

Untersuchung der optischen Eigenschaften
der Rubidiumhalogenide im Energiebereich
von 10 eV bis 30 eV mit Hilfe der
Synchrotronstrahlung

Experimentelle physikalische Diplomarbeit
des
Fachbereichs Physik
der
Universität Hamburg

vorgelegt

von

Claus-Jürgen Peimann

Hamburg, 1970

Inhalt

	Seite
I. Einleitung	1
II. Durchführung und Ergebnisse der Reflexionsmessungen	4
II.1 Apparativer Aufbau	4
II.1.1 Strahlungsquelle	4
II.1.2 Strahlengang	4
II.1.3 Monochromator	5
II.1.4 Reflektometer	6
II.1.5 Proben und Vakuum	6
II.1.6 Detektor und elektronische Anlagen	7
II.2 Ergebnisse der Reflexionsmessungen	8
III. Theorie der Reflexion elektromagnetischer Strahlung	10
III.1 Optische Konstanten	10
III.2 Dispersionsrelationen	12
III.3 Extrapolation zu hohen Energien	14
III.4 Auswertung des Dispersionsintegrals	15
IV. Vergleich mit den neuesten Messungen anderer Autoren	16
IV.1 Vergleich der Reflexionsspektren mit den errechneten Spektren	16
IV.2 Vergleich mit den neuesten Messungen anderer Autoren	16
V. Elektronische Struktur der Rubidiumhalogenide	19
V.1 Optische Konstanten und elektronische Struktur	19
V.2 Energiebänder der Rubidiumhalogenide	20
V.3 Exzitonen	21
VI. Diskussion der Ergebnisse	24
VI.1 Übergänge aus dem Valenzband	24
VI.2 Übergänge aus inneren Schalen	26
VII. Zusammenfassung	31
Anhang: Numerische Auswertung des Dispersionsintegrals	32
Literatur	34

I. Einleitung

Die Alkalihalogenide nehmen unter den Festkörpern wegen ihrer relativ einfachen elektronischen Struktur eine Sonderstellung ein. Sie kristallisieren bis auf wenige Ausnahmen in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter und sind aus Ionen mit einer heteropolaren Bindung aufgebaut. Ihre äußere Elektronenschale ist abgeschlossen. Deshalb sind die Valenzelektronen stark an den Kern gebunden, was zur Folge hat, daß die verbotene Zone zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband einige eV groß ist (bei den Rubidiumhalogeniden 6-10 eV). Die Alkalihalogenide sind also im Sichtbaren transparent und beginnen erst im fernen UV zu absorbieren.

Bei der Untersuchung des optischen Verhaltens von Festkörpern bedient man sich verschiedener Methoden. Die spektrale Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten^{1-4,13-19}, der Reflektivität^{5,9}, der Energieverluste, die schnelle Elektronen beim Durchgang durch dünne Schichten erleiden¹⁰⁻¹² und die Photoemission^{23,24} geben Auskunft über die elektronische Struktur der Festkörper.

Untersuchungen der Alkalihalogenide¹⁻²⁵ haben ergeben, daß man vor dem Einsatz der Interbandübergänge scharfe Strukturen findet, die als Exzitonen interpretiert werden. Exzitonen sind Anregungen von Elektron-Loch-Paaren, die durch Coulomb-Wechselwirkung gebunden sind. Sie spielen wegen der festen Bindung der Valenzelektronen und der daraus resultierenden kleinen Dielektrizitätskonstanten eine wichtige Rolle in der Interpretation der UV-Spektren der Alkalihalogenide. In den Bandberechnungen²⁶⁻²⁹, die erst in jüngster Zeit zu genaueren Ergebnissen geführt haben, werden nur Interbandübergänge berücksichtigt und die Coulomb-Wechselwirkung, die zu exzitonischen Zuständen führt vernachlässigt.

Die Alkalihalogenide sind in den letzten Jahren von zahlreichen Autoren untersucht worden. Man hat sich zuerst dem energetisch niedriger liegenden Fundamentalabsorptionsbereich zugewendet¹⁻⁹. Ausführliche Untersuchungen der Anregungen innerer Schalen¹³⁻²⁵ konnten erst erfolgen, nachdem Lichtquellen und Detektoren für VUV-Strahlung verbessert worden waren. In diesem Spektralbereich (ab 10 eV) hat sich die Synchrotronstrahlung wegen ihres intensiven kontinuierlichen Spektrums als Lichtquelle besonders bewährt.

Am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY sind mit der Synchrotronstrahlung in den letzten Jahren zahlreiche Alkalihalogenide im Bereich verschiedener Übergänge aus inneren Schalen, z.B. Na^+2p , K^+3p , untersucht worden^{17-20,23,24}.

In dieser Arbeit soll über Reflexionsmessungen an den Rubidiumhalogeniden im Bereich der Rb^+4p -Kante berichtet werden.

Die Rubidiumhalogenide sind von verschiedenen Autoren im Bereich der Valenzbandanregungen (Fundamentalabsorption) in Absorption und Reflexion bei Zimmertemperaturen und bei tiefen Temperaturen²⁻¹⁰ und im Bereich der Übergänge vom Rb^+4p -Niveau in Absorption bei Zimmertemperatur^{10,13-16} untersucht worden. Alle bislang erschienenen Messungen in diesem Spektralbereich (5 - 30 eV) sind mit Linienquellen durchgeführt worden. Um scharfe Strukturen aufzulösen, bedarf es einer hohen Liniendichte, die in den meisten Fällen zu gering war, um Feinstrukturen in den Spektren deutlich werden zu lassen. Bei Energieverlustmessungen¹⁰⁻¹² ist der Nachweis von Feinstrukturen im Energiespektrum durch die Breite der Energieverteilung des benutzten Elektronenstrahls begrenzt.

Die Absorptionsmessungen an dünnen Aufdampfschichten der Rubidiumhalogenide von Saito et al.¹³⁻¹⁵ sowie die Absorptionsmessungen von Watanabe et al.¹⁶ an dünnen Filmen aus KCl-RbCl-Mischungen im Bereich der Rb^+4p -Kante (16 eV) haben ergeben, daß man in der Nähe des Einsatzes der Interbandübergänge scharfe Multiplettstrukturen findet, die als Exzitonen interpretiert werden. Diese Annahme wird auch von Creuzburg¹⁰, der Energieverlustmessungen an allen Alkalihalogeniden gemacht hat, unterstützt.

Die Autoren schreiben diese Multiplettstrukturen Exzitonenübergängen vom Rb^+4p -Niveau, das durch Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespalten ist, zu den beiden untersten Punkten des Leitungsbandes (Γ_1, X_3) zu. Theoretisch würde man erwarten, daß die Multipletts in der Gegend von 16 eV Quartettcharakter haben, was bislang eindeutig nur im Falle des RbF beobachtet wurde¹⁵.

Die vorliegenden Messungen haben zum Ziel, die Kenntnis des spektralen Verhaltens der Rubidiumhalogenide im Bereich der Rb^+4p -Kante zu vervollständigen. Die Spektren sollten mit höherer Auflösung als bisher erreicht werden konnte untersucht werden, wobei wir uns besonders für die Multiplettstrukturen bei etwa 16 eV

interessiert haben. Vorangegangene Absorptions- und Energieverlustmessungen sind an polykristallinen Aufdampfschichten durchgeführt worden, deren Kristallbezirke ungleichmäßig orientiert sein können. Es stellt sich die Frage, ob Reflexionsmessungen mit der hohen Intensität und dem kontinuierlichen Spektrum der Synchrotronstrahlung an frisch gespaltenen Einkristallen zusätzliche Feinstrukturen gegenüber vorangegangenen Messungen bringen würden. Untersuchungen an frisch gespaltenen Einkristallen sind bisher nur im Fundamentalabsorptionsbereich durchgeführt worden^{5,9}.

Bestimmungen der optischen Konstanten aus den Spektren mit Hilfe der Kramers-Kronig-Analyse sind nur für RbJ im Bereich der Valenzbandübergänge bekannt⁹. Ein weiteres Ziel ist deshalb die Bestimmung der optischen Konstanten, des Absorptionskoeffizienten und der Energieverlustfunktion aus unseren Messungen mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relation. Damit wird erst der genaue quantitative Vergleich mit den Absorptions- und Energieverlustmessungen anderer Autoren möglich.

Im folgenden Kapitel II wird ein kurzer Überblick über die Apparaturen und die Durchführung der Reflexionsmessungen gegeben. Daran anschließend folgen die Ergebnisse der Reflexionsmessungen. Ein kurzer Abriß über die optischen Konstanten und die Kramers-Kronig-Relation wird im Kapitel III gebracht. Im Kapitel IV vergleichen wir die vorliegenden Messungen mit denen anderer Autoren. Im Kapitel V wird der Zusammenhang zwischen elektronischer Struktur und den optischen Konstanten kurz behandelt. Daran anschließend werden die Ergebnisse der Bandberechnungen für die Rubidiumhalogenide zusammengefaßt und der Einfluß von Exzitonen auf die (theoretischen) Spektren, die sich aus den Bandberechnungen ableiten lassen, diskutiert. Im Kapitel VI werden die Ergebnisse im Rahmen theoretischer Vorstellungen interpretiert.

II. Durchführung und Ergebnisse der Reflexionsmessungen

II.1 Apparativer Aufbau

II.1.1 Strahlungsquelle

Als Lichtquelle diente die Synchrotronstrahlung des 7,5 GeV Elektronensynchrotrons DESY. Die auf einer Kreisbahn beschleunigten relativistischen Elektronen strahlen tangential zur Flugbahn elektromagnetische Strahlung ab, die in einer engen Keule um die momentane Flugrichtung der Elektronen gebündelt ist. Nach der Theorie der Synchrotronstrahlung, die von Schwinger³⁰ aufgestellt wurde, kann man die Intensität der Synchrotronstrahlung in Abhängigkeit von der Elektronenenergie berechnen. Das kontinuierliche Spektrum der Synchrotronstrahlung reicht vom Sichtbaren bis in das Gebiet der harten Röntgenwellen.

Im extremen ultravioletten Spektralbereich hat die Synchrotronstrahlung wesentlich mehr Intensität als alle anderen Lichtquellen mit kontinuierlichem Spektrum³¹. Außerdem besitzt sie einen hohen Polarisationsgrad. In der Ebene der Sollbahn ist sie vollständig polarisiert, d.h. der Vektor des elektrischen Feldes liegt ganz in der Synchrotronebene und hat keine Vertikalkomponente. Mit wachsendem Erhebungswinkel über diese Ebene kommt eine zusätzliche Komponente des E-Vektors hinzu, wobei der Polarisationsgrad geringer wird.

Bei DESY werden die Elektronen während einer Dauer von 10 msec bis auf eine Endenergie von 7,5 GeV beschleunigt. Diese Beschleunigung wird mit einer Frequenz von 50 Hz wiederholt, d.h. die Lichtquelle ist mit 50 Hz gepulst. Eine ausführliche Beschreibung der Synchrotronstrahlung und ihrer Eigenschaften wird in der Arbeit von Haensel und Kunz³² gegeben.

II.1.2 Strahlengang

Abbildung 1 zeigt den Aufbau des Experimentes.

Weil die elektromagnetische Strahlung unterhalb von 1100 \AA stark absorbiert wird, muß der Strahlengang der Synchrotronstrahlung im Hochvakuum geführt werden. Der Experimentierraum ist mit dem Synchrotronring über ein etwa 40 m langes auf 10^{-6} Torr evakuiertes Strahlrohr verbunden. Eine geschlitzte Scheibe, die mit einer Frequenz von 25 Hz rotiert, schneidet von dem Beschleunigungspuls von 10 msec die letzten 2 - 3 msec ab, so daß alle Störungen ausgeblendet werden, die durch die Hochenergieexperimente hervorgerufen werden können.

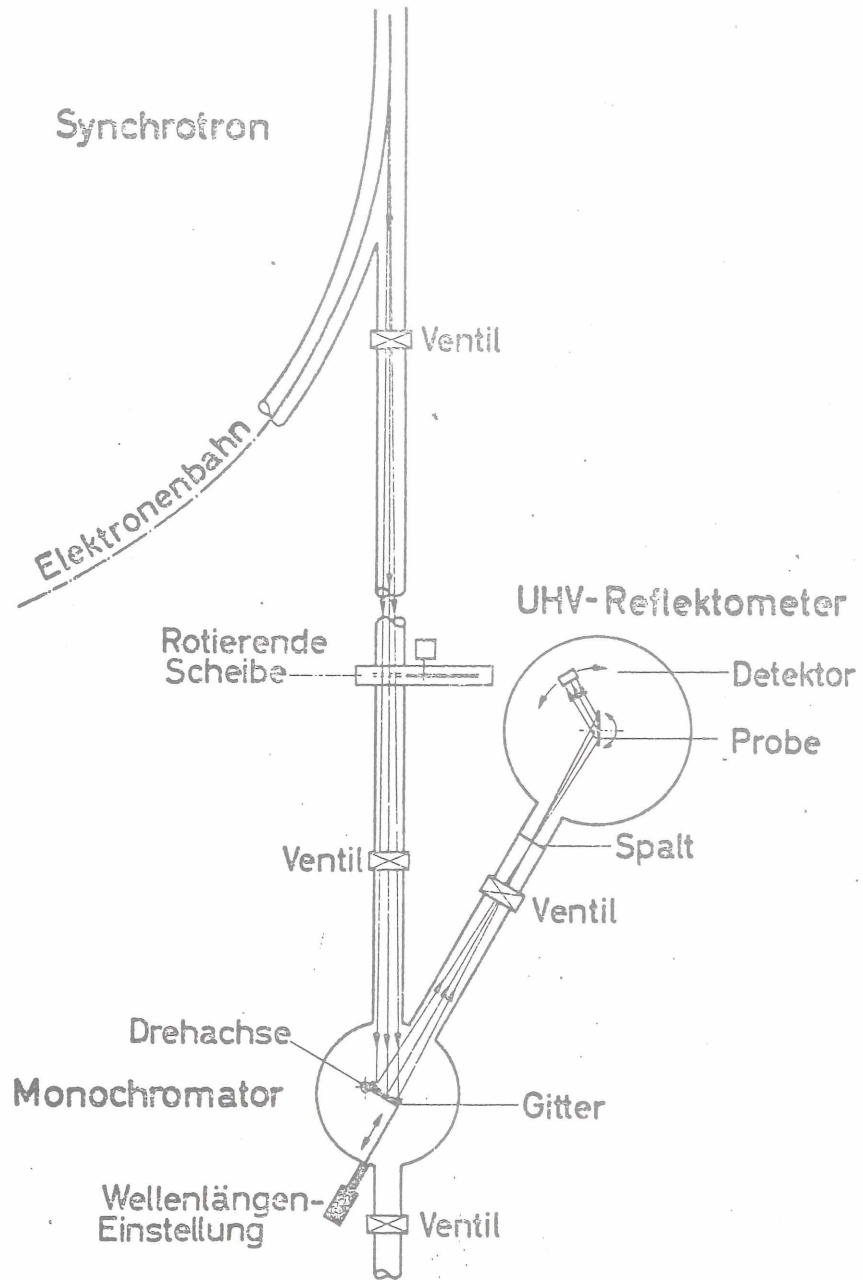


Abb. 1 Übersicht über die apparativen Anlagen

Gleichzeitig wird jeder zweite Puls unterdrückt, so daß für unsere Experimente die Frequenz der Lichtquelle nur 25 Hz beträgt. Bei der Beschreibung der elektronischen Anlagen gehen wir darauf nochmals ein.

II.1.3 Monochromator

Bei den vorliegenden Messungen wurde ein Monochromator benutzt, der in einer modifizierten Wadsworth-Montierung arbeitet³³. Wegen des kleinen Strahlquerschnittes und der großen Entfernung des Monochromators vom Tangentialpunkt ist der einfallende Strahl nahezu parallel gebündelt. Deshalb können wir annehmen, daß die Lichtquelle in erster Näherung unendlich weit entfernt ist. Durch den kleinen Querschnitt des Strahls kann der Monochromator ohne Eintrittsspalt auskommen. Die (näherungsweise) unendlich weit entfernte Lichtquelle wird also direkt auf das Gitter abgebildet, ein konkaves, goldbedampftes Replicagitter der Firma Bausch & Lomb mit folgenden Daten:

Radius R = 2217,6 mm

Striche/mm 1200

Blazewellenlänge 1. Ord. 600 Å

Das gebeugte Licht wird direkt auf den festen Austrittsspalt fokussiert, der in $R/2 = 1,1$ m Entfernung vom Gitter steht. Das Wellenlängenspektrum wird durchgeföhren, indem das Gitter über eine Präzisions-Lineardurchföhren um eine exzentrische Achse gedreht wird, die senkrecht zur Tangentialebene liegt. Der Winkel zwischen Ein- und Austrittsarm beträgt 10° . Bei einer Breite des Austrittsspalt es von 0,5 mm und einer Lineardispersion von 7 Å/mm beträgt der durchgelassene Wellenlängenbereich $\Delta\lambda = 3,5$ Å. Damit erhält man bei 700 Å ein Auflösungsvermögen $\lambda/d\lambda = 2 \cdot 10^2$.³³ Eine Abschätzung der absoluten Intensität bei normalen Betriebsbedingungen (6 GeV, 3 mA Strahlstrom) ergibt bei 700 Å ca. $2 \cdot 10^{10}$ Photonen/sec Å.

Der Monochromator ist mit den Absorptionsspektren der Edelgase Helium und Argon geeicht worden³⁴. Die Genauigkeit der Eichung beträgt $\pm 0,4$ Å im Bereich zwischen 450 - 1050 Å. Die mittlere Abweichung von der angezeigten Wellenlänge beträgt $-4,8 \cdot 10^{-3}$.

Der Polarisationsgrad $P = (I_p - I_s)/(I_p + I_s)$ der Synchrotronstrahlung am Austrittsspalt des Monochromators ist zwischen 500 Å und 1000 Å gemessen worden³⁴. Er liegt bei 6,2 GeV Maximalenergie zwischen 0,82 und 0,86. Für unsere Messungen,

die mit s-polarisiertem Licht durchgeführt wurden, heißt das, daß über 98 % der einfallenden Strahlung in der Synchrotronebene polarisiert sind. Bei 15° Einfallswinkel wird der Fehler in der Reflektivität, der durch die Polarisation hervorgerufen wird, so gering sein, daß man ihn vernachlässigen kann.

II.1.4 Reflektometer

Hinter dem Austrittsspalt folgt das Reflektometer. Es ist mit einer Aufdampfvorrichtung versehen, die es erlaubt, 'in situ' aufzudampfen. Abbildung 2 zeigt den Reflektometereinsatz. Der Einfallswinkel kann unabhängig für die Probe und den Detektor in Schritten von $7,5^\circ$ von 0° bis 360° variiert werden.

Außer der Messung der reflektierten Intensität ist zur Bestimmung einer Reflektivität noch die Messung der auf die Probe einfallenden Intensität notwendig. Dazu kann die Probe aus dem Strahl gefahren und der Detektor in den direkten Strahl gebracht werden. Aus der Division von reflektierter durch einfallende Intensität ergibt sich dann die absolute Reflektivität der Probe.

II.1.5 Proben und Vakuum

Die vorliegenden Messungen wurden zu einem Teil an Einkristallen (RbCl, RbBr und RbJ) und zum anderen Teil an Aufdampfschichten (RbF) durchgeführt. Die Einkristalle wurden von der Firma Karl Korth, Kiel, hergestellt und sind mit einer Reinheit von 10^{-4} bis 10^{-6} angegeben. Die frisch gespaltenen Einkristallscheiben waren 2-3 mm dick und hatten eine Fläche von ca. $15 \times 15 \text{ mm}^2$. Sie wurden unmittelbar nach der Spaltung in das Reflektometer gebracht.

RbF ist stark hygroskopisch und wurde deshalb 'in situ' aufgedampft. Eine wichtige Voraussetzung für Reflexionsmessungen ist eine hohe Reinheit der Oberfläche der Proben, da schon geringe Verschmutzungen durch z.B. Oxydation oder absorbiertes Wasser beträchtliche Fehler in der Reflektivität hervorrufen können³⁶. Man ist deshalb bemüht, ein gutes Vakuum im Reflektometer und im Monochromator zu erzeugen. Unsere Experimente wurden bei einem Druck von 10^{-6} bis 10^{-7} Torr durchgeführt, je nach Pumpdauer. Das Vakuum wurde mit einem System aus Vorpumpe, Turbomolekularpumpe, Ionengetterpumpe und Titansublimationspumpe hergestellt.

