

OPTISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR GITTERDYNAMIK UND ELEKTRONISCHEN
STRUKTUR DER JODIDE DES ARSENS, ANTIMONS UND WISMUTS

Von der Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinisch -
Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen
Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

Vorgelegt von

Diplom - Physiker

R o l f C l a s e n

aus

Hamburg

Referent : Professor Dr. P. Grosse

Korreferent : Professor Dr. E. Gerlach

Tag der mündlichen Prüfung : 19. 12. 1974

H 73-7648

Universitätsbibliothek
Saarbrücken

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
2.	Physikalische Eigenschaften von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3	
2.1	Physikalisch-chemische Verhalten	3
2.2	Kristallstruktur	5
2.2.1	Andere Modifikationen von AsJ_3 und SbJ_3	9
3.	Kristallherstellung	11
3.1	Materialdarstellung	11
3.2	Züchtung von Einkristallen nach dem Bridgeman-Stockbarger Verfahren	13
3.3	Züchtung von dünnen Einkristallen aus der Gasphase	15
3.3.1	Die Züchtung von gelben Kristallnadeln der orthorhombischen SbJ_3 -Modifikation	18
3.4	Probenpräparation	18
3.5	Elektrische Eigenschaften der Proben	19
4.	Gitterschwingungen	22
4.1	Klassifizierung der Gitterschwingungen mit Hilfe der Gruppentheorie	23
4.2	Berechnung der Symmetriekoordinaten	24
4.3	Wechselwirkung des Kristalles mit dem Strahlungsfeld	28
5.	Die infrarotaktiven Gitterschwingungen	32
5.1	Meßanordnung	32
5.2	Reflexionsmessungen	36
5.3	Berechnung der optischen Konstanten	44
5.4	Transmissionsmessungen	56
5.5	Absorption der gasförmigen Moleküle	62
5.5.1	Versuchsaufbau der Gasphasenmessungen	63
5.5.2	Meßergebnisse	66
6.	Die ramanaktiven Gitterschwingungen	70
6.1	Theorie der Ramanstreuung	70
6.2	Meßanordnung	72
6.3	Intensitätsauswahlregeln	73
6.4	Meßergebnisse	77
6.5	Verringerung der Symmetrie zum Aufspalten der E_g -Moden	84
6.6	Abhängigkeit des Ramaneffektes vom hydrostatischen Druck	84

7.	Absorptionsprozesse durch elektronische Anregungen	86
7.1	Meßanordnung und Ergebnisse	86
8.	Die Gitterdynamik und die chemische Bindung in der homologen Gruppe der AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 Kristalle	91
9.	Zusammenfassung	97
10.	Anhang	99
10.1	Berechnung der Modenverteilung mit Hilfe der Gruppentheorie	99
10.2	Gleichungssystem zur Berechnung der Symmetriekoordinaten	102
	Literaturverzeichnis	105

1. EINLEITUNG

Kristalle, die aus Atomen hoher Ordnungszahl aufgebaut sind, zeigen wegen der hohen Polarisierbarkeit besonders den Zusammenhang zwischen der chemischen Bindung und den dielektrischen Eigenschaften.

Die bestehenden Modellvorstellungen lassen sich an Verbindungen überprüfen, die entweder bei gleicher Kristallsymmetrie aus verschiedenen Atomsorten bestehen oder bei gleichen Atomsorten in unterschiedlichen Gittern kristallisieren. Außerdem kann ein Vergleich mit den Eigenschaften der Verbindung in der Gasphase und in der Schmelze einerseits und im Kristall andererseits Aufschlüsse über die Kräfte zwischen den Molekülen im Festkörper ermöglichen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die homologe Gruppe der Verbindungen Arsenjodid (AsJ_3), Antimonjodid (SbJ_3) und Wismutjodid (BiJ_3) untersucht. Die Auswahl dieser Substanzen erfolgte unter dem Gesichtspunkt, daß Arsen, Antimon, Wismut und Jod im Periodensystem direkt neben Tellur stehen, dessen physikalische Eigenschaften gut bekannt sind /1/, und da wegen ähnlicher Elektronegativitäten nur ein geringer ionischer Bindungsanteil zu erwarten ist.

AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 kristallisieren in einem ausgeprägten Schichtengitter und bilden somit uniaxiale Kristalle. Deshalb sind Experimente nur an Einkristallen sinnvoll, da für die Bestimmung der anisotropen, physikalischen Eigenschaften Messungen an Spalt- und Stirnflächen erforderlich sind.

Die Bindungsstruktur im Kristall ändert sich vom AsJ_3 zum BiJ_3 . Während AsJ_3 als Molekülkristall mit unterschiedlichen Arsen-Jod Bindungen einzuordnen ist, vernetzen die BiJ_3 Moleküle im Kristall vollständig mit gleichwertigen Bindungen bis zu Schichten. Dies führt zu einer Symmetrieerhöhung der BiJ_3 Kristalle. Das SbJ_3 nimmt eine Zwischenstellung ein.

AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 zeigen somit einen kontinuierlichen Übergang vom Molekül- zum Koordinationsschichtgitter.

Ziel dieser Arbeit ist es, diesen Übergang an den optisch aktiven Gitterschwingungen und den optischen Konstanten aufzuzeigen und somit Rückschlüsse auf den Zusammenhang zwischen chemischer Bindung und dielektrischen Eigenschaften zu ermöglichen.

Zunächst mußten jedoch die apparativen Voraussetzungen geschaffen werden, Einkristalle aus der Schmelze und aus der Gasphase zu ziehen. Erschwerend wirkte sich dabei der hohe Dampfdruck und die chemische Reaktionsfreudigkeit gegenüber Wasser aus. Vermutlich ist es hierauf zurückzuführen, daß die Verbindungen AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 bisher wenig Beachtung gefunden haben und der

Informationsstand über diese Kristalle dementsprechend gering war. Anschließend wird nach einer gruppentheoretischen Analyse über die infrarot-aktiven und Raman-aktiven Gitterschwingungen der Einkristalle bei verschiedenen Temperaturen berichtet und aus den Reflexionsmessungen ($10 \dots 32 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $1,24 \text{ meV} \dots 4 \text{ eV}$) die optischen Konstanten im spektralen Bereich der Gitterschwingungen berechnet. ^{*)}

^{*)} Einzelergebnisse dieser Arbeit wurden bereits in Kurzvorträgen auf den Frühjahrstagungen der DPG vorgetragen /2,3/.

2. PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN VON AsJ_3 , SbJ_3 UND BiJ_3

AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 bilden eine homologe Gruppe von Verbindungen, die bisher relativ selten untersucht worden ist. Es liegen daher nur wenige, teilweise leider nur ungenaue oder sogar widersprüchliche Meßergebnisse von diesen Substanzen vor.

In diesem Kapitel sind die wichtigsten physikalisch-chemischen und kristallographischen Eigenschaften von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 , soweit diese bisher veröffentlicht wurden, lediglich zusammengefaßt. Auf die einzelnen Eigenschaften wird in darauf folgenden Kapiteln näher eingetragten.

2.1 PHYSIKALISCH-CHEMISCHES VERHALTEN

Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 sind in der Tabelle 2.1 wiedergegeben. Es ist deutlich zu sehen, daß viele wichtige Stoffeigenschaften noch nicht bekannt sind und die Messungen nur an kristallinem Pulver ausgeführt wurden.

In Abb. 2.1 sind die Dampfdrucke von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 sowie die der ein-

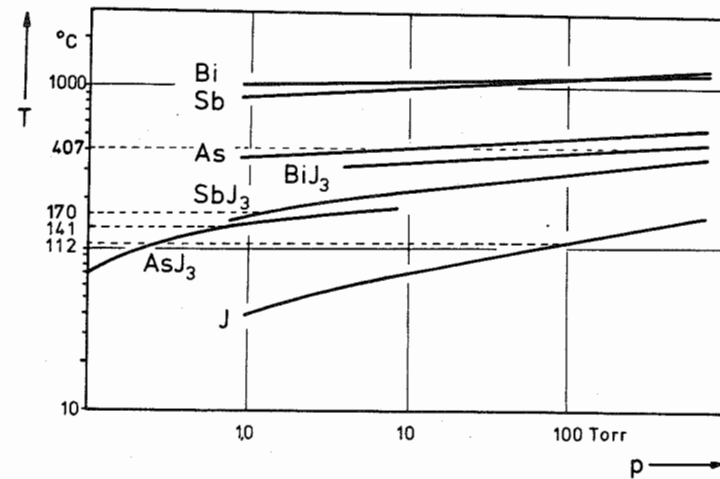


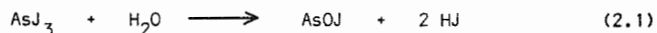
Abb. 2.1 Dampfdrucke von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 /5,6,7,8/. Links sind die Schmelzpunkte eingezeichnet.

Tabelle 2.1 Physikalische Daten von AsJ₃, SbJ₃ und BiJ₃

		AsJ ₃	SbJ ₃	BiJ ₃	Ref.
Schmelzpunkt	°C	141,8	170,3	407,7	/5,6,7/
Siedepunkt	°C	400	400	542	
Dichte bei 25°C	g/cm ³	4,688	4,848	5,783	
Molekulargewicht	g	455,63	503,47	589,69	
1/Molvolumen	10 ² cm ⁻³	0,9728	1,046	1,018	
Magnetische Suszeptibilität	10 ⁻⁶	-0,24	-0,12	-0,271	
Dielektrizitätskonstante					
krist. 20°C			9,1		
flüssig			13,9/6,6		/6,4/
gasförmig			1,123		
elektronische Bandkante					
300 K	eV	2,31	2,24	1,92	
77 K	eV	2,50	2,42	2,00	
Bildungsenthalpie ΔH _B	eV/Molekül	0,594	0,998	1,036	
Schmelzenthalpie ΔH	eV/Molekül	0,095	0,182		
Verdampfungsenthalpie	eV/Molekül	0,614	0,711		
mittl. kub. Ausdehnungskoeffizient	γ	1,7 · 10 ⁻⁴	1,7 · 10 ⁻⁴	1,6 · 10 ⁻⁴	
Oxidationspotential E ^o _{ox}	V		-0,67	0,32	
Ionenradien	Å	0,58/2,16	0,76/2,16	0,96/2,16	
Elektronegativität		2,0	1,8	1,8	
Jod: 2,6	Δx	0,6	0,8	0,8	

zelenen Elemente aufgetragen. AsJ₃ hat schon bei Zimmertemperatur einen beachtlichen Dampfdruck. Deshalb sind Experimente besonders mit diesen Kristallen schwierig, da definierte Oberflächen nur eine geringe Lebensdauer haben. Zum BiJ₃ hin nehmen mit dem fallenden Dampfdruck auch die experimentellen Schwierigkeiten ab.

Die chemische Reaktionfreudigkeit gegenüber Wasser nimmt ebenfalls vom AsJ₃ zum BiJ₃ hin ab. AsJ₃ reagiert schon unter der Einwirkung von feuchter Luft zu Oxijodid:



Die Kristalle können deshalb nur in trockener Luft gelagert und untersucht werden.

BiJ₃ hingegen zersetzt sich selbst in heißem Wasser nur langsam, so daß kleine Mengen sogar gelöst werden können.

AsJ₃, SbJ₃ und BiJ₃ wird durch alle starken Säuren und Laugen angegriffen und zersetzt. Verdünnte Salzsäure löst das bei der Zersetzungsreaktion Gl. (2.1) entstandene Oxijodid auf. Es lassen sich deshalb damit Kristalle ätzen. Einfacher hingegen ist die Verwendung von wasserfreien, organischen Lösungsmitteln. AsJ₃, SbJ₃ und BiJ₃ sind unter anderem gut in Methanol, heißem Glycerin, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Toluol löslich. Hiervon wird bei der Kristallpräparation (siehe Kapitel 3.4) Gebrauch gemacht.

2.2 KRISTALLSTRUKTUR

Über die Strukturen der Kristalle von AsJ₃, SbJ₃ und BiJ₃ hat sehr lange

Unklarheit bestanden. Auch sollen von AsJ₃ und SbJ₃ mehrere Modifikationen existieren /5,9/, auf die am Ende dieses Kapitels näher eingegangen wird.

Die ersten röntgenografischen Strukturuntersuchungen führte Braekken /10/ aus, die mit der Zeit verbessert /11,12/ und schließlich von Trotter und Zobel /13,14/ zuletzt nachgemessen wurden. Diese Werte sind in vielen Tabellenwerken /15-19/ und in der Tabelle 2.2 wiedergegeben. Auch wurde die Struktur und die atomaren Abstände des gasförmigen AsJ₃ und SbJ₃ Moleküls bestimmt /13,20/.

Bisher von vielen Autoren übersehen wurde die Arbeit von Pinsker /21/, der BiJ₃ mit Elektronenbeugung untersuchte und im Gegensatz zur langläufigen Meinung BiJ₃ nicht der Punktgruppe R $\bar{3}$, sondern der Punktgruppe R $\bar{3}m$ zuordnete.

Die Messung der optisch aktiven Gitter-

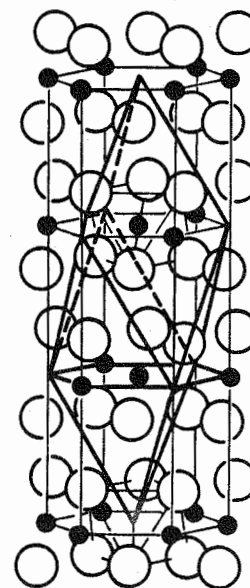
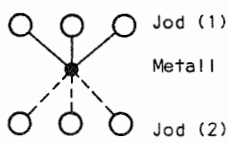


Abb. 2.2 Kristallgitter von BiJ₃, aus /17/

Tabelle 2.2 Kristallografische Daten von AsJ₃, Sbj₃ und BiJ₃ nach Trotter /14/

	AsJ ₃	Sbj ₃	BiJ ₃
Raumgruppe	$R \bar{3} = C_{3i}^2$	$R \bar{3} = C_{3i}^2$	$R \bar{3}m = D_{3d}^5$ *)
Gitterkonstanten:			
hexagonale Elementarzelle			
a_H	7,20	7,48	7,51
c_H	21,43	20,90	20,71
rhomboedrische Elementarzelle			
a_R	8,269	8,20	8,156
α_R	51°41'	54°18'	54°52'
Atomabstände			
Metall-Jod (1)	2,556	2,868	3,1
Metall-Jod (2)	3,50	3,32	3,1
Jod (1)-Jod (1)	3,97	4,25	
Jod (2)-Jod (2)	4,26 (2x)	4,29 (2x)	
	4,26 (2x)	4,41 (2x)	
	4,21; 4,29	4,12; 4,37	
	4,30 (2x)	4,22 (2x)	
	4,38 (2x)	4,40 (2x)	
Winkel Jod-Metall	102,0°±0,1°	95,8°±0,3°	
Atomabstände in der Gasphase			
Metall-Jod (1)	2,55±0,03	2,67± 0,03	
Winkel Jod-Metall-Jod	101°±1,5°	99°± 1°	



*) Ergebnis dieser Arbeit und von Pinsker /21/

schwingungen, über die im Kapitel 5.2 und 6.2 berichtet wird, zeigt deutlich zusammen mit den gruppentheoretischen Betrachtungen in Kapitel 4.1, daß BiJ₃ eine höhere Symmetrie als AsJ₃ und Sbj₃ hat und somit zu der Punktgruppe $R \bar{3}m$ gehört.

AsJ₃, Sbj₃ und BiJ₃ bilden ein ausgeprägtes Schichtengitter mit oktaedrischer Koordination. In Abb. 2.2 ist eine räumliche Darstellung des Gitters wieder-

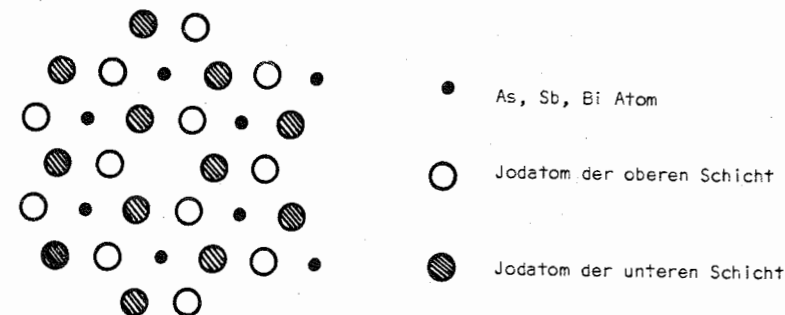


Abb. 2.3 Spaltfläche mit hexagonal dichtester Jodatompäckung

gegeben. Es besteht aus aufeinander folgenden Jod-Metall-Jod Schichten, die durch van der Waals Kräfte gebunden sind. Da diese Kräfte wesentlich

geringer sind als die Kräfte in den Schichten, ist der Kristall entlang diesen Ebenen leichter spaltbar.

