Spektralbereich, von der Meßstatistik, die wiederum von der Gesamtintensität und Stabilität der Synchrotronstrahlung abhängt, sowie nicht zuletzt vom Verlauf der zu messenden Absorption. So wird der relative Fehler über Energiebereiche, in denen der Absorptionskoeffizient stark mit der Energie variiert (wie zum Beispiel im festen Ar zwischen 242 und 245 eV oder zwischen 30 eV und 50 eV), sehr groß, da man über diese Energiebereiche den Verlauf der Absorption nicht durchgehend mit einer Schichtdicke messen kann. Eine relativ dicke Schicht z.B., die in Bereichen niedriger Absorption ein günstiges Verhältnis von  $I/I_0$  liefert, ist für Messungen einer großen Absorption ungeeignet und umgekehrt.

In Bild 13 ist der relative Fehler des  $\mu$ -Verlaufs für die in Kapitel 4 vorzustellenden Absorptionsstrukturen von festem Ar bzw. Ne aufgezeichnet. Er ist angegeben als  $F(E_0, \Delta E)$ , womit der maximale prozentuale Fehler des Absorptionskoeffizienten  $\mu(E_0)$  im Vergleich zu  $\mu(E_0 + \Delta E)$  gemeint ist.  $F(E_0, \Delta E)$  beschreibt also die mögliche Verkippung der Meßkurve über den Energiebereich  $\Delta E$  zwischen den Endpunkten  $E_0$  und  $E_0 + \Delta E$ . Aus den Bildern ist zu entnehmen, daß Strukturen über kleine Energiebereiche recht genau vermessen worden sind, daß aber über größere Bereiche beträchtliche Fehler auftreten können.

### 3.4.3 Bestimmung des absoluten Absorptionskoeffizienten

Bislang wurde nur das Produkt  $\mu \cdot d$  ermittelt, wobei die Schichtdicke  $d$  unbekannt ist. Zur Bestimmung des absoluten Absorptionskoeffizienten und damit indirekt auch der Schichtdicke wurde angenommen, daß nach Gl. 10 für größere Energiebereiche berechnete Oszillatorsummen unabhängig vom Aggregatzustand der untersuchten Substanz sind. Diese Annahme ist nach der Regel von Thomas-Reiche-Kuhn

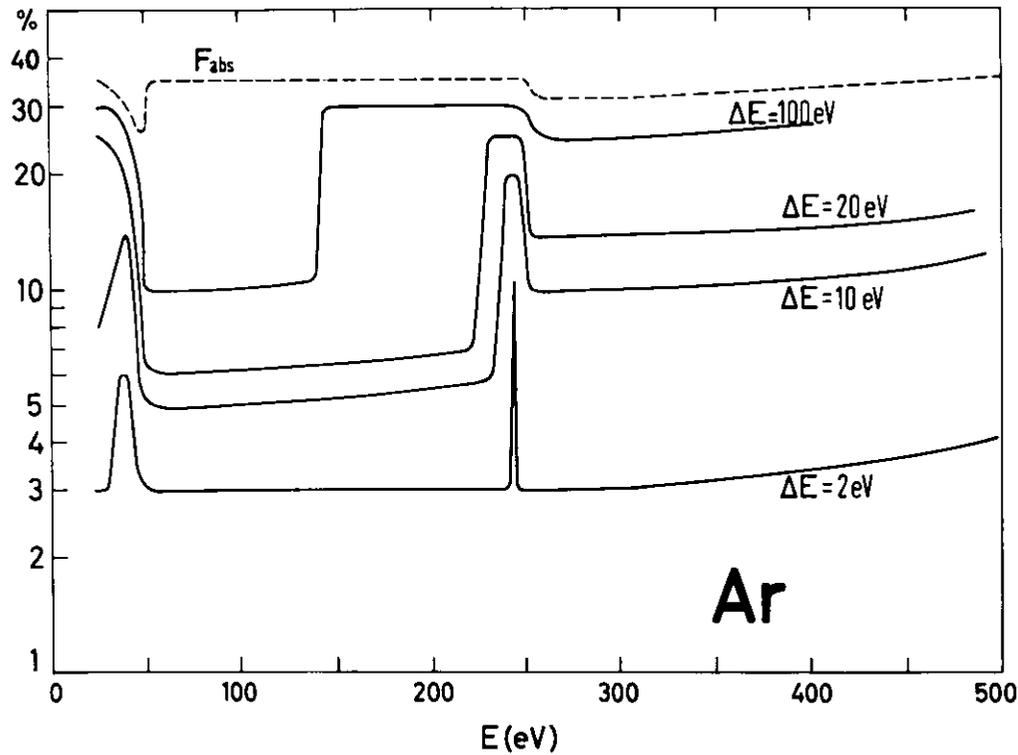
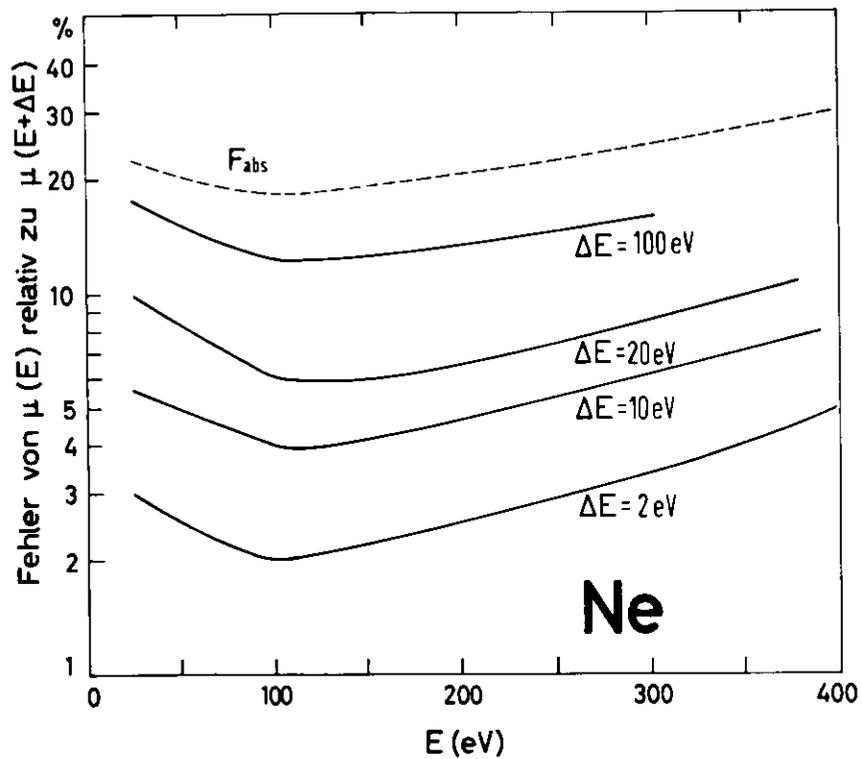


Bild 13 Fehler des relativen  $\mu$ -Verlaufs für die Messungen an festem Ne und Ar. Angegeben ist der relative Fehler der Meßkurven bei der Energie  $E$  relativ zu  $E+\Delta E$ . Der Absolutfehler der Messungen ist als  $F_{abs}$  mit eingetragen.

(siehe Kapitel 2.1) sicher richtig bei Integration über den gesamten Spektralbereich. In der Arbeit 13 wird für Xe und Kr gezeigt, daß sie auch schon bei Integration über begrenzte, hinreichend groß gewählte Energiebereiche gerechtfertigt ist.

Unter dieser Annahme lassen sich die absoluten Absorptionsquerschnitte von festem Ne und Ar durch Vergleich des relativen  $\mu$ -Verlaufs mit den Spektren der Gase ermitteln. Dazu wurden zunächst die Wirkungsquerschnitte der Gase mit Hilfe der in Kapitel 3.3 beschriebenen Absorptionszelle absolut gemessen und die Zahl der effektiven Elektronen errechnet. Die Absoluthöhe der festen Gase wurde dann so angepaßt, daß sich für die betrachteten Energiebereiche die gleiche Zahl von effektiven Elektronen ergab.

Aus den auf diese Weise bestimmten Wirkungsquerschnitten  $\sigma$  der festen Gase wurden schließlich nach Gl. 6 die Absorptionskoeffizienten errechnet. Unter der Annahme, daß die gemessenen dünnen Schichten die gleiche Gitterkonstante wie massive Kristalle haben ( $a_{\text{Ne}} = 4,46 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{Ar}} = 5,31 \text{ \AA}$ ) ist der Zusammenhang zwischen  $\sigma$  und  $\mu$  gegeben durch

$$\text{Neon: } \mu(10^5 \text{ cm}^{-1}) = 0,455 \sigma(\text{Mb})$$

$$\text{Argon: } \mu(10^5 \text{ cm}^{-1}) = 0,266 \sigma(\text{Mb})$$

Der Fehler des absoluten Absorptionskoeffizienten setzt sich zusammen aus dem Meßfehler für die Gasabsorption und dem Fehler des relativen  $\mu$ -Verlaufs. Er ist in Abhängigkeit von der Energie  $E$  als  $F_{\text{abs}}$  in Bild 13 mit eingezeichnet worden.

## 4. Meßergebnisse

### 4.1 Neon

Die festen Ne-Schichten wurden bei einer Unterlagentemperatur von  $6^{\circ} \text{ K} \pm 2^{\circ}$  gemessen. Eine Temperaturabhängigkeit der Reflektions- bzw. Absorptionsstrukturen konnte nicht untersucht werden, da schon bei einer geringfügigen Temperaturerhöhung das Ne verdampfte.

Bild 14 zeigt die Reflektivität von festem Ne im Photonenenergiebereich von 15 eV bis 30 eV. Die optische Anregung der 2p-Valenzelektronen des festen Ne setzt bei etwa 17 eV ein, unterhalb dieser Energie wurden keine Strukturen gefunden. Am Einsatz ist eine Linienserie zu erkennen, deren erstes Maximum bei 17,8 eV mit einer Reflektivität von 60 % das ganze Spektrum überragt. Danach fällt die Reflektivität sehr stark ab bis auf 1 - 2 % und zeigt oberhalb von 22 eV keine ausgeprägten Strukturen mehr.

Bild 15 zeigt die im Bereich von 15 eV bis 35 eV simultan zur Reflektion gemessene Transmission  $I/I_0$  in willkürlichen Einheiten. Die auftretenden Strukturen, insbesondere die Linienserie am Einsatz zeigen natürlich eine starke Ähnlichkeit zum Reflektionsspektrum. Oberhalb von 22 eV sind aber in der Transmission mehr Einzelheiten zu erkennen. Daß das erste Maximum bei 17,4 eV so breit und unsymmetrisch erscheint, liegt an der in diesem Bereich sehr hohen Reflektivität, die nach Gl. 5 in das Transmissionsspektrum eingeht.

In Bild 16 ist der Absorptionskoeffizient von festem Ne im Energiebereich von 25 eV bis 70 eV aufgetragen. Bei etwa 47 eV zeigt sich der Einsatz der Anregung der inneren 2s-Elektronen in einer Serie von ausgeprägt asymmetrischen Linien (siehe auch Bild 34 in Kapitel 6.2.2). In diesem Bereich wurde auch im gasförmigen Ne eine Linienstruktur gemessen (gestrichelt in Bild 16). Im Gas

wurde nur der relative Verlauf der Absorption gemessen und die gefundene Struktur dann an die von Samson<sup>27</sup> bestimmten Absolutwerte angepaßt (strichpunktiert in Bild 16).

Der weitere Verlauf der Absorption bis 400 eV ist Bild 17 zu entnehmen. Es zeigt ab etwa 70 eV einen monotonen Abfall ohne jegliche Strukturen. Im Bereich von 90 eV bis 280 eV wurde auch der absolute Wirkungsquerschnitt des gasförmigen Ne gemessen. Der relative Verlauf der Absorption von festem und gasförmigem Ne ist in diesem Bereich praktisch identisch, was nach Kapitel 3.4.2 zur Bestimmung der Absolutwerte für das feste Ne ausgenutzt wurde. Ein Teil der gezeigten Ergebnisse ist bereits veröffentlicht worden<sup>67-69</sup>.

#### 4.2 Argon

Die festen Ar-Schichten wurden bei Unterlagentemperaturen zwischen 6° K und 15° K gemessen. Eine Temperaturabhängigkeit der Spektren wurde, abgesehen von einer leichten Verbreiterung der Absorptionsstrukturen bei tiefen Temperaturen, nicht gefunden.

Bild 18 zeigt die im Energiebereich von 10 eV bis 30 eV gemessene Reflektivität von festem Ar. (In der eingeschobenen Zeichnung in Bild 18 ist der von Baldini<sup>6</sup> gemessene Absorptionsverlauf mit eingezeichnet, siehe dazu Kapitel 4.3.) Die Strukturen sind auf die Anregung der 3p-Valenzbandelektronen zurückzuführen. Am Einsatz tritt wie im Falle des Ne eine ausgeprägte Linienserie auf. Auffallend ist das anscheinend aus zwei Anteilen zusammengesetzte Maximum bei ca. 12,4 eV. Die Höhenverhältnisse der beiden Anteile bei 12,3 eV und bei 12,5 eV konnten nicht eindeutig bestimmt werden. In den meisten Meßspektren traten sie wie im Bild 18 gezeigt hervor, doch es wurden auch einige Ar-Schichten

gemessen, die ihre maximale Reflektivität bei 12,5 eV hatten. Bei noch anderen Schichten wiederum trat nur ein breiter im Maximum abgeflachter Peak auf. Wie in Kapitel 5.2 ausgeführt werden wird, ist diese Inkonsistenz der Reflektivitätsmessungen jedoch ohne Auswirkungen auf die Bestimmung der optischen Konstanten und auf die Diskussion.

Im Gegensatz zu Ne zeigen sich bei festem Ar auch oberhalb der Linienserie noch einige ausgeprägte Strukturen, wenn auch die absolute Reflektivität mit ca. 1 - 2 % sehr klein ist.

Der Absorptionskoeffizient von festem Ar im Bereich von 25 eV bis 240 eV ist in Bild 19 gezeigt. Zwischen 27 eV und 28 eV treten zwei Fenster-Linien auf, die durch die Anregung der inneren 3s-Elektronen entstehen (in Bild 19 schlecht zu erkennen, siehe dazu Bild 35 in Kapitel 6.2.2). Danach fällt der Absorptionskoeffizient sehr stark ab bis zu einem Minimum bei 49 eV, um dann wieder zu einem breiten Maximum bei 80 eV anzusteigen. Auf dieses Maximum folgt bis 240 eV ein monotoner Abfall ohne ausgeprägte Strukturen.

Der weitere Verlauf der Absorption von 240 eV bis 500 eV ist im Bild 20 gezeigt. Bei 246 eV äußert sich der Einsatz der Übergänge von dem inneren 2p-Niveau aus in einem kantenähnlichen Anstieg des Absorptionskoeffizienten ( $L_{II,III}$ -Kante). Der allgemeine Anstieg ist überlagert von einer ganzen Serie von Maxima, die in Bild 21 noch einmal in gedehntem Maßstab aufgezeichnet sind. Erst bei 280 eV wird der Verlauf wieder relativ strukturlos. Nach einem neuerlichen Anstieg bei 320 eV, der die Anregung der inneren 2s-Elektronen anzeigt, fällt die Absorption dann monoton ab.

In den Bildern 19, 20 und 21 ist gestrichelt der zwischen 90 eV und 280 eV ebenfalls gemessene Wirkungsquerschnitt des gasförmigen Ar mit eingezeichnet. Daraus ist zu entnehmen, daß die Absorptionsquerschnitte von festem und gasförmigem Ar im groben Verlauf recht gut übereinstimmen. Stärkere Abweichungen treten nur in der Umgebung der  $L_{II,III}$ -Kante auf, wo im Gas die Linienserien  $2p \rightarrow ns$  und  $2p \rightarrow nd$  zu sehen sind.

Ein Teil der gezeigten Ergebnisse ist bereits veröffentlicht worden<sup>68-70</sup>.

#### 4.3 Übersicht und Vergleich mit anderen Messungen

##### Neon

Mit Ausnahme einer Elektronen-Energieverlust-Messung von Krüger<sup>7</sup> liegen bisher noch keine Messungen der optischen Konstanten von festem Ne bei Energien oberhalb von 15 eV vor. Bild 26 zeigt die Ergebnisse der EEV-Messungen von Krüger<sup>7</sup>. In den EEV-Daten ist nicht soviel Struktur zu erkennen wie in den optischen Messungen (Bild 14 und Bild 15), aber es kann eine eindeutige Korrelation der EEV-Maxima zu Maxima bzw. zu Gruppen von Maxima in den optischen Kurven vorgenommen werden: Am Einsatz tritt in allen Spektren eine Linienserie auf, von der in den optischen Messungen vier, in den EEV-Messungen nur drei Mitglieder gefunden wurden. Das EEV-Maxima bei 25,8 eV dürfte den Maxima bei 25,1 eV und 25,9 eV in Bild 15 entsprechen, das EEV-Maximum bei 29,2 eV koinzidiert mit dem Absorptionsmaximum bei 29,0 eV. Auffällig ist, daß der relative Verlauf der optischen Spektren erheblich von dem der EEV-Kurve abweicht. Diese Abweichungen sind zum Teil darauf zurückzuführen, daß die optischen Konstanten in verschiedener Weise in die Reflexions- und Transmissionsspektren einerseits und in die Elektronen-Energieverlust-Kurve andererseits eingehen (siehe auch Kapitel 5.1). Bei Energien oberhalb von 30 eV ist ein Vergleich der Meßergebnisse dieser Arbeit nur möglich mit Messungen anderer Autoren an gasförmigem Ne. Bild 22 zeigt eine Übersicht über die Absorption von festem und gasförmigem Ne im Spektralbereich

von 15 eV bis 500 eV. Die ausgezogene Kurve gibt den in dieser Arbeit ermittelten Absorptionsquerschnitt von festem Ne, die gestrichelte den von Ne-Gas wieder. Dabei ist für festes Ne zwischen 15 eV und 25 eV der aus den Reflektions- bzw. Transmissionsmessungen errechnete Absorptionsquerschnitt eingetragen worden (siehe Kapitel 5.1).

Aus dieser Zusammenstellung ist zu entnehmen, daß der Absorptionsquerschnitt von festem Ne sich sowohl im groben Verlauf als auch in den Absolutgrößen recht gut in die an gasförmigem Ne gemessenen Werte einfügt. Eine größere Abweichung ist lediglich zwischen 70 eV und 150 eV zu den von Ederer<sup>26</sup> gemessenen Absorptionsquerschnitten festzustellen. Es besteht aber nach Samson<sup>27</sup> und Liggett und Levinger<sup>72</sup> Anlaß zu der Vermutung, daß diese Werte 10 % - 15 % zu groß sind.

### Argon

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, liegen bisher von anderen Autoren nur sehr wenige Messungen an festem Ar vor, die darüber hinaus auf einen kleinen Energiebereich in der Nähe des Einsatzes der Fundamentalabsorption beschränkt sind. In Bild 18 sind in der eingeschobenen Zeichnung die Absorptionsmessungen von Baldini<sup>6</sup> gestrichelt eingezeichnet. Sie stimmen qualitativ mit den Reflexionsmessungen dieser Arbeit überein, die Linienserie zwischen 13,5 eV und 14 eV konnte aber von Baldini nicht aufgelöst werden.

Bild 30 zeigt die Ergebnisse der EEV-Messungen von Krüger<sup>7</sup>. Wie in den Reflexionsdaten (Bild 18) tritt auch am Einsatz des EEV-Spektrums eine Linienserie auf. Oberhalb von 15 eV zeigen sich Abweichungen zwischen beiden Spektren besonders in den Energielagen der Maxima. Nach Krüger soll das EEV-Maximum bei 17,3 eV einer Plasmaanregung entsprechen, da im Reflexionsspektrum bei dieser Energie ein starker Abfall der Reflektivität auftritt<sup>7</sup>. In Kapitel 5.2 wird jedoch

gezeigt, daß sich das EEV-Spektrum gut aus optischen Konstanten berechnen läßt, die in Einklang mit der Ein-Elektronennäherung des Bändermodells (siehe Kapitel 6.2.4) stehen.

Bei Energien oberhalb von 25 eV liegen bislang keine Messungen der optischen Konstanten von festem Ar von anderen Autoren vor. Ein Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit kann daher nur mit Messungen anderer Autoren an gasförmigem Ar durchgeführt werden. Bild 23 zeigt eine Übersicht über die Absorption von festem und gasförmigem Ar im Bereich von 10 eV bis 500 eV. Dabei ist für festes Ar zwischen 10 eV und 25 eV der aus den Reflexionsdaten errechnete Absorptionsquerschnitt eingetragen worden (siehe Kapitel 5.2). Wie im Falle des Ne ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen festem und gasförmigem Ar im groben Verlauf der Absorption. Die Abweichungen in den absoluten Werten sind dagegen besonders unterhalb von 40 eV etwas größer. Diese Abweichungen sind aber möglicherweise auf den relativ großen Fehler der Messungen an festem Ar in diesem Energiebereich zurückzuführen.

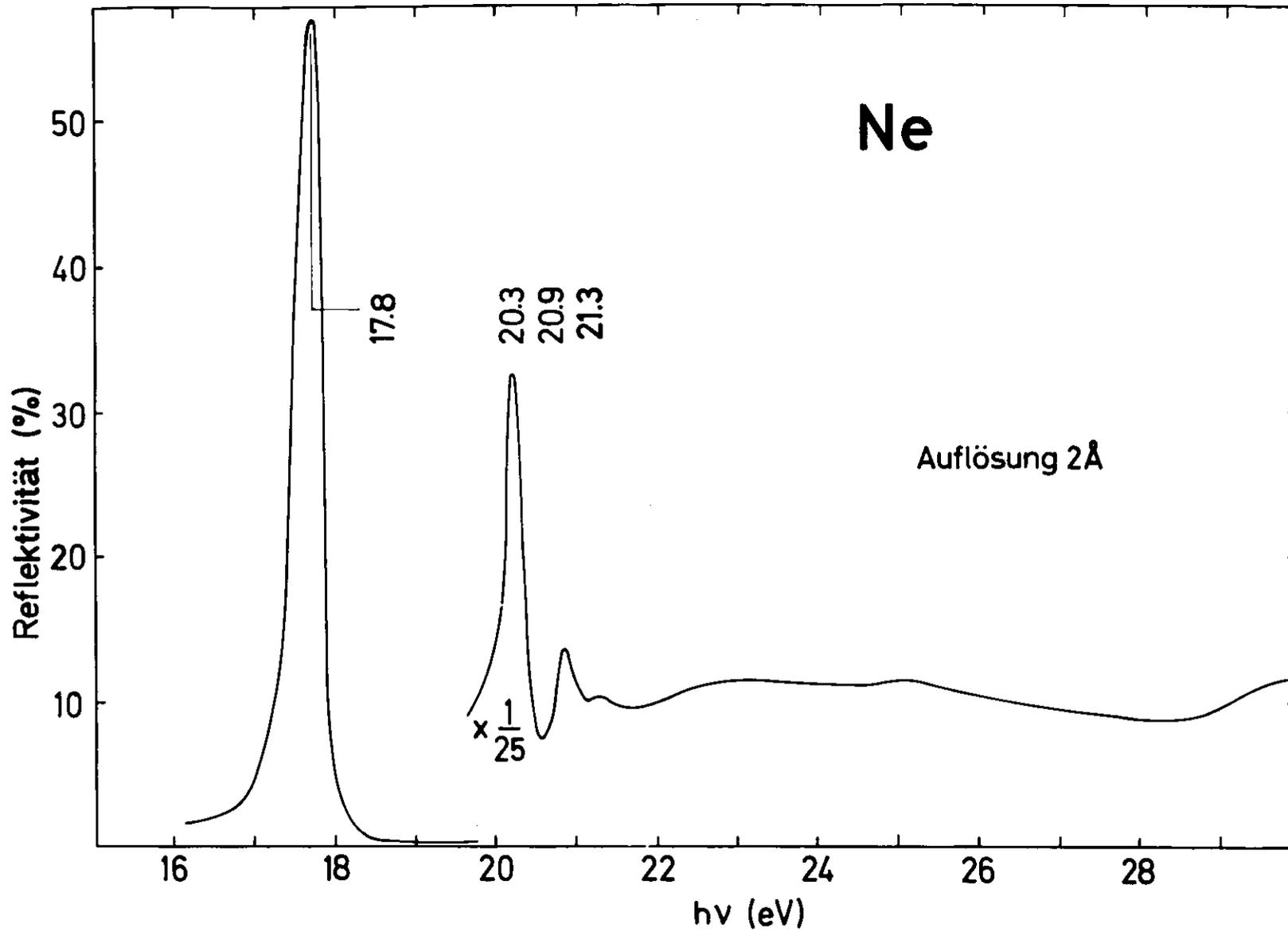


Bild 14 Reflektivität von festem Ne im Bereich des Einsatzes der Anregung der 2p-Valenzbandelektronen.