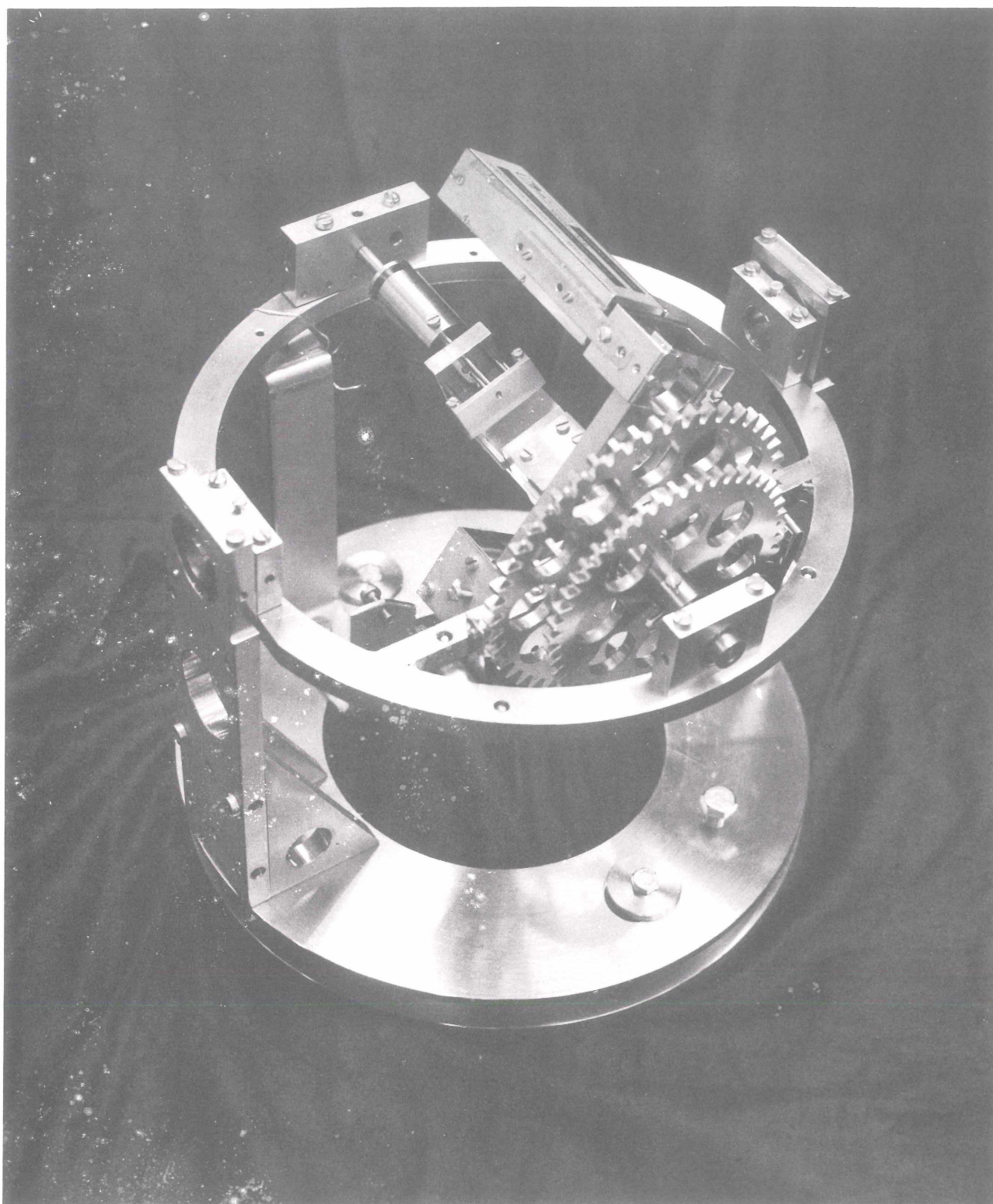


Abb. 2 Reflektometereinsatz

Der Strahl tritt links von schräg vorne durch das Lager ein, fällt auf die Probe im Probenhalter (senkrecht zur Strahlachse), wird dort reflektiert und trifft auf den Multiplier (oberhalb des Probenhalters).

II.1.6 Detektor und elektronische Anlagen

Als Strahlungsdetektor wurde ein offener magnetischer Photomultiplier vom Typ Bendix M 306 verwendet. Gegenüber einem geschlossenen Multiplier mit einer Fluoreszenzschicht hat er entscheidende Vorteile.

Wegen der hohen Austrittsarbeit aus der Wolframkathode ist der Bendix M 306 gegen Wellenlängen über 1500 \AA unempfindlich. Dadurch wird langwelliges Streulicht unterdrückt. Außerdem beträgt der Dunkelstrom des Multipliers bei Zimmertemperatur, bei der unsere Messungen durchgeführt wurden, 10^{-13} A und liegt damit um einen Faktor 10^2 unter dem von Multipliern, die im Bereich des Sichtbaren empfindlich sind.

Magnetische Photomultiplier haben aber auch Nachteile, die durch die Inhomogenität der Kathodenoberfläche bedingt sind. Wie bereits erwähnt, sind zur Bestimmung der Reflektivität zwei Messungen notwendig, die der direkten und die der reflektierten Intensität. Es ist aber weder die Intensität der Strahlung über den Querschnitt des Strahles noch die Empfindlichkeit über die Photokathode symmetrisch zur Strahlachse, so daß der spiegelverkehrte reflektierte Strahl auf der Photokathode ein anderes Signal erzeugt als der einfallende.

Von entscheidender Bedeutung für die Genauigkeit von Reflexionsmessungen ist eine hohe Stabilität der Lichtquelle. Diese Voraussetzung ist bei der Synchrotronstrahlung des DESY normalerweise nicht erfüllt. Zwar wird die Maximalenergie bis auf wenige Promille konstant gehalten, jedoch schwankt die Zahl der beschleunigten Elektronen von Puls zu Puls und damit auch die Intensität. Um diese Schwankungen zu kompensieren, wird ein Referenzsignal gewonnen, gegen das das Ausgangssignal normiert wird. Diesem Zweck dient eine im Strahlrohr isoliert aufgehängte Blende. Die Synchrotronstrahlung löst in dem Blech der Blende Photoemission aus. Der dadurch erzeugte Strom liefert an einem Widerstand eine Spannung, die durch einen phasenempfindlichen Verstärker (Typ HR-8, Princeton Applied Research) verstärkt wird.

Zur Aufzeichnung der Meßkurven dient ein X-Y-Schreiber. Das Meßsignal des Bendix M 306 wird auf den Y-Eingang gegeben, nachdem es ebenfalls mit einem Verstärker desselben Typs verstärkt wurde. Das Referenzsignal, das dieselben zeitlichen Schwankungen wie das Meßsignal aufweist, dient als schreiberinterne Referenzspannung.

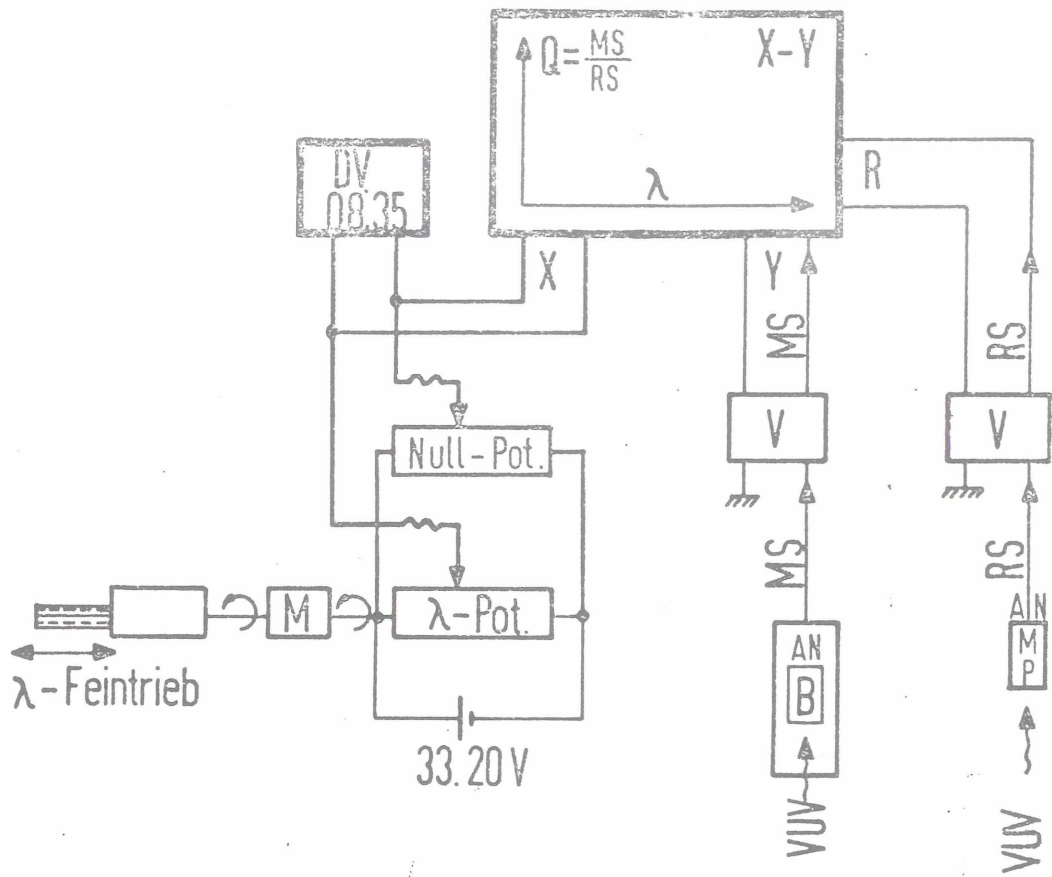


Abb. 3 : Blockschaltbild der Elektronik

- MS : Meßsignal
- RS : Referenzsignal
- DV : Digitalvoltmeter
- B : Bendix M 306
- MP : Multiplier
- V : Verstärker
- M : Motor
- X-Y : X-Y-Schreiber

Auf den X-Eingang des Schreibers wird eine der Wellenlänge proportionale Spannung gegeben, die an einem Potentiometer, das mit dem Wellenlängenantrieb gekoppelt ist, abgegriffen wird.

Durch den Schlitz der mit 25 Hz rotierenden Scheibe wird von einer Lampe ein Multiplier beleuchtet. Mit dem auf diese Weise gewonnenen 25 Hz-Signal werden die beiden Verstärker getriggert. Da außerdem durch die rotierende Scheibe das Meß- und das Referenzsignal mit 25 Hz moduliert sind, werden 50 Hz-Störungen des Netzes unterdrückt. Abbildung 3 zeigt das Blockschaltbild der Elektronik.

Abbildung 4 zeigt als Beispiel eine auf diese Art gewonnene Meßkurve (oben). Sie wurde 3-mal gefahren und zeigt eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Die X-Skala zeigt die Wellenlänge in Å , die Y-Skala die reflektierte Intensität in willkürlichen Einheiten. Die Meßkurve ist noch nicht auf das direkte Spektrum normiert (unten).

II.2 Ergebnisse der Reflexionsmessungen

Die Abb. 5 zeigt die Reflexionsspektren von RbF, RbCl, RbBr und RbJ. Die von uns durchgeführten Messungen erstrecken sich über einen Energiebereich von ca. 9 eV bis 30 eV.

Am Anfang der Spektren erkennt man prominente Maxima, die von einer deutlich ausgeprägten bei etwa 16 eV einsetzenden Multipletstruktur gefolgt werden. Zwei schwächere und breitere Maxima im Bereich zwischen 22 eV und 28 eV schließen sich an. Die bei 16 eV beginnenden Multipletstrukturen zeigen vom RbF zum RbJ abnehmenden Quartettcharakter und deutliche Veränderungen in den relativen Höhen der Maxima zueinander. Während beim RbF die vier Maxima noch deutlich voneinander getrennt sind und die mittleren beiden niedriger als die beiden äußeren sind, rücken die beiden mittleren zusammen und wachsen in die Höhe, um schließlich nur noch ein deutliches Maximum zu zeigen, das die beiden äußeren überragt. Tabelle I zeigt die Lagen der Hauptmaxima.

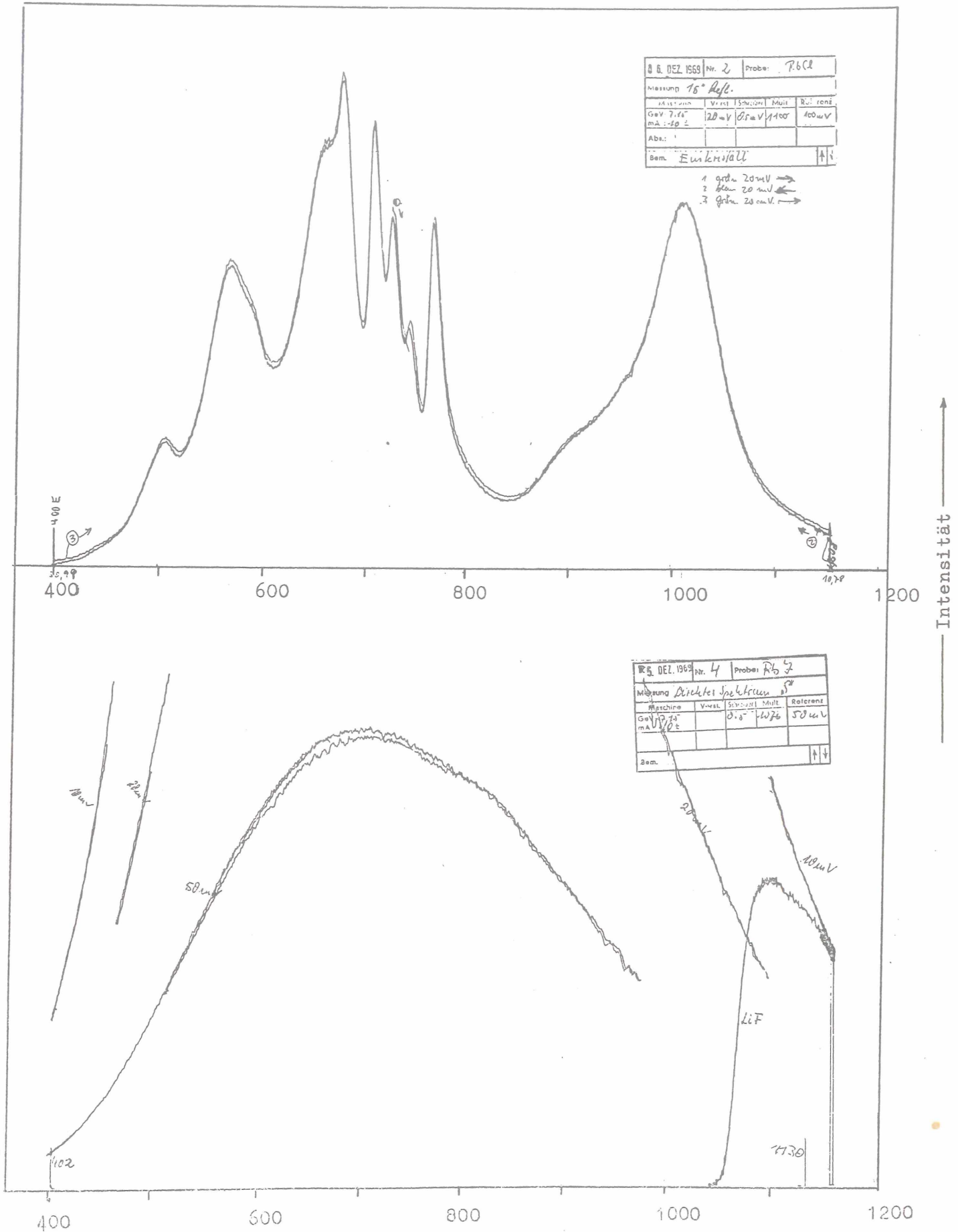


Abb. 4 Meßspektrum (oben) und direktes Spektrum (unten)
 X-Skala : Wellenlänge (Å)
 Y-Skala : Intensität (willkürliche Einheiten)

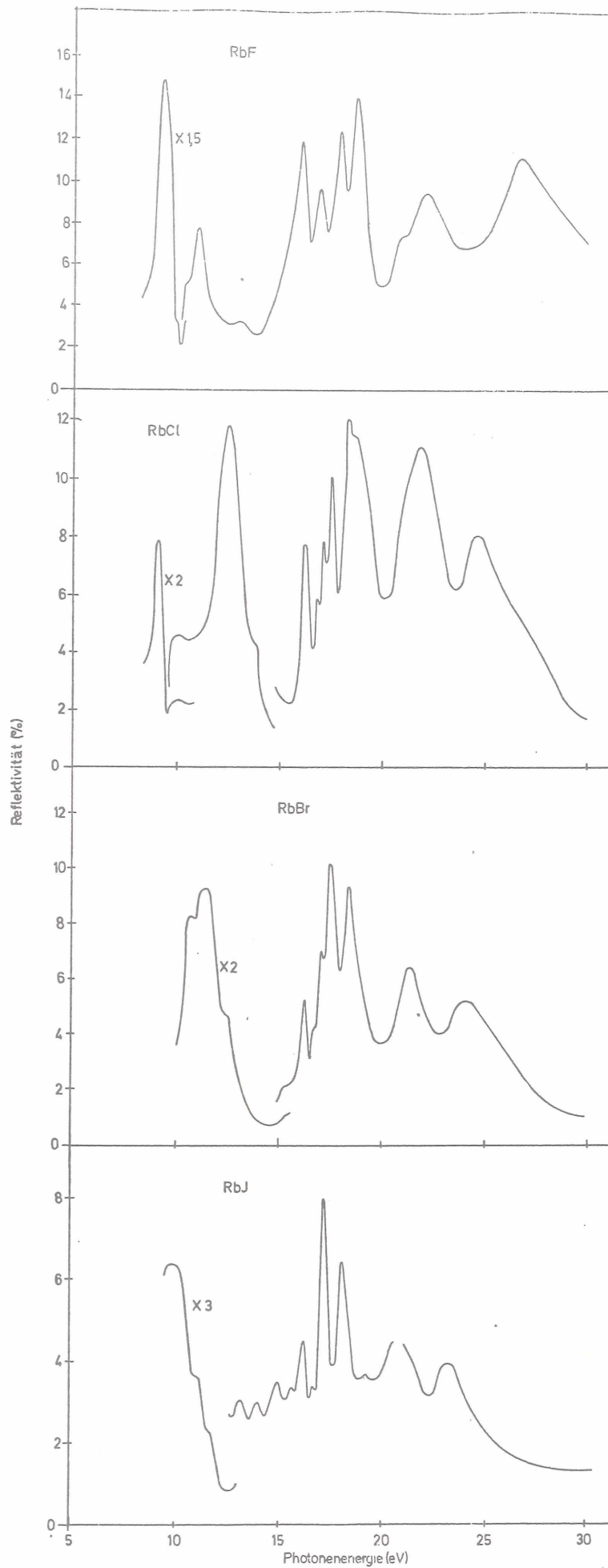


Abb. 5 Reflexionsspektren der Rubidiumhalogenide bei Zimmertemperatur an RbF-Aufdampfschichten und RbCl-, RbBr- und RbJ-Einkristallen

Tabelle I: Die energetische Lage der prominenten Maxima im Reflexionsspektrum (in eV)

RbF	RbCl	RbBr	RbJ
9,3	9,0	10,8	10,0
11,0	12,3	11,4	
16,0	16,2	16,2	16,2
16,8	17,1	17,0	
17,8	17,5	17,4	17,2
18,6	18,3	18,3	18,1
22,0	21,8	21,2	20,7
26,5	24,6	23,8	23,1

Die energetische Lage der Multipllettstruktur scheint nur wenig von der Art der Halogenionen abzuhängen. Deshalb wird angenommen, daß sie charakteristisch für das Rubidiumion ist. Die einzelnen Maxima werden Exziton-Übergängen vom Rb^+4p -Niveau zum unteren Ende des Leitungsbandes zugeordnet^{10,13-16}

Zwischen den hohen prominenten Maxima liegen niedrigere, aber noch deutliche zu erkennende Zwischenstrukturen, besonders auffallend beim RbJ. In den scharfen Multipllettstrukturen bei 16 eV ist beim RbF verglichen mit den anderen Rubidiumhalogeniden eine etwas größere Halbwertsbreite der Maxima zu erkennen. Das wird darauf zurückgeführt, daß das RbF auf der Aufdampfunterlage polykristallin aufgewachsen sein könnte. Die ungleichmäßige Orientierung der Kristallbezirke kann zu einer Verbreiterung der Maxima führen, wie Vergleichsmessungen, die wir an RbCl-Einkristallen und -Aufdampfschichten gemacht haben, zeigen. Ein weitere Erklärung für diese Besonderheit des RbF liegt wahrscheinlich in dem höheren Schmelzpunkt des RbF, was die Bildung von Polykristallen möglicherweise begünstigt.

III. Theorie der Reflexion elektromagnetischer Strahlung

Neben der Untersuchung von Feinstrukturen in den Reflexionsspektren der Rubidiumhalogenide wurden auch die optischen Konstanten bestimmt. Bislang sind nur vom RbJ und auch nur im Energiebereich von 5 eV bis 12 eV die optischen Konstanten aus dem Reflexionsspektrum bei 70° K mit Hilfe der Kramers-Kronig-Analyse, auf die wir im Abschnitt 2 dieses Kapitels eingehen wollen, berechnet worden⁹.

III.1 Optische Konstanten

Das Verhalten eines Festkörpers gegenüber einer einfallenden elektromagnetischen Welle wird für isotrope Materie im Rahmen der linearen Optik durch die spektrale Abhängigkeit zweier Parameter beschrieben: durch den Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex $\hat{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ oder durch den Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstanten (DK)³⁷ $\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ (ω = Kreisfrequenz).

Die komplexe DK ist mit dem komplexen Brechungsindex durch die Maxwell'sche Relation:

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \hat{n}^2(\omega) \quad (1)$$

verknüpft. Zwischen den Real- und Imaginärteilen dieser beiden Konstanten bestehen die Beziehungen:

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

$$\epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega) \quad (3)$$

Weitere charakteristische Konstanten, die in der Untersuchung der Festkörper eine wichtige Rolle spielen, sind der Absorptionskoeffizient μ und die Energieverlustfunktion $\text{Im}(1/\epsilon)$ für Elektronen. Sie sind mit den Größen der Gleichungen (2) und (3) durch die Beziehungen

$$\mu = \frac{4\pi nk}{\lambda_0} = \frac{\omega \epsilon_2}{c} \quad (\lambda_0 = \text{Vakuumwellenlänge}) \quad (4)$$

$$|\text{Im}(1/\epsilon)| = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (5)$$

verbunden.