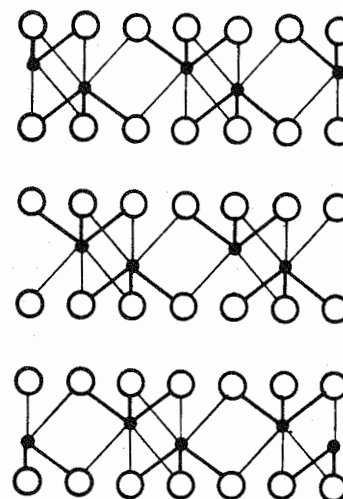
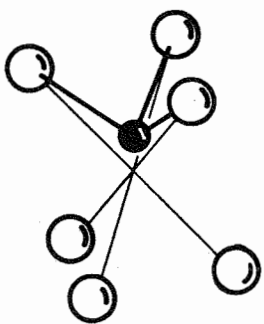


Abb. 2.4 Ansicht einer (1100)Fläche in AsJ₃ und Sbj₃ mit nächsten Jodnachbarn

Die Atome der Jod-Schichten sind (bis auf geringfügige Verzerrungen des Gitters) hexagonal dicht gepackt. Abb. 2.3 zeigt die obere und die untere Jodschicht einer Jod-Metall-Jod Schicht. In der Metallschicht ist jeder dritte Gitterplatz nicht besetzt. Die Gitter des AsJ₃, Sbj₃ und BiJ₃ unterscheiden sich dadurch vom bekannten CdJ₂ Gitter. Die Lücken haben eine Periodizität von 3 Schichten (Abb. 2.4). Deshalb ist diese Struktur anfällig gegen Stapelfehler.

Der Unterschied der Kristallstrukturen von AsJ₃, Sbj₃ und BiJ₃ läßt sich gut an einem Jod-Oktaeder, wie es in Abb. 2.5 dargestellt ist, verdeutlichen.



Im AsJ_3 ist das Metallatom stark aus dem Mittelpunkt des Oktaeders herausgerückt. Die Bindung zu den 3 nahen Jodatomen entspricht genau den Werten der Bindung im gasförmigen Molekül (s.Tab.2.2).

Der Vergleich der Summe der Ionenradien /22,23/ des 3-wertigen Arsens und des einwertigen Jods (s. Tabelle 2,3) zeigt eine beträchtliche Überlappung, was für eine stark kovalente Bindung innerhalb des Moleküls spricht. Die Bindungskräfte zwischen den 3 weiter entfernten Jodatomen dürften wesentlich geringer sein.

Abb. 2.5 Jod-Oktaeder

In der letzten Spalte in Tab. 2.3 steht das Verhältnis d_1/d_2 der beiden Bindungslängen zu den unterschiedlich gebundenen Atomen Jod (1) und Jod (2). Dieser Wert ist ein Maß für die Verschiebung des Metallatoms aus der Oktaedermitte. Durch diese Verschiebung des Arsenatoms wird die Metallatomschicht geripelt (s. Abb. 2.4).

Der AsJ_3 Kristall besteht somit aus kondensierten Molekülen und ist als reiner Molekülkristall einzuordnen.

Das Antimonatom ist weniger aus dem Mittelpunkt des Oktaeders herausgerückt. Die Bindungsverhältnisse im gasförmigen Molekül und im Kristall zwischen den eng gebundenen Jodatomen und dem Antimonatom stimmen deshalb nicht mehr überein. Die Antimonschichten sind zwar noch geripelt, aber die Bindungskräfte sind zwischen den verschieden weit entfernten Jodatomen nicht mehr so unterschiedlich.

Tabelle 2.3 Parameter der Bindung im Molekül

	AsJ_3	SbJ_3	BiJ_3
Summe der Ionenradien Å	2,74	2,92	3,12
Abstand Metall-Jod (1) Å	2,55	2,86	3,10
d_1/d_2	0,728	0,885	1,0

Das SbJ_3 nimmt eine Zwischenstellung zum BiJ_3 ein und kann nicht mehr als reines Molekülgitter angesehen werden.

Im BiJ_3 befindet sich das Wismutatom im Oktaedermittelpunkt. Damit werden alle 6 Jod-Wismut Bindungen gleichwertig und die Schichten sind vollkommen vernetzt. Die Symmetrienerhöhung zeigt sich außerdem darin, daß die Metallschichten im BiJ_3 nicht mehr geripelt sind.

Das BiJ_3 kristallisiert somit in einem Koordinationsschichtgitter. Die Symmetrie ist höher als beim AsJ_3 und SbJ_3 .

Die Verschiebung des Metallatoms in den Oktaedermittelpunkt in der homologen Gruppe der AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 Kristalle bewirkt den kontinuierlichen Übergang vom Molekül- zum Koordinationsschichtgitter. Sie wird daher in den folgenden Kapiteln zur Charakterisierung der Kristalleigenschaften benutzt.

2.2.1 ANDERE MODIFIKATIONEN VON AsJ_3 UND SbJ_3

AsJ_3 soll neben der bekannten roten noch in einer gelben Modifikation kristallisieren /5/. Spätere Untersuchungen zeigten jedoch /24/, daß die beiden Modifikationen gleiche Röntgenbeugungsspektren aufweisen. Die unterschiedliche Farbe dürfte somit lediglich auf eine stark voneinander abweichende Korngrößenverteilung der nach unterschiedlichen Verfahren präparierten Kristallpulver sein.

Von SbJ_3 fand Cooke /9/ sogar 3 verschiedene Modifikationen. Neben der rhomboedrischen, roten Modifikation soll noch eine gelb-grüne rhombische und eine gelb-grüne monokline Modifikation existieren. Letztere scheint am wenigsten glaubhaft zu sein, da das angegebene Darstellungsverfahren kompliziert und nur schlecht reproduzierbar ist. Die gelb-grüne rhombische Modifikation soll ausschließlich bei Sublimation von SbJ_3 bei Temperaturen unterhalb von 114°C entstehen und bei Überschreitung dieser Temperatur irreversibel in die rote Modifikation übergehen.

Eigene Versuche, auf die am Ende von Kapitel 3.3 näher eingegangen wird, bestätigen, daß eine gelbe Modifikation von SbJ_3 existiert. Die einzige Unterscheidungsmöglichkeit der beiden Modifikationen bilden die verschiedenen Farben sowie der niedrigere Schmelzpunkt der gelben Kristalle.

Die von Cooke beobachtete Doppelbrechung der gelben Kristalle, die nach Überschreiten des Phasenüberganges bei 114°C in dem umkristallisierten roten Kristall verschwand, gibt auch nur mit Einschränkungen einen Hinweis auf eine andere Struktur der gelben Modifikation, da nadelförmige SbJ_3 Kristalle der roten Modifikation, die entlang der c-Achse gewachsen sind,

ebenfalls Doppelbrechung zeigen.

Die endgültige Klärung kann erst eine genaue Strukturuntersuchung der gelben Kristalle erbringen. Daher läßt sich lediglich vermuten, daß die gelbe, rhombische SbJ_3 Modifikation in der rhombisch-dipyramidalen Klasse (Punktgruppe $P m m m$) kristallisiert. Dies würde bedeuten, daß die hexagonal dichten Jod-Schichten der roten Modifikation in den gelben Kristallen beträchtlich verzerrt sind.

Auf die geeignete Wahl der Elementarzelle sowie deren Symmetrieelemente wird im Rahmen der gruppentheoretischen Analyse der Gitterschwingungen im Kapitel 4 näher eingegangen.

3. KRISTALLHERSTELLUNG

Die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Experimente können wegen der Anisotropie von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 nur an Einkristallen ausgeführt werden.

Zur Herstellung dieser Kristalle bieten sich zwei Verfahren an. Nach dem Bridgeman-Stockbarger Verfahren lassen sich große Einkristalle herstellen /25-28/, aus denen Proben verschiedener Orientierung präpariert werden können. Die aus der Gasphase gezogenen Kristalle /29-32/ zeichnen sich durch extrem glatte, planparallele Oberflächen aus, so daß diese Kristalle, zumal sie in Dicken von wenigen μm hergestellt werden können, sich vorzüglich für optische Transmissionsmessungen eignen.

In diesem Kapitel wird der Aufbau von geeigneten Apparaturen, die zur Herstellung von Einkristallen nach beiden Verfahren erforderlich sind, die Reinigung des Ausgangsmaterials sowie die Herstellung und die Präparation der Kristalle beschrieben. Außerdem wird der Versuch unternommen, die Reinheit der sehr hochreinen Kristalle durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen zu bestimmen.

3.1 MATERIALDARSTELLUNG

Die Qualität der gezogenen Kristalle hängt wesentlich von dem Ausgangsmaterial ab. Selbst wenn Dotierungen keinen meßbaren Einfluß auf die elektrischen und optischen Eigenschaften der Kristalle haben, ist es jedoch in der Regel schwer, einen Kristall aus stark verunreinigtem Ausgangsmaterial zu ziehen, da Ausscheidungen dieser Verunreinigungen das kristalline Gefüge stören können. Es wurde daher versucht, die Kristalle aus einem sehr reinen Ausgangsmaterial herzustellen.

Dabei kann man einerseits von der Verbindung ausgehen und das reinste Material kaufen. Es waren erhältlich:

AsJ_3 , 99,95 %, Schuchardt München
 SbJ_3 , 98 % , Schuchardt München
 BiJ_3 , 99 % , (LAB), Merck Darmstadt

Mit diesen Materialien wurden die ersten Kristalle gezogen. Gleichzeitig wurde versucht, die Materialien durch Zonenschmelzen und Sublimation zu reinigen.

Für diese Verfahren wurden wegen der unterschiedlichen Schmelztemperaturen und

Dampfdrucke für jedes Material aus mehreren Heizelementen ein Ofen zusammengesetzt. Die Heizelemente bestanden aus einem je nach Bauart unterschiedlichen Trägermaterial (Keramikrohr mit Innen- oder Außengewinde, Quarzglas), auf das Heizdraht oder Heizband gewickelt wurde.

Zunächst wurde versucht, SbJ_3 (98 %) durch Zonenschmelzen /33,34/ zu reinigen. Da die wenigen, bekannten Phasendiagramme /35,36/ zu ungenau waren um Rückschlüsse über den Verteilungskoeffizienten k von Verunreinigungen in SbJ_3 zuzulassen, wurden drei Versuche (VZ 1...3) mit einem Zonenheizer im konventionellen Verfahren durchgeführt. Es zeigte sich, daß aus einem offenen Schiffchen im Argongasstrom sehr viel Material sublimierte und mitgerissen wurde. Ein Reinigungseffekt ließ sich deshalb nur in geschlossenen Ampullen erzielen. Aus den Trübungen und Verfärbungen am Barrende ergab sich für den größten Teil der Verunreinigungen ein Verteilungskoeffizient von $k < 1$.

Wegen des hohen Dampfdruckes dieser Substanzen scheint eine Materialreinigung durch Sublimation effektiver zu sein. Dies trifft besonders für Material zu, das durch Elementarsynthese hergestellt wurde. Die Unterschiede der Dampfdrucke von überschüssigem Jod und Metallrückständen sind hier so groß, daß schon in einem einstufigen Prozeß eine genügende Reinigung erzielt wurde.

Bei der Elementarsynthese wurden die hochreinen Elemente im stöchiometrischen Verhältnis in einer Edelgasatmosphäre in einem Quarzglasrohr eingeschmolzen und durch vorsichtiges Erhitzen die Reaktion eingeleitet. Dies ist beim BiJ_3

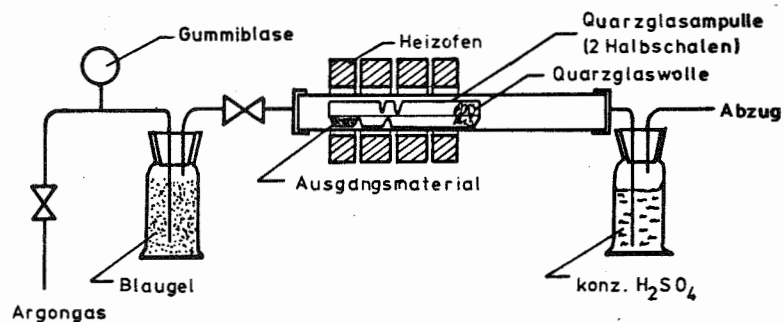


Abb. 3.1 Schematische Darstellung der Apparatur für Sublimationsreinigung

wegen der großen Bildungswärme (siehe Tabelle 2.1) und dem hohen Schmelzpunkt schwierig, da bei einer Überhitzung die Ampulle durch den Jodüberdruck leicht explodieren kann.

Aus den Erfahrungen bei mehreren Versuchen mit SbJ_3 (VS1,2), BiJ_3 (VS3,4) und AsJ_3 (VS5) entstand die in Abb. 3.1 schematisch dargestellte Apparatur. Das Ausgangsmaterial befand sich in der ersten, heißesten Zone in der aus zwei Halbschalen bestehenden Ampulle. Das Einfüllen des Ausgangsmaterials und das Entnehmen des gereinigten Sublimats bereitete somit keinerlei Schwierigkeiten. Die mittleren Einbuchtungen und die Quarzglaswolle am Ende der Ampulle verhinderten eine zu starke Strömung.

Die nicht flüchtigen Verunreinigungen blieben deutlich sichtbar in der ersten Zone zurück. Flüchtige Verunreinigungen, wie beispielsweise Jod, kondensierten bei richtiger Einstellung der restlichen Heizelemente erst außerhalb der Ampulle.

Aus dem in der Ampulle kristallisierten, gereinigten Material ließen sich große Einkristalle von guter Qualität ziehen. Auf die verschiedenen Herstellungsverfahren wird in den nächsten Abschnitten eingegangen.

3.2 ZÜCHTUNG VON EINKRISTALLEN NACH DEM BRIDGEMAN-STOCKBARGER-VERFAHREN

In diesem, auf Bridgeman und Stockbarger zurückgehenden Verfahren /34,37,38/ wird das Ausgangsmaterial in einem offenen Tiegel oder einer geschlossenen Ampulle aufgeschmolzen und anschließend von der Spitze her sehr langsam abgekühlt. Dies läßt sich erreichen, indem man die Ampulle aus einer heißen Ofenzone in eine unter dem Schmelzpunkt liegende, kältere Zone absenkt. Abb. 3.2 zeigt rechts einen Längsschnitt durch den Ofen, der zur Kristallzüchtung nach diesem Verfahren aufgebaut wurde. Links sind zwei verschiedene Temperaturverläufe wiedergegeben. Die obere Kurve ergibt sich aus einer Reglereinstellung des oberen Ofens von 430°C, die untere für 175°C.

Wegen des hohen Dampfdruckes von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 war nur eine geringe Überschreitung der Schmelztemperatur möglich. Es ergaben sich somit am Schmelzpunkt relativ niedrige Temperaturgradienten, die sich aber als ausreichend erwiesen.

Die Temperaturmessung erfolgte hier mit einem Fe-Konst-Thermoelement in Luft. Die so gemessenen Temperaturen geben zwar nicht die genauen Temperaturbedingungen in der Schmelze wieder, ermöglichen aber einen Vergleich der unterschiedlichen Einstellungen der Öfen. Die Temperatur wurde

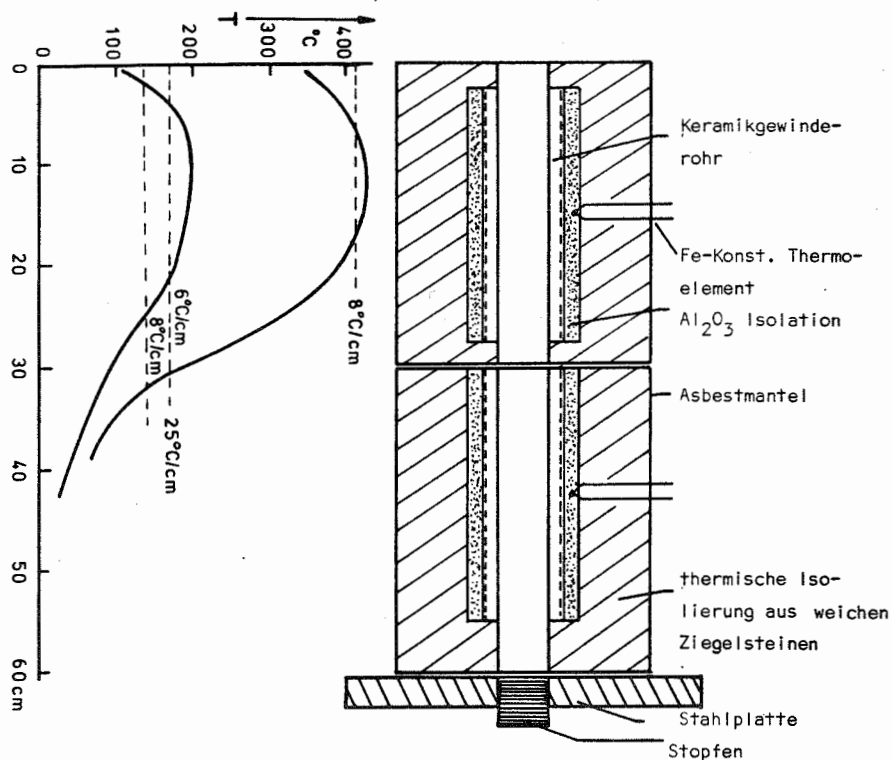


Abb. 3.2 Rechts: Längsschnitt durch den Bridgeman-Stockbarger Ofen
 Links: Temperaturverläufe in dem Ofen bei zwei verschiedenen Einstellungen mit Angabe der Temperaturgradienten bei den Schmelzpunkten von AsJ₃, SbJ₃ und BiJ₃

mit einem Zweipunktregler mit elektronischer Rückführung über das Fe-Konst-Thermoelement geregelt.

