

Interner Bericht
DESY F41-74/5
März 1974

DESY-Büro

18. JUNI 1974

Optische Anregungen des $Rb^{+}4p$ Niveaus in Rubidiumhalogeniden
mit der Synchrotronstrahlung bei Temperaturen von 300 K bis 8 K

von

W. Zierau



Optische Anregungen des $\text{Rb}^+ 4p$ Niveaus in Rubidiumhalogeniden
mit der Synchrotronstrahlung bei Temperaturen von 300 K bis 8 K

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt
von
Wolfgang Zierau
aus
Ilmenau

München
Januar 1974

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	1
II. Messung der wellenlängenmodulierten Reflektivität	5
1. Wellenlängenmodulation mit der Synchrotronstrahlung	5
1.1. Synchrotronstrahlung	6
1.2. Grundlagen der experimentellen Durchführung	7
1.2.1. Strahlengang	9
1.2.2. Modulation der Wellenlänge - Elektronischer Nachweis der zeitabhängigen Signale	10
1.3. Diskussion des Modulationsverfahrens	18
1.4. Durchführung der Reflexionsmessungen bei statischer Variation der Temperatur	20
1.5. Meßgenauigkeit	21
III. Optische Spektren der Rubidiumhalogenide im Bereich 10 - 26 eV	23
2.1. Optische Konstanten	23
2.1.1. Kramers-Kronig-Analyse der Reflexionsspektren	24
2.2. Ergebnisse aus den Reflexionsmessungen	27
2.2.1. RbCl	28
2.2.2. RbBr	29
2.2.3. RbJ	31
2.3. Zerlegung der modulierten Spektren	33
2.4. Energetische Lagen der charakteristischen Strukturen - Temperaturabhängigkeit	35
2.5. Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren	36

	Seite
IV. Diskussion	39
3.1. Bandstruktur der Rubidiumhalogenide und Interbandübergänge	39
3.1.1. Wechselwirkung von Photonen mit Festkörpern	42
3.2. Exzitonen	43
3.3. Rumpfexzitonen des Rb^+4p Niveaus	44
3.3.1. Deutung im Bändermodell	46
3.3.2. Deutung der Rumpfexzitonen aus den Übergängen des freien Rb^+ Ions	50
3.3.3. Beschreibung der Rb^+4p - Exzitonen im Ligandenfeld- modell	51
3.4. Übergänge aus dem Valenzband	56
V. Zusammenfassung	58
VI. Literaturverzeichnis	60

I. Einleitung

Die Alkalihalogenide gehören zu den ionischen Vertretern der Gruppe der Isolatoren unter den Festkörpern. Um Elektronen aus dem Valenzband¹ optisch anzuregen, sind hohe Photonenenergien im Bereich des Vakuum-UV notwendig.^{1,2} Das Valenzband ist bei den Alkalihalogeniden mit den Elektronen der äußeren Schale des Halogenions besetzt, während der Boden des Leitungsbandes aus den Zuständen des Alkaliions gebildet wird. Bei der Untersuchung der optischen Eigenschaften der Alkalihalogenide^{3,4} stellt man fest, daß vor dem Einsatz der Interbandabsorption aus dem Valenzband Multipletts von scharfen Strukturen auftreten. Es sind dies Anregungen, bei denen das Elektron auf Grund der Coulomb-Wechselwirkung mit seinem im Valenzband zurückgelassenen "Loch" Zustände unterhalb der Leitungsbandkante einnimmt. Ein solcher Anregungszustand, ein "Elektron-Loch Paar", heißt Exziton.^{5,6}

Bei höheren Photonenenergien, oberhalb etwa 13 eV bei den Cs-Halogeniden, 16 eV bei Rb-Halogeniden, 20 eV bei K-Halogeniden und 32 eV bei Na-Halogeniden, wird es möglich, die äußeren Schalen der Alkaliionen anzuregen. Beim Einsatz dieser sogenannten Rumpfanregungen erscheint bei allen Alkalihalogeniden ebenfalls zunächst ein Multiplett von scharfen Strukturen. Diese Strukturen unterscheiden sich jedoch von den im Valenzbandbereich beobachteten. Es zeigte sich bei den verschiedenen Halogeniden eines Alkaliions in hohem Maße eine Übereinstimmung in den Strukturen. Im Unterschied zu den Valenzbandexzitonen, bei denen ein Übergang zwischen benachbarten Ionen stattfindet, gehen die Exzitonen aus den äußeren Schalen des Alkaliions auf Grund der Charakteristik des Bodens des Leitungsbandes innerhalb desselben Ions über. Nimmt man diese Rumpfbänder des Alkaliions als flach und die Bindungsenergien der

Exzitonen als gleich an, so hat man die Möglichkeit, aus den beobachteten Multipletts Aufspaltungen und Strukturen im Leitungsband zu bestimmen.

Die Rubidiumhalogenide besitzen eine besonders ausgeprägte und übersichtliche Multiplettstruktur. Der Bereich der Valenzbandexzitonen wurde in Reflexion bei tiefen Temperaturen (55 K) erstmals von Baldini, Bosacchi^{3,4} untersucht. Sie versuchten eine Deutung im Rahmen des Bändermodells durch Vergleich mit den berechneten Bandstrukturen von A.B. Kunz^{7,8}.

Die ersten Reflexionsspektren im Bereich der Rb^+4p Anregungen der Rubidiumhalogenide wurden mit guter Auflösung (~ 40 meV) von Peimann, Skibowski⁹ bei Raumtemperatur gemessen. Sie fanden ein für alle Rubidiumhalogenide ähnliches Quintett. Eine Deutung der beobachteten Strukturen wurde wie im Falle der Valenzbandanregungen im Bändermodell versucht, die jedoch nicht völlig befriedigend war. Darüber hinaus stellten die Autoren einen Vergleich mit den ersten fünf erlaubten Übergängen des freien Rb^+ Ions an. Es ergab sich bereits eine gute Korrespondenz mit den gemessenen Spektren. Später wurde die Absorption der Rubidiumhalogenide von Watanabe et al.¹⁰ und Saito¹¹ gemessen. Eine Erklärung der beobachteten Multipletts aus den Bandstrukturen wurde von den Autoren versucht.

Aus den experimentellen Ergebnissen, insbesondere den energetischen Lagen der Multiplettstrukturen im Vergleich zu den ersten Anregungen des freien Rb^+ Ions, sowie aus der Tatsache, daß der Boden des Leitungsbandes aus den Rb^+5s -Zuständen gebildet wird, läßt sich schließen, daß diese exzitonischen Anregungen des Rb^+4p Niveaus stark lokalisiert sind. Zur Beschreibung solcher Anregungszustände ist das Bändermodell offensichtlich keine ausreichende Näherung mehr.

Ein Modell, das diese lokalisierten Anregungszustände näher beschreibt und die Bandstruktur nicht mehr in Betracht zieht, wurde 1973 von Satoko, Sugano¹² auf der Grundlage der Ligandenfeldtheorie^{13,14} für die Rubidiumhalogenide entwickelt. Ausgehend von den Übergängen des freien Ions wird die Wirkung des Feldes der nächsten Nachbarn, des Ligandenfeldes, eingeführt. Die Autoren berechnen die energetischen Lagen und die relativen Intensitäten der Rumpfexzitonen der Rubidiumhalogenide. Sie erhalten eine vergleichsweise gute Übereinstimmung mit den Messungen von Watanabe et al.¹⁰

Über die beobachteten Strukturen hinaus wird die Existenz von weiteren Übergängen aus dem Rb^+4p Niveau im Bereich der Exzitonen vorausgesagt. Sie konnten zwar noch nicht beobachtet werden, ihre Existenz ist aber durchaus wichtig für die Theorie.

In der vorliegenden Arbeit soll nun durch Messung der Feinstruktur bei hoher Auflösung und tiefer Temperatur untersucht werden, inwieweit das Bändermodell noch geeignet ist, die Effekte bei der Anregung der Exzitonen aus dem Rb^+4p Niveau zu erklären und was im Unterschied dazu das Ligandenfeldmodell zu leisten vermag. Insbesondere war es unser Ziel, zu überprüfen, ob die von Satoko, Sugano¹² vorausgesagten neuen Übergänge in den optischen Spektren nachgewiesen werden können und ob die Oszillatorstärken auch bei tiefen Temperaturen (8 K) unverändert bleiben.

Wir werden in Kapitel 1 zeigen, daß für die Untersuchung der Feinstrukturen in den optischen Spektren im Bereich der Rumpfanregungen wellenlängenmodulierte Reflexionsmessungen¹⁵⁻¹⁷ mit der Synchrotronstrahlung zunächst am geeignetsten sind, da die Modulationsamplitude den Intensitätsbedingungen der Lichtquelle entsprechend beliebig groß gewählt werden kann. Die Temperatur kann darüber hinaus statisch geändert werden.

In Kapitel 2 werden die modulierten und die unmodulierten Reflexionsmessungen an RbCl, RbBr und RbJ dargestellt und daraus die optischen Konstanten berechnet. Im letzten Kapitel werden wir die Ergebnisse unserer Messungen an Hand der Bandstrukturen und im Rahmen des Ligandenfeldmodells diskutieren.

II. Messung der wellenlängenmodulierten Reflektivität

1. Wellenlängenmodulation mit der Synchrotronstrahlung

Aus der Messung der optischen Konstanten eines Festkörpers in Abhängigkeit der Energie der eingestrahnten Photonen erhält man weitgehende Informationen über seinen elektronischen Aufbau.^{1,2} Messungen des Absorptionskoeffizienten geben zwar einen unmittelbaren Bezug zur Theorie. Sie können allerdings im Bereich des Vakuum-UV nur an dünnen Schichten durchgeführt werden. Da uns jedoch Einkristalle der zu untersuchenden Substanzen zur Verfügung standen, war es somit vorteilhafter, die Reflektivität zu messen. Wir erwarten von den Reflexionsmessungen eine größere Empfindlichkeit auf Einzelheiten der Feinstruktur. Unser Ziel war es nun, mit einer geeigneten Meßmethode eine weitergehende Untersuchung der Feinstrukturen in den optischen Spektren zu ermöglichen.

Die Methoden der Modulationsspektroskopie haben sich in den letzten Jahren als außerordentlich erfolgreich erwiesen, um empfindlich kleine Strukturen auf einem großen Untergrund nachzuweisen.¹⁵⁻¹⁷ Man unterscheidet grundsätzlich interne Modulationsverfahren, bei denen ein Parameter variiert wird, der die physikalischen Eigenschaften der Probe ändert, wie etwa Druck, Temperatur, oder elektrische oder magnetische Felder, von der externen Modulation. Bei der externen Modulation bleibt der Kristall selbst ungestört. Ein solches Verfahren ist die Wellenlängenmodulation, bei der die Wellenlänge des einfallenden Lichts periodisch geändert wird.

Die internen Modulationsverfahren können zwar unter der Voraussetzung, daß die Lichtquelle eine hinreichende Intensität besitzt, recht gut experimentell verwirklicht werden. Es ergibt sich jedoch oft die Schwierigkeit, daß die

gemessenen modulierten Spektren nur schwer zu deuten sind. Wenn man den ungestörten Kristall noch nicht gut genug kennt, ist es schwer, den Einfluß der Störung abzuschätzen.¹⁸ Die Wellenlängenmodulation gestattet es jedoch, den ungestörten Kristall sehr empfindlich zu messen und dann definiert statische Störungen einzuführen. Allerdings bereitet die Wellenlängenmodulation, solange nur Linienquellen als Lichtquellen zur Verfügung stehen, verhältnismäßig große experimentelle Schwierigkeiten, da, wie wir noch ausführlich zeigen werden, in ein moduliertes Spektrum zugleich auch immer die Ableitung der spektralen Verteilung der Gesamtheit des auf die Probe einfallenden Lichtes eingeht. Bei den Linienquellen ergibt dies scharfe Linien. Ein Vorteil der Wellenlängenmodulation ist es dagegen, daß die Modulationsamplitude nicht durch die physikalischen Eigenschaften des Kristalls beschränkt ist und daher den Intensitätsverhältnissen entsprechend so groß gewählt werden kann, daß die Meßsignale eindeutig von dem Rauschen getrennt werden können.

Die Modulationsverfahren waren bisher auf Photonenenergien bis in den Bereich des nahen UV beschränkt. Zur Modulation der Wellenlänge wurden dort verschiedene Methoden entwickelt.¹⁹⁻²⁴ Bei den meisten dieser Modulationstechniken werden komplizierte Doppelstrahlssysteme verwendet. Neue Möglichkeiten eröffnet hier die Synchrotronstrahlung als kontinuierliche Lichtquelle im Vakuum-UV. Wir entwickelten daher ein geeignetes Verfahren zur Wellenlängenmodulation der Synchrotronstrahlung und konnten hiermit Reflexionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen bis etwa 8 K durchführen.

1.1. Synchrotronstrahlung

Bei der Beschleunigung von Elektronen in einem Elektronensynchrotron wird ein nahezu kontinuierliches Spektrum von elektromagnetischer Strahlung ausgesandt. Die Eigenschaften der Synchrotronstrahlung wurden erstmals von

Schwinger²⁵ berechnet. Ihre Intensität ist mit 10^9 Photonen/sec \AA groß gegen die anderer Kontinuumslichtquellen im UV. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Synchrotronstrahlung bereits in einem Hochvakuum erzeugt wird. Diese Eigenschaften machen sie für viele festkörperspektroskopische Untersuchungen zu einer **hervorragend geeigneten Lichtquelle im Vakuum-UV.**²⁶⁻²⁸

Unsere Experimente wurden mit der Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronensynchrotrons, DESY, durchgeführt. In dem von uns benutzten Photonenenergiebereich von 10 eV bis 30 eV ist die spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung nahezu unabhängig von der Endenergie der beschleunigten Elektronen.²⁸ Die maximale Endenergie beträgt bei DESY 7.5 GeV. Die Elektronen laufen jedoch nicht kontinuierlich im Synchrotron um, sondern werden in Pulsen mit einer **Folgefrequenz von 50 Hz** beschleunigt. Dementsprechend wird auch die Synchrotronstrahlung in Pulsen mit einer Frequenz von 50 Hz abgestrahlt. Der zeitliche Verlauf der Intensität der Synchrotronstrahlung läßt sich in guter Näherung durch die Fourierentwicklung einer Kastenfunktion darstellen. Berücksichtigt man nur die Fourierkoeffizienten der Grundschiwingung, so gilt folgender Ansatz für das zeitabhängige Verhalten der Intensität der Synchrotronstrahlung:

$$I_0(\lambda, t) = \bar{I}_0(\lambda) (a + b \sin \omega_0 t) + \dots \quad (1)$$

Hierin ist $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ die Synchrotronbetriebsfrequenz. $\bar{I}_0(\lambda)$ ist die maximale Intensität während eines Synchrotronpulses. a und b sind die Entwicklungskoeffizienten.

1.2. Grundlagen der experimentellen Durchführung

Die gesuchte Meßgröße in der Wellenlängenmodulation ist das Verhältnis der Änderung des Reflexionskoeffizienten zum Reflexionskoeffizienten selbst,

d.h. $\Delta R/R$.

Der Reflexionskoeffizient ist allgemein definiert durch:

$$R(\lambda) = \frac{I_R(\lambda)}{I_O(\lambda)} \quad (2)$$

wobei alle Größen zeitunabhängig sind. Die Zeitabhängigkeit der Lichtquelle werden wir erst später einführen.

$I_R(\lambda)$ ist die gemessene reflektierte Intensität.

$I_O(\lambda)$ ist die Gesamtheit der auf die Probe einfallenden Intensität, deren spektrale Verteilung durch Synchrotron, Vorspiegel, Monochromator, Gitter etc. bestimmt wird. Variieren wir nun die Wellenlänge des auf die Probe einfallenden Lichtes um einen kleinen Betrag $\Delta\lambda$, so gilt in guter Näherung:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{R} \frac{dR}{d\lambda} \Delta\lambda \quad (3)$$

Aus einem wellenlängenmodulierten Spektrum erhält man somit die normierte Ableitung des Reflexionsspektrums. Die unmittelbar gemessene reflektierte Intensität ist aber $I_R(\lambda)$. Nach Gleichung (2) und (3) erhält man:

$$\frac{\Delta I_R(\lambda)}{I_R(\lambda)} = \left\{ \frac{1}{I_O(\lambda)} \frac{dI_O(\lambda)}{d\lambda} + \frac{1}{R(\lambda)} \frac{dR(\lambda)}{d\lambda} \right\} \Delta\lambda \quad (4)$$

Gleichung (4) zeigt, daß das gemessene wellenlängenmodulierte Reflexionsspektrum immer auch die normierte Ableitung der einfallenden Intensität enthält. Dies ist bei der Auswertung der modulierten Spektren zu berücksichtigen. Sobald die spektrale Verteilung des auf die Probe einfallenden Lichtes Strukturen zeigt, die von der gleichen Größenordnung sind, wie die in R , so wird es schwierig, die Herkunft der Strukturen in den gemessenen Spektren zu unterscheiden. Zur Kompensation solcher Strukturen sind

Doppelstrahlssysteme notwendig, die extrem genau abgeglichen sein müssen. Bezüglich der Synchrotronstrahlung bestand daher die Frage, ob trotz der kontinuierlichen Abstrahlung durch den Strahlengang bis zum Kristall zusätzliche Strukturen aufgeprägt werden. Im folgenden sollen zunächst der Weg der Synchrotronstrahlung kurz dargestellt werden und mögliche Ursachen für Strukturen diskutiert werden.

1.2.1. Strahlengang

Die Synchrotronstrahlung wird tangential vom Synchrotron abgestrahlt und durch ein etwa 40 m langes Vakuumrohr geleitet (Abbildung 1). Von einem goldbedampften Planspiegel wird sie unter streifendem Einfall aus der Ebene des Synchrotrons gespiegelt und fällt von unten auf das Gitter eines Monochromators in modifizierter Wadsworthmontierung.^{29,30} Die Strahlung tritt dann waagrecht durch den Austrittsspalt des Monochromators aus und fällt unter einem Einfallswinkel von 7° auf die Probe und wird dort reflektiert. Der Druck im Monochromator betrug etwa 10^{-8} Torr. In der dahinter angeordneten UHV Probenkammer wurde bei einem Druck von etwa $3-4 \cdot 10^{-10}$ Torr gemessen. Die spektrale Verteilung der auf die Probe einfallenden Intensität wird im wesentlichen durch die Charakteristik des Gitters bestimmt. Aber auch durch die Absorption von Restgasen in dem 40 m langen Strahlrohr und durch mögliche Verunreinigungen des Planspiegels können grundsätzlich Strukturen auftreten. Das mögliche Auftreten solcher Strukturen im modulierten Spektrum haben wir ausführlich bei der Messung des direkten Spektrums untersucht. Die Ergebnisse sind in Kap. 13. dargestellt.

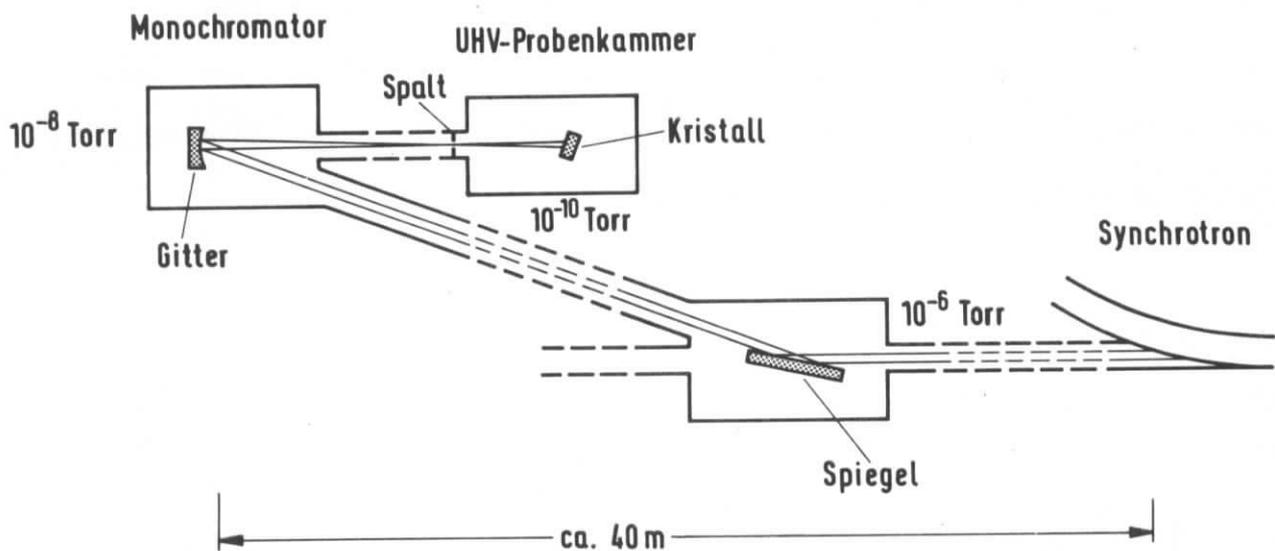


Abb. 1

Schematische Darstellung des Strahlengangs der Synchrotronstrahlung.

1.2.2. Modulation der Wellenlänge - Elektronischer

Nachweis der zeitabhängigen Signale

Die in anderen Spektralbereichen üblichen Methoden zur Modulation der Wellenlänge (siehe auch Zusammenfassungen in Ref. 15 und 16) wie etwa Schwingungen von Spiegeln oder transparenten Plättchen, können im Bereich des Vakuum-UV nur schlecht angewandt werden, da unterhalb der LiF Kante transparente

Materialien nicht bekannt sind, und jede Reflexion einen zusätzlichen Intensitätsverlust bedeutet.

Wir entschieden uns daher dafür, eine periodische Änderung der Wellenlänge durch kleine Schwingung des Gitters um die jeweilige Gleichgewichtslage zu erzeugen. Die Einstellung der Wellenlänge geschieht in unserem Monochromator^{29,30} durch Drehung des Gitters um eine exzentrische Achse. Über einen Draht ist es an eine lineare Drehdurchführung gekoppelt. Die Rückstellkraft wird durch eine Feder erzeugt (Abbildung 2).

