

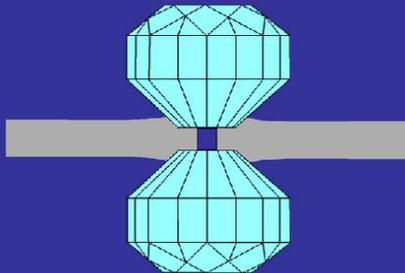


Karsten Litfin (Autor)

Optische Eigenschaften von Uranmonochalcogeniden und $U_xLa_{1-x}S$ unter hohem Druck

Karsten Litfin

Optische Eigenschaften von
Uranmonochalcogeniden und $U_xLa_{1-x}S$
unter hohem Druck



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2087>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung

In der Festkörperphysik nimmt das Studium der elektronischen Bandstruktur, der Kristallstrukturen und Phasenübergänge eine wichtige Stellung ein. Ein wesentlicher Parameter, der die physikalischen Eigenschaften eines Festkörpers beschreibt, ist dabei die Gitterkonstante, die im Zusammenhang mit der Kristallstruktur den Abstand der einzelnen Atome in einer Verbindung bestimmt. Diese lässt sich einerseits durch das Anlegen eines äußeren Druckes verringern oder andererseits durch eine 'chemische Substitution' und einer damit einhergehenden Änderung der Gitterkonstante und der Atomkonzentration verringern oder vergrößern. Die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften unter Druck, bei chemischer Substitution oder beidem können dabei zur Überprüfung verschiedener Modelle zur Zustandsbeschreibung bei Normaldruck herangezogen werden.

Die Actiniden sind durch das Auftreten der $5f$ -Elektronen und der damit verbundenen physikalischen Eigenschaften in der Festkörperphysik von großem Interesse. Während in der Reihe der Lanthaniden die $4f$ -Elektronen größtenteils lokalisiert sind, sind die $5f$ -Elektronen bei den leichten Actiniden (von Thorium bis Plutonium) und deren Verbindungen teilweise delokalisiert und stehen dabei zwischen den beiden Extremen der vollständigen Lokalisierung und komplett itinerantem Verhalten wie z.B. dem der Übergangsmetalle. Viele der Actinidverbindungen lassen sich weder mit einem Modell lokalisierter noch einem itineranter $5f$ -Elektronen interpretieren.

Der Lokalisierungsgrad in einer Kristallstruktur hängt vom Überlapp der Elektronenwolken benachbarter Atome ab. Daher sind Untersuchungen unter hohem Druck oder durch 'chemische Verdünnung' eine gute Möglichkeit den Lokalisierungsgrad zu verändern und so den Einfluss der $5f$ -Lokalisierung auf die physikalischen Eigenschaften der Actinidverbindungen zu untersuchen. Dabei ist die Anwendung von hohen Drücken eine besonders elegante Untersuchungsmethode, da die untersuchte Probe chemisch unverändert bleibt.

Die Anzahl der physikalischen Untersuchungsmethoden ist dabei jedoch beschränkt. Ein wesentlicher Grund dafür ist die Limitierung der zur Verfügung stehenden Substanzmenge, die in einer Druckzelle untergebracht werden kann. Hier stehen die Probengröße und der erreichbare Maximaldruck in einem konkurrierenden Verhältnis. Auch scheiden durch die Einkapselung der Probe in der Druckzelle alle Methoden aus, bei denen die Probe direkt zugänglich sein muss. Die Untersuchung von radioaktiven Stoffen wird durch die schwierige und restriktive Handhabung der zu untersuchenden Materialien weiter eingeschränkt.

Eine standardmäßig angewandte Methode zur Untersuchung von Materialien unter hohen Drücken ist die Röntgendiffraktion an pulverförmigen Proben. Sie ermöglicht neben der Bestimmung der Kompressibilität der Proben auch das Studium struktureller Phasenübergänge. Aussagen über eine zunehmende Delokalisierung der $5f$ -Elektronen unter Druck lassen sich aus solchen Messungen jedoch nur schwer ableiten.