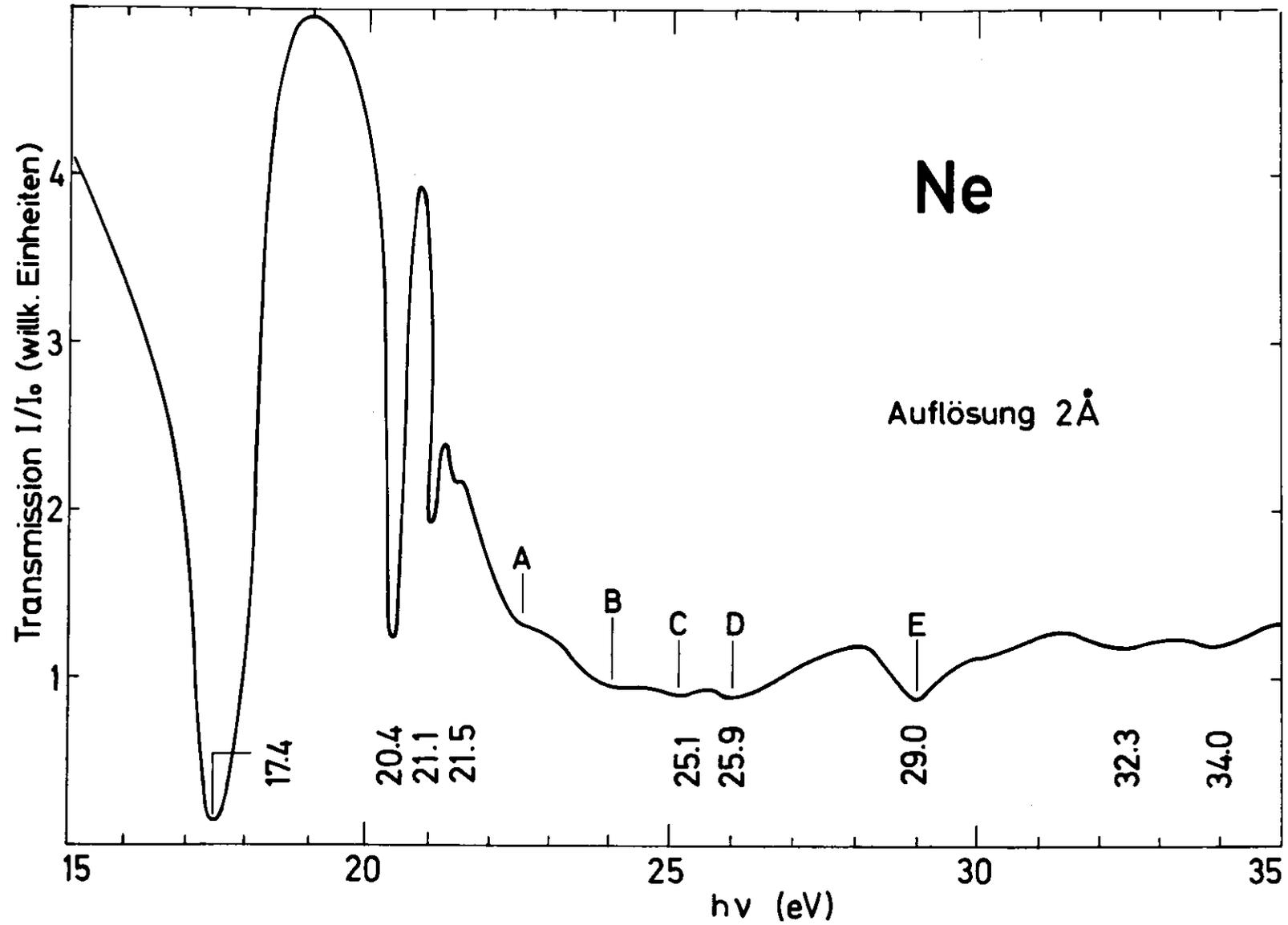


Bild 15 Transmission von festen Ne im Bereich des Einsatzes der Anregung der 2p-Valenzbandelektronen.

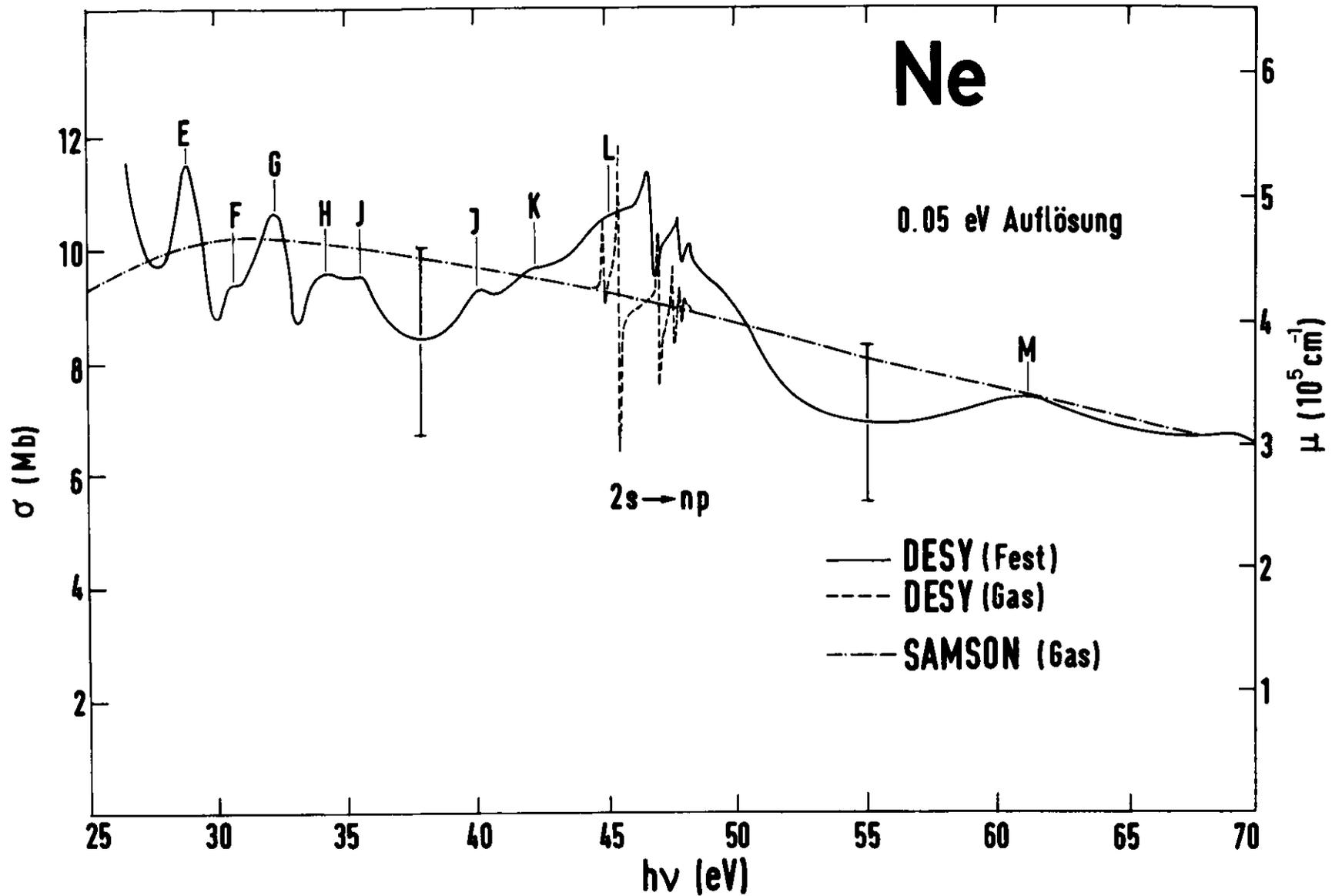


Bild 16 Absorptionskoeffizient von festem und gasförmigem Ne zwischen 25 eV und 70 eV. An gasförmigem Ne wurde nur der relative Absorptionsverlauf gemessen und an die Absolutwerte von Samson (Ref. 27) angepaßt.

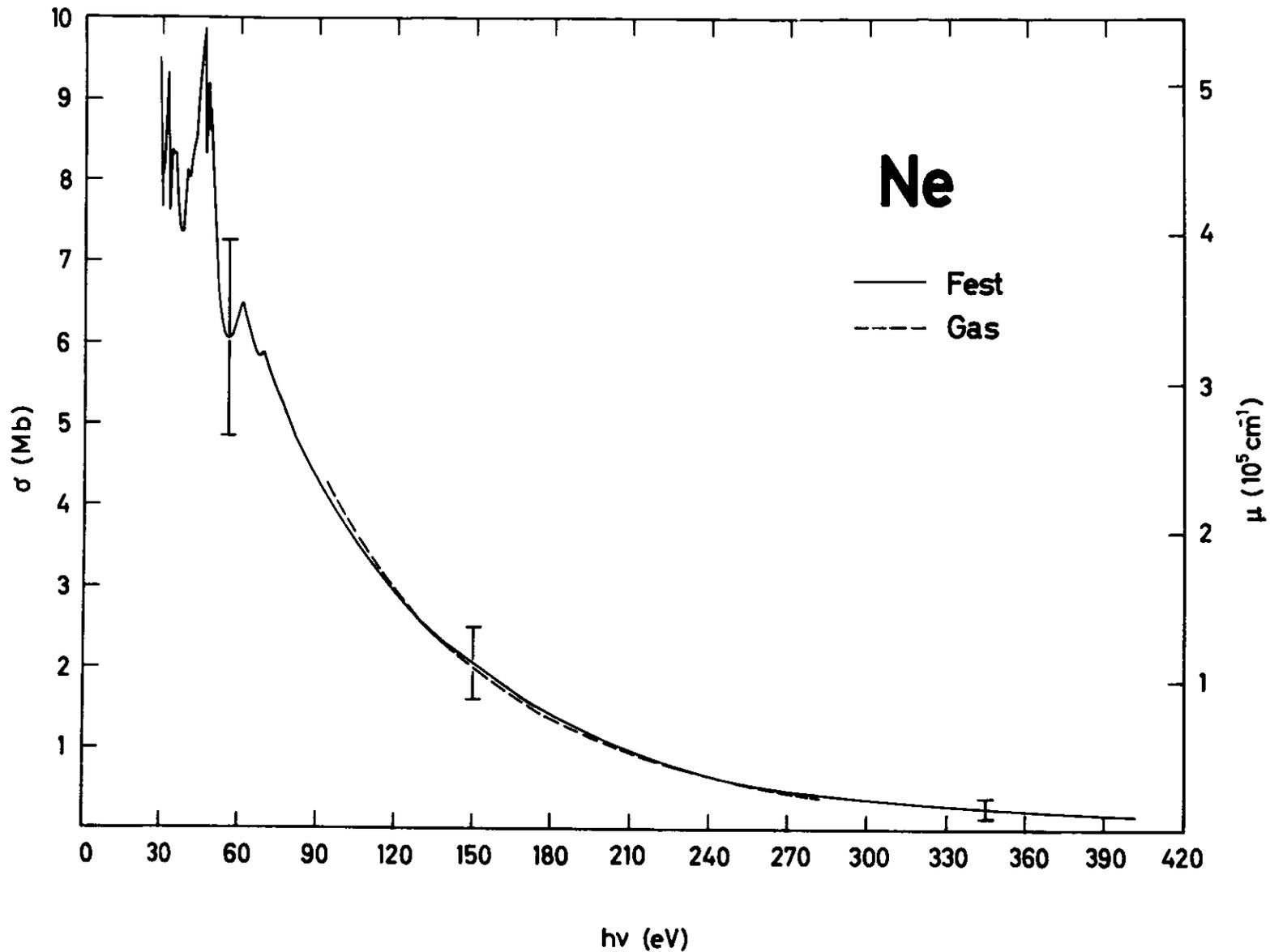


Bild 17 Absorptionskoeffizient von festem Ne zwischen 25 eV und 400 eV, von gasförmigem Ne zwischen 90 eV und 280 eV. Die eingetragenen Fehlerbalken geben die absoluten Fehler der Messungen an festem Ne an.

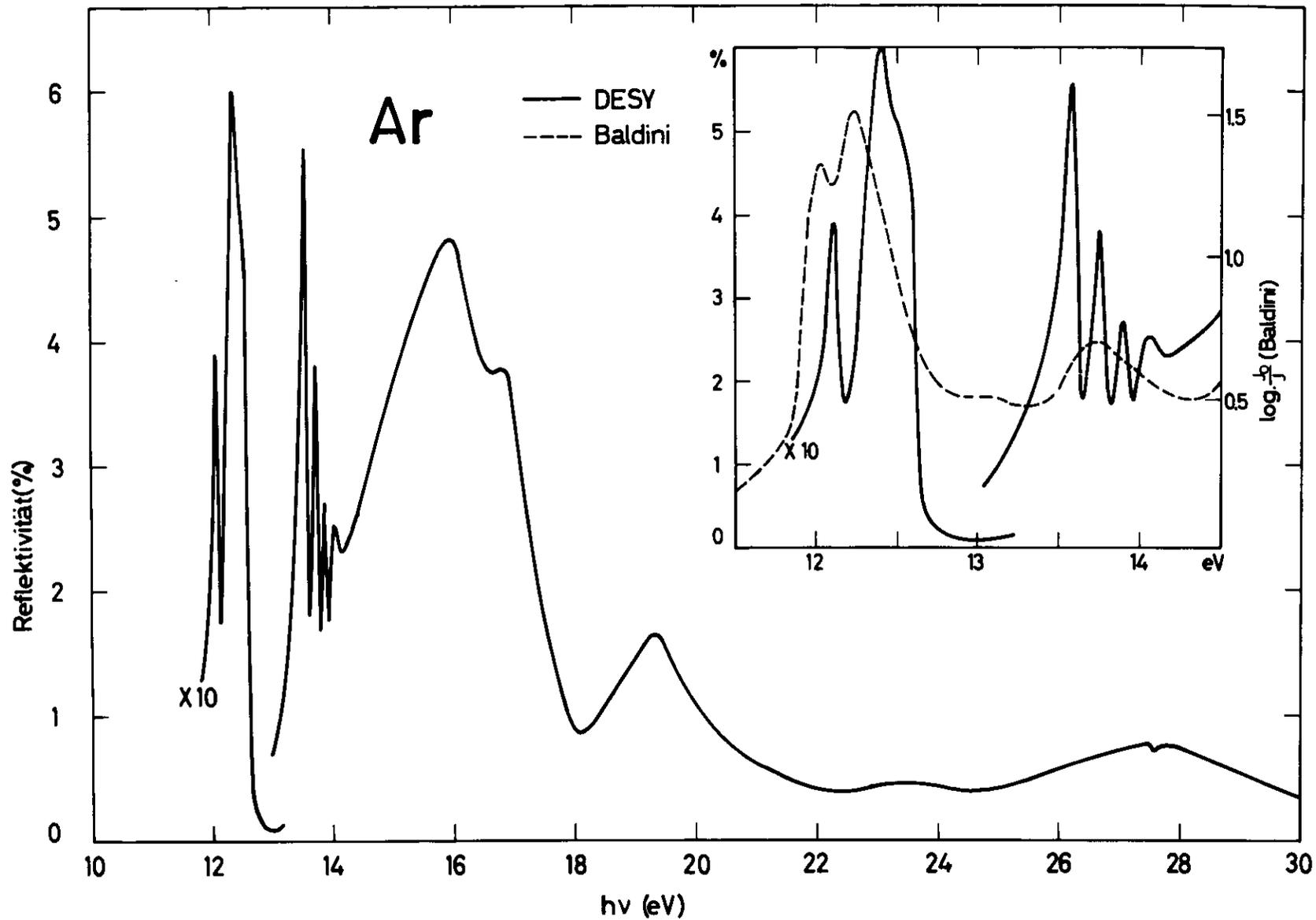


Bild 18 Reflektivität von festem Ar zwischen 12 eV und 30 eV.  
 Im Einsatz ist gestrichelt die von Baldini (Ref. 6) gemessene  
 Absorption eingezeichnet.

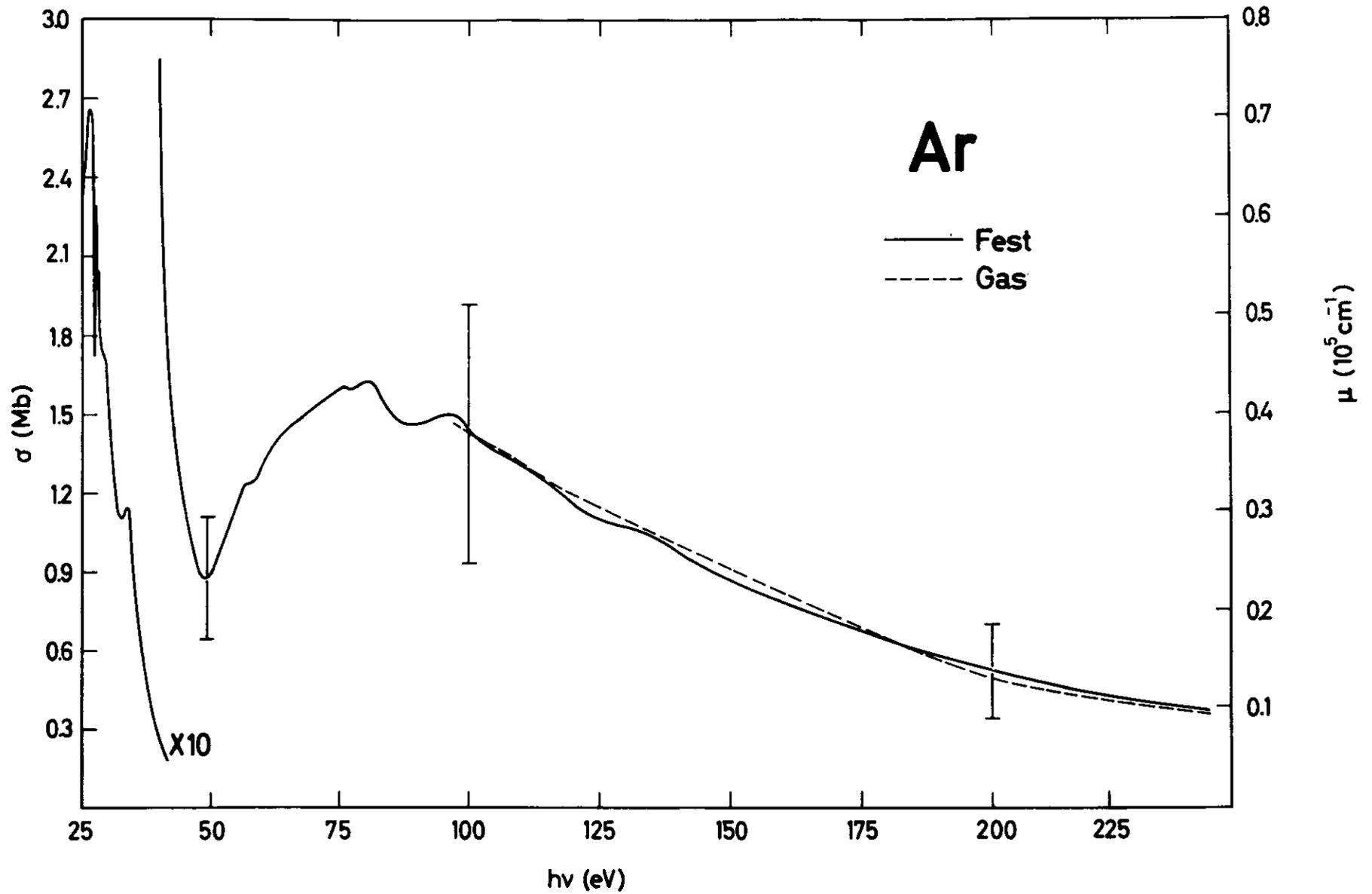


Bild 19 Absorptionskoeffizient von festem Ar zwischen 25 eV und 240 eV, von gasförmigem Ar zwischen 90 eV und 240 eV. Die eingetragenen Fehlerbalken geben die absoluten Fehler der Messungen an festem Ar an.

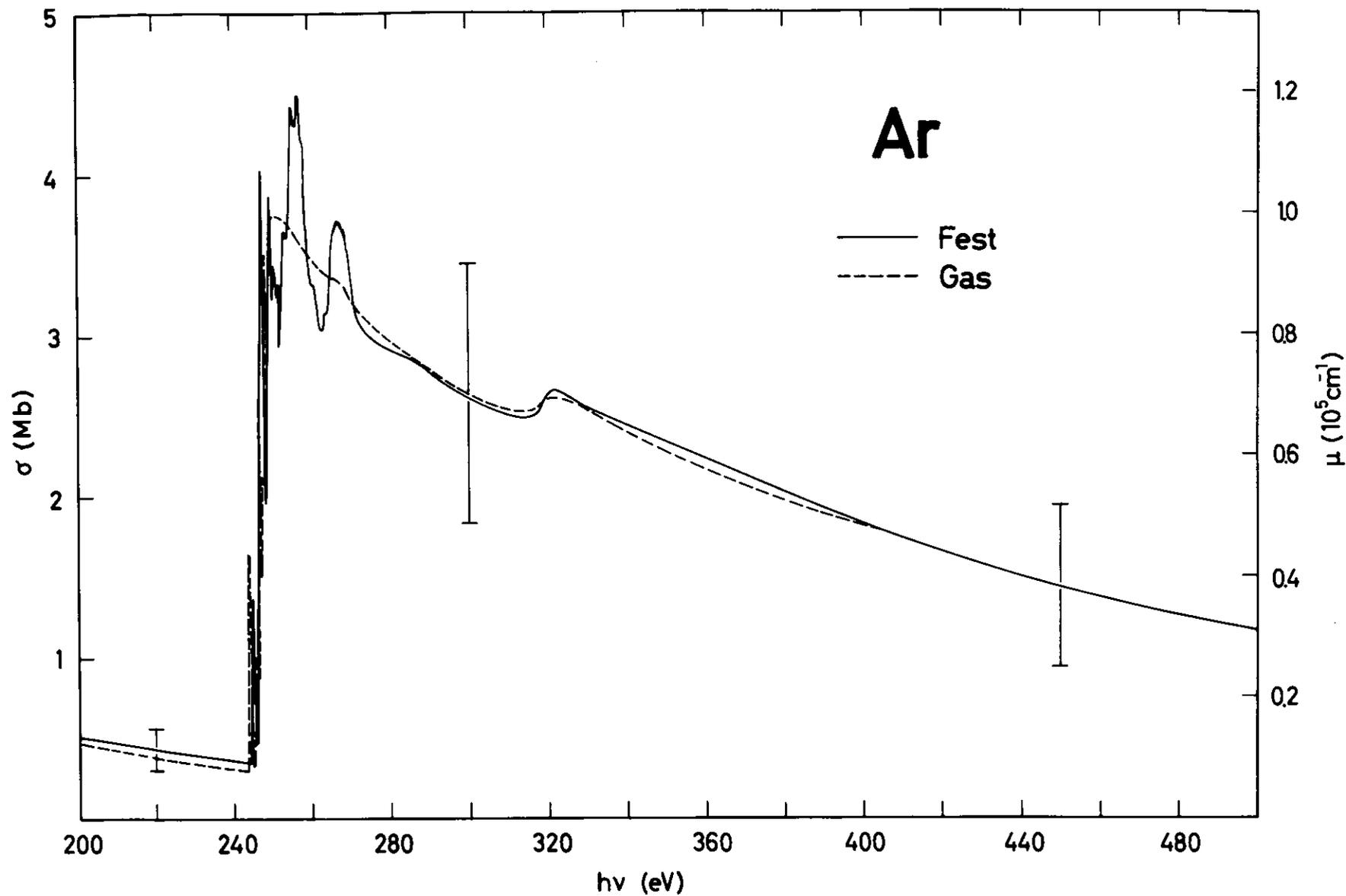


Bild 20 Absorptionskoeffizient von festem Ar zwischen 200 eV und 500 eV, von gasförmigem Ar zwischen 200 eV und 400 eV. Die eingetragenen Fehlerbalken geben die absoluten Fehler der Messungen an festem Ar an.