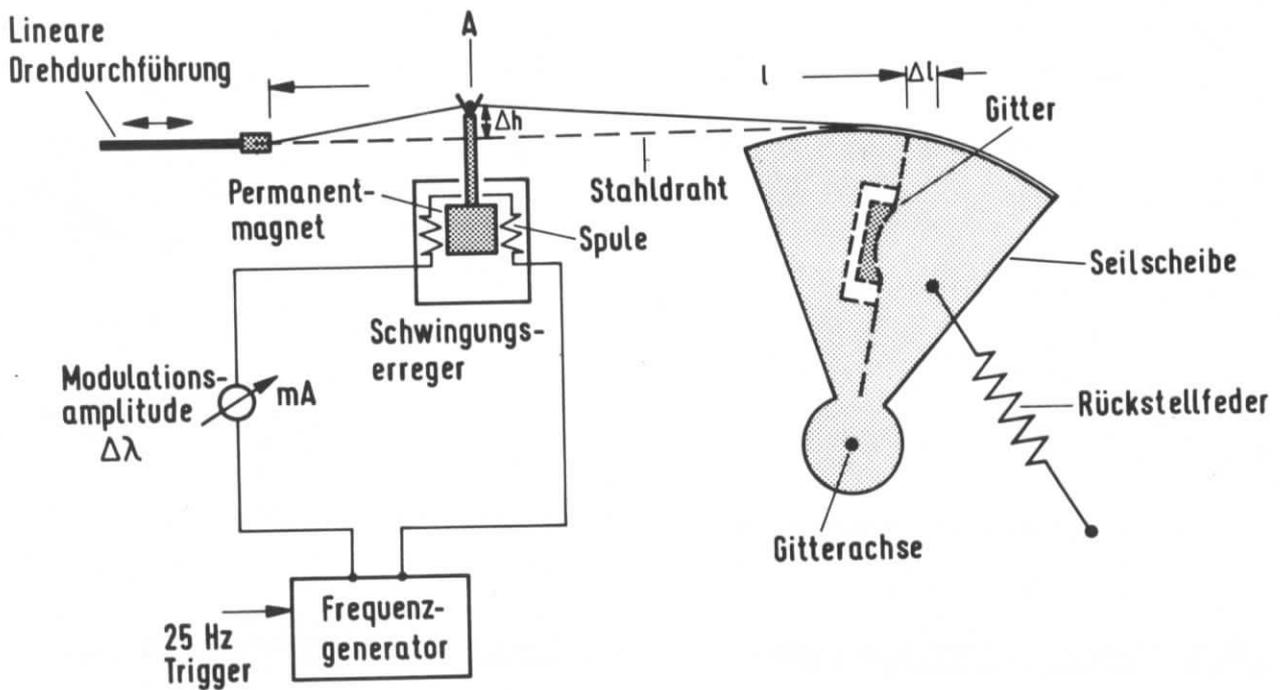


Abb. 2

Gitterdrehung und Schwingungserregung

Ein senkrecht zum Draht schwingender elektrodynamischer Schwingungserreger zupft periodisch an dem Draht und bewirkt kleine Änderungen des Dispersionswinkels. Entsprechend registriert man dann hinter dem Austrittsspalt eine periodische Änderung der Wellenlänge:

$$\lambda(t) = \lambda_0 + \Delta\lambda \sin(\omega_1 t + \varphi) \quad (5)$$

wobei ω_1 die Frequenz der Modulation ist; φ ist eine mögliche Phasenverschiebung.

Die Amplitude kann leicht durch Änderung der an dem Schwingungserreger angelegten Spannung variiert werden.

Der in dem Anregungskreis fließende Strom ist proportional dem Hub Δh , und dieser wiederum hängt in guter Näherung linear mit der Wellenlängenänderung $\Delta\lambda$ zusammen.

Nach entsprechender Eichung kann man also die Modulationsamplitude $\Delta\lambda$ direkt durch den zugehörigen Strom messen. Über den gesamten Bereich der verfügbaren Wellenlänge bleibt die Modulationsamplitude nicht ganz konstant. Der Anregungspunkt A wandert bei der Wellenlängenänderung auf dem fest eingespannten Draht und bewirkt daher bei gleichbleibendem Δh eine kleine Änderung von Δh . Es läßt sich jedoch leicht zeigen, daß bei kleinen Amplituden die Abweichung von höherer Ordnung ist und daher vernachlässigt werden kann. Die von uns benutzten Amplituden lagen je nach Schärfe der untersuchten Strukturen zwischen 0.5 \AA und 2 \AA .

Im folgenden soll nun gezeigt werden, wie ein wellenlängenmoduliertes Signal nachgewiesen werden kann. Hierzu müssen wir wieder die Zeitabhängigkeit der Synchrotronstrahlung einführen. Für die an einer Probe reflektierte Intensität gilt, solange die Wellenlänge nicht moduliert wird:

$$I_R(\lambda, t) = R(\lambda) \cdot I_0(\lambda, t) \quad (6)$$

wobei $I_o(\lambda, t)$ durch Gleichung (1) gegeben ist. Modulieren wir nun die Wellenlänge gemäß Gleichung (5), so können wir das dann gemessene reflektierte Signal für kleine Amplituden $\Delta\lambda$ entwickeln und erhalten:

$$I(\lambda_o, \Delta\lambda, t) = I_R(\lambda_o, t) + \left. \frac{dI_R(\lambda, t)}{d\lambda} \right|_{\lambda=\lambda_o} \cdot \Delta\lambda \cdot \sin(\omega_1 t + \varphi) + \dots \quad (7)$$

Da $I_o(\lambda_o, t)$ noch von der Synchrotronfrequenz abhängt, enthält unser Meßsignal zunächst ein Gemisch von verschiedenen Frequenzen. Eine entsprechende Wahl des Frequenzverhältnisses ermöglicht es dann, die beiden Anteile I_R und $dI_R/d\lambda$ in Gleichung (7) durch phasenempfindliche (Lock In-) Verstärker getrennt zu messen.

Setzt man nun Gleichung (1) in Gleichung (7) ein, so folgt zunächst:

$$I(\lambda_o, \Delta\lambda, t) = R(\lambda_o) \cdot I_o(\lambda_o) \left\{ a + b \sin\omega_o t \right\} + \left. \frac{d(R(\lambda) \cdot I_o(\lambda))}{d\lambda} \right|_{\lambda=\lambda_o} \cdot \Delta\lambda \cdot \left\{ \cos\varphi \left[a \sin\omega_1 t + \frac{b}{2} (\cos(\omega_o - \omega_1)t - \cos(\omega_o + \omega_1)t) \right] + \sin\varphi \left[a \cos\omega_1 t + \frac{b}{2} (\sin(\omega_o - \omega_1)t + \cos(\omega_o + \omega_1)t) \right] \right\} + \dots \quad (8)$$

Aus Gleichung (8) ersieht man, daß es vorteilhaft ist, die Phasenlage der Modulationsschwingung so einzustellen, daß φ gleich 0 oder $\pi/2$ ist. Dann verschwindet jeweils ein Summand in (8). Von der experimentellen Durchführung her erweist es sich als günstiger, $\varphi = 0$ zu wählen.

Da die Synchrotronbetriebsfrequenz mit 50 Hz festgelegt ist, kommt es nun darauf an, eine geeignete Modulationsfrequenz zu finden.

Wählen wir die Modulationsfrequenz groß gegen ω_0 , so ist ihr Wert unerheblich. Aus mechanischen Gründen ist es jedoch nur schlecht möglich, das Gitter mit hohen Frequenzen schwingen zu lassen. Bei Frequenzen in der Größenordnung der Synchrotronbetriebsfrequenz ist das geeignete Frequenzverhältnis mit

$$\omega_1 = \frac{\omega_0}{2} \quad (9)$$

gegeben. Dann vereinfacht sich Gleichung (8), indem man nämlich $\omega_0 - \omega_1 = \omega_1$ setzen kann. In unserem Fall ist für die Modulationsfrequenz somit $\nu_1 = 25$ Hz zu wählen.

Unter diesen Voraussetzungen wird dann im Verlauf eines jeden Synchrotronpulses der Wert λ_0 angenommen, sowie jeweils einer der Extremwerte $\lambda_0 + \Delta\lambda$ oder $\lambda_0 - \Delta\lambda$. Abbildung 3 verdeutlicht noch einmal die günstigste Einstellung zwischen den Synchrotronstrahlungspulsen und den Modulationsschwingungen.

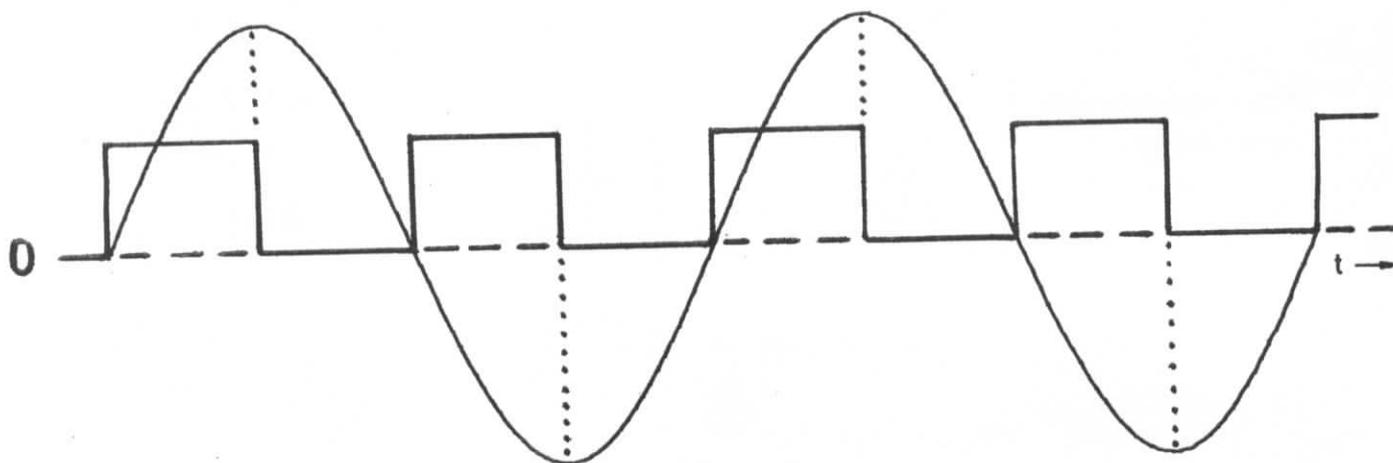


Abb.3

Relative Lage der Modulationsfrequenz zur Synchrotronfrequenz

Unter den gegebenen Annahmen folgt dann aus Gleichung (8) für das von dem Detektor gemessene Signal:

$$I(\lambda_0, \Delta\lambda, t) = R(\lambda_0) \bar{I}_0(\lambda_0) \left\{ a + b \sin\omega_0 t \right\} + \left. \frac{d(R(\lambda) \cdot \bar{I}_0(\lambda))}{d\lambda} \right|_{\lambda=\lambda_0} \cdot \Delta\lambda \cdot \left\{ a \sin\omega_1 t + \frac{b}{2} \cos\omega_1 t + \frac{b}{2} \cos 3\omega_1 t \right\} \quad (10)$$

Durch eine entsprechende Abstimmung der phasenempfindlichen Verstärker ist dann die Möglichkeit gegeben, die Amplituden der Frequenzen ω_0 und ω_1 in (10) getrennt zu messen. Ein Schema der Meßanordnung und der Elektronik zeigt Abbildung 4.

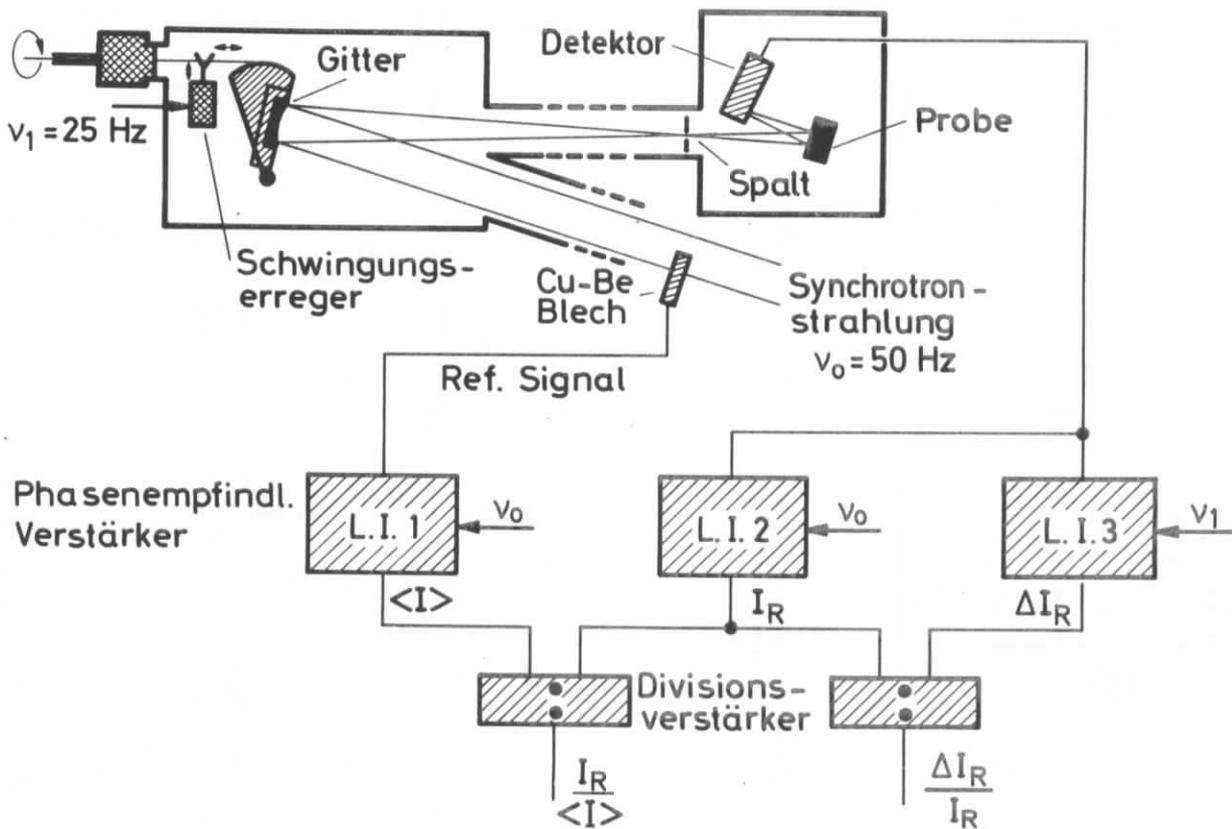


Abb. 4

Schematische Darstellung der Meßanordnung

Der phasenempfindliche Verstärker (1) wird auf die Modulationsfrequenz mit $\nu_1 = 25$ Hz abgestimmt. Er mißt dann die folgende Größe:

$$\Delta I_R^M = \frac{a}{\cos\phi} \cdot \frac{d(R(\lambda) \cdot \bar{I}_O(\lambda))}{I \, d\lambda} \cdot \Delta\lambda \quad (11)$$

wobei sich der Faktor aus der Summe $(a \cdot \sin\omega_1 t + \frac{b}{2} \cdot \cos\omega_1 t)$ ergibt.

ϕ bestimmt sich aus

$$\operatorname{tg}\phi = \frac{1}{2} \cdot \frac{b}{a} \quad (11.1)$$

Der phasenempfindliche Verstärker (2) wird auf die Synchrotronfrequenz mit $\nu_0 = 50$ Hz abgestimmt und mißt:

$$I_R^M = b \cdot R(\lambda) \cdot \bar{I}_O(\lambda) \quad (12)$$

Durch anschließende elektronische Division erhält man das gewünschte Signal $\Delta I_R^M / I_R^M$, das dann auf einem X-Y-Schreiber aufgetragen wird. Gleichzeitig kann auch I_R^M selbst aufgezeichnet werden. Um die immer vorhandenen Schwankungen der Intensität der Synchrotronstrahlung zu kompensieren, muß I_R^M zuvor aber noch durch ein Referenzsignal dividiert werden.

Als Referenz nutzen wir die Photoemission eines Cu-Be Bleches aus, das in den spektral noch nicht zerlegten Strahlengang vor den Monochromator gesetzt wird und einen kleinen Bruchteil der Synchrotronstrahlung ausblendet.

Man erhält dann nach entsprechender elektronischer Division $I_R^M / \langle I \rangle$.

Beide Signale $\Delta I_R^M / I_R^M$ und $I_R^M / \langle I \rangle$ werden gleichzeitig auf zwei verschiedenen X-Y-Schreibern als Funktion der Wellenlänge aufgetragen.

Das wellenlängenmodulierte Signal ist weitgehend unabhängig von den Intensitätsschwankungen der Synchrotronstrahlung. Da ΔI_R^M und I_R^M mit demselben Detektor gemessen werden, zeigen ΔI_R^M und I_R^M für alle langsamen Störungen und Schwankungen genau das gleiche Verhalten. Es können am Synchrotron jedoch Betriebszustände vorkommen, bei denen zum Beispiel jeder 50. Puls ausfällt.

Dies wirkt sich dann störend auf die Modulation aus. Abgesehen von solchen seltenen Fällen können aber alle anderen Störungen wesentlich besser als mit den üblichen Kompensationsmethoden eliminiert werden. Dadurch wird es möglich, auch noch sehr kleine Änderungen in den Spektren nachzuweisen. Bei der Bildung des Quotienten ist zu beachten, daß auf Grund der Meßmethode immer noch ein Faktor zu der gesuchten normierten Ableitung hinzutritt. Zwischen dem gemessenen und dem gesuchten Signal ergibt sich aus obigen Gleichungen der folgende Zusammenhang:

$$\frac{\Delta I_R^M}{I_R^M} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sin\phi} \cdot \frac{1}{I_R} \cdot \frac{dI_R}{d\lambda} \cdot \Delta\lambda \quad (13)$$

Die Wellenlängenmodulation liefert uns die normierte Ableitung der reflektierten Intensität bezüglich der Wellenlänge λ . Eine Umrechnung in Einheiten der Photonenenergie erfordert noch eine zusätzliche Korrektur.

Es gilt nämlich:

$$\Delta I_R(\lambda) = \frac{dI_R(\lambda)}{d\lambda} \cdot \Delta\lambda = \frac{dI_R(E)}{dE} \cdot \frac{dE}{d\lambda} \cdot \Delta\lambda \quad (14)$$

mit

$$\frac{dE}{d\lambda} = - \frac{k}{\lambda^2} \quad (14.1)$$

wobei $k = 12398.541 \text{ eV } \text{\AA}^2$ ist, wenn die Energie in eV und die Wellenlänge in \AA angegeben wird.

Man erhält also die normierte Ableitung bezüglich der Photonenenergie aus:

$$\frac{1}{I_R(E)} \cdot \frac{dI_R(E)}{dE} = - \frac{\Delta I_R(\lambda)}{I_R(\lambda)} \cdot \frac{\lambda^2}{k} \cdot \frac{1}{\Delta\lambda} \quad (15)$$

Diese Umrechnung kann zusammen mit der Berücksichtigung des Faktors aus Gleichung (13) leicht nach Digitalisierung der gemessenen Kurve auf einem Computer vorgenommen werden.

1.3. Diskussion des Modulationsverfahrens

Im letzten Kapitel wurde gezeigt, daß in den gemessenen wellenlängenmodulierten Spektren neben der Ableitung des Reflexionskoeffizienten immer auch der Beitrag der Ableitung der spektralen Verteilung der auf die Probe einfallenden Intensität, im folgenden kurz als direktes Spektrum bezeichnet, vorkommt. Wir haben daher zunächst eingehend das direkte Spektrum auf mögliche Strukturen untersucht.

Abbildung 5 zeigt das direkte Spektrum und die zugehörige normierte Ableitung, wie sie durch die Wellenlängenmodulation gemessen wurde.

Über weite Energiebereiche zeigt das modulierte Spektrum keinerlei scharfe Strukturen. Lediglich um 12,8eV erscheint regelmäßig eine Reihe von dicht hintereinanderliegenden Linien. Es handelt sich hierbei um Absorptionslinien des Stickstoffs, der in dem 40 m langen Strahlrohr immer noch vorhanden ist. In dem unmodulierten Spektrum konnten die Stickstofflinien in dem Anstieg zum Maximum nicht beobachtet werden. Änderungen über längere Zeiträume hinweg wurden nicht festgestellt. Es konnten lediglich die üblichen Alterungseffekte der Gitter beobachtet werden.

Wir können uns daher darauf beschränken, die normierte Ableitung des direkten Spektrums getrennt zu messen und dann numerisch von $\frac{\Delta I_R}{I_R}$ zu subtrahieren. Aus den Gleichungen (4) und (15) unter Berücksichtigung von (13) erhält man aus den gemessenen Größen die gesuchte normierte Ableitung des Reflexionskoeffizienten bezüglich der Photonenenergie:

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dE} = - \left\{ \underbrace{\frac{1}{I_O^M} \frac{dI_O^M}{d\lambda} \cdot \Delta\lambda}_{\frac{\Delta I_O^M}{I_O^M}} - \underbrace{\frac{1}{I_R^M} \frac{dI_R^M}{d\lambda} \cdot \Delta\lambda}_{\frac{\Delta I_R^M}{I_R^M}} \right\} \frac{\lambda^2}{k} \cdot \frac{1}{2 \cdot \sin\phi} \cdot \frac{1}{\Delta\lambda} \quad (16)$$

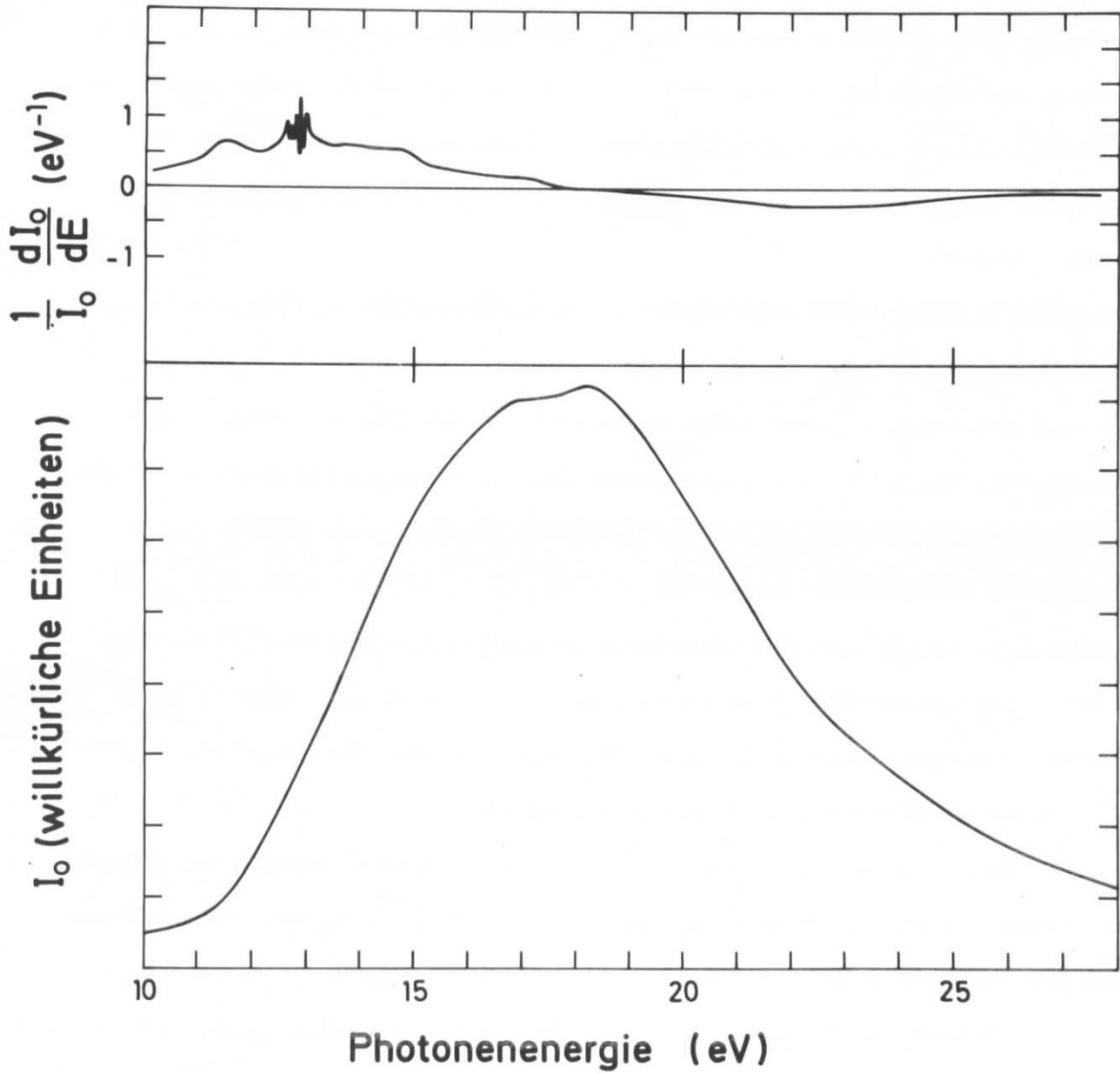


Abb. 5

Direktes Spektrum I_0 mit seiner zugehörigen normierten Ableitung $\frac{1}{I_0} \frac{dI_0}{dE}$.