Eine geeignete Methode, um die elektronischen Zustände im Festkörper zu bestimmen, ist die Messung der optischen Eigenschaften des Materials. Hier erfreut sich die Ellipsometrie, bei der man polarisiertes Licht unter einem großen Einfallswinkel an der Probenoberfläche reflektieren lässt, als solche Methode einer wachsenden Beliebtheit, da man hier durch die Messung der Polarisationssebene und der Elliptizität der reflektierten Strahlung die Dielektrizitätskonstante in Real- und Imaginärteil erhält. Allerdings lässt sich diese Meßmethode bedingt durch die optische Geometrie nicht mit dem Einsatz von Hochdruckzellen vereinbaren. Die Bestimmung der optischen Größen kann aber auch aus der gemessenen Reflektivität erfolgen, wobei jedoch ein Teil der Information über die optischen Eigenschaften verloren geht, so dass eine direkte Bestimmung der optischen Konstanten nicht möglich ist. Durch den Vergleich der gemessenen Reflektivität mit geeigneten Modellrechnungen lassen sich jedoch zuverlässige Aussagen über die Bandstruktur und deren Veränderung unter hohen Drücken treffen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Uranmonochalcogenide US, USe und UTe untersucht. Durch das zunehmende Zellvolumen in der Reihe und die dadurch abnehmende Überlappung der $5f$ -Elektronenwolken nimmt die Lokalisierung der $5f$ -Elektronen vom US, das durch ein itinerantes Modell am besten beschrieben werden kann, zum UTe, das am besten durch ein lokalisiertes Modell beschrieben werden kann, hin zu. Des Weiteren wurde mit Lanthan verdünntes Uransulfid untersucht, wo durch das Substituieren der Uran- durch Lanthanatome der Abstand der im Uran vorhandenen $5f$ -Elektronen vergrößert wird.

Um den Effekt der zunehmenden Delokalisierung bei hohen Drücken in diesen Materialien zu untersuchen, wurden Messungen in Diamanthochdruckzellen vorgenommen.

Am Institut für Transurane in Karlsruhe wurde für diesen Zweck eine Reflexionsapparatur wieder in Betrieb genommen und erweitert, mit der durch den Einsatz einer Syassen-Holzapfel Diamantdruckzelle Messungen an diesen Materialien im Bereich von 0,5 eV bis 5,0 eV und bis zu einem Druck von 45 GPa durchgeführt werden können.

Mit Hilfe der Röntgendiffraktion wurden die zum Teil schon bekannten Kompressibilitäten und die strukturellen Phasenübergänge bestimmt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Maxwell'sche Gleichungen und optische Größen

Die Maxwell'schen Gleichungen bilden die Grundlage zur Behandlung von Ereignissen der Elektrodynamik. Werden sie mit den Materialgleichungen erweitert, kann man mit ihnen auch elektromagnetische Erscheinungen in Medien betrachten:

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \vec{j} + \dot{\vec{D}} \quad (2.1)$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\dot{\vec{B}} \quad (2.2)$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (2.3)$$

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho \quad (2.4)$$

Im folgenden wird nur ein ungeladenes, optisch isotropes Dielektrikum mit magnetischer Permeabilität $\mu_{\text{rel}} = 1$ betrachtet. Die Stoffgleichungen lauten dann im Falle linearer Polarisierbarkeit:

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (2.5)$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \cdot \vec{E} \quad (2.6)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (2.7)$$

Betrachtet man das elektrische Feld einer monochromatischen ebenen Lichtwelle mit der Winkelgeschwindigkeit ω und dem Wellenvektor \vec{k} in z-Richtung:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r}, t) \cdot e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}, \quad (2.8)$$

so lassen sich die Maxwell-Gleichungen folgendermaßen darstellen:

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon} \cdot \dot{\vec{E}} \quad (2.9)$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\mu_0 \cdot \dot{\vec{H}} \quad (2.10)$$

$$\mu_0 \operatorname{div} \vec{H} = 0 \quad (2.11)$$

$$\varepsilon_0 \tilde{\varepsilon} \operatorname{div} \vec{E} = 0 \quad (2.12)$$

Dabei sind die Leitfähigkeit $\tilde{\sigma}$ und die Dielektrizitätskonstante $\tilde{\varepsilon}$ im allgemeinen komplex und frequenzabhängig.

