

Experimentelle Bestimmung der optischen Absorption
von Cer, Ceroxyd, Praseodym, Praseodymoxyd, Neodym,
Neodymoxyd und Samarium für Photonenenergien
zwischen 90 eV und 190 eV

Experimentelle physikalische Diplomarbeit
des
Fachbereichs Physik
der
Universität Hamburg

vorgelegt
von
Peter Rabe
aus
Neumünster
1970

Inhalt

	Seite
I. Einleitung	1
II. Elektronischer Aufbau der Metalle und Oxyde der Lanthaniden	3
III. Theorie der Absorption elektromagnetischer Strahlung im Vakuum-Ultraviolett	5
1. Optische Konstanten	5
2. Einelektronennäherung (Bändermodell)	6
3. Atommodell	9
4. Spin-Bahn-Aufspaltung	11
IV. Experimenteller Aufbau	12
1. Strahlungsquelle	12
2. Strahlengang	12
3. Spektrograph	13
4. Elektronik	13
V. Folienpräparation	15
1. Präparation der Metallfolien	15
a) Aufdampfgerät	15
b) Trägerfolien	17
c) Aufdampfen der Metallfolien	17
2. Präparation der Oxydfolien	18
3. Schichtdickenbestimmung	19
a) Tolansky-Verfahren	19
b) Schwingquarzverfahren	20
c) Bestimmung der Schichtdickenverhältnisse aus der Absorption	20
d) Anwendung und Vergleich der verschiedenen Verfahren	21

	Seite
VI. Durchführung des Experimentes, Auswertung und Fehlerquellen	22
1. Gemessene Spektren	22
2. Berechnung des Absorptionskoeffizienten	22
3. Fehler	22
4. Bildung des Mittelwertes verschiedener Messungen	23
VII. Ergebnisse und Deutung	25
1. Verlauf der Absorptionsspektren	25
2. Vergleich mit Absorptionsmessungen im gleichen Spektralgebiet	27
3. Vergleich mit Absorptionsmessungen im Röntgen- gebiet	28
4. Zahl der effektiven Elektronen	28
5. Deutung der Ergebnisse	30
a) Bändermodell	30
b) Atommodell	32
VIII. Zusammenfassung	35

I. Einleitung

Das heutige Verständnis der elektronischen Struktur von Atomen und Festkörpern beruht zum großen Teil auf experimentell ermittelten optischen Spektren und deren quantenmechanischer Beschreibung. Neben Reflexions- und Photoemissionsmessungen bildet die Bestimmung der Absorption die Möglichkeit, Energieniveaus, Zustandsdichteverteilungen und Übergangswahrscheinlichkeiten zu ermitteln.

Das Absorptionsverhalten von Atomen im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet wird seit langer Zeit untersucht. Auch im Röntgengebiet sind die Absorptionsspektren, die den bekannten sägezahnförmigen Verlauf zeigen, gut bekannt. Ausführliche Untersuchungen im Wellenlängenbereich von $10 \text{ \AA}$ bis $1000 \text{ \AA}$ konnten erst erfolgen, als das wachsende Interesse vieler Physiker an diesem Spektralgebiet zur Weiterentwicklung von Lichtquellen und Detektoren sowie zur Verbesserung der Vakuumsysteme führte.¹

Absorptionsspektren im Vakuumultraviolett können sich, wie Messungen in diesem Gebiet gezeigt haben,²⁻⁶ von dem Absorptionsverlauf im Röntgengebiet unterscheiden. Statt des steilen Anstiegs am Einsatz der Absorption einer Unterschale und dem exponentiellen Abfall zu höheren Energien beobachtet man häufig breite Maxima, deren Anstieg teilweise erst einige Elektronenvolt oberhalb der in den Röntgenspektren erwarteten Kante erfolgt und die zu höheren Energien steiler als in Röntgenspektren wieder abfallen. Die Beschreibung des spektralen Verlaufs durch ein wasserstoffähnliches Modell, die im Röntgengebiet zum Erfolg führt, versagt im betrachteten Spektralgebiet. Fano und Cooper⁷⁻¹⁰ haben gezeigt, daß in vielen Fällen der grobe Verlauf der Absorption im Vakuum UV durch ein Modell, das die Abweichung des Atompotentials vom Coulombpotential am Atomrand berücksichtigt, beschrieben werden kann.

Umfangreiche Messungen der Absorption mit Hilfe der Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY sind an einer Reihe von Übergangsmetallen durchgeführt worden.³⁻⁶ Dabei wurde insbesondere die Abhängigkeit der Absorptionsspektren von der Ordnungszahl untersucht. Eine weitere systematische Untersuchung einer Gruppe des Periodensystems sind die Absorptionsmessungen an Lantaniden in einem Spektralgebiet von $25 \text{ \AA}$ bis $250 \text{ \AA}$, die 1967 von Fomichev et al. und Zimkina et al. veröffentlicht wurden.^{11,12}

Die Lanthaniden nehmen eine besondere Stellung im Periodensystem ein. Sie zeichnen sich durch eine teilweise gefüllte 4f Unterschale aus, die durch die geschlossenen 5s und 5p Schalen vollständig nach außen abgeschirmt ist. Die Bedeutung der Lanthaniden ist in den letzten Jahren stark gewachsen. Auf Grund ihrer magnetischen und chemischen Eigenschaften finden sie vielseitige Anwendungsgebiete in wissenschaftlicher Forschung und industrieller Nutzung. Daher erscheint es notwendig, die Eigenschaften der Lanthaniden weiter zu untersuchen.

Die vorliegenden Messungen hatten zum Ziel, die Kenntnis des Absorptionsverhaltens der Lanthaniden im Bereich der $N_{IV,V}$ -Absorption zu vervollständigen. Die von Fomichev et al. und Zimkina et al. nicht angegebenen Absolutwerte der Absorptionskoeffizienten sollten durch Absorptionsmessungen und durch geeignete Messung der Dicken der Absorptionsschichten bestimmt werden. Die Messungen von Fomichev et al.¹¹ wurden bei einem für leicht oxydierbare Substanzen hohen Druck von $2 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ Torr durchgeführt. Es lag die Vermutung nahe, daß die beobachtete Feinstruktur durch oxydierte Folien hervorgerufen wird. Durch den Bau einer Aufdampfapparatur sollte die Möglichkeit geschaffen werden, die Lanthaniden bei Drucken bis $5 \cdot 10^{-7}$ Torr in situ aufzudampfen und deren Absorption zu messen. Ein weiteres Ziel war die Untersuchung des Einflusses der chemischen Bindung auf den spektralen Verlauf der Absorption.

Im folgenden Kapitel II wird ein kurzer Überblick über den elektronischen Aufbau der Lanthaniden gegeben. Die für die Absorption wesentlichen Größen werden in Kapitel III dargestellt. Eine Beschreibung der Bestandteile des experimentellen Aufbaus schließt sich in Kapitel IV an. Das Kapitel V befaßt sich mit der Folienpräparation. Dabei wird auf die Schwierigkeiten bei der Herstellung der Metallfolien sowie auf die verschiedenen Methoden der Schichtdickenbestimmung eingegangen. In Kapitel VI folgt die Beschreibung der Durchführung des Experiments und die Betrachtung der verschiedenen bei den Messungen aufgetretenen Fehlern. Die Ergebnisse der Messungen, Vergleiche mit früheren Messungen und eine Diskussion der Spektren sind in Kapitel VII dargestellt.

II. Elektronischer Aufbau der Metalle und Oxyde der Lanthaniden

Die Atome der Lanthaniden sind durch das sukzessive Auffüllen der 4f-Unterschale mit Elektronen gekennzeichnet.¹³ Die Besetzung der Schalen mit Elektronen ist in der Tabelle 1 dargestellt, wobei vollbesetzte innere Schalen nicht aufgeführt sind. Die Elektronenkonfiguration kann für die meisten neutralen Atome durch $4f^n 6s^2$ beschrieben werden. Der Parameter n durchläuft die Werte 2 für Cer bis 14 für Lutetium. Ausnahmen davon machen Gadolinium ($4f^7 5d^1 6s^2$) und Lutetium ($4f^{14} 5d^1 6s^2$), die jeweils ein Elektron in der 5d Schale besitzen. Beim Lutetium ist die 4f Schale mit 14 Elektronen voll besetzt. Mayer¹⁵ und andere^{16,17} haben gezeigt, daß die 4f Wellenfunktionen der Lanthaniden stark in der Nähe des Kernes konzentriert sind. Während das Maximum der 4f Eigenfunktion im Lanthan ($Z = 57$) noch außerhalb der gefüllten 5s und 5p Schalen liegt, ist die 4f Wellenfunktion im Samarium ($Z = 62$), wie Abbildung 1 zeigt, bereits innerhalb dieser Schale konzentriert. Mit wachsender Ordnungszahl Z wird das Maximum der 4f Wellenfunktion näher zum Kern hingezogen. Viele Eigenschaften der Seltenen Erden haben ihre Ursache in der Konzentration der f Eigenfunktion innerhalb der geschlossenen $5s^2 5p^6$ Xenonschale. Eine Folge ist, daß sich die f-Schale wie eine innere Schale verhält. Die geringe Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb der $5s^2 5p^6$ Schale und die dadurch bedingte starke Abschirmung der 4f Elektronen verursacht die geringe Neigung dieser Elektronen, sich an der chemischen Bindung zu beteiligen.

Die Energieniveaus der Atome der Seltenen Erden sind mit Hilfe einer Zentralfeldapproximation unter Berücksichtigung der elektrostatischen Wechselwirkung und der Spin-Bahnwechselwirkung berechenbar¹³ und lassen sich in Termschemata fassen. Wenn die Atome zu einem Festkörper zusammengebracht werden, überlappen die Wellenfunktionen der Elektronen, so daß das Bild, nach dem ein Elektron in seinem eigenen Atom lokalisiert ist, zusammenbricht.¹⁸ Die scharfen Energieniveaus der Elektronen im Atom müssen im Festkörper durch die Energieeigenwerte einer Schrödingergleichung für Elektronen, die sich in dem gemeinsamen Potential aller Ionen des Festkörpers bewegen, ersetzt werden. Dabei unterscheidet man zwischen Rumpfelektronen und Valenzelektronen. Rumpfelektronen können weiterhin als am

Tabelle 1 Elektronenkonfiguration der Atome und Ionen der Lanthaniden¹⁴

Element	Atomzahl Z	Neutrale Atome		Kationen Ln ³⁺
		Idealisiert	Wahrscheinlich	
La	57	5d ¹ 6s ²	5d ¹ 6s ⁶	5s ² 5p ⁶ 5p ⁶
Ce	58	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ² 6s ²	4f ¹ 5s ² 5p ⁶
Pr	59	4f ² 5d ¹ 6s ²	4f ³ 6s ²	4f ² 5s ² 5p ⁶
Na	60	4f ³ 5d ¹ 6s ²	4f ⁴ 6s ²	4f ³ 5s ² 5p ⁶
Pm	61	4f ⁶ 5d ¹ 6s ²	4f ⁵ 6s ²	4f ⁴ 5s ² 5p ⁶
Sm	62	4f ⁵ 5d ¹ 6s ²	4f ⁶ 6s ²	4f ⁵ 5s ² 5p ⁶
Eu	63	4f ⁶ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶ 5s ² 5p ⁶
Gd	64	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 5s ² 5p ⁶
Tb	65	4f ⁸ 5d ¹ 6s ²	4f ⁹ 6s ²	4f ⁸ 5s ² 5p ⁶
Dy	66	4f ⁹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹ 5s ² 5p ⁶
Ho	67	4f ¹⁰ 5d ¹ 6s ²	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰ 5s ² 5p ⁶
Er	68	4f ¹¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹² 6s ²	4f ¹¹ 5s ² 5p ⁶
Tm	69	4f ¹² 5d ¹ 6s ²	4f ¹³ 6s ²	4f ¹² 5s ² 5p ⁶
Yb	70	4f ¹³ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³ 5s ² 5p ⁶
Lu	71	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶

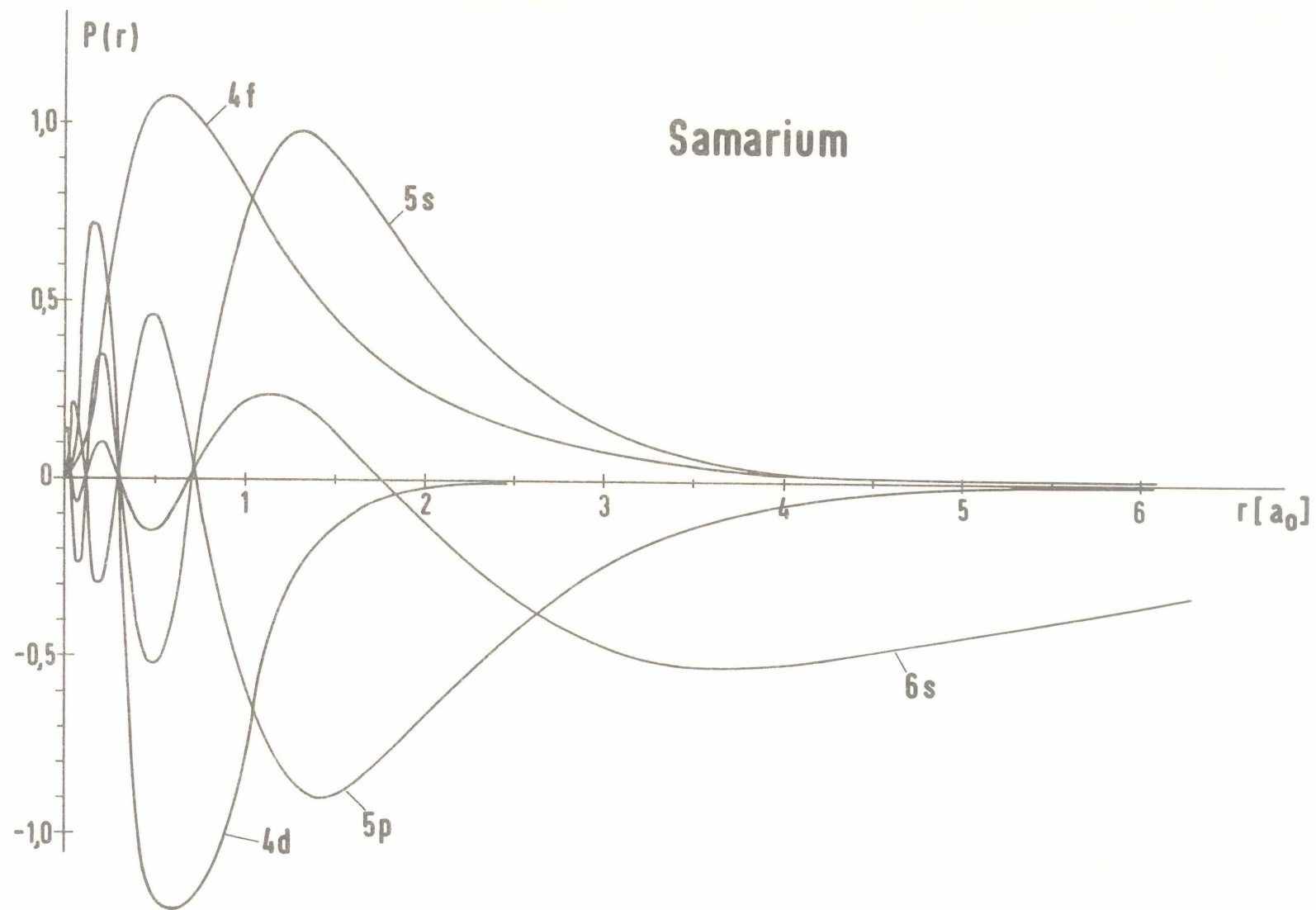


Abbildung 1 : Radiale Wellenfunktionen von Samarium

eigenen Atom lokalisiert angesehen werden. Sie befinden sich in scharfen Energieniveaus. Im Gegensatz dazu gehen die Valenzelektronen in Zustände (Blockzustände) über, die über den gesamten Kristall ausgedehnt sind. Statt der scharfen Energieniveaus im Atom erhält man breite Energiebänder. Die Leitungsbänder werden im Falle der Lanthaniden durch die 5d und 6s Elektronen gebildet. Es handelt sich, wie Berechnungen gezeigt haben¹⁹⁻²⁵, um stark hybridisierte Bänder mit s und d Symmetrie. Die 4 f Niveaus bleiben, obwohl sie sich unmittelbar an der Fermigrenze befinden, auf Grund der oben beschriebenen starken Konzentration der 4f Wellenfunktion innerhalb der gefüllten 5s und 5p Schalen, scharfe, atomähnliche Niveaus.

III. Theorie der Absorption elektromagnetischer Strahlung im Vakuumultraviolett

1. Optische Konstanten

Die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie kann durch den komplexen Brechungsindex beschrieben werden:

$$N = n + ik$$

Die komplexe Dielektrizitätskonstante ist das Quadrat des Brechungsindex

$$\epsilon = N^2$$

Mit

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$$

folgt für Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2$$

$$\epsilon_2 = 2nk$$

Der Realteil und der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten sind nicht voneinander unabhängig. Sie sind durch die sogenannten Kramers-Kronig-Beziehungen miteinander verbunden.

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

worin P andeutet, daß der Cauchysche Hauptwert des Integrals genommen werden muß. Für den Realteil und den Imaginärteil des Brechungsindex gelten entsprechende Beziehungen.

Die Wellenlängen in dem hier betrachteten Spektralgebiet von 65 Å bis 135 Å (90 eV bis 190 eV) sind groß gegen die Gitterabstände eines Kristalls und groß gegen Atomdimensionen. Die oben eingeführten optischen Konstanten sind also makroskopische Größen.²⁶

2. Ein-Elektronen-Näherung (Bändermodell)

Der Hamiltonoperator eines statischen Kristalls, d.h. die Atome befinden sich in Ruhe in ihren Gleichgewichtslagen, lautet²⁷

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_I \sum_i \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \sum_{i < j} \sum \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + H_s$$

m Elektronenmasse

$\vec{r}_i$ Ort des i -ten Elektrons

Die Summation erfolgt über alle Elektronen im Kristall. H_s ist ein Operator, der alle spinabhängigen Energien repräsentiert, im wesentlichen die Spin-Bahn-Wechselwirkung.

Die Vektoren $\vec{R}_I$ führen zu den Gitterplätzen, auf denen sich die Atomkerne aufhalten. Die Berechnung der Energieeigenwerte und der Wellenfunktionen erfolgt mit Hilfe der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$H \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = E \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$$

Eine wesentliche Vereinfachung in der Berechnung der Energieeigenwerte wird durch die Ein-Elektronennäherung erzielt: Von der Wellenfunktion $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ wird angenommen, daß sie in Form einer Slater-Determinante darstellbar ist:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_n(\vec{r}_1) & \psi_n(\vec{r}_2) & \dots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix}$$

Die Einteilchenwellenfunktionen sind Blockfunktionen.

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = U_n(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Sie sind charakterisiert durch einen Bandindex n und einen Wellenvektor $\vec{k}$. Der Faktor $U_n(\vec{r})$ beschreibt eine gitterperiodische Funktion, $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ eine ebene Welle. Die Blockfunktionen sind Lösungen der Schrödingergleichung mit einem gitterperiodischen Potential.

Im Rahmen dieser Näherung wird die Absorption elektromagnetischer Strahlung durch Übergänge einzelner Elektronen von besetzten in unbesetzte Zustände gedeutet. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist in der Dipolnäherung dem Quadrat des Matrixelementes des Impulses

$$\langle \psi_{i\vec{k}} | P | \psi_{i'\vec{k}'} \rangle$$

proportional. Unter der Annahme, daß die Wellenfunktionen Blockfunktionen sind, ist das Matrixelement nur dann verschieden von Null, wenn gilt

$$\vec{k} = \vec{k}' \pm 2\pi\vec{K} \quad ,$$

wobei $\vec{K}$ ein reziproker Gittervektor ist. Der Wellenvektor der elektromagnetischen Strahlung ist vernachlässigbar klein. Im reduzierten Band-schema sind deshalb direkte Übergänge erlaubt.

Die Dielektrizitätskonstante läßt sich in zwei Teile aufspalten²⁸

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_f(\omega) + \epsilon_b(\omega)$$

Hierin bedeutet ϵ_f den Beitrag der Intrabandübergänge ($i = i'$):

$$\epsilon_f = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \frac{i}{\tau})}$$

mit

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m_0}$$

N = Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit

Der Interbandbeitrag ist gegeben durch

$$\epsilon_b(\omega) = -\frac{1}{m} \left(\frac{e}{\pi}\right)^2 \sum_{jj', \vec{k}} \frac{f_{jj', (\vec{k})}}{(\omega_{jj'} + \frac{i}{\tau} - \omega)(\omega_{jj'} + \frac{i}{\tau} + \omega)}$$

worin

$$\hbar\omega_{jj'} = \hbar\omega_j - \hbar\omega_{j'} = E_j - E_{j'}$$

Die Interbandoszillatorstärke $f_{jj', (\vec{k})}$ ist durch die folgende Gleichung definiert:

$$f_{jj', (\vec{k})} = \frac{|\langle \psi_{jk} | p | \psi_{j', k} \rangle|^2}{E_{j', (k)} - E_j(k)}$$

Für die Absorption ist der Imaginärteil von ϵ_b von Bedeutung

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

Ω = Volumen der Brillouinzone

Die Integration erfolgt über Flächen S konstanter Energiedifferenz, die durch die Bedingung

$$\hbar\omega = E_{j', (\vec{k})} - E_j(\vec{k}) = E_{jj'}$$

festgelegt sind. Betrachtet man Bänder, für die $f_{jj', (\vec{k})}$ innerhalb der Brillouinzone nahezu konstant ist, so geht $(\neq)$ über in

$$\epsilon_{b2} = \frac{2\pi\hbar e^2}{m\omega} \sum_{jj'} \overline{f_{jj'}} \left(\frac{dN}{dE_{jj'}} \right)_{\hbar\omega=E_{jj'}}$$

$$\frac{dN}{dE_{jj'}} = \Omega^{-1} \int \frac{dS_k}{|\nabla_{\vec{k}}(E_j - E_{j'})|}$$

Die Absorption wird durch die Energieabhängigkeit des Mittelwertes der Oszillatorstärke $\overline{f_{jj'}}$ und der Interbandzustandsdichte $\frac{dN}{dE_{jj'}}$ beschrieben.

Von besonderer Bedeutung für ϵ_{b_2} sind die kritischen Punkte, für die gilt

$$a) \quad \nabla_k E_j = \nabla_k E_{j'} = 0$$

$$b) \quad \nabla_k E_j = \nabla_k E_{j'} \neq 0$$

Der erste Fall tritt in Punkten hoher Symmetrie in der Brillouinzone auf, während der zweite Fall nicht an Punkte hoher Symmetrie gebunden ist.

