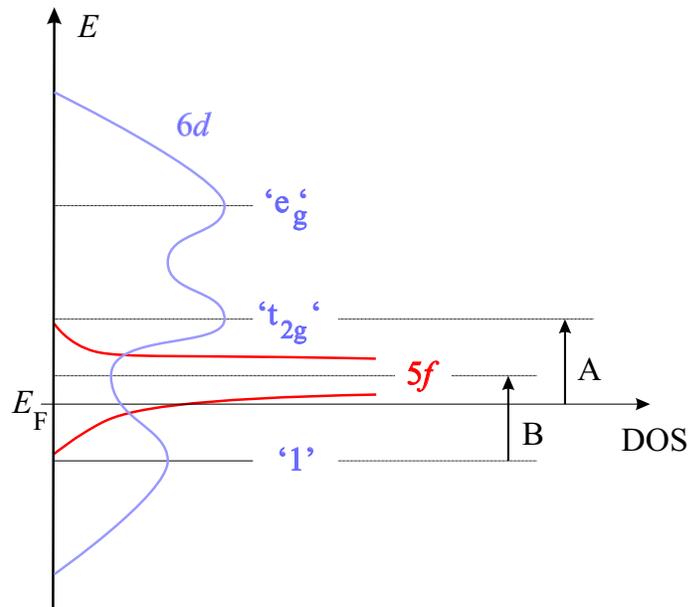




FOURIERSPEKTROSKOPIE AN $U_xLa_{1-x}S$ SYSTEMEN



DIPLOMARBEIT IM FACH PHYSIK
CHRISTIAN STELLMACH

November 2001

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	5
1 Theorie zur Fourier-Transformations-Spektroskopie	7
1.1 Das Michelson-Interferometer	7
1.2 Die Fourier-Transformation	9
1.3 Anwendung und Korrekturverfahren	9
2 Grundlagen der Festkörperoptik	11
2.1 Die dielektrische Funktion	11
2.2 Kramers-Kronig-Transformation	12
2.3 Mikroskopische Modelle	13
3 Grundlagen zum Materialsystem $U_xLa_{1-x}S$	17
3.1 f -Elektronen Systeme	17
3.2 Optische Eigenschaften von US und LaS	18
3.3 $U_xLa_{1-x}S$ Mischverbindungen	21
4 Experimentelles	24
4.1 Proben-Präparation	24
4.2 Das Fourier-Spektrometer	25
4.2.1 Die Strahlungsquellen	25
4.2.2 Die Interferometereinheit	25
4.2.3 Die Probenkammer	27
4.2.4 Die Detektoren	28
4.2.5 Computer und Software	29
4.2.6 Die Reflexionseinheit	29
4.2.7 Der Kryostat	33

5	Messung und Diskussion	35
5.1	Reflektivitätsmessungen	35
5.2	Ermittlung der optischen Konstanten	38
5.3	Linienformanpassung	42
5.4	Erweitertes Drude-Modell	50
	Zusammenfassung	54
A		56
A.1	Einige Festkörpereigenschaften von US und LaS	56
A.2	Eigenschaften der verwendeten Proben	56
A.3	Einige Photographien der Probenoberflächen	57
A.4	Verwendete optische Konfiguration und Parameter	58

Einleitung

Die Untersuchung von f -Elektronensystemen stellt einen wichtigen und interessanten Aspekt aktueller Forschung auf dem Gebiet der Festkörperphysik dar. Der besondere, lokale Charakter der f -Quantenzustände bewirkt eine hohe intratomare Korrelation der Teilchen. Während die $4f$ -Systeme in der Regel als hoch lokalisiert zu betrachten sind, liegt das Verhalten der $5f$ -Systeme oft gerade zwischen einem völlig lokalisierten und einem bandartigen Verhalten. Dies macht aber gerade diese Systeme sowohl in experimenteller als auch theoretischer Hinsicht interessant.

Die optische Spektroskopie ist eine hervorragende Methode, um Einblick in die elektronische Struktur von Festkörpern zu bekommen. Es kann mittels geeigneter Linienformanalyse eine Zuordnung der in den Spektren auftretenden Übergänge gemacht werden, was auch quantitative Aussagen liefert.

Während optische Untersuchungen an der $5f$ -Verbindung US publiziert sind, war bisher das optische Verhalten des verdünnten Systems $U_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ weitgehend unerforscht. Durch die Substitution von Uran durch Lanthan, also durch die Verringerung der Urankonzentration x , wird sowohl die Gitterkonstante erhöht als auch eine Verringerung der Anzahl nächster Uran-Nachbarn erzielt, was beides zur geringeren Überlappung der $5f$ -Wellenfunktionen führt. Insofern ist die Untersuchung der Mischverbindungen ein wichtiger Schritt zum Verständnis des Verhaltens der hoch korrelierten Elektronensysteme.

Im Besonderen zeigt das US im fernen infraroten Bereich eine Struktur, die als Dreiteilchen-Prozeß verstanden werden kann: Das eingestrahelte Photon regt ein Phonon und einen $d \leftrightarrow f$ Übergang am Fermienergielevel E_F an. Wegen der Abschirmung durch die freien Elektronen ist eine optische Anregung von Phononen bei Metallen gewöhnlich nicht möglich. Da hier jedoch der beteiligte $d \leftrightarrow f$ Übergang einen Impulsbeitrag liefert, wird ein Phonon außerhalb des Γ -Punktes angeregt, was auch bei Metallen mit endlicher Wahrscheinlichkeit möglich ist. Diese Anregung setzt eine endliche Dichte von f -Zuständen am Fermienergielevel voraus. Da sich diese Dichte bei Verdünnung ändert, erwartet man durch Untersuchung

der verdünnten Verbindungen eine weitergehende Erkenntnis über die zugrundeliegenden Mechanismen.

Für die spektroskopische Untersuchung im infraroten und insbesondere in fernen infraroten Energiebereich zeigen die dispersiven Methoden Schwächen: Prismenspektrometer eignen sich nur bedingt, weil die verfügbaren Prismen-Materialien in diesem infraroten Bereich nur geringe Dispersion besitzen. Somit sind Energiebereich und Auflösung beschränkt. Mit Gitterspektrometern läßt sich prinzipiell ein höheres Auflösungsvermögen erzielen. Dieses nimmt aber mit der vierten Potenz der Wellenlänge ab, so daß wegen der erforderlichen Breite der notwendigen Spalte zur Wellenlängenselektion die Auflösung und Meßgenauigkeit für langwellige Strahlung begrenzt ist.

Um die genannten Schwächen zu umgehen, wurden deshalb die Reflektivitätsmessungen im infraroten Spektralbereich hier mit einem bereitgestellten Fourier-Spektrometer durchgeführt. Diese Methode ermöglicht die Messung bis zu sehr geringen Photonenenergien.

Reflektivitätsmessungen mit Fourierspektrometern stellen jedoch hohe Ansprüche an die experimentelle Durchführung, wenn die geforderte absolute Genauigkeit erreicht werden soll. Es ist erforderlich gegen einen Referenzspiegel zu messen. Entscheidend für die Meßgenauigkeit ist dabei, daß beim Wechsel zwischen der Probe und dem Referenzspiegel die Positionierung und Ausrichtung genau reproduziert wird, weil sonst Artefakte der Fourier-Transformation die Spektren verfälschen. Da die hier zur Verfügung stehenden Proben von geringer Größe sind, wird dieses grundlegende Problem verschärft.

In der vorliegenden Arbeit wird daher auch die Weiterentwicklung einer kommerziellen Reflexionseinheit vorgestellt, wodurch möglich wurde hochpräzise zwischen Probe und Referenzspiegel zu wechseln, was die spektroskopische Untersuchung der verwendeten Proben ermöglichte.

Kapitel 1

Theorie zur Fourier- Transformations-Spektroskopie

Die Fourier-Spektroskopie ist eine moderne Meßmethode, die gerade im infraroten Spektralbereich vorteilhaft eingesetzt wird [1, 2, 3]. In diesem Spektralbereich eignen sich dispersive spektroskopische Methoden wie Prismenspektroskopie und Gitterspektroskopie weniger gut. Bei der Prismenspektroskopie tritt das Problem auf, daß die verfügbaren Materialien im infraroten Spektralbereich eine nur geringe Dispersion besitzen. Hingegen sind bei der Gitterspektroskopie beachtliche Abmessungen der Gitter erforderlich, um eine große Apertur und genügend Intensität sicherzustellen.

Die Fourier-Spektroskopie bietet zwei weitere Vorteile, die als Energie- bzw. Jacquinot-Vorteil und als Multiplex- bzw. Fellget-Vorteil bezeichnet werden. Bei den dispersiven Methoden wird ein Energieintervall nach dem anderen gemessen. Hingegen fällt bei der Fourier-Spektroskopie während der gesamten Meßzeit ein Großteil der Intensität der Strahlung auf den Detektor, was den Energie-Vorteil ausmacht. Und da die Messung des gesamten Spektrums quasi gleichzeitig erfolgt, ist die Messung entsprechend kurz, was den Multiplex-Vorteil ausmacht.

Im wesentlichen besteht ein Fourier-Spektrometer aus einem Michelson-Interferometer, aus dessen Meßsignal durch eine anschließende mathematische Fourier-Transformation das Spektrum berechnet wird.

1.1 Das Michelson-Interferometer

Die Abbildung 1.1 zeigt schematisch den Aufbau eines Michelson-Interferometers. Das von der Quelle kommende Licht wird durch den Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgespalten. Die Teilstrahlen werden an den beiden Spiegeln reflektiert und

gelangen wieder zum Strahlteiler. Von hier aus gelangt das Licht (zumindest ein Teil der Gesamtintensität) schließlich zum Detektor.

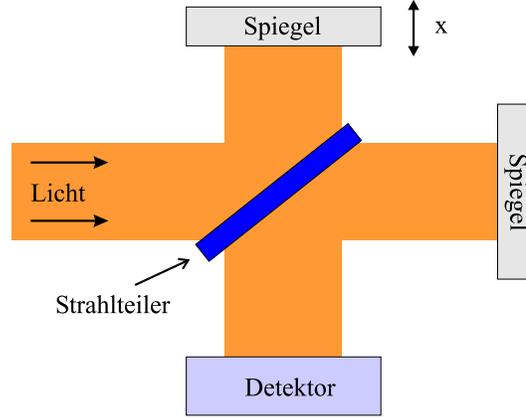


Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau des Michelson-Interferometers

Da der eine Spiegel beweglich ist, kann der optische Weg des einen Teilstrahls variiert werden, während der optische Weg des anderen Teilstrahls konstant bleibt. Das auf dem Detektor entstehende Interferenzbild hängt von dem Gangunterschied der Strahlen ab. Der Gangunterschied beträgt $2x$ (bzw. $2x + \text{const}$), weil das Licht die Strecke zum Spiegel zweimal durchläuft. Sei $E_{\text{Quelle}}(t) = E_0 e^{i\omega t}$ die Feldstärke des einfallenden Lichtes, so ergibt sich am Detektor als Überlagerung der Teilstrahlen die Feldstärke

$$E(t) \sim e^{i\omega t} + e^{i(\omega t + 2\pi\tilde{k}2x)}. \quad (1.1)$$

Dabei ist $\tilde{k} = 1/\lambda$ die Wellenzahl des Lichtes. Für die Intensität am Ort des Detektors gilt folglich

$$I(x) \sim \langle E^2 \rangle \sim 1 + e^{i(4\pi\tilde{k}x)}. \quad (1.2)$$

Die Abhängigkeit der Intensität von der Spiegelposition ist also cosinusartig.

Bisher wurde von monochromatischem Licht ausgegangen. Handelt es sich jedoch um weißes Licht, geht dessen spektrale Intensitätsverteilung $S(\tilde{k})$ ein. Wird nun in den Strahlengang eine Probe geführt, so geht dies auch in $S(\tilde{k})$ ein. Dann gilt für die Intensität am Detektor

$$I(x) \sim \int_0^\infty S(\tilde{k})(1 + e^{i(4\pi\tilde{k}x)})d\tilde{k}. \quad (1.3)$$

Die Funktion $I(x)$ schwankt um einen mittleren konstanten Wert, der keine Information über das Spektrum enthält. Durch Subtraktion dieses Wertes ergibt sich

$$I'(x) = I(x) - \frac{1}{2} \int_0^\infty S(\tilde{k})d\tilde{k} \sim \int_0^\infty S(\tilde{k})e^{i(4\pi\tilde{k}x)}d\tilde{k} \quad (1.4)$$

Die Funktion $I(x)$ bzw. $I'(x)$ ist das Meßsignal, daß das Michelson-Interferometer liefert und wird als *Interferogramm* bezeichnet. Im folgenden wird gezeigt, wie aus dem Interferogramm das Spektrum des Lichtes errechnet werden kann.

1.2 Die Fourier-Transformation

Eine mathematische Funktion $F(x)$ kann geschrieben werden als

$$F(x) = \int_{-\infty}^{\infty} A(\xi) e^{-i2\pi\xi x} d\xi \quad (1.5)$$

mit

$$A(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} F(x) e^{i2\pi\xi x} dx. \quad (1.6)$$

Dabei wird $A(\xi)$ die *Fouriertransformierte* von $F(x)$ genannt [1, 4]. Das bedeutet anschaulich gesprochen, daß sich die Funktion durch ihre harmonischen Anteile darstellen läßt.

Vergleicht man diese Umstellung mit Gleichung (1.4), erkennt man, daß sich die spektrale Intensität $S(\tilde{k})$ aus dem detektierten Signal $I'(x)$ durch eine Fouriertransformation berechnen läßt:

$$S(\tilde{k}) \sim \int_{-\infty}^{\infty} I'(x) e^{i2\pi\tilde{k}x} dx. \quad (1.7)$$

Die Abbildung 1.2 zeigt ein typisches Interferogramm und das daraus berechnete Spektrum. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß das erhaltene Spektrum $S(\tilde{k})$ nicht das endgültige Meßergebnis ist. In $S(\tilde{k})$ sind Einflüsse der Apparatur wie Spektrum der Lichtquelle, Transmissionsvermögen des Strahlteilers usw. enthalten¹. Deshalb ist es nötig, zwei Messungen durchzuführen: Eine Referenzmessung, bei der die Probe nicht im Strahlengang enthalten ist und eine Messung mit Probe. Durch anschließende Quotientenbildung wird das unverfälschte Spektrum ermittelt.

1.3 Anwendung und Korrekturverfahren

In der Praxis entspricht das gemessene Interferogramm nur näherungsweise der theoretischen Funktion $I'(x)$ laut Gleichung (1.4). Die Meßwerte liegen nur in einem endlichen Intervall Δx vor. Die Integration (1.7) muß also auf dies Intervall eingeschränkt werden. So ergibt sich z.B. bei monochromatischem Licht für $S(\tilde{k})$ kein δ -Peak mehr, sondern eine verbreiterte Struktur der Form $S(\tilde{k}) \sim \sin x/x$ [2].

¹Dies ist kein spezifisches Problem der Fourierspektroskopie.

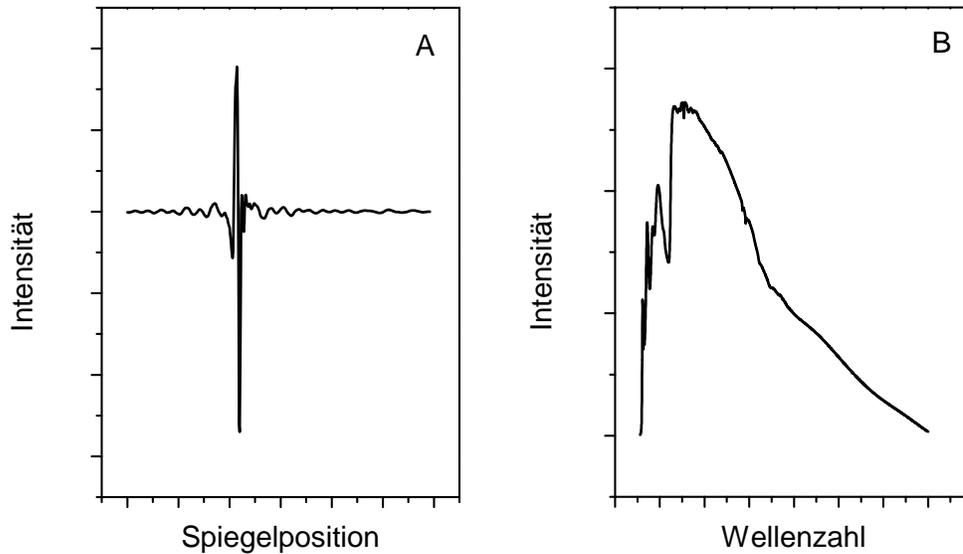


Abbildung 1.2: Typische Beispiele für Interferogramm (A) und Spektrum (B). Der zentrale Peak im Interferogramm entspricht dem Gangunterschied Null. In dieser Position interferiert Licht aller Wellenlängen konstruktiv. Die Position wird Weißlichtposition genannt.

Neben der Verbreiterung treten weitere Maxima in $S(\tilde{k})$ auf. Diese werden durch die Unstetigkeiten hervorgerufen, die durch das Abschneiden am Rande des Meßbereiches entstehen. Dieses Problem kann man umgehen, indem man das Interferogramm durch Faltung mit einer geeigneten, so genannten Apodisierungsfunktion an den Enden stetig gegen Null gehen läßt [2].

Das gemessene Interferogramm ist nicht völlig symmetrisch bzgl. der Weißlichtposition. Deshalb ist es in der Regel nötig, eine Phasenkorrektur durchzuführen, um Artefakte im Spektrum zu minimieren.

Da die Fouriertransformation mit dem PC numerisch durchgeführt wird, muß das kontinuierliche Meßsignal digitalisiert werden. Das Fourierintegral (1.7) wird durch eine entsprechende Summe, mit hinreichend hoher Dichte der Stützstellen, ersetzt. Gegebenenfalls wird die Zahl der Stützstellen erhöht, in dem an die Meßdaten an beiden Seiten des Interferogramms weitere Stützstellen mit Wert Null anhängt werden (engl. Zerofilling).

Kapitel 2

Grundlagen der Festkörperoptik

Optische Methoden bieten eine elegante Möglichkeit zur Untersuchung von vielfältigen Festkörpereigenschaften. Ein großer Vorteil der Optik ist, daß sie zerstörungsfrei arbeitet. Allein durch die Untersuchung des Lichtes, das von einem Medium reflektiert wird, können Schlüsse auf die physikalischen Vorgänge im Inneren des Mediums gezogen werden.

2.1 Die dielektrische Funktion

Die Wechselwirkung des Lichtes mit der Materie kann durch recht einfache Modelle beschrieben werden, die erstaunlich oft die Natur hinreichend gut beschreiben. Wie aus den Maxwell'schen Gleichungen hervorgeht, läßt sich das Licht als elektromagnetische Welle beschreiben (siehe z.B. [5]). So gilt im Fall der ebenen Welle für das elektrische Feld

$$\vec{E}(\vec{x}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x})}, \quad (2.1)$$

wenn \vec{x} der Ort, t die Zeit, ω die Winkelfrequenz und \vec{k} der Wellenvektor sind. Die Reaktion des Mediums auf ein solches Feld, also das dielektrische Verhalten, wird durch seine *Dielektrizitätskonstante* ε bestimmt. So gilt

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}, \quad (2.2)$$

wenn ε_0 die Feldkonstante des Vakuums und \vec{D} die dielektrische Verschiebung sind.

Die Bezeichnung Dielektrizitätskonstante ist etwas irreführend, weil $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$ von der Frequenz des Lichtes abhängt. Deshalb ist auch der Ausdruck *dielektrische Funktion* üblich. Die dielektrische Funktion ist im allgemeinen Fall komplex. Oft ist es nützlich, den Realteil ε_1 und den Imaginärteil ε_2 getrennt zu behandeln.

In optisch isotropen (z.B. kubischen) Festkörpern stehen \vec{D} und \vec{E} aus Gleichung 2.2 parallel zueinander. D.h. in diesem Fall ist ε eine skalare Größe. In allen anderen Fällen ist ε ein Tensor zweiter Stufe.

Direkt mit der komplexen dielektrischen Funktion sind der *Brechungsindex* n und der *Extinktionskoeffizient* k des Mediums verknüpft. Diese beiden Größen können zum komplexen Brechungsindex \tilde{n} zusammengefaßt werden:

$$\varepsilon = \tilde{n}^2 = (n - ik)^2. \quad (2.3)$$

Diese Beziehung wird auch als Maxwellsche Relation bezeichnet.