Fällt eine monochromatische, linear polarisierte, elektromagnetische Welle aus dem Vakuum auf die Oberfläche eines Mediums mit dem komplexen Brechungsindex \hat{n} und bildet ihre Wellennormale dabei mit der Oberflächennormale des Mediums einen Einfallswinkel \varnothing , dann gelten die Fresnel-Gleichungen für reflektierte Amplituden \hat{r}_s und \hat{r}_p ^{f)}. In der experimentellen Praxis können jedoch nicht die komplexen Amplituden-Reflexionskoeffizienten \hat{r}_s und \hat{r}_p direkt gemessen werden, sondern nur deren quadrierte Beträge $R_s = |\hat{r}_s|^2$ und $R_p = |\hat{r}_p|^2$. Dann gelten die Gleichungen

$$R_s = \frac{(a - \cos\varnothing)^2 + b^2}{(a + \cos\varnothing)^2 + b^2} \quad (6)$$

$$R_p = R_s \frac{(a - \sin\varnothing \tan\varnothing)^2 + b^2}{(a + \sin\varnothing \tan\varnothing)^2 + b^2} \quad (7)$$

wobei die Größen a und b mit den optischen Konstanten durch

$$a^2 - b^2 = n^2 - k^2 - \sin^2\varnothing \quad (8)$$

$$ab = nk \quad (9)$$

verbunden sind³⁸.

Um aus diesen Gleichungen bei fester Frequenz die optischen Konstanten zu bestimmen, müssen also zwei voneinander unabhängige Messungen gemacht werden. Bei vorgegebenem Einfallswinkel \varnothing kann man entweder R_s und R_p oder R_s und R_s/R_p messen. Eine weitere Methode ist, R_s oder R_p bei verschiedenen Einfallswinkeln zu messen (Vielwinkelmethode). Man kann aber auch nur R_s oder R_p bei einem Einfallswinkel über einen möglichst großen Frequenzbereich messen und dann mit Hilfe einer Integralbeziehung zwischen der komplexen Reflektivität und ihrem Phasenwinkel θ aus dem Spektrum die Phase θ errechnen³⁹⁻⁴¹. Es ist

$$\hat{r}_s = |\hat{r}_s| e^{i\theta} = \frac{a - ib - \cos\varnothing}{a - ib + \cos\varnothing} \quad (10)$$

f) Die Indizes 's' und 'p' kennzeichnen den Fall, ob der elektrische Feldvektor senkrecht oder parallel zur Einfallsebene liegt.

Zerlegt man diese Gleichung in Real- und Imaginärteil, so erhält man

$$a = \frac{(1-R_s)\cos\vartheta}{1+R_s-2\sqrt{R_s}\cos\theta} \quad (11)$$

$$b = \frac{2\cos\vartheta\sin\theta\sqrt{R_s}}{1+R_s-2\sqrt{R_s}\cos\theta} \quad (12)$$

Für den Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex folgt aus diesen Gleichungen

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}(a^2-b^2-\sin^2\vartheta) \pm \sqrt{(a^2-b^2-\sin^2\vartheta)^2+4a^2b^2}} \quad (13)$$

$$k = \frac{ab}{n} \quad (14)$$

Hat man also mit Hilfe der Relation zwischen R und θ die Größen a und b berechnet, so lassen sich mit Hilfe der Gleichungen (13) und (14) die optischen Konstanten n und k sowie über die Beziehungen (2) bis (5) die weiteren Konstanten ermitteln.

III.2 Dispersionsrelationen

In der Dispersionsanalyse wird der Real- (Imaginär-)teil einer komplexen Übertragungsfunktion $\hat{f}(\omega)$ über einen möglichst großen Frequenzbereich gemessen und dann mit Hilfe der Dispersionsrelation oder auch 'Kramers-Kronig-Relation'^{42,43} der Imaginär-(Real-)teil der Übertragungsfunktion berechnet.

$$\hat{f}(\omega_0) = \frac{1}{i\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\hat{f}(\omega)}{\omega-\omega_0} d\omega \quad (15)$$

(P = Cauchyscher Hauptwert)

Diese Integralbeziehung gilt für eine komplexe Übertragungsfunktion, $\hat{f}(\omega) = f_1(\omega) + if_2(\omega)$, wenn zwischen einem zeitlich veränderlichen Eingangssignal E(t) und einem dadurch hervorgerufenen Ausgangssignal A(t) ein Zusammenhang im Sinne des Kausalitätsprinzips besteht und wenn dieser Zusammenhang linear ist, d.h.

wenn aus $E_1(t) \rightarrow A_1(t)$ und $E_2(t) \rightarrow A_2(t)$ auch $E_1(t) + E_2(t) \rightarrow A_1(t) + A_2(t)$ folgt. Die Übertragungsfunktion $\hat{f}(\omega)$ ist definiert durch $A_\omega = \hat{f}(\omega) E_\omega$, wobei E_ω und A_ω die Fouriertransformierten von $E(t)$ und $A(t)$ sind. Zerlegt man Gleichung (15) in Real- und Imaginärteil, so erhält man

$$f_1(\omega_0) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{f_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (16)$$

$$f_2(\omega_0) = - \frac{2\omega_0}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{f_1(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (17)$$

Aus diesen Gleichungen lassen sich $f_1(\omega_0)$ bzw. $f_2(\omega_0)$ berechnen, sofern $f_2(\omega)$ bzw. $f_1(\omega)$ über den ganzen Frequenzbereich von $\omega=0$ bis $\omega=\infty$ bekannt ist.

Faßt man $\ln \hat{r} = \ln \hat{r} + i\theta = 1/2 \ln R + i\theta$ als komplexe Übertragungsfunktion auf, so kann man die Gleichungen (16) und (17) anwenden und erhält die Dispersionsrelation, die den Absolutbetrag der komplexen Reflektivität mit der Phasenverschiebung θ verknüpft:

$$\theta(\omega_0) = \frac{2\omega_0}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln |\hat{r}(\omega)|}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (18)$$

In Gleichung (18) hat der Integrand eine Singularität für $\omega=\omega_0$. Diese können wir beseitigen³⁷, indem wir schreiben

$$\theta(\omega_0) = \frac{\omega_0}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega_0) - \ln R(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (19)$$

weil

$$\int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} = 0$$

Die partielle Integration von (19) liefert

$$\theta(\omega_0) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln \left| \frac{\omega - \omega_0}{\omega + \omega_0} \right| \frac{d \ln R(\omega)}{d\omega} d\omega \quad (20)$$

Diese Form der Dispersionsrelation zeigt, daß eine konstante Reflektivität $\theta = 0$ ergibt, also auch keine Absorption. Der Phasenwinkel θ ist gegeben durch das Integral über die Ableitung von $\ln R$ mal einer Gewichtsfunktion, die scharfe Maxima bei $\omega = \omega_0$ hat und für die Frequenzen, die weit von ω_0 entfernt sind asymptotisch gegen Null geht⁴¹. Deshalb trägt die Ableitung von $\ln R$ bei fester Frequenz ω_0 mehr zum Wert $\theta(\omega_0)$ bei als die Steigung von $\ln R$ bei in der Frequenz weiter entfernten Punkten³⁸.

III.3 Extrapolation zu hohen Energien

Da experimentell nur ein beschränkter Frequenzbereich (ω_1, ω_2) erfaßbar ist, die Reflektivität im Bereich hoher Frequenzen jedoch noch stark variieren kann, muß man die gemessene Reflektivität zu hohen Energien extrapolieren^{37,38}. Der gebräuchlichsten Extrapolation liegt die Annahme zugrunde, daß die komplexe DK oberhalb der Plasmafrequenz ω_p durch die Drude-Formel

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (21)$$

wiedergegeben wird. Daraus ergibt sich für hohe Frequenzen: $\epsilon \rightarrow 1$, $\epsilon_2 \rightarrow 0$ und $k \rightarrow 0$, so daß für die Reflektivität

$$R(E) = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \sim \frac{1}{8} \frac{E_p^4}{E^4} \quad (22)$$

gilt. Ist die obere Grenze des Meßbereiches ω_2 größer als die Plasmafrequenz ω_p , wird man $R(\omega)$ über ω_2 durch $R = R_2 (\omega_2/\omega)^4$ extrapolieren, wobei R_2 die bei der Grenzfrequenz ω_2 gemessene Reflektivität ist. Wir haben den Exponenten als variabel aufgefaßt und damit die Extrapolation so gesteuert, daß die Übereinstimmung der Extrapolation mit den experimentellen Ergebnissen im niederenergetischen Bereich optimal wurde. Das Integral (18) kann in zwei Teile zerlegt werden, so daß gilt:

$$\theta(E_0) = \frac{E_0}{\pi} P \int_0^{\omega_2} f(R_1 E_0) dE + \frac{E_0}{\pi} P \int_{\omega_2}^{\infty} f(R_1 E_0) dE \quad (23)$$

([†]) Da die Auswertung in eV vorgenommen wurde und die Energie und die Frequenz über $E = h\omega$ miteinander verknüpft sind, wird im folgenden die Frequenz- durch die Energieskala ersetzt.

Mit der oben angegebenen Näherung kann der Extrapolationsanteil, d.h. das zweite Integral vollständig integriert werden und man erhält

$$\theta_{\text{extrap.}}(E_0) = -\frac{1}{2} \ln R(E_2) \ln \left| \frac{E_2 + E_0}{E_2 - E_0} \right| + \frac{X}{\pi} \sum_{v=1}^{\infty} \frac{\left(\frac{E_0}{E_2} \right)^{2v-1}}{(2v-1)^2}$$

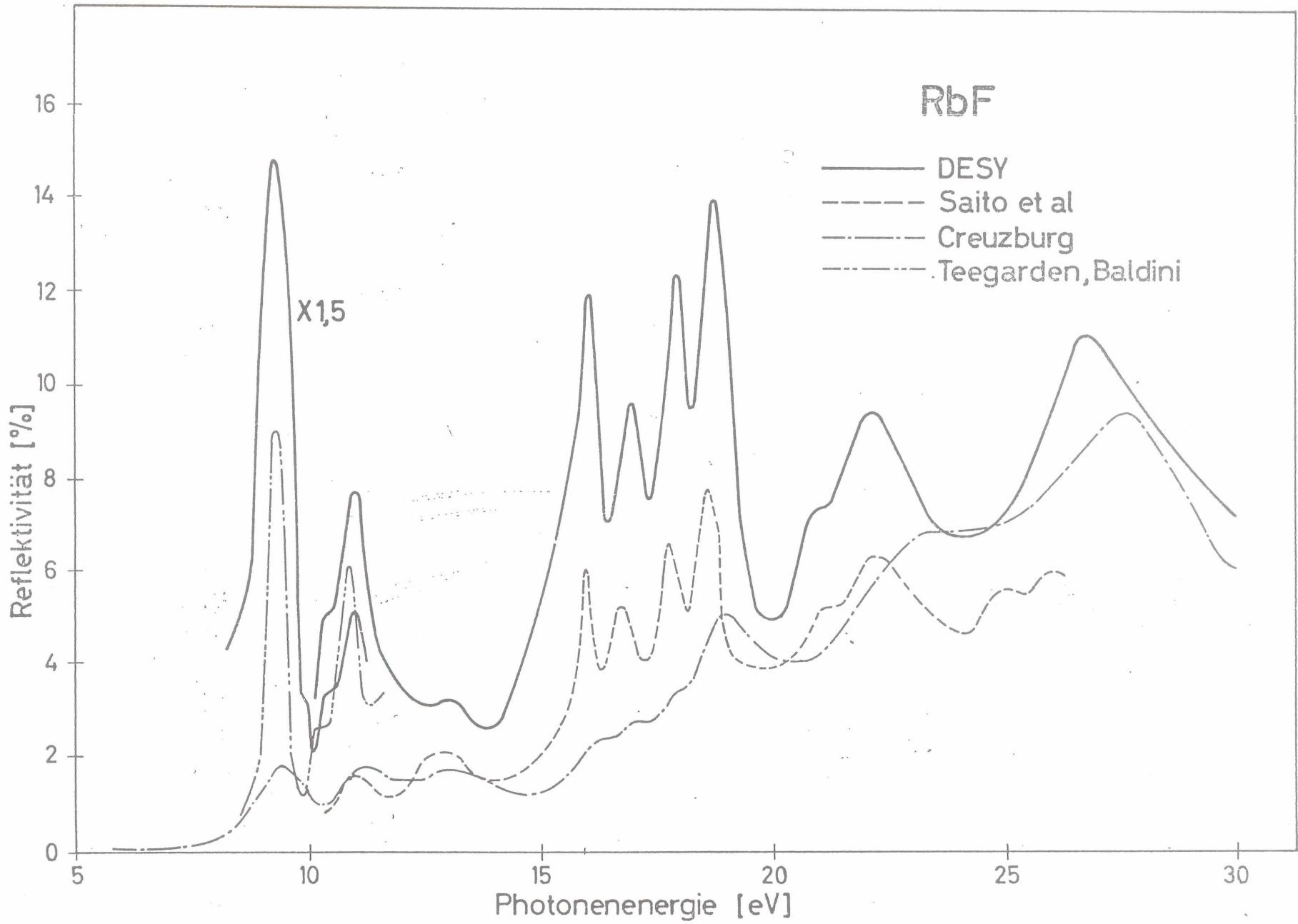
III.4 Auswertung des Dispersionsintegrals

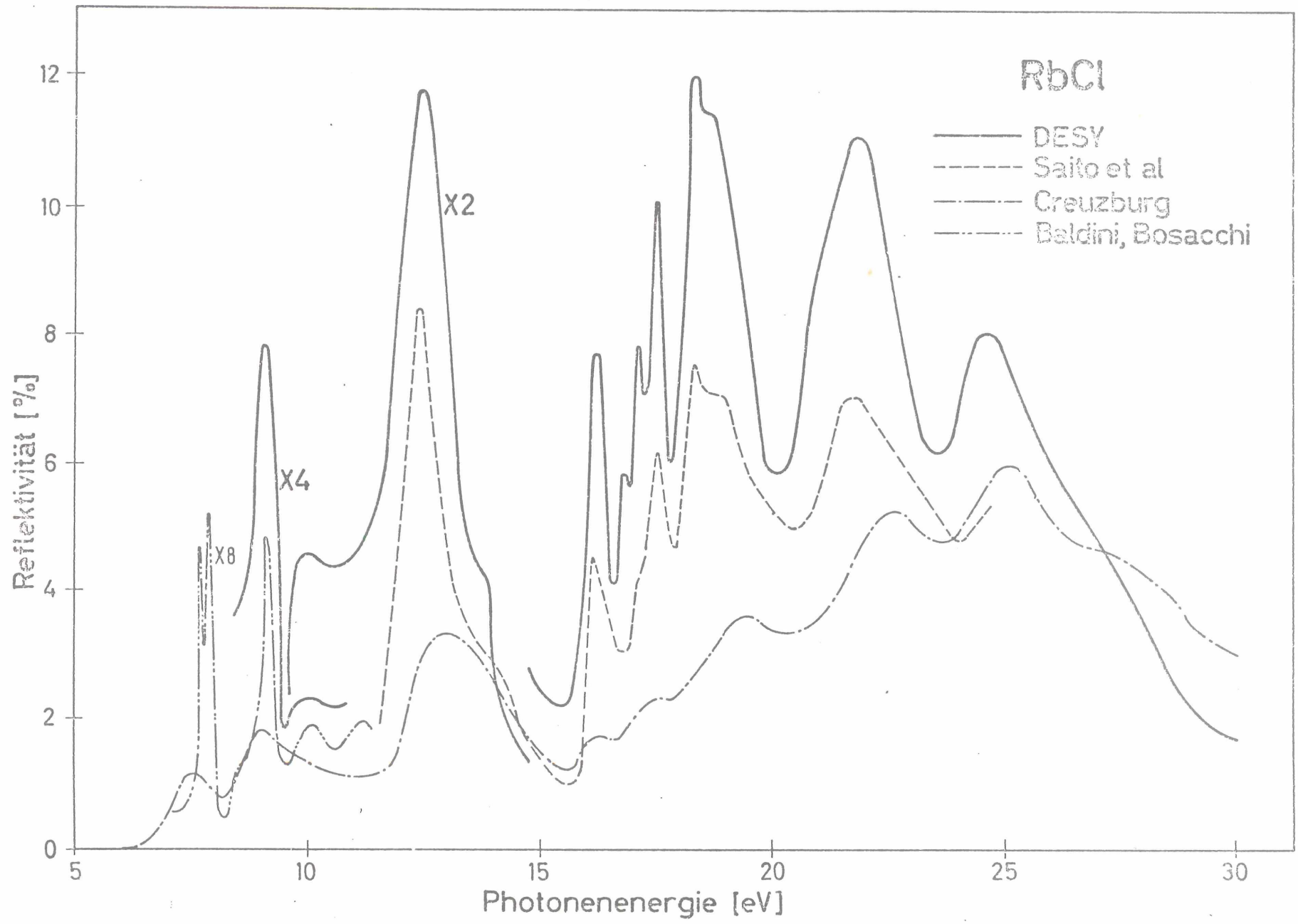
Die untere Grenze unserer Messungen liegt bei ca. 9 eV. Da unterhalb dieser Energie noch Interbandübergänge vom Valenz- zum Leitungsband liegen, haben wir die Reflexionsmessungen an RbCl, RbBr und RbJ von Baldini und Bosacchi⁵ im Energiebereich zwischen 5 eV und 10 eV als Extrapolation unserer Messungen zur niederenergetischen Seite hin benutzt. Unterhalb dieses Bereiches werden die optischen Konstanten und damit die Reflektivität immer schwächer frequenzabhängig. Messungen des Brechungsindex sowie der statischen DK^{44} lassen eine zuverlässige Extrapolation bis zu sehr kleinen Energien zu.

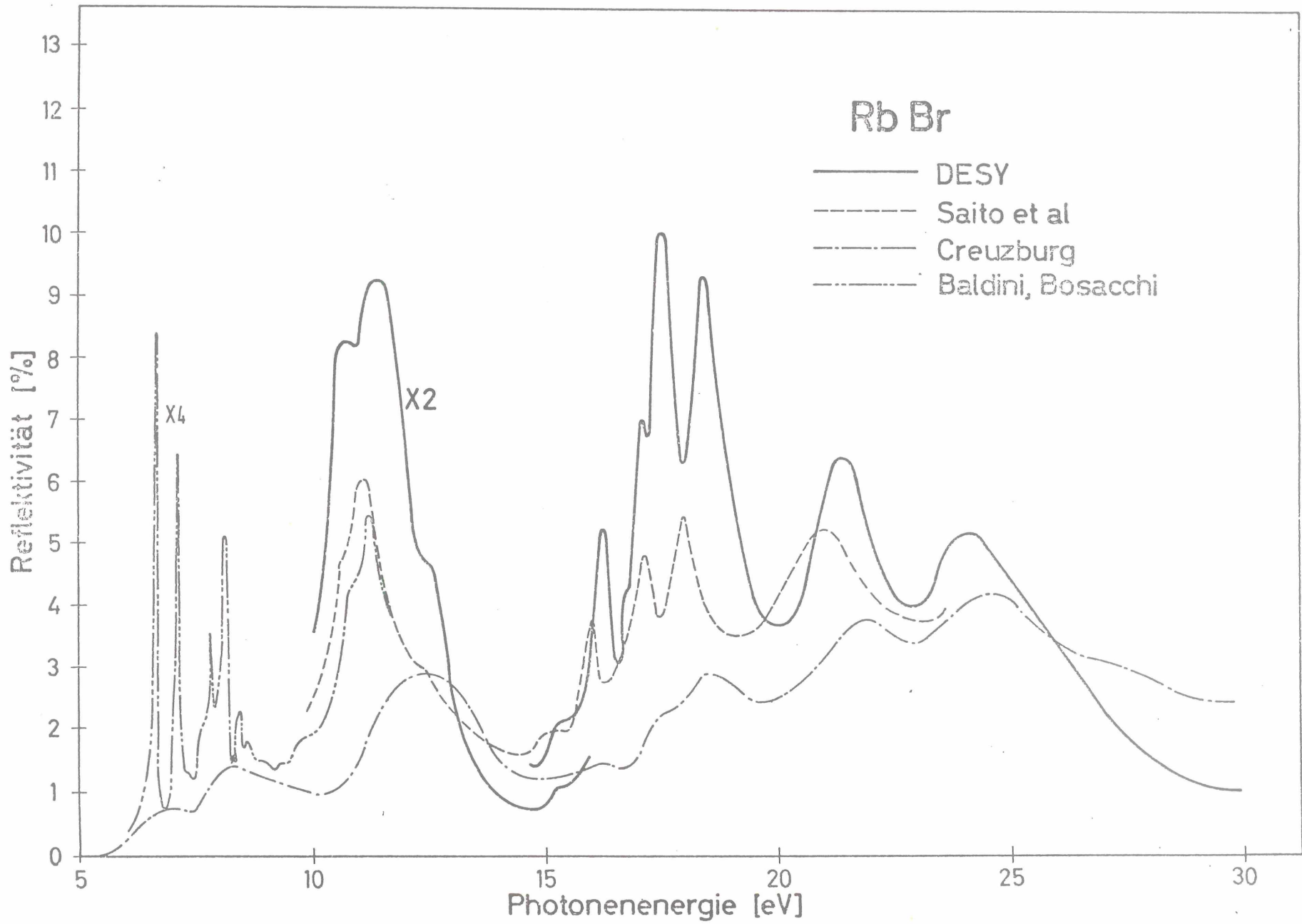
Mit diesen Daten läßt sich das erste Teilintegral aus Gleichung (23) mit Hilfe einer Polynomintegration (z.B. Simpsonsche Regel) berechnen. Die Phasenbeiträge der beiden Teilintegrale werden addiert und dann aus den Gleichungen (11) bis (14) die optischen Konstanten errechnet. Über die Beziehungen (2) bis (5) erhält man daraus die Real- und Imaginärteile der komplexen DK sowie den Absorptionskoeffizienten μ und die Energieverlustfunktion $\text{Im}(1/\epsilon)$.