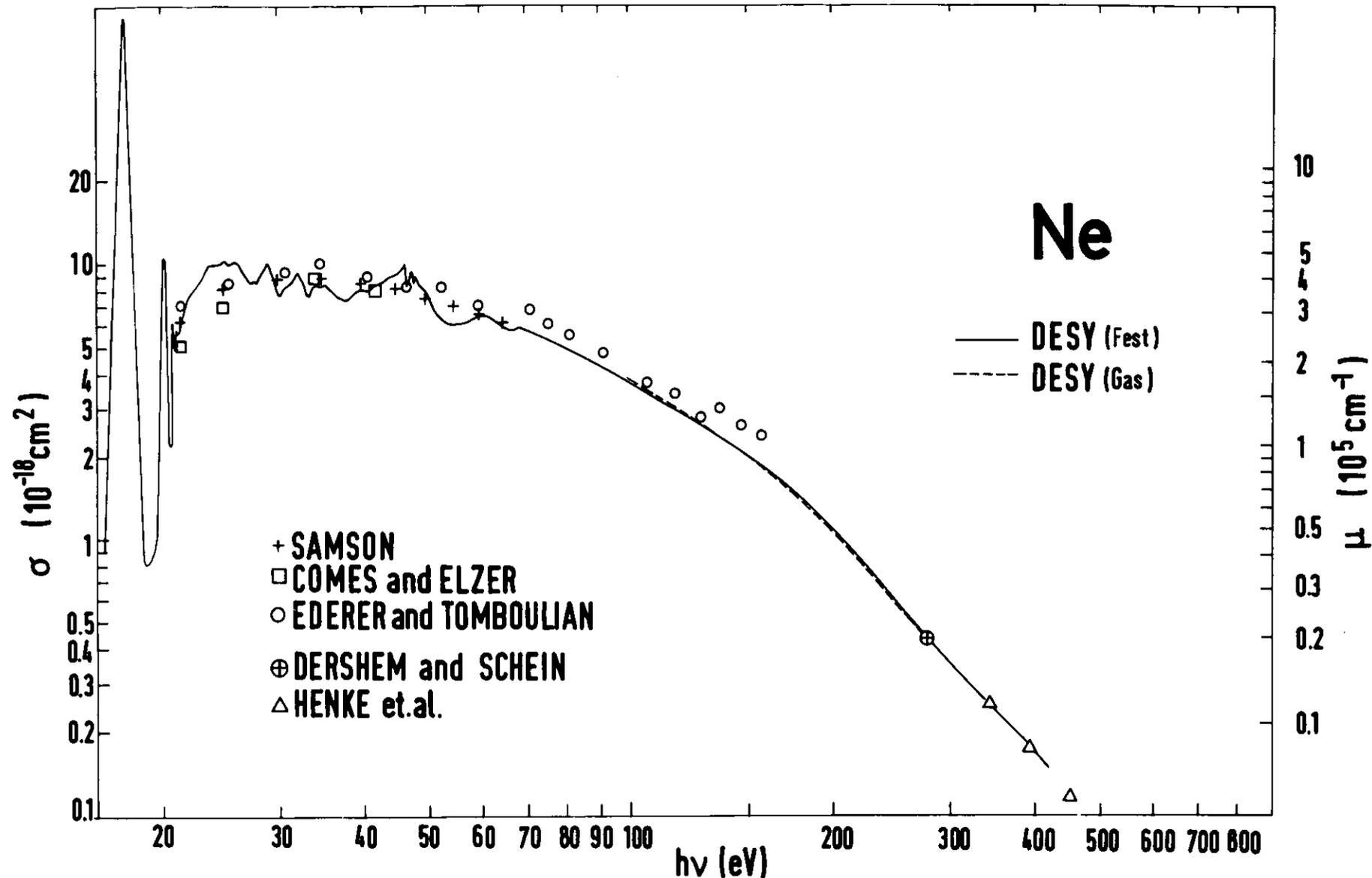


Bild 22 Absorptionskoeffizienten von festem und gasförmigem Ne zwischen 15 eV und 500 eV. Die Sonderzeichen geben einige Werte der Messungen an gasförmigem Ne von Samson (Ref. 27), Comes und Elzer (Ref. 21) Ederer and Tomboulia (Ref. 26), Dershem and Schein (Ref. 71) und Henke et.al. (Ref. 45) an.

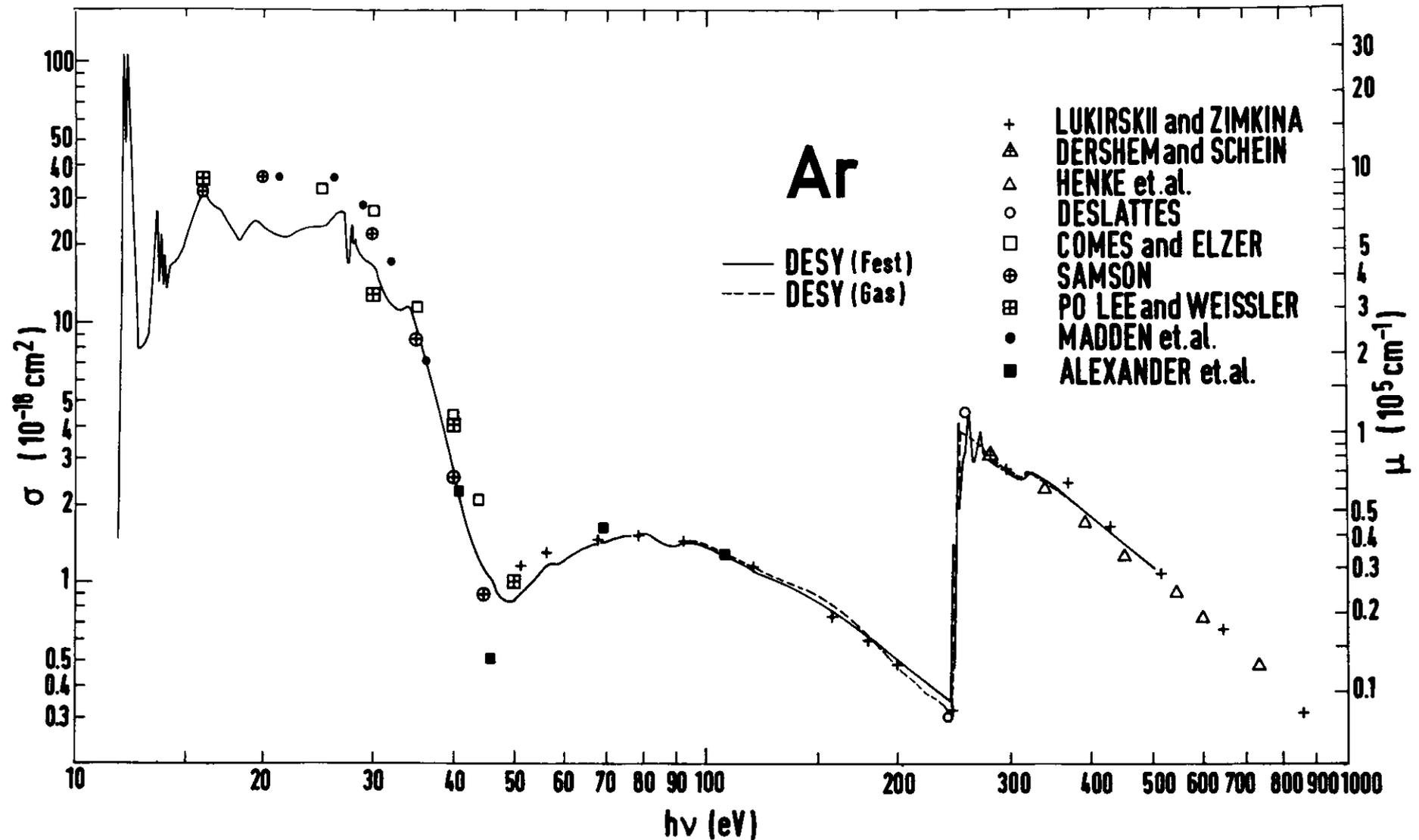


Bild 23 Absorptionskoeffizienten von festem und gasförmigem Ar zwischen 10 eV und 500 eV. Die Sonderzeichen geben einige Werte der Messungen an gasförmigem Ar von Lukirskii and Zimkina (Ref. 19), Dershem and Schein (Ref. 71), Henke et.al. (Ref. 45), Deslattes (Ref. 74), Comes and Elzer (Ref. 21), Samson (Ref. 24), Po Lee and Weessler (Ref. 18), Madden et.al. (Ref. 16) und Alexander et.al. (Ref. 20) an.

## 5. Berechnung der optischen Konstanten

Nach den Ausführungen in Kapitel 2.1 können die optischen Konstanten durch eine Kramers-Kronig Analyse sowohl aus der Reflektivität als auch aus dem Absorptionskoeffizienten berechnet werden, sofern diese über einen genügend großen Spektralbereich gemessen wurden. Die Schwierigkeit bei der Ermittlung von  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  aus den im vorigen Kapitel gezeigten Meßergebnissen lag darin, daß zwar über einen genügend großen Spektralbereich, aber nicht durchgehend eine Meßgröße gemessen wurde.

### 5.1 Neon

Für festes Ne liegen Absolutwerte des Absorptionskoeffizienten von 25 eV bis 400 eV und der Reflektivität von 15 eV bis 30 eV vor. Außerdem ist der Verlauf der Transmission zwischen 15 eV und 35 eV bekannt. Zur Ermittlung der optischen Konstanten wurde zunächst der niederenergetische Transmissionsverlauf unter Vernachlässigung der Reflektivität in einen Absorptionsverlauf umgerechnet, dieser oberhalb von 25 eV an die Absolutwerte der hochenergetischen Messungen angepaßt und eine Kramers-Kronig Analyse mit dem Absorptionskoeffizienten durchgeführt. Die Vernachlässigung der Reflektivität ist natürlich nicht gerechtfertigt im Bereich des ersten Maximums zwischen 15 eV und 18 eV. Deshalb wurden die zur Analyse benutzten Absorptionswerte in diesem Bereich solange variiert, bis die aus den optischen Konstanten zurückgerechnete Reflektivität mit der gemessenen übereinstimmte. Als weiteres Kriterium wurde benutzt, daß  $\epsilon_2$  vor dem Einsatz der Absorption Null sein muß. In Bild 22 sind die zur Analyse im Bereich von 15 eV bis 25 eV benutzten Absorptionswerte mit eingetragen. Die daraus ermittelten optischen Konstanten  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  sind den Bildern 24 und 25 zu entnehmen. Der ebenfalls berechnete Realteil des Brechungsindex ist in der oberen Hälfte von Bild 32 aufgetragen.

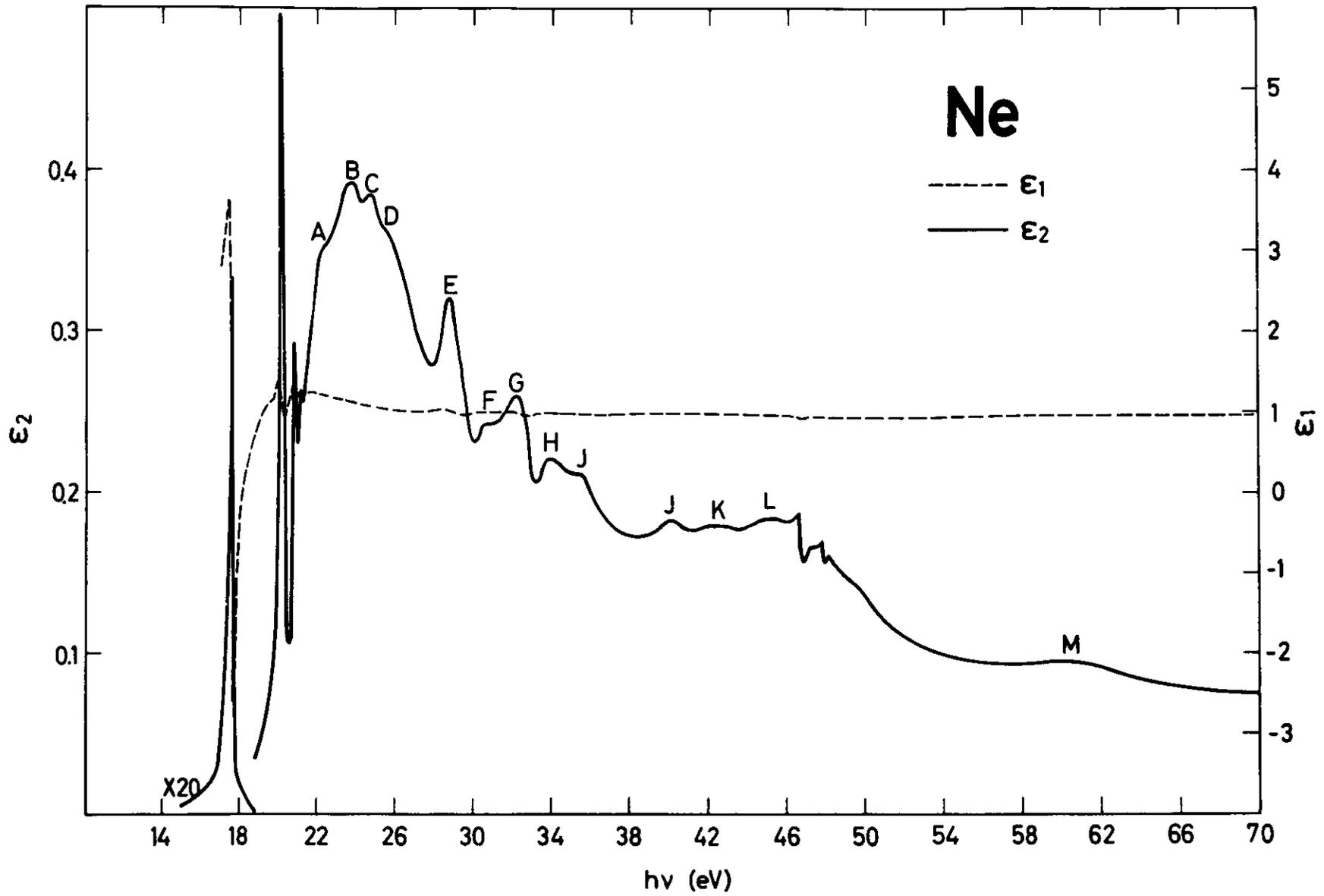


Bild 24  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  von festem Ne zwischen 15 eV und 70 eV.

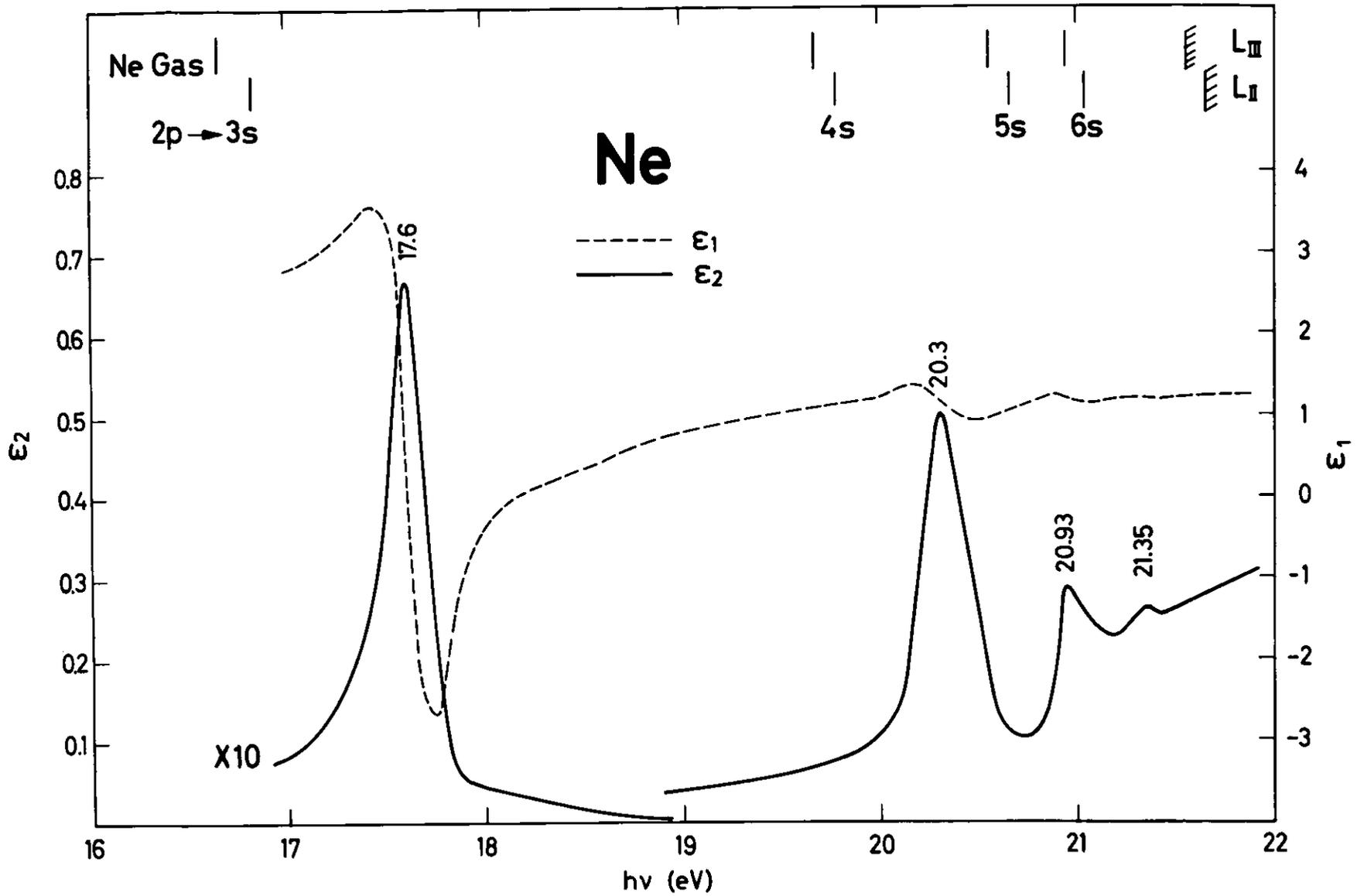


Bild 25  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  von festem Ne im Bereich des Einsatzes der Anregung der 2p-Valenzbandelektroden. Die Energielagen der Gasanregungen  $2p \rightarrow ns$  sind mit eingezeichnet.

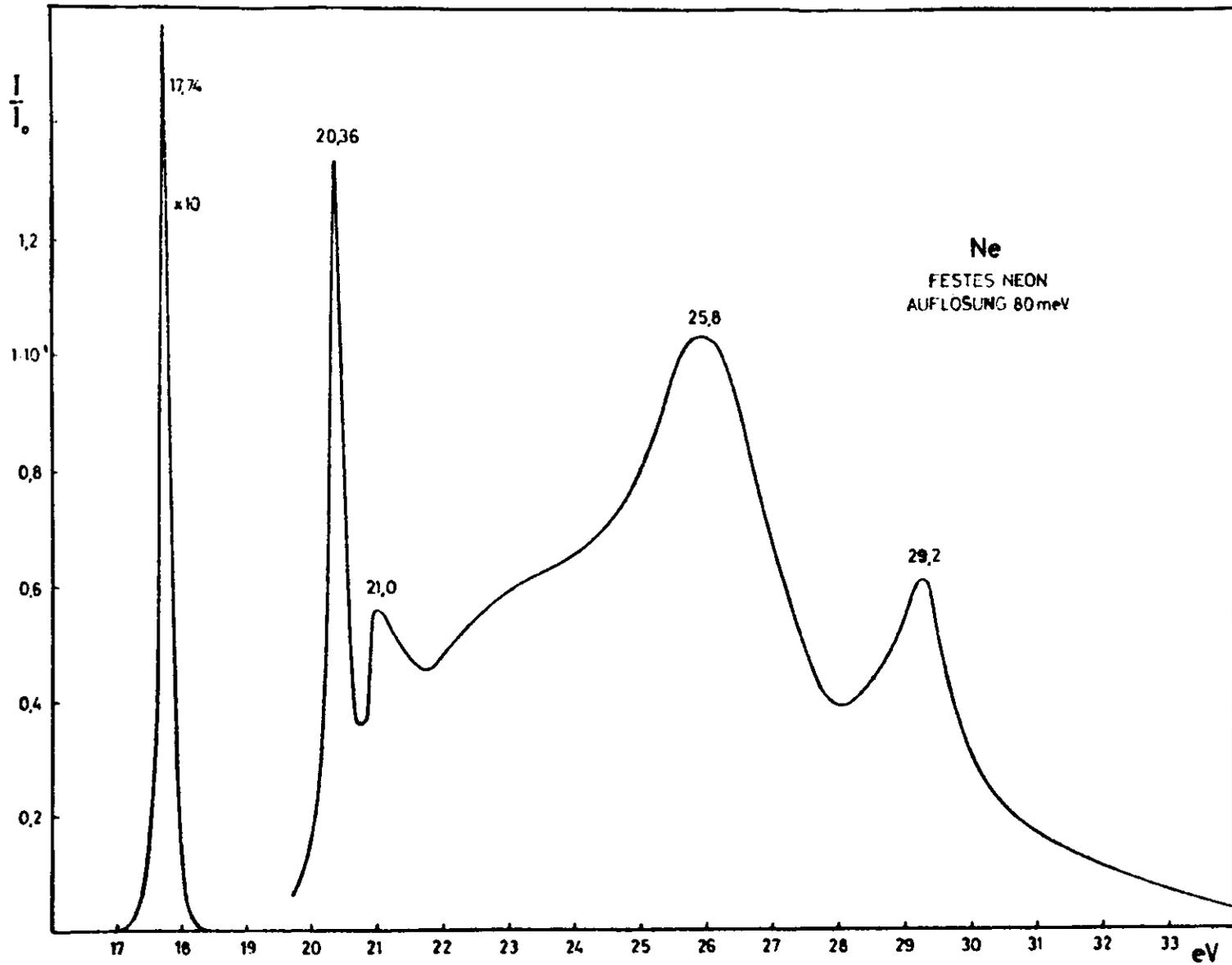


Bild 26 Ergebnis der Elektronen-Energieverlustmessung an festem Ne von Krüger (Ref. 7).