Die Absenkung der Ampulle erfolgte bei dieser Apparatur über ein dünnes, durch ein schweres Gewicht gespanntes Stahlseil mit einem umschaltbaren Getriebemotor ($v = 1...3 \text{ mm/h}$).

Wegen des hohen Dampfdruckes wurden für die Kristallherstellung ausschließlich abgeschlossene Ampullen aus Pyrexglas (für AsJ₃ und SbJ₃) oder Quarzglas (für BiJ₃) verwendet. Die Glasrohre hatten einen Innendurchmesser von 15...22mm und waren an der Spitze zur Keimauswahl einmal auf einen Durchmesser von 1-2 mm abgeschnürt. Diese Verengung führte in der Regel zu einer guten Keim-

auswahl, da Vorzugswachstumsrichtungen, die einen Winkel von $90^\circ \pm 20^\circ$ zur c-Achse hatten, in einem vom AsJ₃ zum BiJ₃ fallenden Maße ausgeprägt waren.

Alle Kristalle wurden wegen der leichten Oxidierbarkeit dieser Substanzen unter Argonatmosphäre gezogen ($p = 1...10 \text{ Torr}$).

Nach diesem Verfahren wurden reine und dotierte Kristalle mit Massen zwischen 50 und 150 g in folgender Reihenfolge gezogen:

	reine Kristalle	dotierte Kristalle
AsJ ₃	VB 11, 15, 20	
SbJ ₃	VB 1, 2, 4, 5, 16	VB 2 (5 % Jod), VB 3 (1,5 % Te)
BiJ ₃	VB 6...10, 12, 14, 17	VB 18(0,13 %Te), VB 19 (C,13 % Pb)

Es zeigte sich bei den zuerst gezogenen SbJ₃-Kristallen, daß der Versuch mit dem reinsten Ausgangsmaterial auch den besten Kristall ergab. Der mit Tellur dotierte Kristall VB 3 zeigte trotz seiner andersartigen Farbe keine Abweichungen in der elektrischen Leitfähigkeit (siehe Kapitel 3.5) und der Gitterschwingungen (siehe Kapitel 5.2). Allerdings wurden bei diesen Untersuchungen Spaltflächen herauspräpariert. Es ist nicht auszuschließen, daß das Tellur in Bereichen des Kristalls eingebaut wurde, wo das kristalline Gefüge durch die Mischphase SbJ₃-SbTeJ gestört war und somit keine guten Spaltflächen mehr ausbildet (SbTeJ kristallisiert in der rhombisch-dipyramidalen Klasse D_{2h}^1).

Während die Herstellung AsJ₃ und SbJ₃ Kristallen keine großen Probleme bereitete, erwies sich die Züchtung von BiJ₃ Kristallen als schwieriger. Wegen des hohen Schmelzpunktes muß das Ausgangsmaterial frei von Jodüberschüssen sein. Anderenfalls kann der starke Joddruck die Ampulle sprengen.

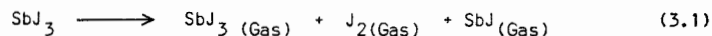
Zur Qualitätskontrolle wurden von einigen Spaltflächen Laue-Rückstrahlungen angefertigt. Außerdem lassen die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Experimente an verschiedenen Kristallen Rückschlüsse auf die Güte des jeweils untersuchten Kristallstückes zu.

3.3 ZÜCHTUNG VON DÜNNEN EINKRISTALLEN AUS DER GASPHASE

Die Kristallisation kann nicht nur aus der Schmelze, sondern auch direkt aus der Gasphase erfolgen. Dabei geht man von einem Bodenkörper (Ausgangsmaterial) aus, der über die Gasphase in die Kristallisationszone transportiert wird.

In der Regel läuft dieser Transport über eine reversible, chemische Reaktion entlang eines Konzentrationsgefälles ab (chemische Transportreaktion).

Im AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 ist wegen des hohen Dampfdruckes kein zusätzliches Transportgas erforderlich. Im SbJ_3 Gas konnte freies Jod nachgewiesen werden /29/. Die Moleküle disproportionieren teilweise gemäß folgender Reaktionsgleichung



Aus diesem Gas kondensieren die SbJ_3 Kristalle. Somit entspricht auch in diesem Fall der Materialtransport durch die Gasphase formal einer Sublimation des Bodenkörpers.

Dieser Materialtransport setzt eine Gasbewegung voraus. Man kann Verfahren unterscheiden, die die Strömung, die Diffusion oder die thermische Konvektion anwenden /39/.

Um den apparativen Aufbau so einfach wie möglich zu halten, wurde bei den folgenden Versuchen sich auf das Diffusionsverfahren beschränkt. Dazu wurde das Ausgangsmaterial in eine Pyrexglasampulle (für AsJ_3 und SbJ_3) oder eine Quarzglasampulle (für BiJ_3) gefüllt und auf einen Druck $p < 10^{-3}$ Torr evakuiert. Dieser niedrige Druck ist erforderlich, da die Diffusionsgeschwindigkeit mit steigendem Druck abnimmt. Erst bei hohen Drucken ($p > 3$ atm) tritt ein zusätzlicher Materialtransport durch thermische Konvektion auf /39/.

Der für den Materialtransport notwendige Konzentrationsunterschied wird durch einen Temperaturgradienten in der Ampulle erzeugt. Die Wachstumsgeschwindigkeiten sind sehr gering, so daß bei einer Versuchsdauer von 1 ... 4 Wochen stets mehrere Ofenanordnungen parallel betrieben wurden. Die Temperaturstabilisierung erfolgte über einen Zweipunktregler mit elektronischer Rückführung oder über einen Wechselspannungsstabilisator ($\pm 2\%$).

Abb. 3.3 zeigt eine Ampulle mit einem typischen Ergebnis. Eine eindeutige Korrelation zwischen den Temperaturbedingungen und den Kristallisationszonen Z1...5 für Kristalle eines bestimmten Habitus ließ sich nicht feststellen. Dafür wurden zu wenig Versuche durchgeführt, bei denen die gleichen Konzentrationen und Übersättigungen vorhanden waren, die sich aus den Bodenkörpermassen, Temperaturbedingungen und Ampullenvolumen ergeben.

Beim SbJ_3 , mit dem über die Hälfte der 23 Versuche durchgeführt wurden, wuchsen die größten Kristallplättchen bei relativ niedrigen Temperaturen (70...100°C in Z 3,4). In diesem Fall kondensierte der größte Teil des Bodenkörpers in der Zone mittlerer Temperatur (Z3), hingegen kristallisierten kleine Kristall-

plättchen oder sogar feinstes Pulver am Ende der Ampulle (Z4+5). Die erwünschten Kristallplättchen geringer Dicke wuchsen statistisch verteilt zwischen diesen Zonen. Die Fläche der roten, 10 ... 20 µm dicken SbJ_3 Kristalle betrug ca. $5 \times 5 \text{ mm}^2$, in wenigen Ausnahmefällen bis zu 1 cm^2 . Die orangen, 3 ... 10 µm dicken SbJ_3 Kristallplättchen hatten durchschnittlich eine etwas geringere Fläche. Alle frei gewachsenen Kristalle dieser Art hatten planparallele Oberflächen, auf denen keine Stufen zu erkennen waren. Die von AsJ_3 und BiJ_3 gezogenen Kristallplättchen waren qualitativ

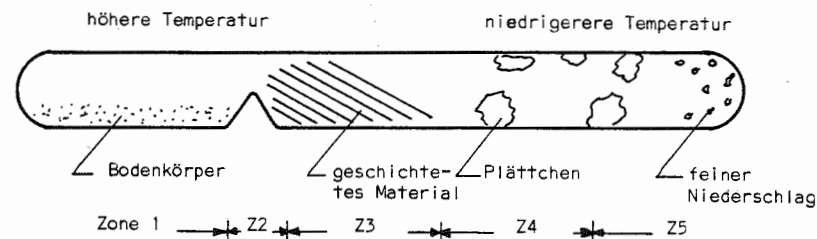


Abb. 3.3 Längsschnitt durch eine Ampulle bei der Gasphasenzüchtung mit einem typischen Ergebnis

schlechter als die SbJ_3 Plättchen, was aber auf die geringere Anzahl von Versuchen zurückzuführen sein dürfte.

Bei einem einfachen Diffusionsverfahren mit Temperaturgradienten erfolgt eine spontane Keimbildung durch Übersättigung der Gasphase. Eine Keimauswahl geschieht praktisch nicht. Dies läßt sich bei dem Temperaturwechselverfahren /40/ verbessern, da durch das periodische Umkehren des Temperaturgradienten die kleinen Kristalle in der Abdampfphase wegen des höheren Dampfdruckes schneller verdampfen als die größeren Kristalle und somit eine Keimauswahl erfolgt.

Eigene Versuche in einer linear axialen Anordnung führten zu keinem Ergebnis, da die Schwierigkeiten bei der Einstellung geeigneter Temperaturbedingungen, die ein günstiges Verhältnis von Kristallzuwachs zur Abdampfrate ergeben, kurzfristig nicht überwunden werden konnten. Deshalb wurden die Bemühungen, mit diesem Verfahren optimale Ergebnisse zu erzielen, nach einigen Fehlschlägen aufgegeben.

3.3.1 DIE ZÜCHTUNG VON GELBEN KRISTALLNADELN DER ORTHORHOMBISCHEN SbJ_3 MODIFIKATION

Bei einem Versuch mit besonders großer Übersättigung entstanden in Z5 gelbe Kristallnadeln. Sie hatten einen Durchmesser von 100 ... 200 μm und eine Länge bis zu 1 mm. Bei mäßigem Erhitzen einer gelben Kristallnadel und einer roten Kristallplatte auf dem gleichen Objektträger schmolz nur die gelbe Kristallnadel. Aus der gelben Schmelze kristallisierte dann beim Abkühlen plötzlich an mehreren Stellen rotes SbJ_3 . Schmolz man beide Kristalle bei höheren Temperaturen zusammen, kristallisierte nur ein homogenes, rotes Material. Untersuchungen unter dem Polarisationsmikroskop ermöglichten keine Rückschlüsse, da wegen der schnellen Abkühlung auf dem Objektträger bei der Beobachtung die Kristallite sehr unterschiedliche kristallografische Orientierungen aufwiesen.

Somit deutet bisher nur der deutliche Unterschied der Farbe, des Schmelzpunktes und des Kristallhabitus auf zwei SbJ_3 Modifikationen hin.

3.4 PROBENPRÄPARATION

Für die optischen Messungen an AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 Kristallen sind gute Oberflächen, die senkrecht die kristallografischen Achsen schneiden, erforderlich. Dies bedeutet, daß für die uniaxialen Kristalle dieser Substanzen sowohl Spaltflächen (001) als auch Stirnflächen (010), (100) mit einer Fläche von 10 ... 100 mm^2 aus den bis zu 10 cm langen, nach dem Bridgeman-Stockbarger Verfahren gezogenen Kristallen präpariert werden müssen. Bei den aus der Gasphase gezogenen Kristallen erübrigt sich eine weitere Behandlung.

Da AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 Einkristalle gut spalten, stellt die Präparation von (001)-Flächen kein Problem dar. Man muß lediglich ein Kristallstück geeigneter Größe aus dem großen Einkristall heraustrennen.

Die Präparation von Stirnflächen ist dagegen ungleich schwieriger. Zunächst wurde versucht, das für Tellur bewährte Trenn- und Schleifverfahren /41,42/ auf AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 anzuwenden. Schnitte mit einer Säuresäge scheiterten aber daran, daß keine geeigneten Lösungsmittel, die zerstörungsfrei den Kristall mit annehmbaren Schnittleistungen trennen, gefunden werden konnten. Die bekannten, organischen Lösungsmittel (siehe Kapitel 2.1) verdunsteten zu schnell oder lösten zu wenig Kristallschubstanz auf (Glycerin 20°C: Schnittleistung 15 mm/Tag). Außerdem zerbrachen die Proben sehr leicht, da das Lösungs-

mittel zwischen die Schichten eindrang.

Deshalb wurden die Kristalle mechanisch mit einer feinen Bügelsäge getrennt. Es ist dabei darauf zu achten, daß die Schichten senkrecht angeschnitten werden. Auf diese Weise lassen sich von einem Kristall von ca. 20 mm \varnothing Kristallscheiben bis zu 2 mm Dicke abtrennen. Dünnere Proben müssen durch mechanisches Schleifen hergestellt werden.

Es ist vollkommen ausreichend, die Proben mit 10 μm Korund (in Glycerin dispergiert) zu schleifen und anschließend durch chemisches Abtragen von Kristallschubstanz mit einem wasserfreien Lösungsmittel weiter zu behandeln. Dies läßt sich gut auf einer Ätzmilchmaschine /42/ oder einfacher mit einem in Toluol getränkten Papiertuch ausführen. Toluol hat sich von den bekannten Lösungsmitteln am besten bewährt, da es nur wenig entlang den Schichten in den Kristall eindringt.

Mit diesem Verfahren war es möglich, eine BiJ_3 Probe von $4 \times 9 \text{ mm}^2$ für Transmissionsmessungen im FIR mit einer Dicke von 0.13 (0.12 ... 0.15) mm herzustellen. Die erzielten Oberflächen zeigten leichte Einfurchungen entlang den Schichten und einen matten Glanz. Die noch vorhandene Rauigkeit der Oberflächen stört nicht bei Reflexionsmessungen von Licht mit langer Wellenlänge (FIR). Im kurzwelligeren Bereich (2...5 eV) muß ein Oberflächenkorrekturfaktor, der sogar durch das Abdampfen der Oberflächenschicht zeitabhängig ist (siehe Kapitel 7), berücksichtigt werden. Deshalb ist es auch für Proben, die für derartige Messungen bestimmt sind, nicht sinnvoll zu versuchen, eine hochglänzende Probe zu präparieren.

Nach dem mechanischen Schleifen ist ein chemisches Polieren unerlässlich. Da die Kristalle relativ weich sind, werden beim mechanischen Schleifen kleine, plattenförmige Partikel herausgerissen und bleiben auf der Oberfläche haften. Dies kann bei optischen Reflexionsmessungen an Stirnflächen zu einem scheinbaren Polarisationsdurchgriff führen. Aus diesem Grunde erwiesen sich auch die Schleiftechniken mit wasserfrei gelösten Diamantschleifmitteln (Diaplast der Fa. E. Winter & Sohn, Hamburg 19), mit denen sich bei einer Endkorngröße von 1 μm ähnlich glänzende Oberflächen erzielen ließen, als ungeeignet.

3.5 ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN DER PROBEN

Über die elektrischen Eigenschaften liegt bisher nur eine Arbeit über Messungen an SbJ_3 und BiJ_3 vor /43/. Diese Messungen wurden mit eingeschmolzenen Platin-

elektroden an Kristallen mit Kornwinkelgrenzen gemessen. Eine Bestimmung aller Komponenten des elektrischen Leitfähigkeitstensors war somit nicht möglich. Die aus diesen Hochtemperaturmessungen auf 300 K extrapolierten Werte ergeben für SbJ_3 einen spezifischen Widerstand von $5 \cdot 10^{12} \Omega cm$ und für BiJ_3 $10^{10} \dots 10^{11} \Omega cm$. Bei beiden Substanzen erniedrigt sich der Widerstand beim Überschreiten des Schmelzpunktes auf 10^{-2} des Kristallwertes.

Bei derart hochohmigen Substanzen ist eine Leitfähigkeitsmessung sehr anfällig gegen Störungen. So können die Meßwerte durch Licht (Photoleitung), schlechte Kontakte, Oberflächeneffekte und Einstreuungen in die Nachweiselektronik so stark verfälscht werden, daß die eigentliche Volumenleitfähigkeit nicht mehr gemessen wird.

Außerdem kann neben der elektronischen Leitfähigkeit ein ionischer Anteil vorhanden sein.

Für die Messung des spezifischen Widerstandes von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 Kristallen wurden drei verschiedene Kontaktierungen angewendet. Zuerst wurden großflächige Elektroden aus Auromal 35 (Leitsilber der Fa. Dr. E. Dürrwächter-Doduco KG, Pforzheim) eingesetzt, die beidseitig auf einen Kristall von ca. $10 \times 10 \times 0,5 mm^3$ aufgebracht wurden. Diese Kontakte zeigten lineares Strom-Spannungsverhalten und ergaben folgende Werte:

VB 1	(Strom $\perp c$)	$5 \cdot 10^8 \Omega cm$	
VB 1	(Strom $\parallel c$)	$2 \cdot 10^8 "$	
VB 2	(Strom $\perp c$)	$10^5 "$	} Proben waren nicht frisch präpariert worden
VB 2	(Strom $\parallel c$)	$10^5 "$	
VB 3	(Strom $\parallel c$)	$10^9 "$	
VB 4	(Strom $\parallel c$)	$> 10^{10} "$	

Nachdem 12 Stunden lang ein Gleichstrom von 1 mA durch die Probe aus VB 1 floß, verringerte sich der Widerstandswert auf 0,5 % des ursprünglichen Wertes. Nach Umpolen des Stromes erhöhte sich der Widerstand der Probe nach 3 Stunden wieder auf das 5-fache. Dies deutet auf einen ionischen Beitrag bei der Leitfähigkeit hin. Es kann daher, solange der Leitfähigkeitsmechanismus noch nicht geklärt ist, aus obigen Werten nicht ohne weiteres auf die Anisotropie der Leitfähigkeit sowie den Verunreinigungsgrad der Kristalle geschlossen werden. Störende Effekte machten sich auch bei tiefen Temperaturen bemerkbar. Eine auf 77 K abgekühlte Probe verringerte zwar ihre elektrische Leitfähigkeit, ohne aber den ursprünglichen Wert bei anschließender Erwärmung wieder zu erreichen.