Grundsätzlich enthält das wellenlängenmodulierte Spektrum dieselbe Information, die auch das undifferenzierte Spektrum enthält. Eine numerische

Differentiation sollte daher dasselbe Ergebnis liefern. Gewöhnlich ist dies jedoch nicht der Fall.

Der wesentliche Vorteil der Wellenlängenmodulation beruht auf der großen Empfindlichkeit gegenüber kleinen Änderungen in einem Spektrum. Die Elimination des Untergrundes bewirkt, daß auch sehr kleine Strukturen auf einem hohen Untergrund gemessen werden können. Weiterhin werden die Intensitätsschwankungen der Lichtquelle in nahezu idealer Weise kompensiert, da sowohl I_R als auch ΔI_R mit demselben Detektor gemessen werden. Dies ermöglicht den Nachweis selbst sehr kleiner Änderungen in der Steigung, die wichtige Hinweise auf die Zusammensetzung des Spektrums geben können. Solche Strukturen fallen bei einer numerischen Differentiation meist den immer notwendigen Glättungsverfahren zum Opfer.

Die Empfindlichkeit beim Nachweis von Strukturen beträgt in unseren Spektren etwa $5 \cdot 10^{-2} \text{ eV}^{-1}$ bei einer Modulationsamplitude von 1 \AA .

Zu dieser Möglichkeit der Modulation im Bereich des Vakuum-UV haben wir nun zusätzlich noch eine statische Änderung der Temperatur als Parameter eingeführt. Die wellenlängenmodulierten Spektren wurden bis etwa 8 K bei jeweils konstanter Temperatur gemessen.

1.4. Durchführung der Reflexionsmessungen bei statischer Variation der Temperatur

Für die Messungen standen Einkristalle der Rubidiumhalogenide RbCl, RbBr und RbI zur Verfügung.

Die Kristalle wurden an Luft gespalten und dann sofort an einem Probenhalter an einem Verdampferkryostaten montiert und in eine UHV-Probenkammer gebracht. Die Zeitspanne vom Spalten des Kristalls bis zu einem Druck im 10^{-3} Torr Bereich betrug ca 10 min.

Die Messungen selbst wurden in einem Druckbereich von etwa $3-4 \cdot 10^{-10}$ Torr

durchgeführt. Ein Ultrahochvakuum während der Messung ist notwendig, um eine Belegung der Oberfläche der Kristalle durch den Niederschlag von Restgasen während der Kühlung einzuschränken.

Die Kristalle wurden durch einen Verdampferkryostaten mit flüssigem Helium gekühlt. Die Temperaturmessung im untersten Bereich wurde mit einem mit Helium gefüllten Dampfdruckthermometer vorgenommen. Die tiefste Temperatur, die wir an der Oberfläche des Kristalls erreichen konnten, betrug etwa $8 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$. Eine deutliche Kontamination der Oberfläche konnte im Verlauf einer Meßreihe nicht festgestellt werden. Die Spektren blieben über einen Zeitraum von mehreren Stunden hinweg ungeändert.

Die Synchrotronstrahlung wurde unter einem Einfallswinkel von 7° parallel zu ihrer Polarisationsrichtung (p-Reflexion) reflektiert (Abb.1). Als Detektor diente ein offener magnetischer Multiplier.

Bei einem Au - Gitter von $1200 \text{ } \mu\text{m}$ mit einem Blaze bei $600 \text{ } \text{Å}$ benutzten wir einen Austrittsspalt von $250 \text{ } \mu$ Breite, um bei den vorgegebenen Synchrotronbetriebsbedingungen noch annehmbare Intensitätsverhältnisse zu erhalten. Damit erhielten wir eine Auflösung von $2 \text{ } \text{Å}$ über den gesamten Bereich. Dies entspricht etwa 40 meV bei 17 eV .

Die modulierten Spektren wurden im Bereich der schärfsten Strukturen, zwischen 15 und 20 eV , mit einer Modulationsamplitude von $1 \text{ } \text{Å}$ gemessen. In den anderen Bereichen wurden etwas größere Amplituden benutzt, um in jedem Fall das günstigste Signal-Rausch Verhältnis zu erhalten.

Das direkte Spektrum wurde zu Beginn und am Ende einer Meßserie aufgenommen. Eine Änderung während dieser Zeit konnte nicht festgestellt werden.

Die Umrechnung und Auswertung der gemessenen Daten geschah auf einer PDP 8e.³¹

1.5. Meßgenauigkeit

Die Genauigkeit der Wellenlängenangaben ist im wesentlichen durch die Auf-

lösung unseres Monochromators von 2 \AA bestimmt. Die absolute Wellenlängeneichung war auf $\pm 1 \text{ \AA}$ genau. Innerhalb dieser Energieunschärfe von 2 \AA ließ sich die relative Lage der scharfen Maxima über eine große Anzahl von Messungen hin auf $\pm 0.5 \text{ \AA}$ genau bestimmen.

In den modulierten Spektren erscheinen die Extremwerte als scharfe Nulldurchgänge. Ihre endgültige Lage hängt dort noch von der Korrektur durch das direkte Spektrum ab. Dessen Beitrag ist im Bereich der scharfen Maxima jedoch so klein, daß mögliche Fehler hierdurch noch weit unter der Auflösungs-grenze liegen.

Die Modulationsamplitude selbst konnten wir aus der 0-ten Ordnung auf $\pm 0.1 \text{ \AA}$ genau bestimmen. Dieser Fehler geht wegen Gleichung (15) in die absoluten Höhen der modulierten Spektren ein. Ebenso gehen recht empfindlich die Genauigkeit der Phasenlage der Modulationsfrequenz, sowie deren Stabilität ein. Die Fehler hieraus lassen sich quantitativ recht schwer abschätzen. Der Gesamtfehler bei der Angabe des modulierten Spektrums in Einheiten von eV^{-1} liegt bei etwa 10%.

Eine exakte Angabe der Reflektivität R in absoluten Einheiten war uns nicht möglich. Die starke Inhomogenität der Kathode des von uns benutzten Detektors macht jeden Vergleich außerordentlich schwierig. Kleine Veränderungen des Leuchtflecks auf der Kathode rufen bereits starke Schwankungen in der Intensität hervor. Auf Grund der Selbstnormierung wurden diese Schwankungen in den modulierten Spektren überhaupt nicht registriert.

Der Fehler in den unmodulierten Reflexionsspektren dürfte bei etwa 15 % liegen. Eine Anpassung unserer ungefähren prozentualen Werte bei Raumtemperatur an die Daten aus den Messungen für Photonenenergien unterhalb 10 eV von Baldini, Bosacchi^{3,4} ergab eine recht gute Übereinstimmung. Es wurde daher angenommen, daß bei Raumtemperatur die maximale Reflektivität im Bereich der scharfen Strukturen um 17 eV 10 % betrug. Wir haben daher

die Reflektivität zwar in willkürlichen Einheiten angegeben, die aber unseren Abschätzungen für die tatsächlichen prozentualen Werte entsprechen. Diese Werte wurden bei der Durchführung der Kramers-Kronig-Analyse benutzt (Kap.2).

Unberührt hiervon ist jedoch die Auflösung von kleinen Strukturen, die in allen Fällen in den modulierten Spektren sehr gut reproduzierbar nachgewiesen werden konnten.

III. Optische Spektren der Rubidiumhalogenide

im Bereich 10 - 26 eV

2.1. Optische Konstanten

Die uns experimentell gut zugängliche Größe ist der Reflexionskoeffizient des zu untersuchenden Kristalls in Abhängigkeit von der Energie des einstrahlten Lichtes. Wir haben ferner in Kap.1 gezeigt, daß die Wellenlängenmodulation durch Messung der normierten Ableitung den Nachweis von extremen Feinstrukturen ermöglicht. Die Ausgangsgröße für alle theoretischen Modelle ist jedoch die komplexe Dielektrizitätskonstante:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (17)$$

Die Verknüpfung der Dielektrizitätskonstanten mit den optischen Größen folgt bereits aus der Maxwell'schen Theorie ³² und sei hier nur kurz angeführt.

Es gilt der Zusammenhang mit dem komplexen Brechungsindex:

$$\hat{n}(\omega) = n(\omega) + i k(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)} \quad (18)$$

Daraus erhält man für Real- und Imaginärteil von $\epsilon(\omega)$:

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) &= n^2(\omega) - k(\omega)^2 \\ \epsilon_2(\omega) &= 2 n(\omega) k(\omega) \end{aligned} \quad (19)$$

Ferner gibt $\hat{n}(\omega)$ den komplexen Reflexionskoeffizienten bei nahezu senkrechtem Einfall des Lichts:

$$\hat{r}(\omega) = \frac{\hat{n}(\omega) - 1}{\hat{n}(\omega) + 1} = |\hat{r}| e^{i\Theta} \quad (20)$$

Die Trennung von Realteil und Imaginärteil liefert dann die wichtigen Gleichungen:

$$\operatorname{tg} \Theta(\omega) = \frac{2 k(\omega)}{n(\omega)^2 + k(\omega)^2 - 1} \quad (21)$$

$$R(\omega) = |\hat{r}(\omega)|^2 = \frac{(n(\omega) - 1)^2 + k(\omega)^2}{(n(\omega) + 1)^2 + k(\omega)^2}$$

Aus obigen Beziehungen läßt sich auch der Zusammenhang der normierten Ableitung $\Delta R/R$, die wir in der Wellenlängenmodulation messen, mit $\Delta \epsilon$ herleiten. Es gilt:¹⁶

$$\Delta \epsilon_1(\omega) = \frac{1}{2} \cdot \alpha(n, k) \cdot \frac{\Delta R(\omega)}{R(\omega)} - \beta(n, k) \cdot \Delta \Theta(\omega) \quad (22)$$

$$\Delta \epsilon_2(\omega) = \beta(n, k) \cdot \frac{\Delta R(\omega)}{R(\omega)} + \frac{1}{2} \alpha(n, k) \cdot \Delta \Theta(\omega) \quad (23)$$

Wobei die Koeffizienten α und β die komplizierte Abhängigkeit besitzen:

$$\begin{aligned} \alpha(n, k) &= n(n^2 - 3k^2 - 1) \\ \beta(n, k) &= k(3n^2 - k^2 - 1) \end{aligned} \quad (24)$$

2.1.1. Kramers-Kronig-Analyse der Reflexionsspektren

Zur vollständigen Bestimmung der optischen Konstanten müßten also $R(\omega)$ und $\Theta(\omega)$ gemessen werden. Realteil und Imaginärteil der komplexen optischen

Größen sind jedoch nicht voneinander unabhängig. Sie sind physikalisch durch das Kausalitätsprinzip miteinander verknüpft.

Der Zusammenhang wird durch die Kramers-Kronig-Relation³³ hergestellt.

Mit Hilfe dieser Beziehung kann man also aus dem gemessenen Reflexionskoeffizienten bei nahezu senkrechtem Einfall die zugehörige Phase $\Theta(\omega)$ berechnen:

$$\Theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (25)$$

Es ist allerdings zu beachten, daß sich das Integral immer von 0 bis ∞ erstreckt, wohingegen die Messungen nur in einem endlichen Bereich durchgeführt werden können. Um eine gute Näherung zu erhalten, muß daher der Meßbereich möglichst groß sein, und darüber hinaus müssen physikalisch vernünftige Näherungen gemacht werden. So dürfen etwa ϵ_2 , n , k nicht negativ werden. Hat man $\Theta(\omega)$ auf diese Weise erhalten, so können alle weiteren optischen Konstanten berechnet werden.

Die Kramers-Kronig-Analyse sowie die anschließende Berechnung der optischen Konstanten wurde mit einem Programm von Klucker, Nielsen³⁴ durchgeführt. Zur Erweiterung des Meßbereichs wurden unterhalb von 10 eV die Reflexionsmessungen der entsprechenden Rubidiumhalogenide von Baldini, Bosacchi^{3,4} bei 55 K angepaßt. Für Energien über 26 eV wurde die Näherung gemacht, daß $R(\hbar\omega)$ mit ω^{-4} abfällt. Zu kleinen Energien hin wird angenommen, daß $R(\hbar\omega)$ konstant bleibt.

Die Berechnung der Dielektrizitätskonstanten zeigte, daß sich der Imaginärteil $\epsilon_2(\omega)$ nur wenig gegenüber $R(\omega)$ ändert. Abgesehen von geringen Verschiebungen bleiben alle Strukturen in ihrer Art erhalten. Wir haben daher auf eine Kramers-Kronig-Analyse der differentiellen Spektren verzichtet, da der verhältnismäßig komplizierte Zusammenhang nach Gleichung (23), in die $n(\omega)$ und $k(\omega)$ selbst noch einmal eingehen, eine wesentlich größere Unge-

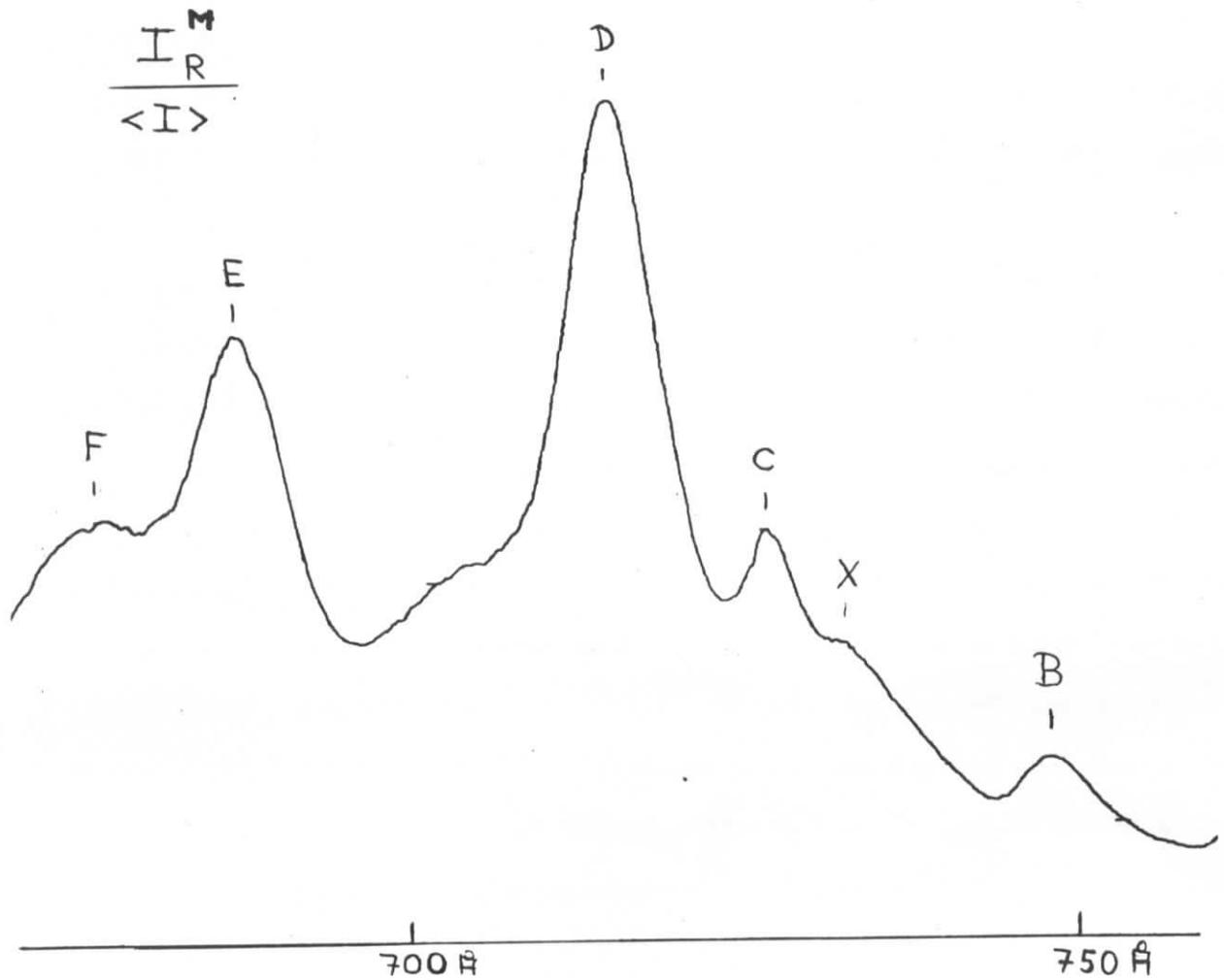
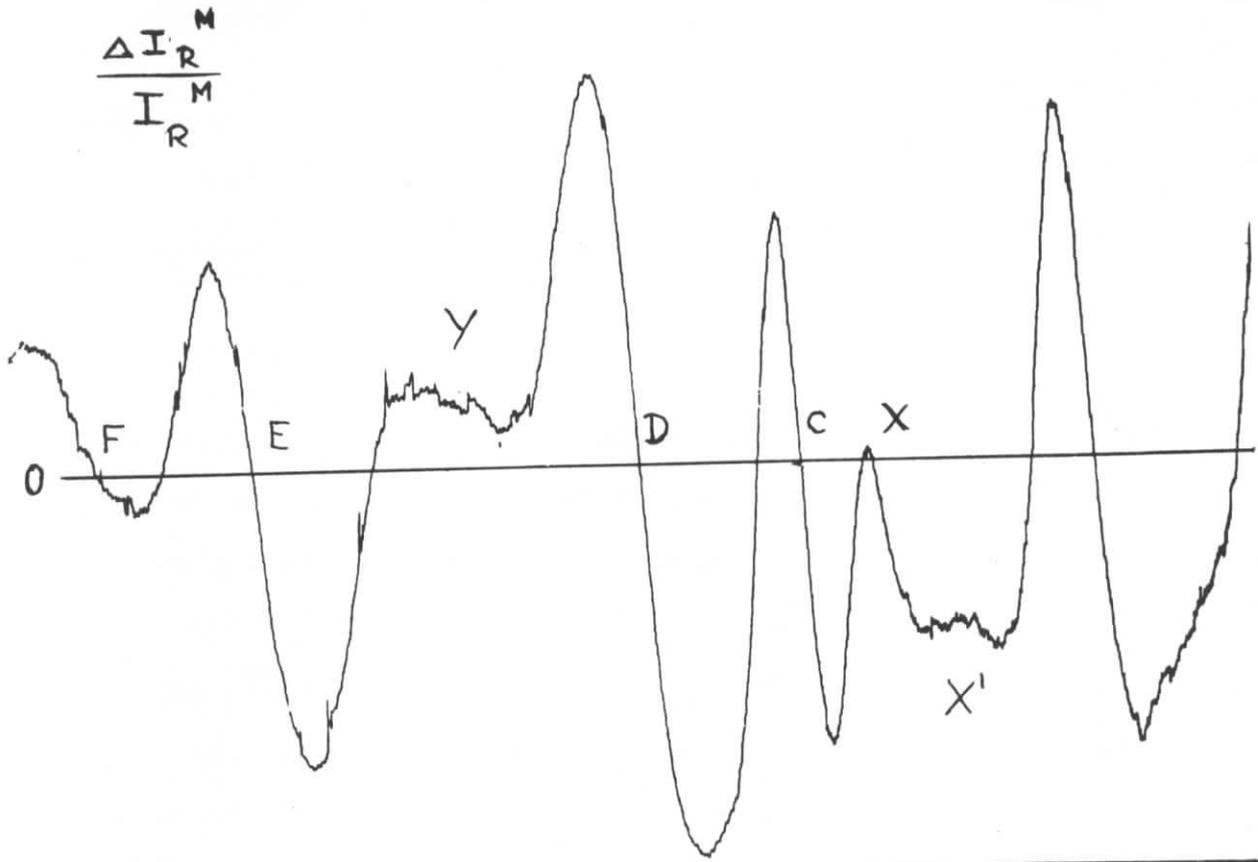


Abb. 6: Gleichzeitig gemessenes moduliertes und unmoduliertes Originalspektrum von RbBr

nauigkeit liefern würde. Wir erwarten somit keine weitergehende Information aus $\Delta\epsilon_1$ und $\Delta\epsilon_2$, als die bereits in $\Delta R/R$ vorliegende. Wir werden unsere Diskussionen daher im wesentlichen auf der Basis der Reflexionsspektren führen.

2.2. Ergebnisse aus den Reflexionsmessungen

Wie wir in Kap. 1 ausführlich dargestellt haben, wurde gleichzeitig das modulierte und das unmodulierte Reflexionsspektrum des jeweiligen Rubidiumhalogenids gemessen. Die Messungen wurden für jeden Kristall bei Raumtemperatur und bei 8 K durchgeführt. Zwischen diesen Werten wurden die Spektren bei etwa 35 K und bei 140 K gemessen. Abbildung 6 zeigt zwei Originalspektren von RbBr, die gleichzeitig bei 8 K gemessen wurden. Das differenzierte Spektrum wurde mit einer Amplitude von 1 \AA moduliert.

Einen Vergleich zwischen den drei Halogeniden RbCl, RbBr und RbJ über den gesamten gemessenen Bereich bei 8 K zeigt Abbildung 7. Bei etwa 12 eV befindet sich bei allen Halogeniden ein starker Anstieg der Reflektivität. Bei dem leichtesten Halogenpartner, dem Chlorid, ist der stärkste Anstieg zu beobachten, während bei dem schwersten, dem Jodid, der Anstieg am schwächsten ist. Im Bereich bis 16 eV zeigt RbJ eine Vielzahl von scharfen Maxima, während bei RbCl und RbBr nur wenig Struktur festzustellen ist. Ein Multiplett von scharfen Strukturen, die wir als Exzitonen deuten werden, findet sich nahezu übereinstimmend bei allen Halogeniden im Bereich zwischen 16 eV und 19 eV. Das hervorragende Maximum D scheint bei allen nahezu unverschoben. Oberhalb 19 eV zeigen sich im wesentlichen zwei breite Maxima, G und H, denen kleinere Maxima und Schultern aufgeprägt sind. Die schärfste Strukturierung besitzt auch hier das RbJ.