Die Einelektronennäherung läßt einige wesentliche Effekte außer acht, die die Übergangswahrscheinlichkeiten insbesondere am Einsatz der Absorption einer Unterschale beeinflussen.²⁹ Elektron-Elektron-Wechselwirkung und Mehrteilchenprozesse, um zwei der wichtigsten Effekte zu nennen, bleiben unberücksichtigt, so daß eine vollständige Beschreibung der Absorption mit diesem Modell nicht zu erwarten ist.

3. Atommodell

Die Absorptionsquerschnitte von Röntgenstrahlung im Energiebereich von 1 bis 10 keV lassen sich mit der Annahme wasserstoffähnlicher Atommodelle gut berechnen. In diesem Gebiet tragen nur innere Schalen, deren Niveaus durch den Aggregatzustand nicht beeinflußt werden, zur Absorption bei.

Im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralgebiet sind die Unterschiede zwischen Atom- und Festkörperspektren beträchtlich.

Fano und Cooper⁷⁻¹⁰ haben gezeigt, daß Absorptionsquerschnitte in dem hier betrachteten Spektralgebiet mit Hilfe eines Modells, das vom wasserstoffähnlichen Modell abweicht, berechnet werden können. Die Wellenfunktion, die durch die Quantenzahlen n , l , m und s charakterisiert ist, kann für ein Elektron, das sich in einem Zentralfeld bewegt, dargestellt werden in der Form

$$\psi_{nlms} = u_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \chi_s,$$

worin $Y_{lm}(\Theta, \Phi)$ Kugelfunktionen, χ_s die Spinorientierung ($s = \pm \frac{1}{2}$) und $u_{nl}(r) = \frac{P_{nl}(r)}{r}$ den Radialteil der Wellenfunktion symbolisieren.

Die Funktionen $P_{nl}(r)$ genügen der radialen Schrödingergleichung

$$\frac{d^2 P_{nl}(r)}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E_{nl} - V(r) - \frac{1(1+1)\hbar^2}{2mr^2} \right) P_{nl}(r) = 0$$

Für alle radialen Wellenfunktionen der Elektronen eines Atoms wurde das gleiche Zentralfeld $V(r)$ benutzt. Es handelte sich dabei um Rechnungen, die von Herman und Skillman³⁰ mit Hilfe einer Hartree-Fock-Slater Näherung durchgeführt wurden. Das Potential $V(r)$ zeigt folgendes asymptotisches Verhalten

$$V(r) = \begin{cases} \frac{2Z}{r} & r \rightarrow 0 \\ \frac{2}{r} & r \rightarrow \infty \end{cases}$$

Z = Kernladungszahl

Für die Berechnung der Energieeigenwerte E_{nl} und die Wellenfunktion $P_{nl}(r)$ ist das effektive Potential entscheidend

$$\Phi_{nl}(r) = V(r) + \frac{1(1+1)\hbar^2}{2mr^2}$$

Es zeigt für große Drehimpulsquantenzahlen l eine positive Potentialbarriere am Rande des Atoms. Mit wachsender Kernladungszahl Z nimmt die Höhe der Barriere zu. In Abbildung 2 sind die Potentialverläufe am Atomrand für Ce ($Z = 58$) und Lu ($Z = 71$) gezeichnet.

Die Oszillatorstärke eines Überganges $nl \rightarrow n'l'$ kann man berechnen aus der Gleichung

$$f(nl \rightarrow n'l') = \frac{2m(E_{n'l'} - E_{nl})}{3\hbar^2} \cdot \frac{1+l'+1}{2(1+1)} \left(R(nl, n'l') \right)^2$$

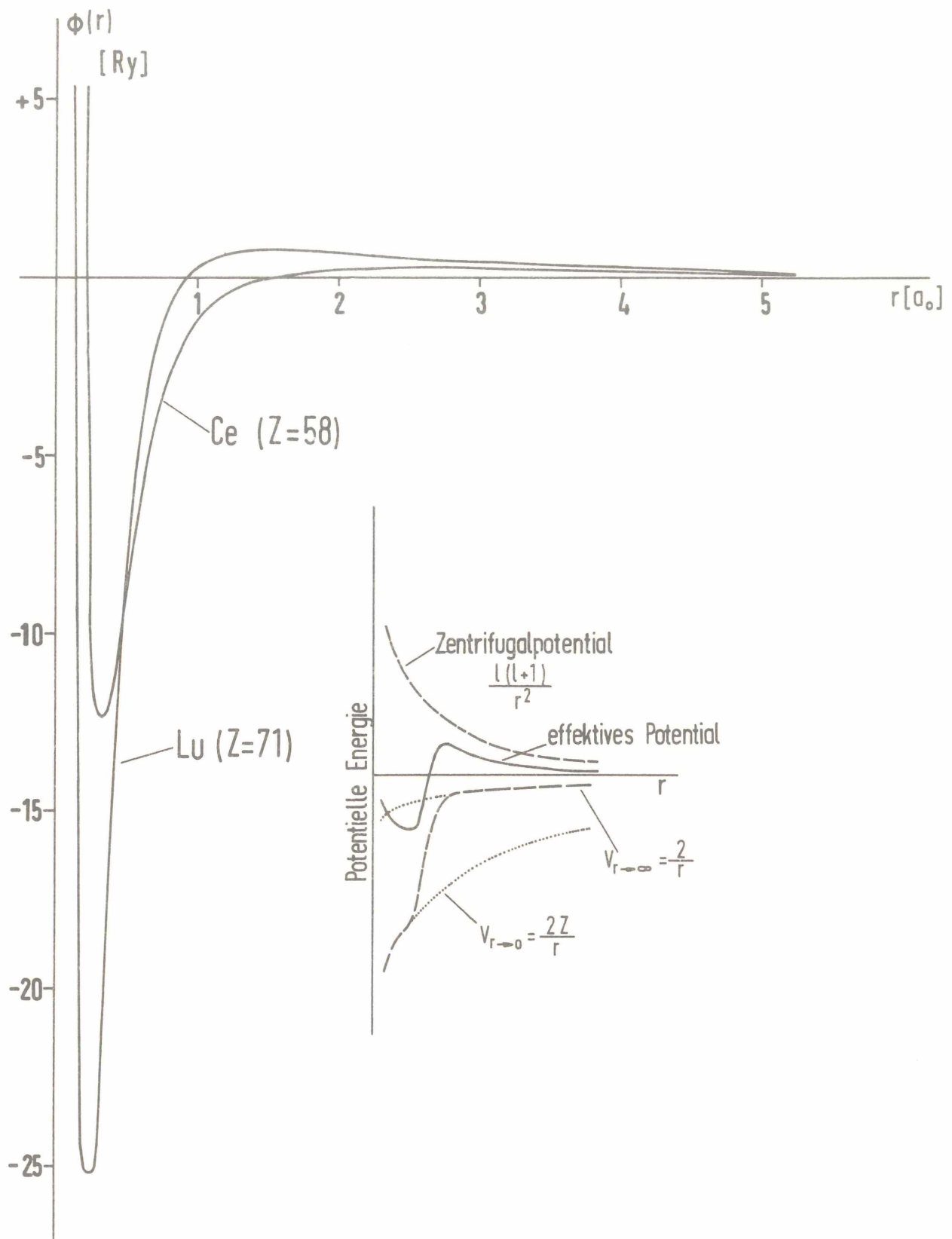


Abbildung 2 : Potentialverlauf am Atomrand von Cer und Lutetium ($l=3$)
 Rechts unten : Asymptotisches Verhalten des Potentials (entnommen Ref.33)

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

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

Der Zusammenhang zwischen der Oszillatorstärke und dem linearen Absorptionskoeffizienten μ lautet

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{2\pi^2 e^2}{mc} N \frac{df}{d\omega} \\ &= 1,098 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 N \cdot \frac{df}{dE} \end{aligned}$$

Die Oszillatorstärke hängt in erster Linie von dem radialen Matrixelement ab. Während der Faktor $(E_{n'l'} - E_{nl})$ für Absorptionsprozesse positiv ist und sich nur schwach mit n' ändert, enthält der Integrand von $R(nl, n'l')$ das Produkt oszillierender Wellenfunktionen, so daß auch R sich stark mit n' ändern kann.

4. Spin-Bahn-Wechselwirkung

In der bisherigen Betrachtung ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung der Elektronen unberücksichtigt geblieben. Sie liefert zum Hamiltonoperator einen Zusatzterm der Form

$$H_{SB} = - \frac{\alpha^2}{4} \begin{matrix} (-1) \\ (1+1) \end{matrix} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} ,$$

wobei (-1) im Fall des Gesamtimpulses $j = 1 + \frac{1}{2}$ und $(1+1)$ im Fall $j = 1 - \frac{1}{2}$ benutzt werden muß. α ist die Feinstrukturkonstante. Die Korrekturen der Energieeigenwerte, die sich mit diesem Zusatzterm ergeben, werden berechnet mit

$$E_{SB} = \frac{\alpha^2}{4} \int_0^{\infty} dr P_{nl}(r) \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} P_{nl}(r)$$

Die berechneten Spin-Bahn-Aufspaltungen³⁰ der 4d-Niveaus der Lanthaniden mit gerader Kernladungszahl Z sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2Spin-Bahn-Aufspaltung der 4d-Niveaus der Lanthaniden³⁰

Element	Z	Spin-Bahn-Aufspaltung
Ce	58	3,46 eV
Nd	60	4,14 eV
Sm	62	4,95 eV
Gd	64	5,92 eV
Dy	66	6,85 eV
Er	68	8,25 eV
Yb	70	9,22 eV

IV. Experimenteller Aufbau

1. Strahlungsquelle

Als Strahlungsquelle wurde die Synchrotronstrahlung des 7,5 GeV Elektronensynchrotrons DESY benutzt. Die auf einer Kreisbahn beschleunigten hochrelativistischen Elektronen strahlen tangential zur Flugbahn elektromagnetische Strahlung ab. Eine Theorie der Synchrotronstrahlung für monoenergetische Elektronen wurde von Schwinger³¹ aufgestellt. Danach ist die Intensität der Synchrotronstrahlung in Abhängigkeit von der Elektronenenergie und der Energie der emittierten Photonen berechenbar. Das Spektrum der Synchrotronstrahlung ist kontinuierlich. Der Wellenlängenbereich der abgestrahlten Photonen reicht für Elektronen mit einer Endenergie von 7,5 GeV vom harten Röntgengebiet bis in das Radiowellengebiet. In dem hier betrachteten Spektralgebiet (90 bis 190 eV) hängt die Strahlungsleistung für Elektronenenergien oberhalb 2 GeV praktisch nicht von der Elektronenenergie ab. Abbildung 3 zeigt die spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung für verschiedene Elektronenenergien.

Das DESY wird mit einer Frequenz von 50 Hz betrieben. Die Pulslänge beträgt 10 msec. Wegen der von Puls zu Puls schwankenden Zahl von Elektronen ändert sich auch bei konstanter Endenergie die abgestrahlte Gesamtleistung. Die Synchrotronstrahlung des DESY stellt eine gepulste Lichtquelle dar. Die Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten dieser Lichtquelle wurden bereits ausführlich beschrieben.^{32,33}

2. Strahlengang

Der Aufbau des Experiments ist in Abbildung 4 dargestellt.

Die starke Absorption elektromagnetischer Strahlung unterhalb 1100 Å verlangt für den Strahlengang des Synchrotronlichtes Hochvakuum. Die Vakuumkammer des Synchrotrons ist durch ein auf 10^{-6} Torr evakuiertes Strahlrohr mit dem Experimentierraum verbunden. Ein Strahlverschluß S aus einem 30 cm langen Bleizylinder ermöglicht den Aufenthalt in dem Experimentierraum während des Synchrotronbetriebes. Eine rotierende geschlitzte Scheibe RS, die mit einer Frequenz von 25 Hz umläuft, läßt einen nur 6 msec dauernden Puls durch, so daß alle Störungen, die bei der Injektion und der Ejektion der Elektronen auftreten können, ausgeblendet werden. Außerdem wird jeder zweite Puls der Synchrotronstrahlung unterdrückt und so die Frequenz auf 25 Hz erniedrigt. Wir gehen darauf bei der Beschreibung der elektronischen Anordnung ein.

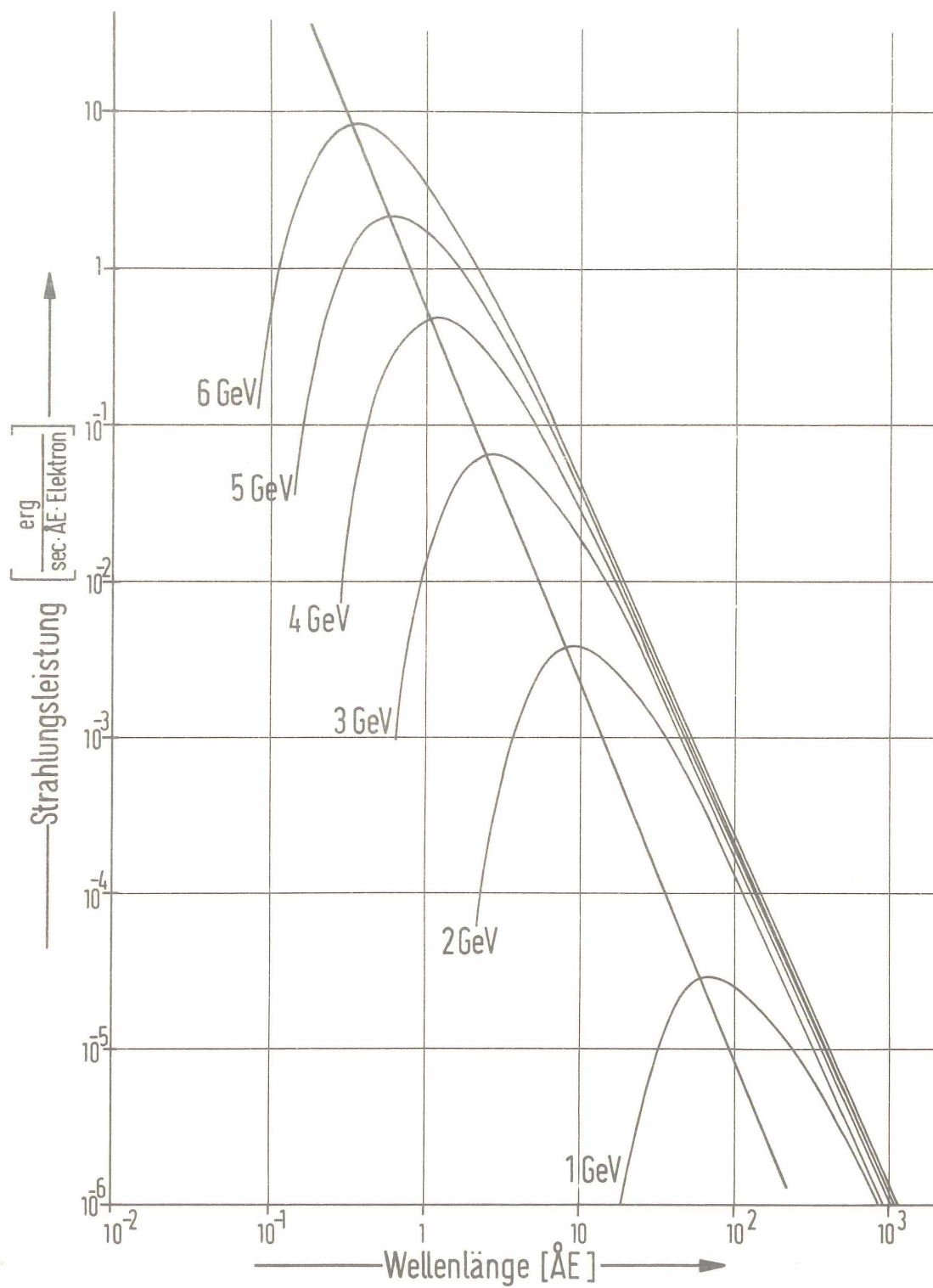


Abbildung 3 : Spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung

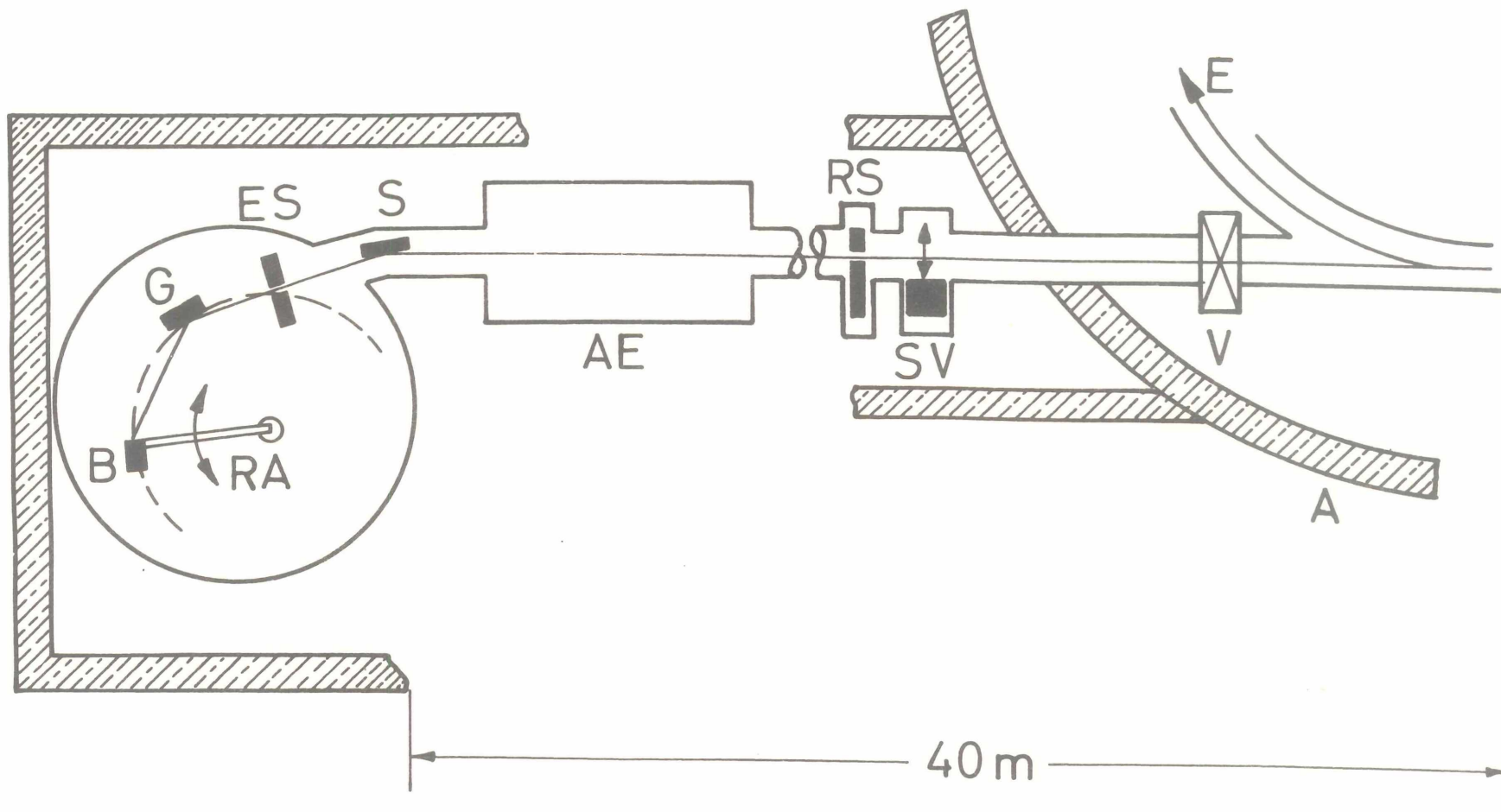


Abbildung 4 : Strahlengang des Synchrotronlichtes (V Ventil, A Abschirmwand, SV Strahlverschuß, RS Rotierende Scheibe, AE Aufdampfgerät, S Spiegel, ES Eintrittsspalt, G Gitter, B Bendix-Photomultiplier, RA schwenkbarer Rowlandarm

Das Synchrotronlicht durchstrahlt eine Kammer, die zur Aufnahme und Präparation der Absorptionsfolien dient. Auf diese Kammer kommen wir in Kapitel V näher zurück.

Zur Verminderung eines hohen Untergrundes durch Streuung und Fluoreszenzanregung des Röntgenanteiles der Synchrotronstrahlung im Gitter wird das Licht in streifendem Einfall über einen Konkavspiegel S in den Spektrographen gelenkt. Eine Bündelbreite von 5 mm wird auf einen Eintrittsspalt mit einer Breite von 30 - 50 μ abgebildet. Der durch Reflexion entstehende Intensitätsverlust wird dadurch mehr als wettgemacht.

3. Spektrograph

Für die vorliegenden Messungen wurde ein bei streifendem Einfall arbeitender Spektrograph in Rowlandmontierung benutzt. Eintrittsspalt ES, Gitter G und Austrittsspalt befanden sich auf einem Kreis. Der Austrittsspalt ließ sich um den Mittelpunkt des Rowlandkreises an einem Schwenkarm drehen. Die Höhe des Eintritts- und des Austrittsspaltess betrug 2 mm, die Spaltbreite 30 bis 50 μ . Unmittelbar hinter dem Austrittsspalt war auf dem Schwenkarm der Detektor angebracht. Es handelte sich um einen offenen, mit einer Wolframkathode versehenen Photomultiplier vom Typ Bendix M 306. Das bei den Messungen verwendete mit Gold bedampfte Gitter (Bausch & Lomb) hatte eine Strichzahl von 2400 Strichen/mm. Der Blazewinkel betrug $4^{\circ}16'$, der Einfallswinkel $77^{\circ}23'$.

Die Wellenlängeneichung des Spektrographen wurde durch Ausmessen scharfer Strukturen in der Absorption verschiedener Elemente durchgeführt. Dazu wurden die K-Kante von Beryllium sowie die $L_{II,III}$ -Kanten von Aluminium und Magnesium herangezogen. Weitere Eichmarken lieferten die von Madden und Codling³⁴⁻³⁸ ausführlich untersuchten Feinstrukturen der Edelgasspektren, die sowohl in der 1. wie in der 2. Beugungsordnung für die Eichung benutzt wurden. Die Auflösung des Spektrographen betrug bei der Untersuchung der Feinstruktur 0,15 - 0,2 eV, beim Ausmessen der Übersichtsspektren 0,5 eV.

4. Elektronik

Das Blockschaltbild der für die Messungen verwendeten elektronischen Schaltung zeigt Abbildung 5.

Zur Aufzeichnung der Spektren diente ein X-Y-Schreiber (Hewlett Packard).