2.2 Kramers-Kronig-Transformation

Mit den Fresnelschen Formeln läßt sich zeigen, daß bei senkrechter Inzidenz für die Reflektivität gegenüber Vakuum gilt:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}. \quad (2.4)$$

Die Messung der Reflektivität für eine bestimmte Photonenenergie ist allein nicht ausreichend zur Bestimmung der optischen Konstanten bei dieser Energie. Allerdings sind n und k bzw. ε_1 und ε_2 nicht unabhängig voneinander. Beide Größen haben ihren Ursprung in dem selben physikalischen Vorgang, nämlich einer Anregung durch die elektromagnetische Strahlung. Ist die Reflektivität R in einem hinreichend großen Spektralbereich bekannt, können n und k bzw. ε_1 und ε_2 daraus berechnet werden.

Diese Umrechnung geschieht durch die aus der Theorie der komplexen Funktionen bekannte *Kramers-Kronig-Relation* (siehe z.B. [5]). Die Herleitung dieser Relation ist relativ aufwendig, deshalb soll hier nur das Resultat gebracht werden:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &= \frac{(1 - R)^2 - 4R \sin^2 \delta}{(1 + R - 2\sqrt{R} \cos \delta)^2}, \\ \varepsilon_2(\omega) &= \frac{4(1 - R)\sqrt{R} \sin \delta}{(1 + R - 2\sqrt{R} \cos \delta)^2}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Dabei ist δ das Integral

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \ln \left| \frac{\omega' - \omega}{\omega' + \omega} \right| \frac{d \ln R(\omega')}{d\omega'} d\omega'. \quad (2.6)$$

Bemerkenswert ist dabei die Tatsache, daß über den gesamten Energie- bzw. Frequenzbereich, also von 0 bis ∞ integriert wird. Dieser Bereich kann natürlich

durch ein Experiment nicht abgedeckt werden. Jedoch schwächt der lokale Charakter der Kramers-Kronig-Transformation dieses Problem: Wie aus Gleichung (2.6) ersichtlich, wird der Integrand klein, wenn ω' weit von ω entfernt ist. Somit gehen Frequenzbereiche, die weit vom interessierenden Bereich entfernt sind, nur schwach in das Integral ein.

Wie weiterhin aus Gleichung (2.6) ersichtlich, geht die Ableitung der Reflektivität in das Integral ein. Deshalb sollten alle Bereiche mit starker Änderung der Reflektivität vom Meßbereich abgedeckt werden, weil sonst falsche Absolutwerte von δ und damit von ε_1 und ε_2 nicht auszuschließen sind.

Energiebereiche außerhalb des Meßbereiches können durch geeignete Extrapolationen beschrieben werden (siehe z.B. [5]). Die Extrapolationen sollten sich aus besagtem Grund stetig und stetig in der ersten Ableitung den Meßdaten anschließen.

2.3 Mikroskopische Modelle

Wie im Abschnitt 2.1 erläutert, beschreibt die dielektrische Funktion die Reaktion des Festkörpers auf das Eintreffen von elektromagnetischer Strahlung. Mikroskopisch wird das Verhalten als Anregung bestimmter Prozesse verstanden. Einerseits sind *Interbandübergänge* möglich, also Übergänge von Elektronen zwischen Energieniveaus verschiedener Bänder, andererseits sind *Intrabandübergänge* möglich. Dies sind Übergänge innerhalb des Leitungsbandes zwischen besetzten und unbesetzten Energiezuständen. Bei einem solchen Übergang unterscheiden sich Anfangs- und Endzustand immer im Impuls. Deshalb ist zur Anregung ein weiterer Stoßpartner nötig, weil das eintreffende Photon nicht die benötigte Impulsdifferenz liefern kann.

Eine andere Art von Anregung ist die kollektive Anregung aller Elektronen im Leitungsband zur Schwingung. Diese Vielteilchenanregung setzt (quasi) freie Elektronen voraus, wie sie in Metallen existieren.

Im folgenden werden zwei einfache klassische Modelle erläutert, die die Anregung von gebundenen bzw. freien Elektronen beschreiben können.

Theorie von Lorentz

Für ein gebundenes Elektron im Festkörper, auf das das elektrische Feld $E = E_0 e^{i\omega t}$ der eintreffenden Strahlung wirkt, läßt sich folgende Bewegungsgleichung aufstellen [5, 6, 7]:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + fx = eE_0 e^{i\omega t}. \quad (2.7)$$

Dabei ist m die Masse des Elektrons und x der Ort des Elektrons. Es wird angenommen, daß das Elektron wie durch eine Feder mit der Federkonstante f an seinem Ort gehalten wird und γ die Dämpfung der Elektronenbewegung ist.

Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet

$$x = \frac{e}{m} \frac{1}{(f/m) - \omega^2 + i\omega\gamma} E. \quad (2.8)$$

Dabei ist $\sqrt{f/m} =: \omega_0$ die Resonanzfrequenz der Schwingung und entspricht der Anregungsenergie des zugrundeliegenden elektronischen Übergangs. Der Reziprokwert der in Gleichung (2.7) eingeführten Dämpfung γ wird als mittlere Lebensdauer $\tau = 1/\gamma$ des Übergangs interpretiert.

Weiterhin gilt $\alpha = \frac{Nex}{E}$ und $\varepsilon = 1 + \frac{\alpha}{\varepsilon_0}$, wenn α die Polarisierbarkeit und N die Elektronenkonzentration sind. Also folgt:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}. \quad (2.9)$$

Eine Zerlegung der dielektrischen Funktion in Real- und Imaginärteil ergibt:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &= 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}, \\ \varepsilon_2(\omega) &= \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{\omega\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

In Abbildung 2.1 ist der typische Verlauf von ε_1 und ε_2 entsprechend Gleichungen (2.10) gezeigt.

Theorie nach Drude

Bekanntermaßen existieren in Metallen näherungsweise freie Elektronen. Für eine theoretische Beschreibung kann man ähnlich vorgehen wie bei der Behandlung der Lorentztheorie im vorhergehenden Abschnitt. Der Unterschied ist, daß nun keine Rückstellkraft in die Bewegungsgleichung aufzunehmen ist. Die Bewegungsgleichung vereinfacht sich somit zu

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} = eE_0 e^{i\omega t}. \quad (2.11)$$

Analog zum vorhergehenden Abschnitt ergibt sich für die dielektrische Funktion

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &= \varepsilon_\infty - \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2}, \\ \varepsilon_2(\omega) &= \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

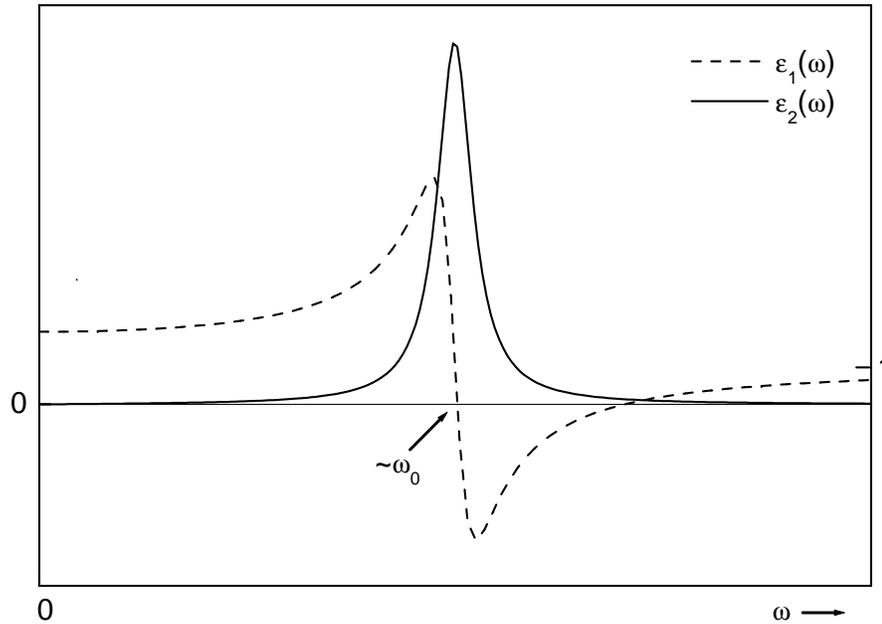


Abbildung 2.1: Der typische Verlauf von ϵ_1 und ϵ_2 nach der Lorentztheorie.

Im Realteil von wurde die 1 durch ϵ_∞ ersetzt, um evtl. auftretende Beiträge von höherenergetischen Anregungen zu berücksichtigen. Der Ausdruck

$$\sqrt{Ne^2/(\epsilon_0 m)} =: \omega_p \quad (2.13)$$

wird in diesem Zusammenhang Plasmafrequenz genannt. Dem liegt folgende Vorstellung zugrunde: Man geht von einem Metallmodell aus, in dem die Leitungselektronen zusammen mit den positiv geladenen Gitterionen ein Plasma bilden. Durch die eintreffende Strahlung wird das quasi ideale Elektronengas zu longitudinalen Wellen angeregt. Es kann gezeigt werden, daß die Winkel Frequenz der Wellen ω_p beträgt (siehe z.B. [5]). Im Gegensatz zu den Inter- und Intra-bandübergängen handelt es sich also hier um eine kollektive Anregung aller Leitungselektronen. Die dieser Anregung zugeordneten Quasiteilchen werden Plasmonen genannt.

In Abbildung 2.2 ist der typische Verlauf von ϵ_1 und ϵ_2 nach den Gleichungen (2.12) gezeigt.

Bisher wurden die Elektronen als völlig frei angenommen. Die jedoch tatsächlich herrschenden, durch das Kristallpotential bedingten Kräfte, können dadurch berücksichtigt werden, daß den Leitungselektronen die effektive Masse m^* zugeordnet wird.

Im allgemeinen kommen bei Metallen zusätzlich zur Plasmaanregung weitere Intra-band- und Interbandübergänge hinzu. Für eine vollständige Beschreibung

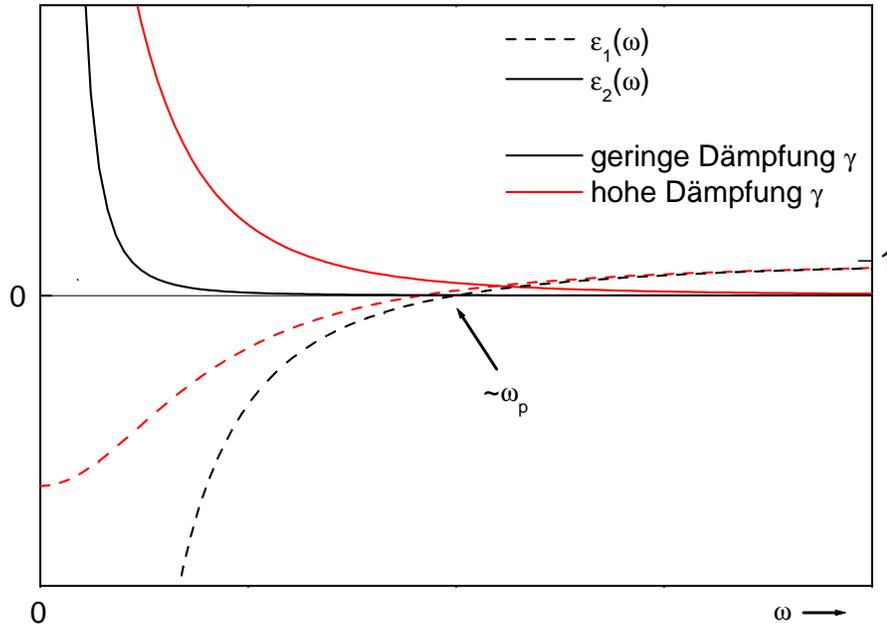


Abbildung 2.2: Der typische Verlauf von ϵ_1 und ϵ_2 nach der Drudetheorie. Es ist das Verhalten für zwei verschiedene Dämpfungen eingezeichnet.

der dielektrischen Funktion können die einzelnen Terme additiv überlagert werden und es ergibt sich:

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + \sum_j f_j \frac{\omega_p^2(\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_j^2}, \\ \epsilon_2(\omega) &= \frac{\omega_p^2\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} + \sum_j f_j \frac{\omega_p^2\omega\gamma_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_j^2}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Dabei ist f_j die Oszillatorstärke des jeweiligen Lorentz-Oszillators. Sie beschreibt die aus quantenmechanischen Überlegungen folgende Anregungswahrscheinlichkeit des zugrundeliegenden Übergangs.

Kapitel 3

Grundlagen zum Materialsystem $U_xLa_{1-x}S$

Das physikalische Verhalten des Materialsystems $U_xLa_{1-x}S$ wird in besonderer Weise von dem Einfluß der $5f$ -Elektronen des Urans bestimmt. Durch den besonderen, lokalen Charakter der f -Quantenzustände ergeben sich vielfältige interessante Festkörpereigenschaften [8]. Dies ist der Grund, weshalb die Untersuchung von f -Elektronen Systemen einen wichtigen Aspekt aktueller Forschung auf dem Gebiet der Festkörperphysik darstellt.

3.1 f -Elektronen Systeme

Die quantenmechanischen f -Wellenfunktionen ergeben eine maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe des Kerns, die mit zunehmenden Abstand stark abnimmt. So besitzen sie in der Regel eine wesentlich stärkere (räumliche und energetische) Lokalisierung als die s - oder d -Wellenfunktionen [9]. In einem Festkörper wechselwirken die Elektronen benachbarter Atome untereinander. Je nach Ausbreitung der Wellenfunktion entsteht eine mehr oder weniger starke Überlappung. Bei den f -Wellenfunktionen verhält es sich häufig so, daß die Überlappung sehr gering ist. Man befindet sich an der Grenze zwischen einem quasi unabhängigen Verhalten und einer Wechselwirkung der Wellenfunktionen. Deshalb hängt das Verhalten des Systems sehr empfindlich von dem Grad der Überlappung ab. Dies äußert sich in vielfältiger Weise in wichtigen Festkörpereigenschaften.

Bekanntermaßen gibt es zwei Reihen von Elementen, die eine teilbesetzte f -Schale besitzen. Dies sind zum einen die Elemente der seltenen Erden, auch Lanthanide genannt, bei denen in der Regel die $4f$ -Zustände teilbesetzt sind, zum anderen sind es die Aktinide, bei denen in der Regel die $5f$ -Zustände teilbesetzt sind.

Im Prinzip sind die Wellenfunktionen der $4f$ -Zustände weniger ausgedehnt als die der $5f$ -Zustände, so daß die Elemente und Verbindungen der seltenen Erden stärker lokalisierte f -Zustände besitzen, während bei den Aktiniden der Grad der Lokalisierung schwächer ist und sich bandartige Zustände ergeben.

Ferner hängt der Grad der Lokalisierung von den Atomabständen ab. Durch Verwendung verschiedener Elemente und Herstellung von Verbindungen läßt sich die Gitterkonstante und somit der Atomabstand gezielt variieren. Die Änderung der Gitterkonstante bietet also ein Instrument zum systematischen Studium dieser Vorgänge.

Bei den Aktiniden bieten sich zur Untersuchung insbesondere Uran und dessen Verbindungen an, während die übrigen Aktinide eine starke Radioaktivität bzw. Toxizität besitzen, was den Umgang mit diesen Materialien erheblich erschwert. Als Uranverbindungen bieten sich u.a. die Uran-Pniktide UN, UP, UAs, USb und die Uran-Chalkogenide US, USe, UTe an, die als Einkristalle verfügbar sind. Die Variation der Atomabstände erfolgt durch die entsprechende Wahl des Anions. Eine weitere Methode ist die Herstellung von Mischverbindungen also die Ersetzung einer Atomsorte durch eine entsprechende andere Atomsorte, wie es bei dem hier verwendeten System $U_xLa_{1-x}S$ der Fall ist.

Eine andere Möglichkeit, die Gitterkonstante zu verändern, besteht darin, hohen mechanischen Druck an das System anzulegen. So lassen sich die Überlappungen der Wellenfunktionen an einer einzigen Probe verändern, ohne die chemische Zusammensetzung zu beeinflussen.

3.2 Optische Eigenschaften von US und LaS

Es hat sich gezeigt, daß die Optik bei der Untersuchung der f -Elektronensysteme ein wertvolles Werkzeug darstellt. Die optischen Eigenschaften von US wurden in der Vergangenheit intensiv untersucht (siehe z.B. [10, 11, 12, 13]). Im Bereich der Photonenenergie bis 3 eV wird das Reflektivitätsspektrum durch folgende Strukturen dominiert:

- Es gibt zwei Interbandübergänge bei 1,15 und 2,75 eV.
- Die Plasmonen sind stark gedämpft.
- Ein besonderer Phonon-Übergang liegt bei ca. 40 meV vor.

Abbildung 3.1 zeigt die Bandstruktur und Zustandsdichte (engl. density of states = DOS) von US berechnet nach der *full-potential linear augmented plane wave* (FLAPW) Methode, die von quasi freien Elektronen aus geht bzw. nach der *tight-binding* (TB) Methode, die von gebundenen Zuständen ausgeht [14]. Die

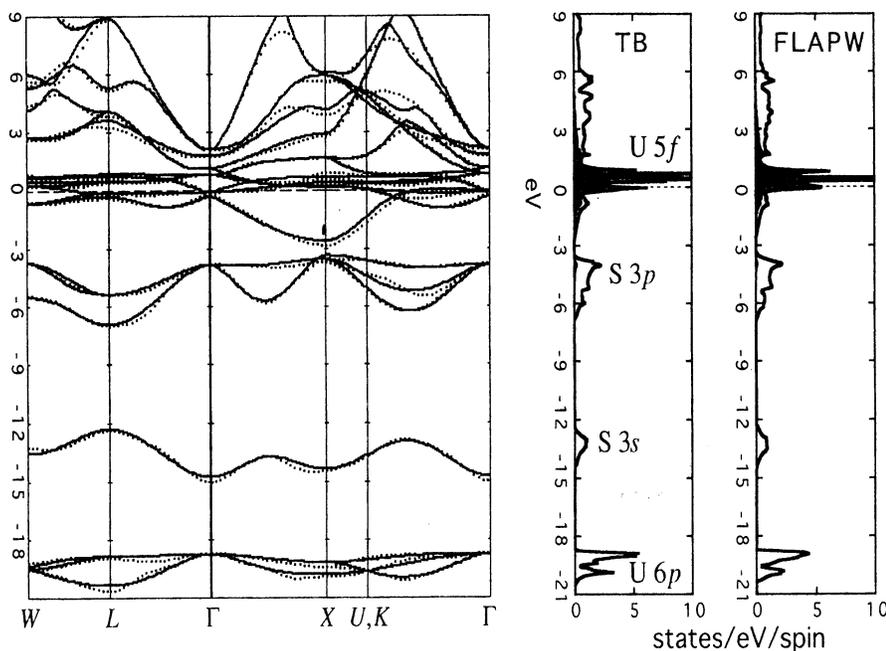


Abbildung 3.1: Bandstruktur und Zustandsdichte von US nach [14]. Berechnet nach der FLAPW Methode und dem TB Modell.

Abbildung 3.2 zeigt ein Schema der Zustandsdichte in der Umgebung der Fermienergie [12]. Deutlich zu sehen ist die große partielle $5f$ -Zustandsdichte in der Nähe der Fermienergie E_F . Aufgrund der d - f -Hybridisierung ist die partielle $6d$ -Zustandsdichte in diesem Bereich verringert. Somit entstehen die Maxima d_1 und $d_{t_{2g}}$ der partiellen d -Zustandsdichte unter- und oberhalb der Fermienergie. Die in den optischen Spektren gefundenen Strukturen bei 1,15 und 2,75 eV werden als $f(E_F) \rightarrow d_{t_{2g}}$ Übergang (A) und $d_1 \rightarrow f$ Übergang (B) interpretiert [10, 12, 13].

Ein bemerkenswertes Verhalten in den optischen Spektren wurde bei der Energie von ca. 40 meV (und bei USe bei ca. 20 meV) gefunden [11, 12, 13]. Die dielektrische Funktion zeigt eine deutliche Struktur, die als optische Anregung von Phononen interpretiert wird. Jedoch sind wegen des metallischen Charakters von US die transversalen und longitudinalen optischen Phononenenergien im Zentrum der Brillouin-Zone entartet. Deshalb verschwindet das Matrixelement $M \propto \omega_T^2 - \omega_L^2$ bei $q \rightarrow 0$ und somit ist eine optische Anregung nicht erlaubt [5]. Bei $q > 0$ gibt es hingegen eine endliche Anregungswahrscheinlichkeit. Es wird angenommen, daß ein gleichzeitiger $d \leftrightarrow f$ Interbandübergang einen Impulsbeitrag liefert und somit eine Anregung ermöglicht¹. Der $d \leftrightarrow f$ Übergang vollzieht sich am Fermienergie

¹Das anregende Photon hat einen Impuls von $q \simeq 0$.