Wir können also bei den untersuchten Rubidiumhalogeniden drei verschiedene Bereiche unterscheiden, wobei der hervorragendste der mittlere zwischen 16 eV

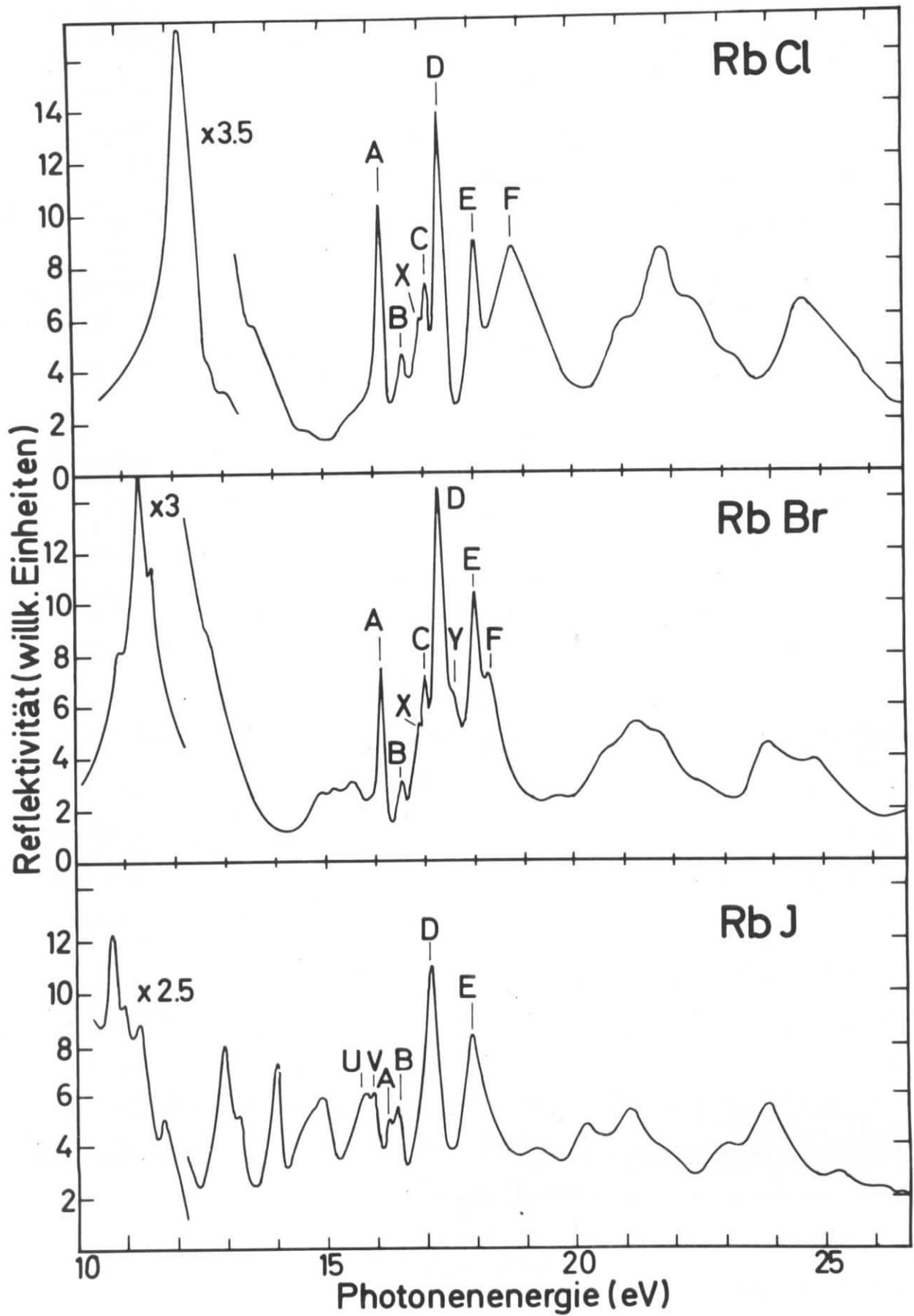


Abb. 7

Vergleich der Reflexionsspektren bei 8 K

und 19 eV ist. In den folgenden Abbildungen 8 - 10 sind jeweils die modulierten Spektren bei Zimmertemperatur und bei 8 K aufgezeichnet. Bei den modulierten Spektren sind die Tiefkühlspektren jeweils um einen Faktor 2 höher als die Raumtemperaturspektren.

2.2.1. RbCl

In Abbildung 8 erkennt man deutlich die ungewohnte Verschärfung der Strukturen bei Kühlung des Kristalls auf 8 K. Insbesondere im Bereich von 10 - 16 eV zeigt das Raumtemperaturspektrum fast keine Strukturen.

In dem modulierten Tiefkühlspektrum erkennt man jedoch eine Vielzahl von Strukturen. Ebenso nimmt die maximale Reflektivität erheblich zu. Entsprechend zeigt sich im Bereich oberhalb 19 eV eine Verschärfung der beiden breiten Maxima G und H. Es erscheinen Satellitenmaxima, die bei Raumtemperatur in den modulierten Spektren bereits als Schultern angedeutet waren.

Der Bereich der Exzitonen ist in Abbildung 8a noch einmal vergrößert dargestellt. Zusätzlich wurden der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten ϵ_2 und der daraus berechnete Absorptionskoeffizient μ eingezeichnet.

In den Tieftemperaturspektren erscheint ein neues Maximum, das wir mit X bezeichnet haben. Dem vorgelagert zeigt das modulierte Spektrum noch eine Schulter X' . Das Maximum X verschwindet bei höheren Temperaturen sofort wieder. Allerdings zeigt das modulierte Spektrum bei 140 K noch deutlich eine Schulter an dieser Stelle. Zwischen den Maxima D und E können wir im modulierten Spektrum eine charakteristische Steigungsänderung feststellen, die wir als Schulter deuten können, die sehr nahe an dem Minimum sitzt. Wir bezeichnen diese Schulter mit Y. Sie ist in den undifferenzierten Spektren praktisch nicht zu identifizieren. Die Schulter F erscheint bei 8 K als von E klar getrenntes Maximum. Dem modulierten Spektrum kann man ferner entnehmen, daß dem Maximum A noch zwei Schultern vorgelagert sind.

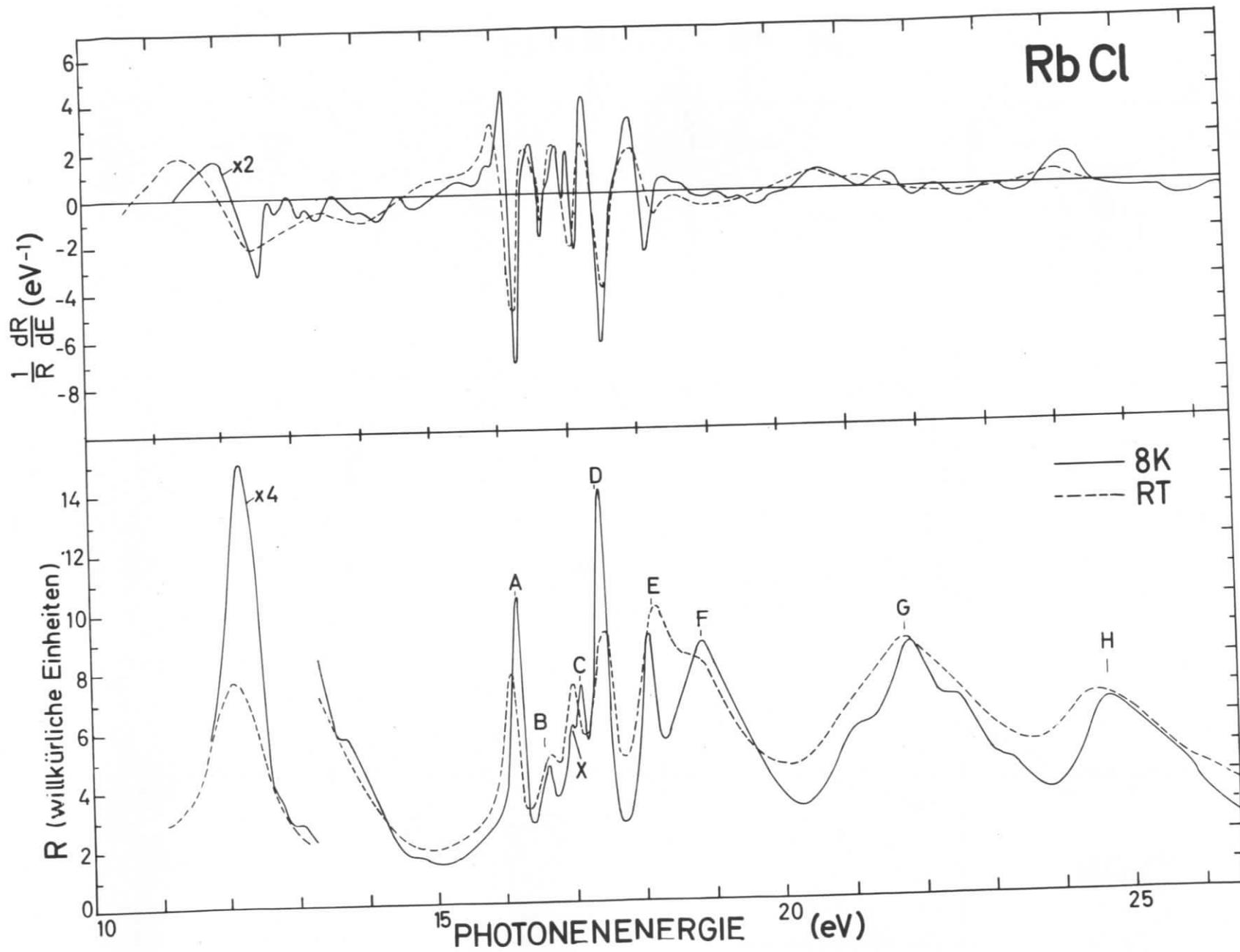


Abb. 8a

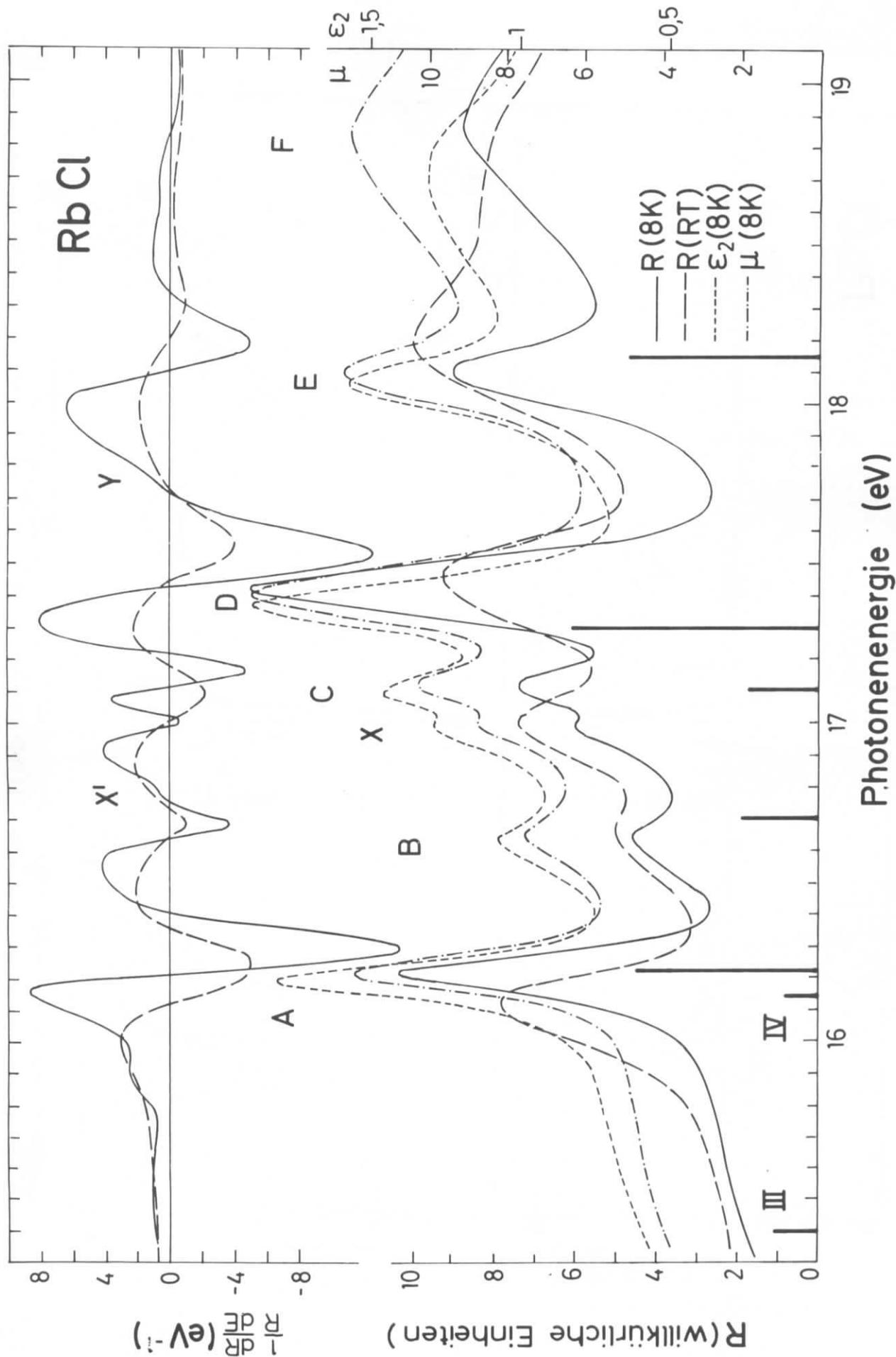


Abb. 8b

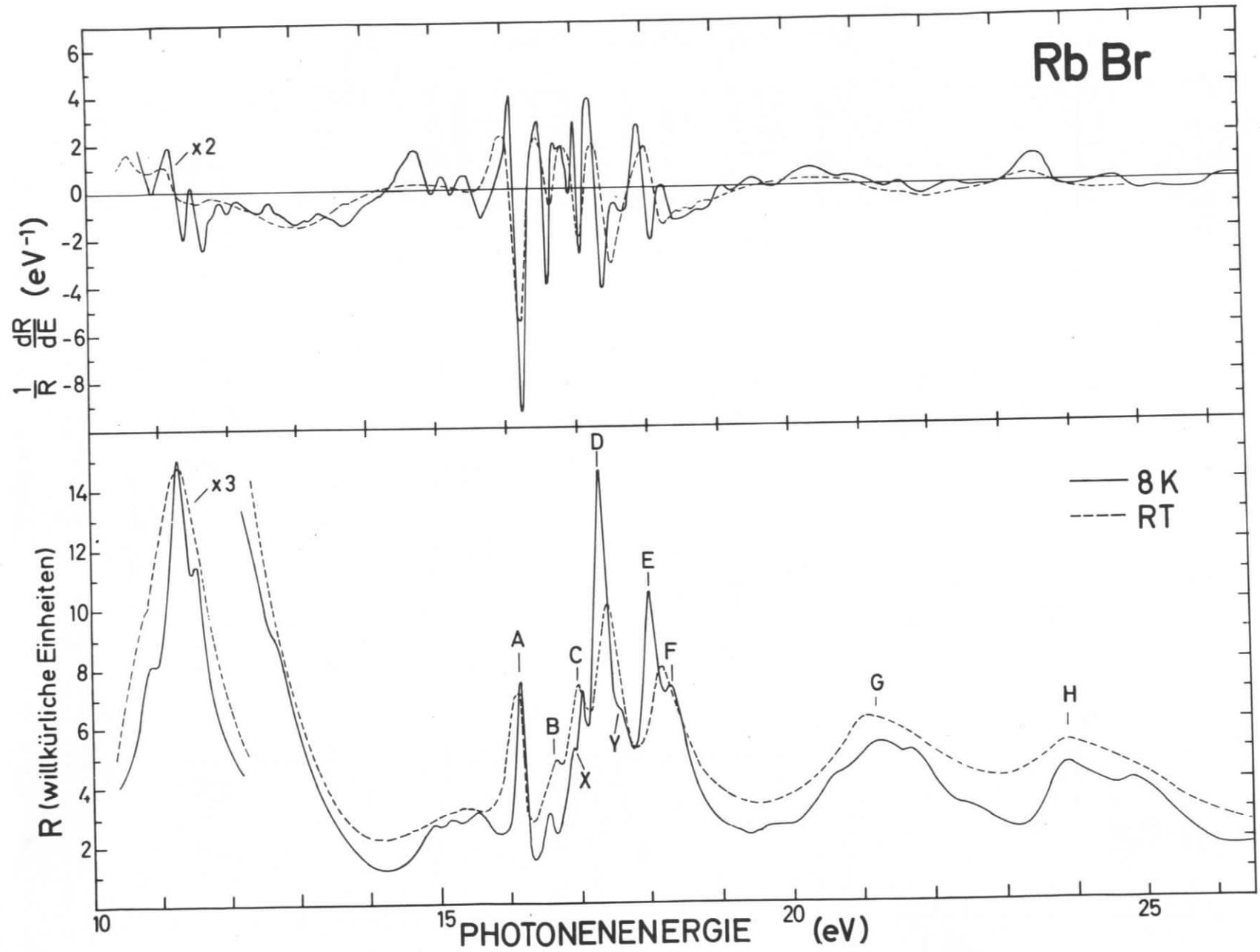


Abb. 9a

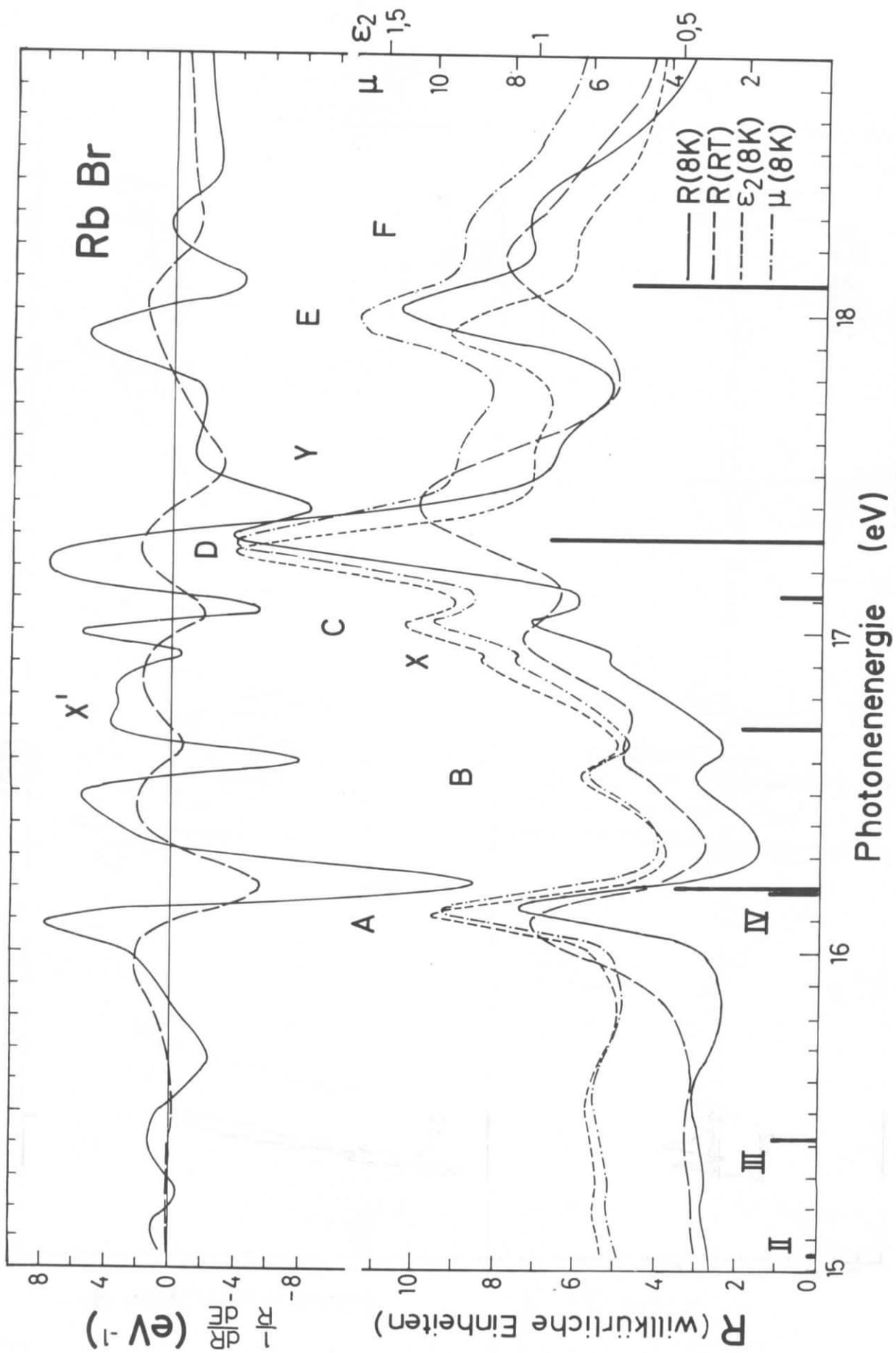


Abb. 9b

Die Spektren von $\epsilon_2(\hbar\omega)$ und $\mu(\hbar\omega)$ zeigen in der Charakteristik der Strukturen praktisch keine Unterschiede. Es gibt lediglich kleine energetische Verschiebungen, sowie eine Verminderung des Verhältnisses der Maxima zu den Minima.

Insbesondere das neue Maximum X erscheint in gleicher Weise.

2.2.2. RbBr

Das Spektrum von RbBr zeigt eine große Ähnlichkeit in seinen Strukturen zu RbCl. Man erkennt auch hier deutlich in Abbildung 9 die Verschärfung von Maxima und Schultern bei tiefen Temperaturen. Im Bereich zwischen 10 und 16 eV tritt hier ein charakteristisches Triplett auf, dessen Maxima bei 14.94, 15.20, 15.51 eV liegen. Dieses Triplett ist bis etwa 90 K noch zu beobachten. Oberhalb dieser Temperatur verschmelzen die Maxima recht schnell zu dem breiten Maximum, das bei Raumtemperatur zu sehen ist. Im Bereich oberhalb 19 eV treten auch hier die beiden charakteristischen breiten Maxima G und H auf.

Übereinstimmend mit RbCl treten bei tiefen Temperaturen Satellitenmaxima auf. Eine Zuordnung dieser Strukturen zwischen beiden Halogeniden scheint möglich zu sein. Die Verschiebung der energetischen Lagen auf Grund der Temperaturänderungen sind auch hier verhältnismäßig klein. Abbildung 9a zeigt noch einmal getrennt den Bereich der Exzitonen. Wie bei dem RbCl erscheint in der Flanke des Maximums C ein neues Maximum X. Noch wesentlich ausgeprägter als bei RbCl ist in dem modulierten Spektrum vor dem Maximum X eine Schulter X' zu erkennen. Bei höheren Temperaturen geht X ebenfalls schnell in eine Schulter über. Beide Schultern X', X sind bei 100 K in den modulierten Spektren noch nachzuweisen. Bei noch höheren Temperaturen verschwinden sie jedoch vollständig. Dieses Temperaturverhalten ist in Abbildung 9c in dem modulierten Spektrum dargestellt.