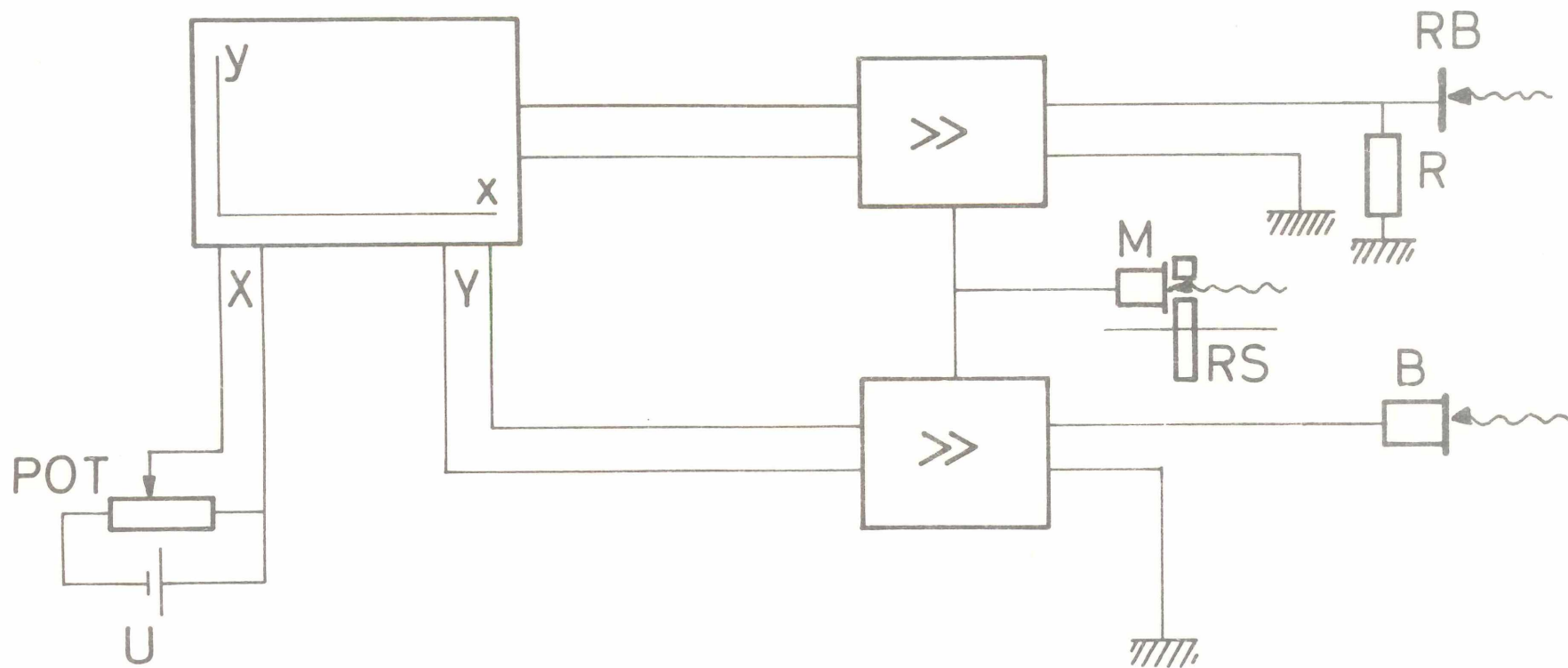


Abbildung 5 :Elektronische Schaltung (RB Referenzblech,R Widerstand,RS Rotierende Scheibe, M Multiplier,B Bendix-Photomultiplier,POT Potentiometer)

Der Schwenkarm des Rowland-Spektrographen war fest mit der Achse eines Potentiometers verbunden. Die an dem Potentiometer abgegriffene Spannung wurde an den X-Eingang des Schreibers gegeben. Die Spannung ist der Wellenlänge des vom Gitter in den Austrittsspalt gebeugten Lichtes proportional.

Wie bereits oben erwähnt, ist wegen der schwankenden Zahl der im Synchrotron umlaufenden Elektronen die Intensität der Synchrotronstrahlung nicht konstant. Eine Normierung des Ausgangssignals des Photomultipliers gegen ein dem Elektronenstrom proportionales Signal verhinderte starke Schwankungen. Zur Erzeugung eines Referenzsignals diente eine sich im Strahlrohr befindende isoliert aufgehängte Blende. Die von der Synchrotronstrahlung ausgelöste Photoemission erzeugt einen Strom. Die durch diesen Strom am Widerstand R abfallende Spannung wurde mit einem phasenempfindlichen Verstärker (Typ HR-8)[†] verstärkt. Diese Referenzspannung, die die gleichen zeitlichen Schwankungen aufwies wie das Signal des Photomultipliers, ersetzte die schreiberinterne Referenzspannung. Das Signal wurde ebenfalls mit einem phasenempfindlichen Verstärker gleichen Typs verstärkt und an die Y-Ablenkung des X-Y-Schreibers gegeben.

Neben der mit 25 Hz rotierenden Scheibe befand sich ein Multiplier, den eine Lampe durch den Schlitz der Scheibe beleuchtete. Mit dem auf diese Weise erzeugten 25 Hz Signal wurden beide Verstärker getriggert. Außerdem waren das Meß- und das Referenzsignal mit 25 Hz moduliert. Auf diese Weise gelingt es, 50 Hz Störungen des Netzes zu unterdrücken. Beide Verstärker arbeiteten mit der gleichen Zeitkonstanten.

[†] Princeton Applied Research

V. Folienpräparation

Eine entscheidende Rolle für die Art der Herstellung der Absorptionsschichten spielten die chemischen Eigenschaften sowie die relativ hohen Schmelz- und Siedepunkte der untersuchten Materialien.

Die Metalle der Seltenen Erden sind chemisch sehr aktiv, insbesondere wenn sie in Form kleiner Partikel oder in der Dampfphase vorliegen. Erheblich gefördert wird die Oxydation der Metalle durch die Anwesenheit von Wasser. Eine Übersicht über die Korrosionsbeständigkeit der Metalle an der Luft in Abhängigkeit von der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit zeigt Tabelle 3. Für Europium, das an der Luft im Vergleich zu den übrigen Lanthaniden am stärksten angegriffen wird, fehlen Daten über Korrosionsbeständigkeit. Cer und Praseodym werden ebenfalls relativ schnell oxydiert, wobei bei Temperaturen im Bereich der Schmelzpunkte der Metalle die Oxydationsrate erheblich ansteigt.

Die Schmelzpunkte der Metalle der Lanthaniden sowie ihrer Oxyde sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

1. Präparation der Metallfolien

a) Aufdampfapparatur

Auf Grund der erwähnten leichten Oxydierbarkeit der Lanthaniden war es erforderlich, die Absorptionsschichten der Metalle im Hochvakuum (10^{-6} bis $5 \cdot 10^{-7}$ Torr) auf geeignete Unterlagen aufzudampfen und unmittelbar darauf die Absorptionsspektren zu messen.

Zu diesem Zweck wurde eine Apparatur gebaut, die es gestattete, die Elemente in situ auf Trägerfolien aufzudampfen. Abbildung 6 zeigt eine Skizze des Aufdampfgerätes, Abbildung 7 die im Experimentierraum aufgebaute Apparatur. Das Aufdampfgerät bestand aus einem dreiteiligen quaderförmigen Aluminiumgehäuse, das mit zwei Flanschen an das Strahlrohr angeschlossen war. Auf dem Umfang des Gehäuses befanden sich 12 Flansche. Am unteren Flansch des ersten Gehäuseteiles war ein Kreuzflansch aus V2A angeschraubt. In diesem Kreuzflansch waren auf einer Grundplatte zwei nebeneinanderliegende Elektrodenpaare für zwei Quellen befestigt, die nacheinander das Verdampfen verschiedener Materialien ermöglichten, ohne den Rezipienten zu belüften.

Tabelle 3 Korrosionsraten der Metalle der Lanthaniden¹⁴
(Angaben in Gramm pro cm² und Tag)

Temperatur (°C)	35		95		200	400	600
Relative Luft- feuchtigkeit [†]	1 %	75 %	1 %	75 %			
Ce	-	-	-	-	-	200000	-
Pr	8	76	900	5500	80	38000	130000
Nd	2	7	60	2000	70	380	4800
Sm	0	0	0	100	15	17	35

[†] nicht bekannt für die Temperaturen 200° C, 400° C und 600° C

Tabelle 4 Schmelzpunkte der Metalle und Oxyde der Lanthaniden¹⁴

Element	Schmelzpunkte (° C)	
	Metalle	Oxyd
La	920	1950
Ce	795	1950
Pr	935	2200
Nd	1024	2272
Sm	1072	2352
Eu	826	
Gd	1312	2330
Tb	1356	2378
Dy	1407	2340
Ho	1401	
Er	1497	
Tm	1525	
Yb	824	
Lu	1652	

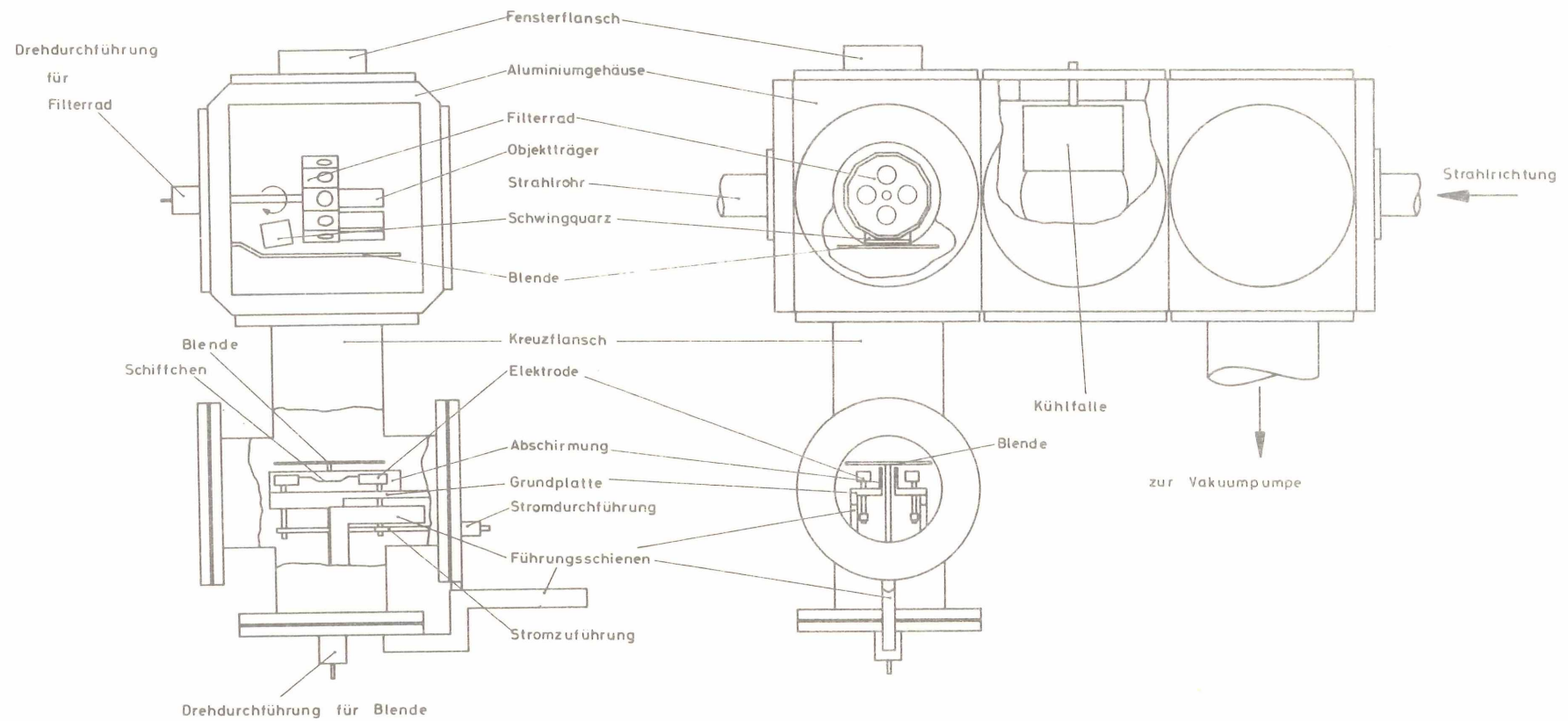


Abbildung 6 : Skizze der Aufdampfapparatur

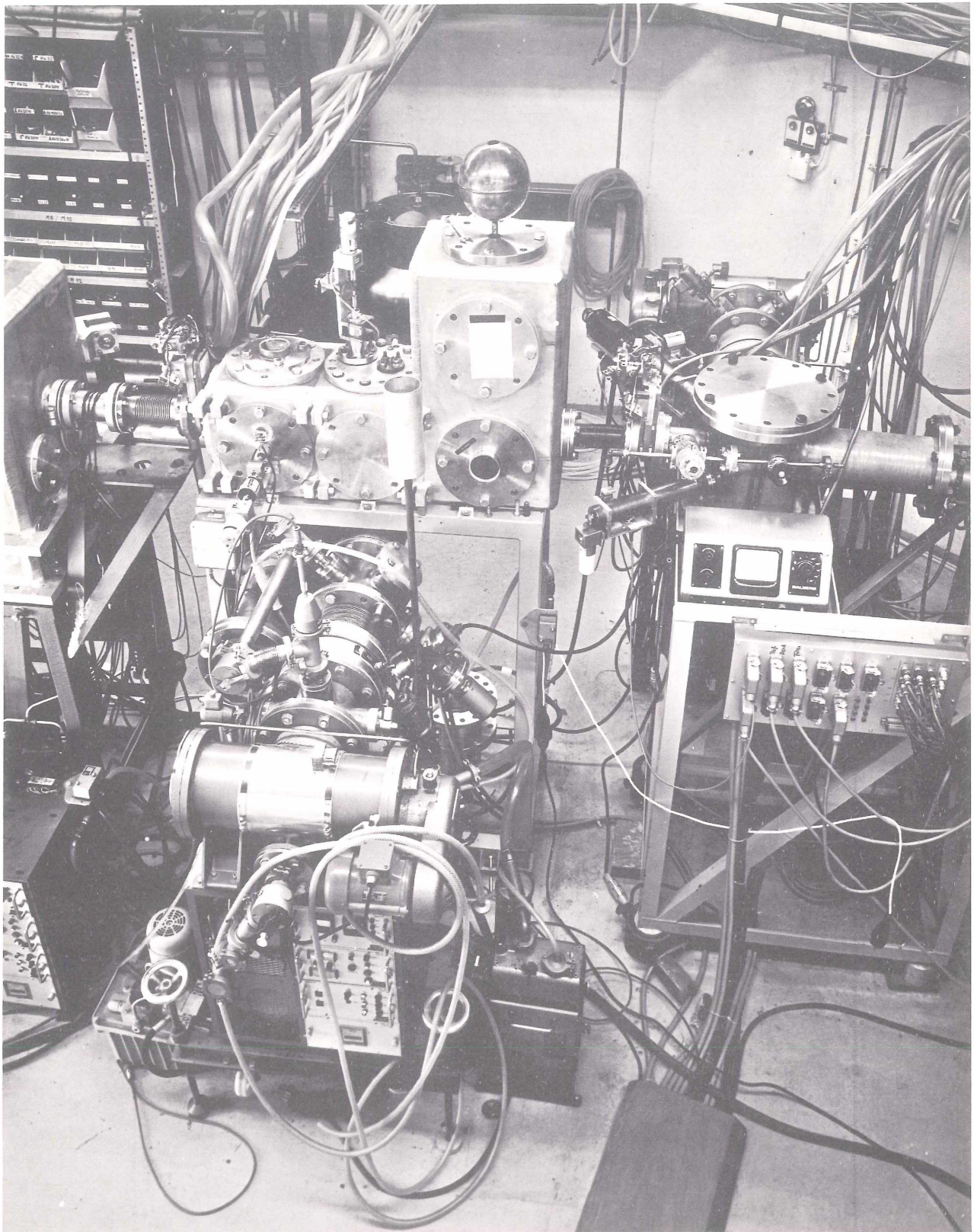


Abbildung 7 : Aufdampfapparatur

Die beiden Quellen waren gegeneinander abgeschirmt, so daß von einer Quelle nicht in die andere gedampft werden konnte. Die Anschlüsse für die Elektroden wurden über 3 Stromdurchführungen aus dem Rezipienten herausgeführt. Die Platte mit den Quellen konnte auf Schienen seitlich aus dem Kreuzflansch herausgezogen werden. Als Stromquelle diente ein Transformator mit einer Maximalleistung von 2000 Watt.

Über den Verdampferquellen befand sich eine Blende in Form einer kreisförmigen Blechscheibe mit einem rechteckigen Loch, die von außen gedreht werden konnte. Diese Blende sollte verhindern, daß Fremdmaterialien vor dem Schmelzen und Verdampfen der zu untersuchenden Substanz auf die Trägerschicht aufdampften.

Senkrecht über den Schiffchen befand sich in einem Abstand von ca. 40 cm ein Folienträgerrad, das 6 Trägerfolien aufnehmen konnte. Der große Abstand von der Quelle sollte die Zerstörung der Trägerfolien durch Wärmestrahlung während des Bedampfens vermeiden. Außerdem wird eine gleichmäßige Dicke der Aufdampfschichten gewährleistet. Durch Drehen des Rades von außen wurden die Folien nacheinander in den Strahl gefahren. Nach dem Bedampfen einer Trägerschicht mußte das Rad zum Messen der Absorption um einen Winkel von 90° gedreht werden. Für die Bestimmung der Schichtdicken mit dem Tolansky-Verfahren konnten neben die Absorptionsfolien Glasobjektträger eingespannt werden. Außerdem war neben dem Filterrad ein Schwingquarz angebracht.

Unmittelbar unterhalb des Folienträgerrades befand sich eine Blende mit einem Loch von der Größe einer Absorptionsfolie. Diese Blende sollte gewährleisten, daß jeweils nur eine Trägerfolie bedampft wurde.

An den beiden übrigen Teilen des Gehäuses waren die Vakuumpumpen und eine Kühlfalle befestigt. Der Rezipient wurde mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe mit einer Saugleistung von 250 l/sec abgepumpt. Mit dieser Pumpe wurde ein Druck von $7,5 \cdot 10^{-6}$ Torr erreicht. Zusätzlich konnte eine Titansublimationspumpe mit einer Saugleistung von ca. 1200 l/sec betrieben werden, die den Druck in der Vakuumkammer auf $8 \cdot 10^{-7}$ Torr senkte. Eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle sorgte für einen minimalen Enddruck von $5 \cdot 10^{-7}$ Torr.

b) Trägerfolien

Die Trägerfolien wurden aus Bakelit, Zapon und Kohlenstoff hergestellt. Jeweils 1 g Bakelit bzw. Zapon wurden in 100 cm³ Amylacetat gelöst. Nach dem Herausziehen eines in diese Lösung getauchten Objektträgers trocknete ein dünner Film der gelösten Substanz auf der Glasoberfläche an. Der Film wurde dann an den Rändern und quer über den Objektträger in der gewünschten Größe eingeritzt. Beim langsamen Eintauchen des Objektträgers in Wasser löste sich die Folie vom Träger und schwamm infolge der Oberflächenspannung auf dem Wasser ab. Die Schichtdicken der auf diese Weise hergestellten Trägerfolien schwankten zwischen 1000 Å und 1500 Å.

Die Kohlenstoffschichten wurden von Yissum Research Development Company geliefert. Es handelte sich um Glasobjektträger, die zunächst mit einer wasserlöslichen Substanz beschichtet waren. Auf diesem Substrat befand sich eine Kohlenstoffschicht, die ebenfalls nach dem oben beschriebenen Verfahren abgelöst werden konnte. Als Trägerfolien fanden Schichten mit Massenbelegungen von 20 und 30 µg/cm² Verwendung.

Sämtliche Trägerfolien wurden auf Aluminiumringe aufgefangen, über die Kupfernetze mit einer Maschenweite von 75 µ gespannt waren. Der Durchmesser der Ringe betrug 18 mm.

c) Aufdampfen der Metallfolien

Die Elemente Cer und Samarium lagen als Blöcke, Praseodym und Neodym in Stangenform vor. Alle Materialien besaßen einen Reinheitsgrad von 99,99 %. Von den Blöcken bzw. Stangen wurden kleinere Stücke mit Hilfe eines Meißels abgetrennt.

Das Verdampfen von Cer erfolgte zunächst aus einem Wolframschiffchen. Es stellte sich jedoch heraus, daß sowohl das Element als auch das Oxyd mit Wolfram reagierten. Da die Möglichkeit bestand, daß außer Cer auch Wolfram mit verdampfte, wurden Element und Oxyd außerdem aus einem nicht mit Cer reagierenden Keramikschiffchen verdampft. Der spektrale Verlauf und die Höhe des Absorptionskoeffizienten lieferten keinen Hinweis darauf, daß auch Wolfram auf die Trägerfolien aufdampfte.

Praseodym, Neodym und Samarium wurden aus einem Tantalschiffchen verdampft.

Während Cer, Praseodym und Neodym schmelzen, sublimiert Samarium. Nachdem eine Schicht von ca. 200 Å aufgedampft war, sank im allgemeinen bei konstanter Schiffchentemperatur die Aufdampftrate stark ab. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur gab es eruptionsartige Dampfausbrüche aus dem Schiffchen. Das Samariumstück zeigte nach dem Belüften des Rezipienten eine graue, nicht metallische Oberfläche. Bei allen Metallen konnte eine starke Getterwirkung nach dem Verdampfen beobachtet werden. Das wurde dazu ausgenutzt, den Druck im Rezipienten zu erniedrigen und so einen Teil der Restgase, die leicht mit den Lanthaniden reagieren, zu entfernen. Bei geschlossener Blende wurde ein Teil des Aufdampfmaterials in die Umgebung des Schiffchens verdampft. Erst wenn der Druck nicht weiter sank, wurde die Blende geöffnet und die Trägerfolie bedampft.

Die Aufdampfraten lagen für alle Elemente zwischen 5 und 35 Å/sec. Die Schichtdicken wurden zwischen 150 Å und 2500 Å verändert. Die Herstellung dickerer Schichten, wie es für die Untersuchung der Feinstruktur in der Nähe der $N_{IV,V}$ -Kante wünschenswert gewesen wäre, gelang nicht. Die starke Wärmestrahlung, die insbesondere bei der Herstellung sehr dicker Absorptionsschichten auf die Trägerfolien einwirkte, führte zum Zerreißen der Folien.

2. Präparation der Oxydfolien

Die Oxyde der Lanthaniden lagen in Pulverform mit einem Reinheitsgrad von 99,99 % vor. Sie wurden auf Kohlenstoffschichten aufgedampft, die sich noch auf den Glasobjektträgern befanden.

Als Verdampferquellen fanden für alle Oxyde Wolframschiffchen, für Ceroyd außerdem noch Keramikschiffchen Verwendung. Die Aufdampfraten betrugen 5 bis 15 Å/sec, die Schichtdicken schwankten zwischen 200 und 2000 Å.

Die mit der Oxydschicht bedeckten Kohleschichten konnten in der beschriebenen Weise von den Glasträgern in Wasser abgelöst und auf mit Kupfernetzen bespannte Aluminiumringe aufgefangen werden.