Ein Vergleich von  $\epsilon_2$  aus Bild 25 mit der gemessenen Reflektivität (Bild 14) zeigt, daß das erste starke Maximum in der Reflexion gegenüber dem entsprechenden  $\epsilon_2$ -Maximum um 0,2 eV zu höheren Energien verschoben ist. Die folgenden kleineren Maxima liegen im Rahmen der Rechengenauigkeit in der Reflektivität und im  $\epsilon_2$  bei den gleichen Energien. Bemerkenswert ist, daß der starke Intensitätsabfall der Reflektivität von der ersten zur zweiten Linie ( $I_1/I_2 = 50/1$ ) im  $\epsilon_2$ -Verlauf nicht mehr so deutlich auftritt. Das Höhenverhältnis im  $\epsilon_2$  ist nur noch ungefähr 10/1.

Dieser Wert stimmt annähernd mit dem Intensitätsverhältnis der ersten Linien im EEV-Spektrum nach Krüger<sup>7</sup> (Bild 26) überein. Bei höheren Energien weicht aber ein aus den optischen Konstanten nach

$$I_{\text{EEV}} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_2^2 + \epsilon_1^2} \quad (29)$$

berechneter Verlauf der Energieverlustfunktion von den von Krüger gemessenen Werten ab. Aus  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  errechnet man z.B. ein Intensitätsverhältnis der EEV-Maxima bei 25,8 eV und 29,2 eV von ungefähr 1:1, während Krüger einen Werte von 1,7:1 angibt. Es ist jedoch zu beachten, daß das von Krüger angegebene Spektrum nicht die Energieverlust-Funktion nach Gl. 29 darstellt, sondern nur ein Meßspektrum, das noch korrigiert werden muß.

Auf die Darstellung von  $\epsilon_2$  oberhalb von 70 eV wurde verzichtet, da in dem Bereich der Brechungsindex nahezu eins ist und keine ausgeprägten Strukturen mehr zeigt. Nach Gl. 6 und Gl. 3 ist  $\epsilon_2$  dann direkt proportional dem Produkt aus Wellenlänge und Absorptionskoeffizient.

## 5.2 Argon

Für festes Ar liegen Absolutwerte des Absorptionskoeffizienten von 25 eV bis 500 eV und der Reflektivität von 10 eV bis 30 eV vor. Zur Ermittlung der optischen Konstanten wurde zunächst eine Kramers-Kronig Analyse der Reflektionsdaten durchgeführt. Dazu wurden die Reflexionswerte zu kleineren und zu größeren Energien hin extapoliert. Als Anhaltspunkt für die Extrapolation zu kleinen Energien diente die bekannte Reflektivität im Sichtbaren<sup>72</sup>. Bei hohen Energien wurde nach Phillip und Taft<sup>33</sup> ein Abfall gemäß  $E^{-\alpha}$  angenommen. Es wurden Rechnungen für verschiedene Extrapolationen durchgeführt. Als Maß für die Güte der Analysen diente das Verhalten von  $\epsilon_2$  unterhalb von 12 eV und der Verlauf des zurückgerechneten Absorptionskoeffizienten zwischen 25 eV und 30 eV :  $\epsilon_2$  muß vor dem Einsatz der Übergänge Null sein (und darf insbesondere nicht negativ werden), und zwischen 25 eV und 30 eV muß das errechnete  $\mu$  mit dem gemessenen übereinstimmen.

Es stellte sich heraus, daß sich nicht beide Forderungen gleichzeitig erfüllen lassen. Bei geeigneter Extrapolation geht zwar  $\epsilon_2$  unterhalb von 12 eV schnell gegen Null und gleichzeitig wird zwischen 25 eV und 30 eV der relative Verlauf des gemessenen Absorptionskoeffizienten reproduziert, die Absolutwerte des errechneten  $\mu$  sind dann jedoch etwa um einen Faktor zwei zu klein. Daraus läßt sich nur der Schluß ziehen, daß die in diesem Bereich gemessene Reflektivität zu klein ist. Die Annahme, daß die gemessenen Absorptionswerte zu groß sind, erscheint nicht sinnvoll, da der Vergleich der Absorptionswerte mit den Wirkungsquerschnitten für gasförmiges Ar in Kapitel 4.3 gezeigt hat, daß die Absolutwerte für festes Ar eher zu klein als zu groß sind.

Die Berechnung der optischen Konstanten wurde daher in zwei Schritten durchgeführt. Zuerst wurde die beschriebene "beste" Analyse der Reflexionsdaten

ausgeführt. Die dabei errechneten Absorptionskoeffizienten wurden oberhalb von 18 eV so angehoben, daß sie zwischen 25 eV und 30 eV mit den gemessenen Werten übereinstimmten. Anschließend wurde dann über den ganzen Spektralbereich eine Analyse mit den Absorptionswerten vorgenommen. Die damit ermittelten optischen Konstanten  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  sind in Bild 27 und Bild 28 aufgetragen. Der Brechungsindex  $n$  ist in Bild 33 dargestellt. Aus diesen optischen Konstanten errechnet sich ein Reflexionsverlauf, der in Bild 29 zusammen mit der gemessenen Reflektivität gezeigt wird. Die Abweichung beider Kurven voneinander ist oberhalb von 20 eV größer als der in Kapitel 3.4.1 angegebene Meßfehler, was wahrscheinlich auf den Einfluß der nicht abschätzbaren systematischen Fehler (diffuse Streuung, höhere Ordnungen etc.) zurückzuführen ist.

Der  $\epsilon_2$ -Verlauf zwischen 11,5 eV und 12,5 eV unterscheidet sich wesentlich von der Reflektivität. Besonders auffällig ist, daß das zweite Maximum im  $\epsilon_2$  deutlich kleiner ist als das erste und keine Unsymmetrie zeigt. (Auf die Verschiebung der Energielagen gegen die Reflektivität wurde auch schon beim festen Ne hingewiesen.) Das Auftreten der Unsymmetrie in der Reflexion ist offenbar darauf zurückzuführen, daß sich im  $\epsilon_1$  zwei ausgeprägte Resonanzdurchgänge teilweise überlagern. Leichte Veränderungen der relativen Intensitätsverhältnisse der ersten beiden Linien können sich dadurch auch sehr stark auf die resultierende Reflektivität auswirken. In Kapitel 4.2 wurde ja schon darauf hingewiesen, daß das Profil der zweiten Linie bei den einzelnen Messungen sehr stark variierte.

Aus dem  $\epsilon_2$ -Verlauf wird auch verständlich, weshalb in den EEV-Messungen von Krüger<sup>7</sup> und optischen Absorptionsmessungen von Baldini<sup>6</sup> eine Unsymmetrie des zweiten Maximums nicht gefunden wurde. Der aus den gezeigten optischen Konstanten berechnete Absorptionsquerschnitt ist in Bild 23 mit eingezeichnet. Er zeigt am

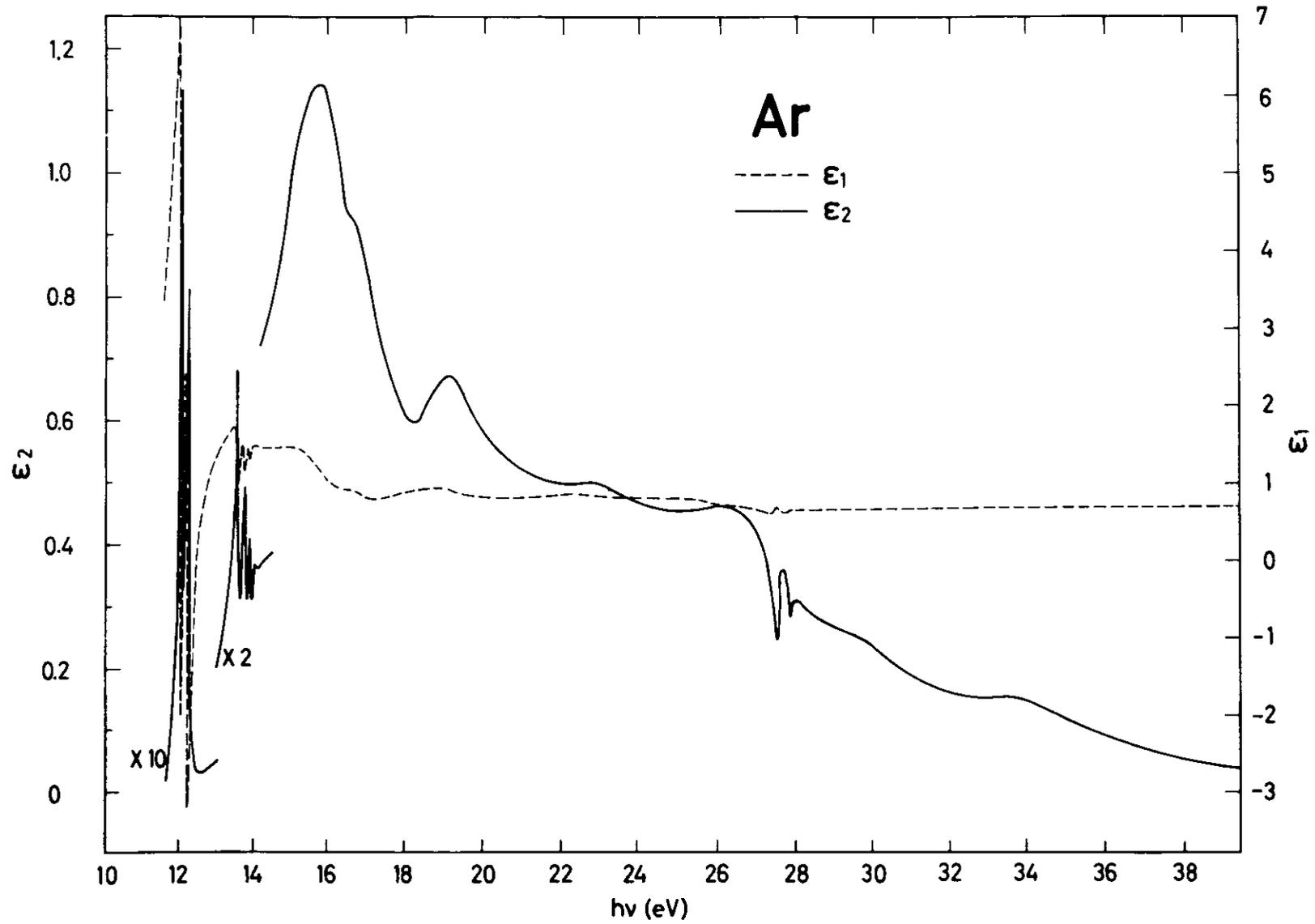


Bild 27  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  von festem Ar zwischen 12 eV und 40 eV.

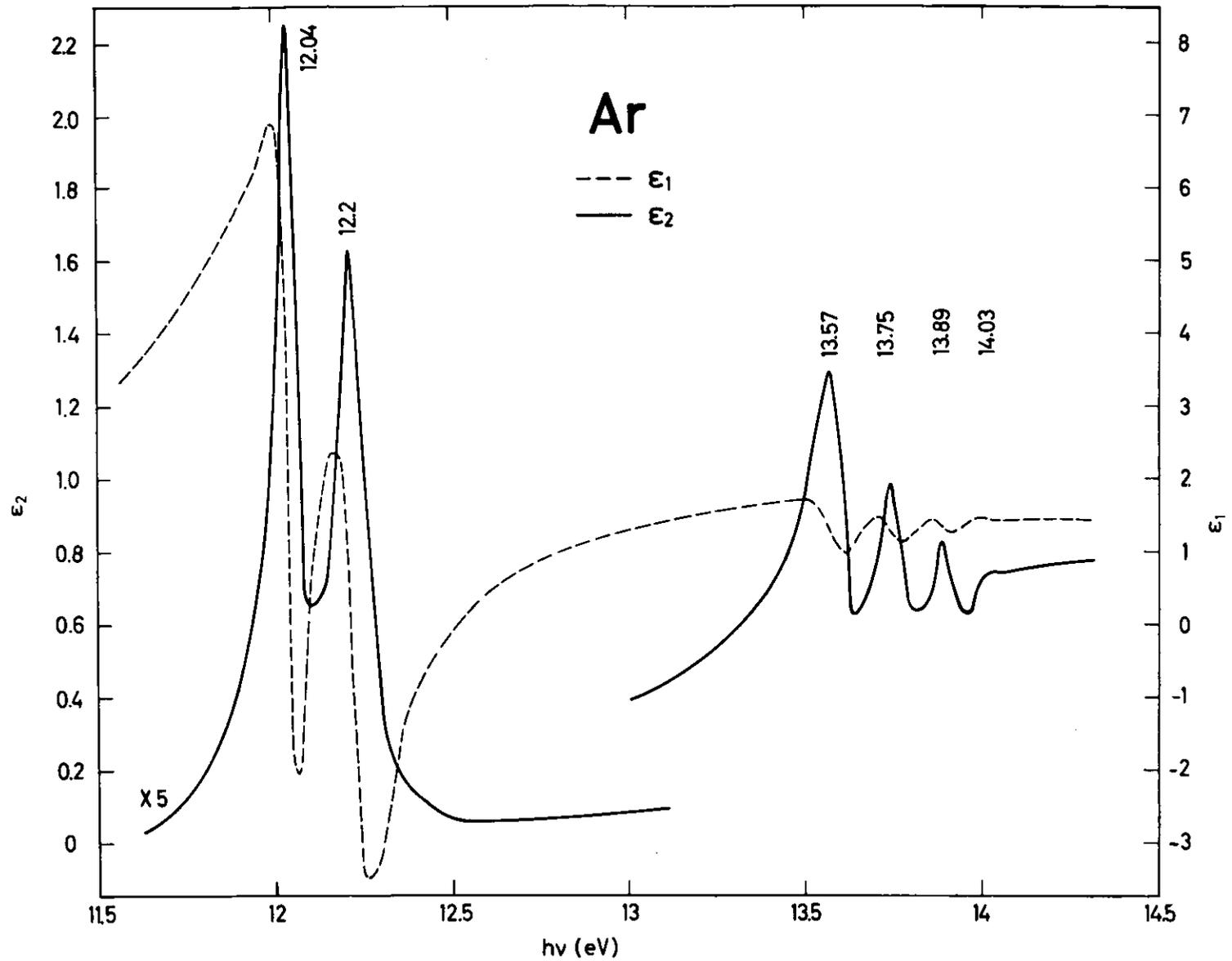


Bild 28  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  von festem Ar im Bereich des Einsatzes der Anregung der 3p-Valenzbandelektroden.

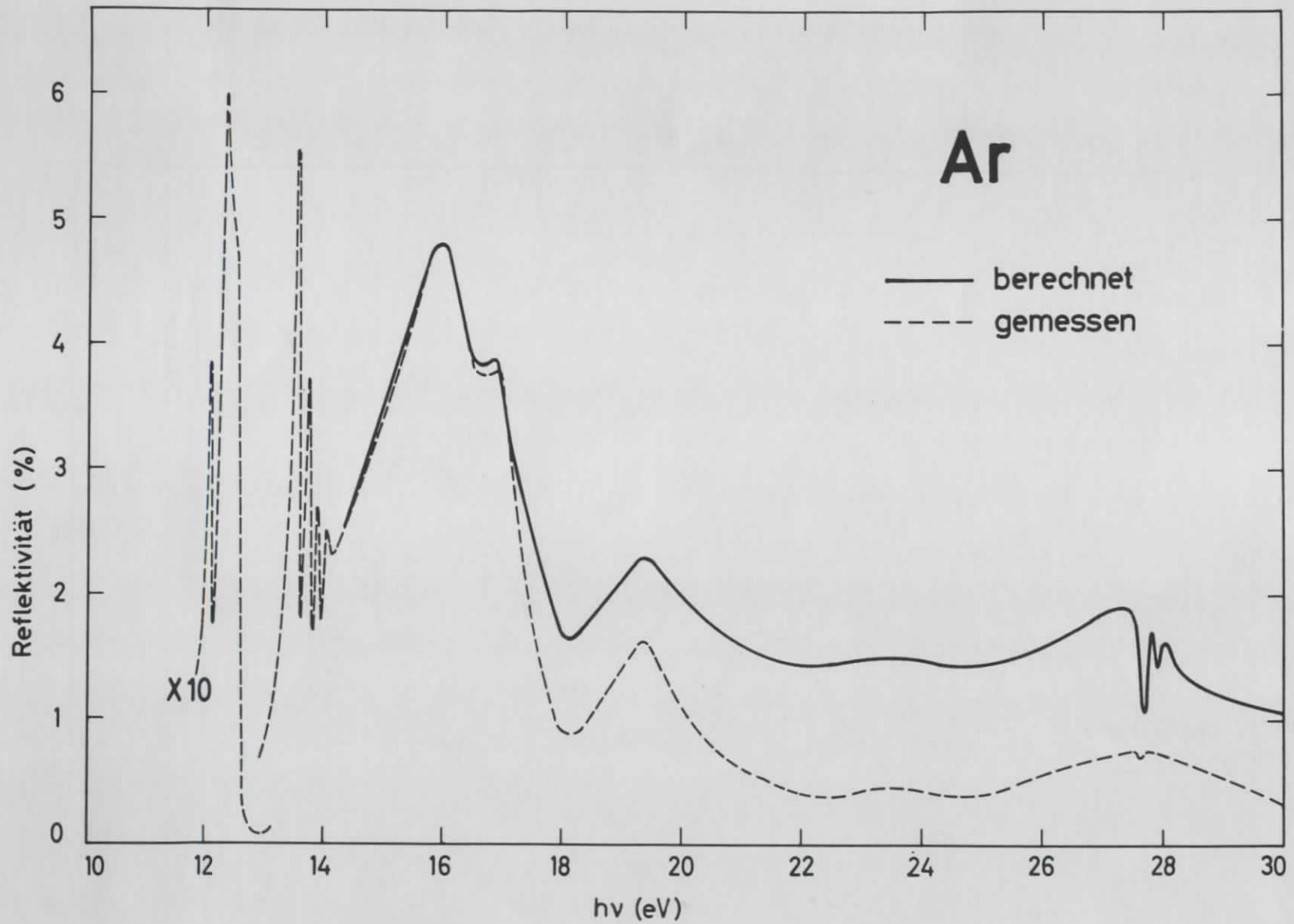


Bild 29 Vergleich der gemessenen und der durch die Kramers-Kronig Analyse berechneten Reflektivität von festem Ar.

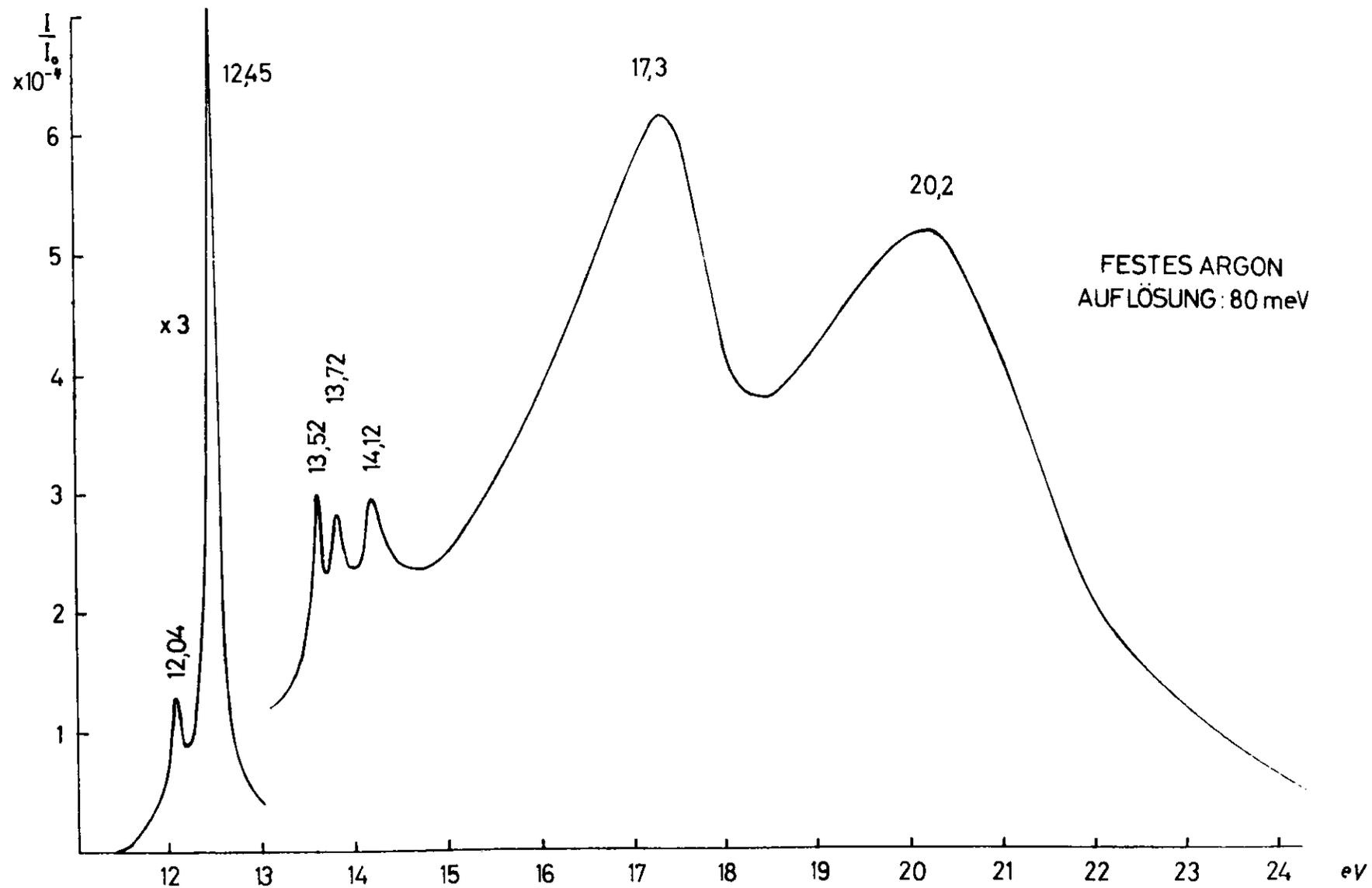


Bild 30 Ergebnis der Elektronen-Energieverlustmessung an festem Ar von Krüger (Ref. 7).

Einsatz zwei symmetrische Linien, die etwa gleich intensiv sind. Der nach Gl. 29 berechnete Verlauf der Elektronen-Energie-Verlustfunktion stimmt gut mit dem von Krüger<sup>7</sup> gemessenen Spektrum (Bild 30) überein. Aus  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  errechnet sich ein Intensitätsverhältnis für die EEV-Linien bei 12,04 eV und 12,45 eV von 1:1,74, das annähernd dem gemessenen Verhältnis entspricht. Die auf die Linienserie folgenden breiten Maxima sollten nach den Rechnungen bei 17,3 eV und 20,0 eV liegen und etwa gleich groß sein.

## 6. Diskussion

### 6.1 Allgemeiner Verlauf der Kontinuumsabsorption und effektive Elektronenzahl

Wie schon in Kapitel 4 festgestellt wurde, stimmt der allgemeine Verlauf des Absorptionskoeffizienten sowohl bei festem Ne als auch bei festem Ar sehr gut mit dem Verlauf der Wirkungsquerschnitte für die entsprechenden Gase überein. Daher läßt sich, abgesehen von Feinstrukturen am Einsatz der Übergänge, der grobe Absorptionsverlauf in festem Ne und Ar durch das Verhalten der atomaren Übergangsmatrixelemente (siehe Kapitel 2.3) erklären.

In dem betrachteten Energiebereich tragen beim Ne die 2p- und 2s-Elektronen, beim Ar die 3p- und 3s- sowie die inneren 2p- und 2s-Elektronen zur Absorption bei. Nach Fano und Cooper<sup>30</sup> gehören Übergänge von 2p-Niveaus aus zu den wenigen Anregungen, die nicht das in Kapitel 2.3 geschilderte Resonanzverhalten zeigen. Ihre Beiträge zur Absorption werden am Einsatz zunächst durch den Einfluß des Zentrifugalpotentials unterdrückt, nehmen dann aber schnell einen wasserstoffähnlichen Verlauf nach Gl. 15 an, der in der doppeltlogarithmischen Darstellung von Bild 22 bzw. Bild 23 durch eine Gerade wiedergegeben wird.