Da derartige Effekte eventuell durch die Kontaktierung hervorgerufen werden können, wurden mit auf eine Kristalloberfläche aufgeschmolzenen Golddrähten und einem Elektrometer im Institut *) weitere Messungen durchgeführt. Die Auswertung der Messung, die ohne Berücksichtigung der Anisotropie für einen Strom parallel zur c-Achse erfolgte, ergab folgende, sehr schwankende Werte für den spezifischen Widerstand:

AsJ_3	$8 \cdot 10^6 \dots 4 \cdot 10^8 \Omega cm$
SbJ_3	$6 \cdot 10^{11} \dots 2 \cdot 10^{12} "$
BiJ_3	$4 \cdot 10^9 \dots 4 \cdot 10^{10} "$

Da die Elektrometertechnik auch keine genaueren Messungen ermöglichte, wurden noch einige Messungen mit dem bei den ersten Messungen eingesetzten Röhrenvoltmeter (R&S, Typ URI, BN 1050) ausgeführt. Am Rande der Meßempfindlichkeit dieses Gerätes ergaben sich für ungefähr 0,1 mm dicke BiJ_3 Plättchen, auf die zwei gegenüberliegende Spitzenkontakte vorsichtig aufgedrückt wurden, unabhängig vom Ausgangskristall Werte zwischen 10^9 und $2 \cdot 10^9 \Omega cm$.

Auch bei diesen Meßwerten ist die Ungenauigkeit noch zu groß, um sichere Rückschlüsse auf die Verteilungskoeffizienten, Konzentrationen der Dotierungen und den Leitfähigkeitsmechanismus machen zu können.

Um hier einen Schritt voranzukommen, sind noch weitere, ausführliche Untersuchungen erforderlich.

*) Ich danke Herrn Grouls für die Durchführung der Messungen

4. GITTERSCHWINGUNGEN

Die Atome eines Gitters können durch äußere Anregungen zu Schwingungen angeregt werden. Die Resonanzfrequenzen und Oszillatorstärken einer Mode sind ein Maß für die bei den Atomauslenkungen der Atome beanspruchten Bindungskräfte.

Eine nähere Bestimmung der Gitterdynamik durch Messung der Änderung der Gitterschwingungen unter dem Einfluß von Temperatur, hydrostatischem und uniaxialen Druck gibt weitere Aufschlüsse über die mikroskopischen Zusammenhänge.

Um diese besser verstehen zu können, liegt es nahe, zunächst die atomistischen Prozesse zu betrachten.

Da ein Kristall wie ein mechanisches System von $n \cdot M$ Teilchen behandelt werden kann, wobei n die Anzahl der Atome in der Elementarzelle und M die Anzahl der Elementarzellen im Kristall ist, kann dieses mechanische System wegen der Vielzahl der Teilchen ($\approx 10^{23}$) nicht direkt, sondern nur mit halbempirischen Methoden gelöst werden /44/.

Die strenge Behandlung geht von der Entwicklung des Gitterpotentials in Abhängigkeit von den Gitterauslenkungen aus. In der harmonischen Näherung führt dieses Verfahren zu einer Reduktion des Problems auf die Lösung von $3n$ Gleichungen /45/. Dieses Gleichungssystem wird durch eine $3n \times 3n$ Matrix bestimmt (dynamische Matrix). Das Diagonalisieren der Sekulardeterminanten führt dann zu den Normalkoordinaten der Schwingungen.

Die $3nM$ Schwingungen eines Kristalls spalten sich also in $3n$ wellenvektorabhängige Zweige auf, von denen 3 für $k \approx 0$ reine Translationen sind (akustische Zweige). Die restlichen $3n - 3$ können optisch aktiv sein und lassen sich für $k \approx 0$ mit Licht anregen, sofern die Atomauslenkungen mit der Änderung eines Dipolmomentes (infrarotaktiv) oder mit der Änderung der Polariserbarkeit des Kristalls (Raman-aktiv) verbunden sind.

AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 Kristalle haben ein Inversionszentrum, so daß sich eine gleichzeitige Anregung einer Gitterschwingung durch Lichtabsorption und Ramanstreuung ausschließt.

Deshalb ist es zur vollständigen Bestimmung aller Phononenfrequenzen für $k \approx 0$ erforderlich, sowohl die FIR-Absorption als auch den Ramaneffekt zu messen.

Zunächst soll aber mit gruppentheoretischen Methoden untersucht werden, welche Schwingungen optisch aktiv sind.

4.1 KLASSIFIZIERUNG DER GITTERSCHWINGUNGEN MIT HILFE DER GRUPPENTHEORIE

Im folgenden werden nur noch Anregungen von Gitterschwingungen mit Licht $k \approx 0$ betrachtet. Somit reicht es aus, die Punktsymmetrie einer Elementarzelle zu untersuchen, da alle Elementarzellen in Phase schwingen.

Die $3n$ möglichen Gitterschwingungen verteilen sich auf verschiedene Schwingungsrasen, die nur von der Punktsymmetrie der Elementarzellen abhängen. Die Verteilung der Moden ergibt sich aus der gesamten Darstellung Γ der Punktgruppe mit Hilfe der Gruppentheorie /46-51/.

Dazu werden die Charaktere (=Summe der Diagonalelemente) der reduzierten Darstellungen berechnet, wobei nur die Atome einer Elementarzelle einen Beitrag liefern, die unter der Symmetrioperation R unverändert bleiben.

Bei mehreren Molekülen in der Elementarzelle kann durch eine analoge Betrachtung zwischen den inneren und äußeren (Translationen, Rotationen) Schwingungen einer Schwingungsrasse unterschieden werden.

Der ausführliche Rechengang ist im Anhang 10.1 aufgeführt. Dabei wurden für die Bezeichnung der Schwingungsrasen die üblichen Symbole A und E gewählt, da diese zusätzlich die Polarisationsauswahlregeln beinhalten. Bei optischen Absorptionsmessungen im FIR an uniaxialen Schichtkristallen ist die nicht entartete A -Mode mit E_{1c} an Stirnflächen anregbar, während die zweifach entartete E -Mode an Stirn- und Spaltflächen mit E_{1c} anregbar ist. Auf die Polarisationsauswahlregeln für den Ramaneffekt wird in Kapitel 6 eingegangen.

Für AsJ_3 und SbJ_3 ergibt sich somit die Darstellung der optisch aktiven Schwingungen (Punktgruppe $R\bar{3}$)

$$\Gamma_{\text{opt}} = 4 A_g + 3 A_u + 4 E_g + 3 E_u \quad (4.1)$$

RM IR RM IR aktiv

Im BiJ_3 -Kristall (Punktgruppe $R\bar{3}m$) ist eine A_u und eine A_g Mode inaktiv, so daß man aus dem Fehlen dieser Moden im FIR-Spektrum und im Ramaneffekt auf die höhere Symmetrie schließen kann.

$$\Gamma_{\text{opt}} = 3 A_{1g} + A_{2g} + 4 E_g + A_{1u} + 2 A_{2u} + 3 E_u \quad (4.2)$$

RM - RM - IR IR aktiv

Das AsJ_3 und BiJ_3 Molekül hat die Symmetrie $R\bar{3}m$. Spektren, die an diesen Substanzen mit zerstörter Kristallstruktur (z.B. sehr fein gepulvert oder

in einem festen Lösungsmittel) gemessen werden, unterliegen folgenden Auswahlregeln:

$$\Gamma_{\text{opt}} = 2 A_1 + A_2 + 3 E \quad (4.3)$$

RM, IR - RM, IR aktiv

Da das Molekül kein Inversionszentrum mehr hat, sind gleichzeitige Raman- und Infrarotaktivität einer Mode möglich.

Im gasförmigen Zustand entfallen die Rotationsmoden, so daß sich die Darstellung der optisch aktiven Schwingungen nochmals reduziert:

$$\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + A_2 + 2 E \quad (4.4)$$

RM, IR - RM, IR aktiv

4.2 BERECHNUNG DER SYMMETRIEKOORDINATEN

Mit Hilfe der im vorangehenden Abschnitt betrachteten gruppentheoretischen Methode läßt sich der Symmetriotyp, nicht aber die Auslenkungen jedes einzelnen Atoms in der Elementarzelle bestimmen. Dazu ist eine Berechnung der Normalkoordinaten erforderlich. Die Diagonalisierung der Sekulardeterminanten ist aber so aufwendig, daß hier darauf verzichtet wird und nur die Symmetriekoordinaten berechnet werden.

Die Symmetriekoordinaten weisen die gleichen Symmetrieeigenschaften auf wie die Punktgruppe /52/ und transformieren sich in der gleichen Weise wie die irreduziblen Darstellungen. Wenn die Symmetriekoordinaten als Basiskoordinaten verwendet werden, teilen sie die Sekulardeterminante in eine Blockdiagonalform.

Die Symmetriekoordinaten veranschaulichen somit die Auslenkungsrichtungen der Atome bei den verschiedenen Schwingungsmoden. Sie stellen aber nur eine von vielen Möglichkeiten dar, die Auslenkungen der Schwingungen durch eine Anzahl linear unabhängiger Vektoren zu beschreiben.

Die Symmetriekoordinaten können durch einfache Symmetrieüberlegungen gewonnen werden.

Um die Auslenkung $f(\underline{r})$ der Atome in den kartesischen Koordinaten zu finden, kann ein Operator $P_i^{(j)}$ definiert werden, der den Teil aus $f(\underline{r})$ herausprojiziert, der zu der irreduziblen Darstellung Γ_i gehört /50/.

$$P^{(j)} \cdot f(\underline{r}) = \frac{g}{N} \sum_{i=1, N} \chi_i^{(j)}(R_i) \cdot R_i \cdot f(\underline{r}) \quad (4.5)$$

Dabei bedeutet:

- g : Entartungsfaktor der irreduziblen Darstellung
- N : Ordnung der Gruppe
- χ_i : Charakter der Darstellung Γ_i
- R_i : Symmetrieoperation

Die Wirkung von den Symmetrieoperationen R_i auf alle Komponenten des Vektors $f(\underline{r}) = (x_i, y_i, z_i)$, $i = 1 \dots 8$, ist für die Punktgruppe $R \bar{3}m$ in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Somit lassen sich die Matrizen der Darstellung der Ein-

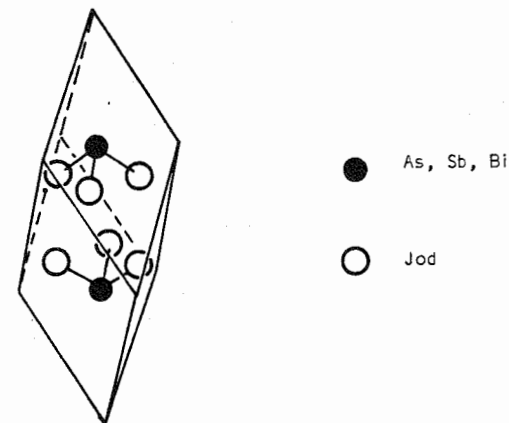


Abb. 4.1 Rhomboedrische Elementarzelle von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 mit der Numerierung der Atome

heitszelle aufstellen, auf deren vollständige Wiedergabe hier aus Platzgründen verzichtet wurde (vgl. Unkelbach /42/). Die für diese Berechnung günstigste, rhomboedrische Elementarzelle ist in Abb. 4.1 wiedergegeben.

Durch die Addition dieser Matrizen gemäß Gl. (4.5) erhält man für AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 mit 8 Atomen in der Elementarzelle ein System von 24 Gleichungen für jede Schwingungsrasse. Hieraus lassen sich $n_i \cdot g$ linear unab-

Tabelle 4.1 Wirkung der Symmetrieeoperationen R auf die Atome der Einheitszelle mit den Abkürzungen $a = 1/2$, $b = \sqrt{3}/2$

	ungeänderte Atomlagen unter R	Matrix	geänderte Atomlagen unter R		
			vorher	nachher	
E	1,2,3,4,5,6,7,8	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$			
$2 C_3$	$C_3(1)$	1,2	$\begin{pmatrix} -a & b & 0 \\ -b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	4,6,8 3,5,7	6,8,4 5,7,3
	$C_3(2)$	1,2	$\begin{pmatrix} -a & -b & 0 \\ b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	4,6,8 3,5,7	8,4,6 7,3,5
$3 C_2$	$C_2(1)$	-	$\begin{pmatrix} -a & -b & 0 \\ -b & a & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	1,2 3,4 6,7	2,1 4,3 7,6
	$C_2(2)$	-	$\begin{pmatrix} -a & b & 0 \\ b & a & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	1,2 3,6 5,4	2,1 6,3 4,5
	$C_2(3)$	-	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	1,2 3,8 7,4	2,1 8,3 4,7
i	-	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	1,2 3,4 5,6 7,8	2,1 4,3 6,5 8,7	
$2 S_6$	$S_6(1)$	-	$\begin{pmatrix} a & b & 0 \\ -b & a & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	2,1 8,3 6,7	1,2 3,8 7,6
	$S_6(2)$	-	$\begin{pmatrix} a & -b & 0 \\ b & a & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	4,5 2,1 4,7	5,4 1,2 7,4
$3 \sigma_d$	$\sigma_d(1)$	1,2,5,6	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	5,6 7,8	6,5 8,7
	σ_d	1,2,3,4	$\begin{pmatrix} a & b & 0 \\ b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	6,3 8,5 4,8 3,7	3,6 5,8 8,4 7,3
	σ_d	1,2,7,8	$\begin{pmatrix} a & -b & 0 \\ -b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	8,6 5,7 4,6	6,8 7,5 6,4

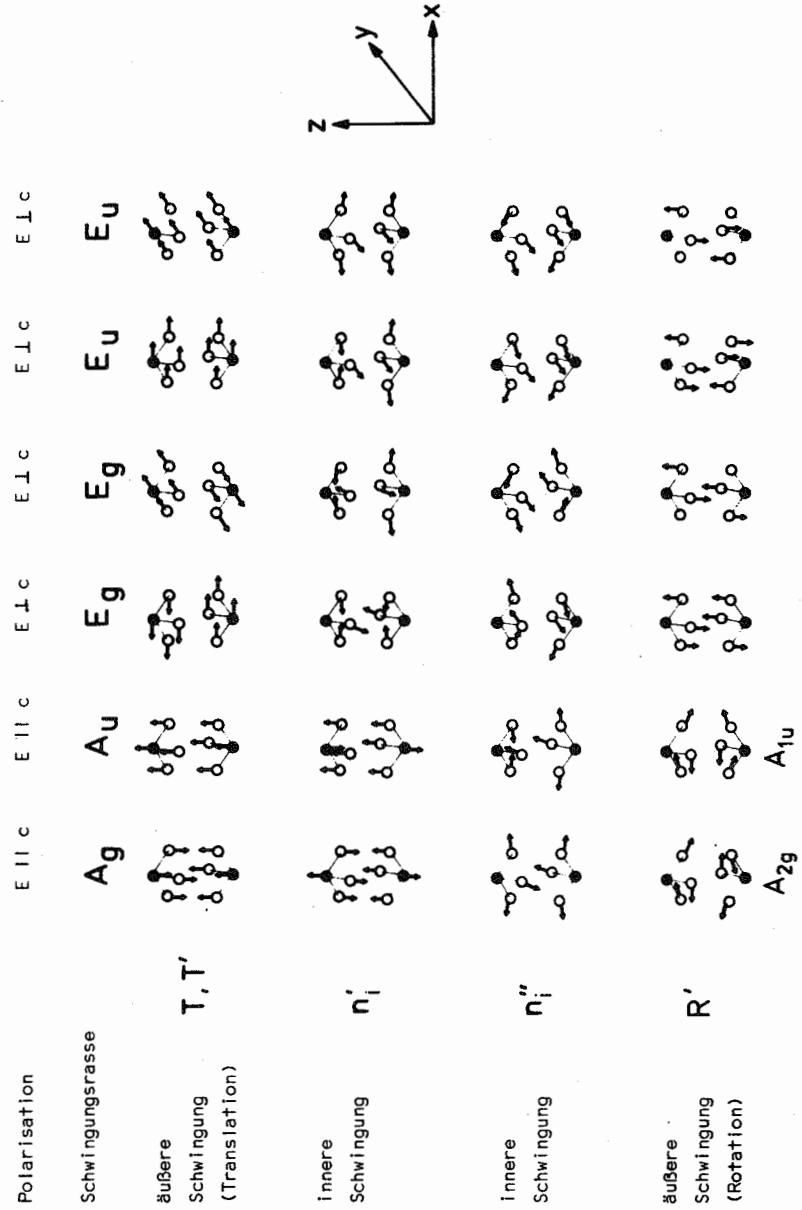


Abb. 4.2 Atomauslenkungen der Gitterschwingungen in AsJ₃, SbJ₃ und BiJ₃ Kristallen

hängige Lösungen für die Symmetriekoordinaten finden. Ein Gleichungssystem von möglichen Lösungen ist im Anhang 10.2 aufgeführt. Die grafische Darstellung dieser Gleichungen zeigt Abb. 4.2.