Die Bestimmung des elektrischen Widerstandes während des Aufdampfprozesses bestätigte den nichtmetallischen Charakter der Aufdampfschichten. Der Widerstand von 2000 Å dicken Oxydfolien war größer als $10^{10} \Omega$. Dagegen sank beim Aufdampfen von Samariumoxyd der Widerstand einer etwa 50 Å dicken Schicht unter $10^3 \Omega$. Samariumoxyd wird also beim Verdampfen im Vakuum in die Elemente aufgespalten, so daß Absorptionsschichten aus Samariumoxyd nicht hergestellt werden konnten.

3. Schichtdickenbestimmung

Schwierigkeiten bereitete die Bestimmung der Schichtdicken der aufgedampften Metalle. Es wurden drei verschiedene Verfahren angewendet.

a) Tolansky-Verfahren³⁹

Bei der Schichtdickenbestimmung nach Tolansky handelt es sich um ein interferometrisches Verfahren. Durch Mehrfachreflexion an der mit Silber verspiegelten Aufdampfschicht und einer darüber gelegten halbdurchlässigen Platte werden Interferenzlinien erzeugt (Abb. 8). Durch Ausmessen des Abstandes s der Interferenzlinien und der Tiefe des Grabens 6 erhält man die Schichtdicke d aus

$$d = \frac{t}{s} \cdot \frac{\lambda}{2}$$

λ = Wellenlänge des Lichtes

Gleichzeitig mit den Absorptionsfolien wurden Glasobjektträger bedampft, auf denen ein 0,2 mm dicker Draht, der unter die Objektträger gelegt war, einen Graben abschattete. Zur Verspiegelung, die für das Tolansky-Verfahren notwendig ist, konnten diese Schichten in situ aus einem zweiten mit eingebauten Schiffchen mit Silber bedampft werden. Außerdem sollte die Silberschicht eine sofortige Oxydation der Aufdampfschichten bei der Belüftung des Rezipienten verhindern. Die verspiegelten Schichten von Cer zeigten nach einigen Stunden, die Schichten von Praseodym und Neodym nach einigen Tagen starke Oberflächenrauigkeiten, so daß die Schichtdicken unmittelbar nach dem Belüften des Rezipienten ausgemessen werden mußten.

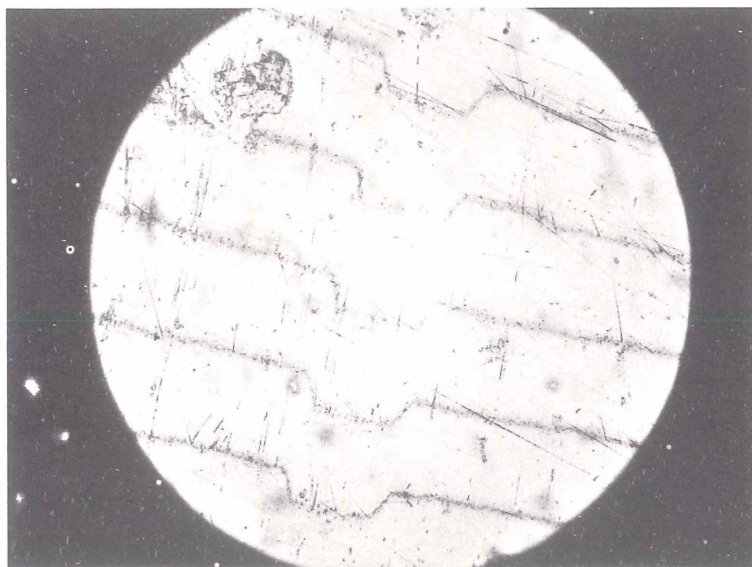
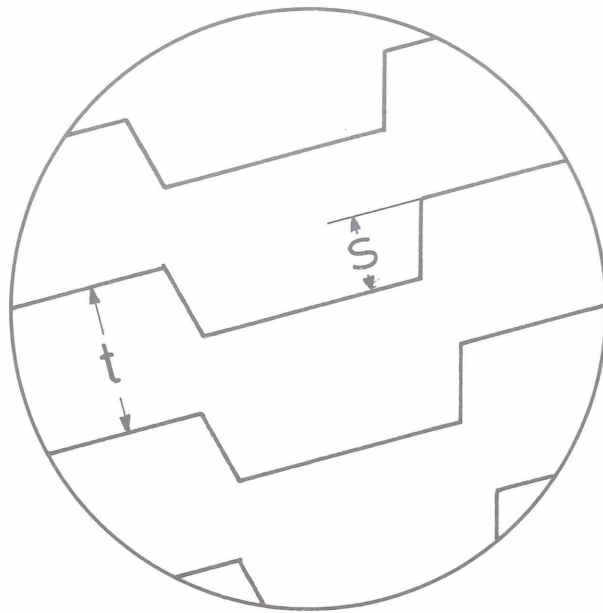


Abbildung 8 : Interferenzlinien beim Tolanskyverfahren

Der Fehler in der Schichtdicke beträgt bei diesem Verfahren etwa $\pm 40 \text{ \AA}$. Die große Ungenauigkeit macht das Tolansky-Verfahren für sehr dünne Schichten ungeeignet, da der relative Fehler bei der Bestimmung der Dicke und damit des Absorptionskoeffizienten mit abnehmender Schichtdicke zunimmt.

b) Schwingquarzverfahren⁴⁰

Während des Aufdampfvorganges wurde ein Schwingquarz, der in der gleichen Höhe wie die Trägerfolie angeordnet war, mitbedampft. Die Änderung der Eigenfrequenz des Schwingquarzes ist der Änderung der Massenbelegung proportional. Unter der Annahme, daß die Dichte der aufgedampften Schicht gleich der makroskopischen Dichte des Materials ist, kann die Schichtdicke bestimmt werden. Der Quarz wurde durch Aufdampfen einer möglichst dicken Silberschicht und Ausmessen der Schichtdicke nach dem Tolansky-Verfahren geeicht. Beim Belüften des Rezipienten stieg die Eigenfrequenz des Quarzes wahrscheinlich infolge der sofort einsetzenden Oxydation der Aufdampfschichten zunächst rasch an. Die Frequenzänderung nach etwa 10 Minuten entsprach, unabhängig von der Dicke der aufgedampften Schicht, einer Massenbelegung von $2 - 3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Die weitere Frequenzänderung geschah sehr langsam. Bei den in situ mit Silber bedampften Schichten wurde dieser Effekt nicht beobachtet.

c) Bestimmung der Schichtdickenverhältnisse aus der Absorption

Aus den Absorptionsspektren kann das Verhältnis der Schichtdicken verschieden dicker Folien bestimmt werden.

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{\ln \frac{I_o^{(1)}}{I^{(1)}}}{\ln \frac{I_o^{(2)}}{I^{(2)}}}$$

Dabei sind $\frac{I_o^{(1)}}{I^{(1)}}$ bzw. $\frac{I_o^{(2)}}{I^{(2)}}$ die Verhältnisse der Intensitäten vom Referenzspektrum und vom Absorptionsspektrum für eine bestimmte Wellenlänge.

Um die absoluten Schichtdicken bestimmen zu können, muß eine Eichung durchgeführt werden. Sie erfolgte durch Ausmessen dicker Schichten nach dem Tolansky-Verfahren.

d) Anwendung und Vergleich der verschiedenen Verfahren

Das Tolansky-Verfahren fand bei der Bestimmung der Dicken von Folien, die zur Untersuchung der Feinstruktur in den Absorptionsspektren der Lanthaniden dienten, Anwendung. Hier waren möglichst große Schichtdicken erwünscht, so daß der relative Fehler bei der Bestimmung der Schichtdicken klein gehalten werden konnte (3 - 10 %).

Bei der Untersuchung der Kontinuumsabsorption konnten wegen der großen Absorptionskoeffizienten nur sehr dünne Schichten (150 Å bis 500 Å) verwendet werden. Um den Fehler bei der Berechnung des Absorptionskoeffizienten auch in diesem Bereich klein zu halten, wurden zunächst die Schichtdickenverhältnisse aus der Absorption bestimmt. Die Anpassung an einen Punkt im Bereich der Feinstruktur lieferte die absoluten Schichtdicken.

Bei allen Messungen konnte die Schichtdickenbestimmung mit Hilfe des Schwingquarzes vorgenommen werden. Es zeigte sich, daß die mit diesem Verfahren gemessenen Werte zwischen 5 % und 15 % kleiner waren als die Dicken, die man mit dem Tolansky-Verfahren erhielt. Diese Abweichungen können ein Hinweis darauf sein, daß die Dichte der Aufdampfschichten geringer ist als die makroskopische Dichte der verdampften Materialien. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei den Übergangselementen Tantal, Wolfram und Rhenium beobachtet.⁵

VI. Durchführung des Experimentes, Auswertung und Fehlerquellen

1. Gemessene Spektren

Von den Elementen Cer, Praseodym, Neodym und Samarium wurden jeweils etwa 10 Spektren der Feinstruktur am Einsatz der $N_{IV,V}$ -Absorption und 6 Spektren der Kontinuumsabsorption gemessen. Die Absorption der Oxyde von Cer, Praseodym und Neodym wurde an jeweils 6 Schichten untersucht. Samariumoxyd wurde nicht untersucht. Die Schichtdicken der Trägerfolien aus Bakelit und Zapon schwankten um 30 %; die Dicken der Kohlefolien wichen um maximal 10 % von den Angaben der Hersteller ab (Yissum Research Development Company). Um eine Verfälschung der Ergebnisse bei der Berechnung des Absorptionskoeffizienten zu vermeiden, wurde vor dem Aufdampfen einer Metallschicht das Referenzspektrum der Trägerfolie gemessen.

2. Berechnung des Absorptionskoeffizienten

Die gemessenen Spektren wurden mit einem Kurvenfolger abgefahren. Ein IBM Kartenlocher stanzte die mit zwei Digitalvoltmetern punktweise abgelesenen X- und Y-Koordinaten in Lochkarten.

Die Berechnung der Absorptionskoeffizienten wurde mit Hilfe einer Rechenmaschine des Typs IBM 360/75 durchgeführt.

Mit den Parametern der Spektrographenjustierung, Glanzwinkel und Gitterkonstante, ermittelte das Rechenprogramm zunächst den Zusammenhang zwischen der X-Koordinate der Spektren und der Wellenlänge. Aus dem Verhältnis der Intensitäten vom Referenzspektrum und Transmissionsspektrum und den Schichtdicken wurde der lineare Absorptionskoeffizient μ berechnet. Der Programmausdruck lieferte den Verlauf des Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

3. Fehler

Durch Oxydation der Oberflächen der Metalle konnte das Meßergebnis verfälscht werden. Daher wurden bei der Berechnung der Absorptionskoeffizienten die transmittierten Intensitäten zweier verschieden dicker Schichten durcheinander dividiert. Die Einflüsse der Oberflächenschichten heben sich dann heraus.

Die Absorptionsspektren, die auf diese Art berechnet wurden, unterschieden sich nicht von den Spektren, die man erhielt, wenn Oberflächeneffekte nicht berücksichtigt wurden. Dieses Ergebnis zeigt, daß die untersuchten Metalle bei dem im Rezipienten herrschenden Druck von $5 \cdot 10^{-7}$ Torr nur sehr langsam oxydieren. Außerdem ist dies ein Hinweis auf die vernachlässigbar geringe Reflexion an den Absorptionsfolien im Vakuum-Ultraviolett.

Die bei den verschiedenen Methoden zur Schichtdickenbestimmung auftretenden Fehler wirken sich ebenfalls auf das Meßergebnis aus.

Nicht berücksichtigt werden konnte der Einfluß von kleinen Rissen oder Löchern in den Absorptionsfolien, die möglicherweise während des Aufdampf-vorganges entstanden waren. Größere Löcher und das teilweise Zerreißen der Folien konnte durch einen Fensterflansch in der Aufdampfapparatur beobachtet werden. Diese Schichten wurden nicht gemessen. Das Primärspektrum begann bei etwa $\lambda = 65 \text{ \AA}$ (190 eV), so daß bis $130 \text{ \AA}$ (95 eV), also in dem gesamten gemessenen Bereich, keine höheren Ordnungen auftraten. Beimengungen von Streulicht können das Meßergebnis verfälschen. Sie hängen jedoch vom gesamten Absorptionsspektrum ab und sind quantitativ nicht zu erfassen. Durch Überprüfung der Schichtdickenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten konnte festgestellt werden, daß der Fehler, der durch Streulicht entsteht, klein gegen die übrigen Fehler ist.

Nach der Aufzeichnung eines Spektrums konnte sich die Signalverstärkung durch langzeitliche Schwankungen in der Elektronik geringfügig geändert haben. Der dadurch auftretende Fehler wurde durch mehrfaches Überfahren des gleichen Spektrums und Mittelung über die maximal um 2 % voneinander abweichenden Meßkurven beseitigt.

4. Bildung des Mittelwertes verschiedener Messungen

Die für verschiedene Schichtdicken berechneten Absorptionskurven wurden für jedes Material auf ein gemeinsames Blatt übertragen. Die Absorptionskoeffizienten der mit Hilfe sehr dicker Aufdampfschichten ($500 - 2500 \text{ \AA}$) gemessenen Spektren der Feinstruktur schwankten um maximal 10 %. Jedes der Spektren wurde mit gleichem Gewicht zur Mittelwertbildung herangezogen. Die Absorptionskoeffizienten der Kontinuumsabsorption wichen wesentlich stärker voneinander ab, wenn man zur Schichtdickenbestimmung das Tolansky-Verfahren anwendete. Der Grund hierfür ist, daß nur Schichten mit Dicken

von 150 Å bis 500 Å verwendet werden konnten, für die der Fehler in der Dickenbestimmung groß ist. Daraufhin wurde das in Abschnitt V. 3. c) beschriebene Verfahren benutzt, die Schichtdicken aus der Absorption im Bereich der Feinstruktur zu ermitteln. Die mit diesen Schichtdicken berechneten Absorptionskoeffizienten wichen wie die μ -Werte im Bereich der Feinstruktur um maximal 10 % voneinander ab. Auch hier erhielten alle Spektren bei der Mittelwertbildung das gleiche Gewicht.

VII. Ergebnisse und Deutung

1. Verlauf der Absorptionsspektren

Der gemessene spektrale Verlauf des Absorptionskoeffizienten ist für die Elemente Ce, Pr, Nd und Sm sowie für Ce_2O_3 in den Abbildungen 9 bis 18 dargestellt. Die Spektren von Pr_6O_{11} und Nd_2O_3 sind nicht wiedergegeben. Sie sind im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch mit den Spektren der Elemente.

Die Bindungsenergien⁴¹ der 4d-Elektronen der Lanthaniden sind durch Marken in den Spektren angegeben. Das charakteristische Merkmal aller gemessenen Absorptionsverläufe ist ein Bereich ausgeprägter Feinstruktur in der Umgebung des Einsatzes der Absorption durch 4d-Elektronen. Zu höheren Energien schließt sich ein breiter Bereich erhöhter Absorption an. Auch zu niedrigeren Energien steigt die Absorption wieder leicht an.

In der Tabelle 5 sind einige Einzelheiten, die den Absorptionsverlauf in dem gemessenen Bereich charakterisieren, zusammengestellt, Tabelle 6 gibt die Lagen der Feinstrukturmaxima wieder.

Der zunächst sehr steile Anstieg der Absorption von Cer oberhalb des $\text{N}_{\text{IV,V}}^-$ Absorptionseinsatzes zeigt bei 121,5 eV eine Schulter. Das Maximum liegt bei 124,3 eV und hat eine Höhe von $9,2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Zu höheren Energien fällt der Absorptionskoeffizient wieder steil ab. Die Halbwertsbreite des Hauptmaximums beträgt 13,5 eV.

Im Bereich der Feinstruktur von etwa 101 bis 112 eV konnten 11 Maxima identifiziert werden. Auffallend ist bei diesem Element das paarweise Auftreten von Maxima, deren Partner etwa 1 eV auseinanderliegen. Mit den in den Abbildungen verwendeten Bezeichnungen sind es die Paare B-C, D-F, G-H und K-L, wobei B, D, G und K jeweils um etwa 10 bis 15 % größere μ -Werte zeigen als C, F, H und L.

Einige Abweichungen vom Cer-Spektrum werden im Absorptionsverhalten von Ceroxyd beobachtet. Zwar bleibt der grobe Verlauf des breiten Absorptionsmaximums erhalten, jedoch wird der höchste Wert des Absorptionskoeffizienten erst bei 130,8 eV erreicht. Etwa an der Stelle des größten μ -Wertes im Spektrum von Cer bleibt eine Schulter im Ce_2O_3 -Spektrum. Auch die Feinstruktur verändert sich beim Übergang von Cer zum Ceroxyd. Bei den Energien, bei denen im

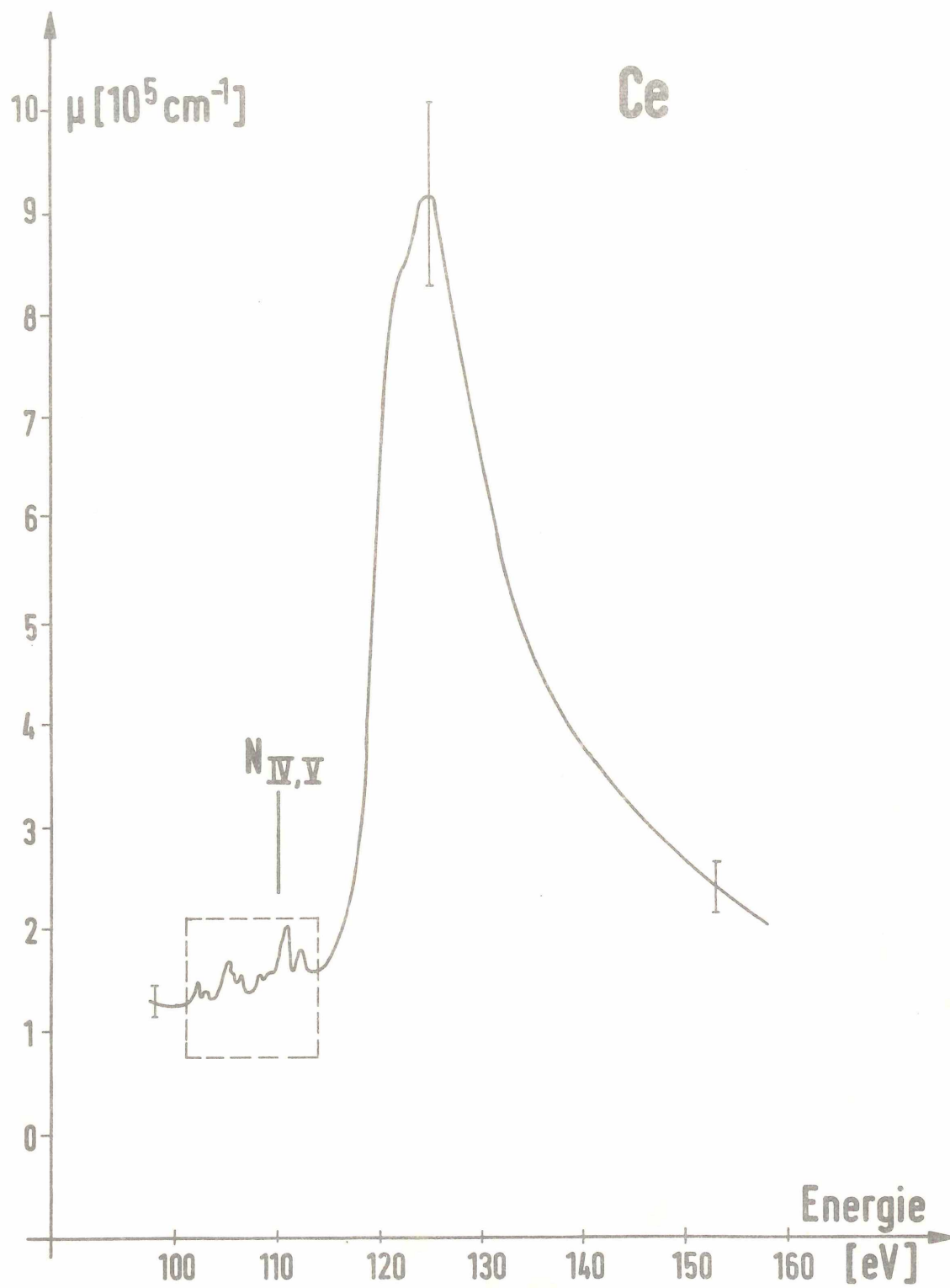


Abbildung 9 : Absorptionsspektrum von Cer

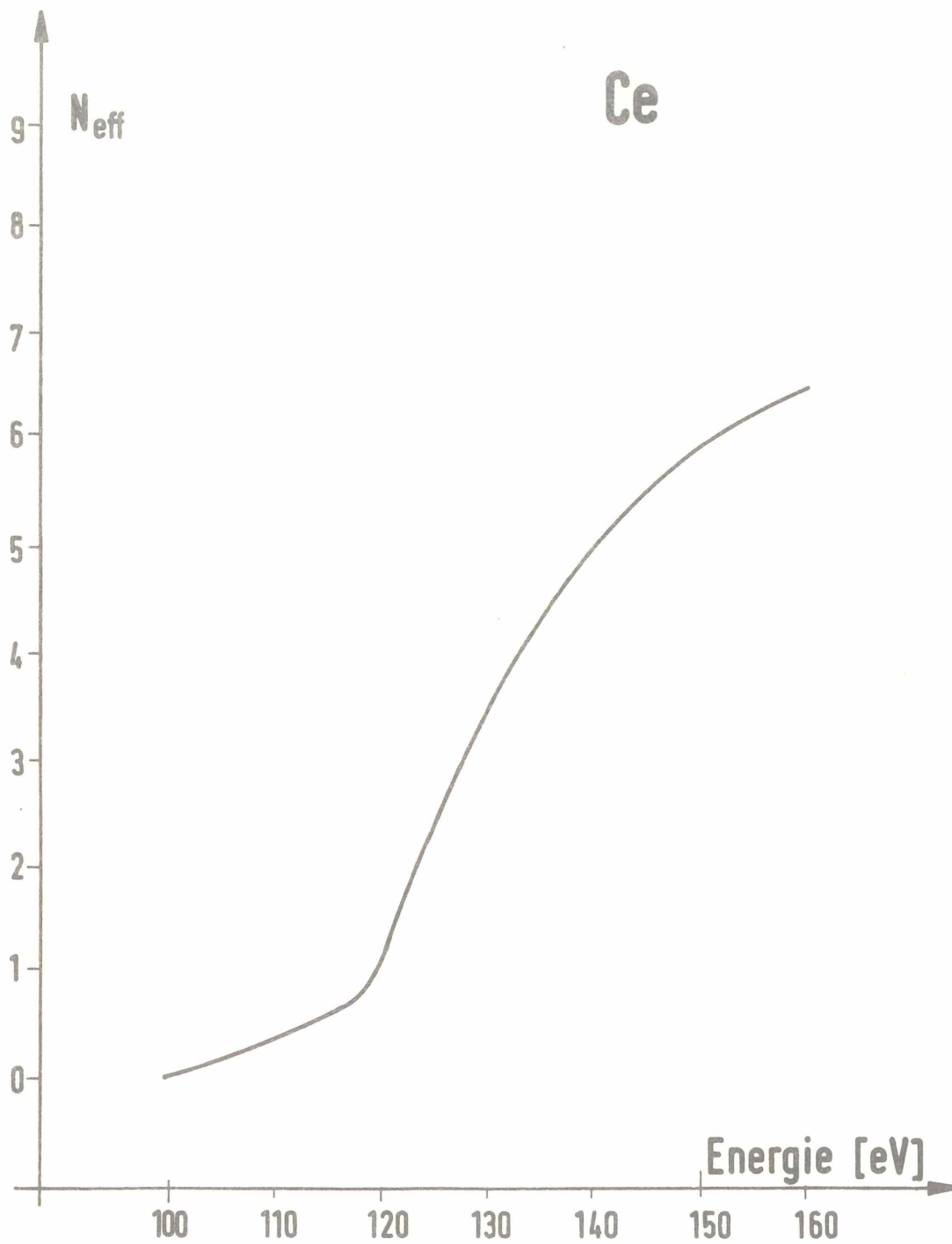


Abbildung 9a : Zahl der effektiven Elektronen (Cer)