Besonders gut zu sehen ist dieser Verlauf bei der Anregung der inneren 2p-Elektronen des Ar (Einsatz bei 244 eV). Auch die 2s-Elektronen des Ar, die bei 320 eV angeregt werden, verhalten sich wasserstoffähnlich, da sie wegen ihrer großen Bindungsenergie eng um den Atomkern konzentriert sind und sich in einem praktisch ungestörten Coulombfeld bewegen. Die Übergänge der 2p-Elektronen des Ne (Einsatz bei 17 eV) nehmen ab etwa 150 eV einen wasserstoffähnlichen Verlauf an. In unmittelbarer Nähe des Einsatzes werden sie zunächst durch den Einfluß des Zentrifugalpotentials (siehe Kapitel 2.3) etwas unterdrückt. Die Unterdrückung der Übergänge bei kleinen Energien wird auch aus dem Verlauf des Matrixelementes in Bild 6b sichtbar.

In der Anregung der Ar 3p-Elektronen äußert sich das von Cooper<sup>28</sup> vorhergesagte Resonanzverhalten. Nach dem Einsatz der Übergänge bei ca. 12 eV nimmt die Absorption oberhalb von 27 eV zunächst sehr stark ab, durchläuft ein Minimum bei 49 eV und steigt dann wieder langsamer zu einem zweiten Maximum bei 80 eV an. Der gemessene Verlauf steht qualitativ in guter Übereinstimmung mit Modellrechnungen von Cooper<sup>28</sup> und McGuire<sup>76</sup>. In Bild 31 werden Theorie und Experiment miteinander verglichen. Daraus ist andererseits zu entnehmen, daß die gemessenen Absorptionsquerschnitte in den Absolutgrößen beträchtlich von den berechneten Werten abweichen. Nach Fano und Cooper<sup>77</sup> können die Rechnungen verbessert werden, wenn die Austauschwechselwirkung und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung berücksichtigt werden. Bei den bisher unter Einschluß der Wechselwirkungen durchgeführten Rechnungen<sup>77,78</sup> stimmen zwar die Absolutwerte der Wirkungsquerschnitte am Einsatz der Absorption teilweise recht gut mit den experimentellen Werten überein, aber der Abfall zu höheren Energien hin ist wesentlich flacher als bei der Meßkurve.

Ein ähnliches Absorptionsverhalten wie die 3p-Übergänge sollten die Übergänge von den Ar 3s-Niveaus und den Ne 2s-Niveaus aus zeigen. In den gemessenen Spektren ist davon jedoch nichts zu bemerken. Diese scheinbare Diskrepanz zur Theorie ist nach Fano und Cooper<sup>30</sup> darauf zurückzuführen, daß die energetisch nächst höher liegenden möglichen Endzustände (3p bei Ar und 2p bei Ne) vollständig mit Elektronen besetzt sind. Dadurch können die Übergänge  $3s \rightarrow \epsilon p$  (bzw.  $2s \rightarrow \epsilon p$ ) erst bei Energien  $\epsilon$  einsetzen, bei denen das Matrixelement schon im Bereich seines Nulldurchgangs liegt. Die Absorption setzt also gewissermaßen erst im Minimum des theoretischen Verlaufs ein und zeigt nur noch das zweite Maximum. Aber auch dieses Maximum wirkt sich in der Gesamtabsorption praktisch nicht aus, da die Oszillatorstärke der s-Elektronen klein gegen die der äußeren p-Elektronen ist. Der von Fano und Cooper<sup>30</sup> theoretisch berechnete Absorptionsverlauf der Übergänge  $3s \rightarrow \epsilon p$  im Ar ist in Bild 31 eingezeichnet.

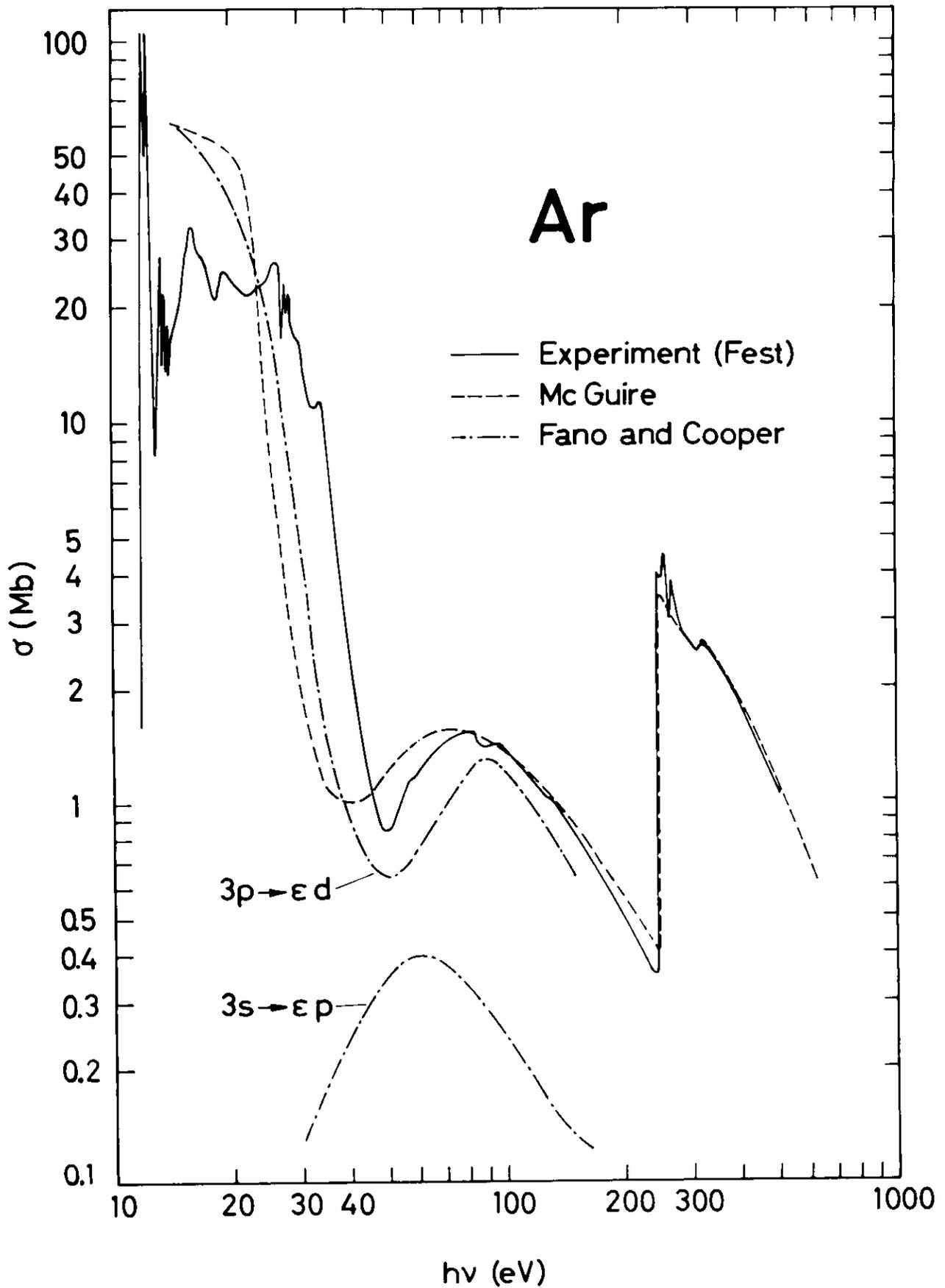


Bild 31 Vergleich des gemessenen Wirkungsquerschnittes von festem Ar mit den von McGuire (Ref. 76) und Fano and Cooper (Ref. 30) berechneten Wirkungsquerschnitten von gasförmigem Ar.

Aus dem Absorptionskoeffizienten und dem Brechungsindex läßt sich nach Gl. 10 die effektive Zahl  $N_{\text{eff}}(E)$  der Elektronen berechnen, die bis zur Energie  $E$  an der Absorption beteiligt sind. In Bild 32 ist  $N_{\text{eff}}(E)$  für festes Ne über den ganzen gemessenen Spektralbereich dargestellt. Zwischen 17 eV und 18 eV steigt  $N_{\text{eff}}$  zunächst steil an bis auf 0,42 Elektronen. In diesem Bereich liegt das erste Ne-Exziton, das somit eine Oszillatorstärke von 0,42 hat. Vom Einsatz der Interbandübergänge bei ca. 22 eV steigt  $N_{\text{eff}}$  bis etwa 46 eV gleichmäßig an. Die Steigung wird merklich größer zwischen 46 eV und 50 eV und bleibt danach wieder konstant bis ca. 120 eV. Zu höheren Energien flacht die Kurve dann ab und nähert sich asymptotisch einem Endwert. Der etwa steilere Anstieg zwischen 46 eV und 50 eV ist offenbar auf den Einsatz der Anregung der 2s-Elektronen zurückzuführen. Es ist bemerkenswert, daß man diesen Einsatz in der  $N_{\text{eff}}$ -Kurve deutlich erkennt, während er im Absorptionsspektrum kaum zu bemerken ist. Bei 400 eV ist  $N_{\text{eff}} = 7,9$  und steigt kaum noch an. Bei dieser Energie ist also die Oszillatorstärke der 2p- und 2s-Elektronen, die insgesamt 8 beträgt, praktisch erschöpft.

Die Messungen an festem Ar wurden bis 500 eV durchgeführt. Da der Einsatz der 2p-Elektronen erst bei 240 eV liegt, erschien es wünschenswert, die  $N_{\text{eff}}$ -Kurve noch über 500 eV hinaus zu verfolgen. Da der Verlauf der Absorption bei hohen Energien wasserstoffähnlich ist, konnte die Meßkurve zu diesem Zweck gemäß Gl. 15 bis zu 1000 eV extrapoliert werden. Die Extrapolation erfolgte nach

$$\sigma = 10^6 \cdot E^{-2,2}$$

Um die Anteile der L- und M-Elektronen unterscheiden zu können, wurde auch der Verlauf der nur von den 3p- und 3s-Elektronen herrührenden Absorption extrapoliert nach

$$\sigma = 4360 \cdot E^{-1,73}$$

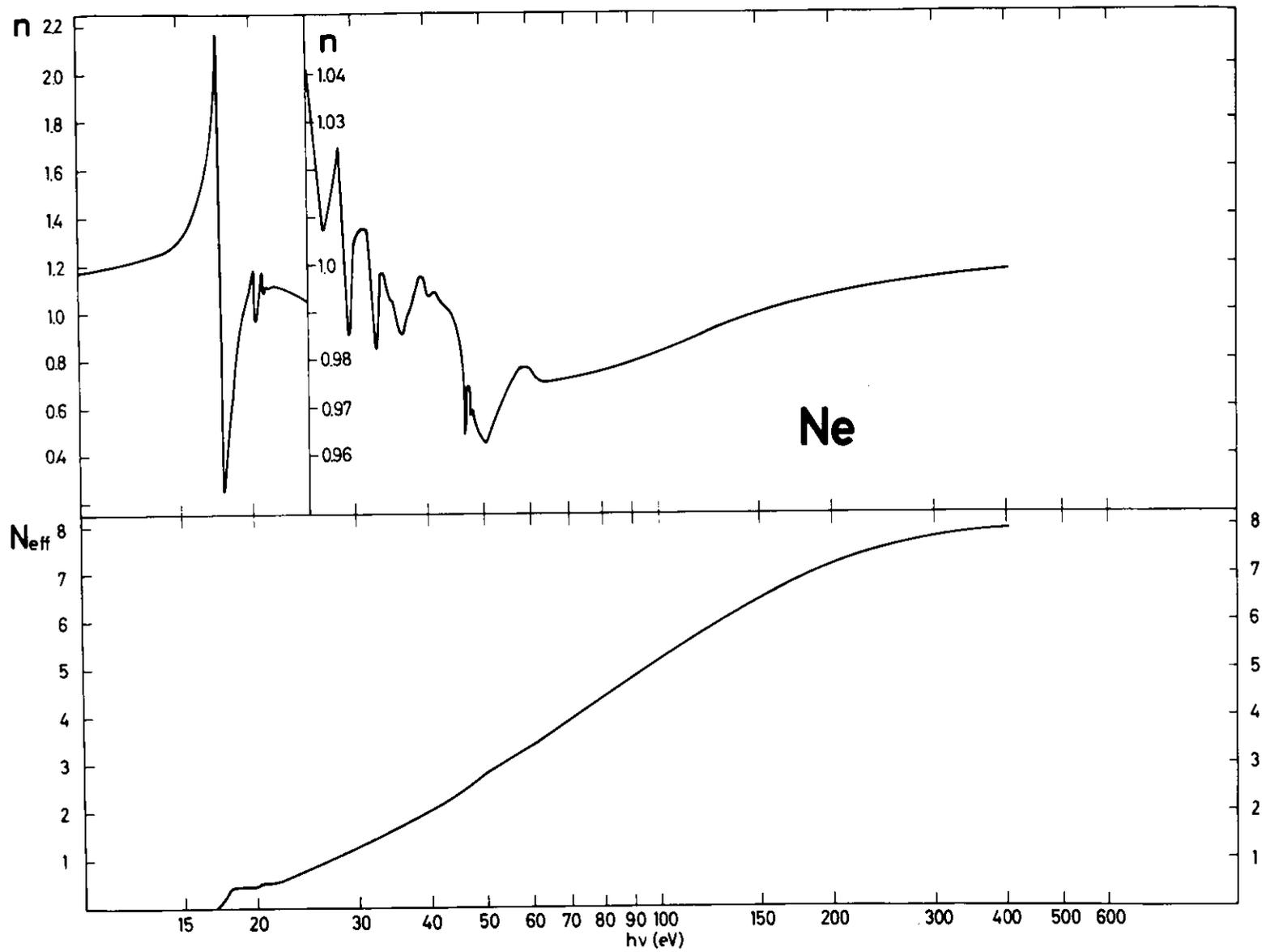


Bild 32  $N_{\text{eff}}$  und der Realteil des Brechungsindex von festem Ne.

Die mit diesen Absorptionskoeffizienten für festes Ar berechnete effektive Zahl der Elektronen wird in Bild 33 gezeigt. Wie beim Ne wächst  $N_{\text{eff}}$  am Einsatz sehr schnell von Null auf 0,5 Elektronen. Ab etwa 14 eV, dem Einsatz der Interbandübergänge steigt die Kurve gleichmäßig, aber wesentlich schneller als bei Ne an. Bei 40 eV knickt sie ab und bleibt bis etwa 60 eV nahezu konstant. In diesem Bereich liegt das oben beschriebene Absorptionsminimum. Das zweite Maximum in der Absorption äußert sich dann in einem neuerlichen, aber relativ flachen Anstieg. Bei 244 eV setzt die Anregung der inneren 2p-Elektronen ein. Dem Verlauf der  $N_{\text{eff}}$ -Kurve für die äußeren 3p- und 3s-Elektronen, der gestrichelt bis 1000 eV extrapoliert ist, überlagert sich die Oszillatorstärke der 2p-Elektronen, ab 320 eV auch noch der 2s-Elektronen. Bei 1000 eV beträgt  $N_{\text{eff}}$  14,5 und setzt sich zu gleichen Teilen aus äußeren und inneren Elektronen zusammen. Diese Zahl erscheint gegenüber der Summe der L- und M-Elektronen von 16 als etwas zu niedrig. Das ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß der angegebene Absorptionskoeffizient unterhalb von 40 eV etwa zu klein ist, wie es auch schon in Kapitel 4.3 vermutet wurde.

## 6.2 Feinstrukturen

Wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde, läßt sich der allgemeine Verlauf des Absorptionskoeffizienten von festem Ne und Ar gut durch atomistische Theorien beschreiben. Demnach kann bei Energien weit oberhalb des Einsatzes der Einfluß des Aggregatzustandes vernachlässigt werden. Die Elektronen im Leitungsband verhalten sich dann wie freie Elektronen. In der Nähe des Einsatzes aber muß die elektronische Struktur des Festkörpers berücksichtigt werden. Die auftretenden Absorptionsstrukturen lassen sich zum Teil nach Gl. 12 im Rahmen der Einelektronennäherung des Bändermodells als Interbandübergänge deuten, zum Teil sind es gebundene Anregungen, die nach Kapitel 2.4 als Exzitonen beschrieben werden können.

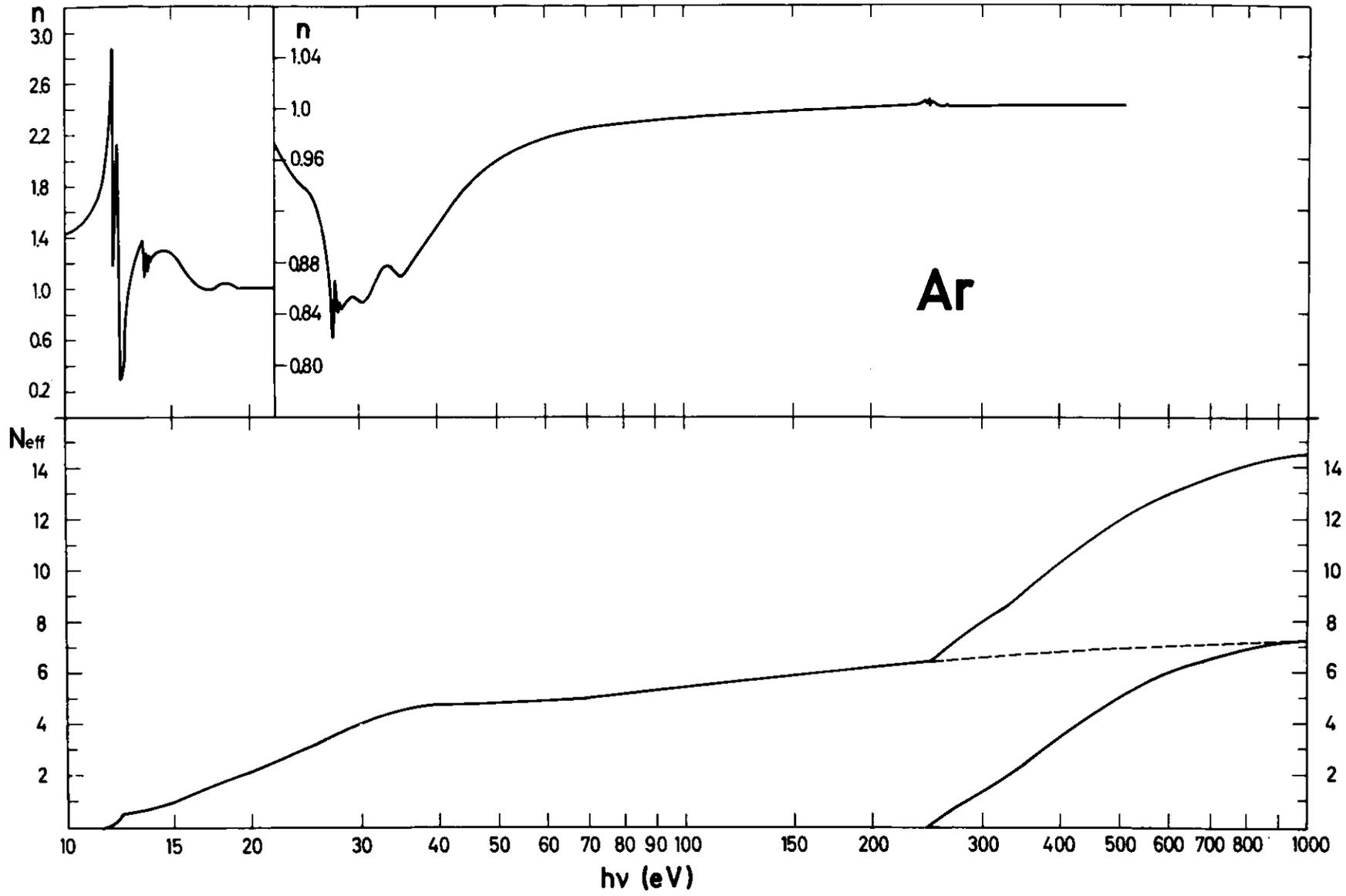


Bild 33  $N_{\text{eff}}$  und der Realteil des Brechungsindex von festem Ar.

Zunächst sollen die bei den verschiedenen Energien gefundenen Feinstrukturen auf exzitonische Anteile untersucht werden. In einem folgenden Kapitel wird dann versucht, die noch ungeklärten Strukturen als Interbandübergänge zu beschreiben.

### 6.2.1 Exzitonen im Fundamentalabsorptionsbereich

#### Neon

Der Einsatz der Übergänge im festen Ne ist auf die Anregung der 2p-Valenzbandelektronen zurückzuführen. Zwischen 17 eV und 22 eV tritt eine Serie von scharfen Maxima auf (Bild 25), die sich nach Gl. 21 als Wannier-Exzitonenserie deuten läßt. Die Exzitonen konvergieren gegen das Leitungsbandminimum bei  $\Gamma_1$ .

Aus den Energielagen der Exzitonen mit  $n=2$  und  $n=3$  läßt sich eine Bindungsenergie von  $B=4,46$  eV und eine Seriengrenze von  $E_0=21,43$  eV berechnen. Unter Annahme einer statischen DK von  $1,25^{7,36}$  ergibt sich daraus nach Gl. 22 eine effektive Masse der Exzitonen von  $\mu=0,52$  Elektronenmassen. Während die Linien mit  $n \geq 2$  gut in die Serie passen, weicht die erste Linie um  $0,62$  eV von der berechneten Energielage ab. Diese Abweichung ist auf die geringe räumliche Ausdehnung des ersten Exzitons zurückzuführen, die die in Kapitel 2.4 erwähnten Korrekturen erforderlich macht. Die Korrektur für Ne ist nicht explizit berechnet worden, sollte nach Rössler<sup>36</sup> aber etwa 10 % der Bindungsenergie betragen, was in Übereinstimmung zum experimentellen Befund steht. Die Oszillatorstärke der Exzitonen sollte nach Kapitel 2.4 mit  $n^{-3}$  abnehmen, für die ersten drei Exzitonen also wie  $1 : 1/8 : 1/27$ . Der Intensitätsabfall der gemessenen Exzitonen ist nach Bild 25 etwas größer, aber noch in der richtigen Größenordnung. Die Oszillatorstärke des ersten Exzitons beträgt  $0,42$ , die Werte für die höheren Linien lassen sich wegen ihrer teilweisen Überlappung nicht genau abschätzen.

In Tabelle 1 sind die verschiedenen Daten für die Ne-Exzitonenserie zusammengestellt. Die angegebenen Radien sind nach Gl. 24 unter Annahme der statischen DK für  $\epsilon$  berechnet worden. Das ist aber zumindestens für das erste Exziton nicht ohne weiteres gerechtfertigt, so daß diesem Wert keine zu große Bedeutung beizumessen ist. Die Tabelle enthält außerdem die Energielagen der Übergänge  $2p^6 \rightarrow 2p^5 P_{3/2} ns$  bzw.  $2p^6 \rightarrow 2p^5 P_{3/2} n's$  des Ne Atoms<sup>9</sup>. Daraus ist zu entnehmen, daß die Spin-Bahn Aufspaltung der ersten Gaslinien 0,17 eV und die Trennung der Seriengrenzen 0,1 eV beträgt. Man würde also auch zwei getrennte Exzitonenserien vom Spin-Bahn aufgespaltenen Valenzband aus erwarten. Die einzelnen Exzitonenserien in Bild 25 sind jedoch schon breiter als der Spin-Bahn Abstand. Daher ist zu vermuten, daß sich die gefundene Serie aus zwei nicht aufgelösten Anteilen zusammensetzt.