Eine zum AsJ_3 und SbJ_3 analoge Betrachtung für BiJ_3 zeigt, daß die optisch inaktiven A_{2g} und A_{1u} Moden sich aus den Rotationsmoden R' des AsJ_3 und SbJ_3 ableiten lassen.

Die gasförmigen AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 Moleküle haben die gleiche Symmetrie wie das NH_3 -Molekül, dessen Normalschwingungen bekannt /53,54/ und in Abb. 4.3 wiedergegeben sind. Die vier möglichen Molekülschwingungen (siehe Tabelle 10.1), von denen die A_2 -Mode optisch inaktiv ist, entsprechen an-

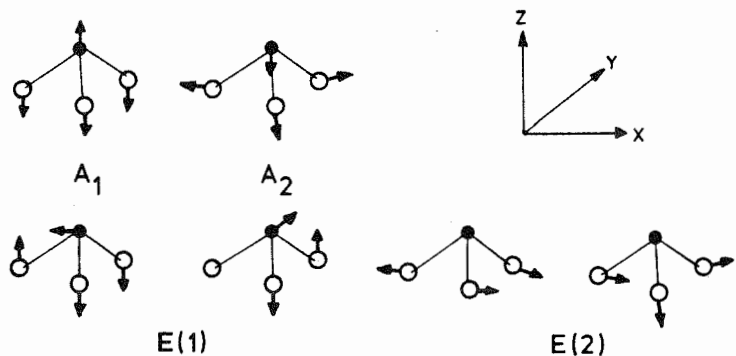


Abb. 4.3 Atomauslenkung von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 Molekülen in der Gasphase (Symmetrie $3m$)

nähernd den innermolekularen Gitterschwingungen, so daß ein Vergleich der Phononenfrequenzen der Moleküle in der Gasphase und im Kristall möglich ist. Hierauf wird in Kapitel 5.5 eingegangen.

4.3 WECHSELWIRKUNG DES KRISTALLES MIT DEM STRAHLUNGSFELD

In den vorangehenden Abschnitten dieses Kapitels wurden lediglich Symmetrieüberlegungen benutzt und jegliche Wechselwirkung des Strahlungsfeldes mit dem Kristall vernachlässigt.

In dem realen Kristall führen diese Wechselwirkungen zu Dispersionseffekten /50,52/.

Da sowohl transversale als auch longitudinale optische Phononen ($k \approx 0$) mit einem Dipolmoment verknüpft sein können, unterscheiden sich diese beiden Schwingungen nicht in der Symmetrie. Die gruppentheoretische Analyse kann somit keine transversalen und longitudinalen Schwingungen trennen. Dazu ist eine Betrachtung der makroskopischen, elektrostatischen Felder notwendig, die sich aus den Atomauslenkungen in einer Gitterschwingung ergeben.

In der von Huang /55/ entwickelten Theorie lassen sich die Bewegungen von Ionen in einem unendlich großen, kubischen Kristall durch einen reduzierten Auslenkungsvektor \underline{w} mit dem Ansatz beschreiben

$$\underline{w} = b_{11} \underline{w} + b_{12} \underline{E} \quad (4.6)$$

und

$$\underline{P} = b_{21} \underline{w} + b_{22} \underline{E} \quad (4.7)$$

Mit dem periodischen Lösungsansatz und dem Vergleich mit der Dispersionsformel, die sich direkt aus den Maxwellgleichungen ableiten läßt /56/

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_\infty + \frac{\Delta\chi \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \quad (4.8)$$

lassen sich die Koeffizienten b_{ij} berechnen /46/.

Wegen der Quellenfreiheit jedes Volumenelementes im Kristall ($\text{div } \underline{D} = 0$) folgt aus Gl. (4.7) mit $\underline{D} = \epsilon_0 \underline{E} + \underline{P}$

$$\text{div } \underline{E} = \frac{b_{21}}{\epsilon_0 + b_{22}} \text{div } \underline{w} \quad (4.9)$$

Die quellenfreie und wirbelfreie Lösung dieser Gleichung entspricht transversalen bzw. longitudinalen Wellen, für die gilt

$$\text{transversal: } \text{div } \underline{w}_t = 0 \quad (4.10)$$

$$\text{longitudinal: } \text{rot } \underline{w}_l = 0 \quad (4.11)$$

$$\text{mit } \underline{w} = \underline{w}_t + \underline{w}_l \quad (4.12)$$

Dementsprechend kann auch die Bewegungsgleichung (4.6) in einen transversalen und longitudinalen Anteil aufgespalten werden. Daraus ergibt sich nach weiteren Umformungen die Lyddane-Sachs-Teller Beziehung, da \underline{w}_t und \underline{w}_l periodisch mit den transversalen und longitudinalen Frequenzen ω_{TO} und ω_{LO} sind.

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} \quad (4.13)$$

Gl. (4.13) beschreibt die Aufspaltung einer entarteten Mode durch die Kristall-Strahlungsfeldwechselwirkung in einen transversalen und longitudinalen Anteil.

Für N Gitterschwingungen gilt die verallgemeinerte Gleichung /57/,

$$\prod_{j=1}^N \frac{\omega_{LO}^2(j)}{\omega_{TO}^2(j)} = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} \quad (4.14)$$

die auch für uniaxiale Kristalle bei senkrechter Strahlungsinzidenz auf Stirn- oder Spaltflächen Gültigkeit hat.

In Gl. (4.6) und (4.7) wurden keine Terme höherer Ordnung berücksichtigt und somit Anharmonizitäten vernachlässigt. Da aber die optisch aktiven Phononen mit starken Absorptionsprozessen verbunden sind, muß Gl. (4.8) korrigiert werden. Dies geschieht durch die Einführung einer Dämpfung γ

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_\infty + \frac{\Delta \chi \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (4.15)$$

so daß die Dielektrizitätskonstante $\epsilon(\omega)$ jetzt komplex wird

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) = (n - i k)^2 \quad (4.16)$$

Die Resonanzfrequenz ω_{TO} verändert sich praktisch nicht, wenn die Dämpfung klein ist ($\gamma/\omega \ll 1$). Sie kann aus dem Reflexionsvermögen mit einer Kramers-Kronig Analyse bzw. einem Oszillatorfit (siehe Kapitel 5.3) oder direkt aus Transmissionsmessungen (siehe Kapitel 5.4) bestimmt werden.

Die Frequenz der longitudinalen Schwingung ω_{LO} kann man auf verschiedene Weise erhalten:

- (1) aus Gl. (4.13), wenn ϵ_∞ , ϵ_s und ω_{TO} bekannt ist
- (2) aus $\max(-\text{Im } 1/\epsilon)$ mit einer Kramers-Kronig Analyse des gesamten R-Spektrums oder einer Oszillatoranpassung
- (3) Neutronenstreuung
- (4) aus Transmissions- und Reflexionsmessungen bei schräger Incidenz an dünnen Kristallscheiben

Methode (4) ermöglicht eine direkte, optische Messung von ω_{LO} und somit eine Kontrolle der beiden ersten Verfahren. Eine notwendige Bedingung dieser Meßmethode ist eine Probe, deren Dicke klein gegen die Wellenlänge der Strahlung im Kristall ist. In diesem Fall sind longitudinale Anregungen mit einer transversalen Lichtwelle bei schräger Incidenz möglich und wurden erstmals an kubischen Kristallen nachgewiesen /58/.

In uniaxialen Schichtkristallen wird bei Messungen an Spaltflächen (klfc) mit p-polarisiertem Licht neben der $E_U(TO)$ Mode die $A_U(LO)$ Mode angeregt /56/.

Bei Kristallen, die dünner als die optische Wellenlänge sind (d.h. für Gitterschwingungen $100 \text{ \AA} \dots 10 \mu\text{m}$), können sich keine langwelligen Wellen mehr ausbilden /59/. Deshalb sind wegen der veränderten Randbedingungen Gl.(4.10) und (4.11) nicht mehr streng erfüllt und Gl. (4.12) muß ergänzt werden/50/

$$\underline{w} = \underline{w}_t + \underline{w}_l + \underline{w}_s \quad (4.17)$$

mit

$$\begin{aligned} \text{div } \underline{w}_s &= 0 \\ \text{rot } \underline{w}_s &= \underline{0} \end{aligned} \quad (4.18)$$

wobei \underline{w}_s Oberflächenmoden beschreibt, die zwischen den transversalen und longitudinalen Moden auftreten können /60/.

$$\omega_{TO} \leq \omega_s \leq \omega_{LO} \quad (4.19)$$

Die Oberflächenmoden lassen sich für eine dünne Kristallplatte berechnen /61/. Die $E_U(TO)$ und die $A_U(LO)$ Mode ist als niederfrequenter bzw. hochfrequenter Grenzfall dieser Oberflächenmoden anzusehen.

Bei den dickeren Kristallscheiben muß wiederum die Kristall-Strahlungsfeldwechselwirkung berücksichtigt werden, die zu einer Klassifizierung der Polaritonen und zu weiteren, nicht von der Gruppentheorie beschriebenen Schwingungen führt /61,62/.

5. DIE INFRAROTAKTIVEN GITTERSCHWINGUNGEN

Die infrarotaktiven Gitterschwingungen sind mit einer Dipolmomentänderung bei den Atomauslenkungen verknüpft und können somit durch optische Transmissions- und Reflexionsmessungen im fernen, infraroten Spektralbereich (FIR) nachgewiesen werden.

Für optische Untersuchungen in diesem Spektralbereich werden heute Fourier-spektrometer eingesetzt, die den konventionellen Gitterspektrometern wegen des Multiplex- und Energievorteils weit überlegen sind /63/. Bei den geringen Intensitäten der vorhandenen, thermischen Lichtquellen sind deshalb gute Messungen nur mit Fourier-spektrometern möglich.

In diesem Kapitel wird zunächst der apparative Aufbau mit den eingesetzten Fourier-spektrometern und deren Funktionsprinzip beschrieben. Daran schließen sich die Reflexions- und Transmissionsmessungen von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 Einkristallen an, aus denen die optischen Konstanten berechnet werden. Am Ende dieses Kapitels wird versucht, die Vorstellung des kontinuierlichen Überganges vom Molekülkristall zum Koordinationsschichtgitter dieser Substanzen auch durch Absorptionsmessungen an gasförmigen AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 zu bestätigen.

5.1 MESSANORDNUNG

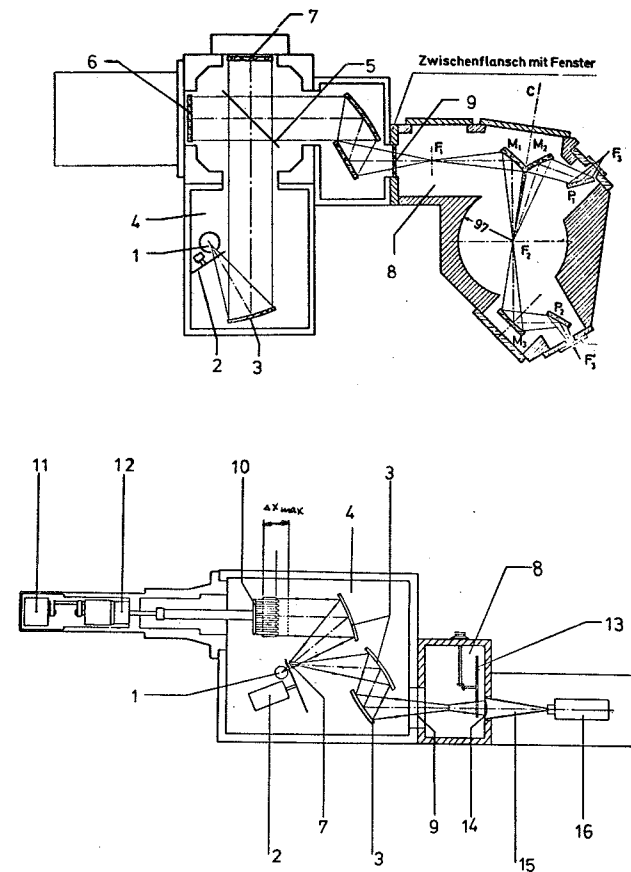
Für die optischen Messungen standen das Fourier-spektrometer FS 720 (Michelson Interferometer) und das Fourier-spektrometer LR 100 (Lamellar Interferometer), beides Geräte der Firma RIIC-Beckman, zur Verfügung.

Der Aufbau dieser Geräte wurde schon ausführlich beschrieben /42,64/ und ist deshalb nur kurz in Abb. 5.1 wiedergegeben.

Die alte Probenkammer, beim Lamellargerät in Abb. 5.1 schraffiert eingezeichnet, wurde bei den späteren Messungen durch eine universelle Neukonstruktion ersetzt /64/, die Transmissions- und Reflexionsmessungen durch einfaches Umsetzen des Detektors ohne große Umrüstzeiten ermöglichte.

In dem Fokus F_2 befand sich die Probe. Anfangs wurde ein Glaskryostat benutzt /42/, der bei den späteren Messungen durch den in Abb. 5.2 abgebildeten Metallkryostaten ersetzt wurde, der wesentliche Vorteile aufweist:

(1) Durch die Heliumkonvektionskühlung erreicht die Probe wesentlich tiefere Temperaturen (vergleiche Kapitel 5.2)



- | | |
|--|--|
| 1 Hg-Hochdrucklampe | 10 Lamellarspiegel |
| 2 Chopper 12.5 Hz | 11 Schrittmotor |
| 3 Toroidspiegel | 12 Mikrometerschraube |
| 4 evakuierte Kammer, $p \approx 10^{-2}$ Torr | 13 von außen drehbares Rad für
Polarisator und Streulichtfilter |
| 5 Strahlteiler, auswechselbar aus Mylar-
folien 8 ... 100 μm | 14 Polyäthylenlinse |
| 6 beweglicher Spiegel, $x(max) = 10$ cm
(kontinuierlicher Vortrieb) | 15 Lichtleitung (Cu-Konus) |
| 7 fester Spiegel | 16 Golay Detektor |
| 8 Probenkammer, $p \leq 10^{-4}$ Torr | F_1 alter Probenfokus |
| 9 Polyäthylen- oder Teflonfenster | F_2 neuer Probenfokus |
| | F_3, F_3' Detektorfokus |

Abb. 5.1 Strahlengang des Michelson-Interferometers FS 720 (oben) und des Lamellar-Interferometers LR 100 (unten)

(2) Die Probe kann auch bei tiefen Temperaturen ohne Erwärmen des Kryostaten gewechselt werden, was zu erheblichen Zeiteinsparungen führt

(3) Der Metallkryostat ist mechanisch unempfindlicher als ein Glaskryostat

Als Nachteil muß ein gekühltes Polyäthylenfenster hingenommen werden. Da dieses ebenfalls reflektiert, ist eine zusätzliche Streulichtkorrektur erforderlich, die experimentell bestimmt werden muß.

Als Detektor diente anfangs ein Golay-Detektor ($D^* \approx 10^9 \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ Watt}^{-1}$), der später durch ein mikrofoniefreies, heliumgekühltes Germaniumbolometer

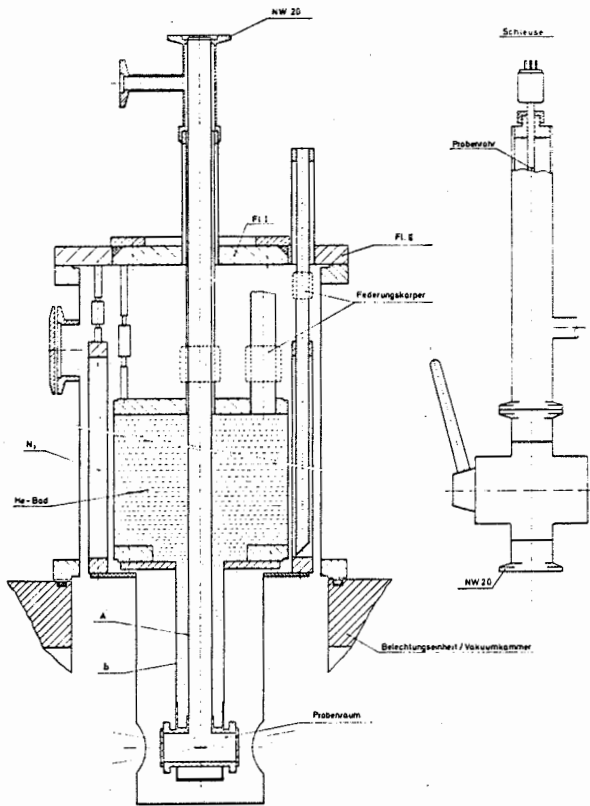


Abb. 5.2 Metallkryostat mit Heliumgaskonvektionskühlung für Temperaturen von 2...300 K

($D^* \approx 10^{11} \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ Watt}^{-1}$ bei 4.2 K) der Firma Infrared Labs., Tucson, Arizona ersetzt wurde.

Mit beiden Fourierspektrometern wurden nur symmetrische Interferogramme aufgenommen. Die Intensität I , die der Detektor bei der Spiegelstellung x sieht, kann durch die Gleichung

$$I(x) = 0.5 \cdot I(0) + \int_{-\infty}^{+\infty} I_1(\tilde{\nu}) \cos 2\pi \tilde{\nu} x \, d\tilde{\nu} \quad (5.1)$$

beschrieben werden /42,65,66/.