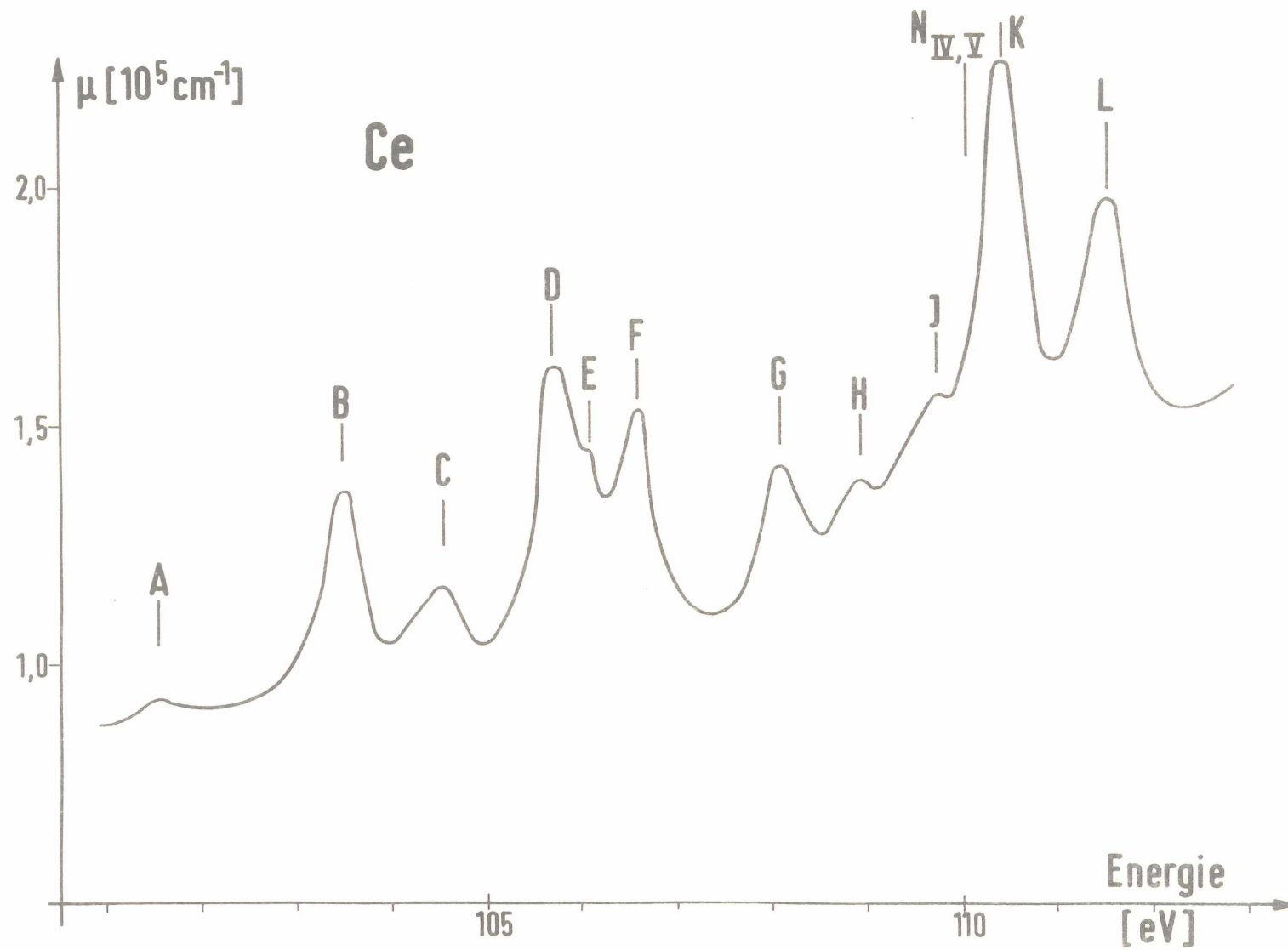


Abbildung 10 : Feinstruktur im Cerspektrum

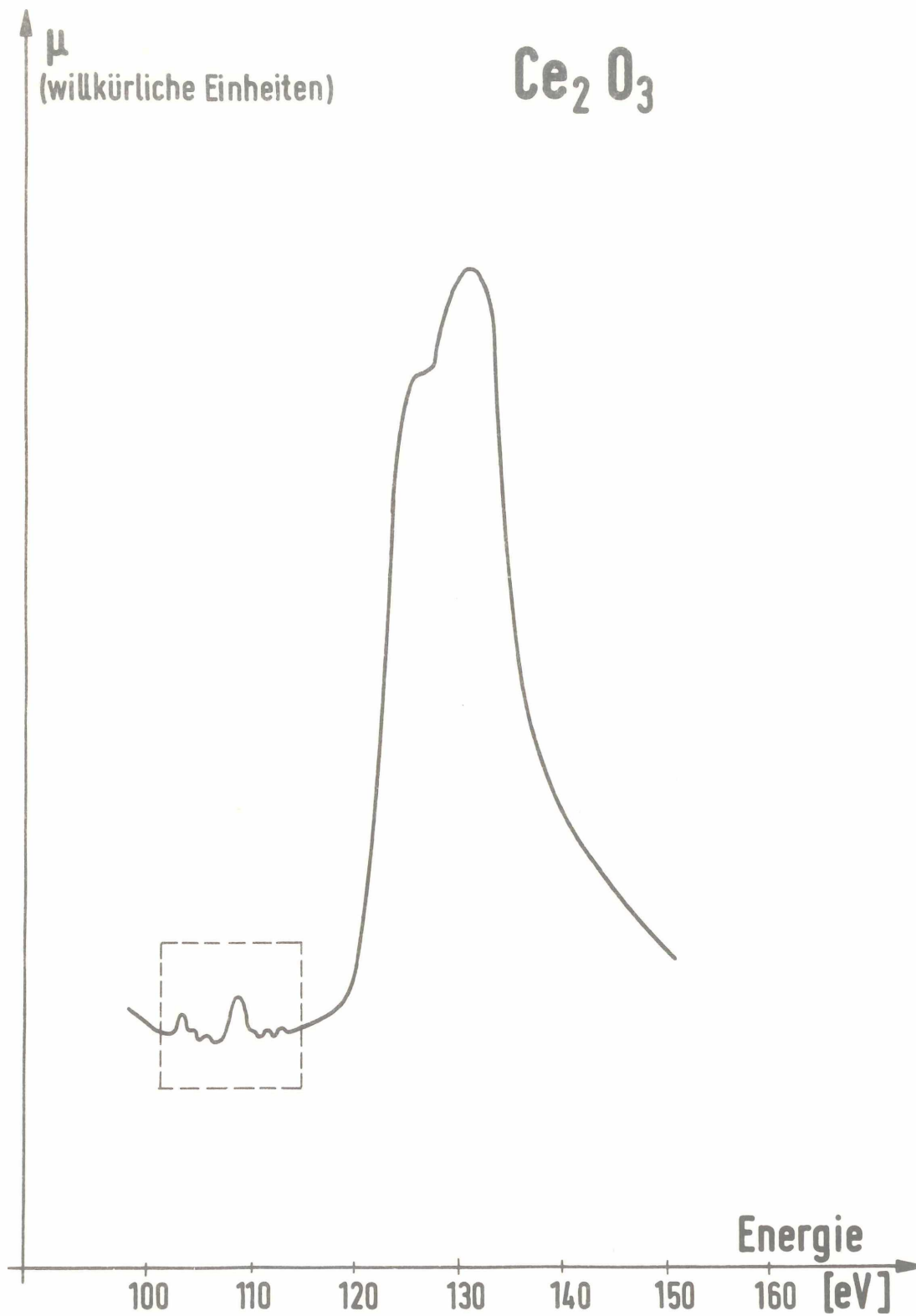


Abbildung 11 : Absorptionsspektrum von Ceroxyd

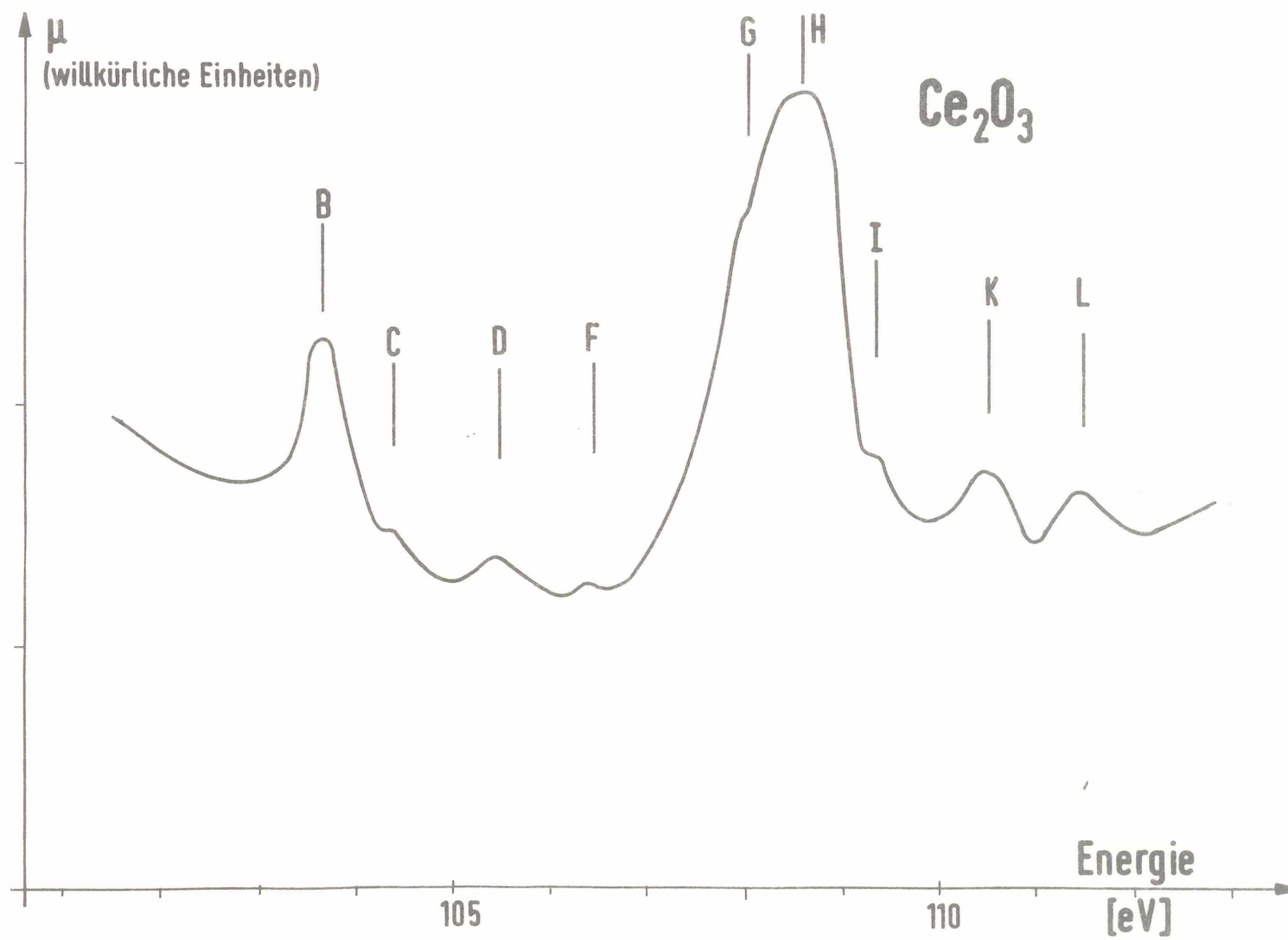


Abbildung 12 : Feinstruktur im Ceroxydspektrum

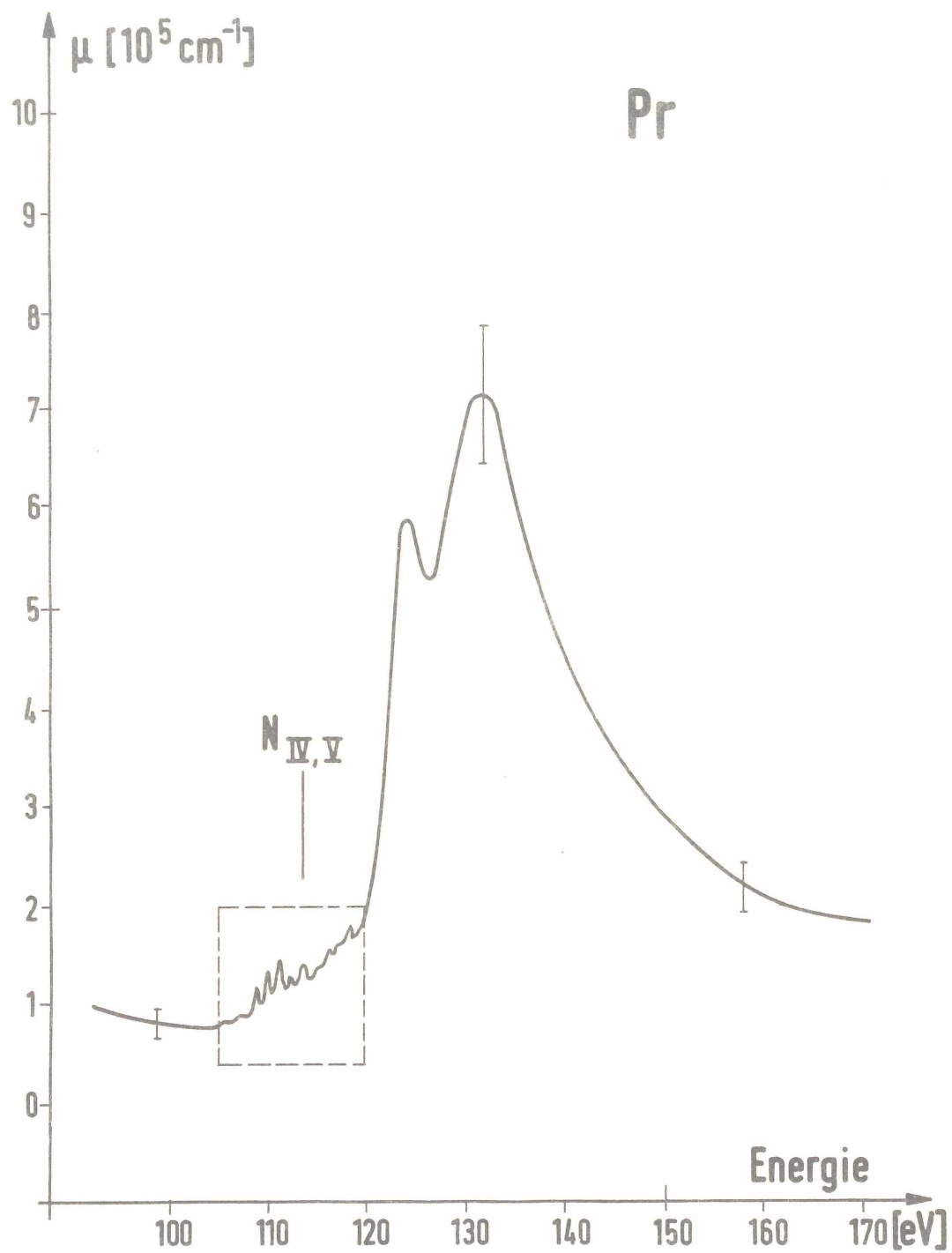


Abbildung 13 : Absorptionsspektrum von Praseodym

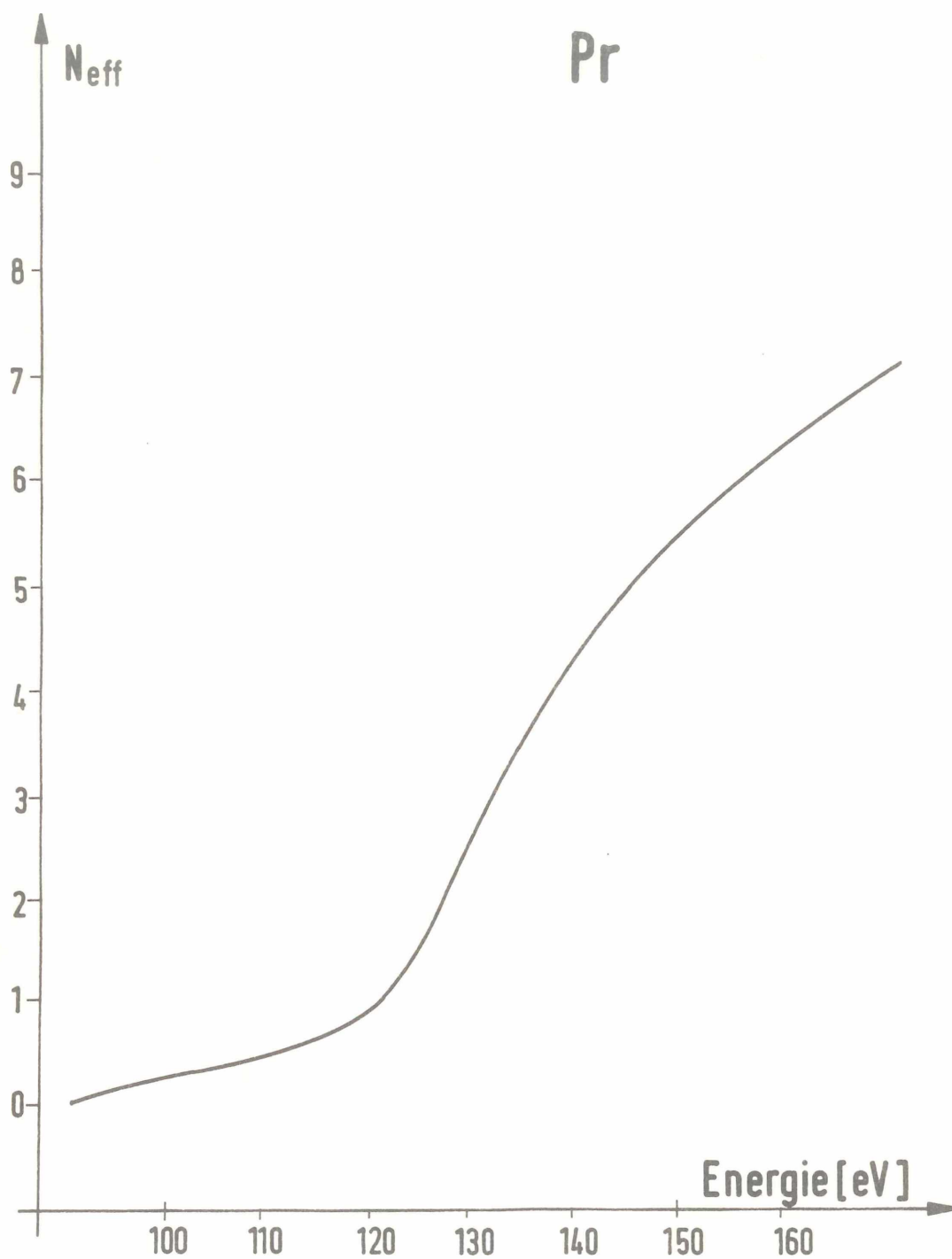


Abbildung 13a : Zahl der effektiven Elektronen (Praseodym)