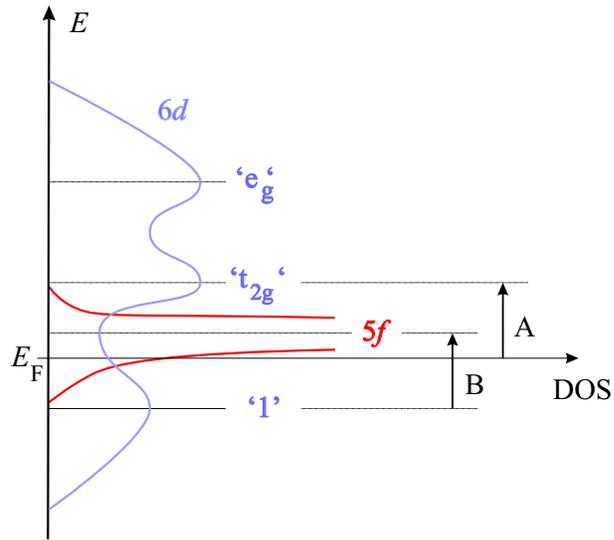


Abbildung 3.2: Einfaches Schema der Zustandsdichte von US nach [12]. Bei A und B handelt es sich um Interbandübergänge.

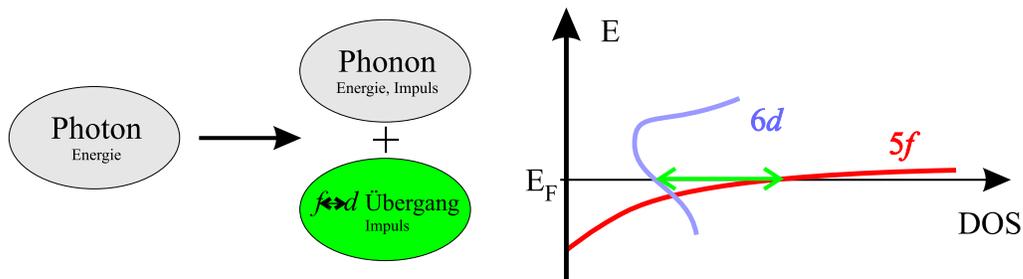


Abbildung 3.3: Uransulfid: Die Anregung bei ca. 40 meV kann als Dreiteilchenprozeß verstanden werden: Das eintreffende Photon regt ein Phonon an, das dessen Energie aufnimmt. Die Impulsdifferenz wird von einem $d \leftrightarrow f$ Übergang am Fermi-niveau mit $\Delta E = 0$ ausgeglichen.

und trägt mit keiner Energie bei. Die Abbildung 3.3 illustriert diesen Prozeß. Diese Interpretation wird von Neutronenstreu-Experimenten gestützt, die die gleiche Energie für ein optisches Phonon bei $q \simeq 0$ ergeben [15, 16].

Im Gegensatz zum US hat LaS keine besetzten f -Zustände. Abbildung 3.4 zeigt die Zustandsdichte von LaS, wie sie nach der *full-potential linear muffin-tin orbital* (LMTO) Methode, die auf der *local-density approximation* (LDA) basiert und von quasi freien Elektronen ausgeht, berechnet wurde [17]. Am Fermi-niveau befinden sich hauptsächlich $5d$ -Zustände des Lanthans. Dies verleiht dem LaS metallischen Charakter. Optisch zeigt sich bis ca. 3 eV im wesentlichen ein Drude-Verhalten [18, 19]. Bei Energien unterhalb 0,5 eV treten jedoch Abweichungen vom gewöhnlichen Drude-Verhalten auf.

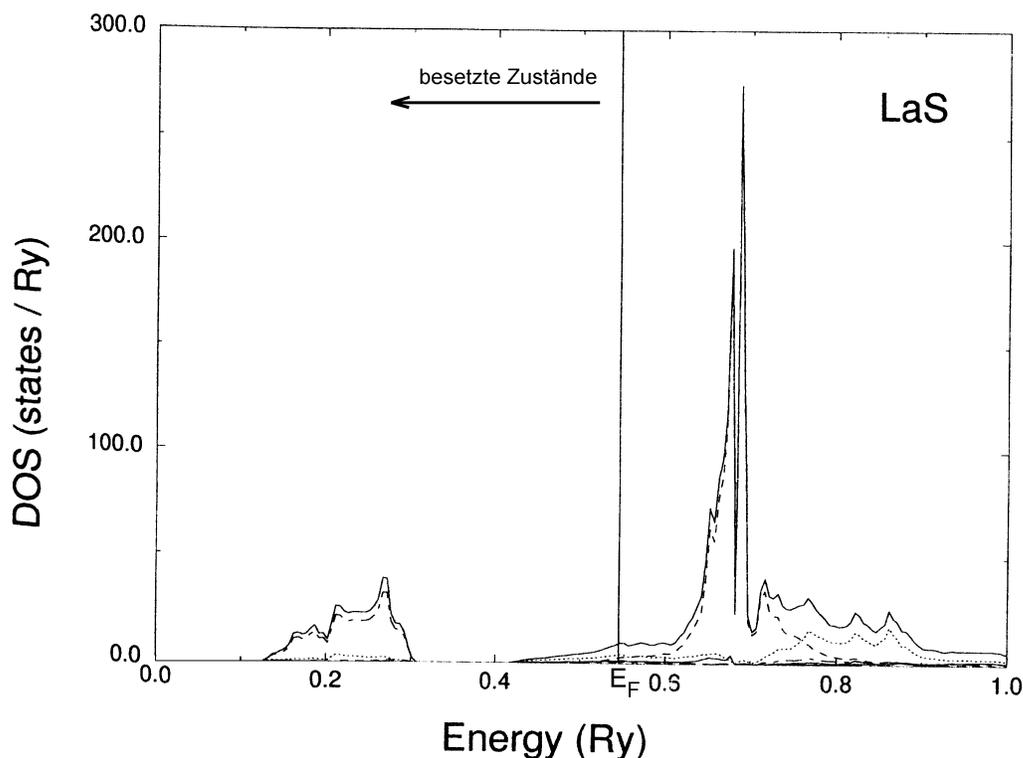


Abbildung 3.4: Zustandsdichte von LaS nach [17]. Berechnet nach der LMTO Methode. Die gesamte Zustandsdichte wird durch die durchgezogene Linie gezeigt, der Schwefel p Anteil ist durch eine strichpunktierte Linie, der Lanthan d Anteil durch gepunktete Linien und der Lanthan f Anteil durch eine gestrichelte Linie angedeutet.

Aufgrund der freien f -Zustände bei ca. 3 eV über dem Fermi-niveau kann es zu $5d(E_F) \rightarrow 4f$ Anregungen kommen, wie sie bei LaSe durch optische und magnetooptische Messungen beobachtet wurden [21].

3.3 $U_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ Mischverbindungen

In dieser Arbeit wurden Mischverbindungen zwischen US und LaS untersucht. Sowohl US als auch LaS besitzen die NaCl Kristallstruktur, wie sie Abbildung 3.5 zeigt. Durch die Beimischung von Lanthan werden die Gitterplätze des Urans durch Lanthan-Atome ersetzt. Deshalb wird dadurch sowohl eine Erhöhung der Gitterkonstante als auch eine Verringerung der Zahl nächster Uran-Nachbarn erzielt, was beides zur geringeren Überlappung der $5f$ -Wellenfunktionen führt, zumal Lanthan keine besetzten f -Zustände hat.

In erster Näherung ist somit von einem linearen Zusammenhang zwischen Konzentration x und dem Grad der Lokalisierung der f -Zustände auszugehen. Magnetisierungsmessungen und Untersuchungen der Transporteigenschaften geben

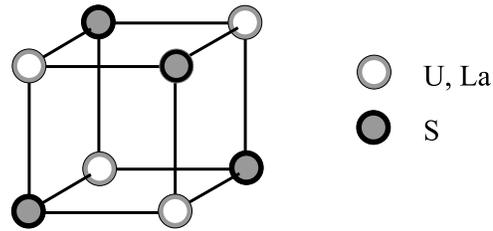


Abbildung 3.5: Einheitszelle von $U_xLa_{1-x}S$ (NaCl Kristallstruktur). Bei den Mischverbindungen sind die Kation-Gitterplätze teilweise mit Uran und teilweise mit Lanthan-Atomen in entsprechendem Verhältnis besetzt.

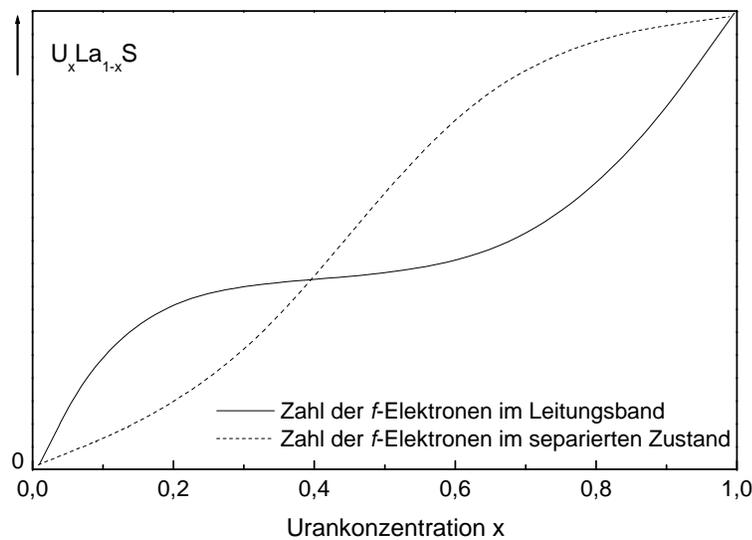


Abbildung 3.6: Qualitative Darstellung der Zahl der f -Elektronen im Leitungsband und der Zahl der f -Elektronen im separierten Zustand. Erklärung siehe Text.

jedoch Hinweise, daß die Zusammenhänge hier komplexer sind [22, 23]. Die Autoren gehen dabei davon aus, daß ein Teil der f -Elektronen beim Einbau in den Wirtskristall am Uran gebunden bleibt. Diese Elektronen bilden einen lokalisierten Zustand unterhalb der Fermienergie.

Es wird weiter davon ausgegangen, daß dieser separierte Zustand unabhängig von dem f -Band in der Nähe des Fermi-niveaus mit f -Elektronen besetzt werden kann. Die Abbildung 3.6 zeigt schematisch die Verteilung der f -Elektronen in Abhängigkeit von der Urankonzentration x . Die Autoren sprechen von drei Konzentrationsbereichen mit unterschiedlichen Verhalten: Für geringe Urankonzentrationen $x \lesssim 0,1$ werden beide Zustände mit f -Elektronen aufgefüllt. Für $0,3 \lesssim x \lesssim 0,6$ wird im wesentlichen nur der separierte Zustand weiter aufgefüllt, während die Zahl der Elektronen im Leitungsband annähernd gleich bleibt. Bei weiterer Anreicherung mit Uran wird der separierte Zustand kaum weiter auf-

gefüllt und die hinzukommenden f -Elektronen besetzen das Leitungsband weiter. Ferner wurden an $U_xLa_{1-x}S$ Neutronenstreuungs-Experimente und Messungen der spezifischen Wärmekapazität durchgeführt [24, 25]. Diese Untersuchungen geben Hinweise auf eine deutliche Reduktion des magnetischen Moments pro Uran-Atom unterhalb von Konzentrationen von $x \simeq 0,6$ -

Kapitel 4

Experimentelles

4.1 Proben-Präparation

Es standen insgesamt sechs $U_xLa_{1-x}S$ Proben zur Verfügung; je eine Probe der Konzentration $x=0, 0,15, 0,55, 1$ und zwei Proben der Konzentration $x=0,08$. Die Proben wurden nach der Mineralisierungs-Methode als Einkristalle von O. Vogt an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich hergestellt [26, 27]. Im Anhang A.2 sind einige Eigenschaften der Proben aufgeführt.

Durch Reflektivitätsmessungen sollen die optischen Eigenschaften der Proben untersucht werden. Die Messung geschieht an an der Probenoberfläche. Deswegen ist eine Oberfläche von hoher Qualität erforderlich.

$U_xLa_{1-x}S$ reagiert über einen längeren Zeitraum mit dem Sauerstoff der Luft. Die Oberflächen der Proben waren teilweise korrodiert. Außerdem waren die Probenoberflächen teilweise nicht eben, sondern enthielten Stufen. (Siehe dazu Anhang A.3, wo Photographien der Probenoberflächen gezeigt werden.) Aus diesen Gründen war eine Nachbearbeitung der Oberflächen notwendig. Eine sehr gute Oberflächenqualität erhält man durch Spaltung der Kristalle. Diese Methode war jedoch aufgrund der relativ geringen Probengrößen und der Probenform hier nicht praktikabel. Stattdessen wurden die Probenoberflächen geschliffen bzw. poliert. Entsprechend der Strahlenschutzverordnung waren bei den radioaktiven Proben besondere Vorkehrungen zu treffen, um eine unkontrollierte Ausbreitung von radioaktiven Stäuben zu verhindern. Der Zeitaufwand zur Vorbereitung war daher erheblich.

Es stellte sich heraus, daß ein Schliff mit Papier Körnung 2400¹ ausreicht. Eine anschließende Politur beseitigt zwar die feinen Kratzer, die beim Schliff entstanden sind, jedoch wird durch die Politur die Probenoberfläche an den Rändern abgerundet. Durch die unebene Oberfläche wird das Licht undefiniert reflektiert,

¹Dies entspricht einer Schleifkorngröße von ca. 10,6 μm .

was sich negativ auf die Messung auswirkt. Die Reflektivität der polierten Proben war im verwendeten Meßbereich bis zu 2 % geringer, als die der nicht polierten Proben. Die beim Schliff entstehenden feinen Kratzer sind nur unter dem Mikroskop zu erkennen, während die Probe mit dem unbewaffneten Auge wie ein perfekter Spiegel erscheint.

4.2 Das Fourier-Spektrometer

Für die Messungen stand ein kommerzielles Fourier-Spektrometer vom Typ Bruker IFS113v FT-IR zur Verfügung. Das Spektrometer erlaubt Messungen in Transmission und Reflexion im infraroten Bereich von 10 cm^{-1} bis 10000 cm^{-1} , was einer Photonenenergie von 1,2 meV bis 1,2 eV entspricht.

Im folgenden wird der für diese Arbeit verwendete Aufbau beschrieben. Das Spektrometer ist modular aufgebaut. Es besteht im wesentlichen aus der Strahlungsquelleneinheit, der Interferometereinheit, der Probenkammer und der Detektoreinheit. Abbildung 4.1 zeigt den schematischen Aufbau des Spektrometers und Abbildung 4.2 zeigt eine Photographie. Im folgenden werden die einzelnen Teilsysteme näher beschrieben.

Die gesamte Optik ist evakuierbar. Dadurch werden Absorptionen des Meßlichtes an der Luft vermieden. Insbesondere das in der Luft enthaltene Wasser und CO_2 erweisen sich als störend, weil sie Absorptionsbanden haben, die im interessierenden Meßbereich liegen.

4.2.1 Die Strahlungsquellen

Um den großen Spektralbereich abzudecken, stehen drei wassergekühlte Strahlungsquellen zur Verfügung: Eine Halogenlampe, eine Globarquelle und eine Quecksilber-Gasentladungslampe. Mittels eines beweglichen Spiegels wird zwischen den verschiedenen Quellen umgeschaltet. Die Abbildung 4.3 gibt einen Überblick über die Emissionsbereiche der Strahlungsquellen.

4.2.2 Die Interferometereinheit

In dieser Einheit befindet sich das Michelson-Interferometer, welches das Herzstück des Spektrometers bildet. Das Michelson-Interferometer ist hier etwas anders als vom gewohnten senkrechten Aufbau realisiert.

Zunächst wird das Licht durch ein entsprechendes Filter geleitet. Das Filter dient zum Schutz der Strahlteiler vor Überhitzung und ggf. zur Absenkung der Intensität, um ein Übersteuern des Detektors zu vermeiden. Danach erreicht das Licht

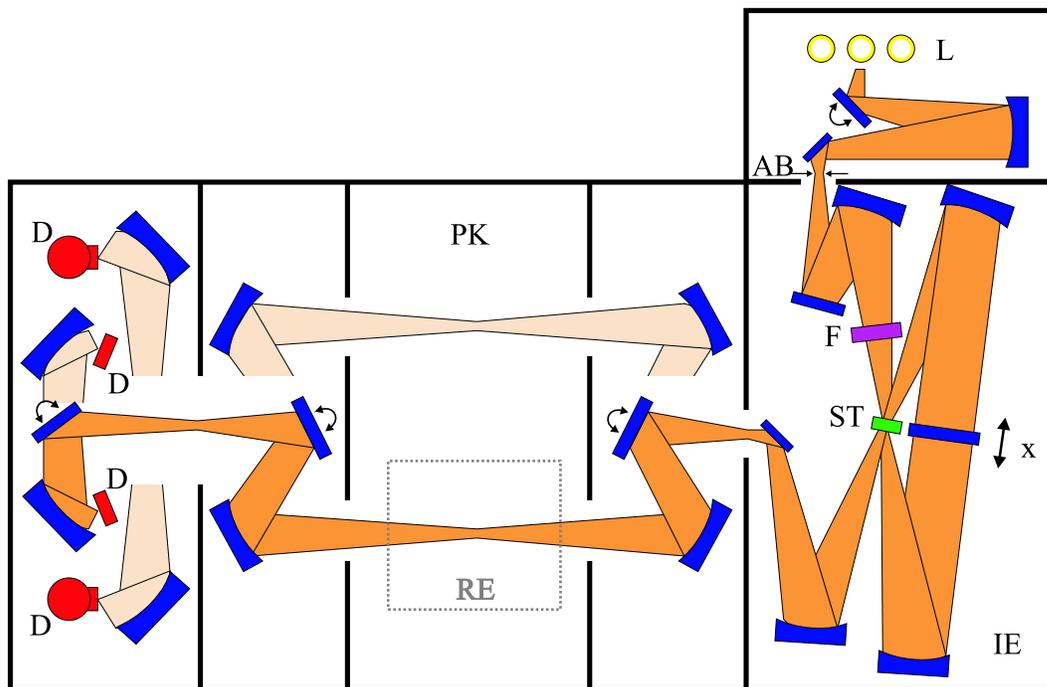


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des IFS 113v. L: Lichtquellen, AB: Aperturblende, IE: Interferometereinheit mit F: Filter, ST: Strahlteiler, x: beweglicher Doppel-Spiegel. PK: Probenkammer, D: Detektoren. In die PK wird die Reflektionseinheit RE gebracht. Einzelheiten zur RE sind im Abschnitt 4.2.6 beschrieben. Die hell eingezeichneten Strahlen stellen alternative Lichtwege dar.



Abbildung 4.2: Photographie des Spektrometers Bruker IFS 113v FT-IR. Gut sichtbar sind die goldfarbenen Bolometer auf der Oberseite des Spektrometers.