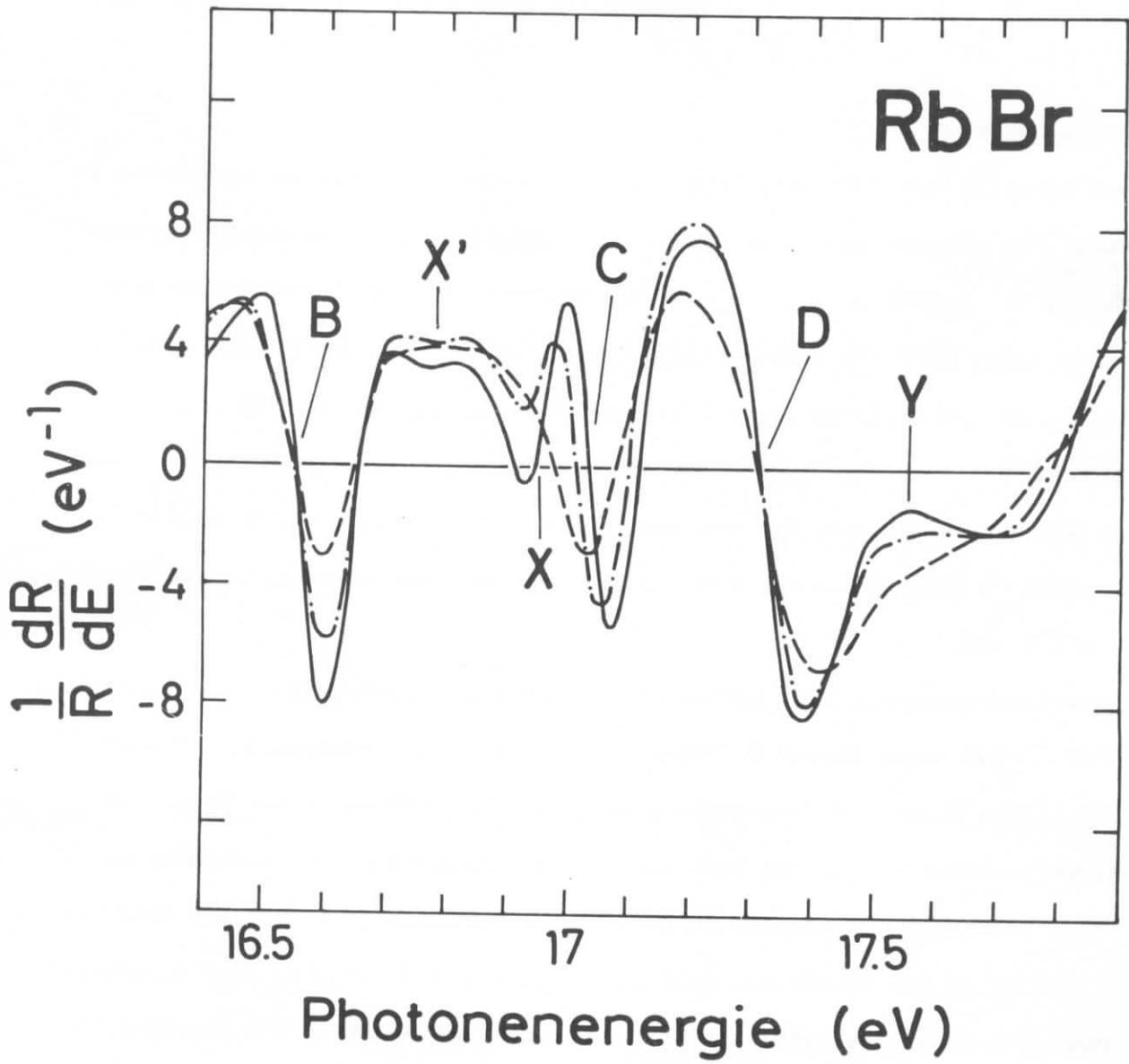


Abb. 9c

Temperaturabhängigkeit der Strukturen X', X und Y von RbBr im modulierten Spektrum (— 8 K, - · - · - 90 K, — — — 140 K)

Aus den zugehörigen undifferenzierten Spektren läßt sich keine konkrete Aussage mehr machen.

An der hochenergetischen Flanke des Maximum D tritt bei RbBr noch wesentlich stärker als bei RbCl eine Schulter Y auf. Sie kann hier bereits klar in den unmodulierten Spektren gesehen werden und ist fast schon ein Maximum. Bei höheren Temperaturen verschwindet Y sehr schnell wieder (Abb. 9c). Die Struktur F, die bei 300 K nur als Schulter im modulierten Spektrum erscheint, wird bei 8 K zu einem deutlich getrennten Maximum.

Allerdings ist die Verschiebung längst nicht so groß wie bei RbCl.

Die Spektren für $\epsilon_2(\hbar\omega)$ und $\mu(\hbar\omega)$ zeigen auch hier keine strukturellen Änderungen gegenüber $R(\hbar\omega)$.

2.2.3. RbJ

Den schwersten Halogenpartner trägt das RbJ. Es zeigt auch die größten Unterschiede zu den anderen Rubidiumhalogeniden (Abbildung 10). Während bei RbCl und RbBr unterhalb 16 eV nur wenige schwache Strukturen vorhanden sind, treten bei RbJ hier eine Reihe außerordentlich starker Maxima bei 8 K auf. Der Anstieg der Reflektivität bei 11 eV ist jedoch nicht mehr so stark wie bei den anderen Halogeniden. Bei Raumtemperatur sind in diesem Bereich bereits eine Reihe von schwachen Maxima vorhanden. Unterhalb von 90 K jedoch tritt diese ungemeine Verschärfung der Maxima ein. Neben dieser Verschärfung treten auch noch Aufspaltungen ein. Das breite Maximum bei 15.20 eV (bei RT), das den Exzitonen vorgelagert ist, wandert bei Kühlung zu höheren Energien und spaltet erst in der Nähe von 8 K in die Maxima U und V auf. Allerdings deutet eine Schulter in den modulierten Raumtemperaturmessungen bereits auf die Existenz dieser Aufspaltung hin. Es muß jedoch festgestellt werden, daß das $\epsilon_2(\hbar\omega)$ Spektrum bei 8 K hier erstmals eine strukturelle Änderung zeigt (Abb. 10b). V erscheint darin nur als ausge-

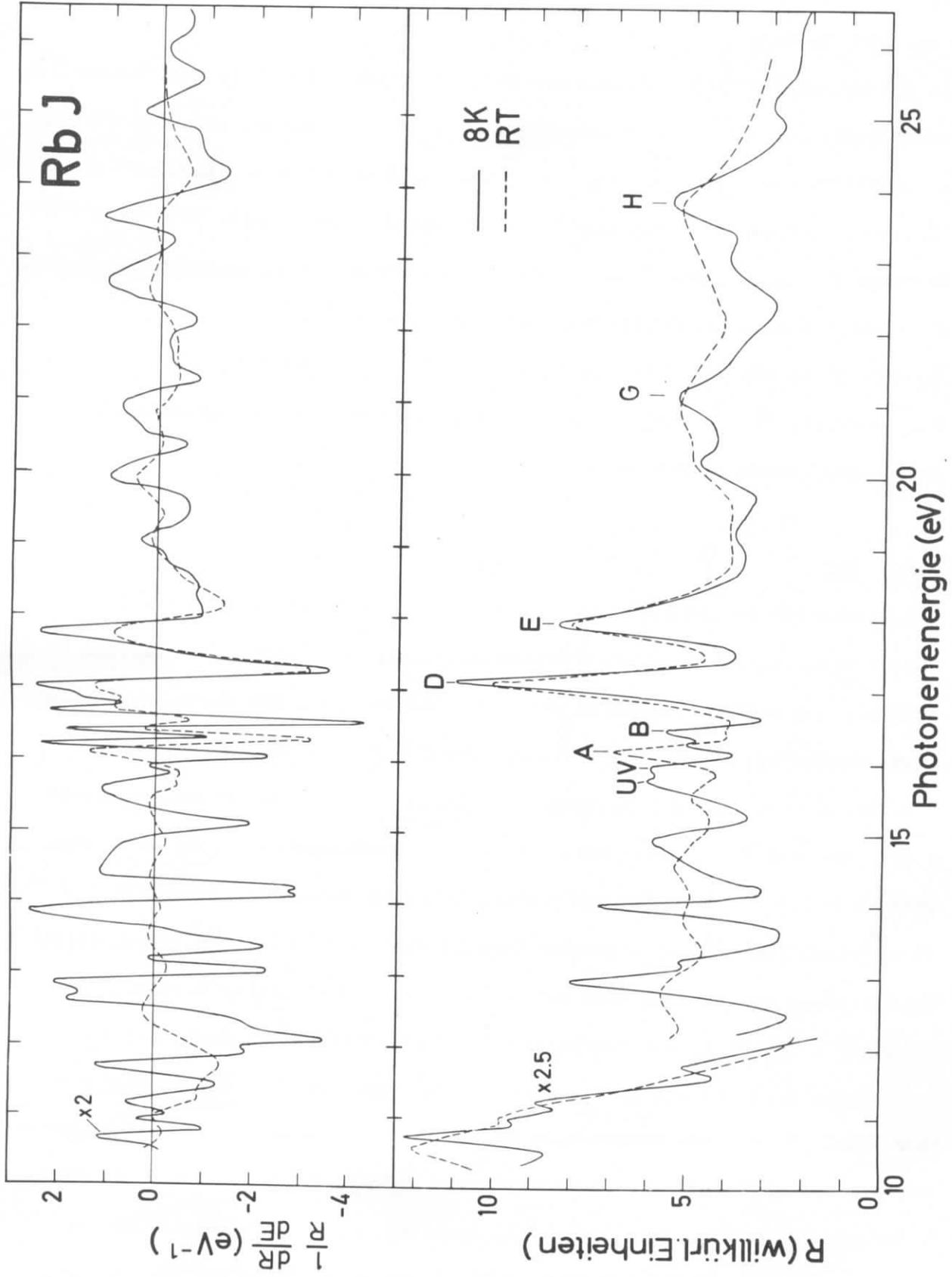


Abb. 10 a

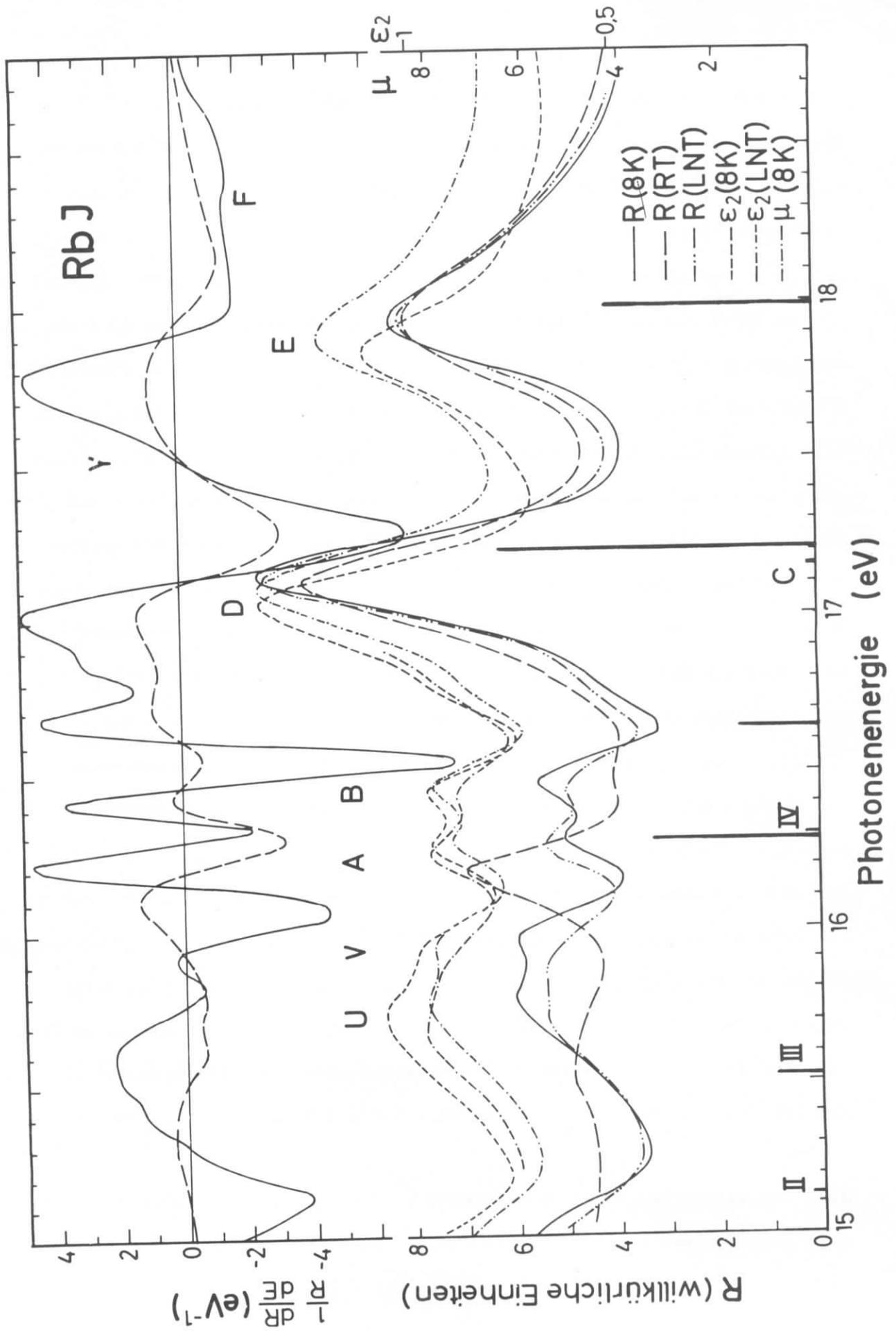


Abb. 10b

prägte Schulter. Dagegen zeigt aber der Absorptionskoeffizient $\mu(\hbar\omega)$ deutlich das gleiche Verhalten wie $R(\hbar\omega)$. Bei 90 K ist in allen Fällen nur noch ein breites Maximum zu sehen. Eine Struktur enthält dann nur noch das modulierte Spektrum.

Den charakteristischen Bereich der Exzitonen zeigt Abbildung 10b. Zusätzlich zu den 300 K und den 8 K Spektren ist noch die Messung für etwa 90 K mit dem zugehörigen $\epsilon_2(\hbar\omega)$ eingezeichnet. In diesem Bereich zeigen sich ebenfalls wesentliche Unterschiede zu den anderen Halogeniden, und es treten deutlich neue Effekte ein. Bei Kühlung auf Temperaturen unterhalb von LNT stellten wir eine allmähliche Umkehr der relativen Intensitäten der Maxima A und B fest. Gleichzeitig mit dieser Umkehr wächst das Maximum U-V heraus und spaltet auf. Von Raumtemperatur bis auf 8 K hat sich das Verhältnis der Höhen der Maxima A und B von 1.7 auf 0.9 geändert. Diese Umkehr war zuvor bereits an aufgedampften RbJ-Schichten bei 10 K festgestellt worden. Das $\epsilon_2(\hbar\omega)$ - Spektrum zeigt genau das entsprechende Verhalten (Abb. 10b) wie das Reflexionsspektrum, abgesehen davon, daß der Hub insgesamt geringer ist. Das Maximum B, das bei Raumtemperatur nur sehr schwach ist, wächst dabei bis zu 8 K außerordentlich stark an.

Das größte Maximum D ändert sich allerdings sowohl in der Lage als auch in der Höhe nur extrem wenig. Die breite Schulter an dessen niederenergetischen Flanke beginnt sich jedoch bei Tiefkühlung zu strukturieren. Dies zeigt deutlich das modulierte Spektrum. Bei 8 K beobachten wir in dieser breiten Schulter eine charakteristische Steigungsänderung. Dies weist darauf hin, daß die bei RbCl und RbBr beobachteten Maxima X und C in dieser breiten Schulter enthalten sind.

Zwischen den Maxima D und E erscheint in den modulierten Spektren wiederum eine charakteristische Steigungsänderung, ähnlich wie bei RbCl. Sie gibt einen Hinweis auf die Existenz der Struktur Y bei RbJ.

Das Maximum F aus RbCl und RbBr ist in den undifferenzierten Reflexionspektren nicht mehr zu identifizieren.

Im modulierten Spektrum bei 8 K erscheint jedoch deutlich eine Schulter, die darauf hinweist, daß F, wenn auch sehr schwach und verdeckt, noch vorhanden ist.

2.3. Zerlegung der modulierten Spektren

Vergleicht man die modulierten Spektren mit den unmodulierten, so stellt man fest, daß in den modulierten Spektren eine Vielzahl von schwachen Strukturen deutlicher zu sehen ist und diese zum Teil auch dort erst erkennbar werden. Es ist nun die Frage, wie solche Strukturen, die ja charakteristische Änderungen der Steigung in dem Reflexionsspektrum widerspiegeln, zu deuten sind. Lage und Höhe der Extrema in den Modulationsspektren, sowie deren Symmetrien bezüglich des Nullpunktes können Aufschluß über die Form der zugrundeliegenden Struktur geben. Schultern und charakteristische Steigungsänderungen können Hinweis auf die Existenz von weiteren möglicherweise überdeckten Strukturen liefern.

Im folgenden soll nun eine Möglichkeit gezeigt werden, wie man sich die beobachteten Strukturen im Bereich der Rumpfezitononen zerlegt denken kann. Eine Zerlegung der in den anderen gemessenen Energiebereichen vielfältig beobachteten Strukturen ist erst sinnvoll, wenn dort weitere theoretische Arbeiten vorliegen.

Unter Zugrundelegung eines einfachen Oszillatormodells haben wir nun versucht, die beobachteten Strukturen in den modulierten Spektren zu zerlegen. Dabei haben wir angenommen, daß sich das Spektrum in erster Näherung in eine Summe von einzelnen Lorentzoszillatoren unter Berücksichtigung eines Untergrundes zerlegen läßt. Wir sind auch hier wieder wegen der in Kap.2.1.1.

angeführten Überlegungen von den Reflexionsspektren ausgegangen. Wie auch die Abbildungen in 2.2. zeigen, würden sich aus einer Betrachtung von $\epsilon_2(\hbar\omega)$ keine grundsätzlichen Änderungen ergeben. Diese Näherung ist allerdings nur für kleine Reflektivitäten (< 20%) brauchbar. Für große Reflektivitäten ist diese Betrachtung nicht mehr zulässig.

Wir haben daher für die Reflektivität als Funktion der Photonenenergie folgenden Ansatz gemacht :

$$R(E) = a_0 + b_0 E + \sum_{i=1}^n \frac{f_i}{(E - E_{oi})^2 - \Gamma^2} ; E = \hbar\omega \quad (26)$$

Man erhält hieraus für die Ableitung:

$$\frac{dR(E)}{dE} = b_0 - \sum_{i=1}^n \frac{2 f_i (E - E_{oi})}{\{(E - E_{oi})^2 - \Gamma^2\}^2} \quad (27)$$

Nach Normierung von Gleichung (27) erhält man die entsprechende Größe, die in den modulierten Spektren gemessen wurde.

In einem kleinen Programm wurde dann der Ausdruck $\frac{1}{R} \frac{dR}{dE}$ numerisch berechnet. Jeder Oszillator ist durch drei Parameter, Lage (E_{oi}), Höhe (f_i) und Halbwertsbreite (Γ_i) vollständig bestimmt. Der mögliche Untergrund wird durch die Parameter a_0 und b_0 festgelegt. Die Parameter wurden nun derart variiert, daß die Gesamtzahl der Oszillatoren minimal blieb und eine minimale Abweichung von charakteristischen Punkten der gemessenen modulierten Spektren erreicht wurde. Dabei ergab sich bei allen Rubidiumhalogeniden eine minimale Anzahl von 8 Oszillatoren, um alle beobachteten charakteristischen Strukturen im Bereich der Maxima A bis E anzunähern und auch um ein annähernd richtiges Verhältnis der Extremwerte zu erzeugen. Abbildung 11a und 11b zeigt das Ergebnis der Zerlegung für RbCl und RbJ. Es sind aus den einzelnen Oszillatoren deren Summe und die normierte Ableitung berechnet worden. Zum Vergleich ist

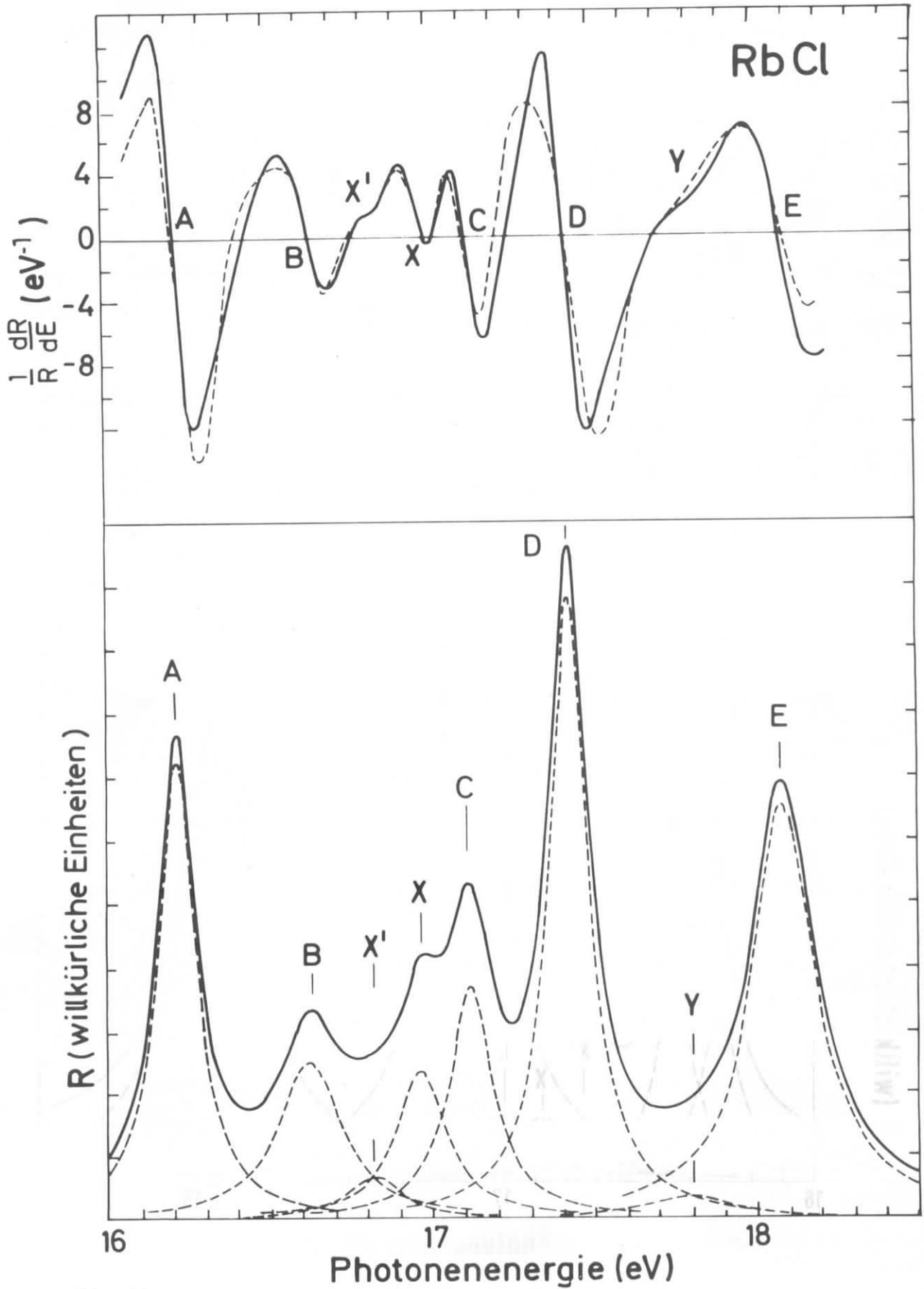


Abb. 11a:

Zerlegung des gemessenen modulierten Spektrums (---) von RbCl in Einzeloszillatoren (----). Summe der Oszillatoren und deren Ableitung: —

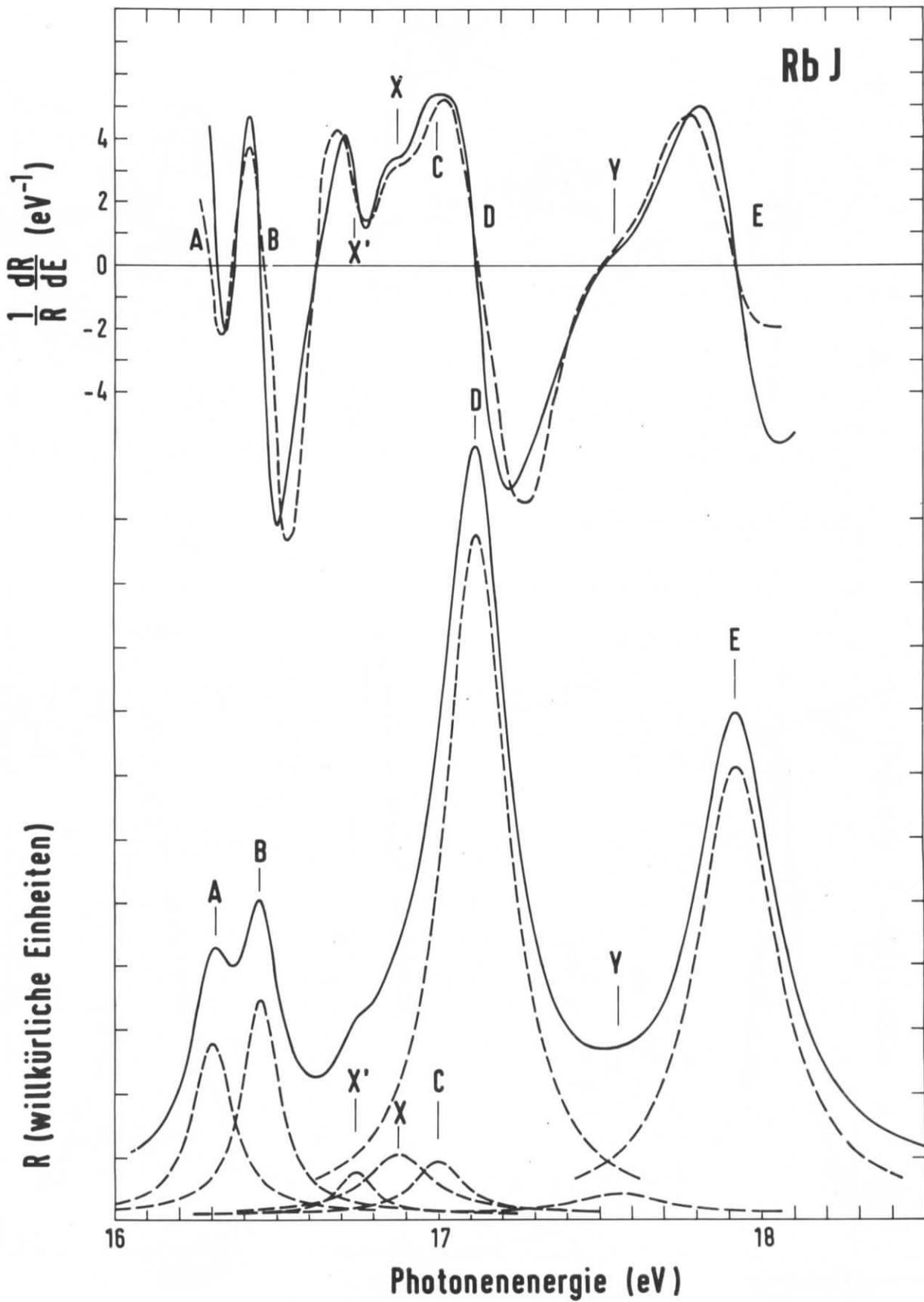


Abb. 11b:

Zerlegung des gemessenen modulierten Spektrums (---) von RbJ in Einzeloszillatoren (---). Summe der Oszillatoren und deren Ableitung: —

die Meßkurve eingezeichnet, an der die Anpassung vorgenommen wurde. Die Flanken im Anstieg des ersten und des letzten Oszillators konnten nicht angepaßt werden, da sie durch die Nachbaroszillatoren bestimmt sind, die nicht mehr berücksichtigt wurden.