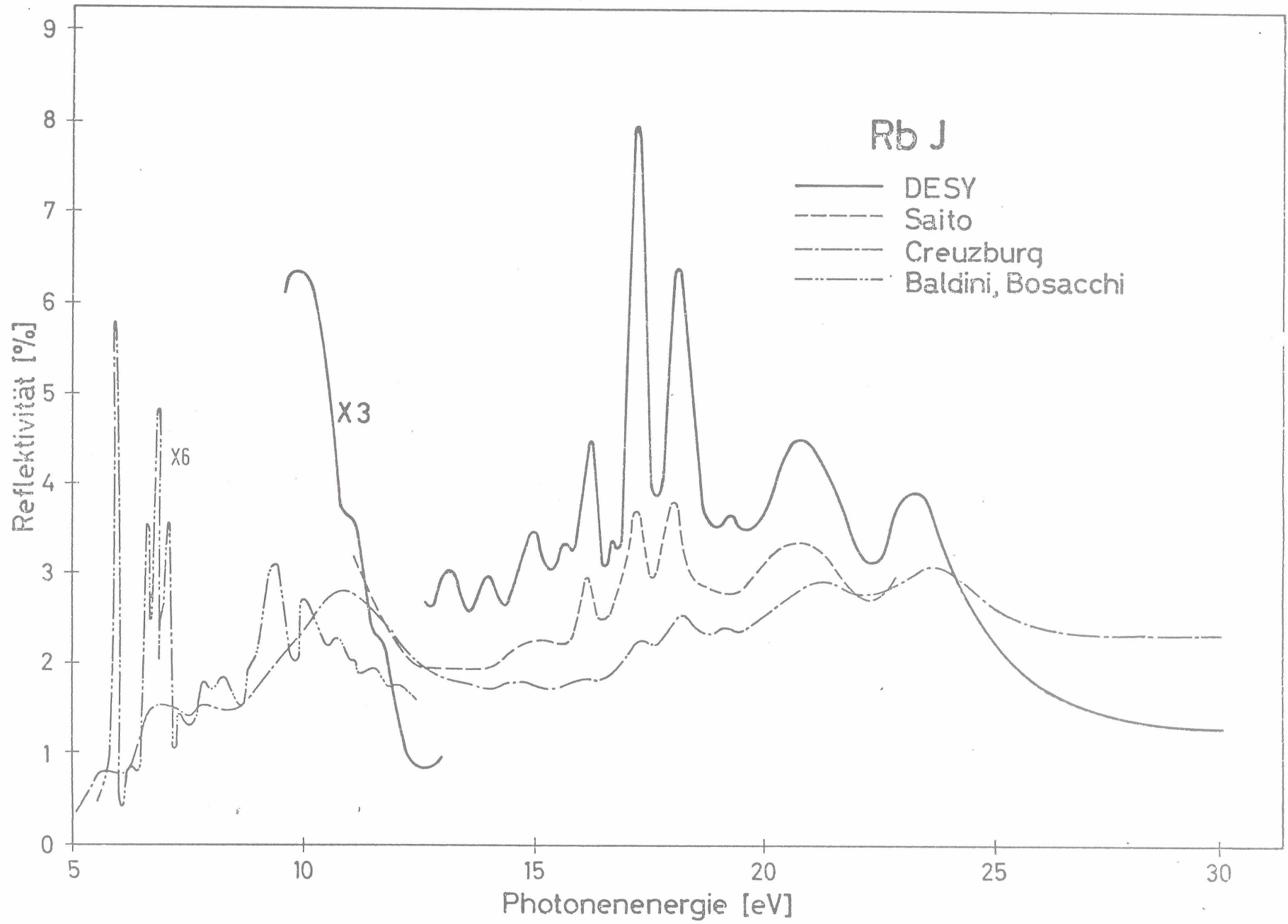
Die Auswertung erfolgte mit einem Computer (IBM 360/75) und erforderte für die Integration und die Umrechnung auf die Festkörperkonstanten einschließlich der punktweisen Zeichnung der Kurven etwa 3 min Rechenzeit.

Im Anhang gehen wir etwas ausführlicher auf die Probleme ein, die bei der numerischen Auswertung des Dispersionsintegrals auftauchen.









IV. Vergleich mit den neuesten Messungen anderer Autoren

IV.1 Vergleich der Reflexionsspektren mit den errechneten Spektren

Die Abb. 6 bis 9 zeigen nochmals die Reflexionsspektren unserer Messungen. Als Ergänzung und zum Vergleich wurden die Reflexionsmessungen von Baldini und Bosacchi⁵ an Einkristallen im Energiebereich von 5 eV bis 10 eV sowie die Absorptionsmessungen von Saito et al.¹³⁻¹⁵ an dünnen Aufdampfschichten und die Energieverlustmessungen von Creuzburg¹⁰ mit eingezeichnet. Für die beiden letzten Messungen geben die Autoren keine absoluten Ordinaten-skalen an. In den weniger scharfen Strukturen erkennt man deutliche Unterschiede in den energetischen Lagen, wenn man die verschiedenen Spektren einer Substanz miteinander vergleicht. Diese Unterschiede findet man auch zwischen den Reflexionsspektren und den Spektren der Kramers-Kronig-Analyse.

Die Abb. 10 bis 17 zeigen die Ergebnisse der Kramers-Kronig-Analyse. Ein Vergleich zwischen den charakteristischen Maxima in der Reflektivität R , dem Absorptionskoeffizienten μ , dem Imaginärteil der komplexen DK ϵ_2 und der Energieverlustfunktion $|\text{Im}(1/\epsilon)|$ zeigt, daß sie in den energetischen Lagen mehr oder weniger stark voneinander abweichen (Tabelle II). Die Maxima in ϵ_2 und μ werden gegen R um Beträge von etwa 0,1 bis 0,2 eV zu niedrigeren Energien verschoben. Die Abweichungen in $|\text{Im}(1/\epsilon)|$ können bis zu einer Verschiebung um 1,0 eV zu höheren Energien anwachsen. Allgemein kann aber festgestellt werden, daß, je schärfer das betreffende Maximum in der Reflektivität ist, um so dichter liegen die zugehörigen Maxima in ϵ_2, μ und $|\text{Im}(1/\epsilon)|$ an dieser Energie. Die Verschiebung zu höheren oder niedrigeren Energien beträgt etwa die Halbwertsbreite des Maxima.

Die Resonanzstellen werden theoretisch am besten durch die spektrale Abhängigkeit des Imaginärteils der komplexen DK ϵ_2 beschrieben. In Kapitel VI wollen wir deshalb die Diskussion auf der Grundlage der ϵ_2 -Spektren führen.

IV.2 Vergleich mit den neuesten Messungen anderer Autoren

Die Abb. 10 bis 13 zeigen die Energieverlustfunktion $|\text{Im}(1/\epsilon)|$ für Elektronen und den Absorptionskoeffizienten μ , die mit Hilfe der Kramers-Kronig-Analyse aus den Reflexionsspektren unserer Messungen errechnet wurden. Zum Vergleich wurden die Energieverlustmessungen mit schnellen Elektronen von Creuzburg¹⁰ sowie den Absorptionsmessungen von Saito et al. an dünnen Aufdampfschichten¹³⁻¹⁵ mit eingezeichnet. Ordinaten-skalen wurden von den Autoren nicht angegeben.

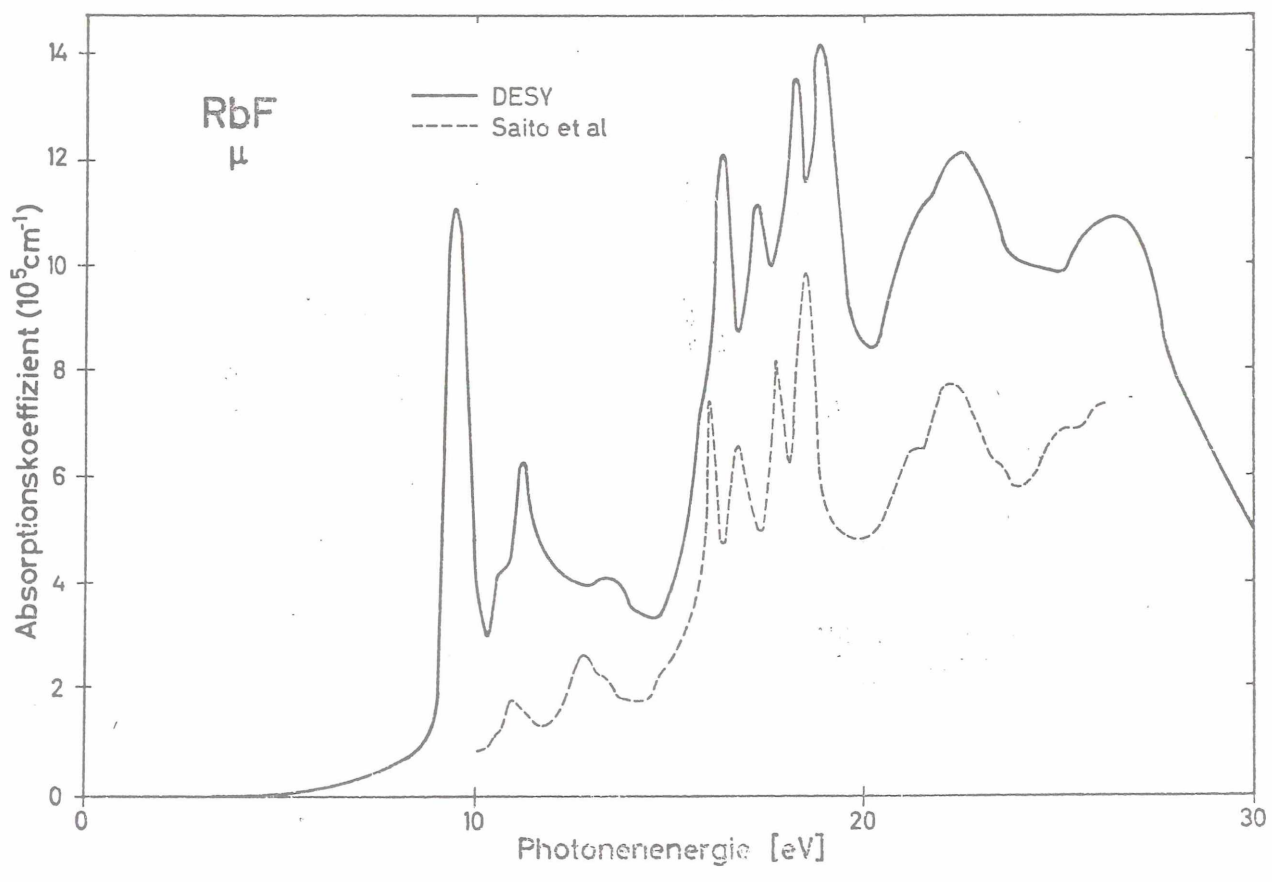
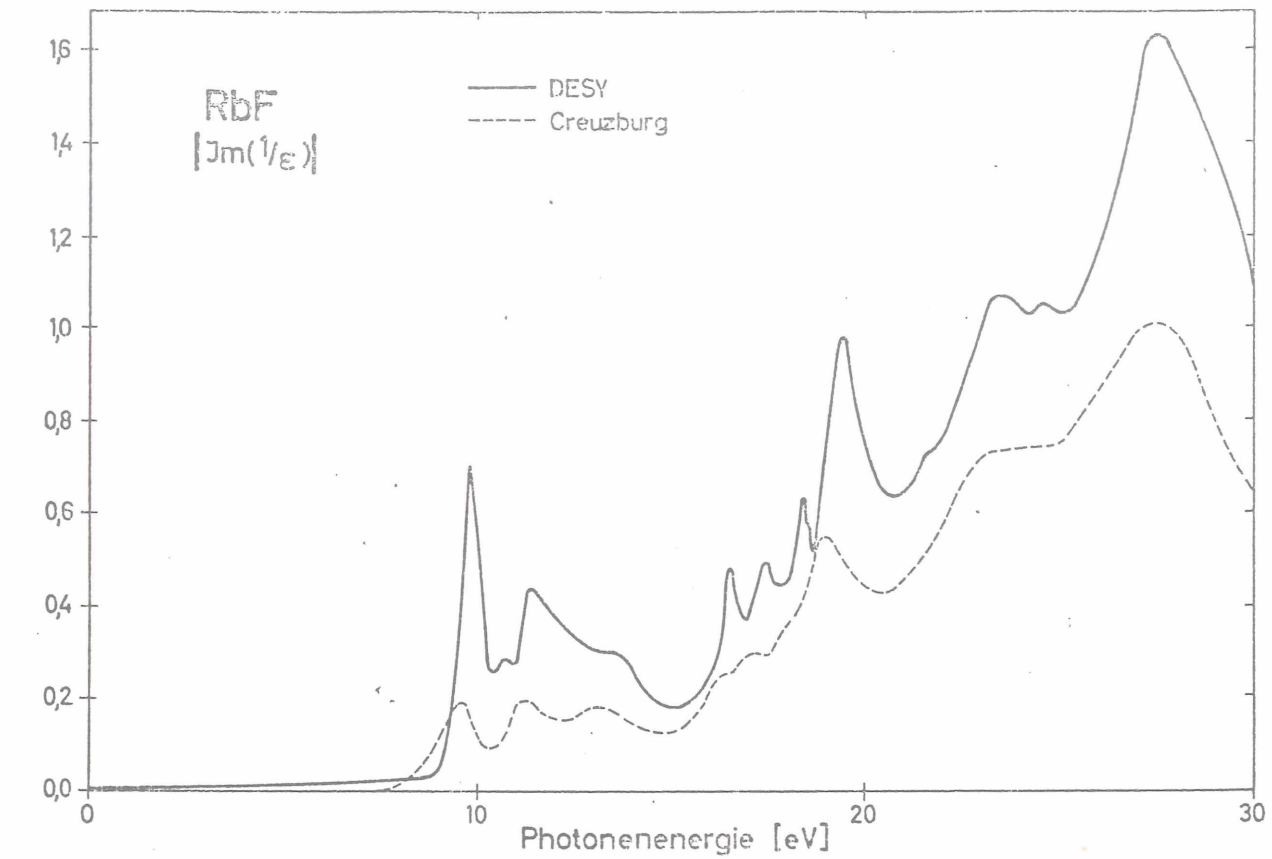