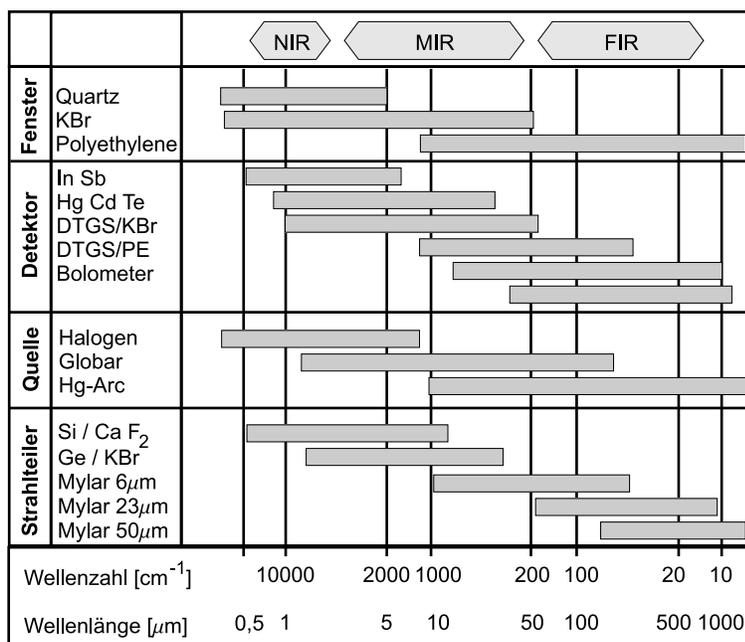


Abbildung 4.3: Überblick über die Arbeitsbereiche der Strahlungsquellen, Detektoren, Fenster (zur Verwendung mit dem Kryostaten) und Strahlteiler gemäß Herstellerangaben.

den Strahlteiler. Je nach Spektralbereich und Meßsituation können verschiedene Filter und Strahlteiler gewählt werden (siehe auch Abbildung 4.3). Durch die Fokussierung der Strahlung auf den Strahlteiler sind nur relativ kleine Strahlteiler erforderlich. Durch den Strahlteiler wird das Licht in zwei Teilstrahlen gesplittet. Beide Teilstrahlen gelangen von je einer Seite auf den beweglichen Doppel-Spiegel. An diesem Doppel-Spiegel werden sie reflektiert und am Ort des Strahlteilers wieder vereinigt. Wie in Abschnitt 1.1 beschrieben, bestimmt die Position x des Doppel-Spiegels die Interferenz des Lichtes. Diese Position wird sehr genau durch ein zweites Michelson-Interferometer, das mit Laserlicht arbeitet, gemessen. In Abbildung 4.1 ist das zusätzliche Interferometer nicht eingezeichnet.

4.2.3 Die Probenkammer

In der Grundkonfiguration, wie sie in Abbildung 4.1 gezeigt wird, kann eine Probe in Transmission gemessen werden. Dazu wird die Probe in den Fokus des Strahls gebracht. Für Messungen in Reflexion ist eine erweiterte Strahlführung nötig. Die Einzelheiten dazu werden in Abschnitt 4.2.6 beschrieben. Es kann an zwei verschiedenen Orten in der Probenkammer gemessen werden, dadurch können zwei verschiedene Experimente unabhängig voneinander aufgebaut werden. So wurden in der Regel in einem Kanal der Kammer Transmissionsmessungen und im

anderen Kanal Reflektivitätsmessungen durchgeführt. Die Benutzung des einen Kanals zur Referenzmessung und des anderen Kanals zur Messung der Probe ist nicht möglich, wie Testmessungen zeigten, da sich beide Kanäle zu stark unterscheiden.

4.2.4 Die Detektoren

Es standen insgesamt sechs Detektoren zur Verfügung. Je nach Spektralbereich wird der entsprechende Detektor verwendet.

Für den nahen Infrarotbereich (NIR) bzw. den mittleren Infrarotbereich (MIR) kann der Indium-Antimonid (InSb) bzw. der Quecksilber-Cadmium-Tellurid (MCT) Detektor verwendet werden. Diese Detektoren basieren auf den photoleitenden Materialien InSb und MCT. Beide Detektoren werden zum Betrieb auf Stickstofftemperatur gekühlt.

Weiterhin stehen zwei deuterierte Triglyzinsulfat (DTGS) Detektoren zur Verfügung. Sie können jeweils für den MIR bzw. den fernen Infrarotbereich (FIR) verwendet werden. Es sind thermische Detektoren, die den pyroelektrischen Effekt ausnutzen. Der DTGS Kristall besitzt ein permanentes elektrisches Dipolmoment und reagiert bei einer plötzlichen Störung der Orientierung der Dipolmomente etwa durch einen Wärmeimpuls mit Auftreten von Kompensationsladungen an den Kristallenden. Die so entstehende Spannung kann zur Messung von auftretender IR-Strahlung, die eine Erwärmung des Kristalls verursacht, verwendet werden.

Schließlich gibt es zwei Halbleiter-Bolometer. Sie werden für FIR- und auch für MIR- Messungen benutzt. Auch die Bolometer verwenden einen thermischen Effekt zur Messung der IR-Strahlung. Es wird die Änderung der Leitfähigkeit von dotiertem Silizium bei Erwärmung benutzt. Damit auch sich schnell ändernde Signale detektiert werden können (was gerade bei der FT-Spektroskopie wichtig ist), muß die Wärmekapazität des Siliziums gering sein. Dies wird durch eine tiefe Arbeitstemperatur erreicht². Die Bolometer werden zur Messung mit Helium gekühlt. Während das eine Bolometer bei ca. 4 K betrieben wird, wird bei dem anderen die Temperatur durch Abpumpen des Heliums weiter gesenkt. Das letztere detektiert einen etwas niedrigeren Energiebereich, hat jedoch eine geringere Empfindlichkeit.

Die Bolometer sind in Abbildung 4.1 nicht eingezeichnet. Sie sind über der Detektor-kammer montiert. Mittels eines ausklappbaren Spiegels kann das Licht zu den Bolometern gelenkt werden. Die Bolometer sind in Abbildung 4.2 gut sichtbar.

Die Abbildung 4.3 gibt einen Überblick über die Arbeitsbereiche der Detektoren.

Die Messungen für diese Arbeit wurden mit den Bolometern und dem MCT- und InSb-Detektor durchgeführt. Die DTGS-Detektoren haben sich als zu unemp-

²Denn bei $T \rightarrow 0$ geht die Wärmekapazität für ebenfalls gegen Null [28].

findlich erwiesen, zumal die Proben aufgrund ihrer geringen Größe insgesamt nur wenig Lichtintensität reflektieren können. Bei dem Bolometer, das abgepumpt werden muß, kam ein weiteres Problem hinzu: Die zum Abpumpen benötigte Pumpe erzeugte mechanische Schwingungen, die sich als hartnäckiges Störsignal bemerkbar machten, was im Meßfehler berücksichtigt werden muß.

4.2.5 Computer und Software

Das Spektrometer wird über einen PC der Klasse Pentium II gesteuert. Als Software wird das Programm OPUS NT 3.1 des Herstellers verwendet. Über die Software werden die gewünschten optischen Elemente, wie Quelle, Detektor, etc., ausgewählt und die Messung gestartet. Die Software errechnet aus den gemessenen Interferogrammen das Spektrum. Es werden also die Fouriertransformation sowie die gewünschten Korrekturtransformationen selbständig durchgeführt.

Im Anhang A.4 sind die verwendeten Konstellationen und Parameter aufgelistet.

4.2.6 Die Reflexionseinheit

In dieser Arbeit wurden Einkristalle mit metallischem Charakter untersucht. Aufgrund der Dicke der Proben sind deshalb nur Messungen in Reflexion sinnvoll.

Um Reflektivitätsmessungen mit möglichst verlässlichen Absolutwerten und hoher Genauigkeit an vergleichsweise kleinen Proben durchzuführen, ist eine sehr präzise Positionierung und Ausrichtung der Probe und der Referenz nötig. Ein wesentlicher Teil der experimentellen Arbeit bestand darin, diese Probleme zu lösen.

Voraussetzungen für Reflektivitätsmessungen

Wie in Abschnitt 1.2 dargestellt sind immer zwei Messungen nötig, um die Einflüsse der Apparatur zu kompensieren: Es wird eine Referenzmessung und eine Probenmessung durchgeführt. Durch Quotientenbildung wird das eigentliche Spektrum ermittelt. Im Falle von Transmissionsmessungen wird zur Referenzmessung einfach die Probe aus dem Strahlengang entfernt. Im Falle von Reflektivitätsmessungen wird als Referenz ein möglichst idealer Spiegel verwendet. Im infraroten Spektralbereich bietet sich ein Goldspiegel an. Gold hat im infraroten Spektralbereich eine Reflektivität von nahezu 1 und seine Oberfläche neigt nicht zur Korrosion.

Es ist sehr wichtig, daß Referenz und Probe an die gleiche Stelle gebracht werden und gleich ausgerichtet sind. Ein Grund dafür ist, daß bei falscher Ausrichtung weniger Licht den Detektor erreicht und somit die Absolutwerte des Spektrums

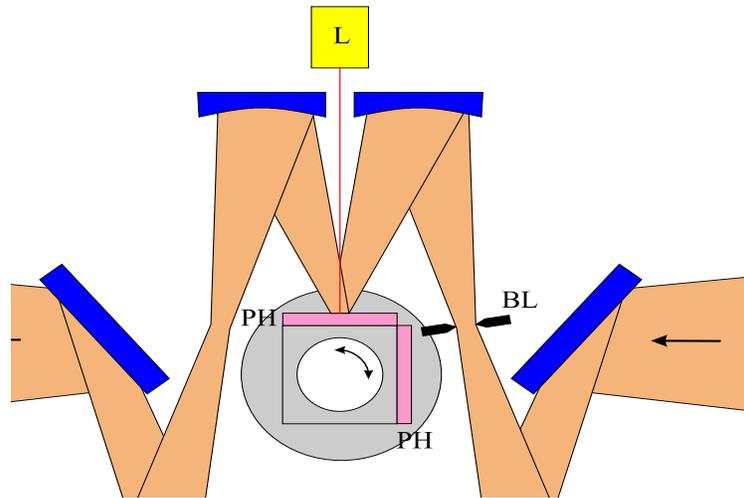


Abbildung 4.4: Aufbau der Reflexionseinheit. BL: Blende, M: Motor zum Antrieb des Spiegels, PH: Probenhalter, L: Laser

verfälscht werden. In der Fourierspektroskopie kommt ein weiteres Problem hinzu: Genaugenommen wird nicht *ein* Lichtstrahl an der Probe bzw. Referenz reflektiert, sondern es werden die *zwei* Teilstrahlen, die am Strahlteiler entstanden sind, reflektiert. Gemessen wird die Interferenz der Teilstrahlen auf dem Detektor. Sind nun Probe und Referenz nicht gleich positioniert und ausgerichtet, werden die Teilstrahlen jeweils verschieden reflektiert und interferieren jeweils anders auf dem Detektor. Dadurch ergeben sich falsche Strukturen im Spektrum, etwa eine falsche Steigung oder ein 'Buckel'. Bemerkenswert ist, daß der Weg vom Strahlteiler bis zum Detektor, den die Teilstrahlen unabhängig voneinander zurücklegen, relativ groß ist. Deshalb wirken sich Ausrichtungsfehler selbst bei kleinen Winkelunterschieden bereits stark aus.

Wegen der vergleichsweise geringen Probengröße ist eine exakte Positionierung von Probe und Referenz, sowie eine gute Fokussierung des Lichtes notwendig, um die Probe und nicht etwa den Probenhalter mit dem Lichtstrahl zu treffen.

Aufbau der Reflexionseinheit

Für Messungen der Reflexion wird in die Probenkammer des Spektrometers die Reflexionseinheit gesetzt. So wird der durchgehende Lichtstrahl durch Spiegel auf die Probe gelenkt und nach der Reflexion wieder auf die ursprüngliche Bahn geleitet, um die Probenkammer zu verlassen. Die Abbildung 4.4 zeigt ein Schema der Reflexionseinheit.



Abbildung 4.5: Photographie der Reflexionseinheit.

Der Aufbau ist symmetrisch. Das aus der Interferometerkammer kommende Licht wird durch zwei ebene Spiegel auf den ersten Hohlspiegel gelenkt. Der Hohlspiegel fokussiert das Licht auf die Probe. Nach Reflexion an der Probe wird das Licht durch den zweiten Hohlspiegel und zwei weitere ebene Spiegel wieder auf die ursprüngliche Bahn gelenkt.

Das Licht fällt unter einem Einfallswinkel von ca. 10° auf die Probe. Der Einfall kann somit als annähernd senkrecht angesehen werden.

Modifikationen und Verbesserungen der Reflexionseinheit

Um sicherzustellen, daß das Meßlicht auch kleine Proben trifft, wurde die Blende BL (siehe Abbildung 4.4) in den Strahlengang gesetzt. Dadurch wird der Lichtfleck auf der Probe verkleinert und somit eine Überstrahlung vermieden. Außerdem dient die Blende als virtuelle Lichtquelle, deren Position unabhängig von der optischen Anordnung vor der Blende ist, weil je nach Kombination verschiedener Lichtquellen, Filter und Strahlteiler das Licht etwas anders in die Probenkammer einfällt. Um stets eine optimale Ausleuchtung der Blende, und somit eine maximale Endintensität zu gewährleisten, kann der Spiegel vor der Blende entsprechend nachjustiert werden. Dies geschieht durch einen Schrittmotor-Antrieb, so daß die Probenkammer nicht zur Bewegung des Spiegels belüftet werden muß.

Um gleiche Positionierung und Ausrichtung beim Wechsel von Probe und Referenz zu erreichen, wurde ein Drehmechanismus entwickelt. Als Probenträger dient ein präzise drehsymmetrisch gearbeiteter Körper aus Aluminium, wie ihn Abbildung 4.6 zeigt. Er ist spielfrei durch zwei Kugellager gelagert und wird von einem Motor mit starker Untersetzung angetrieben. Durch Drehung um 90° wird zwischen Probe und Referenz gewechselt.

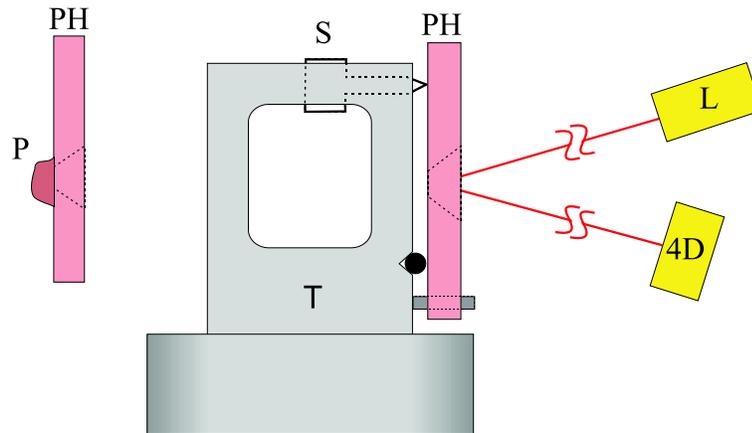


Abbildung 4.6: Aufbau des Probenträgers. P: Probe, PH: Probenhalter, T: Träger, S: Schraube zur Justierung der Neigung, L: Laser, 4D: Vierquadranten-Diode

Die Proben (und die Referenz) sind nicht direkt an dem Träger montiert, sondern werden von hinten auf Probenhalter geklebt³. Das Licht erreicht die Probe durch ein konisches Loch im Probenhalter. Die Bezugsebene ist also die Rückseite des Probenhalters. Dadurch ergibt sich immer der gleiche Abstand zu den Hohlspiegeln und es ist gewährleistet, daß sich die Probenoberfläche (nach einmaliger Justierung) stets im Fokus befindet. Die Probenhalter sind aus 1,5 mm starkem Messing gefertigt und werden auf dem Träger durch eine Klemmvorrichtung (in Abbildung 4.6 nicht eingezeichnet) gehalten. Dadurch kann die Neigung des Probenhalters und damit der Probe justiert werden. Dies geschieht sehr genau durch die Stellschraube S.

Die Ausrichtung der Probe wird durch einen Laser optisch kontrolliert. Dazu wird Laserlicht an der Probenoberfläche reflektiert und durch eine Vierquadranten-Diode detektiert. Trifft der Laserstrahl genau die Mitte der Vierquadranten-Diode, sind alle Signale der vier Diodensegmente gleichgroß. Diese Referenzstellung wird durch zwei Analoginstrumente angezeigt, die die Signal-Differenz von zwei gegenüberliegenden Dioden messen. Zusätzlich werden die Signale der Diodensegmente durch vier LED's angezeigt.

Durch dieses Verfahren kann die Ausrichtung der Probe (sowohl die Drehung um eine Achse senkrecht zur Papierebene von Abbildung 4.4 als auch um eine Achse senkrecht zur Papierebene von Abbildung 4.6) hinreichend genau kontrolliert werden.

³Als Kleber wurde Rohkitt-Hartwachs verwendet.

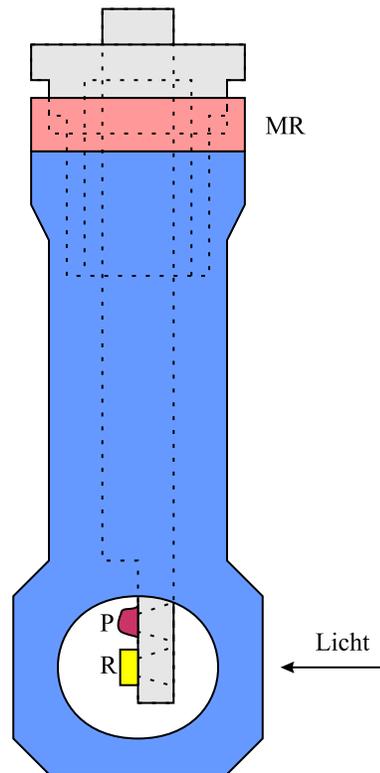


Abbildung 4.7: Aufbau des Kryostaten. P: Probe, R: Referenz, MR Messingring

4.2.7 Der Kryostat

Für Messungen bei tiefen Temperaturen stand der Microstat^{He} Kryostat der Firma Oxford Instruments zur Verfügung, wie ihn Abbildung 4.7 zeigt. Es ist ein Helium Verdampfer-Kryostat. Die Probe wird dabei durch direkten Kontakt mit dem Probenspieß abgekühlt. Der Heliumfluß und die Temperatur im Kryostaten werden durch ein Steuergerät kontrolliert. Außerdem befindet sich im Kryostaten ein Heizelement. So kann jede Temperatur von 4 bis 500 K im Kryostaten eingestellt werden. Dieser Kryostat ist werksseitig nicht für den Wechsel zwischen der Probe und der Referenz ausgelegt.

Durch die Verwendung des Kryostaten ist die exakte Positionierung und Ausrichtung von Probe und Referenz erschwert. Für Tieftemperaturmessungen an kleinen Proben mit hinreichender Genauigkeit sind in Zukunft noch weitere Entwicklungsarbeiten nötig:

Das bei Raumtemperatur erfolgreich eingesetzte Verfahren, Referenz und Probe durch Drehung zu wechseln, kann mit dem Kryostat nicht verwendet werden: Aufgrund des Aufbaus ist eine exakte Drehung nur des Kryostatenspießes, bzw. nur von Teilen des Spießes unmöglich. Die Alternative, die Drehung des gesamten Kryostaten, ist nicht durchführbar, weil der Kryostat teilweise aus dem evakuier-

ten Spektrometer herausragt und an dem Übergang abgedichtet ist.

Deswegen wurde ein Hebe-Senk-Mechanismus erarbeitet und getestet, der erfolgversprechend scheint. Dabei sind Probe und Referenz übereinander angeordnet. Der gesamte Spieß wird um ca. 10 mm in der Höhe bewegt und so ein Wechsel von Probe und Referenz erreicht. Der Antrieb erfolgt manuell, indem an dem Messingring MR gedreht wird. Der Messingring ist über ein Feingewinde mit dem Spieß verbunden. Selbst bei dieser Konstruktion ist das erforderliche Drehmoment erheblich. Beim Heben muß die Kraft überwunden werden, die sich durch den Druckunterschied im Kryostaten (Isoliervakuum) und außerhalb des Kryostaten (Normaldruck) ergibt. Durch die relativ große wirksame Fläche ergibt sich eine entsprechend große Kraft.

Hinzu kommen die Reibungskräfte, verursacht durch die Dichtungen und durch ein Problem, das erst bei Tests, bei denen mit Helium gekühlt wurde, erkannt wurde: Der Helium-Heber, der während der gesamten Meßdauer gebraucht wird, ist etwas schief gefertigt (die Rohre, die in die Helium-Kanne bzw. in den Kryostaten geschoben werden, sind nicht parallel). Dadurch wirkt nach Einführung des Hebers eine erhebliche Kraft auf den Spieß und verursacht ein Klemmen beim Heben und Senken. Der daraus resultierende Drehmomentaufwand zur Drehung des Messingringes ist so groß, daß ein störungsfreies Heben und Senken zum Wechsel von Probe und Referenz nicht erfolgen kann.

Diese mechanischen Probleme sollen in Zukunft durch ein anderes Antriebskonzept gelöst werden. Die in dieser Arbeit gezeigten und diskutierten Messungen wurden ohne Einsatz des Kryostaten bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Kapitel 5

Messung und Diskussion

5.1 Reflektivitätsmessungen

Die Messungen wurden an $U_xLa_{1-x}S$ Proben mit fünf verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Der Meßbereich erstreckt sich von 10 cm^{-1} bis 10000 cm^{-1} , was einer Photonenenergie von 1,2 meV bis 1,2 eV entspricht.