Die Bindungsenergie von 4,46 eV ist ungewöhnlich groß für Wannier-Exzitonenserien. Die sich daraus ergebenden Radien sind kleiner oder in der gleichen Größenordnung wie die Gitterkonstante ( $a=4,46 \text{ \AA}$ ). Daß sich die Serie dennoch recht gut durch die Wannier-Theorie beschreiben läßt, ist möglicherweise dadurch zu erklären, daß das unterste Leitungsband des Ne (siehe Bild 4) sehr breit und über große Bereiche der B.Z. parabolisch ist.

Ein Vergleich der Energielagen der Gasanregungen mit den Exzitonenserien legt noch eine andere Erklärung der Serie nahe. Wie auch in Bild 25 zu sehen ist, treten die Exzitonenserien jeweils einige 1/10 eV oberhalb von Gaslinien auf. Es läßt sich eine eindeutige Zuordnung der Exzitonenserien zu den Gaslinien vornehmen. Das  $n=1$  Exziton und die Gaslinie  $2p^5 3s$  liegen 0,93 eV auseinander, die Werte für die nächsthöheren Anregungen betragen 0,63 eV und 0,36 eV, die Seriengrenzen schließlich sind nur noch 0,13 eV getrennt. Daraus könnte gefolgert werden, daß es sich bei der Serie im festen Ne um eine Folge von Frenkel-Exzitonenserien handelt, die ja

Tabelle 1 Energielagen (eV) und Radien ( $\text{\AA}$ ) der Ne 2p-Exzitonen und Energielagen der Resonanzlinien  $2p^6 \rightarrow 2p^5 ns, ns'$  des Ne-Atoms

2p - Exzitonen			2p $\rightarrow$ ns Gaslinien		
	E(eV)	r( $\text{\AA}$ )		spin 3/2 E(eV)	spin 1/2 E(eV)
n=1	17,6	1,27	3s	16,67	16,84
n=2	20,31	5,08	4s	19,68	19,78
n=3	20,93	34,3	5s	20,57	20,66
n=4	21,35	81,4	6s	20,94	21,04
Serien- grenze	21,43		Serien- grenze	21,56	21,66
Bindungs- energie	4,46				
reduzierte Masse $\mu = 0,52 m_e$					

Tabelle 2 Energielagen (eV) und Radien ( $\text{\AA}$ ) der Ar 3p-Exzitonen

	spin 3/2 E(eV)exp.	spin 1/2 E(eV)exp.	E(eV)berechnet	r( $\text{\AA}$ )
n=1	12,04		11,85	1,86
n'=1		12,21	12,24	2,1
n=2	13,57			7,5
n'=2		13,75		8,5
n=3	13,89			16,8
n'=3		14,03		19,2
Seriengrenze	14,15	14,25		
Bindungsenergie	2,3	2,03		
reduzierte Masse $\mu$	0,47 $m_e$	0,41 $m_e$		

nach Webber et.al.<sup>50</sup> gegen die entsprechenden Atomanregungen etwas zu höheren Energien hin verschoben sind. Dem widerspricht allerdings, daß die Oszillatorstärke des ersten Exzitons mit 0,42 deutlich größer ist als die der ersten Gaslinie (0,138 nach Liggett und Levinger<sup>72</sup>).

### Argon

Am Einsatz der Anregung der 3p-Valenzbandexzitonen im festen Ar ist eine Folge von Maxima zu sehen (Bild 28), die als zwei ineinandergeschachtelte Wannier-Serien von  $\Gamma$ -Exzitonen interpretiert werden können. Sie sind um die spin-Bahn Aufspaltung des Valenzbandes gegeneinander verschoben. Die Zuordnung der Linien zu den Serien sowie die zugehörigen Werte von  $B, E_0, \mu$  und die Radien der Exzitonen sind Tabelle 2 zu entnehmen. Die  $n=1$  Glieder der Serien sind wieder auf Grund ihrer kleinen Radien gegen die berechneten Energielagen verschoben. Die experimentell ermittelten Verschiebungen sind zusammen mit den von Rössler<sup>36</sup> berechneten Werten ebenfalls in der Tabelle eingetragen.

Die  $n=1$  und  $n'=1$  Exzitonen zusammen haben eine Stärke von etwa 0,51. Aus Bild 28 läßt sich abschätzen, daß das Intensitätsverhältnis der ersten beiden Exzitonen ( $\Gamma_{3/2}$  und  $\Gamma_{1/2}$ ) ungefähr 2:1 ist, wie es auch aus der Theorie für Spin-Bahn Doublets folgt. Ferner kann man erkennen, daß der Intensitätsabfall der Exzitonen einer Serie größenordnungsmäßig mit einem Abfall gemäß  $n^{-3}$  übereinstimmt.

Die beiden ersten Exzitonen liegen wie im Falle des Ne in der Nähe der ersten Gaslinien. Die Energiedifferenz ist etwa 0,4 eV. Der Radius dieser Exzitonen beträgt nur 0,35 Gitterkonstanten, so daß man sie auch als Frenkel-Exzitonen

ansehen könnte. Ihre Oszillatorstärke ist allerdings nahezu doppelt so groß, wie die der Gasanregung  $3s \rightarrow 4p$ . Die höheren Exzitonen sind - im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Ne - nicht im Frenkel-Bild zu beschreiben, da die nächsthöheren Gaslinien erst bei 14,09 bzw. 14,25 eV, d.h. schon in der Nähe der Exzitonen-seriengrenzen liegen.

### 6.2.2 Exzitonen der 3s- bzw. 2s-Anregungen

Im festen Ne liegt bei 47 eV und im festen Ar bei 27 eV der Einsatz der Übergänge vom nächsttieferen 2s- bzw. 3s-Valenzband aus. In den Gasen findet man bei diesen Energien die Linienserien  $2s^2 2p^6 \rightarrow 2s 2p^6 n p, n \geq 3$  (Ne) bzw.  $3s^2 3p^6 \rightarrow 3s 3p^6 n p, n \geq 4$  (Ar). Die von Samson<sup>14</sup> und besonders von Codling et al.<sup>15</sup> vermessenen Gaslinien zeigen typische Autoionisationsprofile, die durch die Wechselwirkung der diskreten Anregungen mit der überlagerten Kontinuumsabsorption zustande kommen (siehe Kapitel 2.4.1). Im Ne treten asymmetrische Resonanzlinien und im Ar sog. "Fenster"-Linien auf. In den festen Edelgasen wurden Linien gefunden, die die gleichen Profile haben. Die Meßergebnisse von festem Ne werden in Bild 34, die von festem Ar in Bild 35 gezeigt. In den Bildern sind auch die Gaslinien eingezeichnet. Die Ar-Linien wurden der Arbeit von Madden et al.<sup>16</sup> entnommen, die Ne-Linien wurden im Laufe dieser Arbeit gemessen. Sie stimmen mit den von Codling et al.<sup>15</sup> gefundenen Linien überein.

Die auffallende Ähnlichkeit der Linien im Gas und im Festkörper legt die Vermutung nahe, daß es sich bei den Anregungen in festem Ne bzw. Ar auch um diskrete Anregungen, d.h. Exzitonen handelt, deren Profil durch die Wechselwirkung mit den überlagerten Übergängen aus dem p-Valenzband ins Leitungsbandkontinuum hervorgerufen wird. Ein weiterer Hinweis darauf, daß die Anregungen exzitonischen Ursprungs sind, ist die Tatsache, daß im festen Ne eine konvergierende Serie von drei Linien gefunden wurde. Im festen Ar konnten nur zwei Linien einwandfrei gemessen werden.

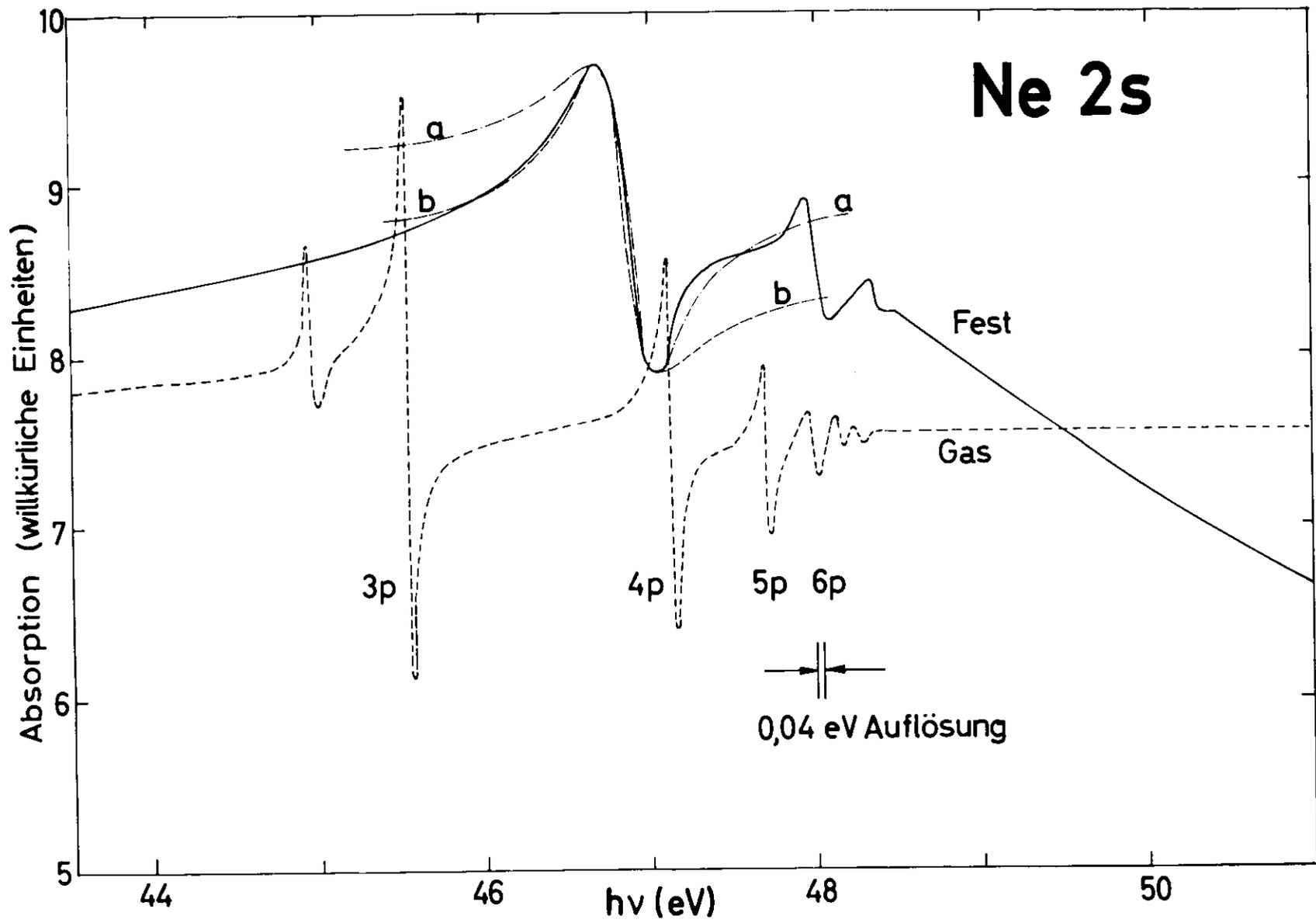


Bild 34 Absorptionskoeffizient von festem und gasförmigem Ne im Bereich der Anregung der inneren 2s-Elektronen. Die Kurven a und b wurden nach Gl. 26 berechnet.

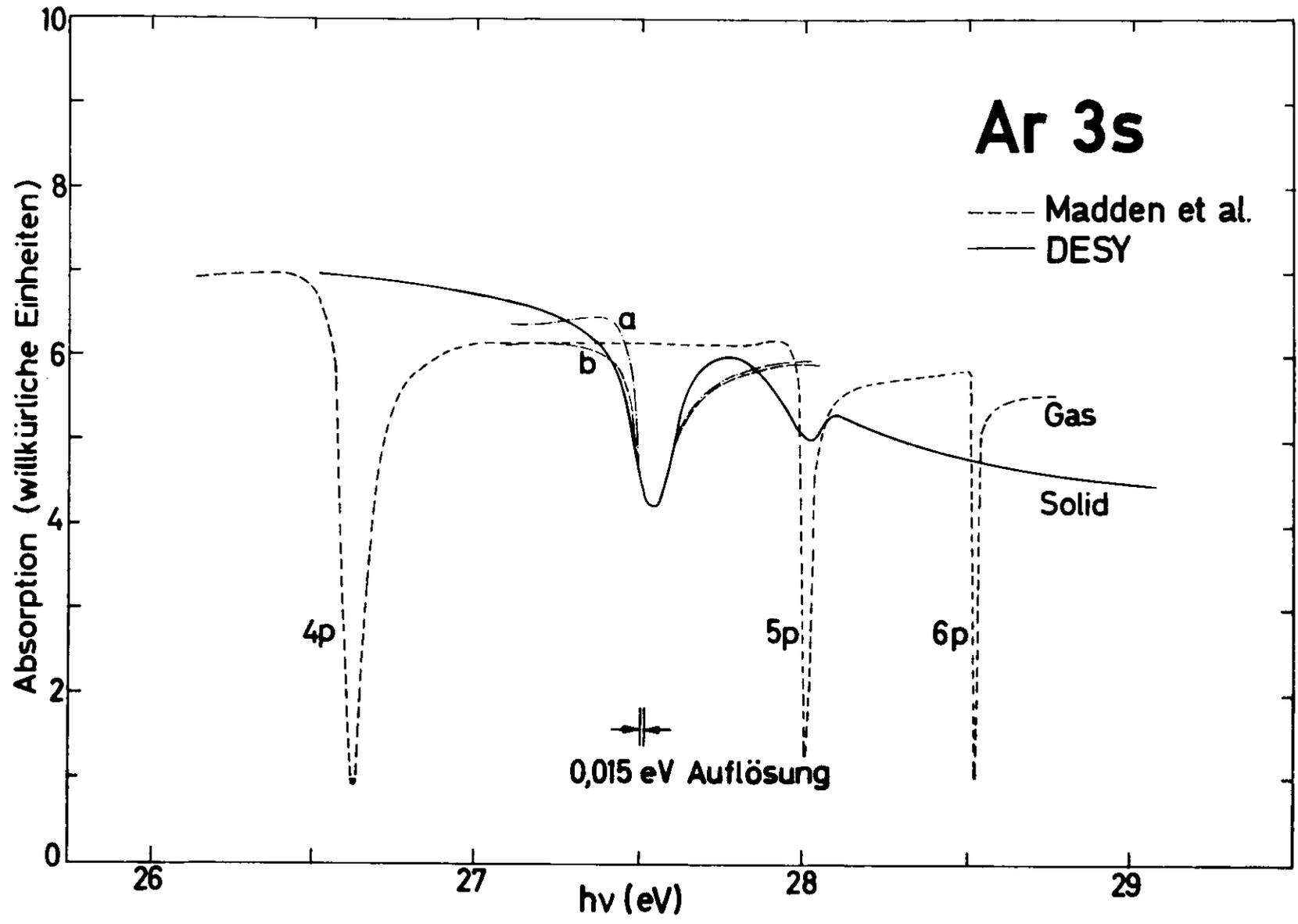


Bild 35 Absorptionskoeffizient von festem und gasförmigem Ar im Bereich der Anregung der inneren 3s-Elektronen. Die Kurven a und b wurden nach Gl. 26 berechnet. Die Kurve für gasförmiges Ar stammt von Madden et.al. (Ref. 16).

Unter der Annahme, daß die Exzitonen an das Leitungsbandminimum bei  $\Gamma_1$  ankoppeln, sollte es sich dabei nach Elliot<sup>48</sup> um Exzitonen zweiter Klasse handeln, da das Ausgangsniveau wie auch der  $\Gamma_1$ -Punkt s-symmetrisch sind. Diese Annahme erscheint vernünftig, da p-symmetrische kritische Punkte, an die Exzitonen erster Klasse ankoppeln könnten, erst hoch im Leitungsband auftreten (im Ne 16 eV, im Ar 4,3 eV über dem Leitungsbandminimum). Außerdem würde die Annahme von Exzitonen erster Klasse auf sehr kleine Bindungsenergien führen (1,4 eV für Ne, 0,65 eV für Ar), woraus effektive Massen von 0,17 für Ne und 0,13 für Ar folgen würden. Die Bandkrümmung in den p-symmetrischen Punkten müßte demnach erheblich größer sein, als die des untersten Leitungsbandes, was aber aus den Bandschemata nicht zu entnehmen ist.

Bei Exzitonen zweiter Klasse tritt nach Kapitel 2.4 das  $n=1$  Mitglied der Serie nicht auf. Die auftretenden Linien sind demnach die Glieder mit  $n=2$  und  $n=3$  (beim Ne auch noch  $n=4$ ). Damit läßt sich nach Gl. 21 eine Bindungsenergie von 7,7 eV für Ne und 3,5 eV für Ar errechnen. Eine Bestimmung der Exzitonenradien nach Gl. 22 und 23 erscheint nicht als sinnvoll, da für  $\epsilon$  sicher nicht die statische DK eingesetzt werden darf. Entweder wird  $\epsilon$  stark durch die (unbekannte) Abschirmung des positiven Loches durch die p-Valenzbandelektronen beeinflusst, oder - wenn diese zusätzliche Abschirmung keine Rolle spielt - sind die Exzitonenradien auf Grund der hohen Bindungsenergie so klein, daß deshalb die statische DK nicht verwendet werden darf.

Die Möglichkeit, daß die Exzitonen sehr kleine Radien haben können, sowie die starke Ähnlichkeit mit den Gaslinien sowohl im Profil als auch den Energielagen wirft die Frage auf, ob es sich dabei vielleicht um Frenkel-Exzitonen handelt. Um diese Frage zu klären, wurden Messungen der Ne-Exzitonen in Ne-Ar-Gemischen

durchgeführt. Wie in der Arbeit von Schreiber<sup>13</sup> gezeigt wurde, sind solche Mischexperimente geeignet, um den Einfluß kontinuierlicher Veränderungen des Leitungsbandes auf Absorptionsstrukturen zu untersuchen. Bei Ne-Ar-Gemischen sollte sich ein gemeinsames Leitungsband bilden dessen elektronische Strukturen sich vom Ne-Leitungsband (bei 100 % Ne) bis zum Ar-Leitungsband (bei 100 % Ar) verändern. Außerdem ändert sich natürlich die Dielektrizitätskonstante.

Es wurden Messungen an Gemischen Ne/Ar-80/20 %, 60/40 % und 40/60 % durchgeführt. Bei kleineren Ne-Konzentrationen konnten wegen der hohen Meßstatistik, die durch die Überlagerung der Ne- und Ar-Absorptionskoeffizienten bedingt ist, die Ne-Exzitonen nicht eindeutig gemessen werden. Die Ergebnisse der Messungen sind in Bild 36 zusammengefaßt. Die Energielagen der Linien sind Tabelle 3 zu entnehmen. Als Energielagen sind darin die Resonanzenergien der Autoionisationslinien angegeben worden, die auf  $\pm 0,05$  eV genau bestimmt werden konnten.

Mit abnehmender Ne-Konzentration verschieben sich die Linien zu kleineren Energien, gleichzeitig nimmt der Abstand der ersten von der zweiten Linie ab. Das Profil der Linien, auf das weiter unten ausführlicher eingegangen wird, bleibt im wesentlichen erhalten. Die Energieverschiebung der zweiten Ne-Linie ist besonders interessant. Im reinen Ne liegt diese Linie 0,6 eV oberhalb der zweiten Gaslinie (der sie als Frenkel-Exziton entsprechen sollte) in der Mischung Ne/Ar = 40/60 %, aber nur noch 0,1 eV oberhalb der Gaslinie. Frenkel-Exzitonen sollten von Beimischungen anderer Schichten nahezu unbeeinflusst bleiben (siehe auch Schreiber<sup>13</sup>). Auf Grund der starken Verschiebung der Ne-Exzitonen läßt sich daher die Möglichkeit, daß es sich dabei um Frenkel-Exzitonen handelt, mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließen.

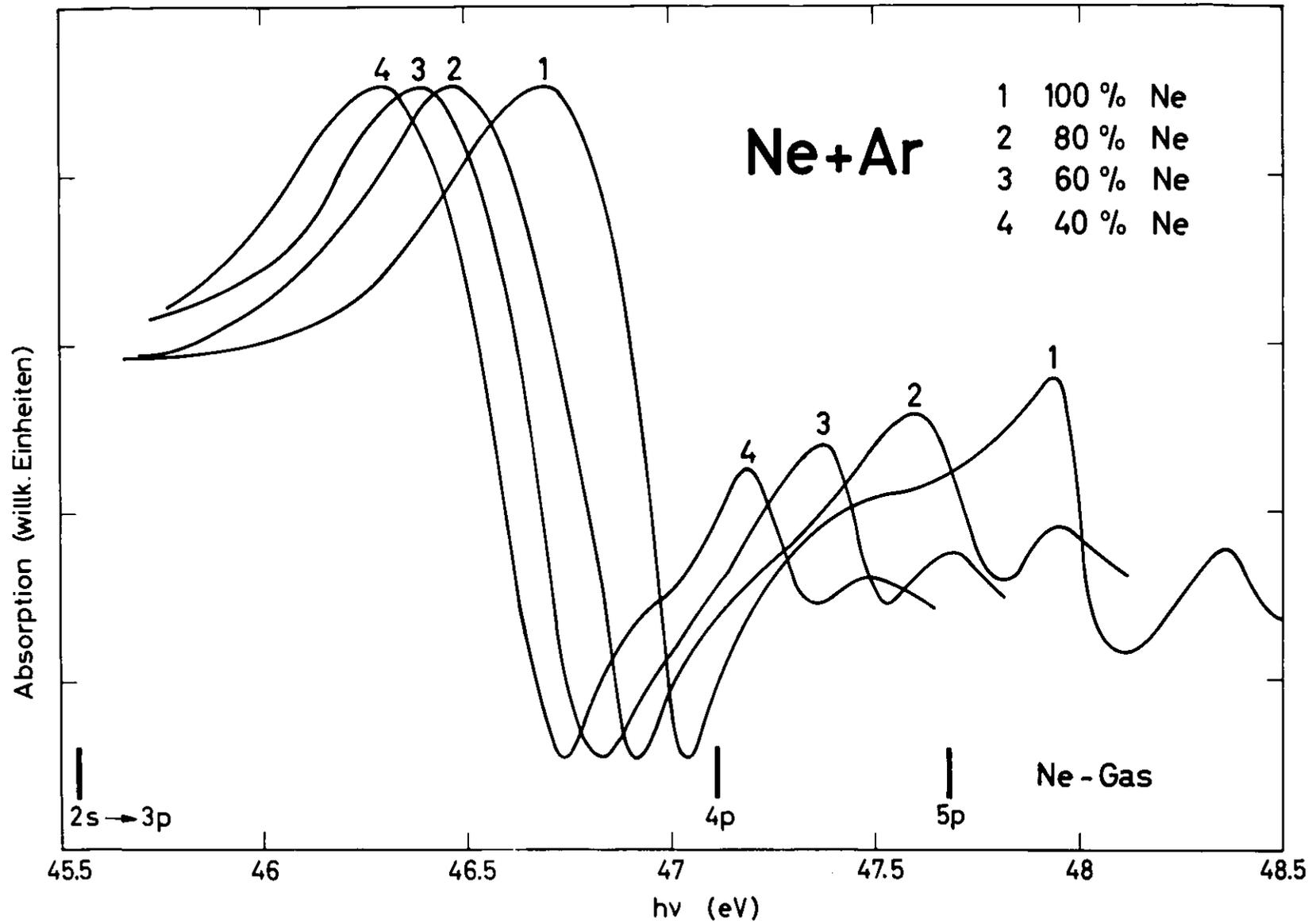


Bild 36 Absorptionskoeffizient von festen Ne-Ar Gemischen im Bereich der Anregung der inneren 2s-Elektronen des Ne. Die Energielagen der 2s-Anregungen im gasförmigen Ne sind mit eingezeichnet.