Zwischen ihnen besteht folgender Zusammenhang:

$$\tilde{\varepsilon} \equiv \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 = \varepsilon_1 - i \frac{\sigma_1}{\varepsilon_0 \omega} \quad (2.13)$$

$$\tilde{\sigma} \equiv \sigma_1 + i\sigma_2 = \sigma_1 + i\varepsilon_0 \varepsilon_1 \omega \quad (2.14)$$

$$\tilde{\sigma} = i\omega \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon} \quad (2.15)$$

Durch die Verknüpfung der Gleichungen (2.9) und (2.10) lässt sich die Wellengleichung für das elektrische Feld in Materie angeben:

$$\Delta \vec{E} = \mu_0 \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon} \cdot \ddot{\vec{E}} \quad (2.16)$$

oder, aufgeteilt in einen dispersiven und einen dissipativen Anteil:

$$\Delta \vec{E} = \mu_0 \sigma_1 \cdot \dot{\vec{E}} + \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_1 \cdot \ddot{\vec{E}} = \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_2 \omega \cdot \dot{\vec{E}} + \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_1 \cdot \ddot{\vec{E}} \quad (2.17)$$

2.1.1 Die optischen Konstanten

Die makroskopische dielektrische Funktion $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ beschreibt als klassische Größe der Elektrodynamik den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld und der dielektrischen Verschiebung.

Der Brechungsindex n ist eine optische Größe, definiert als Beziehung zwischen Wellenlänge λ und Frequenz ν in einem nichtabsorbierenden isotropen Medium:

$$n = \frac{c_0}{\lambda \cdot \nu} = \frac{c_0}{c_{Phase}} \quad (2.18)$$

In einem absorbierenden Isolator definiert man den Brechungsindex analog in Anlehnung an (2.13):

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}} = n - ik \quad (2.19)$$

Zwischen den Konstanten gelten folgende Beziehungen¹:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} (|\tilde{\varepsilon}| + \text{Re}(\tilde{\varepsilon}))} \quad (2.20)$$

$$k = \sqrt{\frac{1}{2} (|\tilde{\varepsilon}| - \text{Re}(\tilde{\varepsilon}))} \quad (2.21)$$

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.22)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (2.23)$$

$$\sigma_1 = -2nk\omega\varepsilon_0 \quad (2.24)$$

Weiter gilt für die Reflektivität an der Grenzfläche Luft ($n = 1, k = 0$) → Medium (n, k) bei senkrechter Inzidenz:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2.25)$$

und allgemein für die Grenzfläche Medium₁ ($n_1, k_1 = 0$) → Medium₂ (n_2, k_2):

$$R = \frac{\left(\frac{n_2}{n_1} - 1\right)^2 + \left(\frac{k_2}{n_1}\right)^2}{\left(\frac{n_2}{n_1} + 1\right)^2 + \left(\frac{k_2}{n_1}\right)^2} = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k_2^2}{(n_2 + n_1)^2 + k_2^2} \quad (2.26)$$

Während die Darstellung der Reflektivität aus einer bekannten dielektrischen Funktion problemlos und mathematisch eindeutig ist, bereitet der umgekehrte Fall, aus einer bekannten Reflektivität die dielektrische Funktion darzustellen, erhebliche Schwierigkeiten.

Auch lässt sich die an einer beliebigen Grenzfläche (z.B. Probe-Diamant) gemessene Reflektivität nicht auf die Vakuumreflektivität zurückrechnen, es gilt:

$$R_{Vak} = \frac{(n_{\text{Probe}} - 1)^2 + k_{\text{Probe}}^2}{(n_{\text{Probe}} + 1)^2 + k_{\text{Probe}}^2} > R_{\text{Diamant}} = \frac{(n_{\text{Probe}} - n_{\text{Diamant}})^2 + k_{\text{Probe}}^2}{(n_{\text{Probe}} + n_{\text{Diamant}})^2 + k_{\text{Probe}}^2} \quad (2.27)$$

Ist die Reflektivität über mehrere Dekaden bekannt, lässt sich die Kramers-Kronig-Transformation zur Berechnung der dielektrischen Funktion anwenden. Mit einigen Modifikationen ist dieses auch für Messungen an einer beliebigen Grenzfläche möglich². Da die Messungen in dieser Arbeit durch die experimentellen Einschränkungen auf einen Energiebereich von 0,5 eV bis 5,0 eV begrenzt sind, ist eine Analyse der Messdaten per Kramers-Kronig-Transformation nicht sinnvoll.