Um den ganzen spektralen Bereich abzudecken, mußte jede Probe mit verschiedenen optischen Konfigurationen gemessen werden (siehe auch Abschnitt 4). Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu überprüfen und um den statistischen Fehler zu minimieren, wurden die Messungen wiederholt. Anhand der Reproduzierbarkeit konnte die absolute Meßgenauigkeit zu $\leq 3\%$, bzw. im FIR-Bereich zu $\leq 2\%$ bestimmt werden, was durchaus in der Größenordnung dessen liegt, was bei Transmissionsmessungen mit diesem Spektrometer zu erreichen ist.

Dies gilt für den Meßbereich von ca. 70 cm^{-1} bis 8000 cm^{-1} . Außerhalb dieses Bereiches wird die Genauigkeit schnell kleiner, weil das Meßsignal sehr klein wird. Dies wird vor allem durch die zurückgehende Empfindlichkeit des Detektors bedingt. Für den niederenergetischen Rand des Meßbereiches gibt es einen weiteren Grund: In diesem Bereich kommt die Wellenlänge der Strahlung in die Größenordnung der Probe und der vorgeschalteten Blende. Somit ergeben sich Intensitätsverluste durch Beugungseffekte. Da der niederenergetische Bereich hier von besonderem Interesse ist, wurde bei jeder einzelnen Messung bestimmt, bis zur welcher Energie die Meßwerte noch hinreichend vertrauenswürdig sind.

Störend erwies sich die Tatsache, daß die Oberflächen der Proben auch nach dem Schleifen Kratzer und Rillen zeigten. Dies beeinflusste nicht nur die eigentliche Messung negativ, sondern die streuende Oberfläche erschwerte eine präzise Positionierung und Ausrichtung der Probe mittels der Laseroptik, wie in Abschnitt 4.2.6 beschrieben. Durch Vergleich der beiden Proben mit gleicher Konzentration $x = 0,08$ konnten die Fehler abgeschätzt werden und belaufen sich auf ca. 3%.

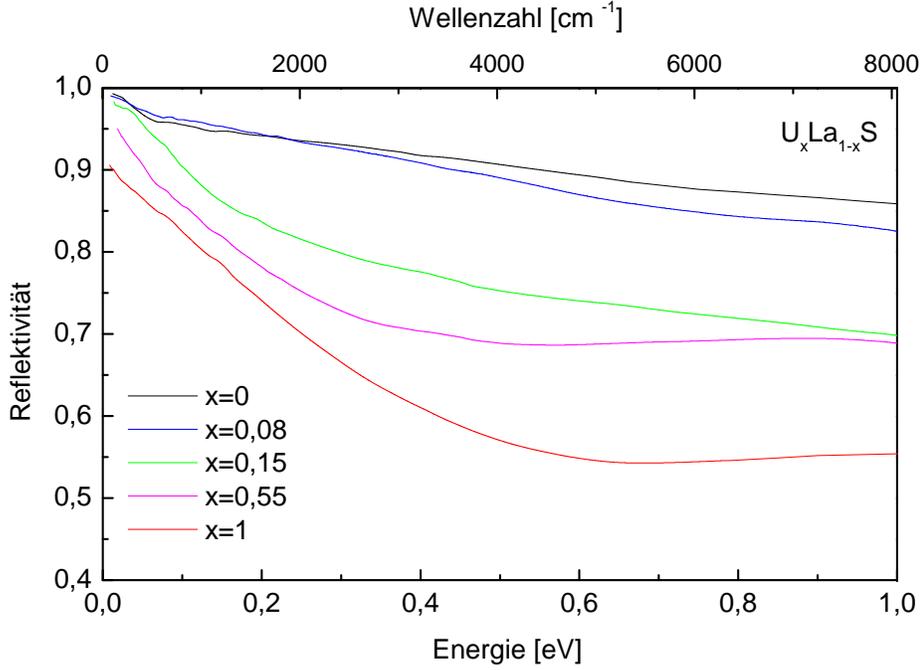


Abbildung 5.1: Die Reflektivitäten von $U_xLa_{1-x}S$ verschiedener Konzentrationen.

Durch Vergleich und Mittelwertbildung der Einzelmessungen ergaben sich die Reflektivitätsspektren, wie sie in Abbildung 5.1 dargestellt sind.

Desweiteren sind, wie im Abschnitt 2.2 diskutiert, für eine Auswertung mit Hilfe der Kramers-Kronig-Transformation auch Daten aus höheren Energiebereichen nötig. Die Proben wurden dazu im Bereich von 1 bis 4 eV ellipsometrisch vermessen. Diese Messungen wurden von M. Broschwitz durchgeführt. Bei der Ellipsometrie werden die Elliptizität ϵ des unter schrägen Einfallswinkel Φ_0 reflektierten Lichts sowie der Azimutwinkel Θ_{Azimut} gemessen. Daraus wird das komplexe Reflexionsverhältnis bestimmt:

$$\rho = \frac{(\cot \Theta_{Azimut} - i\epsilon)(\tan P + i\gamma_p)}{(1 + i\epsilon \cot \Theta_{Azimut})(1 - \gamma_p \tan P)}. \quad (5.1)$$

Dies läßt sich in die komplexe dielektrische Funktion

$$\epsilon = \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \sin^2 \Phi_0 \tan^2 \Phi_0 + \sin^2 \Phi_0, \quad (5.2)$$

umrechnen, wenn P der vorgegebene Polarisatorwinkel ist. γ_p beschreibt hier die Nichtidealität des Polarisators. Weitere Einzelheiten dazu können z.B. unter [29, 30] nachgeschlagen werden. Aus dem so bestimmten ϵ wurde gemäß Gleichung (2.4) die Reflektivität bestimmt. Die Genauigkeit der Meßergebnisse beträgt ca. 3%.

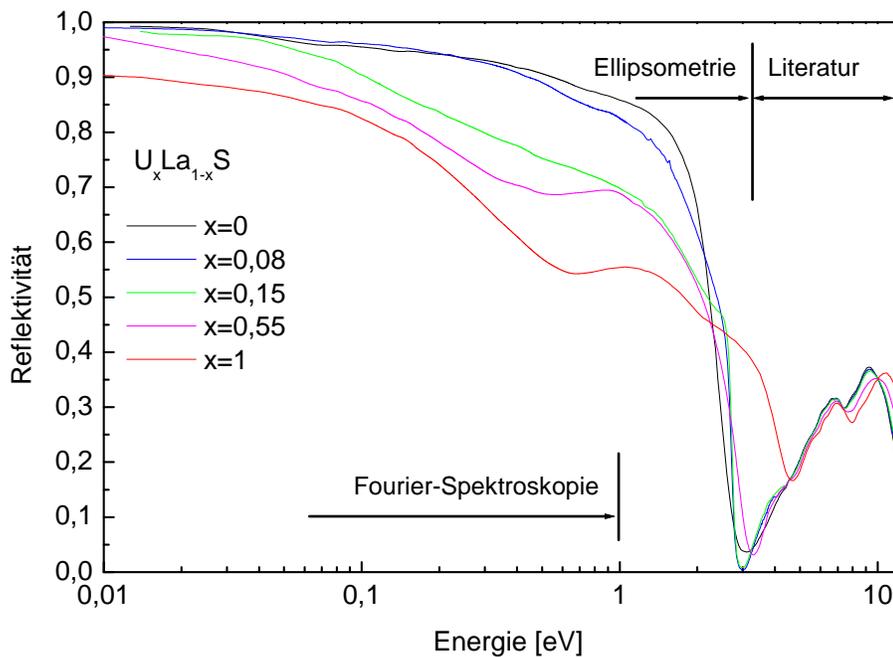


Abbildung 5.2: Die Reflektivität über der logarithmischen Energie-Achse.

Für höhere Photonenenergien wurde auf Literaturdaten [10, 18, 31] zurückgegriffen. Zur Verfügung standen Daten bis 12 eV für US sowie LaS und CeS. Das CeS besitzt wegen der chemischen Ähnlichkeit ein sehr ähnliches Reflexionsspektrum wie das LaS [10]. Die gegebenen CeS Daten stammen von gespalteten Proben, dies ermöglicht hohe Zuverlässigkeit der Absolutwerte vor allem in höheren Energiebereichen. Außerdem wurde das CeS im Vergleich zum LaS mit höherer Genauigkeit vermessen. Deshalb wurden hier die CeS-Daten verwendet. Die gegebenen US-Daten stammen ebenfalls von gespalteten Proben und sind ebenfalls von hoher Genauigkeit.

Aufgrund der geringen Probengröße, konnten an der LaS Probe die Ellipsometrie-messungen nicht durchgeführt werden. Deshalb wurde für den Bereich 1 bis 12 eV auf die CeS-Daten zurückgegriffen. Für US wurde ebenso auf die bereits publizierten Daten zurückgegriffen. Zwar wurde die US-Probe ellipsometrisch vermessen, doch diese Messungen zeigten ungewöhnliche Strukturen im Bereich der Plasmakante, die wahrscheinlich auf Meßprobleme zurückzuführen sind. Deshalb erschienen die Daten aus [10, 31] sinnvoller.

Alle Reflektivitätsdaten wurden zu stetigen Kurven zusammengefaßt. Die Abbildung 5.2 zeigt das Ergebnis. Deutlich zu sehen ist eine Konzentrationsabhängigkeit der Spektren. Bis zur Plasmakante, die für die Konzentrationen $x=0, 0,08, 0,15, 0,55$ bei ca. 2,5 eV liegt, bewirkt ein höherer Urananteil eine geringere Reflektivität. Dies gilt auch für kleine Energien bis zum Ende des Meßbereiches

bei ca. 10 meV. Hier beträgt die Reflektivität von US nur ca. 90%, während sie bei LaS ca. 99% beträgt. Bemerkenswert ist weiterhin eine deutliche Struktur, die bei US und $U_{0.55}La_{0.45}S$ bei ca. 1 eV zu sehen ist.

5.2 Ermittlung der optischen Konstanten

Die Reflektivitätsspektren sind zur direkten Auswertung nur bedingt geeignet, weil die enthaltenen Strukturen wenig lokal und nur schwach ausgeprägt sind. Deshalb ist eine Analyse der optischen Konstanten sinnvoller. Um die optischen Konstanten ε_1 und ε_2 zu erhalten, werden die Reflektivitätsspektren mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehung transformiert.

Wie im Abschnitt 2.2 diskutiert ist für die Kramers-Kronig-Transformation ein Energiebereich von 0 bis ∞ nötig. Dies ist meßtechnisch nicht zu realisieren. Wie oben beschrieben liegen Meßdaten für US und LaS bzw. CeS im Bereich von ca. 10 meV bis 12 eV vor. Um den Bereich auf 0 bis ∞ zu erweitern, werden entsprechende Extrapolationen durchgeführt.

Aus den Drudegleichungen (2.12) ergibt sich als Näherung für kleine Energien das Gesetz von Hagen-Rubens [5]:

$$R(\omega) = 1 - 2\sqrt{\frac{2\varepsilon_0\omega}{\sigma_{DC}}} . \quad (5.3)$$

Zunächst wurde mit dieser Beziehung und den Gleichstromleitfähigkeiten σ_{DC} von US und LaS (wie in Anhang A.1 notiert) versucht eine Extrapolation zu finden. Jedoch ergab sich kein stetiger Anschluß an die Meßdaten. Deshalb wurde eine Extrapolation gewählt, die ähnlich verläuft und sich den Meßdaten stetig und stetig in der ersten Ableitung anschließt.

Für Energien ab 12 eV wurde die Reflektivität gegen Null extrapoliert. Dazu kann ein Potenzgesetz der Form $R \sim E^{-2}$ verwendet werden [5]. Um die Reflektivität hinreichend schnell gegen Null gehen zu lassen, kann man ab bestimmten Energien höhere negative Exponenten verwenden. Hier wurde die Form $R = aE^{-bE}$ mit angepaßtem Parameter a verwendet, die eine stetige Zunahme des negativen Exponenten beschreibt. Die Parameter a und b wurden so gewählt, daß sich die Extrapolation stetig und stetig in der ersten Ableitung den Daten anschließt. Tabelle 5.1 zeigt die verwendeten Parameter. Extrapoliert wurde bis 50 eV, wo eine Reflektivität von $< 10^{-4}$ erreicht wurde.

Für die Mischkonzentrationen standen für den Bereich ab 4 eV keine Meßdaten zur Verfügung. Jedoch unterscheiden sich die Reflektivitäten der Randkonzentrationen US und LaS bzw. CeS in diesem Bereich nur wenig. Die fehlenden Daten wurden durch eine gewichtete Mittelwertbildung der Form

$$R(x) = x \cdot R(x=1) + (1 - x) \cdot R(x=0) \quad (5.4)$$

	a	b
US	0,9	$18 (eV)^{-1}$
LaS	1,9	$18 (eV)^{-1}$

Tabelle 5.1: Diese Parameter wurden für Extrapolation zu hohen Energien der Form $R = aE^{-bE}$ verwendet.

aus den Daten der Randkonzentrationen berechnet. Durch diese Näherung eventuell entstehende Fehler wirken sich wegen des lokalen Charakters der Kramers-Kronig-Transformation in dem hier interessierenden Spektralbereich nur sehr wenig aus, was diese Vorgehensweise zusätzlich rechtfertigt. Die Mittelwertbildung erstreckte sich bis 50 eV, d.h. die oben beschriebene Extrapolation zu hohen Energien brauchte explizit nur für die Randkonzentrationen US und LaS durch geführt werden.

Die Kramers-Kronig-Transformation wurde mit dem Programm OPUS NT 3.1 durchgeführt, nachdem zuvor einige Testläufe mit bekannten Daten erfolgreich durchgeführt wurden. Das Ergebnis der Transformation ist in den Abbildungen 5.3 bis 5.5 dargestellt. Zu Verifikation wurde das Ergebnis der Kramers-Kronig-Transformation im Bereich von 1 bis 4 eV mit den ellipsometrisch bestimmten Daten verglichen und eine gute Übereinstimmung gefunden.

Aus ε_2 wurde die optische Leitfähigkeit $\sigma_1 = \varepsilon_0 \varepsilon_2 \omega$ berechnet. Die Abbildungen 5.6 und 5.7 zeigen die Ergebnisse. Die Maxima der optischen Leitfähigkeit geben die Position der jeweiligen Übergänge an, sofern sich diese nicht zu stark überlagern. Für $E \rightarrow 0$ erwartet man, daß sich $\sigma_1(E)$ der Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} annähert. Mit zunehmender Urankonzentration x ist demnach eine deutliche Abnahme von σ_{DC} zu erwarten. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus Transportmessungen [19, 22, 32, 33].

Aus den Verläufen der optischen Konstanten und der optischen Leitfähigkeit zeigt sich deutlich folgendes Verhalten: Im Bereich bis ca. 3 eV zeigen die Systeme mit geringer Urankonzentration einen Drude-typischen Verlauf. Im Gegensatz dazu zeigen $U_{0.55}La_{0.45}S$ und vor allem US in diesem Bereich zusätzliche Strukturen. Sehr deutlich ist die Struktur A bei ca. 1 eV. Sie ist im Verlauf von σ_1 und auch im Verlauf von ε_1 , etwa in Abbildung 5.5, zu sehen. Diese Struktur taucht auch beim $U_{0.55}La_{0.45}S$ auf, ist jedoch zu kleineren Energien verschoben. Weiterhin gibt es bei US eine Struktur B bei ca. 3 eV, die sich im Verlauf von σ_1 sich als Schulter bemerkbar macht. Im Verlauf von ε_1 ist sie als Maximum zu erkennen. Bei den Verbindungen mit geringerer Urankonzentration ist diese Struktur, wenn überhaupt, sehr schwach im Verlauf σ_1 angedeutet. Schließlich fällt beim US eine weitere Struktur O auf. Sie äußert sich beim Verlauf von ε_1 , wie in Abbildung 5.3

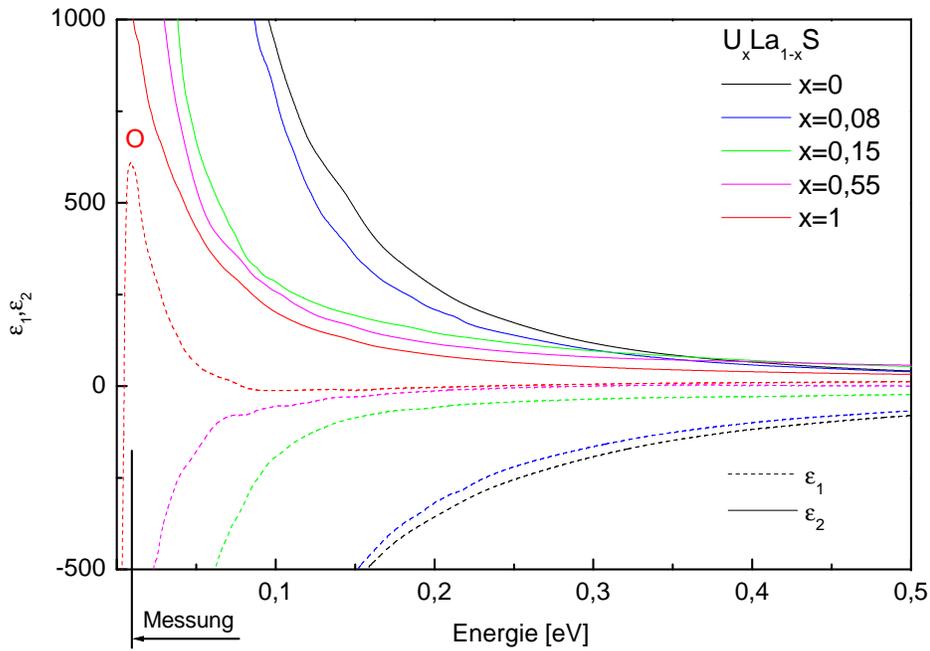


Abbildung 5.3: Die optischen Konstanten im Bereich von 0 bis 0.5 eV. Die Daten außerhalb des Meßbereiches ergeben sich aus der durchgeführten Extrapolation. Der Buchstabe O markiert eine Struktur im Verlauf von ϵ_1 bei US.

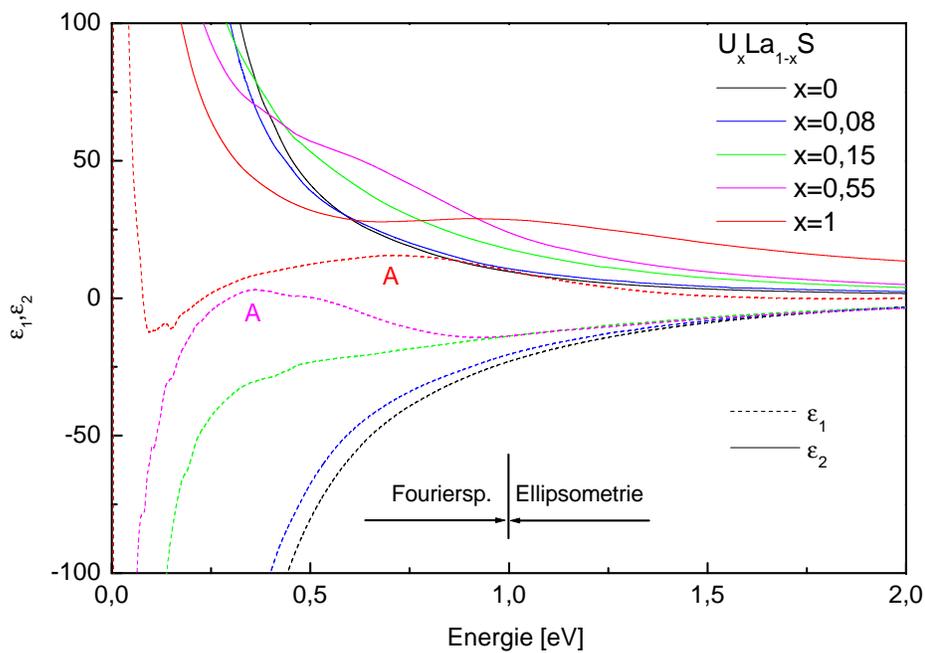


Abbildung 5.4: Die optischen Konstanten im Bereich von 0 bis 2 eV.