Da das Interferogramm nur über eine kleine Spiegelverschiebung ($0 \dots x_{\text{max}}$) gemessen werden kann, muß es zur Vermeidung der bei dem Abbruch des Interferogramms entstehenden Nebenmaxima mit einer Apodisationsfunktion multipliziert werden. Dies geschieht bei der Fouriertransformation des rechten Summanden in Gl. (5.1), die mit einem Rechner ausgeführt wird. Außerdem wird das Interferogramm wegen der digitalen Datenverarbeitung nur an diskreten Punkten gemessen und im angeschlossenen Rechner gespeichert bzw. auf Lochstreifen ausgedruckt. Von der Anzahl (maximale Spiegelverschiebung x_{max}) und dem Abstand Δx der Punkte hängt das Auflösungsvermögen $\Delta \nu$ bzw. die höchste, meßbare Frequenz ab /67/:

$$\Delta x = \frac{1}{2 \tilde{\nu}_{\text{max}}} \quad (5.2)$$

$$\Delta \tilde{\nu} = \frac{1}{2 x_{\text{max}}} \quad (5.3)$$

Für die Fouriertransformation standen zwei Möglichkeiten zur Verfügung:

- (1) Direkt mit dem eingebauten Analogrechner FDP 300
In der Regel wurde jedes gemessene Spektrum mit diesem Rechner transformiert, um sofort alle Details einer Messung erkennen zu können,
- (2) am Rechenzentrum der RWTH Aachen, wo die ausgedruckten Lochstreifen mit einem Programm von M. Rautenberg /68/, das die Fouriertransformation nach dem Cooley-Turkey Algorithmus ausführt, verarbeitet wurden.
Bei diesem Verfahren waren zusätzliche Korrekturen der Interferogramme, wie beispielsweise ein Driftausgleich, möglich.

Der spektrale Meßbereich der Interferometer wird durch Gl. (5.2) bestimmt. Aus mechanischen Gründen kann Δx eine gewisse Grenze nicht unterschreiten, die beim FS 720 bei $8 \mu\text{m}$ liegt. Daraus ergibt sich eine obere Grenzfrequenz von 400 cm^{-1} (max. 600 cm^{-1}). Beim FS 720 treten in dem Strahlteiler Inter-

ferenzen auf, so daß dieser für verschiedene Spektralbereiche aus-
 wechsel werden muß.
 Beim LR 100 wird die obere Grenzfrequenz zusätzlich durch die Beugung an
 den Lamellarspiegeln begrenzt. Dieses Gerät stellt deshalb die langwellige
 Ergänzung zum FS 720 dar, da keine Verluste an einem Strahlteiler auftreten.
 Zu kleinen Frequenzen hin versagt auch dieses Gerät wegen der abnehmenden
 Intensität der Lichtquellen, so daß der effektive Einsatzbereich zwischen
 10 ... 100 cm^{-1} liegt.

5.2 REFLEXIONSMESSUNGEN

Bisher lagen keine Messungen der optischen Konstanten im fernen, infraroten
 Spektralbereich an Einkristallen vor. Es wurden lediglich einige Gitter-
 schwingungen mit teilweise widersprüchlichen Messungen an polykristallinem
 Material bestimmt /69,70,71/.

Deshalb wurden Reflexionsmessungen an AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 Einkristallen
 mit E_{1c} und E_{11c} bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die nach
 dem in Kapitel 3.4 beschriebenen Verfahren hergestellten Proben hatten
 eine Größe von $10 \times 10 \text{ mm}^2$ (Spaltflächen) bzw. $4 \times 9 \text{ mm}^2$ (Stirnflächen)
 und befanden sich bei allen Messungen auf einem entsprechenden Probenrahmen
 aus Kupfer, der auf den Probenfinger des Glaskryostaten aufgepreßt wurde.
 Die Anfangs verwendeten Probenrahmen aus Aluminium korodierten zu stark
 an den Kontaktstellen mit dem Kristall (beim BiJ_3 am stärksten ausgeprägt,
 da Bi^{3+} das größte Oxidationspotential hat) und führten somit zu einer teil-
 weisen Zerstörung der Probe. Die zu einem späteren Zeitpunkt ausgeführten
 Messungen, bei denen die Proben im Metallkryostaten montiert waren, ergaben
 nach Berücksichtigung der Streulichtkorrektur gleiche Meßergebnisse.

Die Abb. 5.3 ... 5.8 zeigen die gemittelten Ergebnisse, die mit dem Michel-
 son-Interferometer FS 720 gemessen wurden. Die Proben, die vor jeder Messung
 frisch gespalten bzw. überpoliert wurden, stammten aus folgenden Kristallen:

AsJ_3	VB 11
SbJ_3	vorwiegend VB 4, aber auch VB 1, 2, 3
BiJ_3	VB 10, 14, 17 und 18

Unterschiedliche spektrale Strukturen ließen sich bei den aus verschiedenen
 Kristallen präparierten Proben innerhalb der Meßgenauigkeit nicht feststellen.

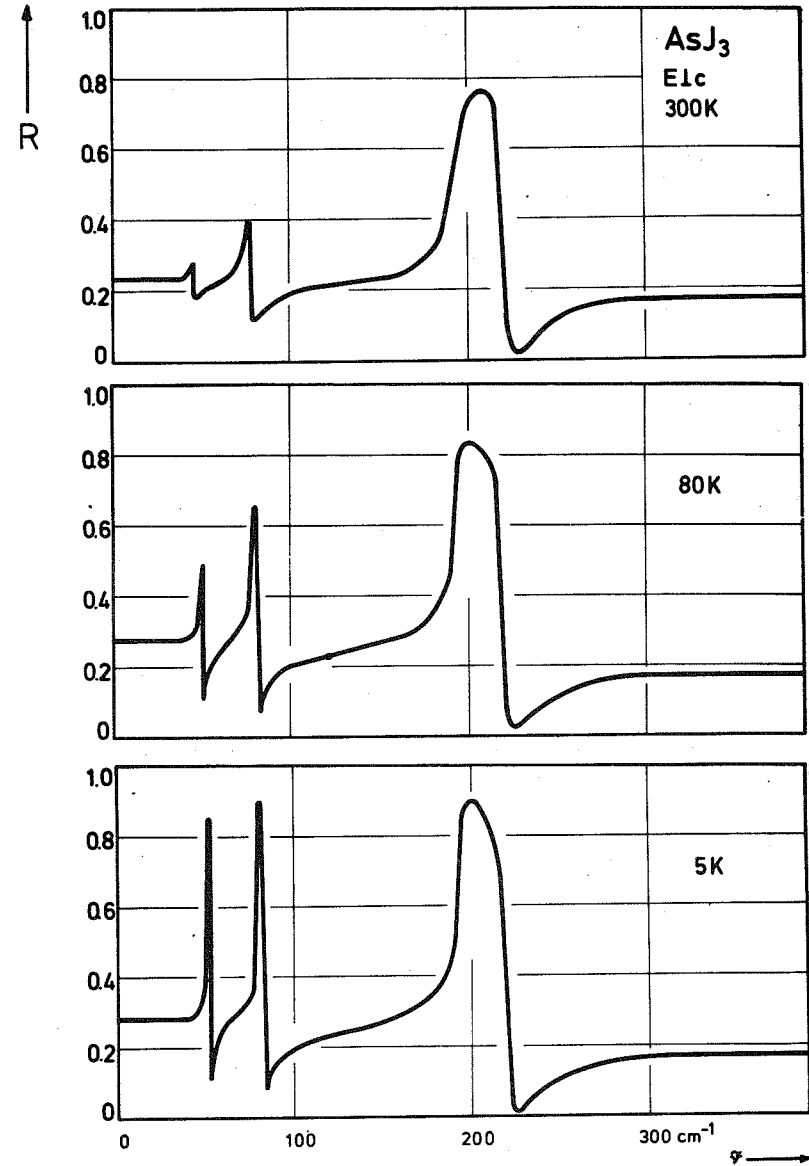


Abb. 5.3 Reflexionsvermögen von AsJ_3 , E_{1c} , bei verschiedenen Temperaturen

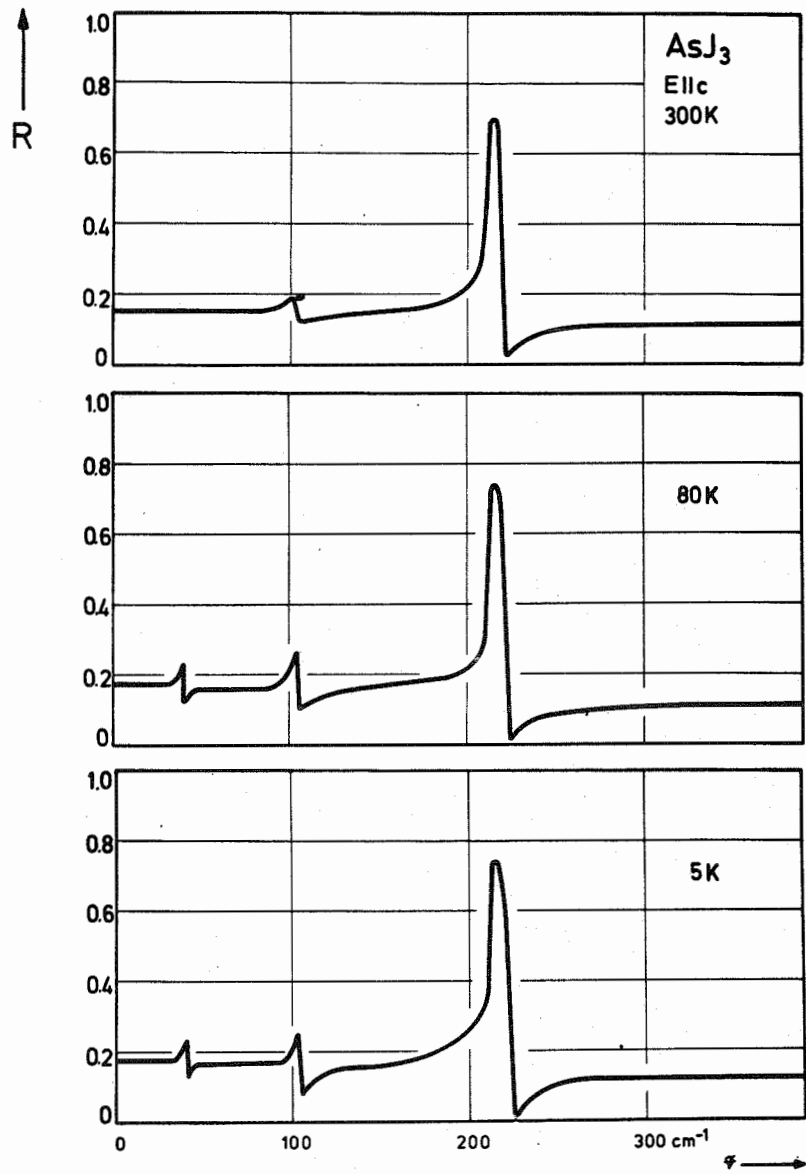


Abb. 5.4 Reflexionsvermögen von AsJ_3 , E1c, bei verschiedenen Temperaturen

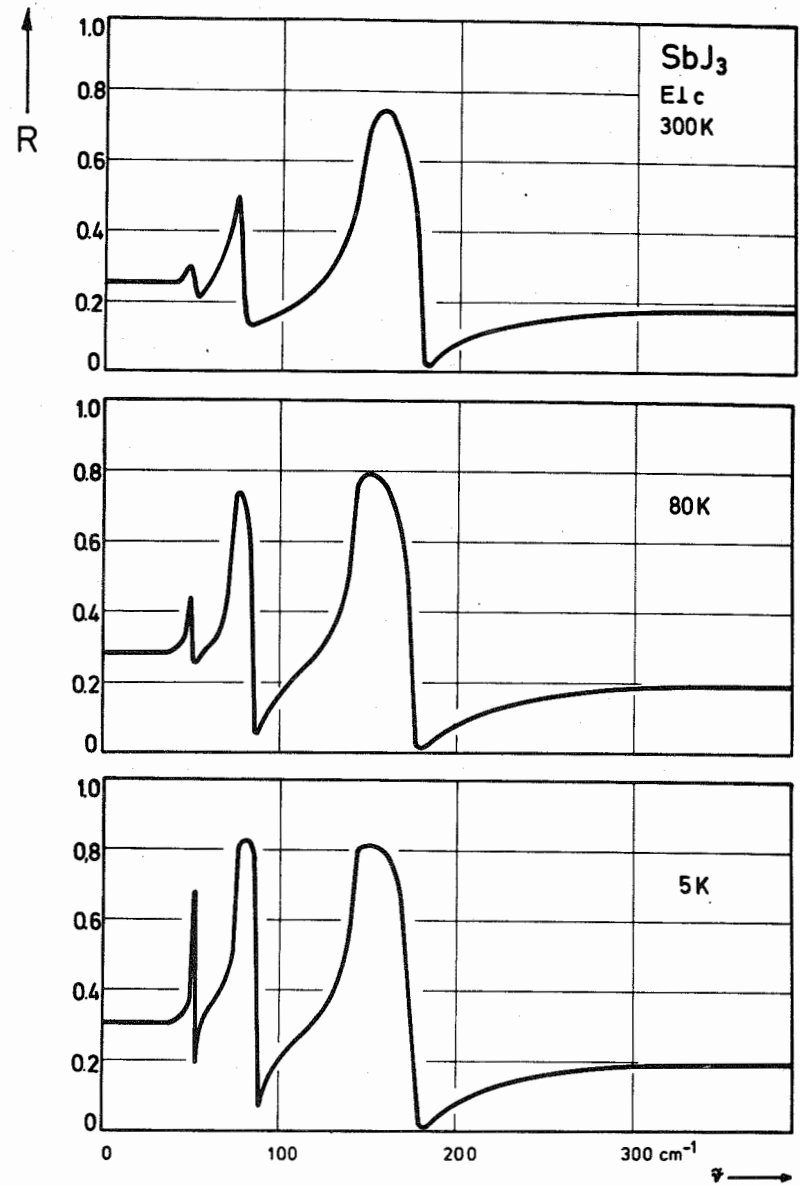


Abb. 5.5 Reflexionsvermögen von SbJ_3 , E1c, bei verschiedenen Temperaturen

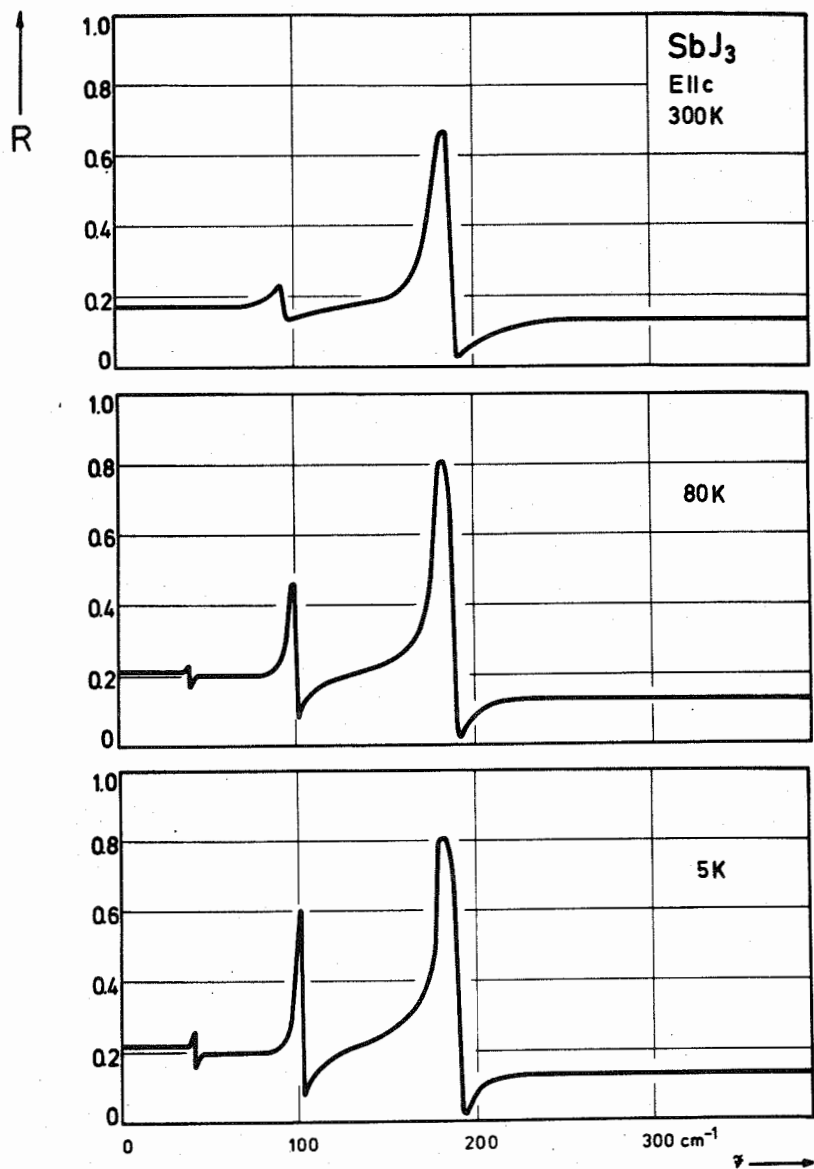


Abb. 5.6 Reflexionsvermögen von SbJ_3 , E \perp c, bei verschiedenen Temperaturen