Zur Deutung der Struktur X' in der Flanke des Maximums X bei RbCl und RbBr mußte ein zusätzlicher Oszillator angenommen werden. Die Anpassung der Parameter bei der Zerlegung ergab ferner, daß auch drei Oszillatoren notwendig sind, um die Strukturen in der breiten Schulter bei RbJ befriedigend anzunähern. Dies bedeutet, daß die Strukturen X', X und C, die bei den anderen Halogeniden deutlich aufgelöst sind, auch in RbJ vorkommen und dort nur in der Schulter an dem Maximum D überdeckt sind. Die Struktur Y in RbBr erreicht für sich schon fast ein Maximum. In RbCl und RbJ äußert sich Y jedoch nur in einer schwachen Steigungsänderung sowie in einer gewissen Unsymmetrie. Durch Annahme eines schwachen Oszillators mit einer verhältnismäßig großen Halbwertsbreite kann eine befriedigende Annäherung erreicht werden.

Es zeigt sich somit, daß eine Zerlegung der Strukturen in den modulierten Spektren sehr nützlich bei der Auswertung der beobachteten Daten sein kann. Wir konnten auf diese Weise eine klare Korrespondenz in den Reflexionspektren der einzelnen Rubidiumhalogenide im Bereich der Exzitonen herstellen.

2.4. Energetische Lagen der charakteristischen Strukturen

- Temperaturabhängigkeit

Aus den modulierten und den unmodulierten Spektren können, im wesentlichen nur durch die Auflösung beschränkt, recht genau die energetischen Lagen der einzelnen Strukturen sowie ihre Verschiebung mit der Temperatur angegeben werden. Die energetischen Verschiebungen bei Kühlung der Kristalle von Raumtemperatur auf 8 K sind allerdings durchweg so klein, daß die gemessenen Zwischentemperaturen keinen Aufschluß über eine genaue funktionale Abhängig-

Tabelle 1: Valenzbandanregung

a) RbCl

Struktur	R		ϵ_2 8 K	μ 8 K	μ Ref. 10 90 K	R Ref. 37 90 K
	8 K	300 K				
Max. (stark)	12,24	12,06	11,94	12,10	12,14	12,17
Schulter	12,75		12,75	12,75		
Max. (schwach)	13,03		13,02	13,04		12,95
Schulter		13,52				
Max. (schwach)	13,70		13,65	13,67		13,63
Schulter	14,70		14,80	14,79		
Schulter	15,60					15,7
Schulter	15,90					

b) RbBr

Struktur	R		ϵ_2 8 K	μ 8 K	μ Ref. 10 90 K
	8 K	300 K			
Max. (schwach)	10,95		10,80	10,88	
Schulter		10,86			
Max. (stark)	11,30	11,28	11,10	11,20	
Max.	11,53		11,44	11,45	
Schulter		11,80			
Schulter	11,90		~11,76		
Schulter	12,18		~12,05		
Schulter	12,65				
Max.	14,95		14,92	14,94	
Max.	15,20	15,42	15,18	15,20	
Max.	15,51		15,50	15,56	15,65

c) RbJ

Struktur	R		ϵ_2	μ	μ Ref. 10
	8 K	300 K	8 K	8 K	90 K
Max.	10,74	10,56	10,63	10,70	
Max.	10,98		10,90	10,94	
Schulter		10,98			
Max.	11,26		11,15	11,20	
Schulter		11,26			
Max.	11,77	-	11,71	11,75	
Max.	12,98	12,80	12,91	12,95	13,12
Max.	13,25	-	13,22	13,24	
Max.	14,02	13,88	13,98	14,01	14,00
Max.	14,93	14,59	14,85	14,94	15,00

Tabelle 2: Anregungen des $\text{Rb}^+ 4p$ Niveaus

a) RbCl

Struktur	R		ϵ_2		μ		μ		R	
							Ref. 10		Ref. 35	
	8 K	300 K	8 K	300 K	8 K	300 K	90 K	300 K	90 K	300 K
Max. A	16,22	16,10	16,20	16,07	16,22	16,12	16,19	16,09	16,11	16,03
Max. B	16,64	16,66	16,64	16,69	16,65	16,67	16,60	16,62	16,50	16,51
Schult.X'	16,83									
Max. X	17,00		16,99						26,85	Schult.
Max. C	17,12	16,98	17,09	16,96	17,13	17,00	17,09	16,99	17,00	16,87
Max. D	17,43	17,46	17,37	17,38	17,41	17,42	17,38	17,42	17,34	17,29
Schult.Y	18,84									
Max. E	18,10	18,17	18,06	18,07	18,10	18,13	18,10	18,17	17,99	18,07
Max. F	18,87	18,60	18,71				~18,8		~18,7	
Max. G	21,89	21,85	21,61	21,25	21,75	21,57	21,5		21,63	
Max. H	24,70	24,68	24,40	24,15	24,52	24,30	24,4		24,45	

b) RbBr

Struktur	R		ϵ_2		μ		μ	
							Ref. 10	
	8 K	300 K	8 K	300 K	8 K	300 K	90 K	300 K
Max. A	16,14	16,09	16,12	16,03	16,14	16,10	16,16	16,13
Max. B	16,55	16,64	16,55	16,65	16,56	16,67	16,60	16,64
Schult.X'	16,77							
Max. X	16,91		16,91		16,92			
Max. C	17,025	16,98	17,025	16,94	17,04	16,96	17,06	17,01
Max. D	17,31	17,39	17,26	17,31	17,29	17,36	17,36	17,41
Schult. Y	17,56		17,55		17,56			
Max. E	18,02	18,14	17,94	18,06	17,99	18,11	18,06	18,16
Max. F	18,29		18,22		18,24			
Max. G	21,31	21,40	21,00	20,80	21,10	20,89	21,1	
Max. H	23,87	23,95	23,70	23,55	23,78	23,73	23,85	

c) RbJ

Struktur	R		ϵ_2		μ		μ Ref. 10	
	8 K	300 K	8 K	300 K	8 K	300 K	90 K	300 K
Max. U } Val.bd.	15,78	15,52	15,72	15,50	15,77	15,55	~15,75	
Max. V }	15,96				15,96			
/Schult. V.			15,91					
Max. A	16,30	16,21	16,28	16,14	16,29	16,18	16,26	16,20
Max. B	16,47	16,49	16,54	16,56	16,46	16,49	16,47	16,49
Schult. X'	16,75							
Schult. X	16,89							
Schult. C	17,01	16,85						
Max. D	17,13	17,12	17,04	17,02	17,11	17,09	17,13	17,12
Schult. Y	17,55							
Max. E	17,94	17,96	17,86	17,88	17,92	17,94	17,95	17,99
Schult. F	18,3							
Max. G	21,14	20,85	21,00	20,17	21,04	20,90	21,02	
Max. H	23,92	23,62	23,65	22,82	23,70	23,50	23,71	

keit der energetischen Lagen von der Temperatur geben konnten. Im Rahmen unserer Meßgenauigkeit liegen die Zwischenwerte auf der linearen Verbindung zwischen Raumtemperatur und 8 K. Eine genaue Untersuchung der funktionellen Abhängigkeit würde Modulationsexperimente bei höherer Auflösung und Intensität erfordern. In Tabelle 1 sind die energetischen Lagen der charakteristischen Strukturen im niederenergetischen Bereich unterhalb 16 eV angegeben. Tabelle 2 enthält die entsprechenden Werte im Exzitonbereich sowie für höhere Photonenenergien. Es werden die Werte aus den Reflexionsspektren bei den verschiedenen Temperaturen, sowie ϵ_2 und der Absorptionskoeffizient μ angegeben. Bei Schultern wird der Energiewert angegeben, an dem der Betrag der normierten Steigung der Kurve minimal ist. Zum Vergleich sind in der letzten Spalte die Werte aus den Absorptionmessungen von Watanabe et al.¹⁰ und Saito¹¹ angegeben, sowie aus den Reflexionsmessungen für RbCl von Rubloff.³⁵

2.5. Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren

Reflexionsmessungen an allen vier Rubidiumhalogeniden im Bereich 10 - 30 eV wurden bisher bei Raumtemperatur von Peimann, Skibowski⁹ durchgeführt. Bei tiefen Temperaturen sind lediglich die Messungen von Rubloff³⁵ bei 90 K an RbCl veröffentlicht. Watanabe et al.¹⁰ und Saito¹¹ haben die Absorption der Rubidiumhalogenide an dünnen Schichten bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (LNT) für Photonenenergien oberhalb 10 eV gemessen. Die Ergebnisse von Watanabe et al.¹⁰ und Saito¹¹ entsprechen sich weitgehend. Wir beschränken uns daher auf den Vergleich mit den Messungen von Watanabe et al.¹⁰ Aus unseren Reflexionsmessungen bei 8 K haben wir vermittels einer Kramers-Kronig-Analyse mit den in Kap. 2.1.1. beschriebenen Näherungen den Absorptionskoeffizienten berechnet. Im Maximum D haben wir dann bei allen Rubidiumhalogeniden auf die bei Watanabe et al.¹⁰ angegebene optische Dichte normiert. Abbildung 12 zeigt den Vergleich der Absorptionsspektren. Insgesamt können wir

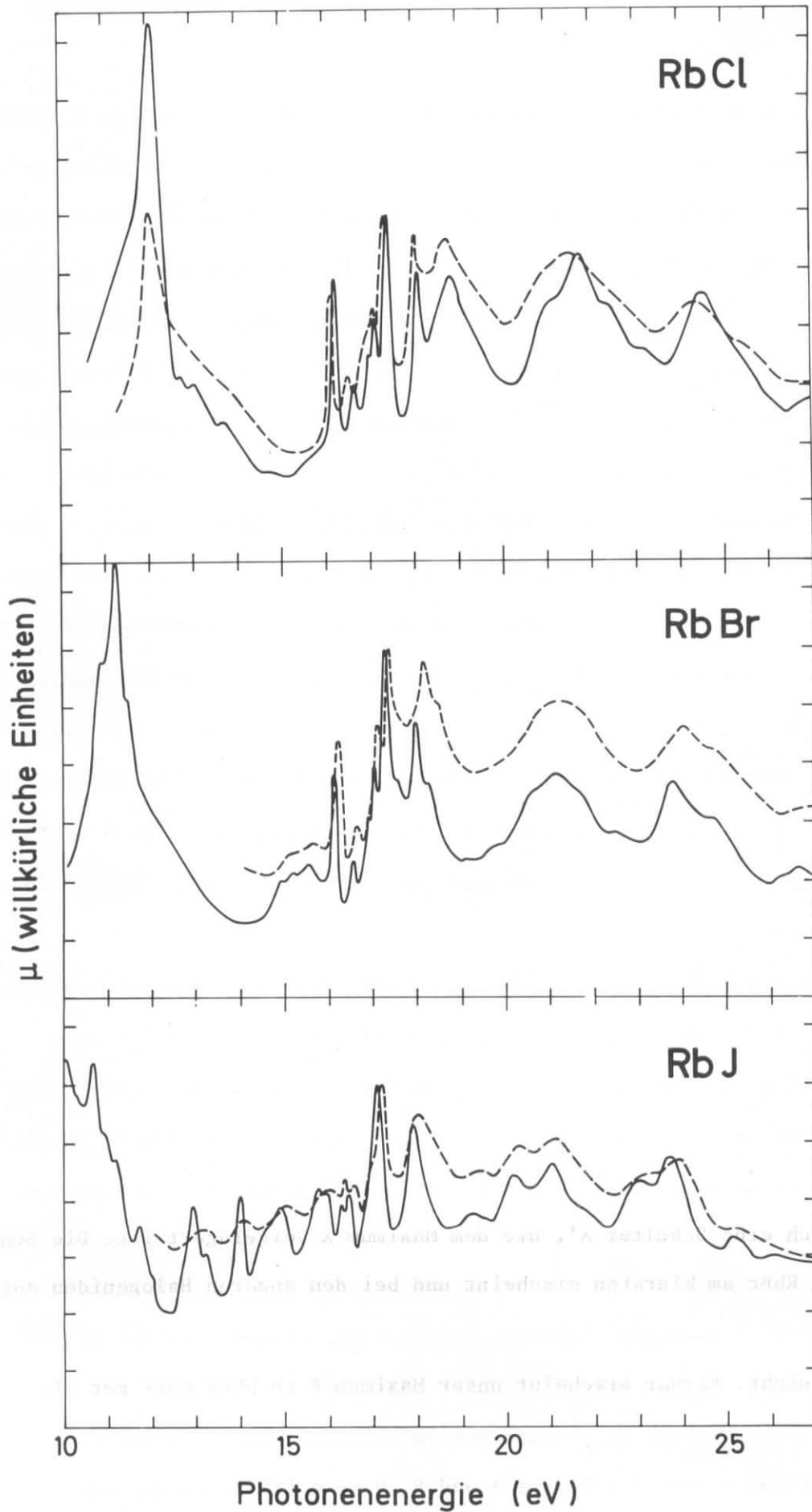


Abb. 12
 Vergleich unserer Messungen bei 8 K (—) mit den Messungen von
 Watanabe et al. (- - -)

eine recht gute Übereinstimmung feststellen. Auch die numerischen Werte der energetischen Lagen der charakteristischen Maxima stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit, wie Tabelle 1 zeigt, überein. Allerdings zeigen allein schon unsere unmodulierten Spektren bei 8 K mehr Einzelheiten der Feinstruktur. Im Bereich unterhalb 16 eV sind die Strukturen in unseren Messungen weiter aufgelöst. So zeigen unsere Messungen bereits eindeutig das Triplett bei RbBr, was bei Watanabe et al.¹⁰ nur als ein schwaches Maximum erscheint. Insbesondere die Strukturen bei RbJ sind in diesem niederenergetischen Bereich viel schärfer. Oberhalb 19 eV erscheinen bei Watanabe et al.¹⁰ entsprechend unseren Spektren die beiden breiten Maxima G und H. Allerdings treten in unseren Messungen insbesondere bei Rubidiumchlorid und bei Rubidiumbromid die Satellitenmaxima deutlicher getrennt hervor. In RbBr erscheint ein zusätzliches schwaches Maximum zwischen F und G, das offensichtlich dem schwachen Maximum zwischen E und G bei RbJ entspricht. Die bessere Trennung der Strukturen in unseren Messungen oberhalb 19 eV gestattet es, klarer die Korrespondenz zwischen den einzelnen Halogeniden festzustellen.

Im Bereich der Exzitonen stimmen die scharfen Maxima weitgehend überein. Es ergeben sich jedoch einige wesentliche Unterschiede. So stellen zwar Watanabe et al.¹⁰ fest, daß das Maximum C bei RbCl und RbBr bei tiefen Temperaturen unsymmetrisch wird. In unseren Messungen ist jedoch deutlich ein weiteres Maximum X (Abb.9) aufgelöst und die modulierten Messungen zeigen noch eine Schulter X', die dem Maximum X vorgelagert ist. Die Schulter Y, die in RbBr am klarsten erscheint und bei den anderen Halogeniden aus den modulierten Spektren entnommen werden kann, findet sich bei Watanabe et al.¹⁰ nicht. Ferner erscheint unser Maximum F in RbBr dort nur als schwache Schulter. Bei RbJ messen die Autoren noch das ursprüngliche Intensitätsverhältnis der Maxima A und B. Unsere LNT-Messungen zeigen ein

entsprechendes Verhältnis. Das Maximum, das A vorgelagert ist, ist ebenfalls noch nicht aufgespalten. Die Struktur der Schulter an dem Maximum D konnte auch in unseren Spektren erst durch Analyse der modulierten Messungen geklärt werden. Ebenso konnten wir durch die modulierten Spektren die Vermutung bestätigen, daß das Maximum F bei RbJ im Maximum E verborgen ist. Der Vergleich zeigt mithin, daß wir in den groben Strukturen eine recht gute Übereinstimmung mit den bisher bekannten Messungen an Rubidiumhalogeniden oberhalb 10 eV haben. Jedoch konnten bei tieferen Temperaturen noch weitere Effekte beobachtet werden. Außerdem ermöglichte die Modulationstechnik noch einen empfindlichen Nachweis der Feinstrukturen.

IV. Diskussion

3.1. Bandstruktur der Rubidiumhalogenide und Interbandübergänge

Wir haben in Kap. 2.1. gezeigt, wie man aus den gemessenen Reflexionsspektren vermittlems der Maxwell'schen Theorie das Verhalten der komplexen Dielektrizitätskonstanten ableiten kann. Dies ist jedoch zunächst nur eine makroskopische Beschreibung. Zum Verständnis der Vorgänge in einem Festkörper bei der Absorption von elektromagnetischer Strahlung ist es notwendig, das mikroskopische Verhalten durch geeignete Modelle zu erklären. Im folgenden sollen zunächst die elektronischen Strukturen der Rubidiumhalogenide im Bändermodell erläutert werden.

Im einem Kristall liegen die Atome in einer regelmäßigen Anordnung vor. Eine Lösung der Schrödingergleichung für ein solches System ist allgemein nicht mehr möglich. Man führt daher als Näherung ein, daß man ein einzelnes Elektron im Potential aller anderen betrachtet und dabei die Wechselwirkung der Elektronen untereinander pauschal berücksichtigt (Einelektronennäherung). Die Berechnung der möglichen Energieeigenwerte führt dann zu dem Bändermodell^{36, 37}, in dem die möglichen Zustände der Elektronen in Energiebändern angeordnet sind. Im Grundzustand befinden sich bei einem Isolator alle Elektronen im Valenzband und in den darunter liegenden Rumpfbändern. Werden die Elektronen angeregt, etwa durch die Einstrahlung von Photonen, so können sie in energetisch höherliegende Niveaus in das Leitungsband übergehen. Das Leitungsband ist von dem Valenzband durch eine Energielücke getrennt, in der keine Elektronenzustände erlaubt sind.

Berechnungen der Bänder für die Rubidiumhalogenide liegen bislang nur von

A.B. Kunz für RbJ^8 und RbBr , RbCl^7 vor. Die Rechnungen wurden nichtrelativistisch mit der Methode der orthogonalisierten ebenen Wellen, OPW,³⁶ für die Hauptsymmetrierichtungen der Brillouinzone durchgeführt. Die Spin-Bahn-Aufspaltung des Valenzbandes wurde nachträglich eingeführt. Abbildung 13 zeigt die Ergebnisse der Bandberechnungen von A.B. Kunz für RbJ .

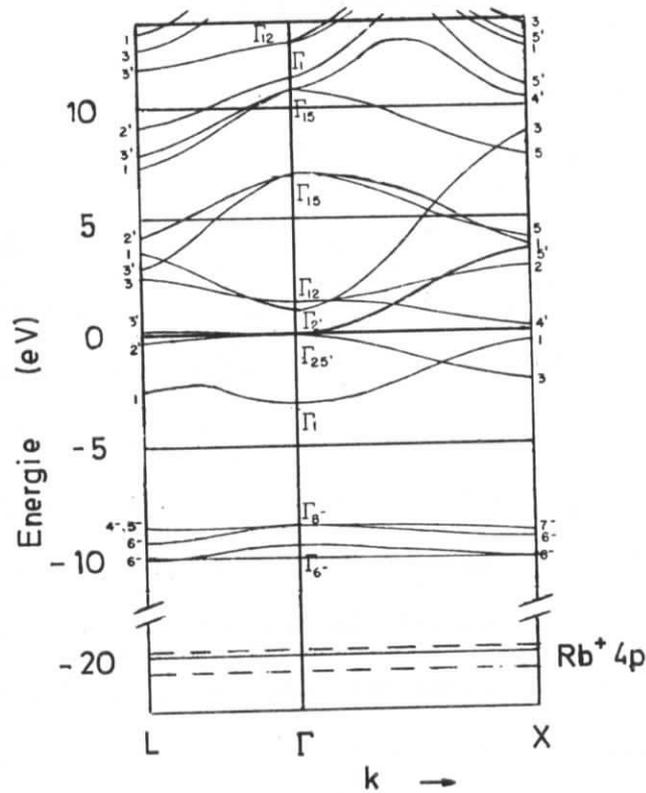


Abb. 13

Bandberechnung für RbJ nach Ref.⁸ Das Rumpfniveau wurde auf Grund von experimentellen Daten ergänzt.