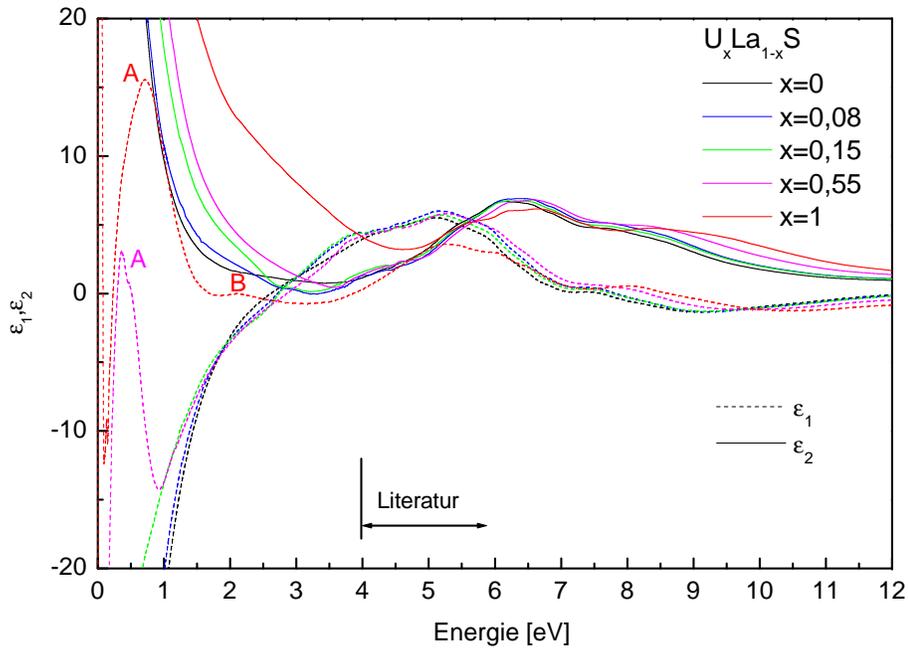


Abbildung 5.5: Die optischen Konstanten im Bereich von 0 bis 12 eV.

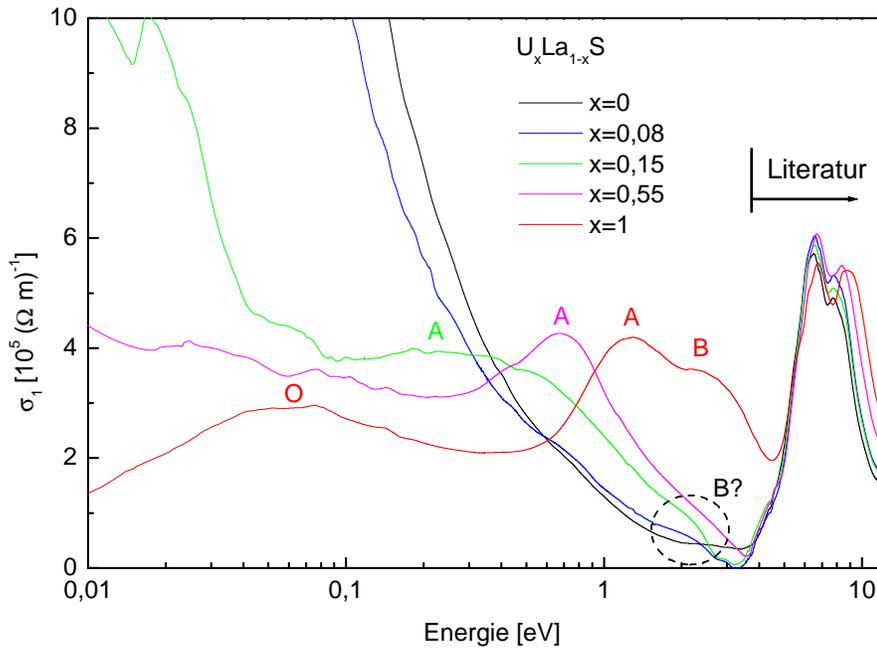


Abbildung 5.6: Realteil der optischen Leitfähigkeit über logarithmischer Energieachse.

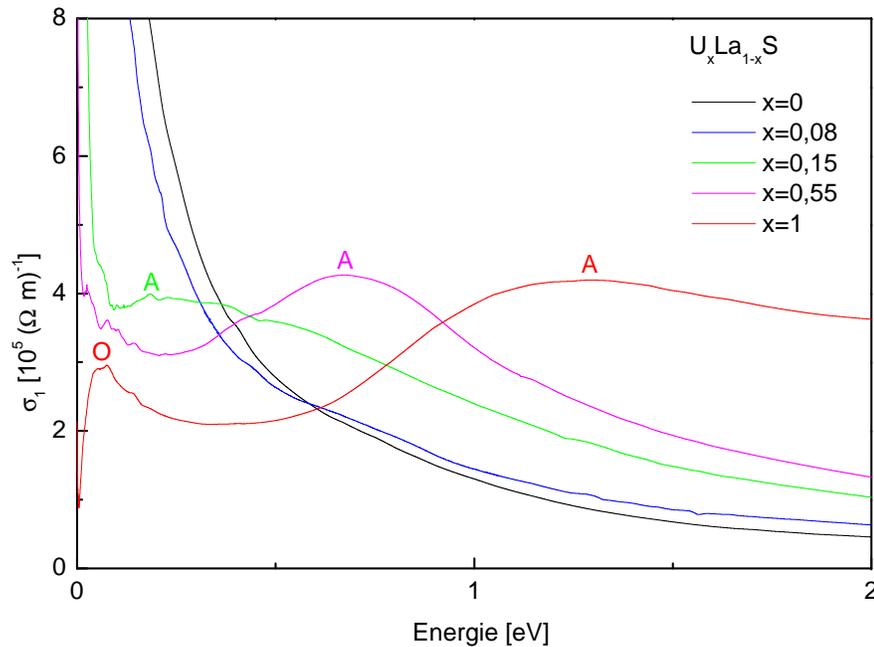


Abbildung 5.7: Realteil der optischen Leitfähigkeit im Bereich von 0 bis 2 eV.

zu sehen ist, als scharfer Peak bei ca. 10 meV, was dem Rand des Meßbereiches entspricht. Die Struktur O ist im Verlauf von σ_1 als Maximum bei ca. 60 meV wiederzufinden. Sie ist bei den Konzentrationen $x=0, 0,08, 0,15, 0,55$ nicht vorhanden.

5.3 Linienformanpassung

Zur quantitativen Analyse wurden die optischen Konstanten ε_1 und ε_2 durch Drude- und Lorentzterme gemäß der Gleichungen (2.14) angepaßt. Die Anpassung erfolgte manuell durch Vergleich der gemessenen und gerechneten dielektrischen Funktionen $\varepsilon_1(\omega)$ und $\varepsilon_2(\omega)$ bei Änderung der einzelnen Parameter.

Als Startwerte für die zur Anpassung notwendigen Parameter dienten Literaturwerte für US und LaS. Die Tabelle 5.2 zeigt die verwendeten Literaturwerte.

Das Spektrum von LaS wurde mit einem Drudeterm und zwei Lorentzoszillatoren angepaßt. Die Lorentzoszillatoren lagen dabei im ultravioletten Bereich. Wie zu erwarten war, hat dieser hochenergetische Bereich kaum Einfluß auf den hier interessierenden Energiebereich. So ist die dort gemachte Anpassung völlig ausreichend. Die Abbildungen 5.8 bis 5.10 zeigen die Anpassungen. Es sind verschiedene Skalierungen gewählt. Insgesamt ist die Übereinstimmung von Messung und Anpassung über den gesamten Energiebereich ab 0,2 eV gut.

	ω_p [eV]	γ [eV]		
LaS	4,65 [18], 4,75 [19]	variabel [18, 19]		
US	Struktur O	Struktur A	Struktur B	
ω_j [eV]	0,039 [34]	1,15 [12]	2,75 [12]	
γ_j [eV]	0,3 [34]	1,1 [12]	2,8 [12]	
f_j	0,07 [34]	0,85 [12]	1,56 [12]	

Tabelle 5.2: Diese Parameter wurden als Startwerte für die Anpassung mit Drude- und Lorentztermen verwendet. Die Werte wurden den angegebenen Quellen entnommen.

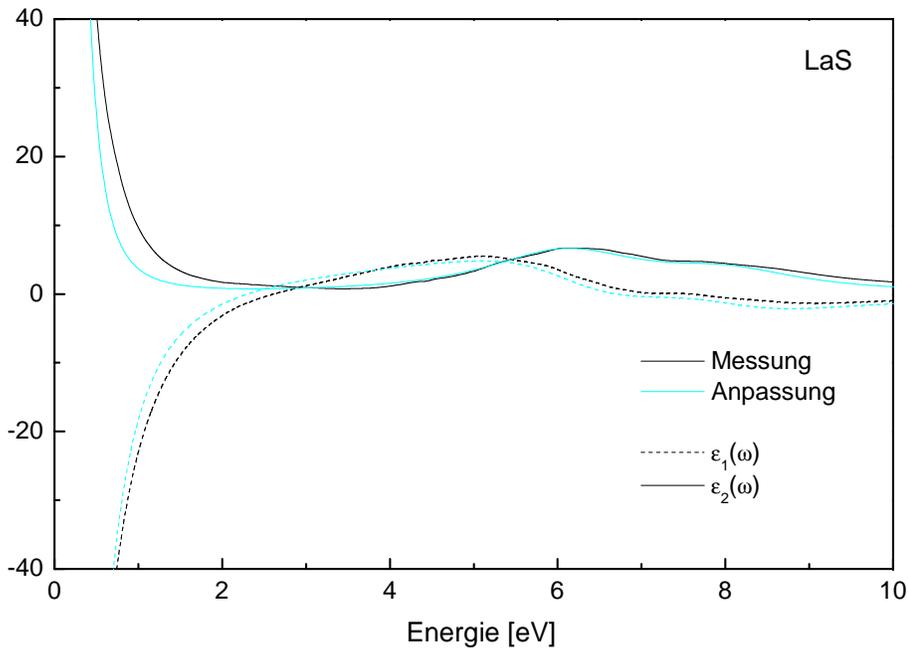


Abbildung 5.8: Vergleich von Messung und Anpassung der optischen Konstanten von LaS im Bereich von 0 bis 10 eV. Die Abweichungen im Bereich um 1 eV wurden in Kauf genommen, um mit dem verwendeten Modell auch für $E \rightarrow 0$ ein brauchbares Ergebnis zu erzielen.

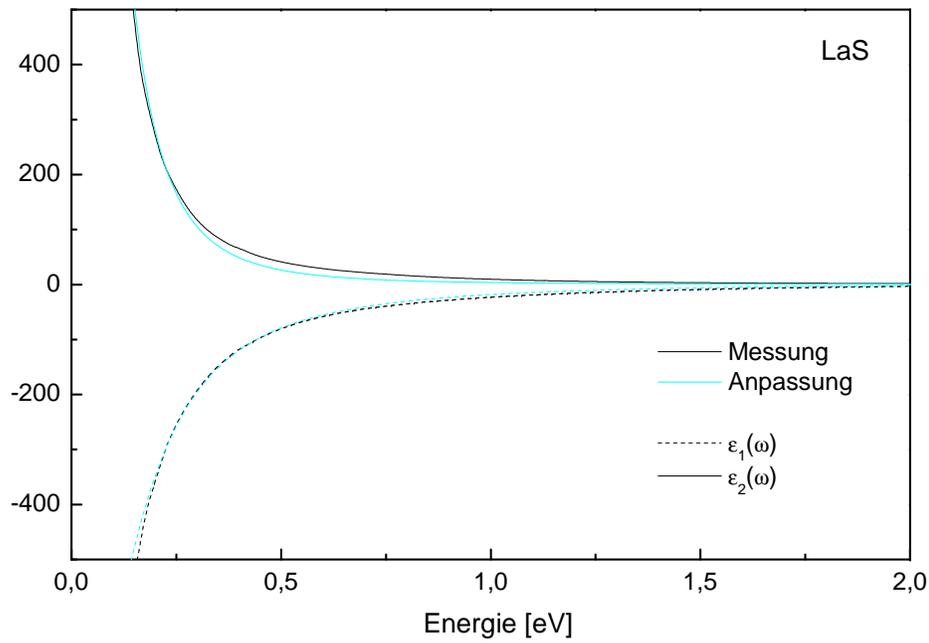


Abbildung 5.9: Vergleich von Messung und Anpassung der optischen Konstanten von LaS im Bereich von 0 bis 2 eV.

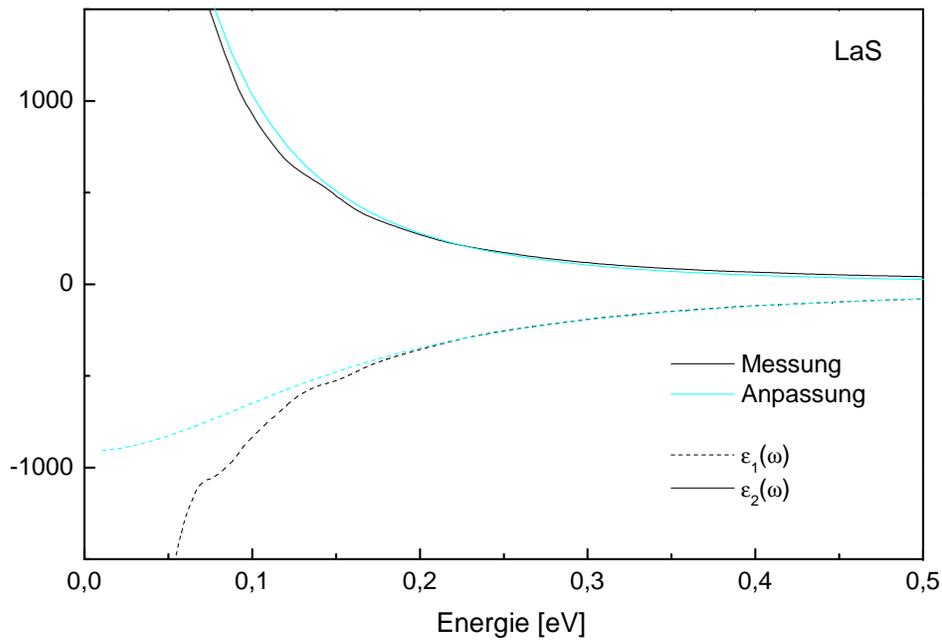


Abbildung 5.10: Vergleich von Messung und Anpassung der optischen Konstanten von LaS im Bereich von 0 bis 0,5 eV. Unterhalb 200 meV ist eine Abweichung von gemessenem und gerechneten ϵ_1 vorhanden. Siehe hierzu Abschnitt 5.4.

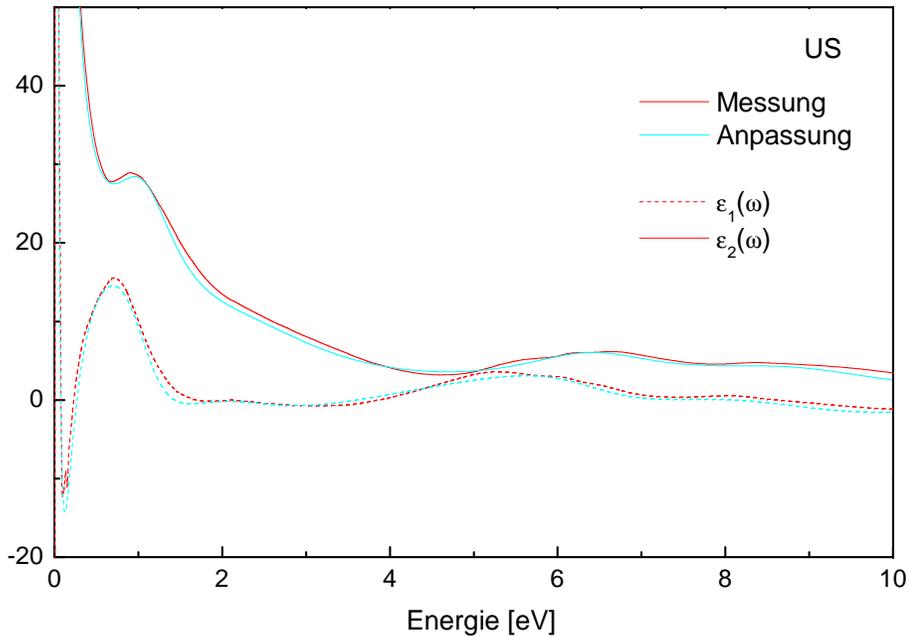


Abbildung 5.11: Vergleich von Messung und Anpassung der optischen Konstanten von US im Bereich von 0 bis 10 eV.

Das US wurde mit einem Drudeterm und fünf Lorentzoszillatoren angepaßt. Für den Bereich bis 3 eV wurden drei Lorentzoszillatoren angesetzt, um die drei Strukturen A, B und O zu beschreiben. Im ultravioletten Bereich wurden ähnlich wie beim LaS zwei Oszillatoren angenommen, die hier als Näherung völlig ausreichend sind. Die Abbildungen 5.11 bis 5.13 zeigen die Anpassungen. Es sind verschiedene Skalierungen gewählt. Insgesamt ist die Übereinstimmung von Messung und Anpassung über den gesamten Energiebereich als gut zu bezeichnen. Am niederenergetischen Rand des Meßbereiches gibt es allerdings Abweichungen in ε_1 (siehe auch Abschnitt 5.4).

Ausgehend von LaS und US wurden für die Mischkonzentrationen entsprechende Anpassungen durchgeführt. Die gefundenen Parameter sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt. Wegen der Vielzahl der Parameter und der diskutierten Unsicherheiten, sind die gefundenen Parameter mit gewissen Toleranzen behaftet. Den Trend geben sie jedoch richtig wieder.

In Abbildung 5.14 ist die Abhängigkeit der Drude-Parameter von der Urkonzentration grafisch dargestellt. Deutlich ist eine Zunahme der Dämpfung mit zunehmender Urkonzentration zu erkennen. Dieses Verhalten ist wegen der höheren Gleichstromleitfähigkeit von LaS gegenüber US zu erwarten.

Die Plasmafrequenz ω_p nimmt geringfügig mit zunehmender Urkonzentration ab. Nach Gleichung (2.13) hängt ω_p von der Konzentration der Ladungsträger

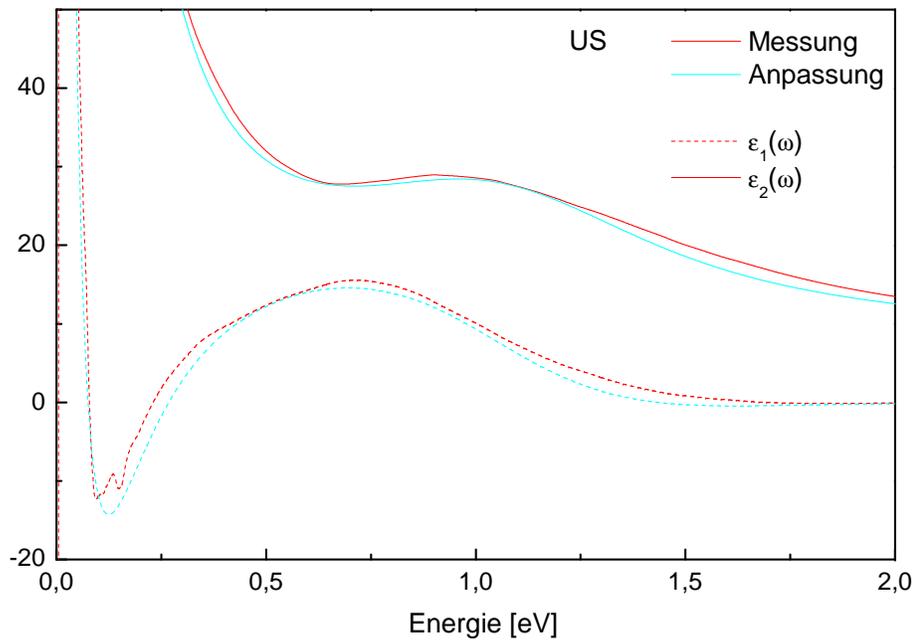


Abbildung 5.12: Vergleich von Messung und Anpassung der optischen Konstanten von US im Bereich von 0 bis 2 eV.