Abb. 10

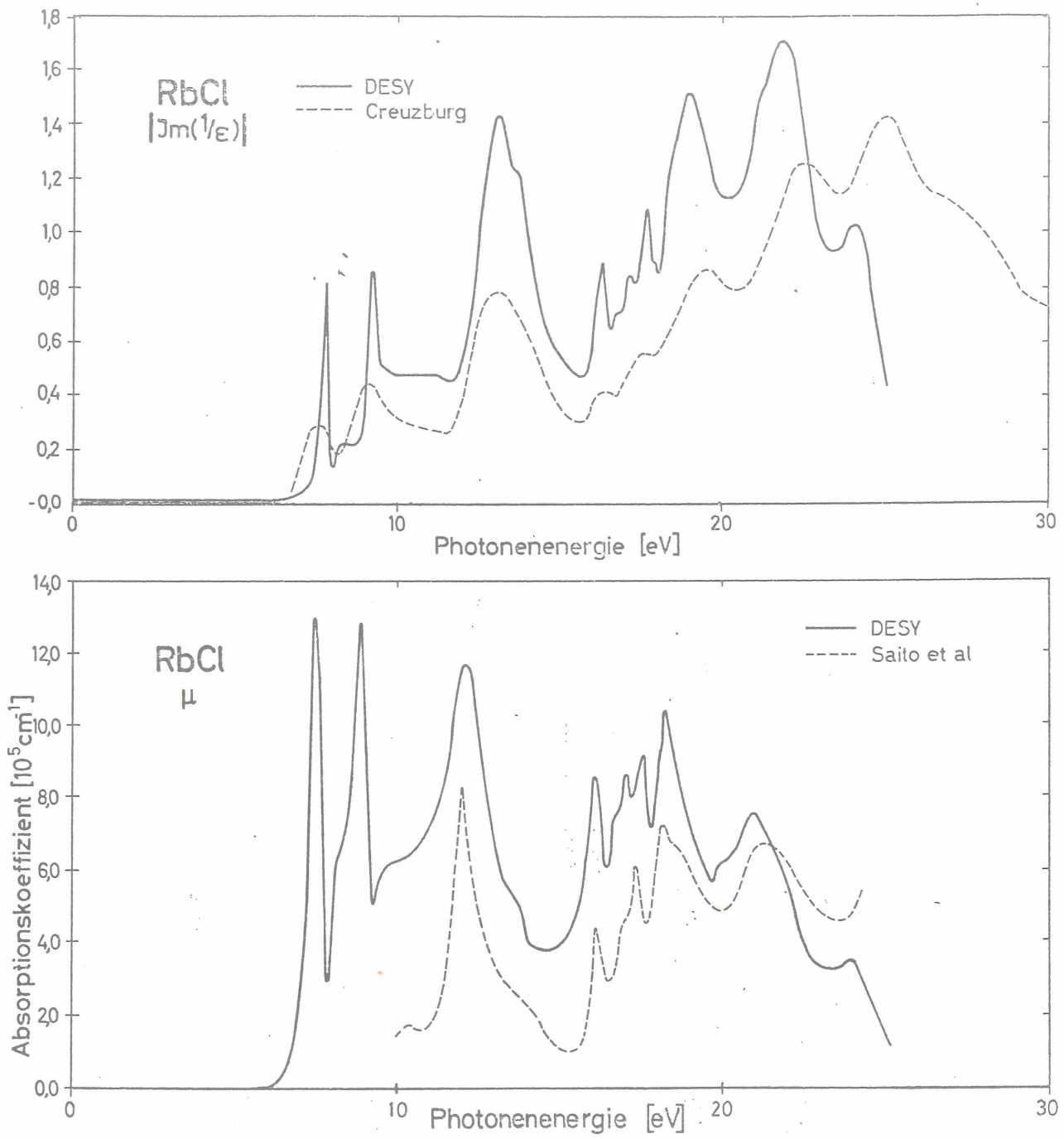


Abb. 11

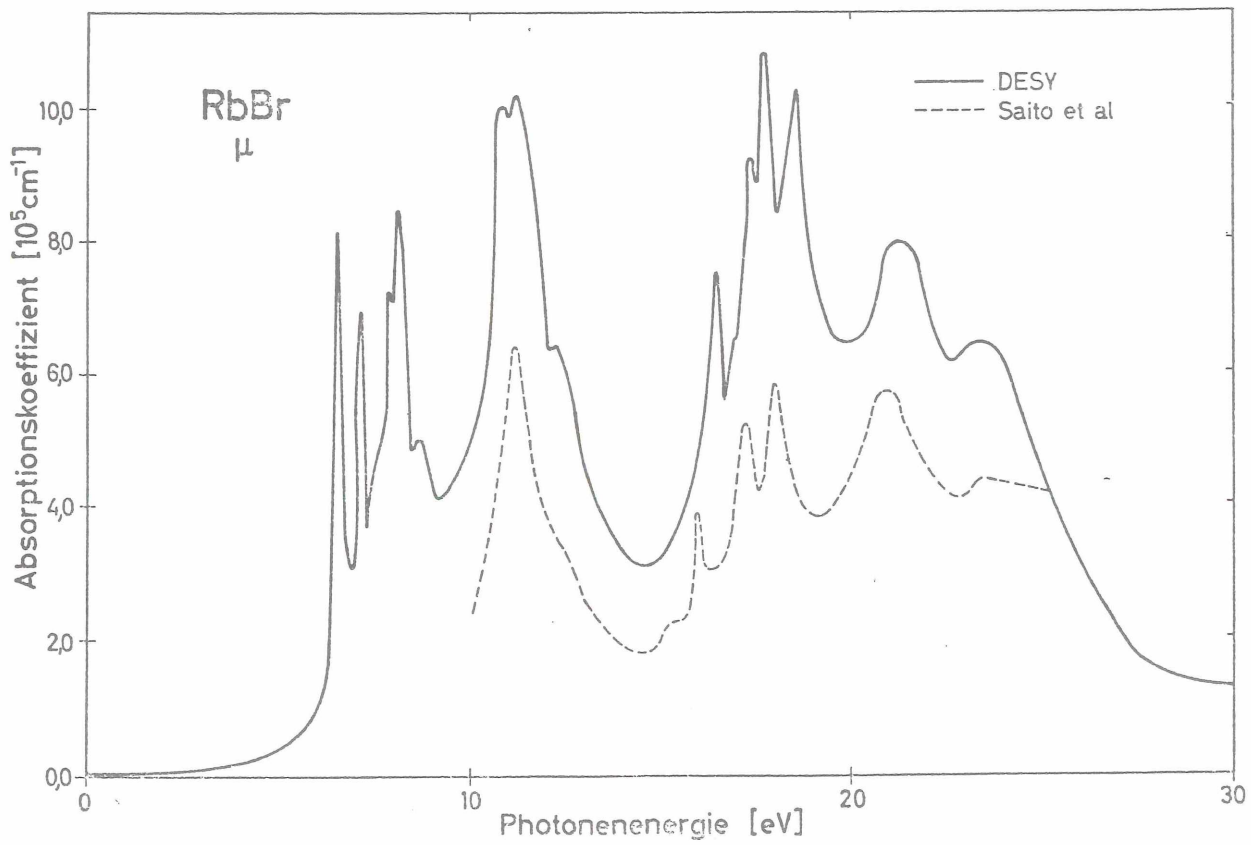
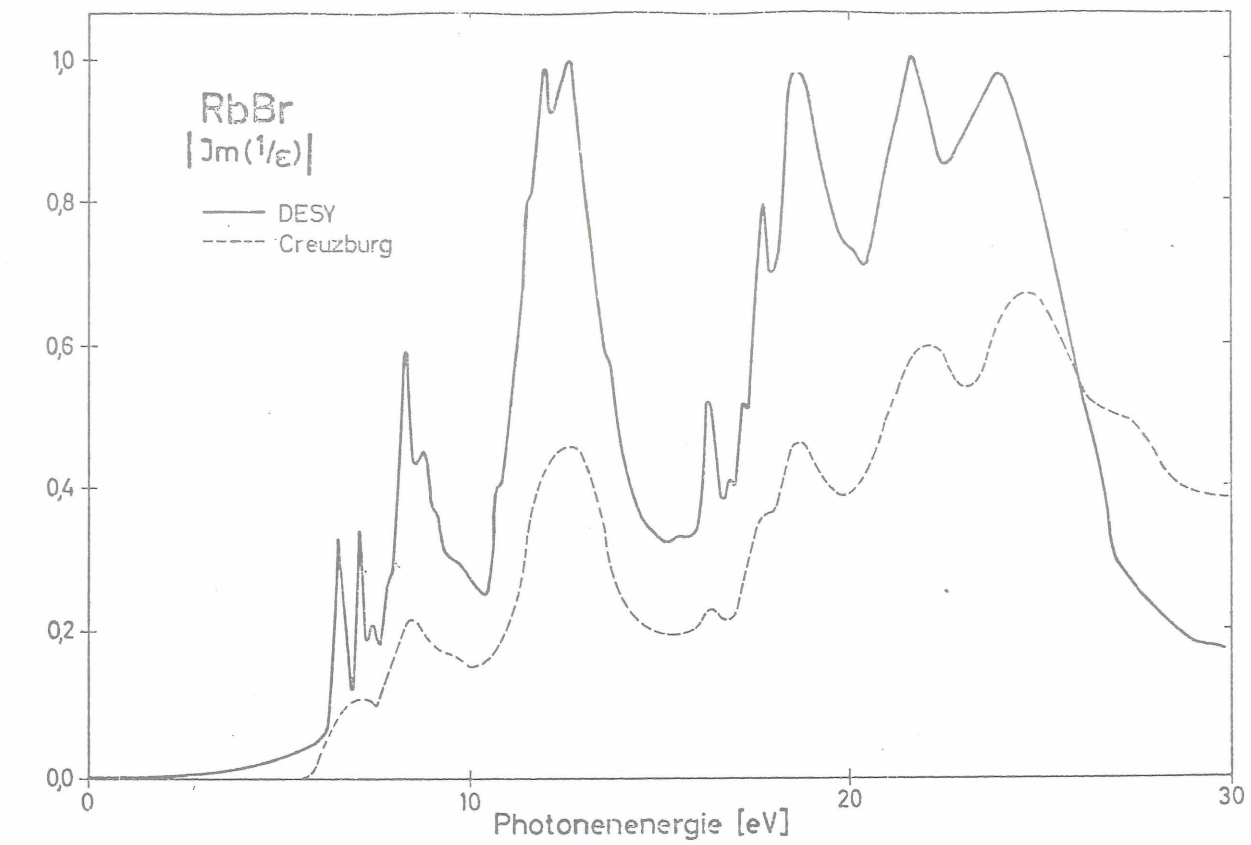


Abb. 12

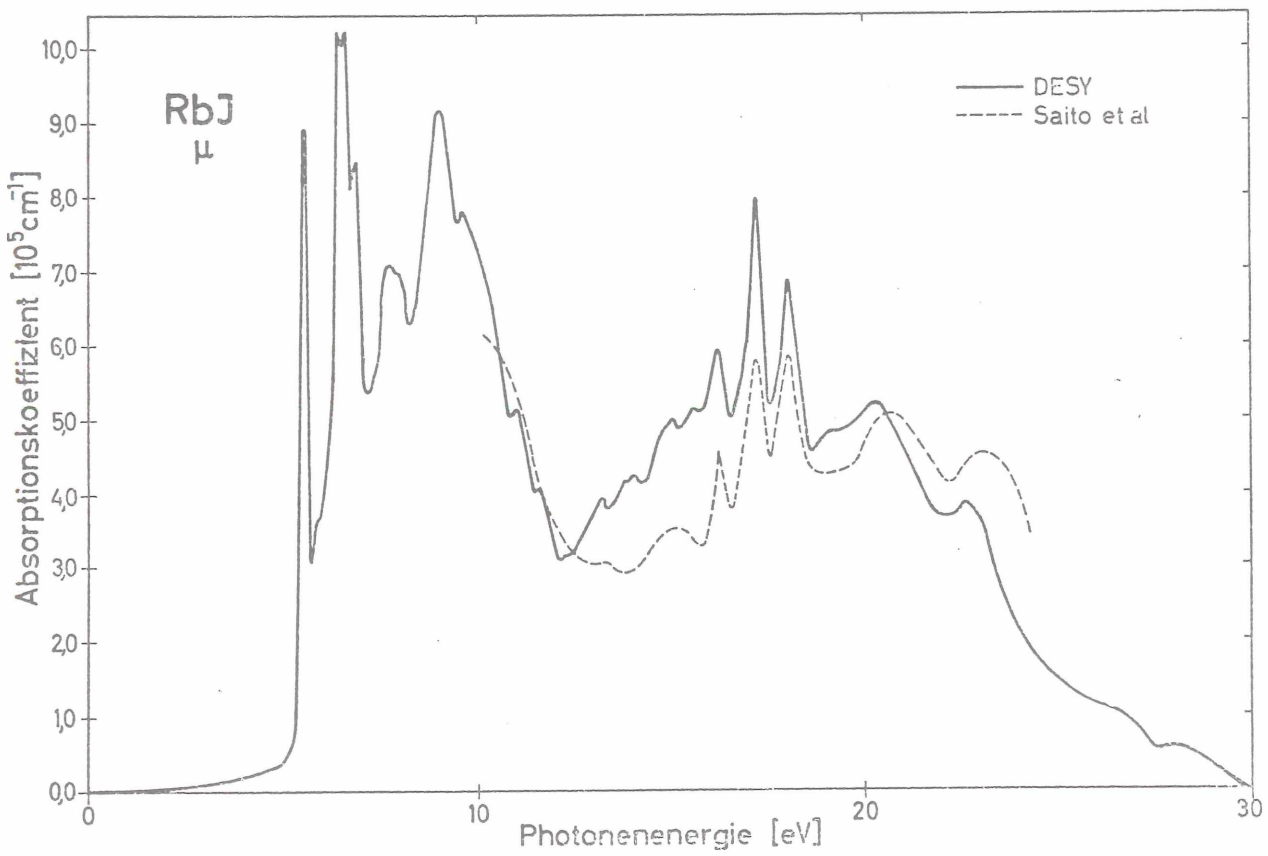
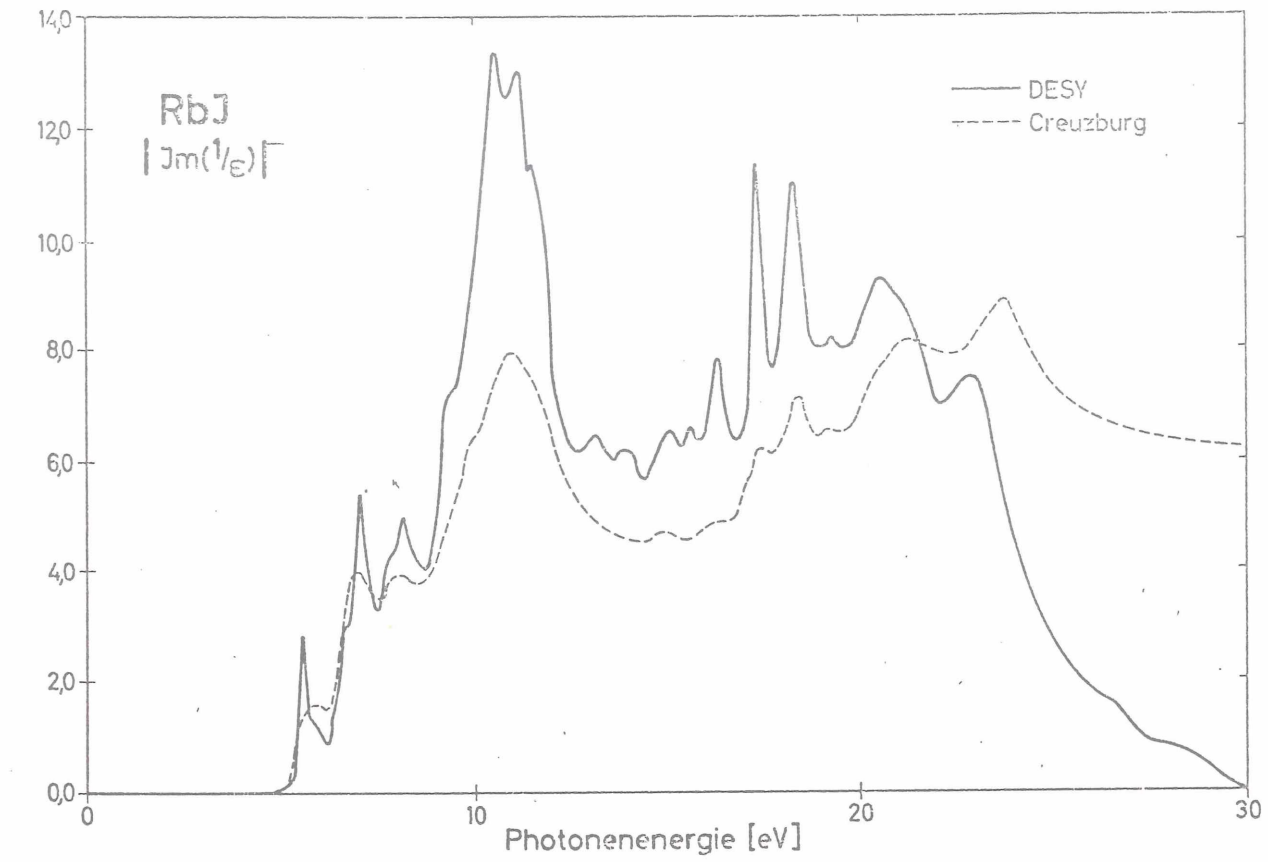
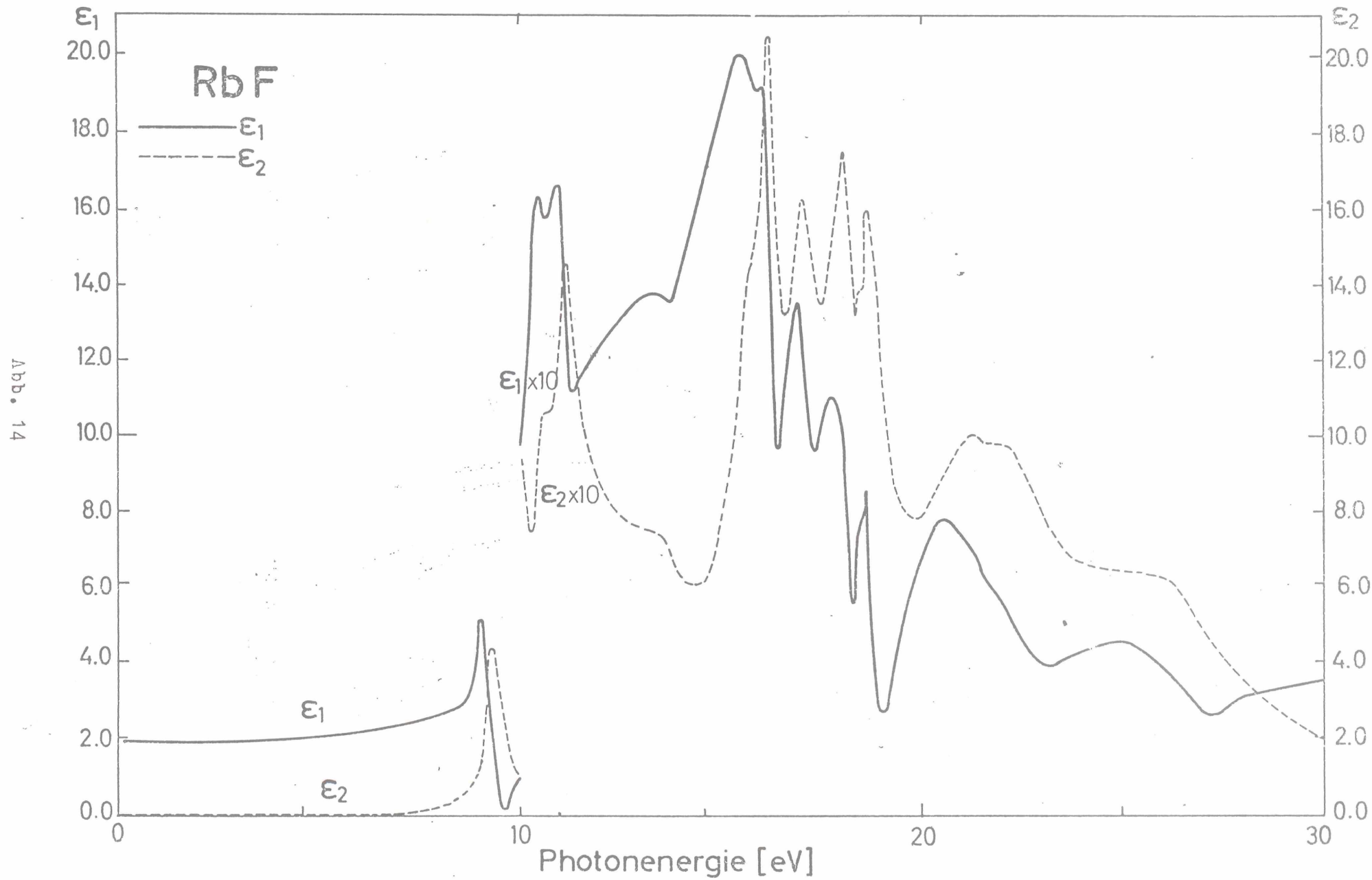


Abb. 13



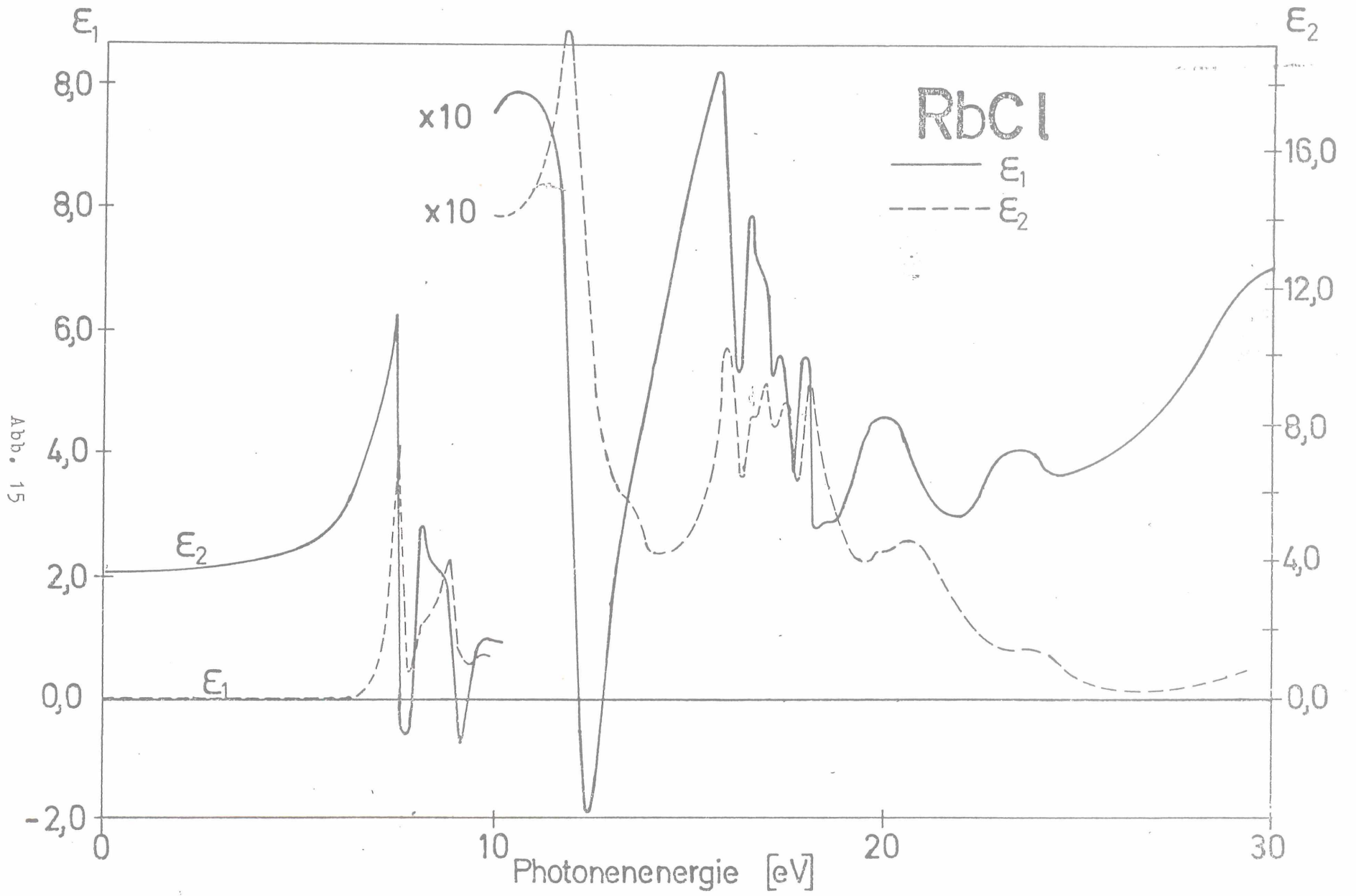
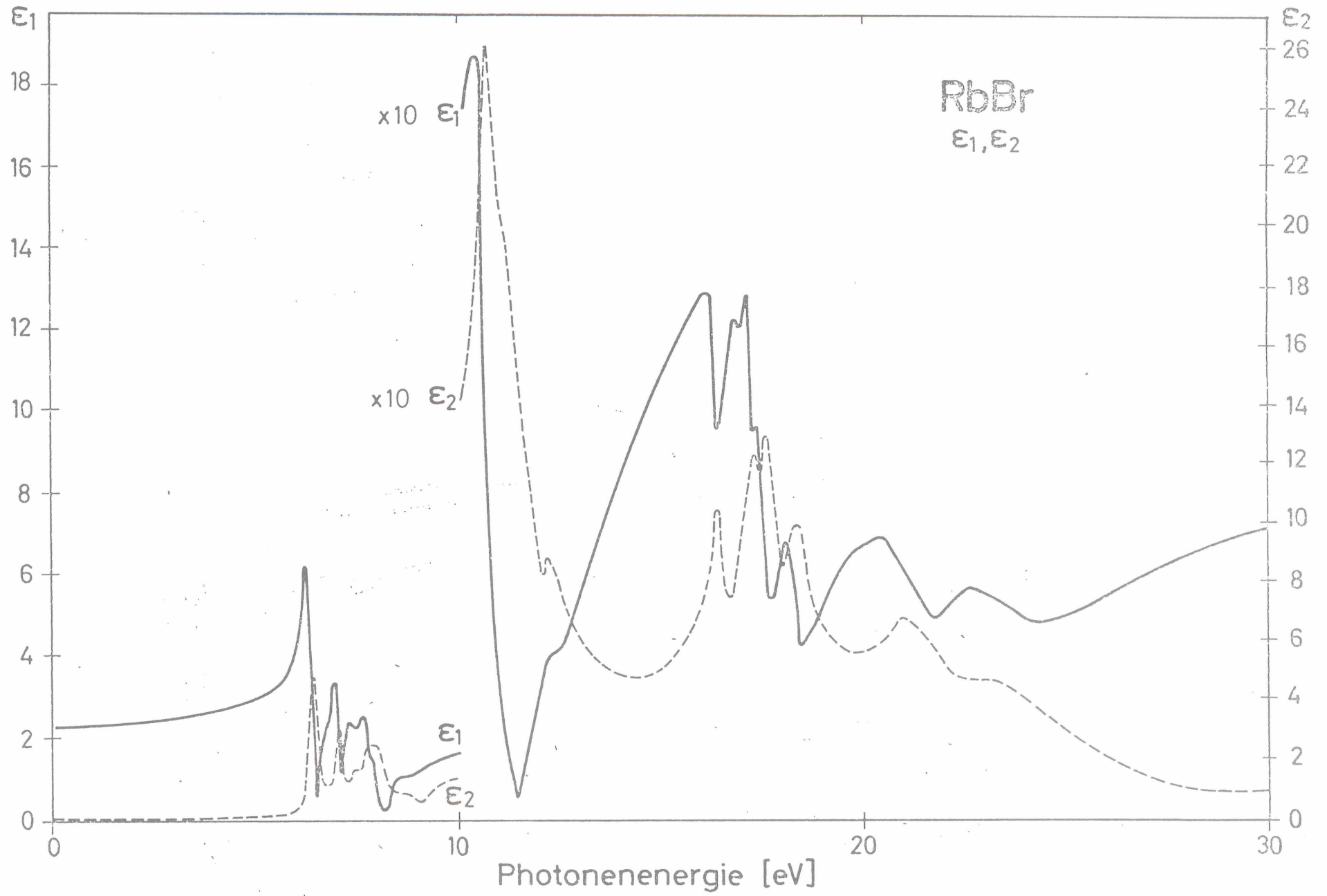