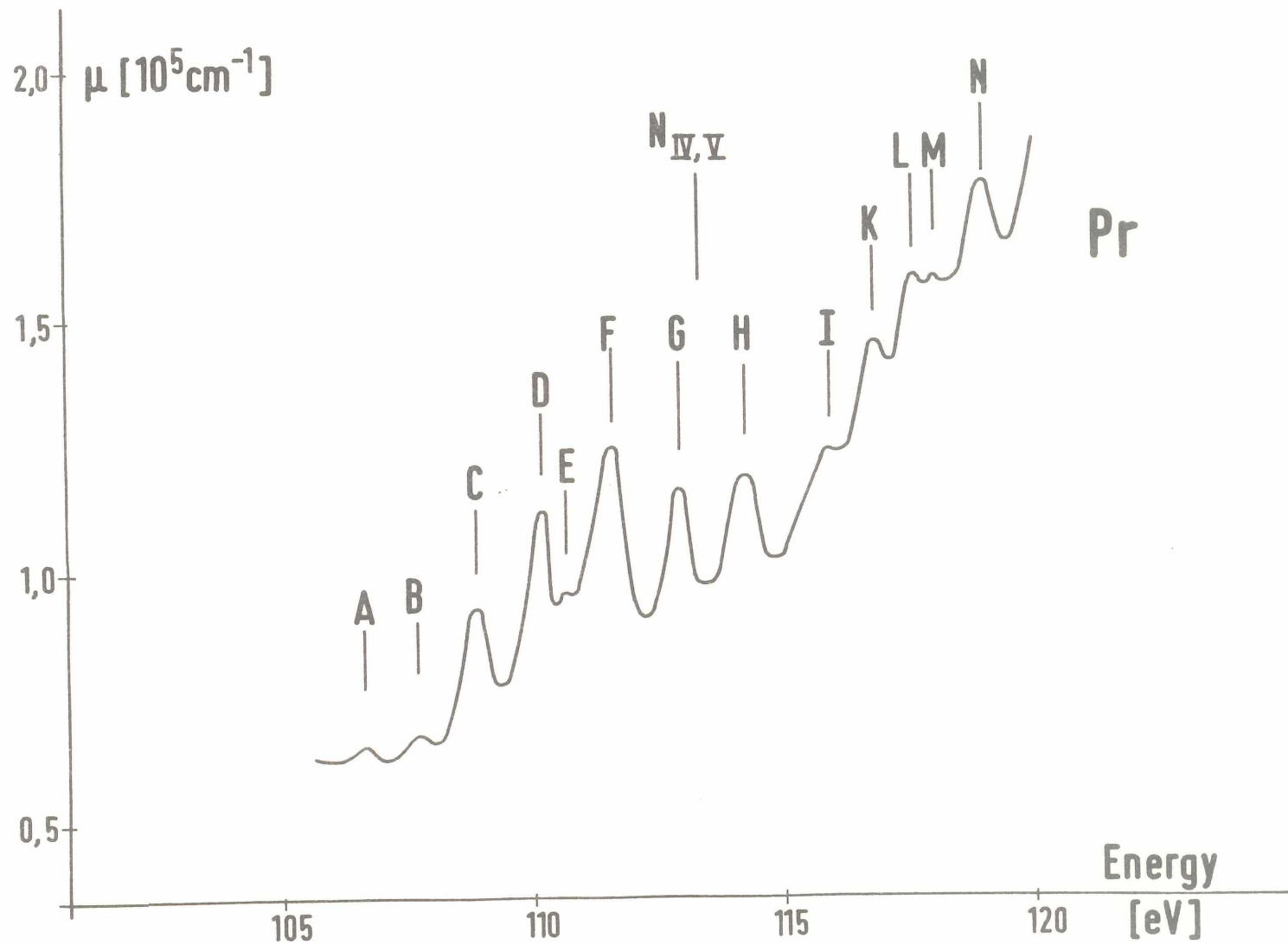


Abbildung 14 : Feinstruktur im Praseodymspektrum

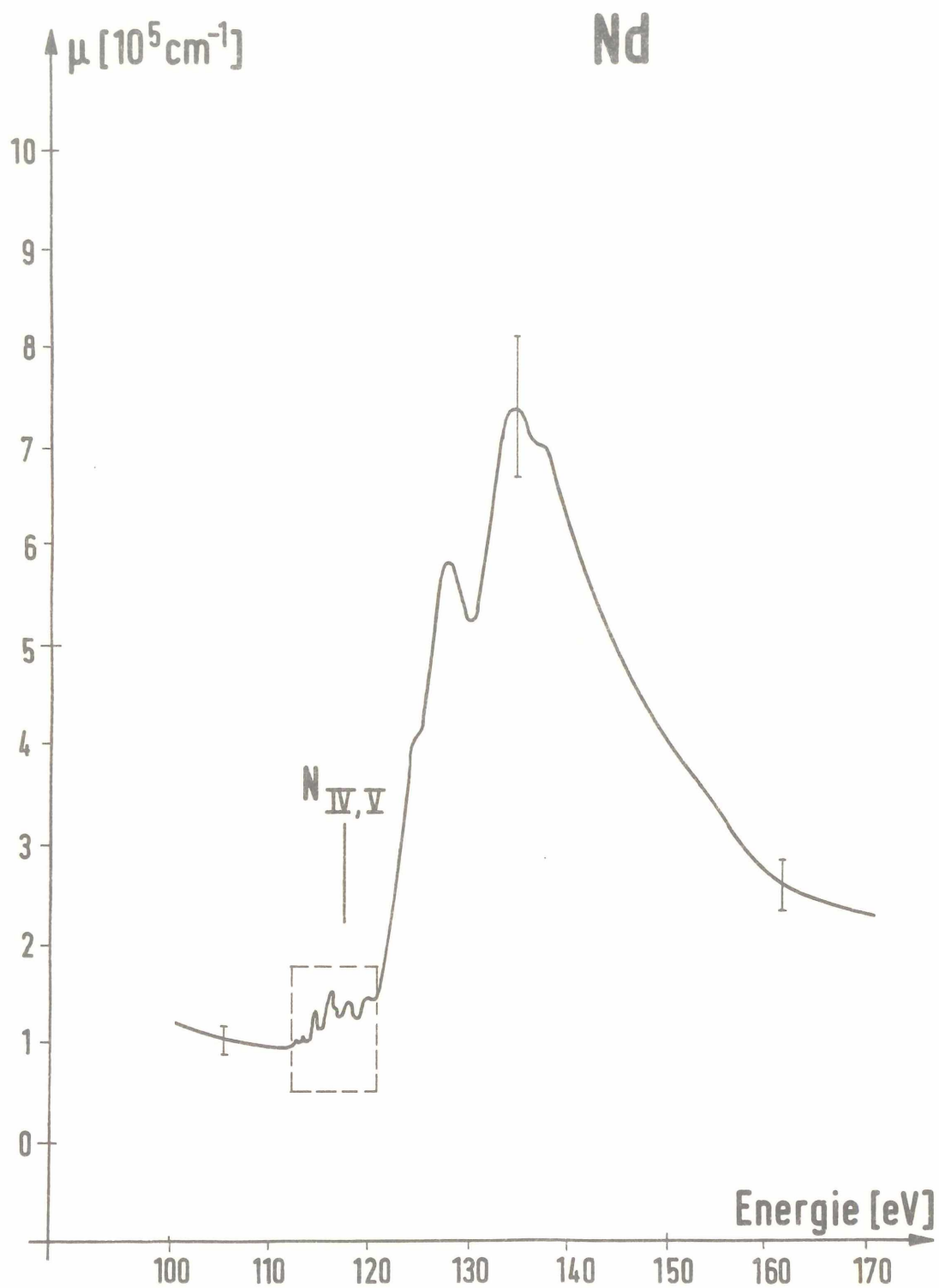


Abbildung15 : Absorptionsspektrum von Neodym

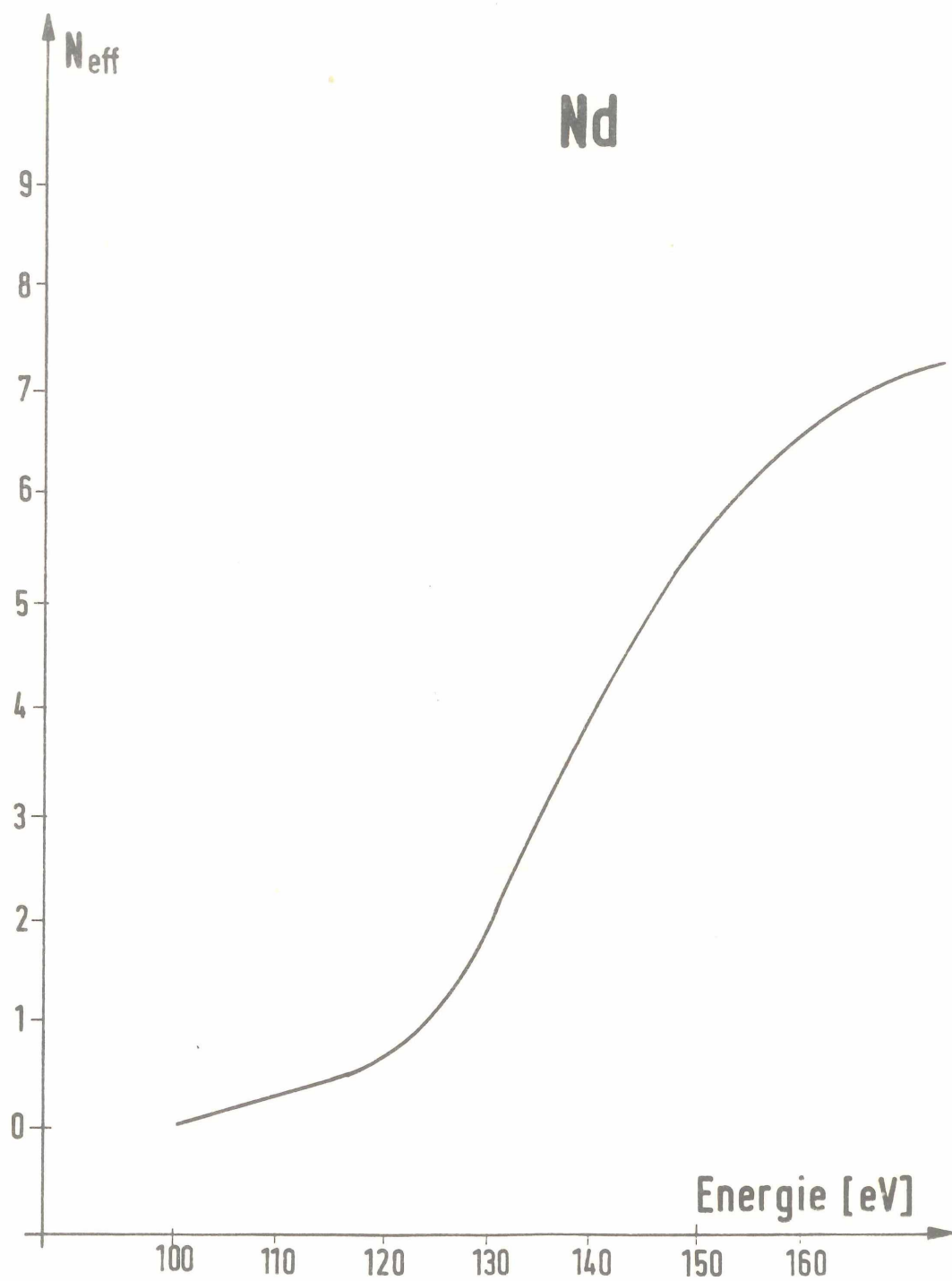


Abbildung 15a : Zahl der effektiven Elektronen (Neodym)

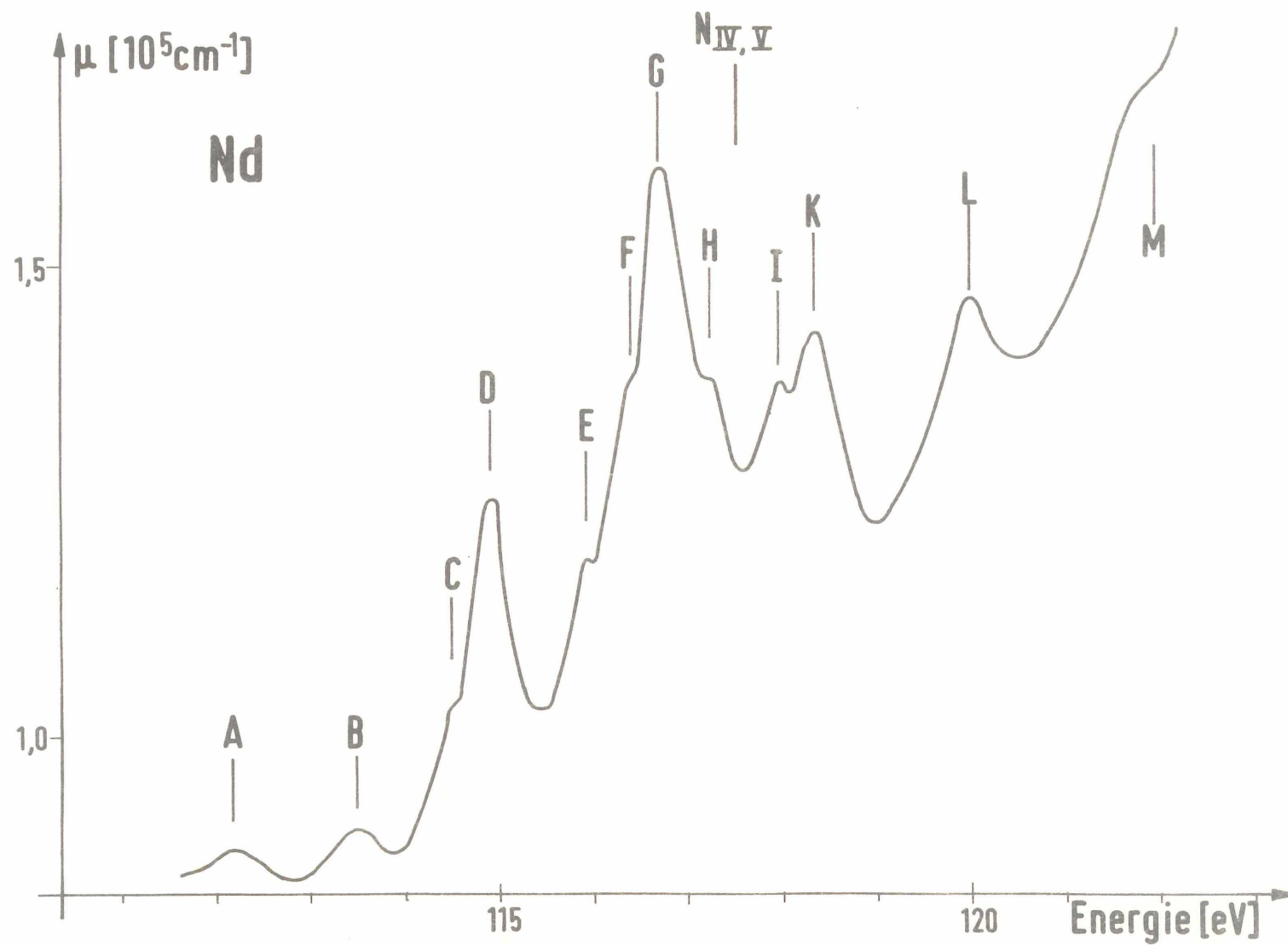


Abbildung 16 : Feinstruktur im Neodymspektrum

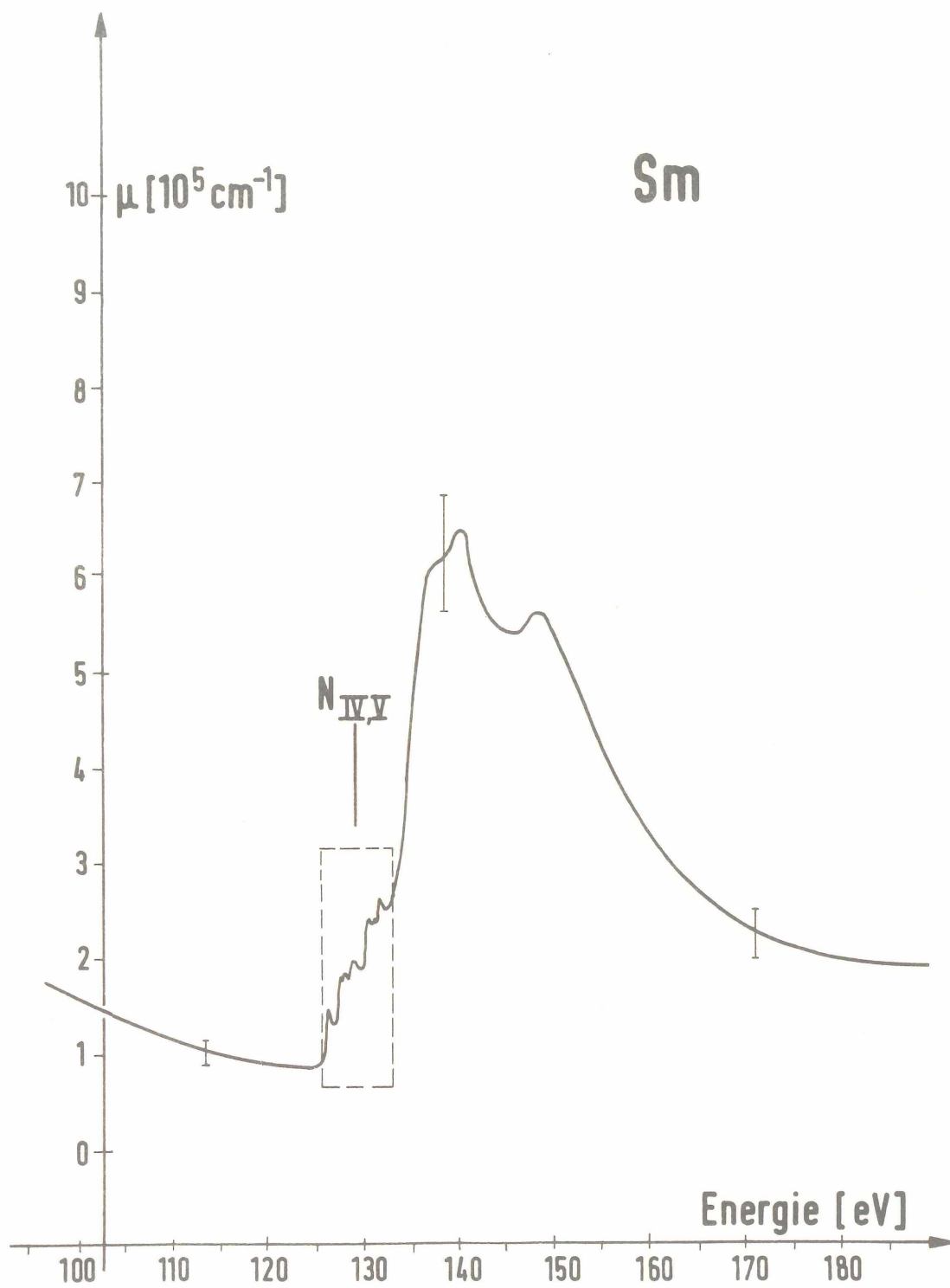


Abbildung 17 : Absorptionsspektrum von Samarium

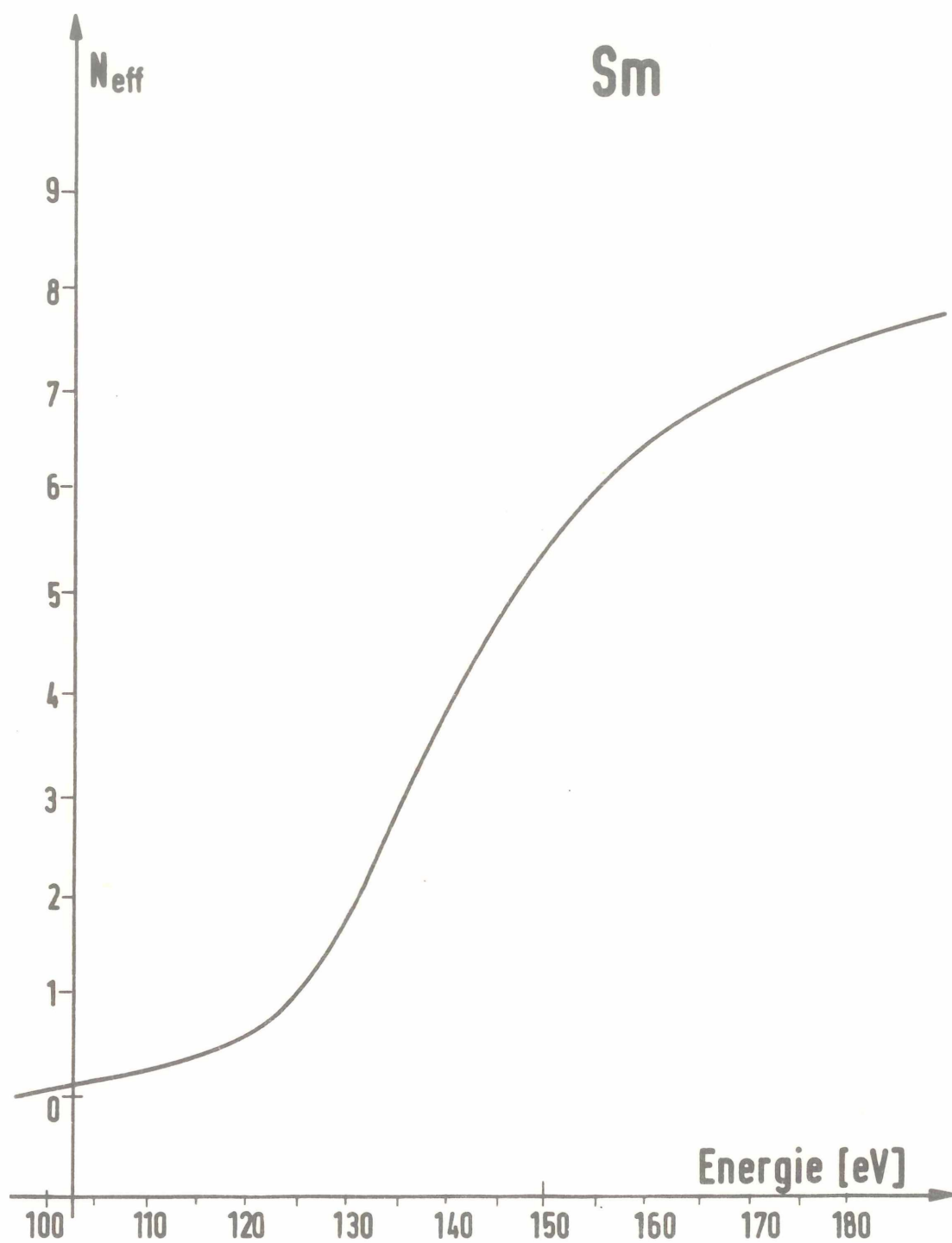


Abbildung 17a : Zahl der effektiven Elektronen (Samarium)