Die Bandstrukturen für die anderen Rubidiumhalogenide entsprechen im wesentlichen der für RbJ . Das Valenzband wird durch die äußeren Elektronen des Halogenions bestimmt, während der Boden des Leitungsbandes 5s-Charakter hat. Mit diesem Band überlappt das nächst höhere Leitungsband mit d-Charakter.

Das erste Rumpfband wird von den Rb^+4p Elektronen gebildet.

Die Spin-Bahn-Aufspaltung des Valenzbandes sowie die Energielücke betragen nach Fröhlich³⁸ :

	Energielücke	Spin-Bahn-Aufspaltung des Valenzbandes
RbCl	8.2 eV	0.12 eV
RbBr	7.2 eV	0.45 eV
RbJ	6.2 eV	1.2 eV

In den Bandberechnungen von A.B. Kunz sind die Zustände aus tieferliegenden Niveaus nicht berücksichtigt. In diesen Rumpfbändern, die unterhalb des Valenzbandes liegen, sind die Elektronen stärker an ihrem jeweiligen Kern lokalisiert. Man kann daher in guter Näherung annehmen, daß die Energiezustände der Elektronen nur noch wenig von dem Wellenvektor \vec{k} abhängen. Diese Bänder werden somit flach sein. Auch die Rumpfbänder sind Spin-Bahn-aufgespalten. Für das freie Rb^+ Ion ist die Spin-Bahn-Aufspaltung des $4p$ - Niveaus mit 0.9 eV angegeben.³⁹ Über die Änderung dieser Aufspaltung im Festkörper gibt es allerdings bisher keine weitergehende Aussage.

Der Einsatz des Rb^+4p Niveaus kann aus Photoemissionsmessungen durch Bestimmung des Abstandes Valenzband - Rumpfband, E_{vc} ,⁴⁰ angegeben werden. Werte von E_{vc} sind nur für RbCl ⁴¹ und RbJ ⁴² vorhanden. Danach ergibt sich mit obigem E_g für den Einsatz der Kontinuumsübergänge aus dem Rb^+4p - Niveau:

	E_{vc}	E_c
RbCl	9 eV	17.2 eV
RbJ	10.6 eV	16.8 eV

Auf Grund dieser Werte für RbJ haben wir in Abbildung 13 das Rumpfniveau ergänzt.

3.1.1. Wechselwirkung von Photonen mit Festkörpern

Ein Photon der Energie $E = \hbar\omega$, das auf einen Kristall trifft, kann unter Beachtung der Auswahlregeln bei Anregung eines Elektrons aus besetzten Zuständen in unbesetzte absorbiert werden. Im Rahmen der Eielektronen-näherung wird die Absorption durch das Verhalten des Imaginärteils der Dielektrizitätskonstanten wie folgt beschrieben¹:

$$\epsilon_2(\hbar\omega) = \frac{M^2}{(\hbar\omega)^2} J(\hbar\omega) \quad (28)$$

Hierin ist M ein Matrixelement:

$$M^2 = \frac{2\pi}{\epsilon_0} \left(\frac{\hbar e}{m} \right)^2 \langle e | ap | a \rangle \quad (29)$$

Man nimmt in der Regel an, daß es sich nur wenig mit der Energie ändert. Unter dieser Voraussetzung werden die optischen Eigenschaften dann wesentlich durch das Verhalten der Funktion $J(\hbar\omega)$, der kombinierten Zustandsdichte, bestimmt. $J(\hbar\omega)$ ist gegeben durch:

$$J(\hbar\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{S(E)} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \quad (30)$$

$S(E)$: Fläche konstanter Energie in der Brillouinzone

$$E = \hbar(\omega_a - \omega_e) \quad ; \quad \hbar\omega_a : \text{Anfangszustand}$$
$$\hbar\omega_e : \text{Endzustand}$$

3.2. Exzitonen

Bei der Anregung eines Elektrons in das Leitungsband bleibt in seinem Ausgangszustand ein Loch zurück. In der effektiven Massennäherung^{36,37} besitzt sowohl das Elektron als auch das Loch eine effektive Masse, die sich aus der Bandstruktur bestimmt. Auf Grund der Coulombwechselwirkung zwischen dem Elektron und seinem Loch können bei einer entsprechenden Anregungsenergie Zustände eingenommen werden, die energetisch unterhalb der Leitungsbandkante liegen. Dieses Elektron-Loch-Paar bildet einen Anregungszustand, der sich als Exziton durch den Kristall fortpflanzen kann.

Man unterscheidet zwei wichtige Grenzfälle der Exzitonen. In Kristallen, in denen die Atome nur eine schwache Wechselwirkung untereinander haben, sind die Wellenfunktionen der angeregten Zustände stark an das zugehörige Atom gebunden. Der Radius eines Exzitons (Elektron-Loch Abstand) wird dann klein sein, etwa in der Größenordnung einer Gitterkonstanten oder noch kleiner. Solche lokalisierten Exzitonen werden als Frenkel-Exzitonen⁴³ bezeichnet. Sie sind praktisch an ein Atom gebunden. Der Anregungszustand kann aber von Atom zu Atom wandern. In dem anderen Grenzfall, wenn die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Atomen groß ist, dann sind auch die Exzitonradien sehr groß. Der Anregungszustand ist delokalisiert und erstreckt sich über mehrere Gitterkonstanten hinweg. Solche Zustände werden als Wannierexzitonen⁴⁴ bezeichnet.

Eine Behandlung des Exzitonenproblems im Rahmen der Einelektronennäherung ist nicht mehr möglich, da wir bereits ein Mehrteilchenproblem zu lösen haben. Es müssen daher weitergehende Modelle betrachtet werden. Im folgenden Kapitel soll gezeigt werden, wie unsere Messungen im Bereich der Anregungen der $\text{Rb}^+ 4p$ - Elektronen als Rumpfexzitonen in den verschiedenen Modellen ge-

deutet werden können.

3.3. Rumpfezitononen des $\text{Rb}^+ 4p$ Niveaus

Oberhalb von 16 eV setzt bei allen Rubidiumhalogeniden ein Multiplett von scharfen Strukturen ein, die wir in Übereinstimmung mit anderen Autoren mit A ... F bezeichnet haben (Abb. 8 - 10). Die Strukturen stimmen in hohem Maße für die verschiedenen Halogenpartner überein (Abb. 7). Wir können daraus schließen, daß es sich hierbei um die ersten Einsätze von Übergängen aus dem $\text{Rb}^+ 4p$ Niveau handelt.

In Abbildung 14 haben wir nun die Ergebnisse unserer Messungen im Energiebereich von 15.5 eV bis 19 eV schematisch zusammengestellt. Es sind die Meßwerte aus unseren Reflexionsmessungen eingetragen und zusätzlich aus der Zerlegung die energetischen Lagen der Strukturen X', Y sowie X, X und C bei RbJ.

Die energetischen Lagen der einzelnen Rubidiumhalogenide sind durch die verschiedenen Symbole dargestellt (\square RbCl, \triangle RbBr, \odot RbJ). Die Größe dieser Symbole gibt zugleich auch die Fehlergrenzen an. Es sind jeweils die Verschiebungen mit der Temperatur von 8 K auf 300 K (---) eingezeichnet. Der Nullpunkt der Temperaturskala ist für jedes einzelne Halogenid um einen festen, aber willkürlichen Wert linear versetzt. Dadurch wird die Verschiebung der Strukturen vom leichtesten Halogenpartner (Cl^-) zum schwersten (J^-) (----) bei einer festen Temperatur verdeutlicht.

Die Halbwertsbreiten der Strukturen A - E sind sehr klein. Sie liegen in der Größenordnung 0,15 eV. Bei Übergängen auf Grund der Zustandsdichten (Gleichung (28)) werden keine scharfen Linien erwartet^{1,15}, und es gibt auch keine derartige Verschärfung bei tiefen Temperaturen, wie wir sie beobachtet haben. Dies deutet darauf hin, daß es sich bei den Strukturen A - E um exzitonische Anregungen des $\text{Rb}^+ 4p$ Niveaus handelt.

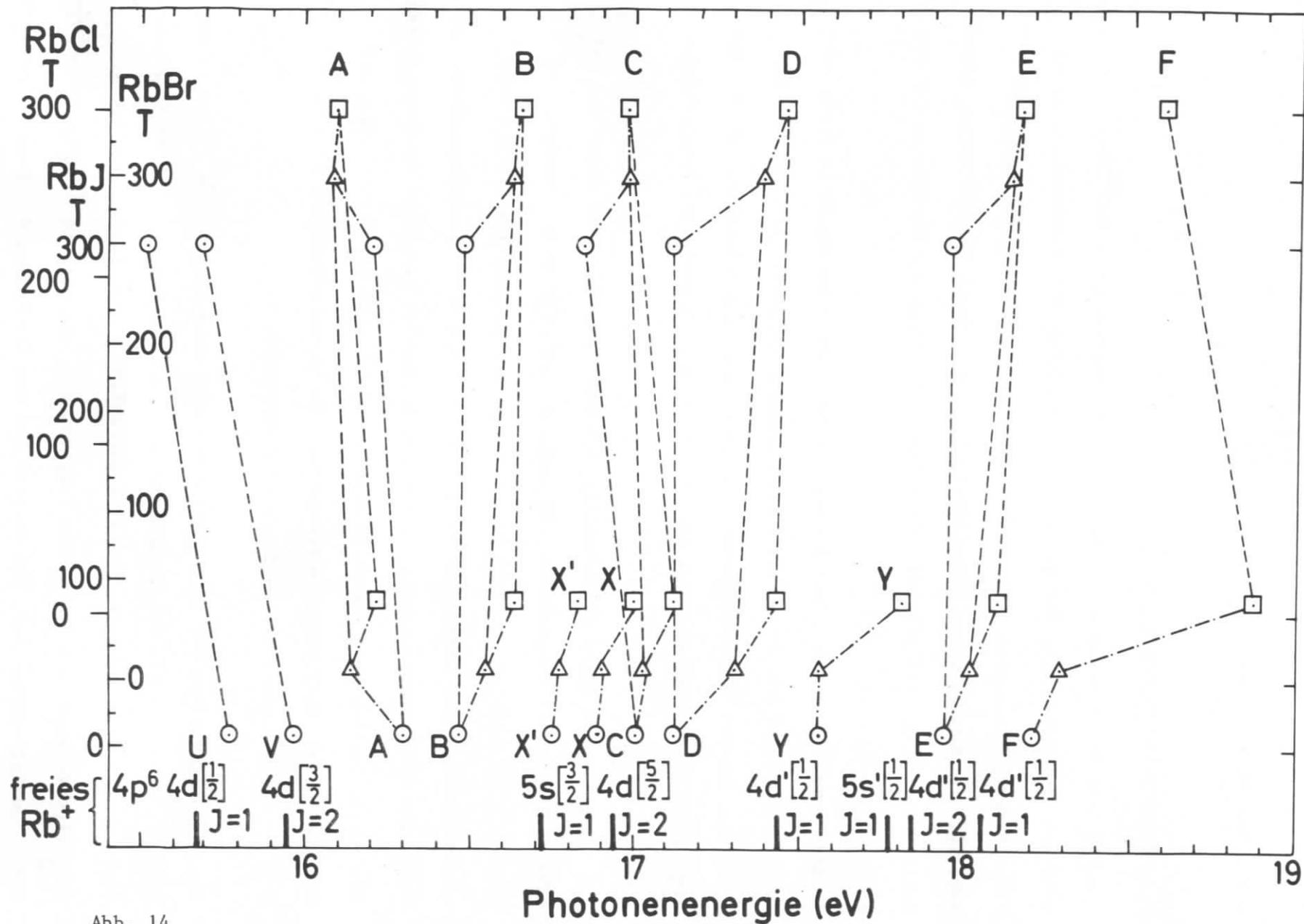


Abb. 14

Schematische Darstellung der Verschiebungen der Strukturen mit der Temperatur (---)

und der Verschiebungen auf Grund der unterschiedlichen Halogenpartner (-·-·-)

□ RbCl, △ RbBr, ○ RbJ

3.3.1. Deutung im Bändermodell

Es soll nun gezeigt werden, inwieweit sich die beobachteten Effekte auf die in Kap. 3.1. angeführten Bänderigenschaften zurückführen lassen.

Abbildung 14 zeigt, daß der schwerere Halogenpartner bei allen Strukturen eine Verschiebung zu niedrigeren Energien hin bewirkt. Eine Ausnahme von dieser Regel macht lediglich das Maximum A bei RbJ. Wir werden dieses noch eingehender untersuchen. Die Verschiebungen liegen in der Größenordnung von jeweils etwa 0,2 eV. Da man annehmen kann, daß das Rumpfband flach ist, bedeutet diese Verschiebung zu niedrigeren Energien hin eine Verringerung des Abstandes zwischen Leitungsband und Rumpfband bei schwereren Halogenpartnern. Die Größenordnung und die Richtung der Verschiebungen entspricht auch den in Kap. 3.1. angeführten Werten für den Einsatz der Übergänge aus dem $\text{Rb}^{+}4p$ Niveau in das Kontinuum. Diese Einsätze lagen für RbCl bei 17.2 eV und für RbJ bei 16.8 eV, was ebenfalls eine Verschiebung um 0.4 eV vom Chlorid zum Jodid bedeutet.

Bei Watanabe et al.¹⁰ sowie in der Folge auch bei Satoko, Sugano¹² wird angenommen, daß sich die Maxima A und C für die verschiedenen Halogenpartner entgegengesetzt zu den anderen Maxima verschieben. Dieser Annahme können wir uns nicht anschließen. Unsere Messungen zeigen eindeutig außerhalb der möglichen Fehlergrenzen die in Abbildung 14 dargestellten Abhängigkeiten. Die Abweichung, die Watanabe et al.¹⁰ bei der Deutung ihrer Messungen (Fig. 3 in Ref. 10) zulassen, um zu ihrem Schluß der entgegengesetzten Verschiebung zu kommen, sind nach unseren Messungen durch die Meßungenauigkeit nicht mehr gerechtfertigt.

Die energetischen Verschiebungen auf Grund der Änderung der Temperatur sind

insgesamt nur verhältnismäßig klein. Durchschnittlich beträgt die Änderung weniger als 1 %. Es erscheint möglich, diese Verschiebungen auf eine temperaturabhängige Verschiebung der Bänder zurückzuführen. Von A.B. Kunz⁸ wurde gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit durch eine Änderung der Bandstruktur, die auf einer Änderung der Gitterkonstanten mit der Temperatur beruht, erklärt werden kann. Dabei können die Richtungen der Verschiebungen für Leitungsbänder mit unterschiedlicher Symmetrie verschieden sein. Neuere Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von RbCl liegen von Cooper, Yates⁴⁵ vor. In guter Übereinstimmung mit den Messungen wurde von Pandey, Dayal⁴⁶ die Abhängigkeit der Gitterkonstanten über einen weiten Temperaturbereich berechnet. Interessanterweise zeigt es sich, daß die relative Änderung von 0 K auf 300 K in der gleichen Größenordnung wie die der energetischen Verschiebungen liegt.

Der stärkste Effekt bei Kühlung der Rubidiumhalogenide auf 8 K liegt wohl in der Verschärfung der Strukturen. Dies zeigen insbesondere die wellenlängenmodulierten Spektren, wo die normierten Steigungen bei tiefen Temperaturen um mehr als den Faktor 2 größer sind. Die Hauptursache hierfür dürfte das "Einfrieren" der Gitterschwingungen und damit eine Verminderung der Streuung an den Phononen bei tiefen Temperaturen sein. Durch diese Verschärfung werden Strukturen aufgelöst, wie etwa X', X und Y sowie U - V bei RbJ, die bei Raumtemperatur überdeckt sind.

Vergleicht man nun die Richtungen der Verschiebungen der Exzitonen (Abb. 14), so ist festzustellen, daß sich A und C bei tiefen Temperaturen zu höheren Energien verschieben, während alle anderen Maxima zu niedrigeren Energien hinwandern. Das Verhalten der Strukturen X', X und Y bezüglich der Temperatur ist unklar, da sie auf Grund der Verbreiterung bei höheren Temperaturen sehr

schnell mit den stärkeren Maxima C und D verschmelzen. Für den Fall des RbBr ist das Verschmelzen von X' und X in C anschaulich in Abb. 9b zu verfolgen.

Die entgegengesetzte Verschiebung der Maxima A und C sowie B, D und E kann nach A.B. Kunz⁸ dadurch erklärt werden, daß man annimmt, daß es sich um Übergänge zu verschiedenen Leitungsbändern mit unterschiedlichem Temperaturverhalten handelt. So könnten A und C Übergänge zu einem s-symmetrischen Leitungsband sein, während die anderen Exzitonübergänge zu einem d-symmetrischen Band wären. Dies ist in Übereinstimmung mit den Rechnungen von A.B. Kunz⁸, wonach bei den unterschiedlichen Symmetrien am Γ - und am X-Punkt eine entgegengesetzte Temperaturverschiebung festgestellt wurde. Die unterschiedlichen Symmetrien des Leitungsbandes am Γ - und am X-Punkt zeigt das Bandschema in Abbildung 13.

Der Abstand der Maxima A und C beträgt etwa 0.88 eV mit Ausnahme von RbJ und entspricht damit in etwa der Spin-Bahn-Aufspaltung im freien Rb^+ Ion. Es liegt daher nahe, die Exziton A und C als Spin-Bahn-Partner am Γ -Punkt der Brillouinzone anzusehen.

Mit dem aus den Photoemissionsmessungen festgestellten Einsatz der Kontinuumsübergänge aus dem $\text{Rb}^+ 4p$ Niveau kann man dann die Bindungsenergie des Γ -Exzitons berechnen. Dies würde für RbCl einen Wert von etwa 1.0 eV ergeben. Größenordnungsmäßig entspricht die Bindungsenergie den von Blechschmidt et al.⁴⁷ ermittelten Bindungsenergien der Rumpfexzitonen aus dem $\text{K}^+ 3p$ Niveau in den Kaliumhalogeniden.

Bei den bisher diskutierten Effekten machte das Maximum A bei RbJ regelmäßig eine Ausnahme von dem erwarteten Verhalten. Hinzu kommt die bereits ausführlich dargestellte Umkehr der relativen Intensitäten der Maxima A und B.

Im Rahmen des betrachteten Modells findet sich kein Hinweis auf die Ursache dieses Verhaltens. Offensichtlich scheint aber bei dem Einsatz der Übergänge vom $Rb^+ 4p$ Niveau bei RbJ noch eine starke Wechselwirkung mit den vorge-lagerten Valenzbandanregungen einzutreten. Im Unterschied zu allen anderen Rubidiumhalogeniden haben wir ein außerordentlich starkes Ansteigen der Os-zillatorstärken der Valenzbandanregungen bei tiefen Temperaturen beobachtet. Insbesondere ist der starke Anstieg sowie die Aufspaltung des Dubletts $U - V$ zu vermerken, das dem $A -$ Exziton benachbart ist. Offensichtlich scheint hier eine Wechselwirkung, möglicherweise eine Resonanz, zwischen den Valenzband-übergängen und dem Einsatz der Rumpfexzitonen am $\Gamma -$ Punkt vorzuliegen.

Die energetische Lage des Spin-Bahn-Partners C des $A -$ Exzitons bei RbJ konnten wir erst an Hand der Zerlegung der modulierten Spektren (Abb. 11) bestimmen. Es wird auch bei tiefen Temperaturen noch von dem überaus starken Maximum D überdeckt. Wie wir bereits eingangs gezeigt haben, liegt der Einsatz der Übergänge in das Kontinuum im Bereich des Triplets X', X, C . Unter Berücksichtigung möglicher Fehlergrenzen in den Photoemissionsdaten scheint es möglich anzunehmen, daß der Einsatz bei X' liegt. Y mit einem Abstand von ungefähr 0.85 eV zu X' wäre dann als Spin-Bahn-Partner zu deuten. Diese Annahme ist auch insofern vernünftig, da die Abstände $A - X'$ und $C - Y$ sich annähernd entsprechen. Abweichend von der zuvor angegebenen Bindungsenergie von 1.0 eV erhielte man unter dieser Annahme eine Bindungsenergie von 0.65 eV.

Eine Zuordnung des Quartetts B, X, D, E kann nun nicht mehr an Hand der bekannten Rechnungen vorgenommen werden. Auf Grund ihrer zu A und C entgegengesetzten Temperaturabhängigkeit sollte es sich um Exzitonen handeln, die nach den Rechnungen von A.B. Kunz⁸ an den X -Punkt der Brillouinzone gekoppelt

sind. Im Vergleich zum Valenzband könnte man auch beim Rumpfband am X-Punkt eine höhere Aufspaltung als am Γ -Punkt erwarten. Dies würde dann eine größere Zahl von Termen bedingen.

Das Maximum X ist in seiner Halbwertsbreite durchaus vergleichbar mit den anderen Exzitonen. Für sein Temperaturverhalten kann man sogar annehmen, daß die Verschiebung der von C entgegengerichtet ist, und somit die gleiche Abhängigkeit wie B, D und E zeigt. Dies würde auch das schnelle Verschmelzen mit C erklären. X wäre daher grundsätzlich den Exzitonen aus dem $\text{Rb}^+ 4p$ Niveau zuzurechnen.

Ungeklärt bleibt die Zuordnung des Maximums F sowie bei höheren Energien auch der Maxima G und H mit ihren Satellitenmaxima. Auf Grund ihrer großen Ähnlichkeit bei den verschiedenen Halogeniden wird man daher vermuten, daß es sich um Interbandübergänge aus dem $\text{Rb}^+ 4p$ Rumpfband handelt. Eine eingehende Deutung muß jedoch erst noch weitere Rechnungen, insbesondere der Zustandsdichten, abwarten.

3.3.2. Deutung der Rumpfexzitonen aus den Übergängen des freien Rb^+ Ions

Ein anderer Versuch der Deutung der beobachteten Multiplettstrukturen oberhalb 16 eV geht davon aus, einen Vergleich mit den Übergängen des freien Rb^+ Ions anzustellen. Dies wurde bereits von Peimann, Skibowski⁹ vorgeschlagen. Danach liegt der Einsatz der Übergänge vom $\text{Rb}^+ 4p$ Niveau bei 15.68 eV.³⁹ Eine Verschiebung der Übergänge wäre der Wirkung des Kristallfeldes zuzuordnen.

Die Lagen der Übergänge des freien Rb^+ Ions sind zum Vergleich in Abbildung 14 eingezeichnet. Entsprechend den aus Ref. 39 entnommenen Werten wäre

folgende Zuordnung der Übergänge denkbar:

Tabelle 3:

J = 1	A	$4p^6 \rightarrow 5s [^1/2]$	16.72 eV
	C	$4p^6 \rightarrow 5s' [^1/2]$	17.78 eV
	B	$4p^6 \rightarrow 4d [^1/2]$	15.68 eV
	D	$4p^6 \rightarrow 4d [^1/2]$	17.43 eV
	E	$4p^6 \rightarrow 4d' [^1/2]$	18.05 eV
J = 2:	X	$4p^6 \rightarrow 4d [^5/2]$	16.94 eV
		$4p^6 \rightarrow 4d [^3/2]$	15.95 eV
		$4p^6 \rightarrow 4d [^1/2]$	17.45 eV

In Übereinstimmung mit den experimentell festgestellten Richtungen der Temperaturverschiebungen läßt sich auch hier zwischen den Übergängen zu s-symmetrischen Zuständen, die zu niedrigeren Energien verschieben, sowie zu d-symmetrischen Zuständen, die zu höheren Energien hin verschieben, unterscheiden. Wenn wir X als J = 2 Übergang deuten, bleibt es fraglich, weswegen die anderen J = 2 Übergänge nicht beobachtet werden können. Keine annehmbare Zuordnung läßt sich für X' und Y finden.