Tabelle 3

Energielagen (eV) der Ne 2s-Exzitonen in den Ne/Ar Gemischen und Energielagen der Gaslinien  $2s^2 2p^6 \rightarrow 2s 2p^6 np$ . Zum Vergleich sind auch die Energielagen der Ar 3s-Exzitonen in festem Ar angegeben.

	Ne 2s-Exzitonen				Ar 3s- Exzitonen	Ne-Gaslinien $2s^2 2p^6 \rightarrow 2s 2p^6 np$	
	Ne	100 %	80 %	60 %	40 %		eV
	Ar		20 %	40 %	60 %	100 %	
n=2		46,92	46,75	46,65	46,57	27,52	3p 45,54
n=3		48,0	47,7	47,45	47,27	28,02	4p 47,11
							5p 47,68
Seriengrenze		48,85	48,46	48,09	47,83	28,4	Seriengrenze 48,42
Bindungsenergie		7,77	6,84	5,76	5,04	3,5	

Aus den Energielagen der Ne-Exzitonen in den verschiedenen Gemischen lassen sich Bindungsenergien berechnen, die ebenfalls in Tabelle 3 angegeben sind. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ändern sich diese Bindungsenergien linear mit dem Mischungsverhältnis. Während die Bindungsenergie im reinen Ne 7,77 eV beträgt, ist sie in der Mischung Ne/Ar = 40/60 % schon auf ca. 5 eV zurückgegangen. Extrapoliert man die Bindungsenergien über die Meßwerte hinaus bis auf den fiktiven Fall der Ne-Exzitonen in reinem Ar, so erhält man eine Bindungsenergie von  $3,3 \pm 0,5$  eV. Das ist aber im Rahmen der Genauigkeit gerade die Bindungsenergie der Ar-Exzitonen bei den 3s-Übergängen im reinen Ar. Dieses Ergebnis bestärkt die obige Vermutung, daß sich das Leitungsband von Ne-Ar-Gemischen, insbesondere in diesem Fall die Krümmung des untersten Leitungsbandes, die ja wesentlich die Bindungsenergie bestimmt, mit abnehmender Ne-Konzentration kontinuierlich bis hin zum Ar-Leitungsband verändert.

Aus der Analyse des Profils von Autisationslinien lassen sich nach Kapitel 2.4.1 Rückschlüsse auf die Wechselwirkung des diskreten Zustandes mit den überlagerten Kontinuumszuständen ziehen. So gibt z.B. der Profilparameter  $\rho^2$  nach Gl. 27 an, welcher Anteil der Kontinuumszustände mit der diskreten Anregung in Wechselwirkung tritt.

Die Profilparameter der Ne 2s-Gaslinien und Ar 3s-Gaslinien sind von Codling et al.<sup>15</sup> und Madden et al.<sup>16</sup> bestimmt worden. Um einen Vergleich mit den Linien im festen Ne bzw. Ar durchführen zu können, wurde zunächst nach Jain<sup>54</sup> versucht, die Exzitonenprofile aus den Gaslinienprofilen durch Faltung mit Gaussfunktionen verschiedener Breiten zu erzeugen. Diese Rechnung führte nicht zu einem befriedigenden Ergebnis, woraus geschlossen werden muß, daß die Stärken der Wechselwirkung im Gas und im Festkörper verschieden sind. Es wurde daher

versucht, die ersten Exzitonen in festem Ne und festem Ar direkt durch einen Profilverlauf nach Gl. 26 anzupassen. Voraussetzung für eine solche Anpassung ist nach Fano und Cooper<sup>17</sup>, daß die Kontinuumswirkungsquerschnitte  $\sigma_a$  und  $\sigma_b$  über den betrachteten Energiebereich konstant sind. Das ist aber, wie aus den Bildern 24 und 27 zu entnehmen ist, weder für Ne noch für Ar der Fall. In beiden Fällen sind die Autoionisationslinien ausgeprägten Strukturen in der Kontinuumsabsorption überlagert, die nach Kapitel 6.2.4 auf Interbandübergänge von den Valenzbändern aus zurückzuführen sind. Daher ließen sich die Profilparameter der Exzitonen nicht exakt ermitteln. An die experimentellen Kurven wurden je zwei Kurven nach Gl. 26 angepaßt (in Bild 34 und 35 mit a und b bezeichnet), die die Grenzfälle der möglichen Profile darstellen. Die Profilparameter für diese Kurven sind zusammen mit den Gaslinienparametern<sup>15,16</sup> in Tabelle 4 angegeben. Der Parameter  $q$  liegt bei den Festkörperlinien in der gleichen Größenordnung wie für die Gaslinien, während  $\rho^2$  deutlich kleiner ist als im Gas. Der mit der diskreten Anregung wechselwirkende Anteil der Kontinuumszustände ist also in den Festkörpern wesentlich kleiner als in den Gasen. Das Profil der Ne 2s-Exzitonen wurde auch in den Ne/Ar-Gemischen untersucht. Mit zunehmender Ar-Beimischung wird die Linienbreite noch etwas größer, während  $q$  sich praktisch nicht ändert. Interessant ist, daß  $\rho^2$  ansteigt, sich also in Richtung auf die Gaslinienparameter verändert. Genauere Aussagen sind jedoch nicht möglich, da die Exzitonenprofile in den Gemischen nicht genau genug gemessen werden konnten.

### 6.2.3 Exzitonen bei den Ar 2p-Anregungen

Bei 246 eV werden die inneren 2p-Elektronen des Ar angeregt. Im Gas treten mehrere ineinandergeschaltete Linienserien von den 2p-Niveaus mit  $spin = 1/2$  und  $spin = 3/2$  in die freien s- bzw. d-Zustände auf (gestrichelt in Bild 21). Die Gaslinien sind ausführlich von Watson et al.<sup>79</sup> und von Nakamura et al.<sup>80</sup> untersucht worden. Die spin-Bahn Aufspaltung des 2p-Niveaus wird auf Grund dieser Messungen mit 2,03 eV angegeben.

Tabelle 4 Profilparameter für die Ne 2s-Gaslinien nach Codling und Madden (Ref. 15) und für die Ar 3s-Gaslinien nach Madden und Codling (Ref. 16) sowie für die angepaßten theoretischen Kurven a und b für festes Ne (siehe Bild 34) und festes Ar (siehe Bild 35).

			$E_0$ (eV)	$\Gamma$ (eV)	$\rho^2$	$q$
Ne	Gas		45,55	0,013	0,7	-1,6
	fest	fit a	46,90	0,34	0,125	-0,76
		fit b	46,81	0,36	0,077	-1,31
Ar	Gas		26,614	0,08	0,86	-0,22
	fest	fit a	27,515	0,12	0,32	-0,39
		fit b	27,525	0,13	0,30	-0,20

Auch im festen Ar (Bild 21) taucht zunächst eine Linie (A) auf, auf die ein breites Maximum (B) mit einer ausgeprägten Schulter (A') folgt. Die Linie A liegt nur 0,8 eV von der ersten Gaslinie entfernt und hat - wie bei der  $N_{eff}$ -Berechnung gefunden wurde - im Rahmen der Meßgenauigkeit die gleiche Oszillatorstärke wie die Gaslinie ( $N_{eff} = 0,5$ ). Es könnte sich also bei A um ein Frenkel-exziton zu der ersten Gasanregung  $2p \rightarrow 4s$  handeln. Die Energieverschiebung gegen die Gaslinie zu höheren Energien hin wäre nach Webber et al.<sup>50</sup> (siehe Kapitel 2.4) erklärbar. Die Schulter A' ist von A etwa um den Spin-Bahn-Abstand von 2.03 eV entfernt. A' könnte demnach der Spin-Bahn Partner zu A, d.h. ein Frenkel-exziton zur Gasanregung  $2p \rightarrow 4s'$  sein. Diese Annahmen konnten durch Absorptionsmessungen an Ar/ $N_2$ -Gemischen bestätigt werden. Wie schon im vorigen Kapitel erläutert wurde, bildet sich in Gemischen ein gemeinsames Leitungsband aus, das durch eine Änderung des Mischungsverhältnisses kontinuierlich variiert werden kann. Es wurden Mischungen von Ar mit  $N_2$  gewählt, da einerseits  $N_2$  gut mit Ar mischbar ist<sup>81</sup> und andererseits der Absorptionsquerschnitt von  $N_2$  zwischen 240 eV und 260 eV sehr klein und strukturlos ist<sup>76</sup>.

Die Ergebnisse der Mischexperimente sind in Bild 37 dargestellt. Die Maxima B, B' (und höhere) verschieben sich mit zunehmender  $N_2$ -Beimischung zu höheren Energien. Gleichzeitig werden sie verbreitert, so daß bei höheren Mischungen nur noch B und B' zu erkennen sind. Die Linie A bleibt in allen Mischungen unverändert sowohl in ihrer Energielage als auch in der Linienbreite. Auch die Energielage der Struktur A' verändert sich nicht. A' erscheint darüber hinaus bei wachsender  $N_2$ -Konzentration, d.h. bei zunehmender Verschiebung von B, als eine immer stärker ausgeprägte Linie.

Die Verschiebung der Maxima B, B' usw. ist wahrscheinlich auf eine Variation des Leitungsbandes in den Ar/ $N_2$ -Gemischen zurückzuführen. Daß die Linien A und

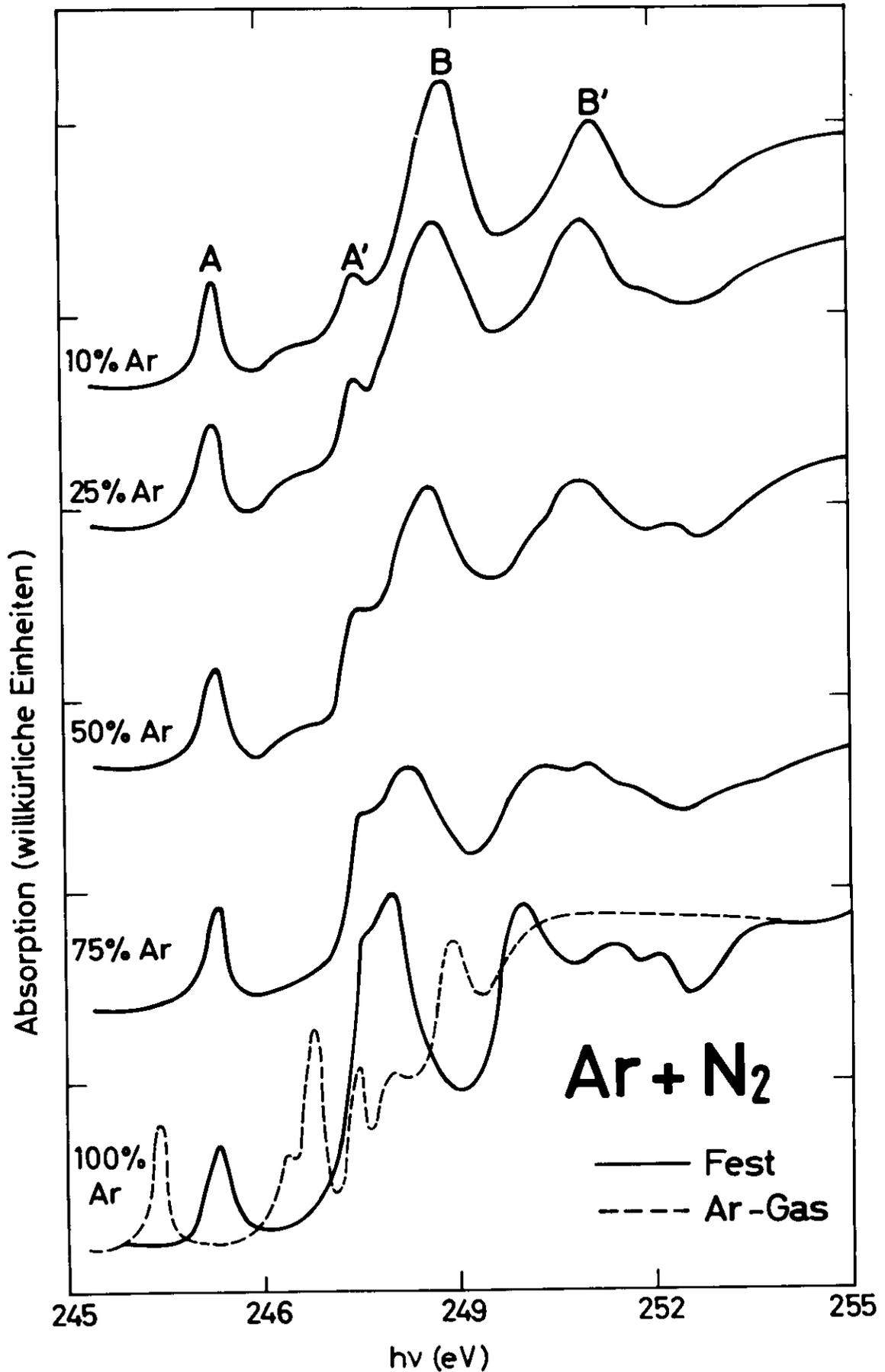


Bild 37 Absorptionsverlauf von festen Ar-N<sub>2</sub> Gemischen im Bereich der Anregung der 2p-Elektronen des Ar. Der Absorptionsverlauf von gasförmigem Ar ist mit eingezeichnet.

A' durch die  $N_2$ -Beimischungen nicht verändert werden, bedeutet dann, daß diese Linien nicht von der elektronischen Struktur des Festkörpers abhängen. Es handelt sich dabei also mit großer Wahrscheinlichkeit um Frenkel-Exzitonen.

Bei der Verschiebung von B wird eine kleine Schulter sichtbar, die bei etwa 246 eV einsetzt. Es könnte sich dabei um nicht aufgelöste höhere exzitonische Anregungen zu A handeln, oder auch um den Einsatz der Interbandübergänge aus dem 2p-Niveau in das Leitungsband. In jedem dieser Fälle folgt, daß der Einsatz der Interbandübergänge in der Nähe von 246 eV liegt (siehe Seite 66).

#### 6.2.4 Interbandübergänge

##### Neon

Die erste Exzitonenserie konvergiert gegen den Grenzwert von 21,43 eV. Bei dieser Energie liegt somit der Einsatz der Interbandübergänge aus dem 2p-Valenzband in das Leitungsband. Wie aus dem Verlauf von  $\epsilon_2$  in Bild 24 zu entnehmen ist, treten oberhalb des Einsatzes viele Strukturen auf, die sich über einen großen Energiebereich erstrecken. Die Energielagen der Absorptionsmaxima sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Eine genaue Diskussion der gemessenen Strukturen an Hand des von Rössler<sup>36</sup> berechneten Ne-Bandschemas ist nicht möglich, da keine Zustandsdichteberechnungen vorliegen. Ein qualitativer Vergleich kann jedoch mit Hilfe von Bild 38 vorgenommen werden, in dem ein Teil der  $\epsilon_2$ -Kurve aus Bild 24 maßstabsgerecht an das Bandschema angepaßt worden ist. Demnach ist möglicherweise die Gruppe der Maxima A-D auf erhöhte Zustandsdichten im Bereich der  $\Sigma$ -Richtung und der kritischen Punkte bei L und K der B.Z. zurückzuführen. Das nächsthöhere Maximum E liegt etwa 7,5 eV über dem Einsatz und könnte Übergängen in die Nähe der kritischen Punkte bei X entsprechen. Die kleine Struktur F und das etwas größere Maximum G

Tabelle 5 Energielagen der Absorptionsstrukturen von festem Ne  
(siehe Bild 15 und Bild 24)

Struktur	E(eV)
A	22,5 ± 0,1
B	24,0 ± 0,1
C	25,1 ± 0,1
D	25,9 ± 0,06
E	29,02± 0,05
F	30,66± 0,1
G	32,44± 0,06
H	33,98± 0,1
I	36,08± 0,1
J	40,05± 0,2
K	42,05± 0,2
L	44,48± 0,2
M	60,37± 0,2

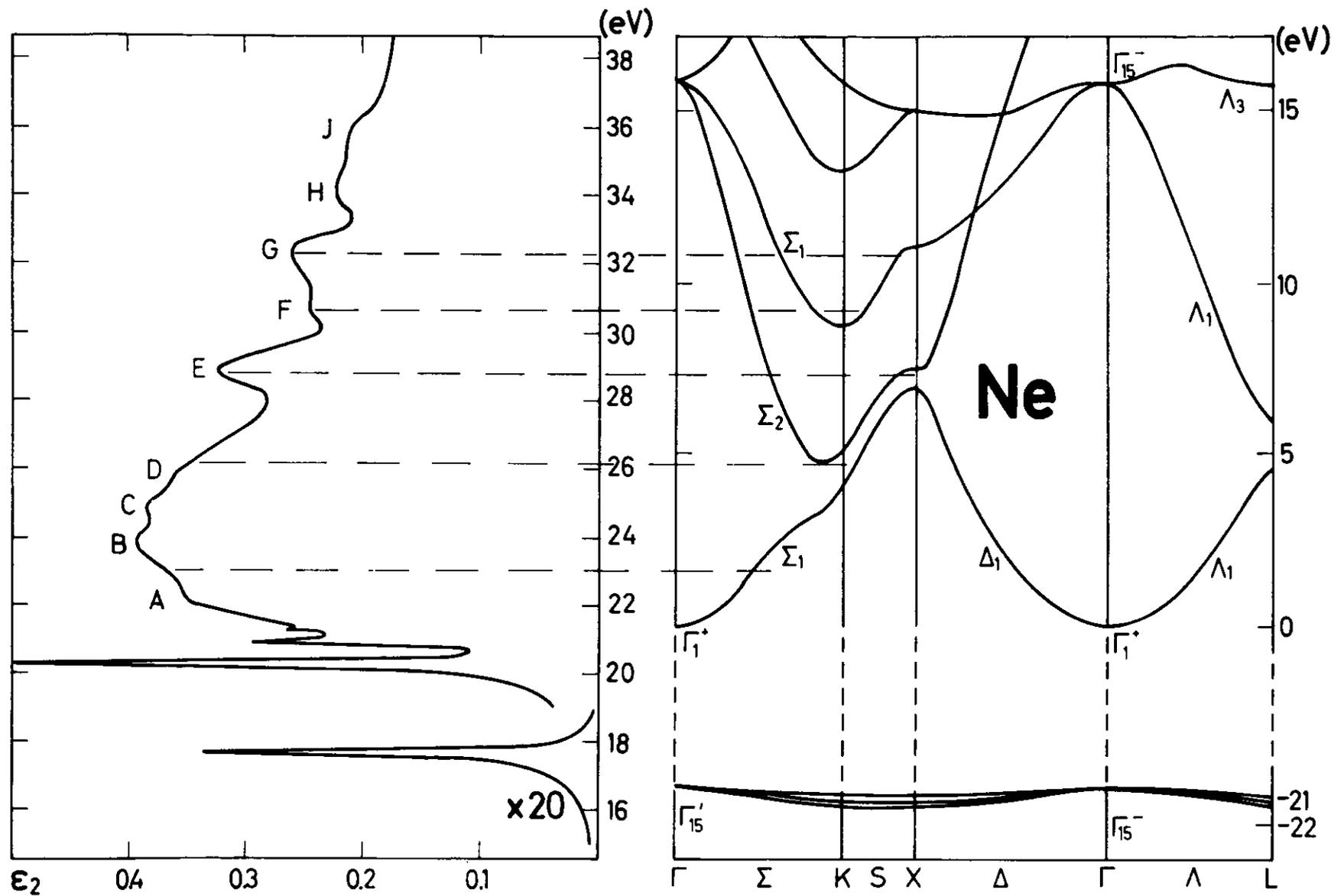


Bild 38 Vergleich von  $\epsilon_2$  von festem Ne mit der Bandstruktur nach Rössler (Ref. 36).

schließlich könnten durch den kritischen Punkt bei K 8,9 eV über dem Einsatz und das flache Leitungsband, das den X-Punkt bei 11,2 eV schneidet, hervorgerufen werden. Die höheren Maxima sind nicht mehr eindeutig mit dem Bandschema korrelierbar, das auch nur bis 17 eV oberhalb des Einsatzes berechnet wurde.

In der Nähe von 47 eV setzen die Übergänge vom nächsttieferen 2s-Valenzband aus ein. Die Exzitonen am Einsatz wurden schon diskutiert. Interbandübergänge vom 2s-Band in das Leitungsband, die sich an die Exzitonen anschließen sollten, sind praktisch nicht zu erkennen. Das ist sicherlich einerseits darauf zurückzuführen, daß die untersten Leitungsbänder überwiegend s-symmetrisch sind, andererseits aber auch darauf, daß die Oszillatorstärke der s-Elektronen klein ist im Vergleich zur Stärke der p-Elektronen. Möglicherweise ist das schwache Maximum M ein solcher Interbandübergang, eine genauere Diskussion kann jedoch erst durchgeführt werden, wenn Zustandsdichteberechnungen für das unterste Leitungsband des Ne vorliegen.

### Argon

Im festen Ar wurden Interbandübergänge vom 3p-Valenzband und dem inneren 2p-Niveau aus gemessen (siehe Bild 27 und Bild 21). Da die Symmetrien der Ausgangszustände gleich sind, sollten auch die gleichen Endzustände erreicht werden, d.h. die 3p- und 2p-Spektren sollten einander ähnlich sein. In Tabelle 6 sind die Energielagen der 3p-Strukturen zusammengestellt.

Die Tabelle enthält außerdem die Positionen der Gaslinien  $2p \rightarrow ns$ ,  $nd$  nach Nakamura et al.<sup>80</sup>. Danach beträgt die Spin-Bahn-Aufspaltung des 2p-Niveaus im gasförmigen Ar 2,03 eV. Für festes Ar ist nach den Überlegungen in Kapitel 2.2 etwa die gleiche Aufspaltung zu erwarten, d.h. es sollte eine Dopplung der

Tabelle 6      Energielagen der 2p-Absorptionsstrukturen von festem Ar (siehe Bild 21).

Struktur	E(eV)
A	245,2 ± 0,07
A'	247,36 ± 0,1
B	247,85 ± 0,07
C	248,4 ± 0,1
(B',D)	250,25 ± 0,07
E	251,5 ± 0,07
D'	252,27 ± 0,1
E'	254,4 ± 0,1
F	256,3 ± 0,1
G	257,37 ± 0,2
H	259,0 ± 0,2
J	261,8 ± 0,2
J'	264,4 ± 0,2
K	269,7 ± 0,3

durch die Zustandsdichte im Leitungsband bedingten Absorptionsstrukturen in diesem Abstand auftreten. Die Maxima A und A' wurden ja auch schon in Kapitel 6.2.3 als Spin-Bahn-Partner identifiziert.

Um die Diskussion der Absorptionsspektren zu vereinfachen und den Vergleich mit dem Fundamentalspektrum zu erleichtern, wurde eine Reduktion des 2p-Spektrums durchgeführt: Vom Einsatz bei 244 eV beginnend wurde der Absorptionsverlauf mit dem Verhältnis der Besetzungsdichten der 2p(1/2)- und 2p(3/2)-Niveaus von 1:2 gewichtet, um 2 eV zu höheren Energien verschoben und vom Originalspektrum subtrahiert. Bei Energien oberhalb von 248 eV wurde natürlich das schon korrigierte Spektrum zur Subtraktion benutzt. Allerdings addieren sich dadurch die Meßfehler, so daß die Reduktion bei hohen Energien sehr ungenau wird.