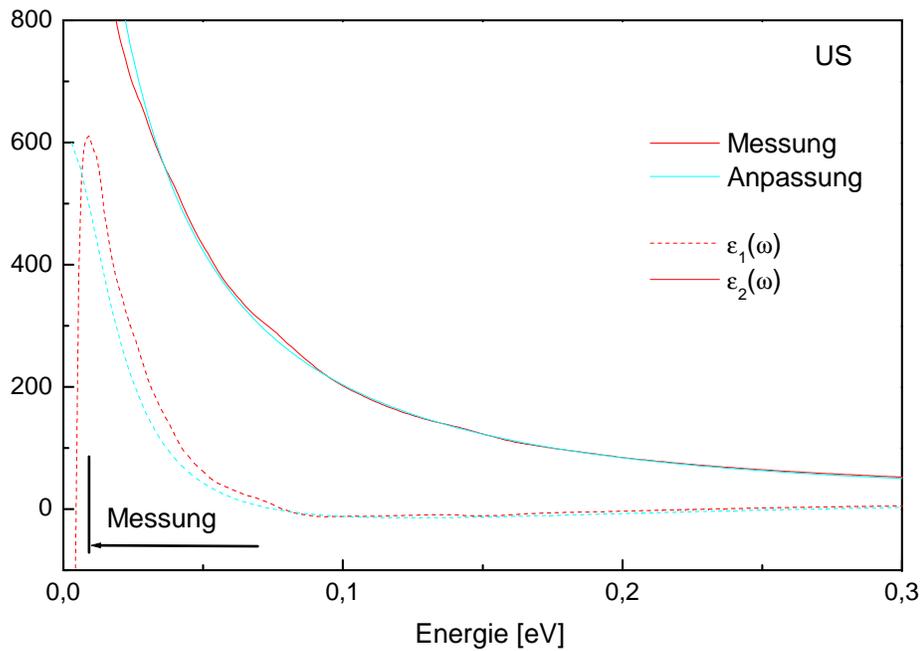


Abbildung 5.13: Vergleich von Messung und Anpassung der optischen Konstanten von US im Bereich von 0 bis 0,5 eV.

	$x=1$	$x=0,55$	$x=0,15$	$x=0,08$	$x=0$
ω_p [eV]	4,1	4,2	4,75	4,5	4,8
γ [eV]	1,57	0,73	0,70	0,18	0,16

	$x=1$	$x=0,55$	$x=0,15$
ω_O [eV]	0,06	-	-
γ_O [eV]	0,20	-	-
f_O	0,13	0	0
ω_A [eV]	1,16	0,73	-
γ_A [eV]	1,06	0,87	-
f_A	1,23	0,88	0 ?
ω_B [eV]	2,61	-	-
γ_B [eV]	2,79	-	-
f_B	2,75	0 ?	0 ?

Tabelle 5.3: Parameter wie sie durch Anpassung nach Drude und Lorentz laut Gleichung (2.14) für $U_xLa_{1-x}S$ gefunden wurden. Die Fragezeichen markieren Sytuationen, für die ein zusätzlicher Oszillator keine bessere Anpassung liefert, jedoch der Verlauf von σ_1 Strukturen vermuten läßt. Die Anpassung gibt keine Hinweise auf entsprechende Oszilatoren für $x \leq 0,08$. Wie ein Vergleich mit Tabelle 5.2 ergibt, stimmen die gefundenen Werte für die Randkonzentrationen US und LaS gut mit anderen Arbeiten überein.

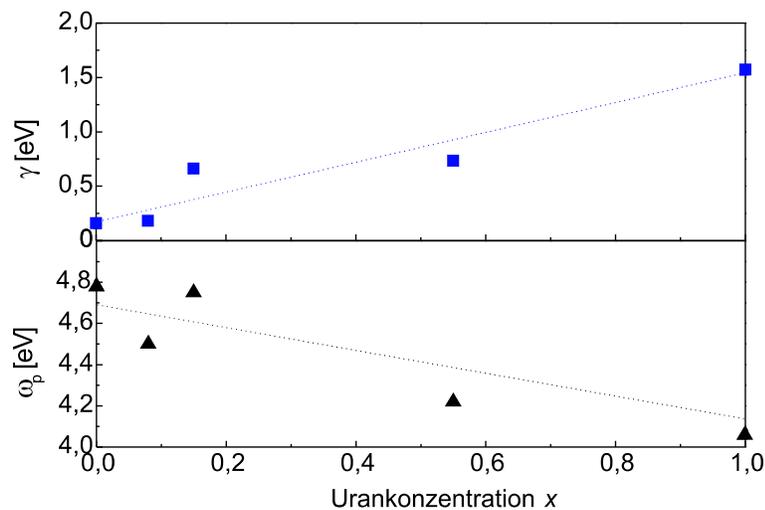


Abbildung 5.14: Parameter für den Drudeterm, wie sie durch Anpassung durch Gleichung (2.14) für $U_xLa_{1-x}S$ gefunden wurden. Die Linien dienen zur Veranschaulichung der Tendenz.

N und deren effektiven Masse m^* ab. Wegen der Zunahme der Gitterkonstanten erwartet man mit abnehmender Urankonzentration x eine Abnahme von N . Das US besitzt wegen der f -Zustände am Fermineiveau eine große effektive Masse m^* und man erwartet eine Abnahme von m^* bei kleiner werdendem x . Der Verlauf von ω_p deutet also auf eine etwas stärkere Zunahme von m^* als von N mit steigendem x hin.

Wie im Abschnitt 3.2 beschrieben, wird die Struktur A als $f(E_F) \rightarrow d_{t_{2g}}$ Übergang interpretiert. Die Anpassung ergibt für diesen Übergang eine deutliche Energie-Verschiebung von 1,16 eV für $x = 1$ auf 0,73 eV für $x = 0,55$. Diese Verschiebung ist auch gut im Verlauf von σ_1 zu erkennen. Für die kleinere Konzentration $x = 0,15$ ist die Struktur A, wiederum in der Energie verschoben und schwach ausgeprägt bei ca. 250 meV im Verlauf von σ_1 zu erkennen. Die Anpassung gibt keinen Hinweis auf die Existenz dieser Struktur bei $x = 0,15$; die Berücksichtigung eines entsprechenden Oszillators ergibt keine verbesserte Anpassung. Die Oszillatorstärke f_A sollte in erster Näherung proportional zur Anzahl der Quanten-Oszillatoren sein, und somit proportional zur Urankonzentration x sein. Beim Vergleich von $x = 1$ mit $x = 0,55$ ergibt sich für $f_A(x=0,55)/f_A(x=1) \simeq 0,7 > 0,55$ ein etwas zu hoher Wert, was jedoch auf Meß- und Anpassungsfehler zurückzuführen ist. Für $x = 0,15$ ist $f_A(x=0,15) \simeq 0,15 f_A(x=1) \simeq 0,18$ zu erwarten. Diese Struktur zeigt sich schwach in σ_1 , während offenbar die geringe Oszillatorstärke bei der Anpassung nicht für eine eindeutige Identifizierung ausreicht. Gleiches gilt für $x = 0,08$, wo entsprechend eine noch geringere Oszillatorstärke zu erwarten ist. Die deutliche Energieverschiebung des Überganges A kann wie folgt interpretiert werden: Mit abnehmender Urankonzentration ist eine Erhöhung der Lokalisierung der $5f$ -Zustände zu erwarten, was ein schmaleres f -Band bewirkt. Wie in Abbildung 5.15 illustriert, ist die durch Hybridisierung bedingte Beeinflussung des d -Bandes auf einen schmaleren Bereich beschränkt. Somit rücken die d_1 und $d_{t_{2g}}$ Peaks näher aneinander, was auch eine Verringerung der Übergangsenergie A bewirkt. Dies ist der gleiche Prozeß, wie er z.B. bei der Reihe der Verbindungen US, USe, UTe auftritt, wo durch die Wahl des Anions die Lokalisierung gesteuert wird [12, 13]. Die hier erhaltene deutliche Energieverschiebung des Überganges A deutet also auf eine starke Erhöhung der Lokalisierung des $5f$ -Bandes bei Verringerung der Urankonzentration hin.

Die Struktur B beim US wird, wie im Abschnitt 3.2 dargestellt, als $d_1 \rightarrow f$ Übergang interpretiert. Die Anpassung ergibt für diesen Übergang eine Energie von 2,61 eV. Die Auswertung für $x < 1$ gestaltet sich in diesem Energiebereich aus folgenden Gründen schwierig:

- Die Meßdaten in diesem Bereich wurden ellipsometrisch bestimmt. Für Konzentrationen $x < 1$ waren die Meßsignale hier sehr gering, was eine verminderte Meßgenauigkeit bewirkt.
- Die erwarteten Oszillatorstärken sind relativ gering.

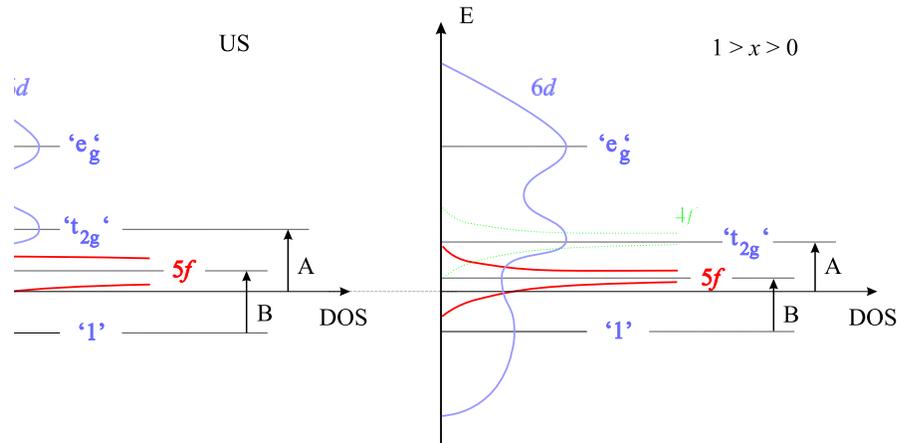


Abbildung 5.15: Durch Hybridisierung ist die d -Zustandsdichte im Bereich des $5f$ -Bandes verringert. Dadurch entstehen die Peaks d_1 und $d_{t_{2g}}$. Bei Verringerung der Urankonzentration x wird das $5f$ -Band schmaler. Die Zustände d_1 und $d_{t_{2g}}$ rücken näher aneinander, was eine Verringerung der Übergangsenergien A und B bewirkt. Bei den Mischkonzentrationen taucht zusätzlich das leere $4f$ -Band des Lanthans auf (grün). Es sind Anregungen vom Fermineiveau in dieses Band möglich (nicht eingezeichnet).

- Bei ca. 3 eV wird ein $5d(E_F) \rightarrow 4f$ Übergang B' des Lanthans, wie in Abschnitt 3.2 erwähnt, erwartet, der vom Übergang B nicht unterschieden werden kann.
- In diesem Energiebereich sind keine Reflektivitätsdaten von LaS vorhanden. Die gezeigten Kurven basieren auf Reflektivitätsdaten von CeS.

Eine Anpassung mit einem zusätzlichen Oszillator in diesem Bereich ergab keine Verbesserung in dem Spektrum. Jedoch zeigt der Verlauf von σ_1 schwach ausgeprägte Strukturen in diesem Bereich. Eine mögliche Interpretation des Verhaltens des Übergangs B ist die folgende: Bei Verringerung der Konzentration x , ergibt sich wegen der abnehmenden Zahl von Uran-Atomen und zunehmenden Zahl von Lanthan-Atomen eine Abnahme des Einflusses des B-Übergangs und eine Zunahme des B'-Übergangs. Dabei kann eine Verschiebung des B-Übergangs zu tieferen Energien, wie sie sich durch Verschmälerung des $5f$ -Bandes ergibt, nicht ausgeschlossen werden. Für eine genaue Untersuchung dieses Verhaltens sind weitere Arbeiten nötig.

Wie im Abschnitt 3.2 erläutert, wird die Struktur O als besonderer Phonon-Übergang interpretiert. Die hier für das US gefundenen Parameter entsprechen, wie ein Vergleich mit Tabelle 5.2 ergibt, im Rahmen der Meßgenauigkeiten den Ergebnissen früherer Arbeiten [34]. Für Konzentrationen $x < 1$ konnte die Existenz des O Übergangs nicht nachgewiesen werden. Selbst bei $U_{0,55}La_{0,45}S$ geben weder der Verlauf von σ_1 noch die Anpassung Hinweise darauf.

Aufgrund der Überlegungen bei den Übergängen A und B ist von f -Zuständen am Fermi-niveau bei den Mischkonzentrationen auszugehen, somit ist das Vorhandensein des Übergangs O für $x > 0$ zu erwarten. In erster Näherung ist zu erwarten, daß die Oszillatorstärke f_O proportional mit der Urkonzentration x abnimmt. Wie im Abschnitt 3.3 diskutiert, gibt es jedoch Hinweise darauf, daß die Auffüllung des f -Bandes nicht proportional zur Konzentration x erfolgt. Neben dem f -Band gibt es einen zusätzlichen separierten f -Zustand. Je nach Urkonzentration ist das Besetzungsverhältnis dieser beiden Zustände unterschiedlich. Da das f -Band für $0,3 \lesssim x \lesssim 0,6$ kaum weiter aufgefüllt wird, ergibt sich für $x = 0,55$ eine relativ kleine Zustandsdichte des f -Bandes in der Nähe von E_F . Dies könnte die Erklärung sein, daß der O Übergang im Rahmen der Meßgenauigkeit hier nicht gefunden wurde. Für weitere und quantitative Aussagen sind zukünftige Arbeiten, etwa die Untersuchung von Konzentrationen $1 > x > 0,55$, nötig.

5.4 Erweitertes Drude-Modell

Die im vorhergehenden Abschnitt diskutierte Anpassung ergab teilweise eine nicht zufriedenstellende Übereinstimmung. Wie etwa in Abbildung 5.10 für LaS dargestellt, ergibt sich vor allem für ε_1 eine beachtliche Abweichung für Energien unterhalb 0,2 eV. Während die Meßwerte für ε_1 mit abnehmender Energie stets weiter abnehmen, strebt die gerechnete Kurve gegen einen endlichen negativen Wert¹.

Dieses Problem tritt mehr oder weniger deutlich bei allen Konzentrationen auf. So treten, wie in Abbildung 5.13 dargestellt ist, für US die Abweichungen erst bei viel kleineren Energien, die den Rand des Meßbereiches darstellen, hervor.

Das LaS wurde in früheren Arbeiten untersucht [18, 19]. Auch diese Arbeiten stellten eine Abweichung vom erwarteten Drude-Verhalten im niederenergetischen Bereich fest. Zur Beschreibung der Messung wurde in beiden Arbeiten ein erweitertes Drude-Modell verwendet²: Die Dämpfung γ , die im gewöhnlichen Drude-Ansatz als konstant gilt, wird als frequenzabhängig angenommen:

$$\gamma(\omega) = \frac{\omega \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_\infty - \varepsilon_1(\omega)} \quad (5.5)$$

¹Wird versucht durch eine massive Verkleinerung der Dämpfung des Drudeterms γ den Verlauf von ε_1 entsprechend zu verändern, so ergeben sich Abweichungen von ε_1 und ε_2 in anderen Energiebereichen. Deshalb wurden die im Abschnitt 5.3 gemachten Anpassungen so durchgeführt, daß das Verhalten im niederenergetischen Bereich möglichst gut beschrieben wird, ohne den sich anschließenden höheren Energiebereich unnötig stark zu beeinflussen.

²In der Literatur findet sich ein ganze Reihe von verschiedenen erweiterten Drude-Modellen. Siehe auch z.B. [35, 36].

Dieser Zusammenhang ergibt sich direkt aus den Drudegleichungen (2.12). Mit Gleichung (5.5) haben die Autoren ein $\gamma(\omega)$ bestimmt, das wiederum in die Drudegleichung eingesetzt wurde. So konnten die optischen Konstanten angepaßt werden, die das Verhalten der freien Elektronen beschreiben. Diese Prozedur wurde hier mit den vorliegenden Daten durchgeführt und eine gute Übereinstimmung mit der Messung gefunden.

Nach Allen *et al.* [37] verletzt ein solches Vorgehen jedoch die Kausalität bei der Kramers-Kronig-Transformation. Auch andere einfache Ansätze der frequenzabhängigen Dämpfung, wie sie in der Literatur auftauchen (z.B. [38, 39]), tun dies. Nach Allen *et al.* kann die Kausalität gewährleistet werden, wenn für die frequenzabhängige Dämpfung ein komplexer Ansatz $R(\omega) + iI(\omega)$ gemacht wird. Dabei muß $R(\omega)$ eine gerade Funktion und $I(\omega)$ eine ungerade Funktion sein. Dies kann auch als reelle frequenzabhängige Dämpfung $\gamma(\omega)$ und frequenzabhängige effektive Masse $m^*(\omega)$ beschrieben werden.

Bei Vernachlässigung von ε_∞ ergibt sich aus Gleichung (5.5)

$$\gamma(\omega) = -\omega\varepsilon_2(\omega)/\varepsilon_1(\omega) \quad (5.6)$$

und aus den Drudegleichungen (2.12)

$$\omega_p^2(\omega) = -\varepsilon_1(\omega) (\omega^2 + \gamma^2) . \quad (5.7)$$

Mit Gleichung (2.13) ergibt sich aus (5.7)

$$m^*(\omega) = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0\omega_p^2(\omega)} . \quad (5.8)$$

Gültig ist dieses Vorgehen wegen der Näherung $\varepsilon_\infty = 0$ nur solange $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ groß gegenüber ε_∞ sind, was hier für Energien unterhalb 300 meV gut erfüllt ist. In Abbildung 5.16 und 5.17 sind die berechneten $\gamma(\omega)$ und $m^*(\omega)$ für die Konzentrationen $x = 0, x = 0,08, x = 0,15$, dargestellt.

Wie in Abbildung 5.16 und 5.17 zu sehen, sind γ und m^* frequenzabhängig. Die Dämpfung γ nimmt mit der Energie zu. Diese Tendenz zeigen alle drei Konzentrationen. Die Dämpfung ist für $U_{0.15}La_{0.85}S$ (ab ca. 0,1 eV) erheblich größer, was auch anhand der $\varepsilon_1(\omega)$ -, $\varepsilon_2(\omega)$ -Spektren zu vermuten ist. Auffällig ist auch die starke Krümmung der LaS-Kurve am Rande des Meßbereiches, und daß sich LaS und $U_{0.08}La_{0.92}S$ stark unterscheiden.

Die effektive Masse m^* nimmt zu kleinen Energien zu. Der Anstieg ist von der Konzentration abhängig. Während für LaS innerhalb des Meßbereiches nur ein schwacher Anstieg von m^* zu verzeichnen ist, wird dieses Verhalten mit zunehmender Urkonzentration deutlich stärker. Die effektive Masse steht im Zusammenhang mit der Bandkrümmung. Für das schmale 5f-Band wird demnach eine

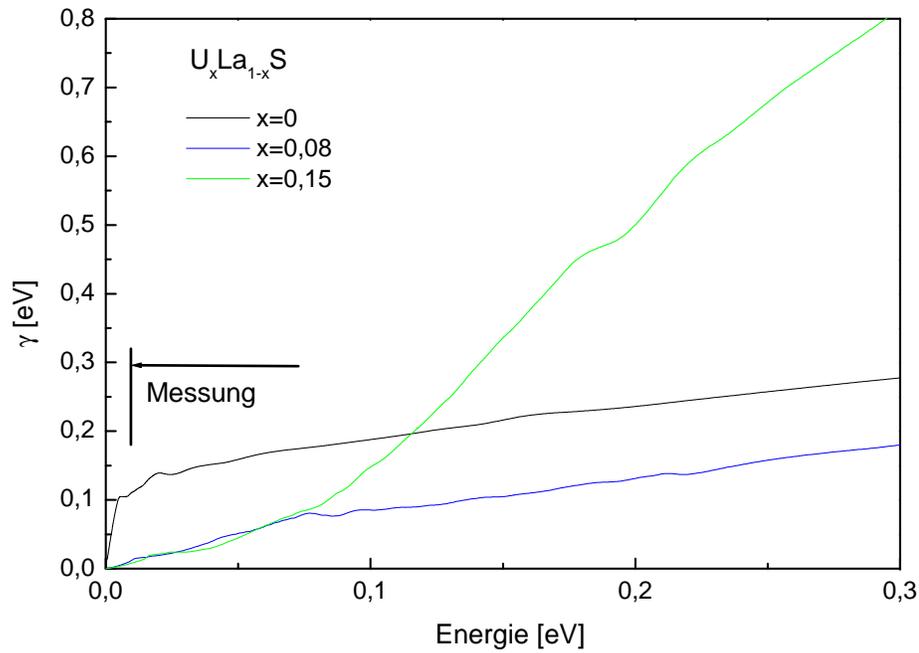


Abbildung 5.16: Abhängigkeit der Dämpfung der 'freien' Elektronen von der Energie.