Um diesen zunächst groben Ansatz weiterzuentwickeln, ist es notwendig, das Kristallfeld angemessen zu berücksichtigen. Auf der Basis dieser lokalisierten Anregungen wurde von Satoko, Sugano² ein weitergehendes Modell entwickelt, das im folgenden diskutiert werden soll.

3.3.3. Beschreibung der Rb^+ 4p-Exzitonen im Ligandenfeldmodell

Die Ligandenfeldtheorie wurde zum Verständnis der Vorgänge in den Übergangsmetallkomplexverbindungen^{13,14} entwickelt. Ausgehend von der Grundlage dieser Ligandenfeldtheorie haben Satoko, Sugano¹² ein Modell entworfen, daß dem stark lokalisierten Charakter der Rumpfxzitonen angepaßt ist.

In diesem Modell geht man davon aus, daß man getrennte " Elektronenwolken " für das Ion und die nächsten Nachbarn, " Liganden ", annimmt. Das Ligandenfeld ist dann das von den nächsten Nachbarn am Ort des betrachteten Ions erzeugte elektrische Feld. Im einfachsten Fall geht man von der Elektronenstruktur des Zentralions aus und nimmt für die Liganden Punktladungen bzw. Punktdipole an. In einer weiterführenden Näherung kann auch noch die Struktur des Elektronensystems der Liganden berücksichtigt werden. Ausgehend vom Termsystem des freien Ions werden dann die Aufspaltungen und Verschiebungen unter Wirkung des Ligandenfelds berechnet. Die Feldstärke des Ligandenfelds wird pauschal durch einen Parameter Dq , den Ligandenfeldparameter oder auch Kristallfeldparameter genannt, beschrieben.

Mit diesem Modell haben Satoko, Sugano¹², ausgehend von den Messungen von Watanabe et al.¹⁰, eine Deutung der Rumpfezitonien der Rubidiumhalogenide gegeben. Im folgenden soll der Weg des Modells skizziert werden. Voraussetzung ist lediglich die Kenntnis der Punktsymmetrie um das "Loch", sowie die Kenntnis der Einelektronenorbitale, die für die optischen Anregungen verantwortlich sind. Die Autoren gehen grundsätzlich von einer Zuordnung der Maxima A - E zu den Übergängen des freien Rb^+ Ions aus, wie wir sie auch in Tabelle 3 angegeben haben. Eine Kenntnis der Bandstruktur ist nicht notwendig.

Die Autoren nehmen an, daß das "Loch" am Platz eines Rb^+ Ions lokalisiert ist.

Die Punktsymmetrie des zu betrachtenden Systems ist O_h . Die Terme entstehen aus den Konfigurationen $t_{1u}^5 a_{1g}$, $t_{1u}^5 t_{2g}$ und $t_{1u}^5 e_g$, zu denen optische Übergänge aus dem Grundzustand $t_{1u}^6 A_{1g}$ erlaubt sind.

Hierin sind t_{1u} , a_{1g} , t_{2g} und e_g symmetrieadaptierte Linearkombinationen

aus den $4p$, $5s$, $4d_{\epsilon}$ und $4d_{\gamma}$ Einelektronenorbitalen des Ions.

Man erhält eine 9×9 Matrix, bezeichnet mit T_{1u} , deren Eigenwerte die Energien der möglichen Endzustände sind. Insgesamt 9 Terme werden berechnet.

Für die Diagonalisierung der Matrix nehmen die Autoren an, daß die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen und die kubische Feldaufspaltung sowie die Spin-Bahn-Wechselwirkung von der gleichen Größenordnung sind. Für die Einelektronenorbitale wird eine Abweichung im Radialteil von den atomaren Orbitalen zugelassen. Die Winkelanteile bleiben gleich.

Als Parameter enthält das Modell insgesamt 10 Slater-Condon-Parameter, zwei Spin-Bahn-Kopplungskonstanten und den kubischen Ligandenfeldparameter Dq . Die Parameter werden in der Weise angepaßt, daß zunächst die Slater-Condon-Parameter und die Spin-Bahn-Kopplungskonstante an den experimentellen Daten von Watanabe et al.¹⁰ für alle RbHal angepaßt wurden und dann die Termenergien als Funktion von Dq berechnet werden. Im Anschluß wird der Ligandenfeldparameter so gewählt, daß für die einzelnen Rubidiumhalogenide die Energielagen in Experiment und Theorie möglichst gut übereinstimmen.

Das Ergebnis zeigt Abbildung 15.

Mit den Wellenfunktionen wurde das Dipolmatrixelement berechnet. Die Autoren erhielten eine recht gute Übereinstimmung sowohl in den energetischen Lagen als auch in den relativen Intensitäten mit den Ergebnissen von Watanabe et al.¹⁰.

Über die bereits beobachteten Übergänge hinaus wurden noch vier weitere, die mit I - IV bezeichnet sind, vorausgesagt. Die Lagen und die relativen Intensitäten der so berechneten Terme haben wir in den Abbildungen 8b, 9b und 10b für die einzelnen Halogenide zum Vergleich mit unseren Messungen eingetragen.

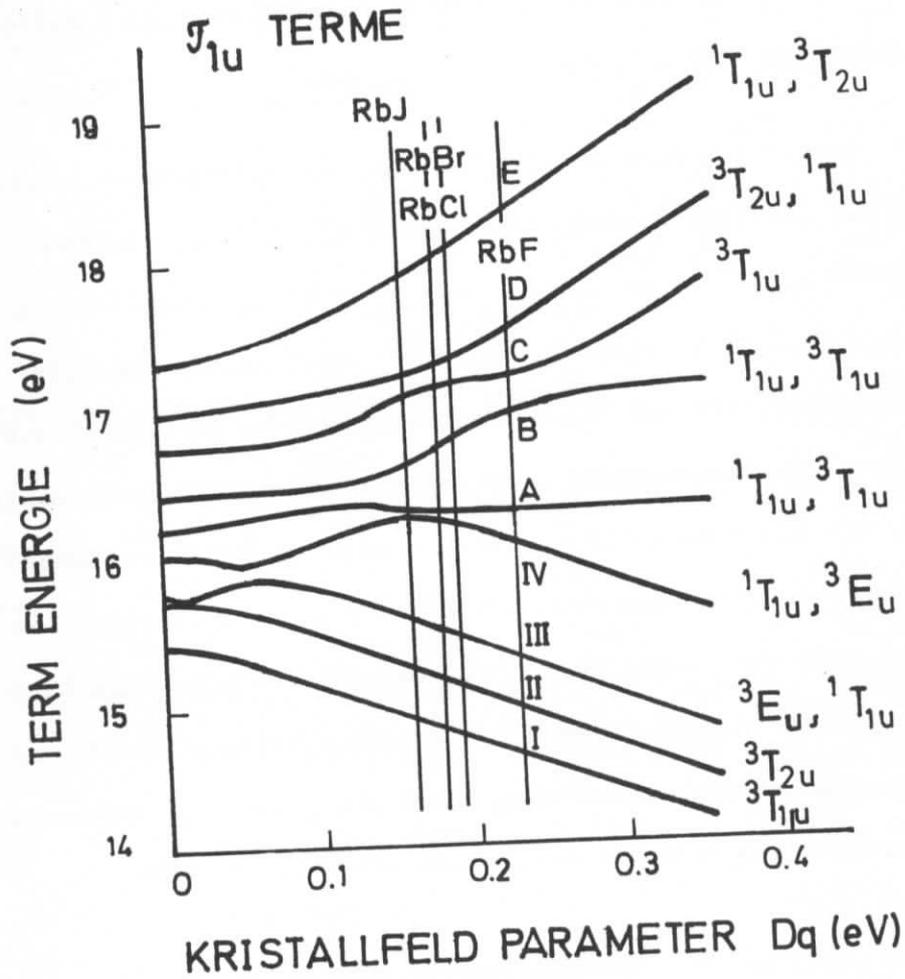


Abb. 15

Energieniveaus der T_{1u} -Matrix in Abhängigkeit des Ligandenfeldparameters aus Ref. 12

Die Übereinstimmung der Lagen und der relativen Intensitäten bei RbCl und bei RbBr ist recht gut. Bei RbJ können noch die Verhältnisse für 90 K erklärt werden. Der Effekt der Intensitätsumkehr der Maxima A und B bei noch tieferen Temperaturen ist jedoch nicht enthalten. Die Maxima U - V sind bei 90 K noch ein breites Maximum, das deutlich kleiner ist. Satoko, Sugano vermuteten, daß dies der theoretisch berechneten Struktur IV entspricht. Diese Annahme läßt

sich nach den Ergebnissen unserer Messungen bei 8 K auch nach Auffassung der Autoren⁴⁸ nicht mehr aufrecht erhalten.

Obgleich wir versuchten, gerade mit Hilfe der wellenlängenmodulierten Spektren Hinweise auf die Existenz dieser Übergänge I, II, III, IV zu finden, gelang uns dieser Nachweis nicht. Es zeigten sich zwar in dem fraglichen Energiebereich von 14.5 eV bis 16.5 eV Strukturen, bei RbBr sogar ein ausgeprägtes Triplett. Aber sowohl die energetischen Lagen als auch die Intensitätsverhältnisse können in keinen sinnvollen Zusammenhang gebracht werden. Gerade auch das Triplett bei RbBr ist, wie wir noch zeigen werden, eindeutig den Valenzbandanregungen zuzuordnen. Man muß daher vermuten, daß diese gesuchten Übergänge in den Valenzbandanregungen verborgen sind, oder aber, daß die energetischen Lagen nicht an der richtigen Stelle vorkommen, wenn man an deren Existenz auf Grund der Symmetrie festhält. Möglicherweise ist auch durch die zweimalige Anpassung der Parameter am Experiment das Ergebnis bereits zu stark beeinflusst.

Darüber hinaus haben wir die Existenz der Strukturen X', X und Y nachgewiesen. Diese Strukturen sind in dem Modell nicht enthalten, und aus den vorliegenden Rechnungen ist auch nicht zu ersehen, wie sie möglicherweise einzuordnen wären. Die Autoren vermuten, daß es sich bei dem Maximum X um die Absorptionskante des s-Bandes handeln könnte, dessen Wellenfunktionen delokalisiert sind. Die Struktur Y wäre danach ein Übergang (van Hove M_0 -Singularität) von diesem s-Band.

Es zeigt sich, daß diese Deutung der neuen Strukturen sowie der Temperatureffekte im Rahmen des Ligandenfeldmodells noch wenig befriedigend ist. Insgesamt scheint jedoch dieses lokalisierte Modell bereits eine recht gute Näherung zu sein bei dem Versuch, die beobachteten Rumpfezitononen zu deuten. Mit verhältnismäßig einfachen Voraussetzungen und unter Ausnutzung der Symmetrie vermag es die Hauptstrukturen auch quantitativ zu erklären. Es erscheint uns daher

lohnend, durch Erweiterung des Ligandenfeldmodells eine Deutung der von uns gefundenen neuen Strukturen sowie der Temperaturabhängigkeit zu finden.

3.4 Übergänge aus dem Valenzband

Unsere Messungen haben im Bereich unterhalb 16 eV bei den verschiedenen betrachteten Rubidiumhalogeniden ein zum Teil recht unterschiedliches Verhalten je nach Art des Halogenpartners gezeigt.

Charakteristisch für alle Halogenide ist jedoch der starke Anstieg der Reflektivität bei etwa 12 eV. Es handelt sich in diesem Bereich um Übergänge aus dem Valenzband. Wie wir bereits erwähnt haben, ist das Valenzband durch die p-Elektronen des jeweiligen Halogenions bestimmt.

Ausgedehnte experimentelle Untersuchungen der Valenzbandexzitonen waren von Baldini, Bosacchi^{3,4} durchgeführt worden und dort war auch versucht worden, eine Interpretation im Rahmen des Bändermodells zu geben. Die Interbandübergänge aus dem Valenzband sind dagegen bisher nur wenig untersucht worden. Für eine genaue Zuordnung der beobachteten Übergänge zu kritischen Punkten wäre es notwendig, einen Vergleich mit Berechnungen der kombinierten Zustandsdichte durchzuführen. Leider liegen solche Rechnungen für die Rb-Halogenide bisher noch nicht vor.

Die Bandberechnungen von A.B. Kunz^{7,8} zeigen, daß das Valenzband an allen anderen Punkten außer dem Γ -Punkt neben der Spin-Bahn-Aufspaltung noch zusätzlich aufgespalten ist. Diese Symmetrieaufspaltung wurde von Onodera, Toyozawa^{4,9} bei den Valenzbandexzitonen untersucht. Beim Chlorid ist sie noch klein und konnte auch nicht in den niederenergetischen Messungen von Baldini, Bosacchi^{3,4} beobachtet werden. Dagegen führt die Aufspaltung bei den Bromiden zu einer ausgesprochenen Tripletstruktur, die auch im Experiment nachgewiesen

wurde. Die Aufspaltung des Triplets bei RbBr, das wir bei 15 eV beobachtet haben, entspricht größenordnungsmäßig der erwarteten Aufspaltung. Das beobachtete Triplet ist daher sicherlich den Übergängen aus dem Valenzband zuzuordnen.

Die stärksten Strukturen zeigt das Valenzband der Jodide. Dies zeigten auch bereits die Messungen im niederenergetischen Bereich: Eine Tripletaufspaltung kann allerdings nicht festgestellt werden. Eine Ursache für die starke Strukturierung ist sicherlich auch die Breite des Valenzbandes sowie seine große Spin-Bahn-Aufspaltung. Es ist denkbar, daß es sich bei den beobachteten Maxima um exzitonische Übergänge handelt, die an höhere Leitungsbänder gekoppelt sind. Durch Wechselwirkung mit Phononen wird die Lebensdauer begrenzt. Bei tiefen Temperaturen hat man nun gewissermaßen ein "Einfrieren" der Gitterschwingungen. Dies hat zur Folge, daß die Streuung durch Phononen abnimmt. Dieser Mechanismus wäre möglicherweise eine Erklärung für den übermäßig starken Anstieg und die Verschärfung der Strukturen von RbJ im Valenzbandbereich.

V. Zusammenfassung

Die wellenlängenmodulierten Reflexionsspektren von Einkristallen der Rubidiumhalogenide RbCl, RbBr und RbJ wurden bei Kühlung von Raumtemperatur bis auf 8 K im Photonenenergiebereich 10 bis 26 eV gemessen. Ziel der Messungen war die Untersuchung der Feinstrukturen der Exzitonen des Rb^+ 4p Niveaus bei tiefen Temperaturen in allen drei Halogeniden.

Als Lichtquelle diente das Kontinuum der Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY. Um die Empfindlichkeit unserer Reflexionsmessungen zu erhöhen, entwickelten wir eine Wellenlängenmodulation. Die Wellenlänge des monochromatisierten Lichtes wird moduliert, indem das Gitter des Monochromators in kleine Schwingungen versetzt wird. Modulationsfrequenz ist die halbe Synchrotronbetriebsfrequenz. Mit einer Auflösung von 2 \AA und einer Modulationsamplitude von 1 bis 2 \AA wurde gleichzeitig das modulierte und das unmodulierte Spektrum gemessen.

Zur Deutung der Rb^+ 4p-Exzitonen aus älteren Messungen bei 90 K, die im Rahmen des Bändermodells nur unbefriedigend ist, wurde von Satoko, Sugano ein Ligandenfeldmodell entwickelt, das Lage und Intensitätsverhältnisse der scharfen Maxima gut erklären konnte und darüber hinaus die Existenz schwächerer bisher nicht beobachteter Anregungen des Rb^+ 4p Niveaus voraussagt.

Die Meßergebnisse bei 8 K konnten einen Nachweis der neu vorausgesagten Strukturen nicht bringen. Dagegen konnten wir bei Kühlungen unterhalb 90 K auf 8 K noch folgende Änderungen an dem bislang beobachteten Multipllett selbst feststellen: Bei RbJ tritt gleichzeitig mit einem starken Intensitätsanstieg der Valenzbandübergänge eine Inversion der relativen Intensitäten der ersten beiden Exzitonen ein. Ein neues Maximum mit einer vorgelagerten Schulter sowie eine

weitere Struktur im Abfall des zentralen Exzitons treten bei RbCl und RbBr auf. Äquivalente Strukturen zeigt eine Analyse der modulierten Spektren bei RbJ.

Eine Erklärung der neuen Strukturen sowie der Temperatureffekte in dem vorliegenden Ligandenfeldmodell erscheint gegenwärtig nicht möglich. In einer Verfeinerung des Modells von Satoko, Sugano müssen die Temperaturabhängigkeit sowie die Wechselwirkung mit anderen Anregungen weitergehend berücksichtigt werden.

VI. Literaturverzeichnis

1. D.L. Greenaway und G. Harbeke "Optical Properties and Band Structure of Semiconductors", Pergamon Press, London 1968
2. B. Di Bartolo "Optical Interactions in Solids", Wiley, New York 1968
3. G. Baldini und B. Bosacchi, Phys.Rev. 166, 863 (1968)
4. G. Baldini und B. Bosacchi, Proc. X. Europ. Congr. Mol. Spectr. Liège 1969, Univ. Press Liège 1970
5. R.S. Knox "The Theory of Excitons", Academic Press, New York 1964
6. J.O. Dimmock in "Semiconductors and Semimetals", ed. by R.K. Willardson and A.C. Beer, Vol. 3, 259, Academic Press, New York 1967
7. A.B. Kunz, phys.stat.sol. 29, 115 (1968)
8. A.B. Kunz, J.Phys.Chem.Sol. 31, 265 (1970)
9. C.J. Peimann und M. Skibowski, phys.stat.sol. (b) 46, 655 (1971)
10. M. Watanabe, A. Ejiri, H. Yamashita, H. Saito, S. Sato, T. Shibaguchi und H. Nishida, J.Phys.Soc.Japan 31, 1085 (1971)
11. H. Saito, Science of Light, 20, 1 (1971)
12. C. Satoko und S. Sugano, J.Phys.Soc. Japan 34, 701 (1973)
13. H.L. Schläfer und G. Gliemann, "Einführung in die Ligandenfeldtheorie" Akad.Verlagsges., Frankfurt/Main 1967
14. S. Sugano, Y. Tanabe und H. Kamimura, "Multipletts of Transition-Metal Ions in Crystals", Academic Press, New York 1970
15. M. Cardona "Modulation Spectroscopy" in Solid State Physics, Suppl. 11, Academic Press, New York 1969
16. "Semiconductors and Semimetals" ed. by R.K. Willardson and A.C. Beer, Vol. 9, Modulation Techniques, Academic Press, New York 1972
17. "Modulation Spectroscopy", Proceedings of the First International Conference on Modulation Spectroscopy, Tucson, ed. B.O. Seraphin, Surf.Sci. 37, North-Holland, Amsterdam 1973

18. B.O. Seraphin in Ref. 16
19. G. Bonfiglioli und P. Brovotto, Appl. Opt., 3, 1417 (1964)
20. R.R.L. Zucca und Y.R. Shen, Phys.Rev. B 1, 2668 (1970)
21. R. Braunstein, P. Schreiber und M. Welkowski, Sol.Stat.Comm. 6, 627 (1968)
22. A. Perregaux und G. Ascarelli, Appl.Opt. 7, 2031 (1968)
23. J.P. Vieren, D. Hardy und C. Rigaux, Opt.Comm. 5, 362 (1972)
24. A. Gilgore, P.J. Stoller und A. Fowler, Rev.Sci.Instr. 38, 1535 (1967)
25. J. Schwinger, Phys.Rev. 75, 1912 (1949)
26. R. Haensel und C. Kunz, Z.Angew.Phys. 23, 276 (1967)
27. R.P. Godwin, in Springer Tracts in Modern Physics, 51, ed. G. Höhler, Springer, Berlin 1969
28. R. Haensel, Proceedings of the International Symposium for Synchrotron Radiation Users, Daresbury, ed. by G.V. Marr and I.H. Munro (Science Research Council, DNPL, 1973) DNPL/R 26, S. 3
29. M. Skibowski und W. Steinmann, J.Opt.Soc.Am. 57, 112 (1967)
30. E.E. Koch und M. Skibowski, Chem.Phys.Lett. 9, 429 (1971)
31. U. Nielsen, Proceedings of the International Symposium for Synchrotron Radiation Users, Daresbury, ed. by G.V. Marr and I.H. Munro (Science Research Council, DnPL, 1973) DNPL/R 26, S. 13
32. Lehrbücher der Elektrodynamik, z.B. Becker-Sauter, "Theorie der Elektrizität", Teubner, Stuttgart, 1964
33. F. Stern, Sol.Stat.Phys. 15, 327 (1963)
34. R. Klucker und U. Nielsen, DESY-Bericht SR-73/5 (1973) wird veröffentlicht in Comp. Phys. Comm.
35. G.W. Rubloff, Phys.Rev. B 5, 662 (1972)
36. J. Callaway, "Energy Band Theory", Academic Press, New York 1964

37. L. Pincherle, "Electronic Energy Bands in Solids", Mac Donald, London 1971
38. D. Fröhlich in "Festkörperprobleme X", Herausg. O. Madelung, S. 227,
Pergamon Vieweg, Braunschweig 1970
39. C.E. Moore, Atomic Energy Levels, NBS-Circular, No. 467, Vol. 2 (1958)
40. D. Blechschmidt, M. Skibowski und W. Steinmann, phys.stat.sol. 42, 61 (1970)
41. C.J. Veseley, D.W. Langer, unveröffentlicht
42. D. Blechschmidt, V. Saile, M. Skibowski und W. Steinmann, unveröffentlicht
43. J. Frenkel, Phys.Rev. 37, 17 und 1276 (1931)
44. G. Wannier, Phys.Rev. 52, 191 (1937)
45. R.F. Cooper und B. Yates, J.Phys. C: Sol.Stat.Phys. 4, L 113 (1971)
46. R.N. Pandey und B. Dayal, Sol.Stat.Comm. 33, 71 (1973)
47. D. Blechschmidt, R. Haensel, E.E. Koch, U. Nielsen und M. Skibowski,
phys.stat.sol. (b) 44, 787 (1971)
48. C. Satoko und S. Sugano, persönliche Mitteilung
49. Y. Onodera und Y. Toyozawa, J.Phys.Soc. Japan 22, 833 (1967)

Die vorliegende Arbeit entstand innerhalb der Forschungsgruppe F 41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg in den Jahren 1971 bis 1973.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Steinmann für die Anregung zu dieser Arbeit sowie seine stetige Förderung und Unterstützung. In diesen Dank möchte ich auch Herrn Dr. M. Skibowski einbeziehen, der durch sein Interesse in vielen Diskussionen und Anregungen sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Herrn Dr. E.E. Koch, Herrn Dipl.-Phys. N. Schwentner und Herrn Dipl.-Phys. V. Saile danke ich für die gute Zusammenarbeit beim Aufbau des Tieftemperaturexperiments sowie für ihre Mithilfe bei der Durchführung der Messungen. Herr Dr. C. Kunz und Herr Dipl.-Phys. W. Gudat haben im Anfang der Arbeit viele wertvolle Anregungen gegeben. Dafür sei ihnen besonders gedankt.

Den Werkstätten und dem technischen Personal des DESY sei an dieser Stelle für ihren Einsatz gedankt, der es erst ermöglicht hat, die experimentellen Vorstellungen zu verwirklichen.