Abb. 16



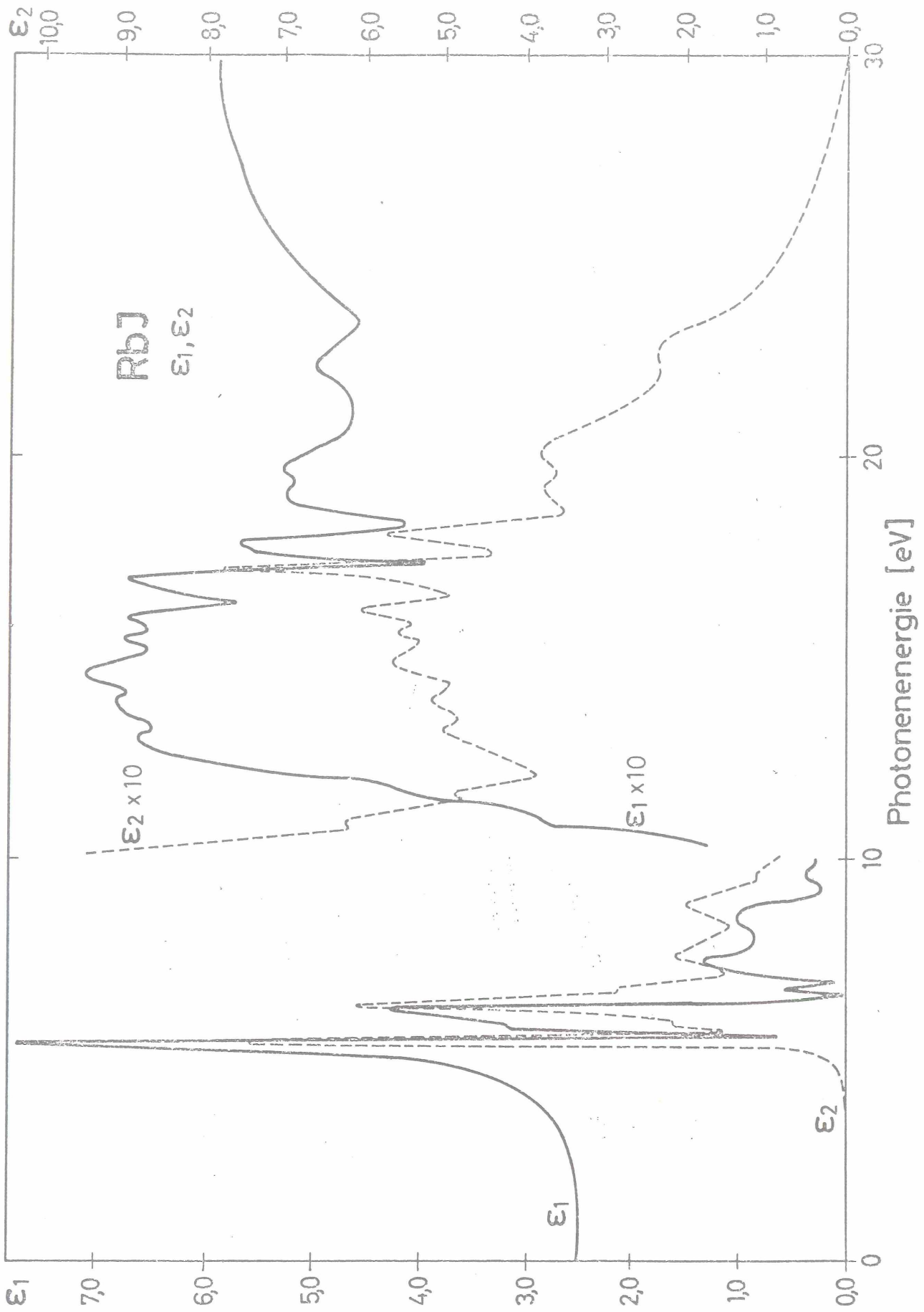


Abb. 17

Tabelle II: Lagen der charakteristischen Maxima im Reflexions-, ϵ_2 -, Absorptions- und Energieverlustspektrum (in eV)

	E_R	E_{ϵ_2}	E_{μ}	$E_{ \text{Im}(1/\epsilon) }$
RbF	9,3	9,3	9,3	9,5
	11,0	11,0	11,0	11,2
	16,1	15,9	16,0	16,2
	17,0	16,75	16,8	17,1
	17,8	17,75	17,8	18,0
	18,7	18,5	18,5	19,0
	22,0	20,9	21,7	22,6
	26,5		25,9	26,9
RbCl	9,0	8,9	8,95	9,2
	12,3	11,8	12,2	13,0
	16,2	16,15	16,1	16,3
	17,1	17,0	17,05	17,1
	17,5	17,45	17,45	17,6
	18,3	18,2	18,25	18,5
	21,8	20,8	21,6	22,0
	24,6		24,0	24,1
RbBr	10,8	10,7	10,8	10,9
	11,4	11,3	11,0	11,8
	16,2	16,15	16,2	16,2
	17,0	16,95	17,0	17,1
	17,4	17,3	17,35	17,6
	18,3	18,1	18,25	18,5
	21,2	20,4	20,9	21,6
	23,8		23,0	24,3
RbJ	10,0		9,9	10,5
	16,2	16,2	16,2	16,2
	17,2	17,1	17,1	17,3
	18,1	18,0	17,9	18,2
	20,7	19,8	20,7	20,9
	23,1	22,0	22,6	22,9

Gegenüber den Messungen von Saito et al. und Creuzburg fällt auf, daß die aus unseren Messungen errechneten Spektren deutlich mehr Feinstruktur und größere Amplituden zeigen. Das erklärt sich dadurch, daß die Absorptionsmessungen von Saito et al. mit Linienquellen, die nur ein diskretes Spektrum liefern, durchgeführt wurden. Die Energieverlustmessungen von Creuzburg sind mit einer Gegenfeldapparatur¹¹ durchgeführt worden, bei der das Auflösungsvermögen von etwa 0,5 eV durch die Breite der Energieverteilung des Elektronenstrahls begrenzt ist. Unseren Messungen stand mit der Synchrotronstrahlung eine Lichtquelle zur Verfügung, die ein kontinuierliches Spektrum und eine hohe Intensität besitzt. Der von uns benutzte Monochromator (Kap.II.13) hat ein effektives Auflösungsvermögen von etwa 2 \AA^{34} entsprechend 0,03 eV bei 800 \AA entsprechend 15,5 eV.

Die Lage der Hauptmaxima in den Messungen von Saito et al.¹³⁻¹⁵ zeigt geringe Unterschiede in den energetischen Lagen der charakteristischen Strukturen zu den aus unseren Messungen errechneten Spektren (Tabelle III). Obwohl sie wesentlich weniger Strukturen haben, zeigen auch die Energieverlustmessungen von Creuzburg¹⁰ befriedigende Übereinstimmung, wenigstens in den Lagen der wichtigsten Maxima mit unseren errechneten Spektren.

Vergleicht man die Spektren in Einzelheiten miteinander, so findet man insbesondere beim RbF gute Übereinstimmung zwischen unseren errechneten Spektren und den Messungen von Saito et al. bzw. Creuzburg. In den errechneten Spektren sind allerdings die Strukturen wesentlich schärfer, aber die energetische Lage der Maxima weicht nur wenig von den Messungen ab.

Dagegen fallen beim RbCl Unterschiede besonders im Bereich zwischen 16 eV und 22 eV auf. Während Saito et al. bei ca. 17 eV nur eine nicht sehr ausgeprägte Schulter finden, zeigt das Absorptionsspektrum unserer Reflexionsmessungen eine kräftige Schulter und ein deutliches Maximum.

Im RbBr findet sich im berechneten Absorptionsspektrum unserer Messungen bei 10,8 bzw. 11,1 eV ein doppeltes Maximum. Die Messungen von Saito et al. zeigen statt des ersten Maximums nur eine Schulter. Im Bereich zwischen 16 eV und 18 eV erkennt man in unserem Absorptionsspektrum unterhalb des starken Maximums bei 17,35 eV ein kleines aber deutliches Maximum bei 17,0 eV und eine vorgelagerte Schulter bei 16,7 eV. In den Messungen von Saito et al. ist hier nur eine leichte Asymmetrie des Maximums bei 17,2 eV zu erkennen.

Tabelle III: Vergleich der energetischen Lagen der charakteristischen Maxima aus den Messungen anderer Autoren^{10,13-15} mit den errechneten Spektren

	E_{μ} (DESY)	E_{μ} (Saito)	$E_{ Im(1/\epsilon) }$ (DESY)	$E_{ Im(1/\epsilon) }$ (Creuzburg)
RbF	9,3		9,5	9,4
	11,0	11,0	11,2	11,15
	16,0	16,0	16,2	16,2
	16,8	16,8	17,1	16,9
	17,8	17,8	18,0	17,9
	18,5	18,5	19,0	18,8
	21,7	22,0	22,6	23,0
	25,9	25,0	26,9	27,4
RbCl	8,95		9,2	9,1
	12,2	12,1	13,0	12,9
	16,1	16,1	16,3	16,1
	17,05	16,9	17,1	
	17,45	17,5	17,6	17,4
	18,25	18,3	18,5	18,4
	21,6	21,4	22,0	22,3
	24,0		24,1	25,0
RbBr	10,8	10,8	10,9	
	11,0	11,2	11,8	
	16,2	16,0	16,2	16,2
	17,0		17,1	
	17,35	17,3	17,5	17,55
	18,25		18,5	18,4
	20,9	21,0	21,6	21,8
	23,0		24,3	24,6
RbJ	9,9	10,5		
	16,2	16,1	16,2	16,1
	17,1	17,1	17,3	17,2
	17,9	17,9	18,2	18,2
	20,7	20,6	20,9	21,2
	22,6	23,1	22,9	23,6

Die Unterschiede in den Spektren des RbJ sind sehr viel augenscheinlicher. In der hochenergetischen Flanke des Maximums bei 9,9 eV zeigt unser Absorptionsspektrum zwei kleine Maxima bei 11,1 eV und 11,6 eV. Bis zum ersten scharfen Maximum bei 16,1 eV erkennt man weiche aber noch deutliche Strukturen. Das Absorptionsspektrum von Saito et al. hat in diesem Bereich einen fast glatten Verlauf.

V. Elektronische Struktur der Rubidiumhalogenide

V.1 Optische Konstanten und elektronische Struktur

Bilden N Atome einen Festkörper, dann entarten die Energiezustände N -fach. Das Feld der nächsten Nachbarn hebt die Entartung auf und es tritt eine Aufspaltung der Niveaus im Impulsraum auf. Die Zustände überlappen sich und es kommt zur Bildung von Energiebändern. Benachbarte Bänder können sich dabei überlappen, jedoch ist bei den Alkalihalogeniden die Aufspaltung nicht so groß, daß sich besetzte und unbesetzte Bänder überlappen.

Zur Berechnung der Energiezustände in diesen Bändern bedient man sich eines Näherungsverfahrens, der Ein-Elektronen-Näherung^{45,46}, das annimmt, daß die Wellenfunktion $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ sich aus den Einteilchenwellenfunktionen $\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r})$ der Elektronen zusammensetzen läßt (Slater-Determinante). Die Einteilchenwellenfunktionen sind durch einen Bandindex i und einen Wellenvektor \vec{k} gekennzeichnet.

In dieser Näherung wird die Absorption elektromagnetischer Strahlung durch Übergänge von Elektronen aus besetzten in unbesetzte Zustände beschrieben. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist in der Dipol-Näherung dem Quadrat des Matrixelementes des Impulses

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

proportional. Sind die Wellenfunktionen (gitterperiodische) Blochfunktionen, so ist die Übergangswahrscheinlichkeit nur dann von Null verschieden, wenn

$$\vec{k} = \vec{k}' + 2\pi\vec{G},$$

wobei \vec{G} ein reziproker Gittervektor ist. Der Wellenvektor der elektromagnetischen Strahlung ist vernachlässigbar klein. Solche Übergänge werden direkte Übergänge genannt.

Den Zusammenhang zwischen der komplexen DK ϵ_2 und den Energiezuständen im k -Raum beschreibt folgende Gleichung³⁸

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{8\hbar^2 \pi e^2}{\epsilon_0 m^2 \omega^2} \int_s \frac{1}{4\pi^3} \frac{ds |M_{vc}|^2}{|v_k(E_c - E_v)|^2}, \quad (25)$$

wobei $E_c - E_v$ die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand im Valenz- bzw. Leitungsband ist.

Die Integration erfolgt über Flächen S konstanter Energiedifferenz $\hbar\omega = E_c - E_v$. Das Matrixelement M_{vc} beschreibt die Überlappung der Wellenfunktionen des Ausgangs- und des Endzustandes. Nimmt man näherungsweise an, daß das Matrixelement konstant ist, dann kann es vor das Integral (25) gezogen werden und nur noch die sogenannte kombinierte Zustandsdichte

$$J_{vc} = \int_S \frac{1}{4\pi^3} \frac{dS}{|\nabla_k(E_c - E_v)|}$$

beschreibt den Zusammenhang zwischen ϵ_2 und den Energiezuständen. J_{vc} ist eine Funktion, die sich stark ändert, wenn $|\nabla_k(E_c - E_v)| = 0$, d.h. wenn das Valenz- und das Leitungsband zueinander parallel sind. Das kommt hauptsächlich in der Umgebung von Symmetriepunkten in der Brillouin-Zone (Van Hove Singularitäten) vor.

Kennt man die Energiezustände im Valenzband bzw. im Leitungsband und die zugehörigen Wellenfunktionen, so kann man nach Gleichung (25) ϵ_2 berechnen. Über die Dispersionsrelationen kann dann aus ϵ_2 der Realteil ϵ_1 errechnet werden. Damit hat man einen direkten Zusammenhang zwischen der elektronischen Struktur und den dielektrischen bzw. optischen Konstanten. Das eröffnet die Möglichkeit, experimentell ermittelte optische Konstanten mit den optischen Konstanten, die man aus den Berechnungen der kombinierten Zustandsdichte erhält, zu vergleichen. Leider liegen für die Rubidiumhalogenide Berechnungen der kombinierten Zustandsdichte bislang noch nicht vor.

V.2 Energiebänder der Rubidiumhalogenide

Bei den Rubidiumhalogeniden sind, wie bereits erwähnt, die äußeren Elektronenschalen abgeschlossen. Die Valenzelektronenschale und die inneren Schalen werden durch das Madelung-Potential, d.h. durch die Berücksichtigung des Potentials der nächsten Nachbarn gegenüber den Energiezuständen des freien Ions verschoben. Die Wellenfunktionen der inneren Schalen überlappen jedoch kaum mit denen der nächsten Nachbarn und sind deshalb nicht vom Wellenvektor k abhängig, d.h. es sind sehr flach verlaufende Bänder.

Das Valenzband wird aus den Wellenfunktionen der p-symmetrischen Zustände der äußeren Schale des Halogenions aufgebaut. Wegen der starken Bindung der Va-

lenzelektronen kann man in den Bandberechnungen annehmen, daß sie durch die anderen Ionen nur sehr wenig beeinflußt werden (tight binding Näherung)⁴⁶.

Der Potentialansatz zur Berechnung der Energiezustände im Leitungsband ist wesentlich komplizierter, weil die Wellenfunktionen der unbesetzten Zustände sich über benachbarte Ionen ausdehnen und die Atomnäherung nicht mehr anzuwenden ist.

Berechnungen der Energiezustände in den Rubidiumhalogeniden liegen bislang nur von A.B. Kunz²⁶⁻²⁹ vor (Abb. 18). Er löste die Schrödinger-Gleichungen für die Valenz- und die Leitungsbänder der Rubidiumhalogenide. Er bediente sich dabei der Methode orthogonalisierter ebener Wellen (OPW) für das Leitungsband und der Methode der festen Bindung (tight binding) für das Valenzband. Das Potential des Kristalls wurde als Superposition von Potentialen der freien Ionen aufgefaßt, die nach einer modifizierten 'Hartree-Fock-Slater' Näherung zusammengefaßt wurden. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung der Elektronen wurde vernachlässigt. Die Energiebänder wurden an den Γ -, X- und L-Punkten in der Brillouinzone berechnet.

Der oberste Punkt des Valenzbandes liegt bei $k = 0$ und hat Γ_{15} -Symmetrie, entsprechend der p-Symmetrie des freien Ions. Bei $k = \pi/a$, das ist der X-Punkt in der Brillouinzone, spaltet das Valenzband in zwei Zustände X_6^- und X_7^- auf. Bei $k = \pi/2a$, das ist der L-Punkt, erfolgt eine Aufspaltung in L_5^- und L_6^- . Am Γ -Punkt spaltet das Valenzband in Γ_6^- und Γ_8^- auf.

Das Leitungsband hat ein absolutes Minimum bei Γ_1 . Die Wellenfunktionen bei Γ_1 entsprechen den s-symmetrischen Wellenfunktionen des Alkaliions. Die darauf folgenden Bänder Γ_{25}' Γ_6' usw. haben d-symmetrische Wellenfunktionen. Sie gehören am unteren Rand zum Alkaliion und gehen zu höheren Energien immer mehr in die Wellenfunktionen der Halogenionen über. Der nächstniedrigere Punkt nach Γ_1 ist X_3 . Eine Zusammenstellung einiger wichtiger Ergebnisse der Bandberechnungen findet sich in Tabelle IV.