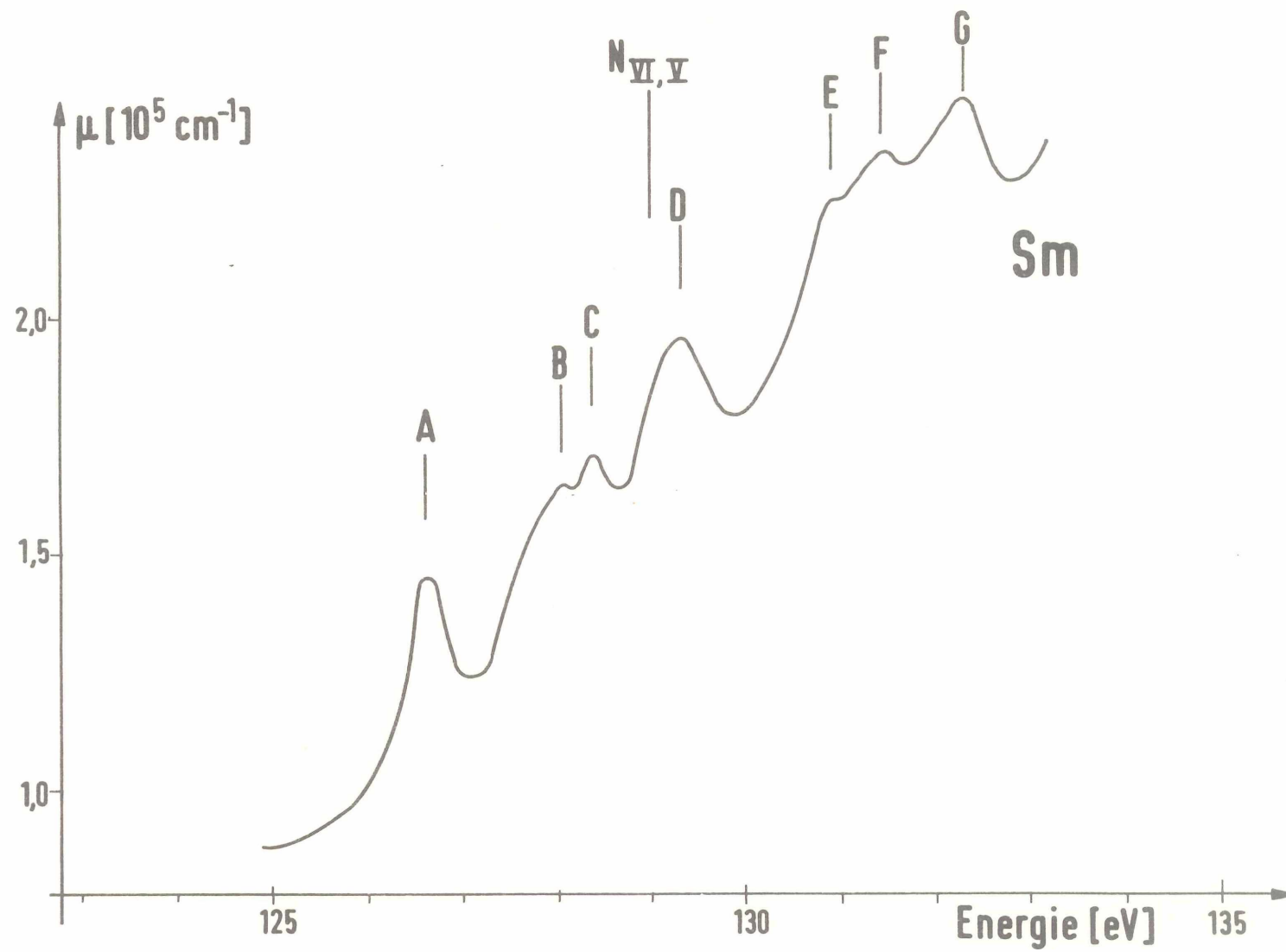


Abbildung 18 : Feinstruktur im Samariumspektrum

Tabelle 5 Einzelheiten der Absorptionsspektren

gemessener Energiebereich (eV)	100-160	100-160	90-170	100-170	95-190
Bereich der Feinstruktur (eV)	101-112	101-112	105-120	111-123	126-133
Lagen der Hauptmaxima (eV)	124,3	125,0 130,8	129,9 131,4	124,4 126,5 127,9 134,1 137,2	137,2 140,0 149,0
Halbwertsbreite der Maxima (eV)	13,5	13,5	21	26	24
Bindungsenergie der 4d-Elektronen ⁴¹ (eV)	110,0±0,6		113,2±0,7	117,5 ± 0,7	129,0±1,2
Zuwachs [‡] des Absorptionskoeffizienten (cm ⁻¹)	7,6·10 ⁵		6,3·10 ⁵	6,3·10 ⁵	5,5·10 ⁵
Höhe des Maximums (cm ⁻¹)	9,2·10 ⁵		7,1·10 ⁵	7,2·10 ⁵	6,5·10 ⁵
Abstand des Maximums von der N _{IV,V} -Kante, gemessen auf halber Höhe (eV)	9		8	7	4,5

[‡] gemessen vom Minimum vor dem Einsatz der N_{IV,V}-Absorption bis zum höchsten Maximum

Tabelle 6 Lagen der Feinstrukturmaxima (eV)

	Ce		Ce ₂ O ₃		Pr, Pr ₆ O ₁₁	
	DESY	Fomichev et al.	DESY	DESY	Fomichev et al.	
A	101,25±0,2			106,70±0,15		
B	103,48±0,1	104,1	103,43±0,15	107,70±0,15		
C	104,56±0,1	105,1	104,47±0,25	108,83±0,1		108,6
D	105,77±0,1	106,4	105,81±0,25	110,12±0,1		109,9
E	106,06±0,1			110,54±0,1		
F	106,58±0,1	107,2	106,52±0,25	111,53±0,1		111,4
G	108,06±0,1	108,9	107,64±0,15	112,81±0,1		112,6
H	108,93±0,1	109,6	108,21±0,15	114,16±0,1		113,8
I	109,70±0,15	110,4	109,37±0,15	115,93±0,1		115,4
K	110,36±0,1	111,2	110,35±0,15	116,74±0,1		116,4
L	111,52±0,1	112,2	111,50±0,15	117,49±0,1		117,2
M				118,02±0,1		
N				118,90±01		118,8

Nd, Nd₂O₃

Sm

DESY

Fomichev
et al.

DESY

Fomichev
et al.

112,18±0,15	111,4	126,65±0,1	127,7
113,45±0,15	112,8	128,06±0,1	128,6
114,51±0,1		128,33±0,1	129,2
114,88±0,1	114,1	129,32±0,1	130,2
115,95±0,1		130,96±0,1	
116,38±0,1		131,47±0,1	132,1
116,62±0,1	115,8	132,28±0,1	133,1
117,25±0,1			
117,93±0,1			
118,34±0,1	117,6		
120,00±0,1	119,5		
121,83±0,15			

Metallspektrum Strukturen auftreten, werden teilweise auch im Absorptionsverlauf des Oxydes Strukturen beobachtet. Die Höhen der Maxima sind jedoch stark verändert. Das Maximum C ist an der hochenergetischen Flanke von B nur noch schwach angedeutet. Das Verhältnis der Höhen von D und F zu der Höhe von B ist im Spektrum des Oxydes wesentlich verkleinert. Die Strukturen K und L sind im Oxyd flacher als im Metall. Statt dessen findet man im Oxyd ein relativ hohes Maximum H bei 108,21 eV, an dessen beiden Flanken sich jeweils eine Stufe befindet. Eine Zuordnung von G, H und I zu den Strukturen im Spektrum des Metalls gelingt nicht. Die Maxima A und E in der Absorption des Metalls wurden beim Oxyd nicht gefunden.

In den Spektren der Metalle Pr, Nd und Sm findet man ebenfalls oberhalb der Bindungsenergie der 4d-Elektronen einen starken Anstieg der Absorption. Das darauf folgende Maximum, das in zwei Teile aufgespalten ist, hat eine Halbwertsbreite von 21 eV bei Pr, 26 eV bei Nd und 24 eV bei Sm. Zu höheren Energien beobachtet man einen steilen Abfall des Absorptionskoeffizienten. Das Spektrum von Pr ist ähnlich dem Absorptionsverlauf von Nd. In beiden Fällen erreicht das zweite Maximum (131,4 eV bei Pr; 134,1 eV bei Nd) einen größeren μ -Wert als das erste Maximum (123,9 eV bei Pr; 127,9 eV bei Nd). Der Höhenunterschied der beiden Maxima beträgt $1,3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ im Absorptionsspektrum von Pr und $1,6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ im Spektrum von Nd. Im Spektrum von Samarium ist der Absorptionskoeffizient des ersten Maximums bei 140,0 eV um $0,9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ größer als der des zweiten Maximums bei 149,0 eV. Zusätzlich findet man bei Nd an der niederenergetischen Flanke des Hauptmaximums zwei Stufen bei 124,4 eV und 126,5 eV. Im Spektrum von Sm findet man eine Stufe bei 137,2 eV.

Im Bereich der Feinstruktur konnten bei Pr 13, bei Nd 12 und bei Sm 7 Absorptionsmaxima aufgelöst werden.

In den Spektren der untersuchten Elemente kann man folgende systematischen Änderungen beobachten: Mit wachsender Ordnungszahl verschiebt sich entsprechend der wachsenden Bindungsenergie der 4d-Elektronen das Maximum der Absorption zu höheren Energien. Gleichzeitig verringert sich der Abstand vom Einsatz der $N_{IV,V}$ -Absorption, gemessen auf halber Höhe des Maximums, von 9 eV bei Cer auf 4,5 eV bei Samarium. Der mittlere Abstand des Feinstrukturbereiches bezüglich des $N_{IV,V}$ -Absorptionseinsatzes beträgt bei Ce etwa 3,5 eV, bei Pr, Nd und Sm etwa 1 eV. Er bleibt also für die letzten Metalle gleich. Die Feinstruktur wandert mit fortschreitender Ordnungszahl in den darauf folgenden Anstieg der

Absorption hinein. Während im Spektrum von Cer die Feinstruktur und der Anstieg noch deutlich voneinander getrennt sind, wird die niederenergetische Flanke des Maximums im Samariumspektrum bereits bis zu einem Drittel der Gesamthöhe von der Feinstruktur überlagert.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Absorption wurden Folien von Ce, Pr, Nd und Sm in einem Kryostaten untergebracht und auf 77° K abgekühlt. Die bei dieser Temperatur aufgenommenen Spektren unterscheiden sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht von dem bei Zimmertemperatur gemessenen Absorptionsverlauf.

2. Vergleich mit Absorptionsmessungen im gleichen Spektralgebiet

Der Absorptionsverlauf der Lanthaniden wurde bereits von Fomichev et al.¹¹ und Zimkina et al.¹² in einem Wellenlängenbereich von 25 Å bis 250 Å gemessen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 19 und 20 wiedergegeben. Da die Dicken d der Absorptionsschichten nicht bestimmt wurden, zeigen die Abbildungen nur die spektrale Abhängigkeit von $\mu \cdot d$ (μ = linearer Absorptionskoeffizient). Der von uns gemessene Wellenlängenbereich ist in der Arbeit¹² in einem sehr gedrängten Maßstab dargestellt, so daß sich ein Vergleich mit unseren Messungen nur auf den groben Verlauf beschränken kann.

Übereinstimmend mit unseren Messungen zeigen die von Zimkina et al. bestimmten Spektren der Elemente Ce, Pr, Nd und Sm auf der hochenergetischen Seite der $N_{IV,V}$ -Kante breite Maxima der Absorption, die bei Pr, Nd und Sm aufspalten. Die Angabe der energetischen Lage des Maximums im Cer-Spektrum weicht von unseren Messungen um 0,7 eV ab. Für Pr, Nd und Sm sind jeweils nur die Lagen für ein Maximum angegeben. Vergleicht man die von uns gemessenen Energiewerte für das höchste Maximum mit den Werten von Zimkina et al., so ergeben sich Abweichungen von 0,4 eV bei Pr, 0,1 eV bei Nd und 4,0 eV bei Sm. Die relativ große Abweichung bei Samarium kann dadurch erklärt werden, daß in Ref. 28 für dieses Element die mittlere Lage der beiden Teile des Maximums angegeben ist. Unter dieser Voraussetzung beträgt die Abweichung gegenüber den vorliegenden Messungen nur noch 0,5 eV.

Die von Fomichev et al. untersuchte Feinstruktur stimmt gut mit den vorliegenden Ergebnissen überein. Bei unseren Messungen wurden jedoch, bedingt durch die bessere Auflösung von 0,06 bis 0,15 eV gegenüber 0,2 bis 0,5 eV

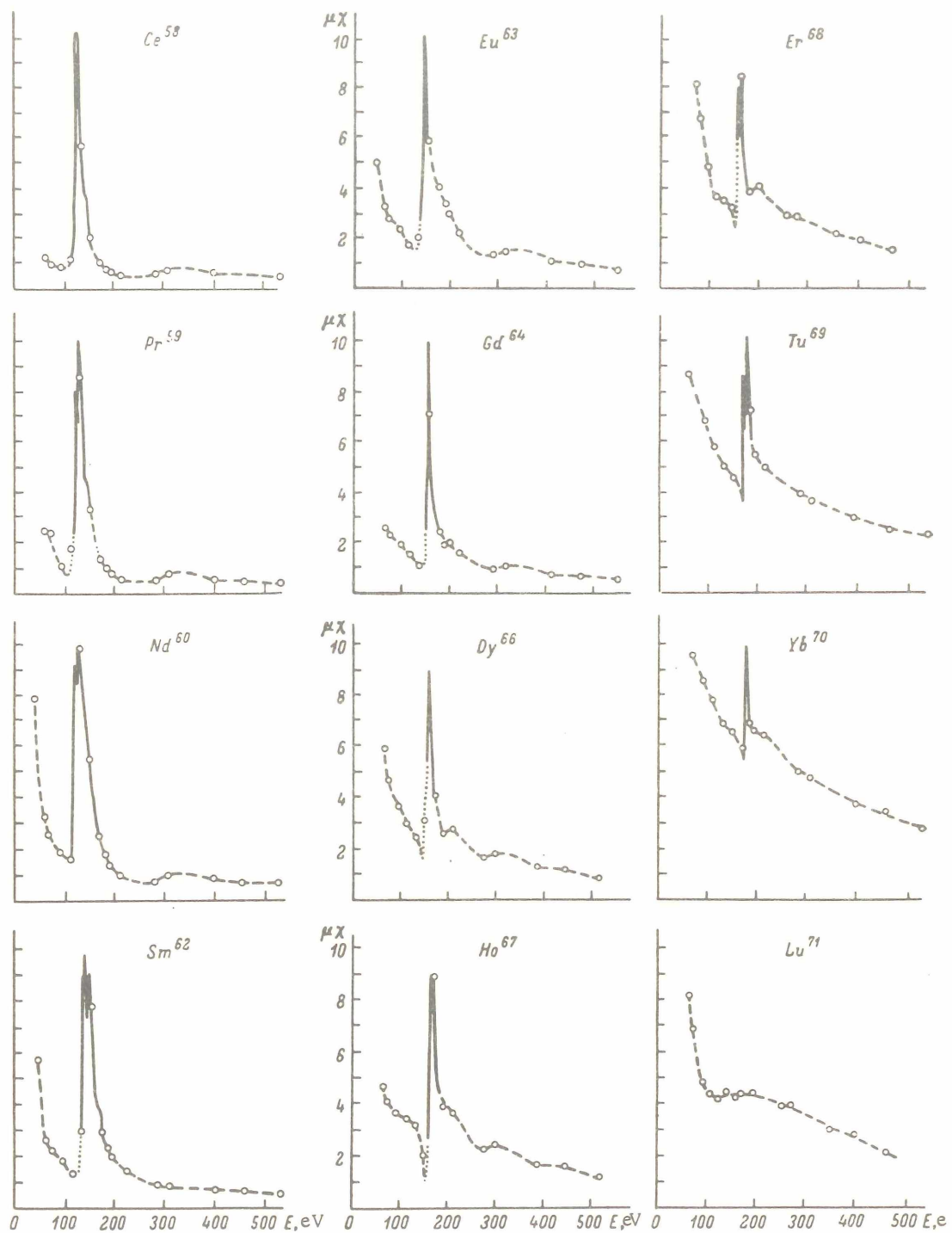


Abbildung 19 : Absorptionsspektren der Lanthaniden

(entnommen der Arbeit von Zimkina et al.¹²⁾)

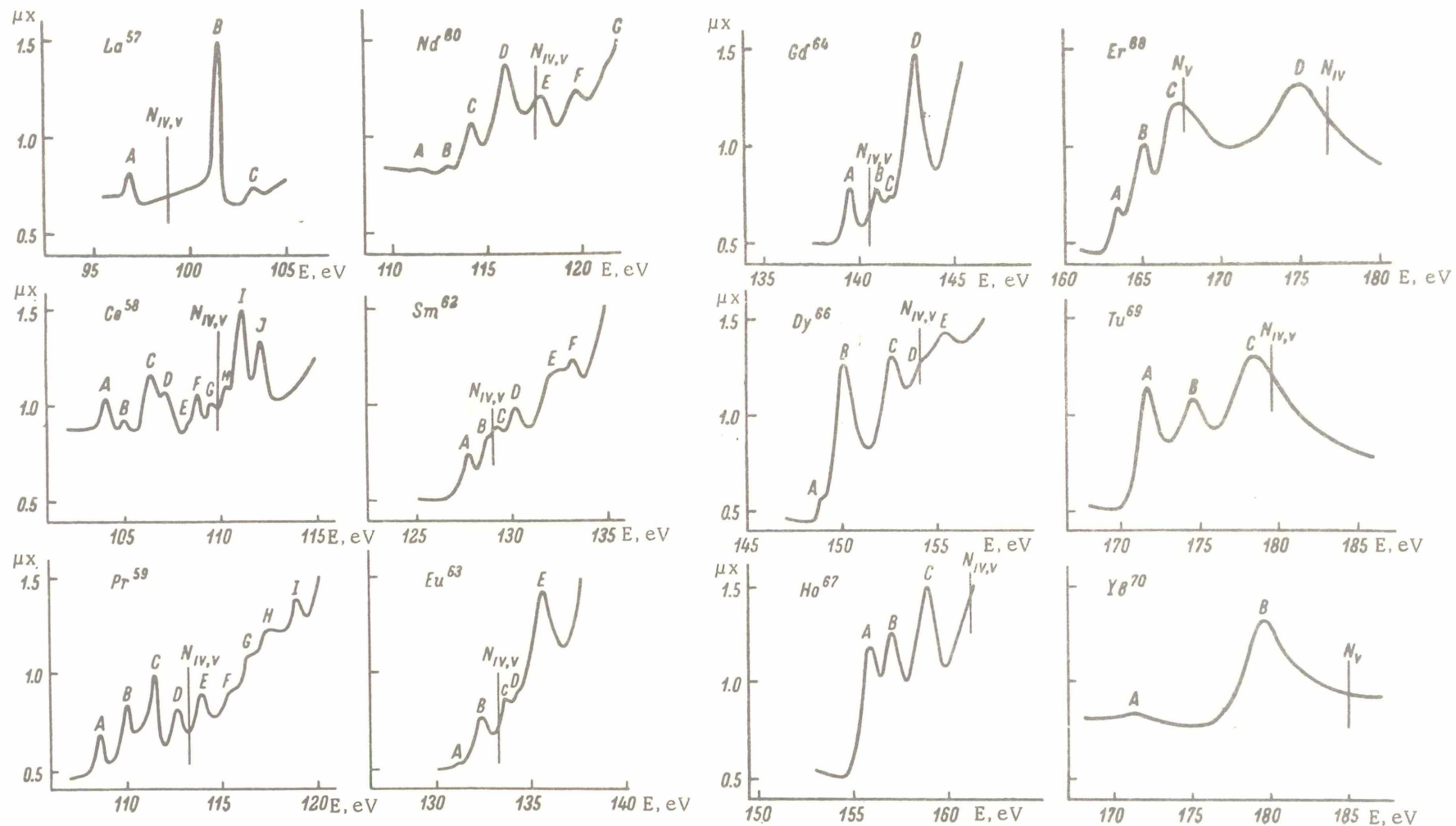


Abbildung 20 : Feinstruktur in den Absorptionsspektren der Lanthaniden

(entnommen der Arbeit von Fomichev et al.¹¹⁾)

bei Fomichev et al., zusätzliche Strukturen gefunden. Auch die in Ref. 11 angegebenen Lagen der Feinstrukturmaxima unterscheiden sich von unseren Messungen. Die Energien der Maxima sind von Fomichev et al. durchschnittlich für Cer um 0,7 eV größer, für Pr um 0,25 eV und für Nd um 0,7 eV kleiner und für Sm um 0,8 eV größer als bei unseren Messungen festgestellt worden (vergleiche Tabelle 6).

3. Vergleich mit Absorptionsmessungen im Röntgengebiet

Die Absorption der Lanthaniden ist im Bereich des Einsatzes der M_{IV} - und M_V -Absorption ausführlich untersucht worden⁴²⁻⁴⁴. Fano und Cooper¹⁰ haben darauf hingewiesen, daß der spektrale Verlauf der 3d-Absorption ähnlich dem Verlauf der Absorption durch 4d-Elektronen sein sollte.

Die Abbildung 21 zeigt die der Arbeit von Fischer und Baun⁴⁴ entnommenen Spektren. Auf Grund der Spin-Bahn-Aufspaltung des Ausgangsniveaus von 18 eV bei Cer bis 26 eV bei Samarium sind bei allen Elementen zwei deutlich voneinander getrennte Maxima zu erkennen, deren grober Verlauf dem der spektralen Abhängigkeit der Absorption in der Nähe des $N_{IV,V}$ -Einsatzes ähnelt. Es ist ein steiler Anstieg der Absorption am M_{IV} - bzw. M_V -Einsatz zu erkennen. Auf der hochenergetischen Seite fallen die Maxima ähnlich steil ab wie die Maxima oberhalb des $N_{IV,V}$ -Absorptionseinsatzes. Den beiden Maxima ist eine Feinstruktur überlagert, die jedoch keine Ähnlichkeiten mit der in der Umgebung der $N_{IV,V}$ -Absorption gemessenen Feinstruktur zeigt.