Ein weiterer Weg ist die Beschreibung der optischen Eigenschaften eines untersuchten Systems durch ein geeignetes physikalisches Modell, welches neben der zu fittenden Reflektivität auch die eigentlich gewünschte dielektrische Funktion liefert. Dazu bietet sich die klassische Dispersionstheorie an, die in dieser Arbeit zur Interpretation der gemessenen Daten benutzt wurde.

2.2 Klassische Dispersionstheorie

Die Absorption von elektromagnetischer Strahlung in einem Festkörper und die Reflexion an einem Festkörper kann durch unterschiedliche Effekte verursacht werden. Im hier untersuchten Spektralbereich von 0,5 eV bis 5,0 eV sind die wesentlichen Effekte durch Interbandübergänge und das Verhalten der freien Elektronen im untersuchten Material gegeben. Für eine Beschreibung der Frequenzabhängigkeit der optischen Eigenschaften bietet sich die klassische Bewegungsgleichung an, die für Interbandübergänge durch das Modell von Lorentz und für die freien Elektronen durch das Modell von Drude gegeben ist.

2.2.1 Lorentzoszillator

Für das klassische Lorentzmodell nimmt man an, dass ein Elektron mit der freien Elektronenmasse m und der Ladung e durch eine zur Auslenkung proportionalen Rückstellkraft im Gleichgewicht gehalten wird. Weiterhin nimmt man an, dass die Bewegung eine zur Geschwindigkeit proportionale Dämpfung erfährt und ein periodisches elektrisches Feld entlang der x -Achse auf den Oszillator wirkt. Damit erhält man als Bewegungsgleichung:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + Dx = eE_0 e^{i\omega t} \quad (2.28)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist:

$$x = \frac{eE_0 e^{i\omega t}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)} \quad (2.29)$$

mit der Resonanzfrequenz:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{D}{m}} \quad (2.30)$$

Setzt man die totale Polarisierbarkeit $P = \alpha E = Nex$ ein, erhält man für die komplexe dielektrische Funktion:

$$\tilde{\varepsilon} = 1 + \frac{\alpha}{\varepsilon_0} = 1 + \frac{\omega_{pL}^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma} \quad (2.31)$$

mit der Plasmafrequenz der gebundenen Elektronen:

$$\omega_{pL} = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m}} \quad (2.32)$$

Nach Real- und Imaginärteil getrennt, ergibt sich:

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{\omega_{pL}^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} \quad (2.33)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\omega_{pL}^2 \omega \gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} \quad (2.34)$$

Abbildung 2.1 zeigt die berechnete dielektrische Funktion und die Vakuumreflektivität eines einzelnen Lorentzoszillators bei $\hbar\omega_0 = 1$ eV mit der Plasmafrequenz $\hbar\omega_{pL} = 1$ eV und der Dämpfung $\hbar\gamma = 0,1$ eV.