V.3 Exzitonen

Bei der Berechnung des Zusammenhangs zwischen dem Imaginärteil der komplexen DK und den Energiezuständen im Impulsraum wurde die Einschränkung gemacht, daß nur Interbandübergänge im Rahmen der Ein-Elektronen-Näherung betrachtet

Abb. 18

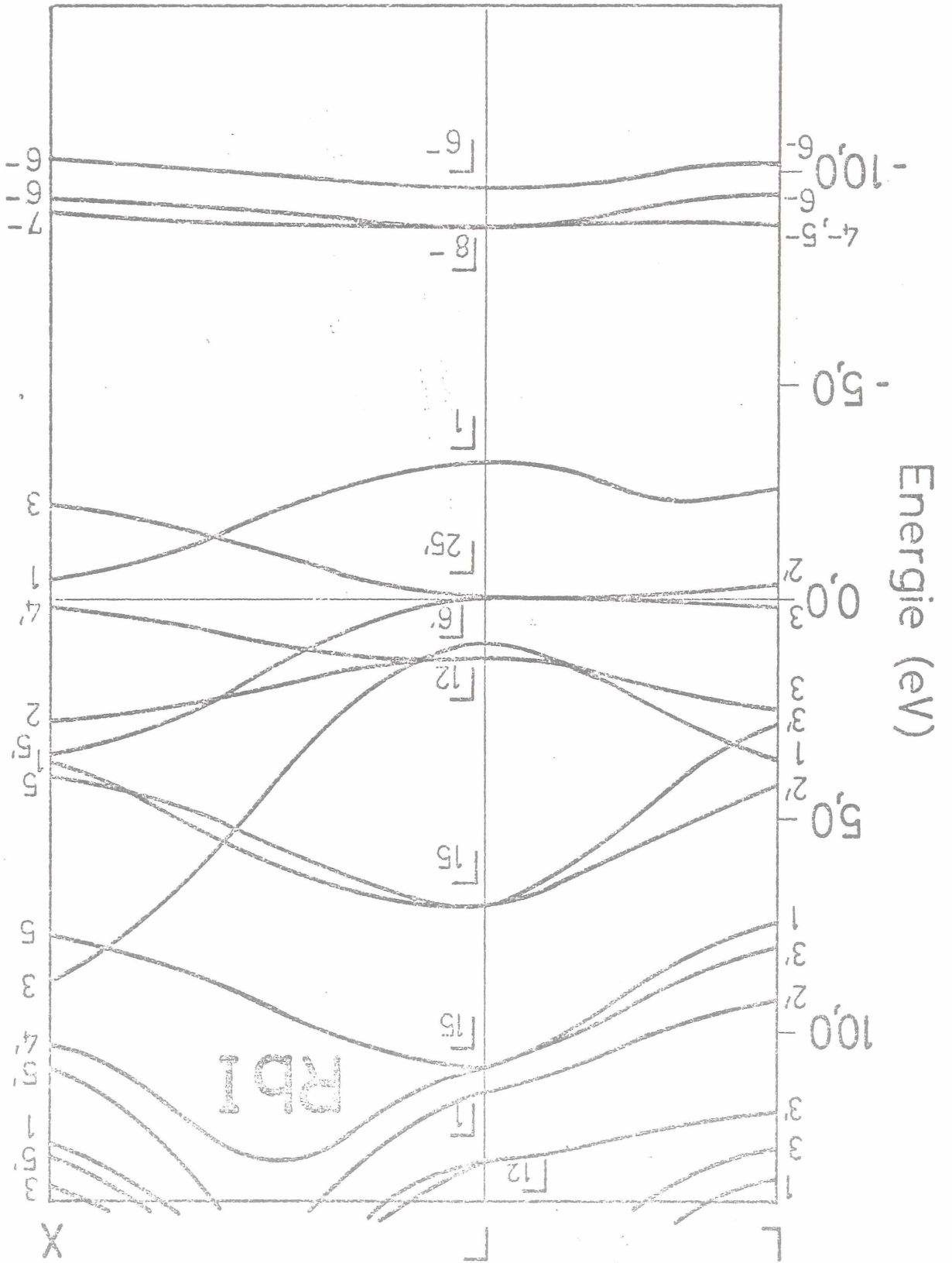


Tabelle IV: Einige wichtige Konstanten der Rubidiumhalogenide

	Energielücke	Abstand Γ_1-X_3 im Leitungsband	Spin-Bahn-Aufspaltung im Valenzband	Spin-Bahn-Aufspaltung des Rb^+4p -Niveaus	ϵ_∞	ϵ_0
RbF	8,5 ²⁶⁻²⁹ 10,3 ⁷	2,4 ²⁶⁻²⁹	0,05 ²⁶⁻²⁹	0,8 ¹³⁻¹⁶	1,93 ⁴⁴	5,4 ⁴⁴
RbCl	6,12 ²⁶⁻²⁹ 8,5 ²¹ 8,3 ⁵	1,9 ²⁶⁻²⁹ 1,5 ⁷	0,12 ²⁶⁻²⁹ 0,13 ²	0,91 ¹³⁻¹⁶	2,19 ⁴⁴	5,0 ⁴⁴
RbBr	5,85 ²⁶⁻²⁹ 7,2 ²² 7,2 ⁵	1,6 ²⁶⁻²⁹ 1,3 ⁷	0,5 ²⁶⁻²⁹ 0,48 ²	0,91 ¹³⁻¹⁶	2,33 ⁴⁴	5,0 ⁴⁴
RbJ	5,45 ²⁶⁻²⁹ 6,3 ²²	0,9 ²⁶⁻²⁹	0,9 ²⁶⁻²⁹	0,91 ¹³⁻¹⁶	2,63 ⁴⁴	5,0 ⁴⁴

werden sollten. Nicht berücksichtigt wurden Elektron-Loch-Wechselwirkungen, die das ϵ_2 -Spektrum, das man aus der Berechnung der kombinierten Zustandsdichte erhält, entscheidend verändern können. Es hat sich gezeigt, daß man bei der Untersuchung der optischen Anregungen eines Festkörpers Energiezustände findet, die schon unterhalb des Einsatzes der Interbandübergänge liegen. Bei diesen angeregten Zuständen, die man Exzitonen nennt, steht das Elektron noch mit dem Loch, das es im Valenzband hinterlassen hat in Coulomb-Wechselwirkung. Die Anregungsenergie des Exzitons liegt um die Bindungsenergie zwischen Loch und Elektron unter der Anregungsenergie des Einelektronenüberganges.

Theoretisch unterscheidet man zwei Grenzfälle:⁴⁶

Der erste, das Frenkel-Modell⁴⁷, beschreibt Elektron-Loch-Paare, die stark aneinander gebunden sind. Der Radius, mit dem das Elektron um das Loch kreist, ist in der Größenordnung der Elementarzelle. Das Frenkel-Exziton wird durch Wellenfunktionen beschrieben, die denen eines isolierten angeregten Atomes entsprechen. Das zweite, das Wannier-Modell⁴⁸ beschreibt das Exziton mit den Wellenfunktionen eines Loches im Valenzband und eines Elektrons im Leitungsband. Hier ist der Radius groß gegen die Gitterkonstante und die Bindungskräfte sind schwach.

Wannier-Exzitonen verursachen eine wasserstoffähnliche Rydbergserie^{49,50}

$$E = E_0 - \frac{B}{n^2} \quad (26)$$

die gegen die Seriengrenze E_0 konvergiert. n ist die Ordnungszahl und B die Bindungsenergie des Exzitons.

$$B = \frac{\mu e^4}{2\hbar\epsilon_0^2}$$

Hierin ist μ die reduzierte Exzitonenmasse nach

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_l^*}$$

m_e^* ist die effektive Masse des Elektrons und m_l^* die des Loches. Bei den Alkalihalogeniden ist ϵ_0 , d.h. $\epsilon(\omega)$ für $\omega \rightarrow 0$ klein, verglichen mit den meisten anderen Festkörpern. Deshalb haben in den Alkalihalogeniden die Exzitonen große Bindungsenergien.

Die Existenz von Exzitonen wird unterstützt durch die Tatsache, daß Photo-
leitung erst einsetzt, wenn die Seriengrenze der Exzitonen E_0 erreicht ist
und sich die Elektronen frei im Kristall bewegen können.

VI. Diskussion der Ergebnisse

Unsere Messungen schließen Teile des Fundamentalabsorptionsbereiches mit ein, beim RbF sogar den gesamten Fundamentalbereich. Im nächsten Abschnitt werden die Kenntnisse, die man bisher im Bereich der Valenzbandübergänge über das spektrale Verhalten der Rubidiumhalogenide gewonnen hat, zusammengefaßt. Im darauf folgenden Abschnitt werden dann auf dieser Basis unsere Messungen im Bereich der $Rb^{+}4p$ -Kante diskutiert.

VI.1 Übergänge aus dem Valenzband

Das optische Verhalten der Rubidiumhalogenide im Bereich der Übergänge vom Valenz- zum Leitungsband ist von verschiedenen Autoren untersucht worden¹⁻¹⁰. Ausgeprägte Multiplettstrukturen wurden Interband- und Exzitonübergängen zugeordnet (Tabelle V).

Tabelle V: Energetische Lage der Maxima im Fundamentalbereich
(in eV)

	RbF	RbCl	RbBr	RbJ	
$\Gamma_{15}(3/2) \rightarrow \Gamma_1$	10,5	8,2	(7,3)	6,0	Interband
$\Gamma_{15}(1/2) \rightarrow \Gamma_1$		8,6	7,8	6,75	
$X_5'(3/2) \rightarrow X_3$		10,9	9,4	7,2	
$X_5'(1/2) \rightarrow X_3$		11,2	9,7	7,8	
$X_5'(3/2) \rightarrow X_4'$		(9,9)	8,55	8,4	
$X_5'(1/2) \rightarrow X_4'$			8,85	8,8	
$X_5' \rightarrow X_1$		(12.1)		9,3	
<hr/>					
$\epsilon_{\Gamma}(3/2)$	9.45	7,51	6,60	5,7	Exziton
$\epsilon_{\Gamma}(1/2)$		7,64	7,08	6,47	
$\epsilon_X(3/2)$		8,9	7,85	6,65	
$\epsilon_X(1/2)$			8,15	6,95	

entnommen aus Harbecke, Greenaway³⁸

Die Tabelle wurde in einigen Punkten entsprechend neueren Kenntnissen über die Bandstrukturen der Rubidiumhalogenide korrigiert.

Der Abstand des Valenzbandes vom Leitungsband ist von A.B. Kunz²⁶⁻²⁹ mit 8,5/6,12/5,88/5,6 eV für RbF, RbCl, RbBr und RbJ berechnet worden (Tabelle IV). Aus den Reflexionsmessungen von Baldini und Bosacchi⁵ findet man 8,3/7,2/6,3 eV für RbCl, RbBr und RbJ. Timusk und Martienssen²¹ finden für RbCl einen Wert von 8,5 eV und Fröhlich und Staginnus²² für RbBr und RbJ finden 7,2 bzw. 6,3 eV.

Die experimentell ermittelten Werte liegen deutlich höher als die theoretischen. A.B. Kunz führt diesen Fehler auf eine Abweichung des von ihm benutzten Potentials vom tatsächlichen zurück. Eine Änderung des Ionisierungspotentials hat auf die energetischen Differenzen innerhalb des Leitungsbandes und des Valenzbandes keinen wesentlichen Einfluß, verschiebt aber das Valenzband gegen das Leitungsband in dem Maße, in dem das Potential geändert wird²⁶. Das erlaubt, die Bandlücken an die experimentellen Ergebnisse anzugleichen, bevor man Vergleiche zwischen der Theorie und dem Experiment anstellt.

Die Spin-Bahn-Aufspaltung des Valenzbandes am Γ_{15} -Punkt in Γ_8^- und Γ_6^- errechnete A.B. Kunz²⁶⁻²⁹ mit 0,12/0,5/1,0 eV für RbCl, RbBr und RbJ. Die Spin-Bahn-Aufspaltung des zugehörigen Niveaus des freien Ions ist 0,05/0,1/0,5/1,0 eV für F^- , Cl^- , Br^- und J^- . Der Vergleich zwischen den theoretischen und experimentellen Werten zeigt gute Übereinstimmung.

Wie bereits in Kap. IV.1 erwähnt, soll die Diskussion auf der Grundlage der ϵ_2 -Spektren geführt werden.

Nach der absorptionsfreien verbotenen Zone treten in den optischen Spektren scharfe Strukturen auf, die Exzitonenübergängen vom obersten Punkt des Valenzbandes (Γ_{15} bzw. Γ_8^- und Γ_6^-) zu Punkten am unteren Ende des Leitungsbandes (Γ_1 und X_3) zugeordnet werden. Je nach Größe der Spin-Bahn-Aufspaltung erkennt man Dublett-, Triplet- oder Quartettstrukturen. Nach den Bandberechnungen ergeben sich für den theoretischen Abstand Γ_1-X_3 im Leitungsband 1,75/1,8/1,7/1,0 eV für RbF, RbCl, RbBr und RbJ. Da die Spin-Bahn-Aufspaltung im RbJ etwa denselben Wert wie der Abstand Γ_1-X_3 hat, sollte man in diesem Fall nur eine Tripletstruktur beobachten können. Andere scharfe Maxima werden deshalb Übergängen zu anderen Punkten der Brillouinzone zugeordnet (Tabelle VI).

Tabelle VI: Lage der Exziton-Strukturen im ϵ_2 -Spektrum

		RbF	RbCl	RbBr	RbJ
Γ_{15}	$\Gamma_8^- - \Gamma_1$			6,4	5,5
	$\Gamma_6^- - \Gamma_1$	9,3	7,3	6,9	
Γ_{15}	$\Gamma_8^- - X_3$			7,6	6,5
	$\Gamma_6^- - X_3$	11,0	8,7	8,1	7,5

Wenn man gleiche Bindungsenergien für Γ - und X-Exzitonen voraussetzt, lassen sich aus den energetischen Lagen der Maxima sowohl der Abstand $\Gamma_1^- - X_3$ im Leitungsband als auch die Spin-Bahn-Aufspaltung des Valenzbandes errechnen. Vergleich mit den theoretischen Ergebnissen ermöglicht eine Zuordnung der Energiedifferenzen zum Abstand $\Gamma_1^- - X_3$ und der Spin-Bahn-Aufspaltung. Man erhält für $\Gamma_1^- - X_3$: 1,7/1,4/1,2/1,0 eV für RbF, RbCl, RbBr und RbJ. Für RbBr und RbJ findet man eine Spin-Bahn-Aufspaltung von 0,5 und 1,0 eV in genauer Übereinstimmung mit den theoretischen Werten.

Zu den höherliegenden Maxima lassen sich keine eindeutigen Interpretationen mehr angeben, weil die Differenzen zwischen den experimentellen Ergebnissen und den Bandberechnungen zu groß werden.

VI.2 Übergänge aus inneren Schalen

Übergänge aus inneren Schalen treten nicht unbedingt erst dann auf, wenn alle Möglichkeiten für Valenzbandübergänge erschöpft sind.

Die Anzahl der Elektronen, die bis E_0 zur Absorption beigetragen haben, ist gegeben durch das Integral⁵²

$$n_{\text{eff}} = \frac{2m}{e^2 h^2 L} \cdot \frac{A}{\rho} \int_0^{E_0} E \cdot \epsilon_2(E) \cdot dE \quad (27)$$

Darin bedeuten L die Loschmidtsche Zahl, A das Atom- (bzw. Molekular-)gewicht, ρ die Dichte und m die Masse des freien Elektrons. Die Integration über den gesamten Spektralbereich ergibt die Gesamtzahl der Elektronen des Atoms. Die Integration über eine Unterschale sollte die Anzahl der Elektronen dieser Unterschale liefern.

Abbildung 19 zeigt n_{eff} für die Rubidiumhalogenide nach Gleichung (27) berechnet. Bei etwa 16 eV zeigt ein erneuter Anstieg in n_{eff} den Einsatz der Übergänge aus dem nächsten unter dem Valenzband liegenden Rumpfniveau (Rb^+4p -Niveau). Aus den Werten für n_{eff} , die man bei dieser Energie abliest (etwa 2,0/4,0/5,0/6,0) sieht man, daß je schwerer das Halogenion wird, je mehr Elektronen des Valenzbandes zur Absorption beigetragen haben. Beim RbJ (6,0) sind praktisch alle Oszillatorstärken der Valenzbandübergänge verbraucht.

Die Energie des ersten $4p$ - $5s$ -Überganges im freien Rubidiumatom beträgt 15,7 eV⁵³. Man wird also in der Nähe dieser Energie mit einem Einsatz von Übergängen rechnen können. Die im Energiebereich von 16 eV bis 18 eV in den Reflexionsspektren zu beobachtenden Multipletstrukturen werden als charakteristisch für das Kation angesehen, wie bereits in Kap. II kurz angedeutet wurde. Die Art des Halogenions scheint nur wenig Einfluß auf die energetische Lage dieser Strukturen zu haben. Die Maxima werden Exzitonübergängen vom durch Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespaltenen Rb^+4p -Niveaus zum unteren Ende des Leitungsbandes (Γ_1, X_3) zugeordnet^{10, 13-16}.

Das Ausgangsniveau, d.h. das Rb^+4p -Niveau liegt unterhalb des Valenzbandes und zeigt nur sehr schwache k -Abhängigkeit, d.h. es ist praktisch flach. Durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung der Rb^+4p -Elektronen spaltet das Band auf. Die Berechnungen von Herman und Skillman⁵⁴ ergeben für die Aufspaltung des freien Atoms einen Wert von 0,96 eV. Aus den Tabellen der Bindungsenergien von Bearden und Burr⁵⁵ entnimmt man eine Aufspaltung von 0,8 eV. Tabelle VII gibt die Lage der Multipletstrukturen im ϵ_2 -Spektrum und unsere Interpretation

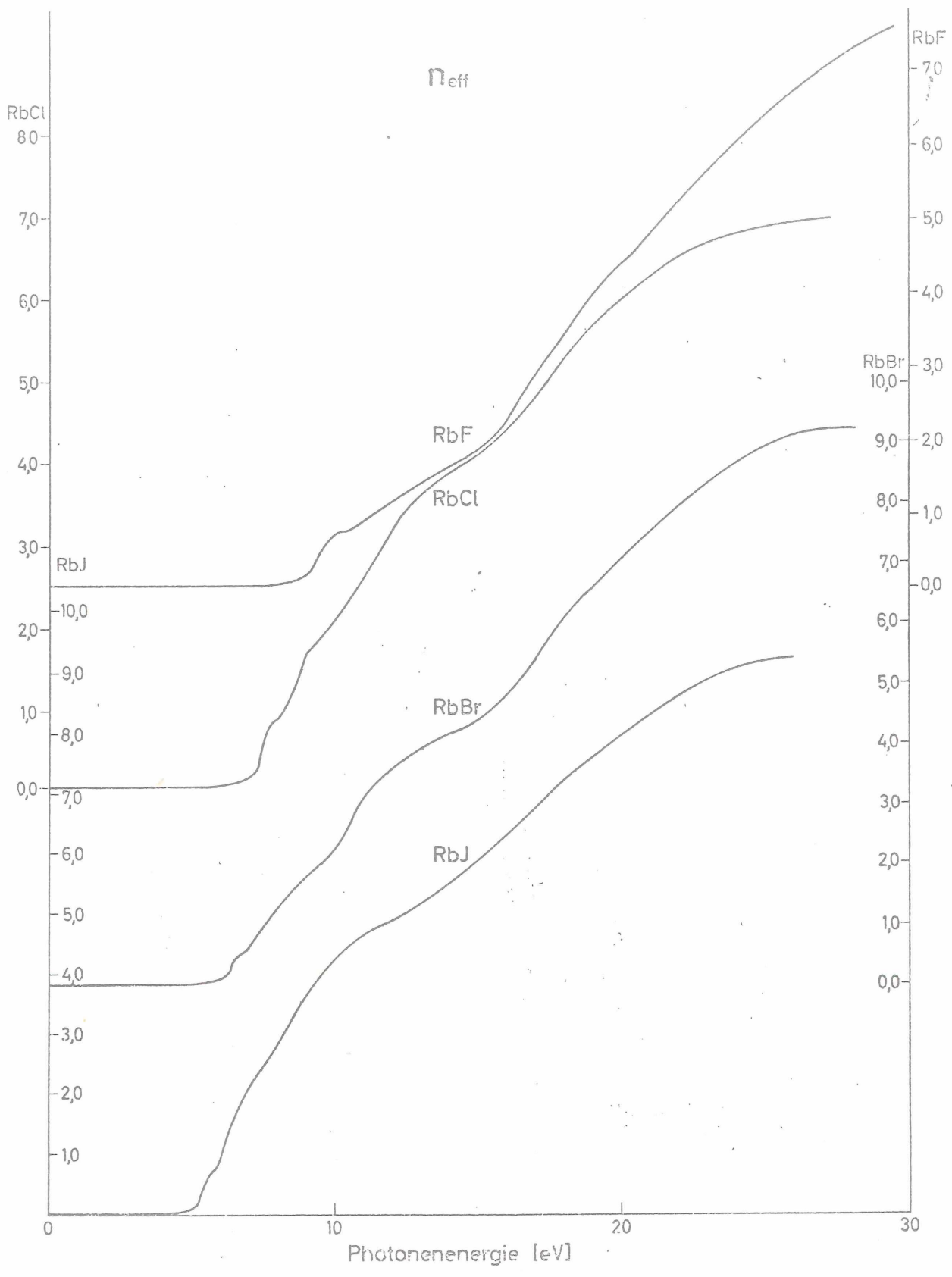


Abb. 19

Tabelle VII: Lage der Exzitonstrukturen im Bereich der Rb^+4p -Kante im ϵ_2 -Spektrum (in eV)

	RbF	RbCl	RbBr	RbJ
$\epsilon_{\Gamma}(4\text{p } 3/2 \rightarrow \Gamma_1)$	15,9	16,15	16,15	16,3
$\epsilon_{\Gamma}(4\text{p } 1/2 \rightarrow \Gamma_1)$	16,75	17,0	16,95	
				17,2
$\epsilon_X(4\text{p } 3/2 \rightarrow X_3)$	17,75	17,45	17,3	
$\epsilon_X(4\text{p } 1/2 \rightarrow X_3)$	18,5	18,2	18,1	18,1

Beim RbJ erkennt man nur eine Tripletstruktur, was auf die nahezu gleichen Werte der Spin-Bahn-Aufspaltung des Rb^+4p -Niveaus und des Abstandes Γ_1-X_3 im Leitungsband zurückgeführt wird.

Unter der Voraussetzung, daß man für Γ - und X-Exzitonen gleiche Bindungsenergien annehmen kann, erhält man aus den energetischen Differenzen der Multipletts sowohl die Spin-Bahn-Aufspaltung des Rb^+4p -Niveaus als auch den Abstand Γ_1-X_3 . Welcher Wert welcher Energiedifferenz entspricht ist damit aber noch nicht festgelegt (Tabelle VIII).

Wenn man annimmt, daß das 4p-Niveau von den Halogenionen nicht beeinflusst wird, dann hängt die Größe der Spin-Bahn-Aufspaltung nicht von der Art des Halogenions ab. Dann liegt die Zuordnung der Energiedifferenz von 0,8 eV zur Spin-Bahn-Aufspaltung nahe. Außerdem unterstützen die Werte, die Bearden und Burr⁵⁵ (0,8 eV) und die Herman und Skillman⁵⁴ (0,96 eV) gefunden haben diese Annahme. Dann wird die andere Energiedifferenz dem Abstand Γ_1-X_3 zugeordnet. Der Vergleich mit Werten, die man aus den Messungen im Bereich der Valenzbandübergänge findet (1,7/1,4/1,2/1,0 eV) zeigt gute Übereinstimmung.