4. Zahl der effektiven Elektronen

Zur Überprüfung der Güte der gemessenen Absorptionskoeffizienten kann die Berechnung der Zahl der effektiven Elektronen, d.h. die Zahl der in dem untersuchten Spektralbereich zur Absorption beitragenden Elektronen, dienen. Die Berechnung wird nach der folgenden Gleichung durchgeführt:

$$N_{\text{eff}} = \frac{m \cdot c}{\pi e^2 L h} \cdot \frac{A}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \mu \cdot n \, dE$$

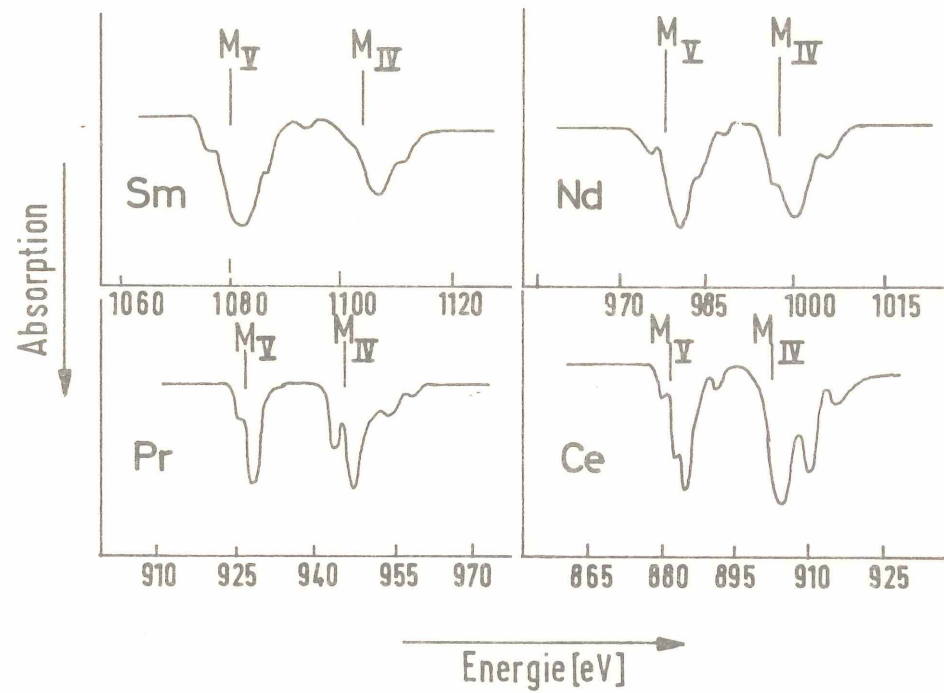


Abbildung 21 : Absorption in der Umgebung der M_{IV} -und M_V -Absorption
(entnommen der Arbeit von Fischer und Baun⁴⁴⁾)

Darin bedeuten L die Loschmidtsche Zahl, A das Atomgewicht, ρ die Dichte und n den Realteil des komplexen Brechungsindex. Nach der Thomas-Reiche-Kuhn-Summenregel¹⁸ ergibt die Integration über den gesamten Spektralbereich die Zahl der Elektronen des Atoms. Die Integration über den Beitrag einer Unterschale sollte die Anzahl der Elektronen dieser Unterschale liefern. Dabei muß man die vereinfachende Annahme machen, daß keine Oszillatorstärken von tiefer liegende auf höher liegende Schalen übertragen werden. Der Brechungsindex n wurde berechnet mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehung

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

Die Integration erfolgte über einen Bereich von 95 eV bis 500 eV. Die Absorptionskoeffizienten für Energien, die über den gemessenen Spektralbereich hinausgehen, wurden durch Anpassung der Daten von Zimkina et al. an die vorliegenden Messungen gewonnen. Die in der Tabelle 7 zusammengestellten Werte für $n(E_0)$ zeigen, daß man den Brechungsindex in dem betrachteten Spektralgebiet praktisch gleich 1 setzen kann. Der dadurch bei der Berechnung von N_{eff} auftretende Fehler ist klein im Vergleich zu dem Fehler, der durch die Unsicherheit bei der Schichtdickenbestimmung und damit bei der Bestimmung des absoluten Absorptionskoeffizienten entsteht. Die spektrale Abhängigkeit von N_{eff} ist in den Abbildungen 8a, 12a, 14a und 16a jeweils für Ce, Pr, Nd und Sm aufgezeichnet. Die Zahl der effektiven Elektronen wurde willkürlich am Anfang des gemessenen Bereichs gleich Null gesetzt. Man erkennt in allen Darstellungen am Einsatz der Absorption durch die 4d-Elektronen einen Knick, bei dem die N_{eff} -Kurven in einen Bereich größerer Steigung übergehen. Die Steigung nimmt zu höheren Energien allmählich ab. Die Rechnungen liefern in dem gemessenen Spektralbereich N_{eff} -Werte von 6,4 für Cer, 6,9 für Praseodym, 7,3 für Neodym und 7,8 für Samarium. Für den Gesamtbeitrag der 4d-Elektronen erwartet man ein N_{eff} von 10. Die geringeren Werte am Ende des gemessenen Bereichs zeigen, daß die Oszillatorstärken noch nicht ausgeschöpft sind. Daher wurden die an unsere Messungen angepaßten Ergebnisse von Zimkina et al. zur Berechnung von N_{eff} bis zum Einsatz der Absorption durch 4p-Elektronen herangezogen. Über diesen Bereich tragen bei Ce 8,8, bei Pr 8,5, bei Nd 9,1 und bei Sm 9,6 Elektronen zur Absorption bei. Die Werte für Nd und Sm

Tabelle 7: Realteil des komplexen Brechungsindexes

E_o (eV)	Ce	Pr	Nd	Sm
100	1,027	1,021	1,021	1,018
105	1,027	1,022	1,023	1,014
110	1,032	1,025	1,024	1,014
115	1,046	1,029	1,027	1,015
120	1,043	1,037	1,036	1,018
125	1,009	1,033	1,039	1,024
130	0,984	1,017	1,025	1,031
135	0,981	0,994	1,010	1,032
140	0,982	0,986	0,993	1,013
145	0,983	0,985	0,986	1,002
150	0,984	0,986	0,985	0,993
155	0,986	0,987	0,985	0,989
160	0,988	0,988	0,986	0,988
165	0,988	0,990	0,987	0,989
170	0,989	0,990	0,988	0,991
180	0,990	0,991	0,989	0,993
190	0,991	0,992	0,988	0,994
200	0,994	0,995	0,994	0,995
210	0,995	0,995	0,994	0,995
220	0,996	0,996	0,995	0,995
230	0,996	0,996	0,996	0,995
240	0,997	0,997	0,996	0,995
250	0,997	0,997	0,997	0,995
300	0,998	0,998	0,998	0,996
350	0,998	0,998	0,998	0,997
400	0,998	0,998	0,998	0,997
450	0,998	0,998	0,998	0,998

stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem erwarteten Wert überein. Die zu geringen Elektronenzahlen bei Ce und Pr deuten darauf hin, daß Oszillatorstärken der 4d-Schale noch nicht erschöpft sind.

5. Deutung der Ergebnisse

Die breiten Maxima, die in den Spektren der gemessenen Elemente auftreten, können durch Übergänge der 4d-Elektronen in f-symmetrische Kontinuumszustände gedeutet werden. Weiterhin liegt es nahe, die in der Umgebung des $N_{IV,V}$ -Absorptionseinsatzes beobachtete Feinstruktur durch Übergänge aus dem gleichen Ausgangsniveau in unbesetzte 4f-Zustände zu erklären.

Unter diesen Annahmen soll versucht werden, den spektralen Verlauf der Absorption mit den Voraussagen der in Kapitel III beschriebenen Modelle zu vergleichen.

a) Bändermodell

Dimmock⁴⁵ und Liu⁴⁶ weisen auf die Unsicherheit der bisher vorliegenden Bandstrukturberechnungen der Lanthaniden mit dem Einelektronenmodell hin. Bei der praktischen Durchführung der Rechnungen müssen vereinfachende Annahmen für das Kristallpotential gemacht werden. Während diese Näherungen die breiten Bänder in der Umgebung der Fermigrenze nur wenig beeinflussen, wirken sie sich erheblich auf die schmalen 4f Bänder aus. Ebenfalls einen großen Einfluß auf die Zustände der 4f Elektronen hat die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die in der Einelektronennäherung vernachlässigt wird. Aus diesen Gründen sind die Lagen der 4f Bänder, die für die Deutung der Feinstruktur in der Umgebung des $N_{IV,V}$ -Absorptionseinsatzes von Bedeutung sind, bisher unbekannt. Weiterhin sind bei den Bandberechnungen Variationsverfahren angewendet worden, die zwar in der Umgebung der Fermigrenze zuverlässig sind, jedoch für hochliegende Bänder keine Ergebnisse liefern.

Trotz dieser geringen Kenntnisse über die Bandstruktur sollen einige charakteristische Erscheinungen in Absorptionsspektren der Lanthaniden mit den Berechnungen verglichen werden.

Bei den weiteren Betrachtungen wird angenommen, daß das Matrixelement $\langle \psi_{j,k} | P | \psi_{j',k'} \rangle$ konstant ist, so daß der spektrale Verlauf der Absorption durch die Zustandsdichte bestimmt wird. Inwieweit diese Annahme gerechtfertigt ist, kann nicht gesagt werden, da keine Berechnungen der Übergangswahrscheinlichkeit vorliegen. Die Berechnungen¹⁹⁻²⁵ zeigen für alle Elemente in der Nähe der Fermienergie stark hybridisierte Bänder mit s- und d-Symmetrie. Bereiche mit größeren Zustandsdichten f-symmetrischer Zustände müssen oberhalb dieser Leitungsbänder liegen. Da Übergänge aus d-Niveaus in Zustände mit s- und d-Symmetrie nach den Auswahlregeln der Dipolnäherung ($\Delta l = \pm 1$) verboten sind, wird ein starkes Anwachsen der Absorption unmittelbar oberhalb der Fermigrenze zunächst verhindert. Dieses Verhalten kann in allen gemessenen Spektren beobachtet werden. Der steile Anstieg der Absorption erfolgt erst einige Elektronenvolt oberhalb des Einsatzes der $N_{IV,V}$ -Absorption.

Berechnungen der Zustandsdichte liegen nur bis etwa 2 eV über die Fermigrenze hinaus vor. Der Verlauf der Zustandsdichte über diesen Bereich hinaus ist nicht bekannt, so daß es bisher nicht möglich ist, den experimentell gefundenen Absorptionsverlauf mit dem nach dem Bändermodell erwarteten Verlauf zu vergleichen.

Die Bänder, die auf die 4f-Elektronen zurückgeführt werden, sind wahrscheinlich sehr schmal; eine Breite von 0,05 eV ist von Dimmock et al.²⁰ für Gadolinium ($Z = 64$) berechnet worden. Geht man von der Annahme aus, daß sich die Breite der 4f-Bänder auf Grund der erwähnten starken Konzentration der 4f-Elektronen innerhalb der geschlossenen 5s und 5p Schalen in der Reihe der Lanthaniden nur schwach mit der Atomzahl Z ändert, kann man ebenfalls für Ce, Pr, Nd und Sm schmale 4f-Bänder annehmen. Da auch die 4d-Niveaus scharfe, atomähnliche Niveaus sind, kann der linienartige Charakter der Feinstruktur erklärt werden. Die experimentell beobachtete Breite der Linien von etwa 0,5 eV wird möglicherweise durch Augerverbreiterung verursacht. Auf Grund der Spin-Bahn-Aufspaltung des 4d-Ausgangsniveaus sollte sich die beobachtete Struktur im Abstand der Unterniveaus wiederholen. Die Feinstruktur läßt sich jedoch außer beim Cer nicht in Paare ordnen, deren Partner gleiche Abstände haben. Die beim Cer gemessenen Abstände von 1 eV stehen allerdings im Widerspruch zu den von Herman und Skillman³⁰ berechneten Werten für die Aufspaltung des 4d-Niveaus (vergleiche Tabelle 2), so daß die Wiederholung der Strukturen in diesem Falle andere Ursachen haben

mag. Ungeklärt bleibt weiterhin, daß die Feinstruktur über einen Bereich bis 15 eV zu beobachten ist. Es ist bisher kein Mechanismus bekannt, der die Aufspaltung der an der Fermigrenze liegenden 4f-Niveaus über einen solchen Bereich bewirken kann.

Eine Bestätigung der Annahme, daß die Feinstruktur auf Übergängen aus besetzten 4d Niveaus in unbesetzte 4f Niveaus beruht, liefert die Identität der Absorptionsspektren der Oxyde und Metalle von Pr und Nd.

Da sich die 4f Niveaus wie tiefliegende Atomniveaus verhalten, d.h. ihre Lagen und Breiten von der chemischen Bindung nicht beeinflußt werden, ändert sich das Absorptionsspektrum beim Übergang vom Metall zum Oxyd nicht. Beim Cer ist die Abschirmung der 4f-Elektronen offensichtlich nicht vollkommen. Der Einfluß der chemischen Bindung beschränkt sich jedoch im wesentlichen auf die Oszillatorstärken der Feinstruktur, die Lagen der Maxima bleiben zum Teil erhalten.

b) Atommodell

Der grobe Verlauf von Absorptionsspektren kann, wie Rechnungen⁷⁻¹⁰ und Messungen³⁻⁶ in dem hier betrachteten Spektralgebiet gezeigt haben, durch ein wasserstoffähnliches Modell gut beschrieben werden.

Für die untersuchten Materialien liegen bisher keine Rechnungen für Absorptionsquerschnitte vor. Dennoch können durch allgemeine Betrachtungen des für die Absorption verantwortlichen radialen Matrixelementes $R(nl, n'l')$ für diskrete Übergänge bzw. $R(nl, E'l')$ für Übergänge ins Kontinuum und des effektiven Potentials $\Phi(r)$ qualitative Aussagen über den spektralen Verlauf der Absorption gemacht werden.

Nach dem Übergang eines 4d-Elektrons in ein f-symmetrisches Niveau befindet sich das Elektron in einem Potential mit hoher Zentrifugalbarriere (Abb. 2). Diese Barriere verhindert ein sprunghaftes Anwachsen der Absorption unmittelbar oberhalb der Fermigrenze. Erst mit wachsender Energie wird der Übergang des Elektrons in einen Zustand des kontinuierlichen Spektrums wahrscheinlicher. Gleichzeitig damit wächst die Absorption. Ein positiver Potentialberg äußert sich also in einem verzögerten Einsatz der Absorption. Dieses

Verhalten ist in allen gemessenen Spektren zu erkennen. Bei Cer wird erst 9 eV oberhalb des Einsatzes der $N_{IV,V}$ -Absorption die halbe Höhe des Maximums erreicht, bei Samarium beträgt der Abstand 4,5 eV. Mit wachsender Ordnungszahl Z wächst auch die Höhe des Potentialberges.

Das Wandern des Anstiegs des Maximums auf die Kante zu kann nach Fano und Cooper durch ein Resonanzverhalten der f Wellenfunktion beschrieben werden. Sobald ein Elektron durch die Absorption eines Photons eine Energie erreicht, die vergleichbar mit der Höhe der Potentialbarriere am Rande des Atoms ist, dringt die f Wellenfunktion stark in das Innere des Atoms ein. Die Überlappung mit der $4d$ Wellenfunktion steigt mit wachsender Energie schnell an. Mit fortschreitender Ordnungszahl wird die $4f$ Schale mit Elektronen gefüllt. Gleichzeitig sollte das Maximum schmaler und flacher werden. Für die gemessenen Metalle ist dieses nur teilweise bestätigt worden. Die Halbwertsbreite verändert sich unregelmäßig. Dagegen nehmen die Höhen der Maxima vom Cer zum Samarium ab. In den Absorptionsspektren der Lanthaniden mit höherer Ordnungszahl (Eu bis Lu) werden die Maxima, wie die Messungen von Zimkina et al. gezeigt haben¹², schmaler. Bei Lutetium, das eine mit 14 Elektronen gefüllte $4f$ Schale besitzt, verschwindet das Maximum vollständig, wie es von der Theorie erwartet wird.

Ein weiteres kennzeichnendes Merkmal aller gemessenen Materialien ist der starke Abfall der Absorption auf der hochenergetischen Seite der Maxima. Ähnlich wie in den Spektren der Übergangsmetalle^{3,4} kann die Ursache für diesen Verlauf die spektrale Abhängigkeit des radialen Matrixelementes sein. Nach von Fano und Cooper¹⁰ aufgestellten Regeln wird das Matrixelement $R(nl, n'l')$ für einen Bereich von Werten $n' \geq n$ negativ, wenn Zustände mit $n' = n$ existieren, jedoch im Grundzustand des Atoms nicht besetzt sind. Außerdem muß gelten $l' = l+1$ und $n > l+1$. Diese Bedingungen sind im Falle der untersuchten Materialien erfüllt, wenn man die beobachtete Absorption durch Übergänge der $4d$ -Elektronen in unbesetzte f -symmetrische Zustände erklärt. Mit wachsender Energie wird das Matrixelement positiver bis es durch Null geht. Gleichzeitig damit sinkt die Absorption stark ab, wie es auch in den gemessenen Spektren beobachtet wird. Der Energiewert, bei dem $R(nl, n'l')$ durch Null geht, kann für die Lanthaniden nicht angegeben werden, da Berechnungen der Kontinuumswellenfunktion fehlen. Nach dem Nulldurchgang des Matrixelementes muß die Absorption wieder ansteigen. Die Berechnungen

von Fano und Cooper zeigen, daß der Abfall der Absorption vor dem Nulldurchgang wesentlich steiler ist als der darauf folgende Anstieg. Der Energiebereich, in dem die Absorption gemessen wurde, reicht nicht aus, um einen solchen Wiederanstieg zu erkennen. Die von Zimkina et al.¹² gelieferten Ergebnisse deuten jedoch auf einen schwachen Anstieg der Absorption bei Ce, Pr und Nd oberhalb 250 eV hin, der allerdings auch durch Überlagerung von Übergängen aus 4p und 4s Niveaus hervorgerufen werden kann.

VIII. Zusammenfassung

Die Absolutwerte der Absorptionskoeffizienten von Cer, Praseodym, Neodym und Samarium sowie der Oxyde von Cer, Praseodym und Neodym wurden im Bereich der $N_{IV,V}$ -Absorption zwischen 90 eV und 190 eV gemessen. Die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten erfolgte aus einer Reihe von Schichten mit Dicken von 150 Å bis 2500 Å. Wegen der leichten Oxydierbarkeit mußten die Absorptionsfolien im Hochvakuum hergestellt und unmittelbar darauf die Absorption gemessen werden. Hierfür wurde eine Apparatur gebaut, in der die Materialien in situ bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-7}$ Torr auf Kohlenstoff- und Zaponfolien aufgedampft werden konnten. Die Schichtdickenmessung geschah mit Hilfe des Tolansky-Verfahrens, des Schwingquarzverfahrens und durch Bestimmung der relativen Dicken aus der Absorption. Als Strahlungsquelle diente die Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons. Für die Messungen wurde ein bei streifendem Einfall arbeitender Gitterspektrograph in Rowlandmontierung verwendet. Die Auflösung des Spektrographen betrug 0,1 eV bis 0,5 eV. Die Intensitätsmessung geschah photoelektrisch. Der Fehler des Absorptionskoeffizienten beträgt $\pm 10\%$.

Übereinstimmend wird in den Absorptionsspektren aller gemessenen Metalle und Oxyde am Einsatz der $N_{IV,V}$ -Absorption eine sich über einen Bereich von 8 eV bis 15 eV erstreckende Feinstruktur und ein darauf folgendes, etwa 20 eV breites Maximum beobachtet. Die Feinstruktur kann durch Übergänge von 4d Elektronen in unbesetzte 4f Zustände, das breite Maximum durch Übergänge in f symmetrische Kontinuumszustände gedeutet werden. Eine Trennung der Beiträge der N_{IV} - und der N_V -Schale ist nicht möglich.

Unterschiede zwischen den Spektren des Oxydes und des Metalls sind beim Cer beobachtet worden. Dagegen sind die Spektren der Metalle und Oxyde von Praseodym und Neodym im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Dieses ist ein Hinweis auf die starke Abschirmung der 4f Elektronen durch die 5s, 5p und 6s Elektronen. Einige charakteristische Erscheinungen in den Absorptionsspektren lassen sich mit Hilfe des von Fano und Cooper angegebenen Einelektronenmodells qualitativ beschreiben.

Durch Auswertung der Summenregel wurde die Zahl der in dem gemessenen Spektralbereich zur Absorption beitragenden Elektronen bestimmt. Die so erhaltenen Werte stimmen gut mit den erwarteten Werten überein.

Herrn Prof. Dr. P. Stähelin danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit am Deutschen Elektronen-Synchrotron durchführen zu können.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Privatdozent Dr. R. Haensel für die Anregung des Themas und die fortwährende Förderung dieser Arbeit.

Herrn Dr. B. Sonntag danke ich für zahlreiche Diskussionen und wertvolle Ratschläge.

Allen Mitgliedern der Synchrotronstrahlungsgruppe, die mir bei der Durchführung des Experimentes behilflich waren, möchte ich danken.

Dank gebührt auch den Werkstätten des II. Institutes für Experimentalphysik unter der Leitung von Herrn Werner und des Deutschen Elektronen-Synchrotrons unter der Leitung von Herrn Sparr für den Bau der Aufdampfapparatur, Herrn Knaut und Frau Fruntke für die Anfertigung der Zeichnungen und Frau Thumann für das Schreiben der Arbeit.

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

Literatur

1. J.A.R. Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York (1967)
2. R. Haensel, C. Kunz, T. Sasaki und B. Sonntag, Appl.Opt. 7, 301 (1968)
3. B. Sonntag, Dissertation Hamburg 1969
4. B. Sonntag, R. Haensel und C. Kunz, Sol.State.Comm. 7, 597 (1969)
5. K. Radler, Diplomarbeit Hamburg 1969
6. R. Haensel, K. Radler, B. Sonntag und C. Kunz, Sol.State.Comm. 7, 1495 (1969)
7. J.W. Cooper, Phys.Rev. Letters 13, 762 (1964)
8. J.W. Cooper, Phys.Rev. 128, 681 (1962)
9. S.T. Manson und J.W. Cooper, Phys.Rev. 165, 126 (1968)
10. U. Fano und J.W. Cooper, Rev.Mod.Phys. 40, 441 (1968)
11. V.A. Fomichev , T.M. Zimkina, S.A. Gribovskij und I.I. Zhukova, Sov.Phys.-Solid State 9, 1163 (1967)
12. T.M. Zimkina, V.A. Fomichev , S.A. Gribovskij und I.I. Zhukova, Sov.Phys.-Solid State 9, 1128 (1967)
13. B.G. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths, John Wiley & Sons, Inc., New York (1965)
14. F.H. Spedding und A.H. Daane, The Rare Earth, John Wiley & Sons, Inc., New York (1961)
15. M.G. Mayer, Phys.Rev. 60, 184 (1941)
16. R. Latter, Phys.Rev. 99, 510 (1955)
17. C.A. Coulson und C.S. Sharma, Proc.Phys.Soc. (London) 79, 920 (1962)
18. J.M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, Cambridge University Press (1965)
19. G.S. Fleming, H.S. Liu und T.L. Loucks, Phys.Rev. Letters 21, 1524 (1968)
20. J.O. Dimmock und A.J. Freeman, Phys.Rev. Letters, 13, 750 (1964)
21. J.O. Dimmock, A.J. Freeman und R.E. Watson, Proceedings of the International Colloquium on Optical Properties and Electrical Structure of Metals and Alloys, Paris 1965
22. S.C. Keeton und T.L. Loucks, Phys.Rev. 168, 672 (1968)
23. R.E. Watson, A.J. Freeman und J.P. Dimmock, Phys.Rev. 167, 497 (1968)
24. A.R. Mackintosh, Phys.Letters 28A, 217 (1968)

25. J.T. Waber und A.C. Switendick, Proceedings of the Fifth Rare Earth Conference, Ames, Iowa 1965
26. L.D. Landau und E.M. Lifschitz, Elektrodynamik der Kontinua, Akademie Verlag Berlin 1967
27. R.S. Knox, Theory of Excitons, Academic Press, New York (1963)
28. J.C. Phillips, Solid State Physics, Vol. 18, 55, Academic Press, New York (1966)
29. N.F. Mott, Advanc. in Phys. 13, 325 (1964)
30. F. Herman und S. Skillman, Atomic Structure Calculations, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. 1963
31. J. Schwinger, Phys.Rev. 70, 798 (1946)
32. R. Haensel und C. Kunz, Z. Angew. Phys. 23, 276 (1967)
33. R.P. Godwin, Synchrotron Radiation as a Light Source, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 51, 1 (1969)
34. R.P. Madden und K. Codling, Phys.Rev. Letters 10, 516 (1963)
35. K. Codling und R.P. Madden, Phys.Rev. Letters 12, 106 (1964)
36. R.P. Madden und K. Codling, Astroph.J. 141, 364 (1965)
37. K. Codling und R.P. Madden, J.Chem.Phys. 42, 3935 (1965)
38. K. Codling, Astroph.J. 143, 552 (1966)
39. S. Tolansky, Multiple Beam Interferometry of Films and Surfaces, Oxford U.P., London, New York (1948)
40. G. Sauerbrey, Z. Physik 155, 206 (1959)
41. J.A. Bearden und A.F. Burr, Rev.Mod.Phys. 39, 125 (1967)
42. K.C. Rule, Phys.Rev. 68, 246 (1945)
43. H.F. Zandy, Proc.Phys.Soc. 65A, 1015 (1952)
44. D.W. Fischer und W.L. Baun, J.Appl.Phys. 38, 4830 (1967)
45. J.O. Dimmock, Private Mitteilung
46. H.S. Liu, Private Mitteilung