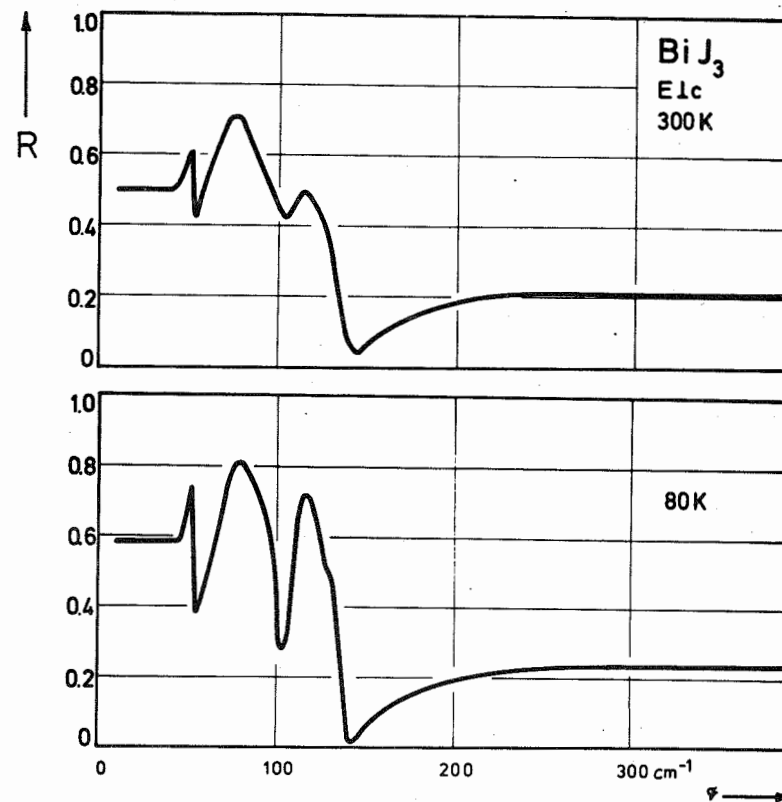


Abb. 5.7 Reflexionsvermögen von BiJ_3 , E \perp c, bei verschiedenen Temperaturen

Auch die Messungen an dem mit Tellur dotierten, dunkler gefärbten SbJ_3 Kristall VB 3 und den dotierten BiJ_3 Kristallen VB 18 und 19 sowie Proben aus dem verunreinigten Ende von VB 10 ergaben keine Abweichungen von den anderen Kristallproben im Reflexionsspektrum. Lediglich unterschiedliche Oberflächenqualitäten, die durch Kleinwinkelkorngrenzen, schlechte Spaltflächen oder raue Oberflächen bedingt waren, führten zu geringerem Reflexionsvermögen im gesamten, spektralen Bereich.

Die Messungen mit E \perp c an Stirn- und Spaltflächen zeigten innerhalb der Meßgenauigkeiten keine Unterschiede.

Die Kristallproben waren 1 ... 3 mm dick, wobei die Rückseite in der Regel

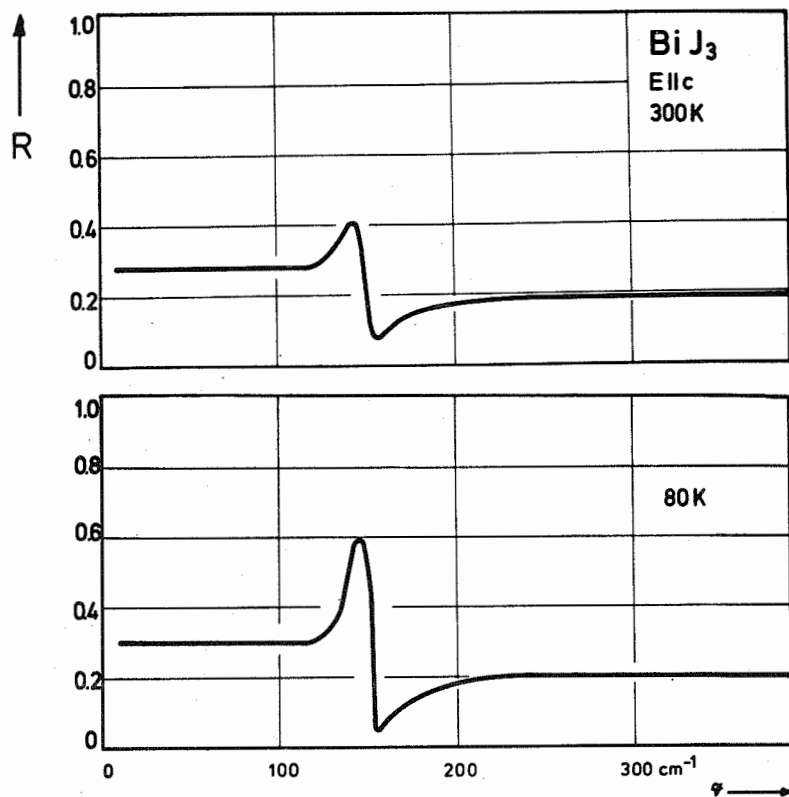


Abb. 5.8 Reflexionsvermögen von BiJ_3 , E1lc, bei verschiedenen Temperaturen

abgeschrägt war. Bei dünnen Proben mit planparallelen Oberflächen können durch Reflexionen an der Rückseite Interferenzen auftreten. Abb. 5.9 zeigt das Reflexionsvermögen eines dünnen Gasphasenkristalls, das mit den Werten der anderen Messungen übereinstimmt. Die Vielfachreflexionen werden zusammen mit den Interferenzen bei den Transmissionsmessungen in Kapitel 5.4 ausgewertet.

Die Reflexionsmessungen von BiJ_3 im Glaskryostaten mit flüssigem Helium ergaben innerhalb der Meßgenauigkeit keine Unterschiede zu den 80 K Messungen. Es wurde daher im weiteren auf derartige Messungen verzichtet.

Die Temperaturangaben geben nur annähernd die wahre Kristalltemperatur

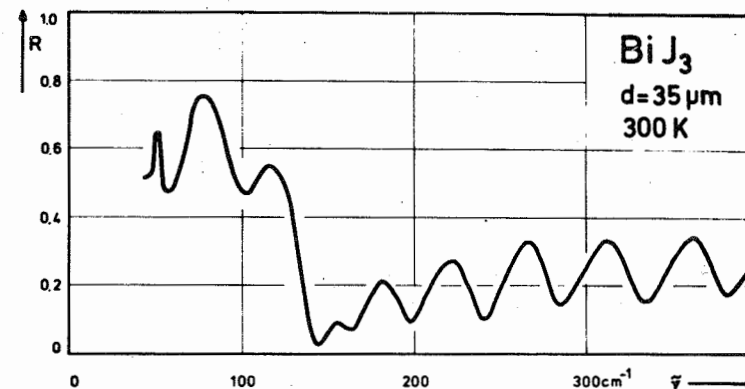


Abb. 5.9 Vielfachreflexionen an einem dünnen BiJ_3 Kristall aus der Gasphase (E1c)

wieder. Da im Glaskryostaten die Kühlung ausschließlich durch Wärmeleitung erfolgt, lagen wegen der Strahlungsbelastung die Temperaturen bei flüssigem Stickstoff etwas höher und bei flüssigem Helium erheblich höher (ca. 20K). Zum Zeitpunkt der Tiefsttemperaturmessungen stand der Metallkryostat noch nicht zur Verfügung.

Das Auflösungsvermögen betrug $\tilde{\nu}/\Delta\tilde{\nu} \geq 10^2$ und der Absolutwert der Meßgenauigkeit bei ungefähr 2 % im kurzwelligen und bei 5 % im langwelligen Spektralbereich.

Wie die Abb. 5.3 ... 5.8 zeigen, konnten alle von der Gruppentheorie vorausgesagten, infrarotaktiven Gitterschwingungen im Reflexionsvermögen gefunden werden. Lediglich beim BiJ_3 fehlt eine A_u Mode, die aber durch Transmissionsmessungen nachgewiesen werden konnte (siehe Kapitel 5.4). Auf die unterschiedlichen Formen der scharfen, gut getrennten A_{J_3} Moden und der verbreiterten, überlappenden BiJ_3 Moden sowie die Änderung der energetischen Lage der Schwingungen in der homologen Reihe wird im Kapitel 8 näher eingegangen. Zuvor werden jedoch noch im nächsten Abschnitt aus den Reflexionsmessungen die optischen Konstanten berechnet.

5.3 BERECHNUNG DER OPTISCHEN KONSTANTEN

Das optische Verhalten eines Kristalls kann nicht alleine durch das Intensitäts-Reflexionsvermögen beschrieben werden. Auch lassen sich die Frequenzen der longitudinalen und transversalen Gitterschwingungen nur im dämpfungs-freien Fall direkt aus dem Reflexionsvermögen bestimmen.

Dazu ist die Kenntnis der Frequenzabhängigkeit des Realteils ϵ_1 und des Imaginärteils ϵ_2 der komplexen Dielektrizitätskonstanten erforderlich:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (5.4)$$

die hier aus einer Kramers-Kronig (KK) Analyse und durch eine Oszillatoranpassung berechnet werden.

Die KK-Analyse /56, 72-74/ ergibt sich aus dem Kausalitätsprinzip (eine Wirkung eines elektromagnetischen Feldes auf einen Kristall kann erst nach Einschalten des Feldes erfolgen) unter der Voraussetzung, daß die frequenzabhängige DK eine analytische Funktion ist und verknüpft den Realteil mit dem Imaginärteil der DK im gesamten Frequenzgebiet ($\nu = 0 \dots \infty$).

Eine analoge Beziehung läßt sich für das Reflexionsvermögen und die Phase ϕ ableiten:

$$\phi(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\ln R^{1/2}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (5.5)$$

Zur Bestimmung der optischen Konstanten aus Gl. (5.5) wird zunächst das Amplitudenreflexionsvermögen $r(\omega)$ eingeführt, das die Amplituden der elektrischen Felder der einfallenden und reflektierten Wellen linear miteinander verknüpft.

$$E_{ref} = r(\omega) E_{ein} \quad (5.6)$$

mit

$$r(\omega) = r_0(\omega) \exp\{i\phi(\omega)\} = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \quad (5.7)$$

wobei bedeutet:

ϕ : Phasendifferenz der elektrischen Felder der einfallenden und reflektierten Welle

n : Brechungsindex

k : Absorptionskoeffizient

Die Intensitäten der einfallenden und reflektierten Wellen sind in analoger Weise miteinander verknüpft

$$I_{ref} = R(\omega) I_{ein} \quad (5.8)$$

mit

$$R(\omega) = r(\omega) r^*(\omega) = r_0^2(\omega) \quad (5.9)$$

Aus Gl. (5.7) folgt

$$r_0 \cos\phi + ir_0 \sin\phi = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \quad (5.10)$$

woraus sich die Trennung des Real- und Imaginärteil ergibt

$$n = \frac{1 - R}{1 + R - 2R^{1/2} \cos\phi} \quad (5.11)$$

$$k = \frac{2R^{1/2} \sin\phi}{1 + R - 2R^{1/2} \cos\phi} \quad (5.12)$$

da außerdem gilt

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (5.13)$$

$$\epsilon_2 = -2nk \quad (5.14)$$

besteht somit die Möglichkeit, bei Kenntnis des Reflexionsvermögens R im gesamten Spektralgebiet ϵ_1 und ϵ_2 zu berechnen.

Da im langwelligen Bereich jenseits der Gitterschwingungen keine Absorptionsprozesse mehr vorhanden sind, wird für $\omega \rightarrow 0$ das Reflexionsvermögen durch die Konstante ϵ_s beschrieben. In gleicher Weise kann für $\omega \rightarrow \infty$ die hochfrequente DK ϵ_∞ eingesetzt werden, da bei den untersuchten Substanzen elektronische Absorptionsprozesse erst bei wesentlich höheren Frequenzen auftreten und somit kaum einen Einfluß auf ϵ_∞ mehr haben.

Für die Oszillatoranpassung /56,75-77/ wird eine einfache Dispersionformel mit harmonischen Oszillatoren benutzt, deren Dämpfung durch γ beschrieben wird

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_\infty + \frac{\Delta\chi \omega^2 \tau_0}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (5.15)$$

Daraus ergibt sich

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 = \frac{\omega^2 \tau_0 (\omega_{TO}^2 - \omega^2)}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (5.16)$$

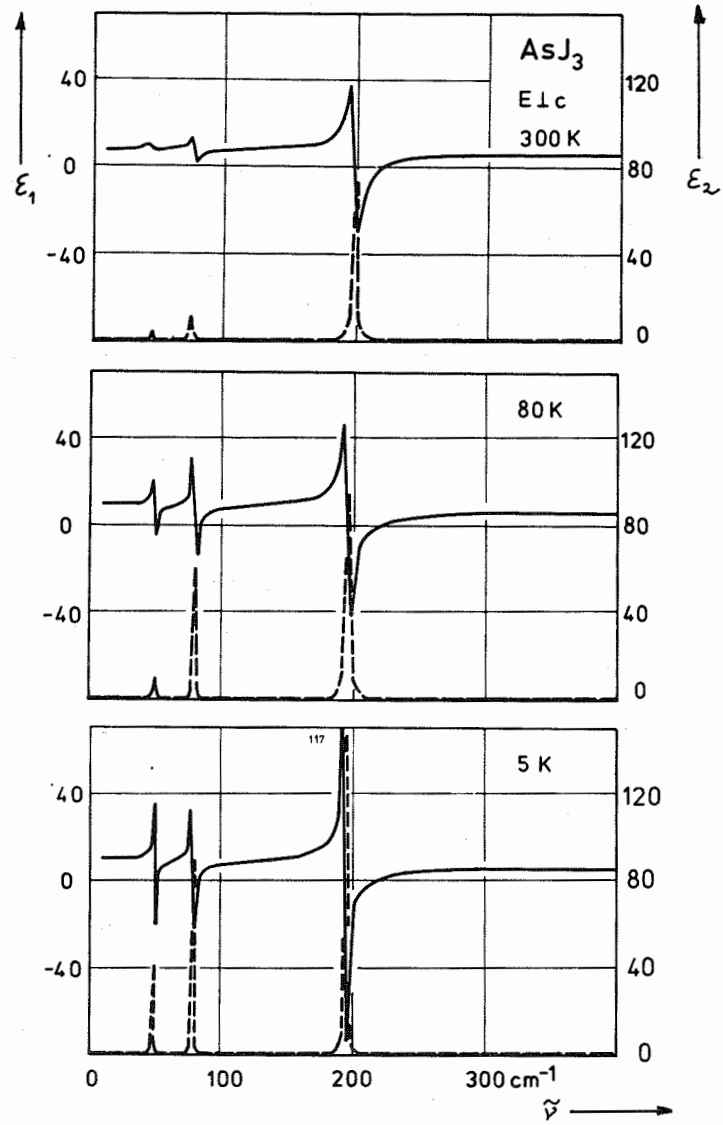


Abb. 5.10 Optische Konstanten von AsJ_3 , E_{1c} , bei verschiedenen Temperaturen

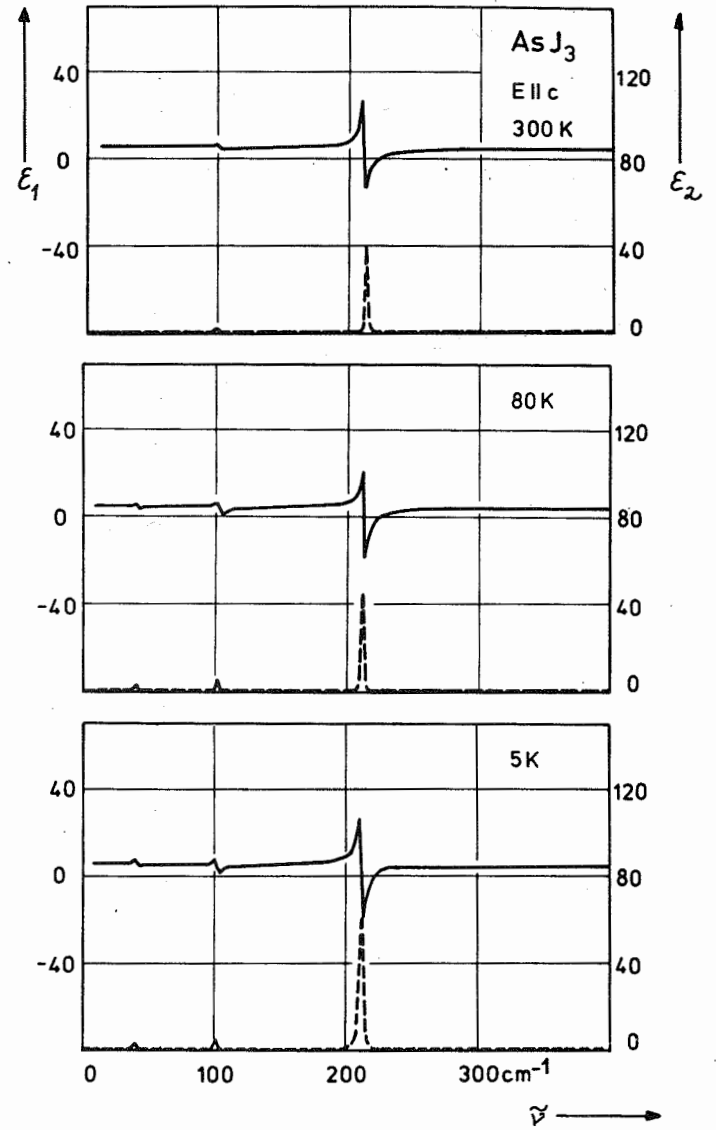


Abb. 5.11 Optische Konstanten von AsJ_3 , E_{11c} , bei verschiedenen Temperaturen