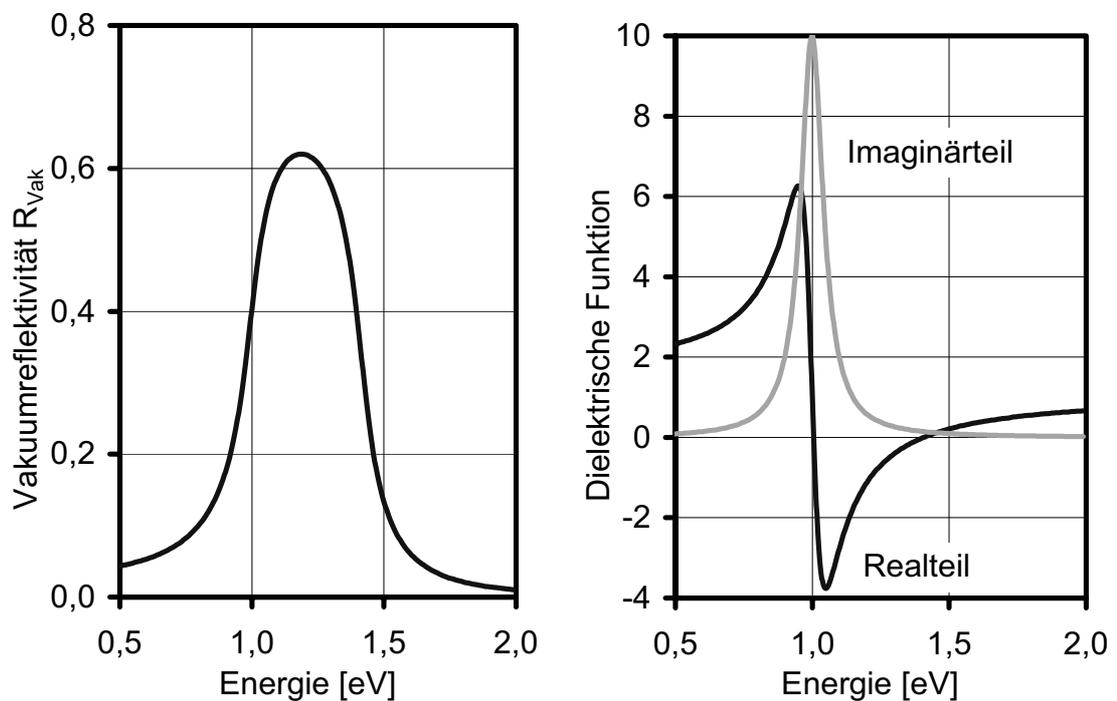


Abbildung 2.1: Reflektivität und Dielektrizitätskonstante für einen einzelnen Lorentzoszillator

Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion, verantwortlich für das absorptive Verhalten, erreicht sein Maximum knapp unterhalb der Resonanzfrequenz des Oszillators, das Reflektivitätsmaximum liegt allerdings deutlich oberhalb dieser Frequenz. Der Realteil, verantwortlich für das dissipative Verhalten, nimmt an dieser Stelle den Wert 1 an und hat im gesamten Bereich hoher Absorption eine negative Steigung, was als anomale Dispersion bezeichnet wird.

2.2.2 Drudemodell freier Elektronen

Im Festkörper können sich Elektronen in guter Näherung quasifrei im Leitungsband bewegen. Die durch das Kristallpotential bedingten Kräfte werden dadurch berücksichtigt, dass man den Elektronen eine effektive Masse m^* zuordnet. Die Konzentration der freien Ladungsträger N_D unterscheidet sich im Allgemeinen von der der gebundenen. Analog zum Lorentzmodell kann man einen Ansatz ohne Rückstellkraft aufstellen:

$$m^* \frac{d^2 x}{dt^2} + m^* \gamma \frac{dx}{dt} = e E_0 e^{i\omega t} \quad (2.35)$$

und erhält entsprechend für die komplexe dielektrische Funktion:

$$\tilde{\varepsilon} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\gamma} \quad (2.36)$$

mit einer Plasmafrequenz ähnlich der beim Lorentzmodell:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N_D e^2}{\varepsilon_0 m^*}} = \omega_{pL} \cdot \sqrt{\frac{m \cdot N_D}{m^* \cdot N}} \quad (2.37)$$

wobei die 1 in der Darstellung der dielektrischen Funktion in (2.36) formal für den Anteil aller höherenergetischen gebundenen Oszillatoren steht und im Allgemeinen durch ein $\varepsilon_{\text{optisch}}$ ersetzt wird, um diesen angemessen zu berücksichtigen (siehe auch Abschnitt 2.2.3).

Nach Real- und Imaginärteil getrennt ergibt sich für das Drudemodell:

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (2.38)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (2.39)$$

Für die statische Leitfähigkeit bei $\omega = 0$ folgt daraus:

$$\sigma_{\text{stat}} = \frac{N_D \cdot e^2}{m^* \cdot \gamma} = \frac{\omega_p^2 \cdot \varepsilon_0}{\gamma} \quad (2.40)$$

Abbildung 2.2 zeigt die berechnete dielektrische Funktion und die Vakuumreflektivität eines einzelnen Drudeoszillators mit der Plasmafrequenz $\hbar\omega_p = 1 \text{ eV}$ und der Dämpfung $\hbar\gamma = 0,1 \text{ eV}$.