Das Ergebnis dieser Reduktion ist der Absorptionsverlauf, der nur von den Übergängen aus dem 2p(3/2)-Niveau ins Leitungsband hervorgerufen wird. Er ist in Bild 39 aufgezeichnet. Das Maximum B' des Meßspektrums ist nicht vollständig verschwunden. Es enthält außer dem Spin-Bahn-Partner von B noch eine "echte" Struktur. Durch diese wiederum ist das ursprüngliche Maximum E eliminiert worden. Ob die Originalstruktur D' nur den Partner von D oder auch noch andere Anteile enthält, konnte wegen der Ungenauigkeit der Reduktion nicht eindeutig geklärt werden. Das ursprüngliche Maximum J tritt dagegen sicher nicht mehr auf und der breite Anstieg bei K ist in Form und Energielage modifiziert worden.

Der Einsatz der Interbandübergänge vom 2p-Niveau aus ist nicht genau zu lokalisieren, da hier nicht - wie im Falle der 3p-Absorption - eine gegen den Bandabstand konvergierende Exzitonenserie auftritt. Im vorigen Kapitel wurde auf Grund der Struktur bei 246 eV in den Ar/N<sub>2</sub>-Mischungen vermutet, daß der Einsatz

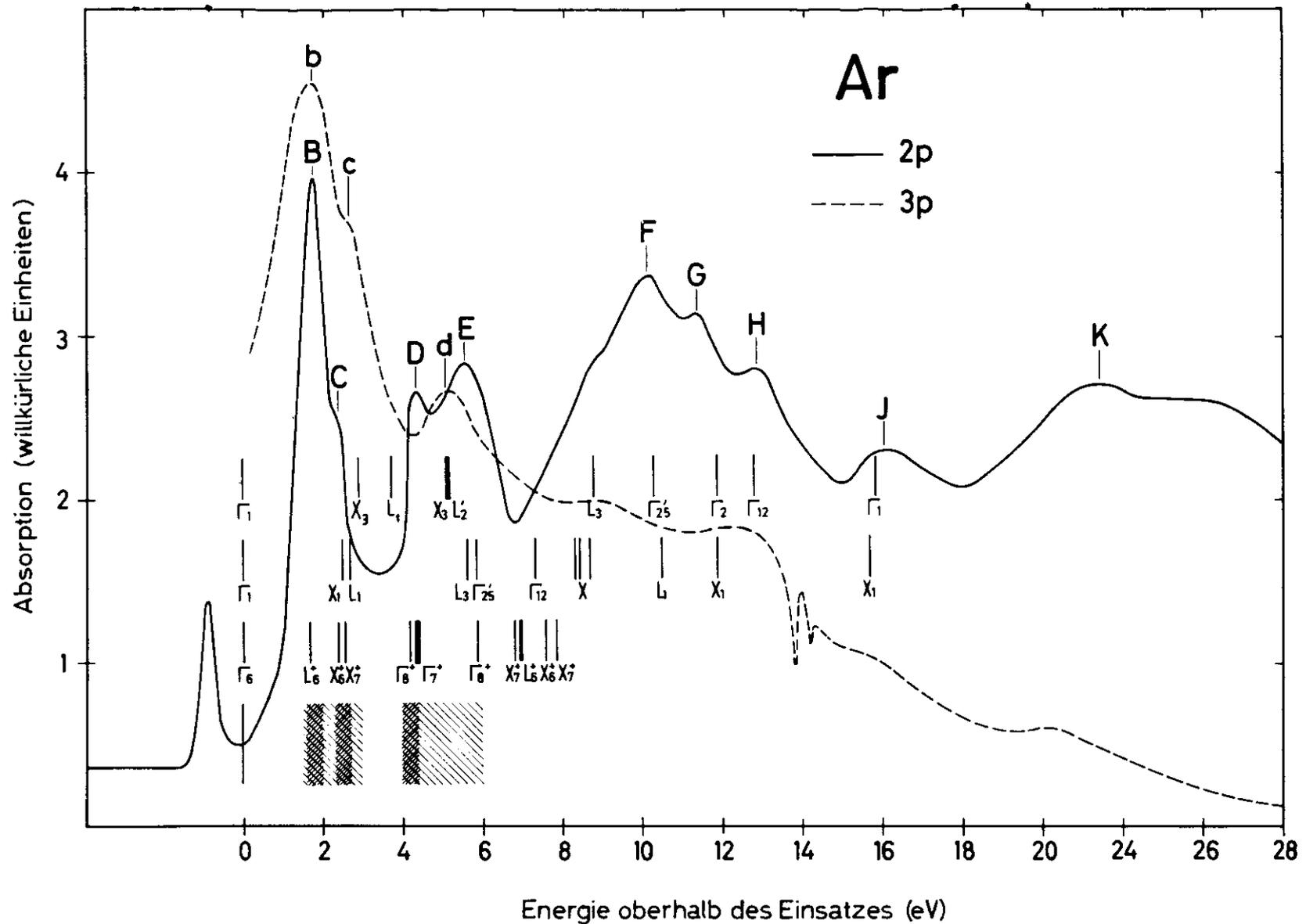


Bild 39 Vergleich des Absorptionsverlaufs für Übergänge vom  $2p(3/2)$ -Niveau in festem Ar aus mit dem Interbandanteil der  $\epsilon_2$ -Kurve für  $3p$ -Anregungen. Die Energieskala bezieht sich auf die Energie oberhalb des Einsatzes der Interbandübergänge, der für die  $3p$ -Anregungen bei 14,2 eV und für die  $2p$ -Anregungen bei 246 eV angenommen wurde. Die Lage der kritischen Punkte in den Bandberechnungen (siehe Bild 2) ist mit eingezeichnet worden.

in der Nähe von 246 eV liegt. Ein weiteres starkes Argument dafür liefert der Vergleich des reduzierten 2p-Spektrums mit dem  $\epsilon_2$ -Verlauf der 3p-Anregungen. Der Einsatz dieser Interbandübergänge wird durch die Seriengrenzen der Exzitonenserien eindeutig definiert (ca. 14,2 eV). In Bild 39 sind das reduzierte 2p-Spektrum und der Interbandanteil des 3p-Spektrums aus Bild 27 so übereinandergezeichnet worden, daß der 3p-Einsatz mit dem bei 246 eV angenommenen Einsatz des 2p-Spektrums zusammenfällt. Bei dieser Normierung ergibt sich eine deutliche Ähnlichkeit der 2p- und 3p-Spektren. Die Maxima B und b, C und c sowie D und d korrespondieren offensichtlich. Auch die höheren Strukturen in beiden Spektren lassen sich hinsichtlich der Energielagen noch einander zuordnen. Allerdings sind im 2p-Spektrum mehr und stärker ausgeprägte Strukturen zu sehen. Zum Beispiel tritt das 2p-Maximum B' im 3p-Spektrum nicht auf, und die Struktur B-C ist wesentlich schmaler als die korrespondierende Struktur b-c. Diese Differenzen lassen sich dadurch erklären, daß die Spin-Bahn-Aufspaltung des 3p-Valenzbandes von 0,18 eV und seine Aufspaltung im k-Raum infolge des Kristallfeldes von 0,97 eV im  $\epsilon_2$  zu einer Verschmierung der Leitungsband-Zustandsdichtestrukturen führen.

Aus dem relativen Verlauf der 3p- und 2p-Kurven über größere Energiebereiche lassen sich Rückschlüsse auf den relativen Verlauf der Matrixelemente ziehen. Das 3p-Spektrum fällt bei höheren Energien sehr stark gegen das 2p-Spektrum ab. Daraus läßt sich schließen, daß der Absolutwert des 3p-Matrixelementes mit steigender Energie viel schneller abnimmt als das 2p-Matrixelement. Diese Folgerung steht im Einklang mit der Aussage des Fano-Cooper Modells<sup>30</sup>, wonach der Absolutbetrag des 3p-Matrixelementes im Ar-Gas vom Einsatz her stark abnimmt und bei 50 eV zu Null wird. Das 3p-Matrixelement im festen Ar verhält sich offenbar ähnlich, was ja auch schon in Kapitel 6.1 gefolgert wurde.

Zum Vergleich der Meßkurven mit den Bandberechnungen ist das in Kapitel 2.2.2 behandelte Zustandsdichtediagramm im unteren Teil von Bild 39 eingezeichnet worden. Die Bandstrukturberechnung von Rössler<sup>36</sup> beschreibt den gemessenen Absorptionsverlauf bis etwa 6 eV oberhalb des Einsatzes recht gut. Die abgeschätzten Zustandsdichtemaxima bei 1,8 eV und 2,5 eV stimmen mit den Strukturen B und C (bzw. b und c) überein. Der nachfolgende Einschnitt in den Absorptionskurven entspricht dem Bereich geringer Zustandsdichte zwischen 3 eV und 4 eV. Die Maxima D und E werden qualitativ wiedergegeben durch das Zustandsdichtemaximum bei 4,2 eV und den anschließenden Bereich noch relativ hoher Dichte. Bei höheren Energien konnte die Zustandsdichte nicht mehr aus dem Bandschema abgeschätzt werden.

Die kritischen Punkte in der Bandberechnung von Mattheis<sup>38</sup> liegen bei etwas höheren Energien als im Bandschema von Rössler<sup>36</sup>. Auch die Folge der kritischen Punkte in der Nähe des Leitungsbandminimums ist anders. Der grobe Verlauf des Absorptionskoeffizienten mit einem Maximum ca. 2 eV über dem Einsatz, gefolgt von einem Minimum zwischen 3 eV und 4 eV sowie einem weiteren Maximum kurz unterhalb von 6 eV wird jedoch annähernd wiedergegeben. Im Gegensatz dazu lassen sich die Rechnungen von Lipari und Fowler<sup>39</sup> schon mit diesem groben Verlauf nicht in Einklang bringen.

## 7. Zusammenfassung

Mit Hilfe der Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY wurden im Photonenenergiebereich von 10 eV bis 500 eV optische Untersuchungen an festem Ne und Ar durchgeführt. Dabei wurden zwischen 10 eV und 35 eV Reflexionsmessungen, im Falle des festen Ne simultan dazu auch Transmissionsmessungen, mit einem Spektrographen in modifizierter Wadsworth-Montierung mit senkrechtem Lichteinfall auf das Gitter ausgeführt. Zwischen 25 eV und 500 eV wurde mit einem Rowland-Spektrographen mit streifendem Lichteinfall und einem Gleitspiegelmonochromator die Transmission gemessen.

Die festen Ne- und Ar-Schichten wurden mit einer Schichtdicke von 100 Å bis 10000 Å auf Trägerfolien aufgefroren, die in einem He-Verdampferkryostaten gekühlt wurden. Die Absorptionskoeffizienten konnten mit einer Genauigkeit von 30 % absolut bestimmt werden. Über Energieintervalle von wenigen eV konnte der relative  $\mu$ -Verlauf bis auf etwa 2 % genau gemessen werden.

Aus den Meßwerten wurden durch Kramers-Kronig-Analysen die optischen Konstanten von festem Ne und Ar sowie die effektive Zahl der pro Atom an der Absorption beteiligten Elektronen errechnet. Die ermittelte effektive Elektronenzahl zeigt, daß die gemessenen Absorptionskoeffizienten im Rahmen der Meßgenauigkeit vernünftige Werte annehmen.

Der grobe Verlauf der Absorptionskoeffizienten von festem Ne und Ar stimmt gut mit den Absorptionsspektren der Gase überein. Insbesondere zeigt sich bei der Anregung der 3p-Elektronen im festen Ar auch die im Gas beobachtete Abweichung der Absorption von einem wasserstoffähnlichen Verlauf: Die Absorption fällt kurz nach dem Einsatz zunächst sehr steil bis zu einem Minimum ab und steigt danach wieder zu einem zweiten Maximum an. Dieser Absorp-

tionsverlauf wird von Fano und Cooper auf ein Resonanzverhalten des Matrixelementes in der Nähe des Einsatzes der Anregung zurückgeführt. Die berechneten Absorptionskoeffizienten stimmen qualitativ mit den Meßwerten überein, in den Absorptionsgrößen ergeben sich aber beträchtliche Abweichungen.

Starke Unterschiede zwischen den Absorptionsspektren von festem Ne und Ar und den entsprechenden Gasen zeigen sich jeweils am Einsatz der Anregung von einem neuen Elektronenniveau aus. Während in den Gasen diskrete Linien auftreten, die deutlich erkennbar gegen den Einsatz der Kontinuumsabsorption konvergieren, läßt sich in den Festkörpern der Einsatz der Interbandübergänge nicht so gut lokalisieren. In der Umgebung des Einsatzes zeigen sich vielmehr über weite Energiebereiche ausgeprägte Absorptionsstrukturen, die teils durch exzitonische Anregungen, teils durch Interbandübergänge hervorgerufen werden. Im Fundamentalabsorptionsbereich treten vor dem Einsatz der Interbandübergänge Linienserien auf, die sich als Wannier-Exzitonenserien deuten lassen. Im festen Ar lassen sich die ersten, im festen Ne auch noch die folgenden Linien darüber hinaus als Frenkelexzitonen beschreiben, da sie in der Nähe der Resonanzlinien der Gase auftreten.

Auch bei den Anregungen der nächstinneren s-Elektronen wurden im festen Ne und Ar Exzitonen gefunden. Diese Exzitonen treten in der Nähe der entsprechenden Gaslinien auf und zeigen wie diese ausgeprägte Autoionisationsprofile, die durch die Wechselwirkung der diskreten Anregungen mit den überlagerten Kontinuumszuständen hervorgerufen werden. Durch die Untersuchungen von Ne-Ar-Gemischen konnte nachgewiesen werden, daß es sich bei den Anregungen im festen Ne und Ar nicht um Frenkel-Exzitonen, sondern wahrscheinlich um Wannier-Exzitonen zweiter Klasse, sogenannte "verbotene" Exzitonen, handelt.

Bei der Anregung der inneren 2p-Elektronen des festen Ar bei 246 eV wurden relativ starke Linien gefunden, die in Energielage, Halbwertsbreite und Oszillatorstärke den Gaslinien  $2p \rightarrow 4s$  bzw.  $2p \rightarrow 4s'$  ähneln. Aus Messungen an Ar-N<sub>2</sub>-Gemischen konnte mit großer Wahrscheinlichkeit gefolgert werden, daß die Linien im festen Ar als Frenkel-Exzitonen zu beschreiben sind.

Auf die exzitonischen Anregungen folgen in allen Energiebereichen Interbandübergänge in die freien Leitungsbandzustände. Die Interbandübergänge im festen Ne konnten nicht eindeutig klassifiziert werden, da noch keine Berechnungen der Zustandsdichte für das Ne-Leitungsband vorliegen. Obwohl auch für festes Ar noch keine Zustandsdichteberechnungen durchgeführt wurden, konnte in diesem Fall die Zustandsdichte im Leitungsband durch Vergleich mit den Berechnungen für festes Xe und Kr abgeschätzt werden. Damit konnten die gemessenen Interbandstrukturen bis 6 eV über dem Einsatz an Hand der Bandstrukturberechnungen von Rössler gedeutet werden. Die Deutung wurde insbesondere dadurch ermöglicht, daß die Übergänge vom 3p-Valenzband und vom inneren 2p-Niveau aus eine starke Ähnlichkeit hinsichtlich der Energielagen der einzelnen Strukturen bezogen auf den Einsatz der Übergänge zeigen. Der relative Verlauf der 3p- und 2p-Absorptionsspektren dagegen weist Abweichungen auf, die durch Unterschiede im Verlauf der 3p- und 2p-Übergangsmatrixelemente erklärt werden konnten.

Literatur

- 1 D.L. Greenaway und G. Harbeke, Optical Properties and Band Structure of Semiconductors, (Pergamon Press, 1968)
- 2 J.C. Phillips, Solid State Phys. 18, 55 (1966)
- 3 J. Hingsammer und E. Lüscher, Helvetica Physica Acta 41, 914 (1968)
- 4 G.L. Pollack, Rev.Mod.Phys. 36, 748 (1964)
- 5 J.R. Nelson und P.L. Hartmann, Bull.Am.Phys.Soc. 4, 371 (1959)
- 6 G. Baldini, Phys.Rev. 128, 1562 (1962)
- 7 P. Krüger, Diplomarbeit Hamburg 1970
- 8 O. Bostanjoglo und L. Schmidt, Phys.Letters 22, 130 (1966)
- 9 C. Moore, NBS Circular 467, Vol. II (1952)
- 10 I.T. Steinberger, C. Atluri und O. Schnepf, J.Chem.Phys. 52, 2723 (1969)
- 11 R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, M. Skibowski und P. Schreiber, Opt.Comm. 2, 59 (1970)
- 12 R. Haensel, G. Keitel, P. Schreiber und C. Kunz, Phys.Rev. 188, 1375 (1969)
- 13 P. Schreiber, Dissertation Hamburg 1970
- 14 J.A.R. Samson, Phys.Rev. 132, 2122 (1963)
- 15 K. Codling, R.P. Madden und D.L. Ederer, Phys.Rev. 155, 26 (1967)
- 16 R.P. Madden, D.L. Ederer und K. Codling, Phys.Rev. 177, 136 (1969)
- 17 U. Fano und J.W. Cooper, Phys.Rev. 137, A1364 (1965)
- 18 Po Lee und G.L. Weissler, Phys.Rev. 99, 540 (1955)
- 19 A.P. Lukirskii und T.M. Zimkina, Bull.Acad.Sci.USSR, Phys.Ser. 27, 808 (1963)
- 20 R.W. Alexander, Bull.Am.Phys.Soc. 9, 626 (1964)
- 21 F.J. Comes und A. Elzer, Z.Naturforschung 19a, 721 (1964)
- 22 P.H. Metzger und G.R. Cook, J.Opt.Soc.Am. 55, 516 (1965)
- 23 O.P. Rustgi, J.Opt.Soc.Am. 54, 464 (1964)
- 24 J.A.R. Samson, J.Opt.Soc.Am. 54, 420 (1964)
- 25 R.W. Ditchburn, Proc.Phys.Soc. 75, 461 (London 1960)
- 26 D.L. Ederer und D.H. Tomboulion, Phys.Rev. 133, A1525 (1963)
- 27 J.A.R. Samson, J.Opt.Soc.Am. 55, 935 (1965)
- 28 J.W. Cooper, Phys Rev. 128, 681 (1962)
- 29 S.T. Manson und J.W. Cooper, Phys.Rev. 165, 126 (1968)
- 30 U. Fano und J.W. Cooper, Rev.Mod.Phys. 40, 441 (1968)
- 31 W.R. Hunter, J.Opt.Soc.Am. 55, 1197 (1965)
- 32 J.A.R. Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy (John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sidney, 1967)
- 33 H.R. Phillip und E.A. Taft, Phys.Rev. 129, 1550 (1963)
- 34 J. Callaway, Energy Band Theory (Academic Press, New York und London, 1964)

- 35 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)
- 36 U. Rössler (wird veröffentlicht in Phys.Stat.Sol. 42)
- 37 R.S. Knox und F.Bassani, Phys.Rev. 124, 652 (1961)
- 38 L.F. Mattheis, Phys.Rev. 133, A1399 (1964)
- 39 N.O. Lipari und W.B. Fowler (wird veröffentlicht)
- 40 R. Ramirez und L.M. Falicov, Phys.Rev.B 1, 3464 (1970)
- 41 F. Herman und S. Skillman, Atomic Structure Calculations (Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.Y. 1963)
- 42 F.C. Brown, C. Gähwiller, H. Fujita, A.B. Kunz, W. Scheifley und N. Carrera (wird veröffentlicht)
- 43 A.B. Kunz und N.O. Lipari (wird veröffentlicht)
- 44 B. Sonntag, Dissertation Hamburg 1969
- 45 B.L. Henke, R. White und B. Lundberg, J.Appl.Phys. 28, 98 (1957)
- 46 R.S. Knox, Theory of Excitons (Academic Press, New York und London, 1963)
- 47 J.C. Phillips, 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)
- 48 J. Elliott, Phys.Rev 108, 1384 (1957)
- 49 J. Hermanson und J.C. Phillips, Phys.Rev. 150, 652 (1966)
- 50 St. Webber, S.A. Rice und J. Jortner, J.Chem.Phys. 41, 2911 (1964)
- 51 R. Haensel, G. Keitel, G. Peters, P. Schreiber, B. Sonntag und C. Kunz, Phys.Rev.Letters 23, 530 (1969)
- 52 D. Blechschmidt, M. Skibowski und W. Steinmann (wird veröffentlicht in Phys.Stat.Sol. 42)
- 53 A. Shibatani und Y. Toyozawa, J.Phys.Soc.Japan 25, 335 (1968)
- 54 K.P. Jain, Phys.Rev. 139, A544 (1965)
- 55 R. Haensel und C. Kunz, Z.Angew.Physik 23, 276 (1967)
- 56 R.P. Godwin, in Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 51 (Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1969)
- 57 M. Skibowski und W. Steinmann, J.Opt.Soc.Am. 57, 112 (1967)
- 58 C. Kunz, R. Haensel und B. Sonntag, J.Opt.Soc.Am. 58, 1415 (1968)
- 59 N. Kosuch, Diplomarbeit Hamburg 1970
- 60 L. Reimers, Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden (Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1959)
- 61 G. Baldini, Phys.Rev. 137, A508 (1963)
- 62 C.S. Barret und L. Meyer, J.Chem.Phys. 41, 740 (1964)

- 63 S.I. Kovalenko und N.N. Bagrov, Sov.Phys.-Solid State 11, 2207 (1970)
- 64 R. Bullough, H.R. Glyde und J.A. Venables, Phys.Rev.Letters 17, 249 (1966)
- 65 G. Dannemann, Staatsexamensarbeit Hamburg 1969
- 66 D. Blechschmidt, R. Klucker und M. Skibowski, Phys.Stat.Sol. 36, 625 (1969)
- 67 R. Haensel, G.Keitel, E.E. Koch und M. Skibowski (wird veröffentlicht)
- 68 R. Haensel, G. Keitel, N. Kosuch, U. Nielsen und P. Schreiber.  
(wird veröffentlicht in J. de Physique)
- 69 R. Haensel, Habilitationsschrift Hamburg 1970
- 70 R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, M. Skibowski und P. Schreiber,  
Phys.Rev.Letters 23, 1160 (1969)
- 71 E. Dershem und M. Schein, Phys.Rev. 37, 1238 (1931)
- 72 G. Ligget und J.S. Levinger, J.Opt.Soc.Am. 58, 109 (1968)
- 73 A.P. Lukirskii und T.M. Zimkina, Bull.Acad.Sci.USSR, Phys.Ser. 27, 333 (1961)
- 74 R.D. Deslattes, Phys.Rev. 186, 1 (1969)
- 75 A.C. Sinnock und B.L. Smith, Phys.Rev. 181, 1297 (1969)
- 76 E.J. McGuire, Phys.Rev. 175, 20 (1968)
- 77 siehe Ref. 30, Seite 481 ff
- 78 A.F. Starace, Phys.Rev.A 2, 118 (1970)
- 79 W.S. Watson und F.J. Morgan, J.Phys. 2, 277 (1969)
- 80 M. Nakamura, M. Sasanuma, S. Sato, M. Watanabe, H. Yamashita, Y. Iguchi  
A. Ejiri, S. Nakai, S. Yamaguchi, T. Sagawa, Y. Nakai und T. Oshio,  
Phys.Rev.Letters 21, 1303 (1965)
- 81 J.C. Barret und L. Meyer, J.Chem.Phys. 42, 107 (1965)

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 danke ich für die mir großzügig gewährte Forschungsmöglichkeit und für sein förderndes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt dem Leiter der Synchrotronstrahlungsgruppe Herrn Dr. R. Haensel sowie Herrn Dr. C. Kunz, Herrn Dr. P. Schreiber, Herr Dipl.-Phys. U. Nielsen und Herrn N. Kosuch, die zusammen mit dem Verfasser die Absorptionsexperimente durchgeführt und diskutiert haben. Für die Zusammenarbeit bei der Durchführung der Reflexionsmessungen danke ich Herrn Dr. M. Skibowski und Herrn Dipl.-Phys. E.E. Koch. Wertvolle Diskussionsbeiträge haben 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 B. Elsner und Herrn W. Knaut für die Fertigstellung der Zeichnungen.