Tabelle VIII: Spin-Bahn-Aufspaltung des Rb^+4p -Niveaus und Abstand Γ_1-X_3 im Leitungsband (in eV)

	RbF	RbCl	RbBr	RbJ
Spin-Bahn-Aufspaltung	0,8	0,8	0,8	0,9
Abstand Γ_1-X_3	1,8	1,25	1,15	0,9

Während im RbF der Quartettcharakter, den man auf Grund der Kenntnisse der Leitungsbandstruktur aus den Untersuchungen der Valenzbandübergänge und der Kenntnis der Spin-Bahn-Aufspaltung des Rb^+4p -Niveaus erwarten konnte, von Saito et al.¹⁵ bereits beobachtet worden war, konnten zum ersten mal von uns auch bei den anderen Rubidiumhalogeniden der Quartett- bzw. Triplettcharakter (im Falle des RbJ) festgestellt werden.

Die Schulter, bzw. das schwache Maximum, das sich bei allen Rubidiumhalogeniden, außer beim RbF im Reflexionsspektrum bei 16,7 eV befindet, halten wir für den Einsatz der Interbandabsorption vom Rb^+4p -Niveau zum Leitungsband. Mit dieser Annahme kann man die Bindungsenergie des Γ -Exzitons nach Gleichung (26) berechnen und erhält für RbCl, RbBr und RbJ 0,5 eV Bindungsenergie. Es könnte sich bei dem schwachen Maximum allerdings auch um eine nichtaufgelöste Wannierserie des ersten Exzitons handeln. Dann erhält man eine Bindungsenergie von 0,7 eV.

Aus dem Vergleich der energetischen Lagen der Exzitonen im Bereich der Valenzbandübergänge mit denen im Bereich der Übergänge vom Rb^+4p -Niveaus kann unter der Voraussetzung, daß die Exzitonen beider Bänder gleiche Bindungsenergien haben, abgeschätzt werden, wie groß der Abstand des Rb^+4p -Niveaus vom Leitungsband ist.

Tabelle IX: Abstand des Rb^+4p -Niveaus vom Valenzband (in eV)

RbF	RbCl	RbBr	RbJ
6,8	8,5	9,8	10,6

Für die Annahme, daß es sich bei den beobachteten Resonanzen um Exzitonen handelt, spricht die Schärfe der Maxima. Diese Interpretation ist auch in den bisherigen Untersuchungen der Rubidiumhalogenide und der anderen Alkalihalogenide gemacht worden. Nach der Theorie der Exzitonen erwartet man vor der Bandkante scharfe Resonanzen, die um die Bindungsenergie zwischen dem angeregten Elektron und dem Loch, das es hinterlassen hat, unter dem Einsatz der Interbandübergänge liegen.

F.C. Brown et al.²⁵ haben den Versuch unternommen, das Absorptionsspektrum von RbCl im Energiebereich von 50 eV bis 250 eV, also im Bereich der Rb^+3d -Kante (110 eV) und der Cl^-2p -Kante (200 eV) unter Verzicht auf Exziton-Phenomene zu

erklären. Die Autoren führen scharfe Maxima in den Absorptionsspektren auf Maxima in der Zustandsdichte zurück. Sie beobachten die Wiederholung einer Multipllettstruktur in einem Abstand, der mit der Spin-Bahn-Aufspaltung des Rb^+3d -Niveaus identisch ist. Die einzelnen Maxima werden Punkten hoher Zustandsdichte im Band-schema des RbCl zugeordnet. Scharfe Maxima in der Zustandsdichte, die man in der Ein-Elektronen-Näherung an den hochsymmetrischen Punkten der Brillouinzone erwartet, können nach ihrer Meinung durchaus auch zu so scharfen Maxima im Absorptionsspektrum führen. Bislang war eines der stärksten Argumente für die Existenz von Exzitonen, daß die Schärfe der beobachteten Strukturen mit Maxima in der Zustandsdichte in der Ein-Elektronen-Näherung nicht zu erklären seien.

Solange aber keine Berechnungen der Zustandsdichte im Leitungsband vorliegen, aus denen man theoretische optische Konstanten berechnen kann, solange wird die Frage, inwieweit Maxima im optischen Spektrum eines Festkörpers auf Interband-Übergänge oder Exzitonen zurückzuführen sind, nicht mit Sicherheit beantwortet werden können.

Zur Beantwortung der noch offenen Fragen bei der Interpretation der Untersuchungen des spektralen Verhaltens der Alkalihalogenide können von der experimentellen Seite wahrscheinlich Tieftemperaturmessungen, die schärfere Strukturen und damit eine bessere Möglichkeit der Zuordnung bringen, einen wesentlichen Teil beitragen.

VII. Zusammenfassung

Die Reflexionsspektren von RbF-Aufdampfschichten und von RbCl-, RbBr- und RbJ-Einkristallen sind bei Zimmertemperatur im Energiebereich von ca. 9 eV bis 30 eV untersucht worden. Die Messungen wurden durchgeführt mit einem Auflösungsvermögen von 2 \AA (d.h. 0,03 eV bei 15,5 eV). Aus den Reflexionsspektren wurden mit Hilfe der Kramers-Kronig-Analyse die dielektrischen Konstanten $\epsilon_1(\omega)$ und $\epsilon_2(\omega)$ sowie der Absorptionskoeffizient $\mu(\omega)$ und die Energieverlustfunktion $|\text{Im}(1/\epsilon)|$ berechnet. Die letzten beiden Größen wurden mit den Absorptions- bzw. Energieverlustmessungen an Aufdampfschichten von anderen Autoren verglichen. Die errechneten Spektren unserer Messungen zeigen deutlich mehr Feinstrukturen, jedoch nur geringe Abweichungen in den energetischen Lagen der Hauptmaxima.

Die im Bereich der Rb^+4p -Kante beobachteten Multipletstruktur bei ca. 16 eV wurden Exzitonübergängen vom Rb^+4p -Niveau, das durch Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespalten ist, zu den beiden untersten Punkten des Leitungsbandes (Γ_1 und X_3) zugeordnet. Da beim RbJ die Spin-Bahn-Aufspaltung des $4p$ -Niveaus im Rb^+ -Ion etwa denselben Wert wie der Abstand Γ_1-X_3 hat, findet man nur eine Tripletstruktur. Bei den anderen Rubidiumhalogeniden wurde zum ersten mal eindeutig der erwartete Quartettcharakter der Übergänge vom $4p$ -Rumpfniveau des Rb^+ -Ions beobachtet. Unter der Voraussetzung, daß die Γ - und X -Exzitonen gleiche Bindungsenergien haben, konnte aus den Energiedifferenzen der energetischen Lagen der Maxima sowohl der Abstand Γ_1-X_3 im Leitungsband als auch die Spin-Bahn-Aufspaltung des Rb^+4p -Niveaus bestimmt werden.

Das schwache Maximum, das sich bei 16,7 eV im RbCl, RbBr und RbJ befindet, ist wahrscheinlich die Kante der Interbandübergänge oder eine unaufgelöste Wannierserie des ersten Exzitons vom Rb^+4p -Niveau.

Für den ersten Fall errechnet man für die Bindungsenergie des Exzitons 0,5 eV und für den zweiten Fall 0,7 eV. Beide Ergebnisse liegen in der Größenordnung der zu erwartenden Bindungsenergie.

Durch Vergleich der Messungen im Bereich der Übergänge vom Rb^+4p -Niveau mit den Messungen anderer Autoren im Bereich der Valenzbandübergänge wurde unter der Voraussetzung, daß die Exzitonen, die man in der Nähe beider Bandkanten beobachtet, gleiche Bindungsenergien haben, der Abstand des Rb^+4p -Niveaus vom Valenzband ermittelt.

Anhang

Numerische Auswertung des Dispersionsintegrals

Aus apparativen Gründen können Reflexionsmessungen nicht über einen beliebig großen Energiebereich ausgedehnt werden. Unsere Messungen erstrecken sich über ein Intervall von 10 eV bis 30 eV. Darüber hinaus muß extrapoliert werden, um Gleichung (21) möglichst exakt zu lösen. Der Extrapolationsanteil zu niedrigen Energien wurde aus den Arbeiten von Baldini und Bosacchi⁵ entnommen, die im Bereich zwischen 5 eV und 10 eV Reflexionsmessungen der Rubidiumhalogenide gemacht haben. Die Extrapolation unterhalb dieser Messungen geschah mit Hilfe der Tabellen aus Landolt-Börnstein⁴⁴.

Zu hohen Energien wurde extrapoliert unter der Annahme, daß der Extrapolationsanteil in diesem Gebiet durch die Drude-Formel (21) in guter Näherung wiedergegeben wird. Der Exponent wurde als Variable aufgefaßt und damit die Extrapolation gesteuert.

Die Extrapolation muß der Bedingung genügen, daß die Phasenverschiebung im Transmissionsbereich verschwindet. Diese Forderung kann aber nur erfüllt werden, wenn keine Meßfehler vorliegen⁵⁶. Da sich Meßfehler aber nie vermeiden lassen, wird die Phase für keine Extrapolation verschwinden. Es treten Phasenüberschwinger auf, d.h. θ nimmt negative Werte an, sollte aber zwischen 0 und π variieren. Durch entsprechende Wahl des Exponenten kann man erreichen, daß die Phasensprünge, die i.a. kurz vor dem Einsatz der Fundamentalabsorption liegen, verschwinden. Dann kann es aber passieren, daß zu hohen Energien die Phase größer als π wird. Dann wird ϵ_2 und damit auch k bzw. μ negativ. Deshalb wurden im Falle des RbCl's die errechneten Spektren nicht bis 30 eV gezeigt.

Die Eingabe des Programms erfolgt über Lochkarten. Auf den Lochkarten sind je sechs Koordinatenpaare und zwei Umschaltfaktoren, die sich aus der Vorverstärkung der Gleichstromverstärker ergeben, gelocht. Die Energieskala und die absolute Reflektivität wird gewonnen, indem die Spannung mit Hilfe einer Maßstabskarte in eV und Reflektivität in Prozent umgerechnet wird. Die Spannungen sind der Auslenkung am X-Y-Schreiber proportional und werden mit einem Digitalvoltmeter auf einen Lochkartenstanzer übertragen. Das Programm errechnet die Stützstellen zur Integration und integriert nach der Simpsonschen Regel, indem es das Integrationsintervall in zwei Teilintervalle zerlegt, so daß das eine Teil-

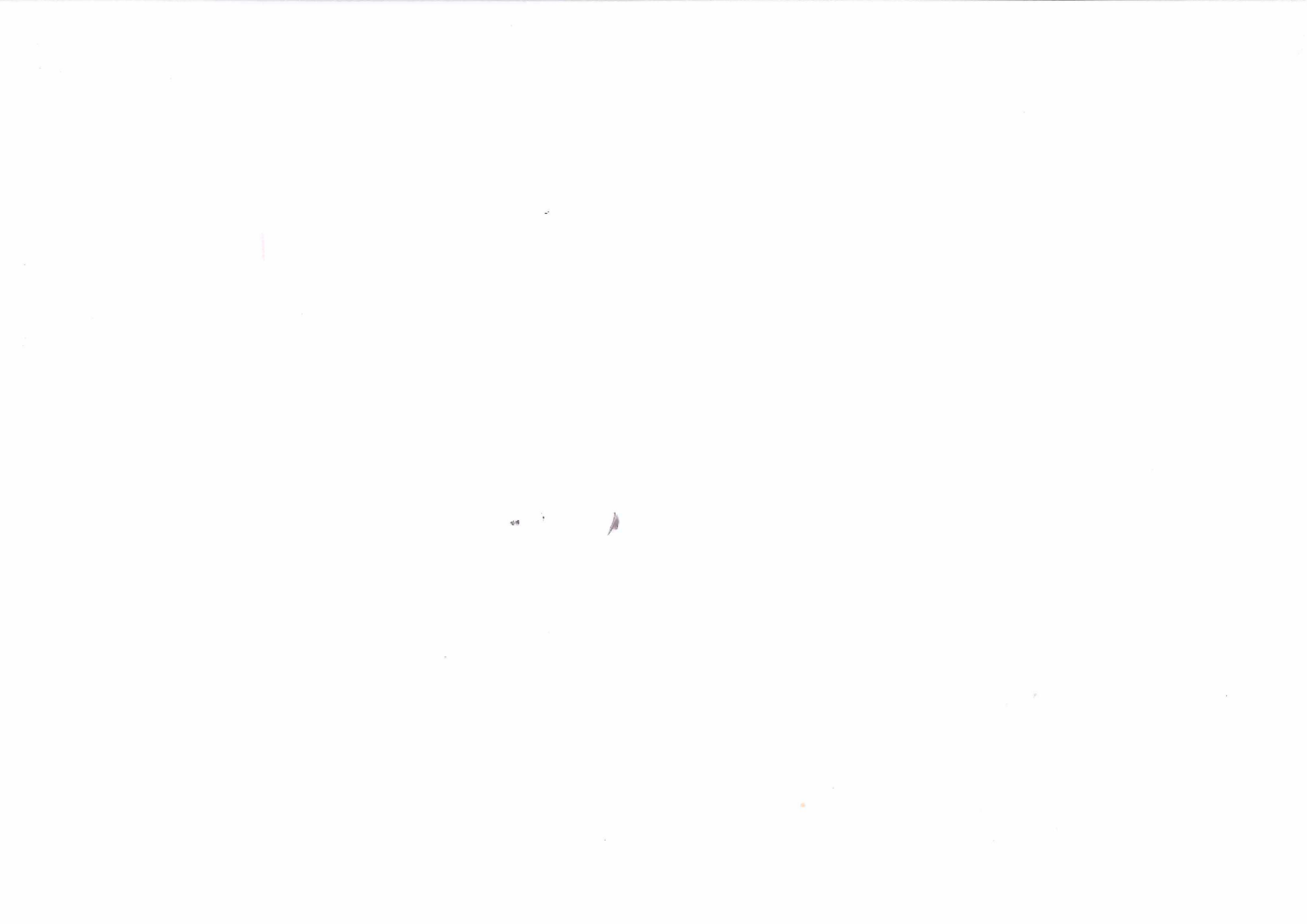
intervall den Integrationspol in der Mitte hat und das andere keinen. Das Integrationsergebnis ist θ_1 . Dann wird der Extrapolationsanteil θ_2 nach Gleichung (24) errechnet. Aus der Addition von θ_1 und θ_2 ergibt sich die Gesamtphase θ . Aus θ werden dann nach den Gleichungen (11) bis (14) und (2) bis (5) die optischen Konstanten errechnet.

Das Programm wurde getestet, indem die theoretische Reflektivität eines Drei-Oszillators eingegeben wurde. Aus den ermittelten optischen Konstanten wurde die Reflektivität zurückgerechnet. Es ergab sich eine Übereinstimmung von besser als 1 % im Bereich der Strukturen und ein Fehler von 2 - 3 % bei höheren Energien. Ohne Extrapolation wuchsen die Fehler auf 15 - 20 % im gesamten Spektralbereich, der vom Modell erfaßt wurde.

Literatur

1. R. Hilsch und R.W. Pohl, Z.Physik 59, 812 (1930)
2. J.E. Eby, K.J. Teegarden und D.B. Dutton, Phys.Rev. 116, 1099 (1959)
3. D.M. Roessler und W.C. Walker, J.Phys.Chem.Solids 28, 1507 (1967)
4. Y. Onodera, M. Okasaki und T. Inui, J.Phys.Soc. Japan 21, 2229 (1966)
5. G. Baldini und B. Bosacchi, Phys.Rev. 166, 863 (1968)
6. P.H. Metzger, J.Phys.Chem. Solids 26, 1870 (1965)
7. K. Teegarden und G. Baldini, Phys.Rev. 155, 896 (1967)
8. J.C. Phillips, Phys.Rev. 136 A, 1705 (1964)
9. D.M. Roessler und W.C. Walker, J.Opt.Soc.Am. 57, 677 (1967)
10. M. Kreuzburg, Z.Physik 196, 433 (1966)
11. H. Raether, Springer Tracts in Modern Physics 38, 84 (1965)
Herausgeber: G. Höhler (Springer Verlag)
12. P. Keil, Z.Physik 214, 266 (1968)
13. H. Saito, S. Saito, R. Onaka und B. Ikeo, J.Phys.Soc.Japan 24, 1095 (1968)
14. H. Saito, S. Saito und R. Onaka, J.Phys.Soc.Japan 27, 126 (1969)
15. H. Saito, S. Saito und R. Onaka, J.Phys.Soc.Japan 28, 699 (1970)
16. M. Watanabe, Y. Nakamura, Y. Nakai und T. Murata, J.Phys.Soc.Japan 26, 1014 (1969)
17. M. Cardona, R. Haensel, D.W. Lynch und B. Sonntag, Phys.Rev. B 2, 1117 (1970)
18. R. Haensel, C. Kunz und B. Sonntag, Phys.Rev. Letters 20, 262 (1968)
19. R. Haensel, C. Kunz, T. Sasaki und B. Sonntag, Phys.Rev.Letters 20, 1436 (1968)
20. D. Blechschmidt, R. Klucker und M. Skibowski, phys.stat.sol. 36, 625 (1969)
21. T. Timusk und W. Martienssen, Phys.Rev. 128, 1656 (1962)
22. D. Fröhlich und B. Stagginnus, Phys.Rev. Letters 19, 496 (1967)
23. R. Haensel, G. Keitel, C. Kunz, G. Peters, P. Schreiber und B. Sonntag,
Phys.Rev.Letters 23, 530 (1970)
24. D. Blechschmidt, M. Skibowski und W. Steinmann, Optics Commun. 1, 275 (1970)
und phys.stat.sol. 42 (1970)
25. F.C. Brown, C. Gähwiler, H. Fujita, A.B. Kunz, W. Scheifley und N. Carrera
(wird veröffentlicht) Phys.Rev. B 2 (1970)
26. A.B. Kunz, phys.stat.sol. 29, 115 (1968)
27. A.B. Kunz, J.Phys.Chem.Solids 21, 265 (1970)
28. A.B. Kunz, T. Miyakawa und W.B. Fowler (wird veröffentlicht)
29. A.B. Kunz, Phys.Rev. 162, 789 (1967)
30. J. Schwinger, Phys.Rev. 70, 798 (1946)
31. R.P. Godwin, Springer Tracts in Modern Physics 51, 1 (1969)
Herausgeber: G. Höhler (Springer Verlag)

32. R. Haensel und C. Kunz, Z.Angew.Phys. 23, 276 (1967)
33. M. Skibowski und W. Steinmann, J.Opt.Soc.Am. 57, 162 (1967)
und M. Skibowski, Dissertation, Universität München (1967)
34. G. Rosenbaum, Diplomarbeit, Universität München (1967)
35. B. Feuerbacher, R.P. Godwin und M. Skibowski, Rev.Sci.Instr. 40, 305 (1969)
36. D. Beaglehole, Optical Properties and Electronic Structure of
Metals and Alloys, S154, North Holland Publishing Co. Amsterdam (1966)
37. M. Cardona, Optical Properties of Solids, S 137, Plenum Press (1969)
38. D. Greenaway and G. Harbecke, Optical Properties and Bandstructures
of Semiconductors, Pergamon Press (1968)
39. D.M. Roessler, Brit.J.Appl.Phys. 16, 1119 (1965)
D.M. Roessler, Brit.J.Appl.Phys. 16, 1359 (1965)
D.M. Roessler, Brit.J.Appl.Phys. 17, 1313 (1966)
40. R. de L. Kronig, J.Opt.Soc.Am. 12, 547 (1926)
41. H. Bode, Network Analysis and Feedback Amplifier Design, D. van
Nostrand Co. Inc. Princeton, N.Y.
42. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie,
Astronomie, Geophysik, Technik, Springer-Verlag (1959) II,6 und II,8
43. R.S. Knox, The Theorie of Excitons, Academic Press, N.Y. (1963)
44. J. Callaway, Energy-Band Theorie, Academic-Press, N.Y. (1964)
45. J. Frenkel, Phys.Rev. 37, 17 und 1276 (1931)
46. G. Wannier, Phys.Rev. 52, 191 (1937)
47. R.J. Elliott, Phys.Rev. 108, 1384 (1957)
48. Y. Onodera und Y. Toyozawa, J.Phys.Soc. Japan 22, 833 (1967)
49. R. Haensel, Habilitationsschrift, Universität Hamburg (1969)
50. H.R. Philipp und H. Ehrenreich, Phys.Rev. 129, 1550 (1963)
51. C. Moore, Atomic Energy Levels, NBS-Circular 467, Vol. 1 (1949)
52. F. Herman und S. Skillman, Atomic Structure Calculations, Prentice
Hall Inc. (1963)
53. J.A. Bearden und A.F. Burr, Rev.Mod.Phys. 39, 125 (1967)
54. K. Platzöder, Dissertation, Universität München (1969)



Herrn Dr. M. Skibowski (Sektion Physik der Universität München) danke ich für die Überlassung des Themas und für die vielen hilfreichen Ratschläge und Diskussionen.

Ich bedanke mich auch bei den Mitgliedern der Gruppe F 41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY für die Unterstützung, die sie mir gewährt haben, insbesondere bei dem Gruppenleiter Herrn Privatdozent Dr. R. Haensel (II. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg) und bei Herrn Dr. V.V. Mikhailin (Universität Moskau, z.Zt. DESY), Herrn Dipl.-Phys. E.E. Koch (München) und Herrn Dipl.-Phys. R. Klucker (München) für ihre Hilfe bei der Durchführung der Messungen.

Herrn Knaut und Frau Elsner danke ich für die Anfertigung der Zeichnungen und Frau Thumann für das Schreiben der Arbeit.

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

Hamburg, November 1970