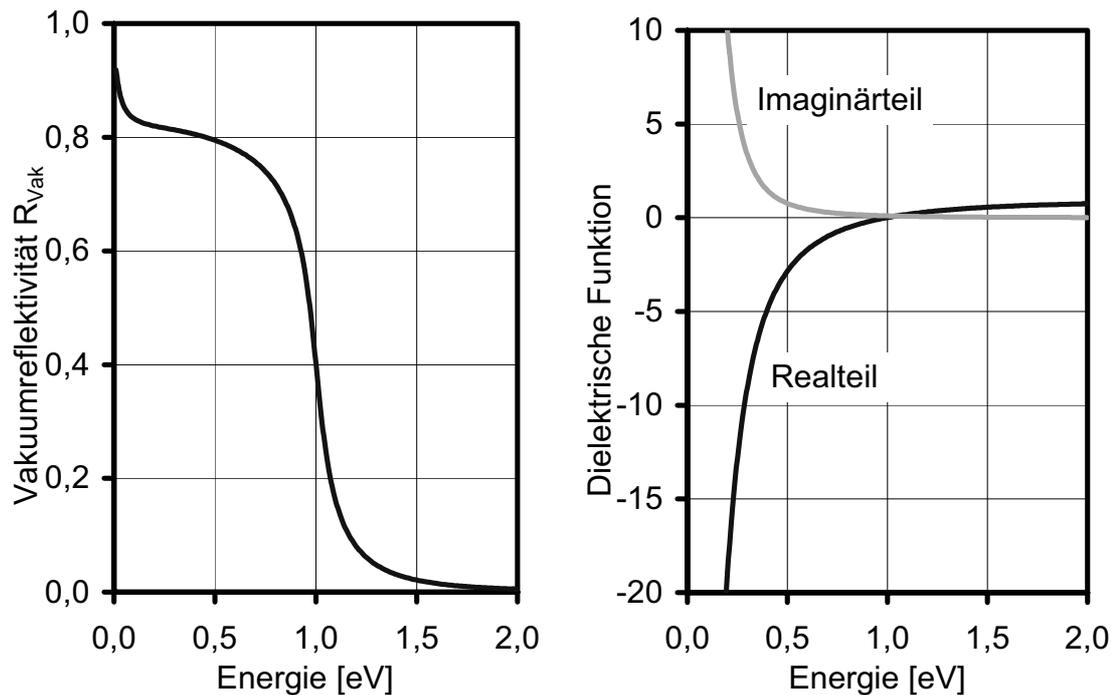


Abbildung 2.2: Reflektivität und Dielektrizitätskonstante für einen Drudeoszillator

Für kleine Frequenzen strebt der Realteil der dielektrischen Funktion gegen einen negativen endlichen Wert, während der Imaginärteil divergiert. Aus diesem Grund wird oft anstelle des Imaginärteils der dielektrischen Funktion der Realteil der optischen Leitfähigkeit dargestellt, der für kleine Frequenzen gegen den Wert der Gleichstromleitfähigkeit strebt.

Die Reflektivität nimmt im Bereich bis zur Plasmafrequenz hohe Werte an, bei deren Überschreiten ein Abfall einsetzt, dessen Stärke von der Dämpfung des Drudeoszillators bestimmt wird. Der Verlauf der Reflektivität für verschiedene Dämpfungen ist in Abbildung 2.3 dargestellt ebenso wie der Verlauf bei einem vorhandenen Interbandübergang bei höheren Frequenzen.

Im letzteren Fall ist der Abfall der Reflektivität stark zu niedrigeren Frequenzen verschoben und zeigt, wenn keine Interbandübergänge in dem betrachteten Gebiet vorhanden sind, ein scharfes Minimum. Dieses liegt etwas oberhalb der so genannten abgeschirmten Plasmafrequenz:

$$\omega_p^* = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_{\text{optisch}}}} \quad (2.41)$$

Für das Beispiel in Abbildung 2.3 berechnet sich die abgeschirmte Plasmafrequenz zu $\hbar\omega_p^* = 0,5$ eV.