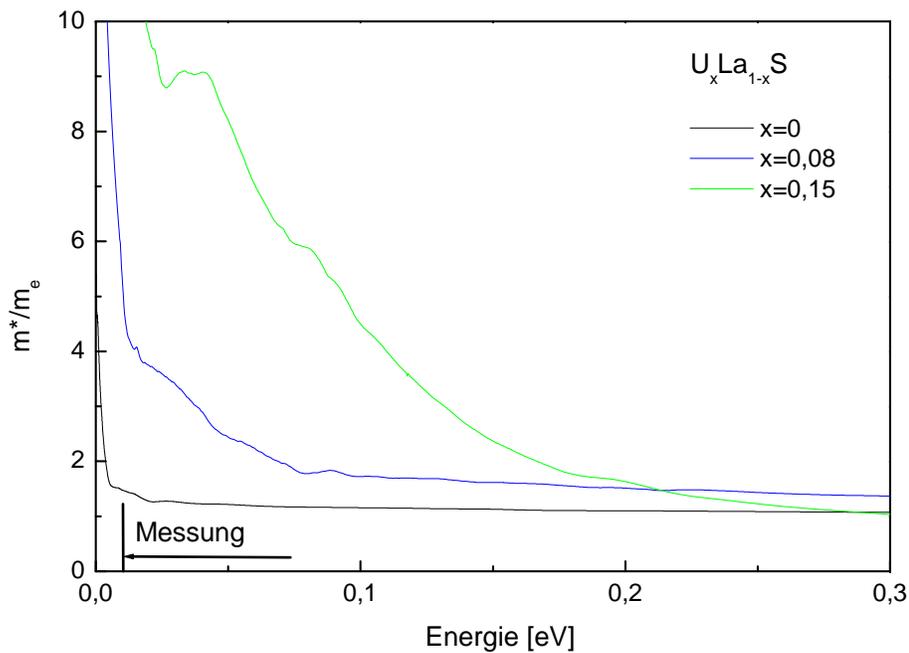


Abbildung 5.17: Abhängigkeit der effektiven Masse von der Energie. Berechnet unter Annahme $N = N(\text{LaS}) = 2,0 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$ [18].

hohe effektive Masse erwartet, wie sie sich hier bei $E = 0$ für die Verbindungen mit Urangehalt zeigt. Entfernt man sich vom Fermi-niveau, wird der Beitrag des f -Bandes weniger stark spürbar und es ergibt sich somit für höhere Photonenenergien eine Verringerung von m^* .

Die Verbindungen $U_{0.55}La_{0.45}S$ und US zeigen in diesem Energiebereich Übergänge, die dem Drudeterm überlagert sind. Deshalb ist eine solche Berechnung nach (5.6) und (5.8) nicht sinnvoll. So hat $U_{0.55}La_{0.45}S$ bei ca. 300 meV und das US bei ca. 80 und 220 meV Nulldurchgänge von ε_1 , die Divergenzen von γ und m^* verursachen würden. Deshalb bleibt unklar, inwieweit hier eine Abweichung vom üblichen Verhalten freier Elektronen vorhanden ist. Dies sollte in weiteren Arbeiten untersucht werden.

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die optische Untersuchung der elektronischen Struktur von $U_xLa_{1-x}S$ Verbindungen verschiedener Konzentrationen ($x = 1, 0,55, 0,15, 0,08$ und 0) in der Nähe der Fermienergie E_F . Dazu wurden Reflektivitätsmessungen im infraroten Spektralbereich mit Hilfe der Fourier-spektroskopie durchgeführt. Eine vorhandene Reflexionseinheit für das Spektrometer wurde dafür modifiziert und weiterentwickelt und so eine Untersuchung der kleinflächigen Proben ermöglicht.

Aus den Reflektivitätsdaten wurden mit Hilfe der Kramers-Kronig-Transformation die optischen Konstanten berechnet. Die Resultate für die Randkonzentrationen US und LaS stimmen mit publizierten Arbeiten überein. Die optischen Konstanten konnten durch eine Überlagerung von einem Drudeterm und mehreren Lorentzoszillatoren für alle Urankonzentrationen theoretisch dargestellt werden. Es wurde eine insgesamt gute Übereinstimmung über den gesamten Energiebereich gefunden.

Bei US wurden für Energien bis 3 eV drei optische Übergänge identifiziert. Es handelt sich in Übereinstimmung mit Literaturdaten um zwei Interbandübergänge bei 1,16 eV (A) und 2,61 eV (B) und um eine besondere Phonon-Anregung bei ca. 60 meV (O). Wie Vergleiche mit theoretischen Arbeiten ergeben, werden die Interbandübergänge als $5f(E_F) \rightarrow 6d_{t_{2g}}$ Übergang (A) und $6d_1 \rightarrow 5f$ Übergang (B) interpretiert. Erwartungsgemäß senkt die Verringerung der Urankonzentration x die Oszillatorstärke dieser Übergänge. Der Übergang A verschiebt sich bei Verringerung der Urankonzentration zu niedrigeren Energien. Dies wird als Folge der Verschmälerung des f -Bandes am Fermi-niveau interpretiert.

Der Übergang O kann als Dreiteilchen-Prozess verstanden werden, bei dem das eingestrahelte Photon ein Phonon und einen $d \leftrightarrow f$ Übergang am Fermi-niveau anregt. Diese Anregung ist bei $x = 0,55$ nicht mehr zu erkennen. Eine mögliche Deutung dieser verhältnismäßig hohen Schwächung ist, daß das f -Band bei E_F nicht der einzige Zustand der f -Elektronen und $x = 0,55$ verhältnismäßig wenig besetzt ist. Diese Theorie wird von publizierten Magnetisierungs- und

Leitfähigkeits-Messungen gestützt. Weiteren Aufschluß sollten Untersuchungen der Konzentrationen zwischen $x = 0,55$ und 1 liefern.

Die Anpassung der optischen Konstanten im niederenergetischen Bereich hat ergeben, daß insbesondere bei den Verbindungen mit geringer Urankonzentration die Annahme einer konstanten Dämpfung im Drudeterm ein nur bedingt zufriedenstellendes Resultat liefert. Eine genauere Analyse ergab, daß die Dämpfung des Drudeterms und die effektive Masse als energieabhängig interpretiert werden kann. Es hat sich gezeigt, daß die effektive Masse bereits ab einer Urankonzentration $x = 0,08$ bei niedrigen Photonenenergien stark ansteigt, was auf einen spürbaren Einfluß von f -Zuständen in der Nähe des Fermi-niveau hindeutet.

Für die höheren Konzentrationen $x = 0,55$ und 1 war eine Ermittlung der Energieabhängigkeit von Dämpfung und effektiver Masse auf diese Weise nicht möglich, weil die Spektren bis in den niederenergetischen freien Elektronenbereich von den beschriebenen Übergängen beeinflusst sind. Zu erwarten ist ein stärkerer Einfluß der f -Zustände des Urans auf das Verhalten der Dämpfung und effektiven Masse bei Erhöhung der Konzentration. Dieser wichtigen Fragestellung sollte in zukünftigen Arbeiten nachgegangen werden.

Anhang A

A.1 Einige Festkörpereigenschaften von US und LaS

	US	LaS
Kristallstruktur	NaCl	NaCl
Gitterkonstante a_0 [Å]	5,488 [13]	5,853 [18], 5,848 [19]
Ladungsträgerkonz. N [10^{22} cm $^{-1}$]	2,42 [13]	2,0 [18], 2,05 [19]
Leitfähigkeit σ_{DC} [$10^3 \cdot (\Omega$ cm) $^{-1}$]	5 [32]	37 [19]
eff. el. Masse m^*/m	$\simeq 17$ [22]	1,3 [18], 1,25 [19]
magn. Ordnung	ferromagnetisch	paramagnetisch
Grundzustand von U bzw. La	[Rn] $5f^36d^17s^2$	[Xe] $5d^16s^2$

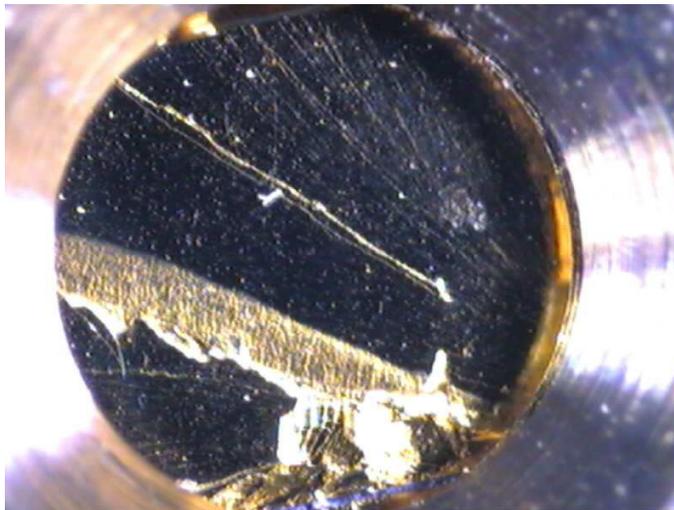
A.2 Eigenschaften der verwendeten Proben

Urankonzentration x	Masse [mg]	Oberflächen-Ø [mm]	Aktivität [Bq]
1	131,0	3	2929
0,55	89,1	3	1312
0,15	71,0	2,5	346
0,08	72,7 u. 72,0	3 u. 3	196 u. 194
0		3 bzw. 1,5*	0

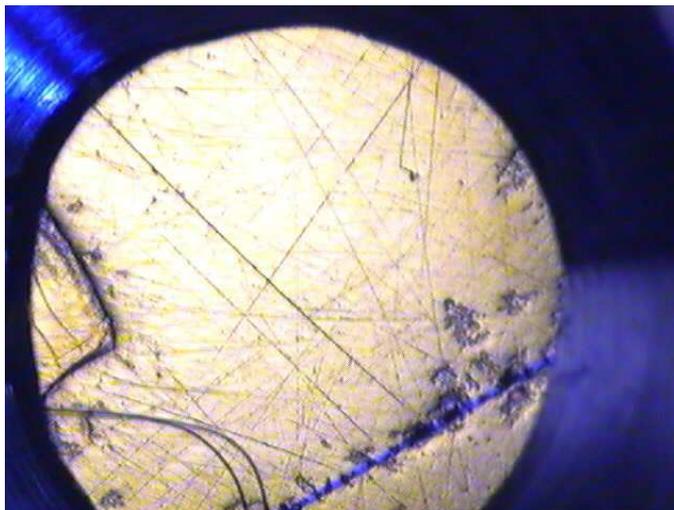
*Diese Probe ist während eines Klebevorganges zerbrochen. Für anschließende Messungen war die Probe zu klein.

A.3 Einige Photographien der Probenoberflächen

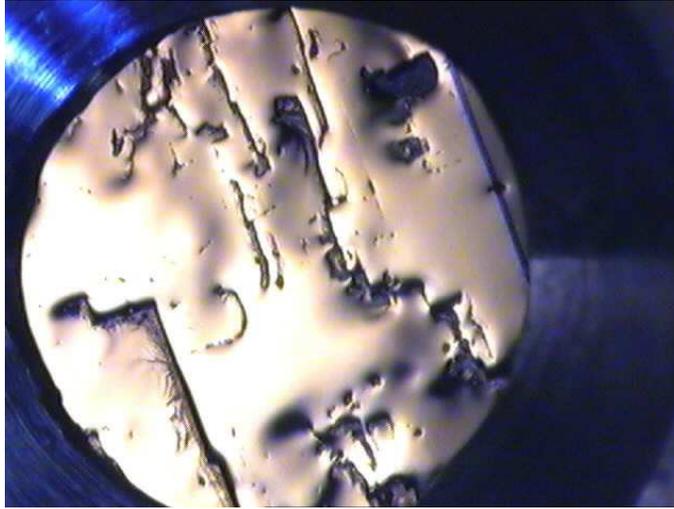
Die folgenden Photographien zeigen die Probenoberflächen stark vergrößert. Man sieht die aufgeklebten Proben durch das Loch im Probenhalter. Der Durchmesser des Loches beträgt 3 mm. Da es sich um spiegelnde Oberflächen handelt, war es schwierig diese photographisch zu erfassen. Die Aufnahmen hängen sehr stark von Beleuchtung und Winkel ab.



$U_{0,08}La_{0,92}S$ Probe vor der Behandlung mit Schleifpapier. Deutlich zu sehen sind mehrere Stufen.



$U_{0,08}La_{0,92}S$ Probe nach dem Schleifen mit Papier Körnung 2400 (dies entspricht einer Schleifkorngröße von ca. $10,6 \mu\text{m}$).

Die andere $U_{0,08}La_{0,92}S$ Probe nach der Politur.

A.4 Verwendete optische Konfiguration und Parameter

Bei den verwendeten Konfigurationen handelt es sich im wesentlichen um Standardeinstellungen.

Detektor	InSb	MCT	Bolometer 1	Bolometer 1	Bolometer 2
Quelle	Halogen	Globar	Globar	Hg-Dampf	Hg-Dampf
Strahlteiler	CaF_2	KBr	Mylar $6\mu m$	Mylar $6\mu m$	Mylar $50\mu m$
Filter	offen	Gitter	offen	Blackpoly	Blackpoly
Apertur [mm]	2,5	2,5	5,0	10,0	10,0
Anzahl Scans	80	80	120	120	120
Abtastrate [kHz]	21	21	42	22	7
Zerofillingfaktor	2	2	2	2	32

Es wurde die 3-Term-Blackman-Harris-Apodisierungs-Funktion verwendet: 

Literaturverzeichnis

- [1] R. J. Bell, *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*, Academic Press (New York), 1972.
- [2] J. Gronholz, W. Herres, *Understanding FT-IR Data Processing*, I&C Reprint, Vols. 1(84), 3(85), Dr. Alfred Huething Publishers.
- [3] H. Kuzmany, *Festkörperspektroskopie*, Springer-Verlag, 1989.
- [4] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft und Verlag Nauka, Leipzig, 1991.
- [5] J. Schoenes, *Festkörperoptik*, Manuskript zur Vorlesung, Braunschweig, 1994.
- [6] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, bearb. von P. Herzog, Teubner Studienbücher, 1993.
- [7] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 7. Auflage, R. Oldenbourg Verlag, 1988.
- [8] *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, bearb. von A. J. Freeman und G. H. Lander, Elsevier Science Publishers B. V., 1984.
- [9] J. Schoenes, *Atom- und Quantenphysik*, Manuskript zur Vorlesung, Braunschweig, 1996.
- [10] J. Schoenes, *Optical Properties of Cerium and Uranium Compounds* aus *Moment Formation in Solids*, bearb. von W. J. L. Buyers, Plenum Publishing Corporation, 1984.
- [11] J. Schoenes, P. Brüesch, Solid State Comm. **38**, 151 (1981).
- [12] J. Schoenes, *Optical and Magneto-Optical Properties* aus [8]
- [13] J. Schoenes, Phys. Rep. **66**, 187 (1980).
- [14] Tatsuya Shishidou, Tamio Oguchi, Takeo Jo, Phys. Rev. B **59**, 6813 (1999).

- [15] W. J. L. Buyers, A. F. Murray, T. M. Holden, E. C. Svenson, P. de V. Du Plessis, G. H. Lander, O. Vogt, *Physica B* **102**, 291 (1980).
- [16] P. de V. Du Plessis, T. M. Holden, W. J. L. Buyers, A. F. Murray, *J. Phys. C* **18**, 2809 (1985).
- [17] O. Eriksson, J. Wills, P. Mumford, M. Cahay, W. Friz, *Phys. Rev. B* **57**, 4067 (1998).
- [18] W. Beckenbaugh, J. Evers, G. Güntherodt, E. Kaldis, P. Wachter, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 239 (1975).
- [19] V. P. Zhuze, M. G. Karin, D. P. Lukirski, V. M. Sergeeva, A. I. Shelykh, *Sov. Phys. Solid State* **22**, 1558 (1980).
- [20] F. Marabelli, *Optical Spectroscopy of Intermediate Valence and Heavy Fermion Materials*, Dissertation, Zürich, 1959.
- [21] R. Pittini, J. Schoenes, F. Hulliger, P. Wachter, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 725 (1997).
- [22] J. Schoenes, O. Vogt, J. Löhle, F. Hulliger, K. Mattenberger, *Phys. Rev. B* **53**, 14987 (1996).
- [23] D. Kolberg, *Untersuchungen zur 5f-Lokalisierung in verdünnten Uranverbindungen*, Diplomarbeit, Braunschweig, 1997.
- [24] F. Bourdarot, A. Bombardi, P. Bulet, R. Calemczuk, G. H. Lander, F. Lapierre, J. P. Sanchez, K. Mattenberger, O. Vogt, *Eur. Phys. J. B* **9**, 605 (1999).
- [25] A. Bombardi, *Localisation électronique et magnétisme dans les monochalcogénures et les mononictures de l'uranium et du neptunium, étude des systèmes: $U_xLa_{1-x}(S,Se)$, $U_{0.2}(La_{0.15}Y_{0.85})_{0.8}Te$ et $NpAs_{1-x}Se_x$* , Dissertation, Grenoble, 2001.
- [26] J. C. Spirlet, O. Vogt, *Sample Preparation and Crystal Growth for Solid State Actinide Research* aus [8]
- [27] J. C. Spirlet, *J. of Nuclear Materials*, **166**, 41 (1989)
- [28] J. Schoenes, *Festkörperphysik*, Manuskript zur Vorlesung, Braunschweig, 1998.
- [29] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, Elsevier Science B. V. 1987.
- [30] J. Schoenes, *Magnetooptik*, Manuskript zur Vorlesung, Braunschweig.

- [31] J. Schoenes, private Mitteilungen.
- [32] J. Schoenes, B. Frick, O. Vogt, Phys. Rev. B **30**, 6578 (1984).
- [33] B. Frick, *Electrical Transport in Binary and Pseudobinary Uranium Compounds*, Dissertation, Zürich, 1985.
- [34] W. Reim, J. Schoenes, O. Vogt, Solid State Comm. **47**, 597 (1983).
- [35] N. V. Smith, Phys. Rev. B **64**, 155106 (2001).
- [36] J. W. van der Eb, A. B. Kuz'menko, D. van der Marel, Phys. Rev. Lett. **86** 3407 (2001).
- [37] J. W. Allen, J. C. Mikkelsen, Phys. Rev. B **15**, 2952 (1977).
- [38] Z. Schlesinger, R. T. Collins, F. Holtzberg, C. Feild, S. H. Blanton, Phys. Lett. **65**, 801 (1990).
- [39] E. Hauser, R. J. Zirke, J. Tauc, J. J. Hauser, S. R. Nagel, Phys. Lett. **40**, 1733 (1978).

Danksagung

Ich danke Gott für das Gelingen dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. J. Schoenes danke ich für die interessante Aufgabenstellung auf einem modernen Gebiet der Festkörperphysik, die Überlassung der Proben und die stets vorhandene Diskussionsbereitschaft.

Besonderen Dank möchte ich Herrn M. Rode aussprechen. Er war häufiger Ansprechpartner und hat durch seine großartige Hilfe in fachlichen Dingen und seine erstaunliche Geduld zu einem Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Weiterhin möchte ich Herrn M. Broschwitz danken, der nicht nur mein Zimmergenosse gewesen ist, sondern wegen seiner fachlichen Kompetenz oft von mir zu Rate gezogen wurde. Ich danke ihm auch für die Durchführung der elipsometrischen Messungen der $U_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ -Proben, die für meine Auswertung nötig waren.

Herrn Dr. U. Barkow möchte für seinen Einsatz beim Schlif der Proben und für die fruchtbaren fachlichen Diskussionen herzlich danken.

Dem Werkstatt-Team und den technischen Mitarbeitern möchte ich für die fachmännische Hilfe und Unterstützung bei der Lösung der technischen Probleme danken.

Außerdem sei allen hier namentlich nicht erwähnten Institutsmitgliedern herzlicher Dank für das angenehme Arbeitsklima und die interessanten Diskussionen auch außerhalb des Arbeitsthemas.

Abschließend danke ich meinen Eltern, die durch ihre Unterstützung das Studium ermöglicht haben.

Erklärung

Hiermit erkläre ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt zu haben.

Braunschweig, 7. Dezember 2001