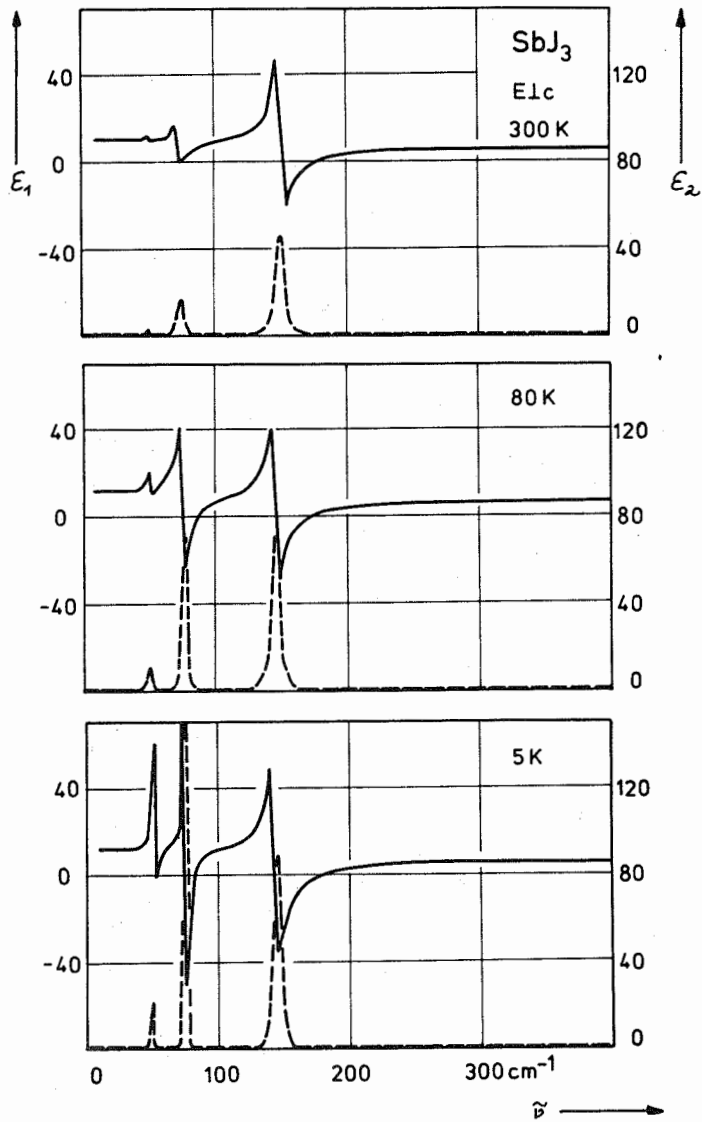


Abb. 5.12 Optische Konstanten von SbJ_3 , E1c, bei verschiedenen Temperaturen

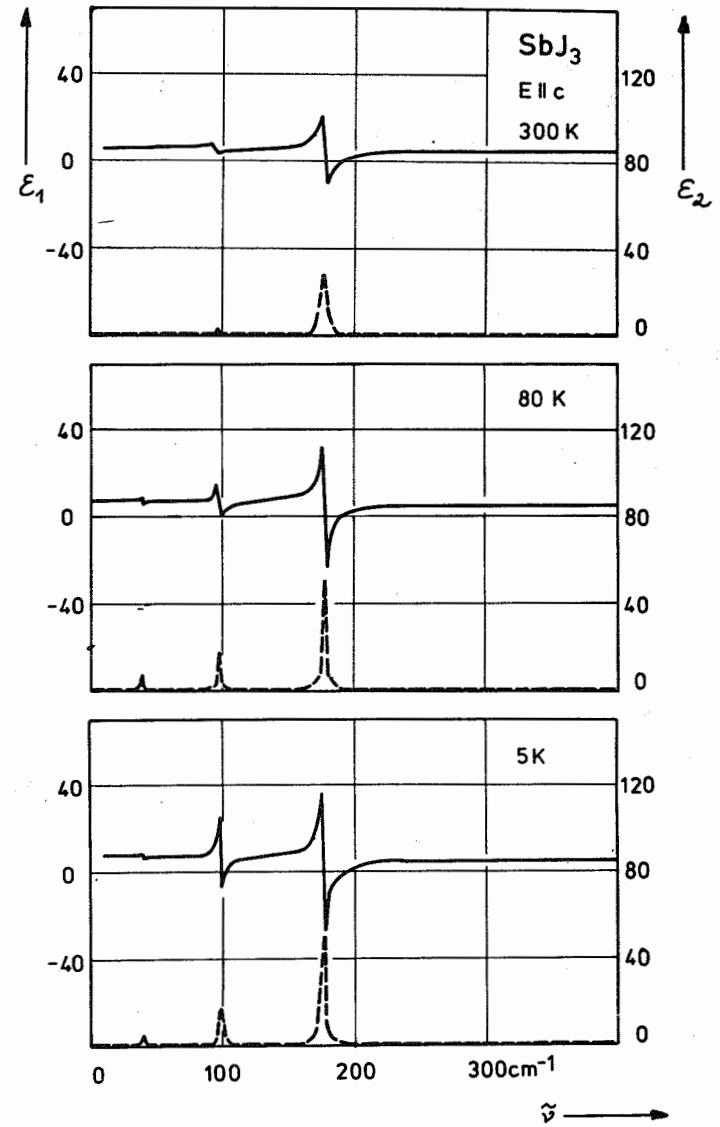
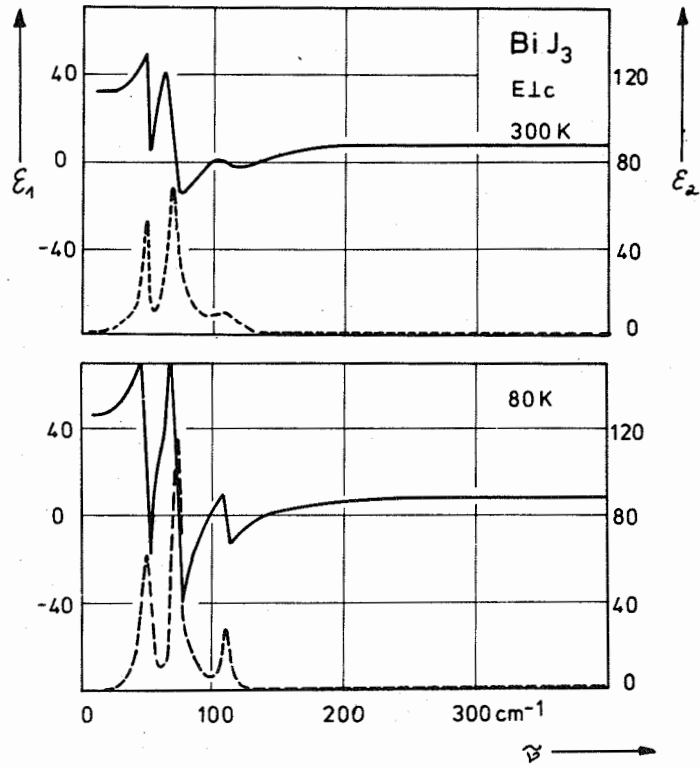


Abb. 5.13 Optische Konstanten von SbJ_3 , E1c, bei verschiedenen Temperaturen



5.14 Optische Konstanten von BiJ_3 , E_{1c} , bei verschiedenen Temperaturen

$$\epsilon_2(\omega) = -2 n \kappa = \frac{\omega_{T0}^2 \Delta \chi \omega \gamma}{(\omega_{T0}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (5.17)$$

Bei mehreren, unabhängigen Oszillatoren ändert sich Gl. (5.15)

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{\Delta \chi_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i \gamma_j \omega} \quad (5.18)$$

Die Parameter $\Delta \epsilon$, ω_{T0} und γ werden so lange auf einem Rechner verändert, bis das aus den optischen Konstanten der Modellrechnung bestimmte Reflexionsvermögen

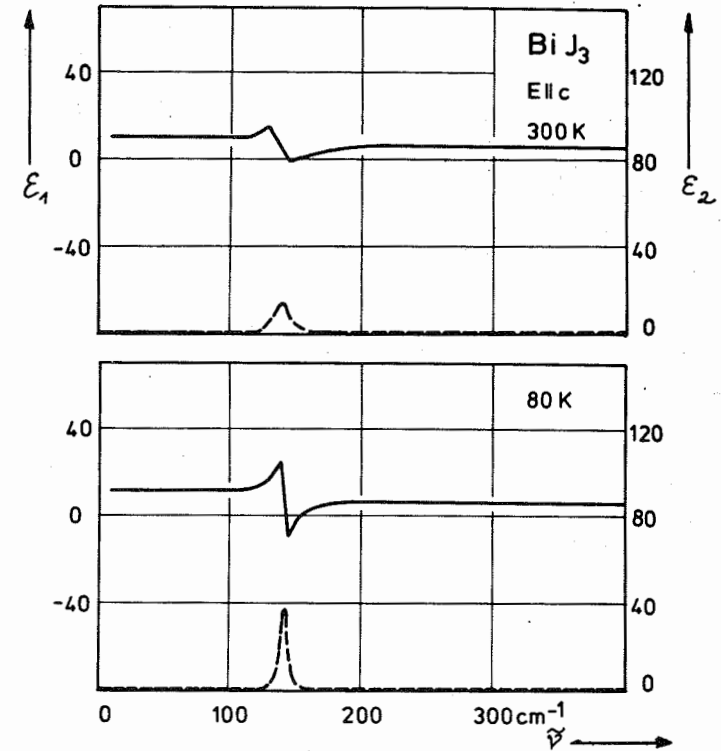


Abb. 5.15 Optische Konstanten von BiJ_3 , E_{1lc} , bei verschiedenen Temperaturen

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa}{(n+1)^2 + \kappa} \quad (5.19)$$

mit dem gemessenen Reflexionsvermögen mit einer vorgegebenen Genauigkeit übereinstimmt.

Für alle Reflexionsspektren wurde mit einem Programm von M. Rautenberg /78/ eine KK-Analyse und eine Oszillatoranpassung durchgeführt. Die Ergebnisse der KK-Analyse sind in den Abb. 5.10 ... 5.15 grafisch aufgetragen sowie die Werte für $\tilde{\nu}_{T0}$, ϵ_s , ϵ_∞ und $\tilde{\nu}_{L0}$ (berechnet aus $\epsilon = 0$ bzw. dem Maximum

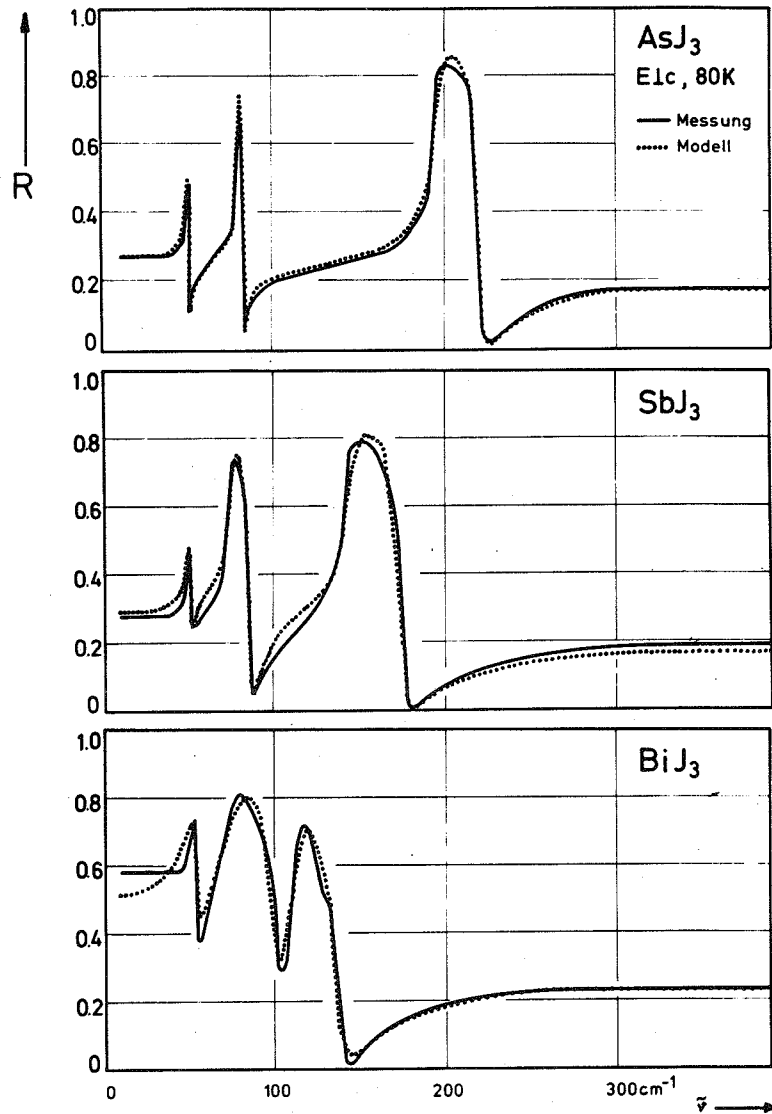


Abb. 5.16 Gemessenes und nach den angepassten optischen Konstanten berechnetes Reflexionsvermögen von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 bei 80 K, E1c

Tabelle 5.1 Zusammenfassung der bisher bekannten, infrarotaktiven Gitterschwingungsfrequenzen (in cm^{-1})

		E_U	A_U	E_U	A_U	E_U	Ref.
AsJ_3	krist.Pulver ($R\bar{3}$)	216	201	74	102		/69/
	in Nujol dispergiert ($R\bar{3}m$)	201,2	225,7	73,6	101,6		/70/
SbJ_3	krist.Pulver ($R\bar{3}$)	147	177	71	89		/69/
	in Nujol dispergiert ($R\bar{3}m$)	146,7	177,1	71,0	88,6		/70/
BiJ_3	Einkrist. 4,2 K ($R\bar{3}$)	98		70		43 ⁺	/71/
	in Nujol dispergiert ($R\bar{3}m$)	115,2	145,5	71,0	90,2		/70/

⁺) von den Autoren wird keine Zuordnung der Moden gegeben

Tabelle 5.2 Gitterschwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}_{TO}$ (in cm^{-1}) nach der KK-Analyse der Reflexionsmessungen

		n_i'		n_i''		R'	
		E_U	A_U	E_U	A_U	E_U	A_U
AsJ_3	300 K	195,7	212,1	75,7	102,0	45	
	80 K	193,6	212,2	78,2	101,7	48,5	39,6
	5 K	193,1	212,1	77,3	102,4	50,3	40,2
SbJ_3	300 K	147,5	177,7	72,0	92,8	48,9	
	80 K	143,0	177,7	74,2	98,1	49,1	39,7
	5 K	142,0	177,0	75,7	98,9	50,3	39,6
BiJ_3	300 K	107,7	140,6	70,0	50 ⁺)	50,0	--
	80 K	109,9	140,7	72,4	52 ⁺)	48,9	--

⁺) Werte aus den Transmissionsmessungen

Tabelle 5.3 Werte der statischen DK, gemessen mit einer Mikrowellenmethode bei 300 K /79/

ϵ_1	E _{lc}	E _{llc}	ϵ_2
AsJ ₃	7,9 ± 0,8	4,7 ± 0,3	0,1
SbJ ₃	16 ± 2,3	8,9 ± 1,1	0,1
BiJ ₃	54 ± 25	8,6 ± 1,0	0,1

Tabelle 5.4 DK-Werte aus Reflexionsmessungen (KK-Auswertung)

		E _{lc}			E _{llc}		
		ϵ_s	ϵ_∞	$\Delta\epsilon$	ϵ_s	ϵ_∞	$\Delta\epsilon$
AsJ ₃	300 K	7,3	4,8	2,5	5,1	3,9	1,2
	80 K	8,8	5,1	3,7	5,7	3,9	1,8
	5 K	10,0	5,4	4,6	5,7	4,1	1,6
SbJ ₃	300 K	7,6	5,3	2,3	5,7	4,4	1,3
	80 K	9,8	6,0	3,8	7,2	4,6	2,6
	5 K	10,6	6,0	4,6	7,4	4,6	2,6
BiJ ₃	300 K	32	7,1	24,9	10,5	6,4	4,1
	80 K	47,9	8,1	39,8	11,9	6,8	5,1

Tabelle 5.5 Aus der KK-Analyse berechneten Frequenzen der LO Moden (cm⁻¹)

		n_i		n_i'		R'	
		E_u	A_u	E_u	A_u	E_u	A_u
AsJ ₃	300 K	220	221	77	102,5	47	
	80 K	220	222	82,5	104	51,5	41
	5 K	220	223	82,5	104	51,5	42,5
SbJ ₃	300 K	177,5	189	77,5	95	51,5	
	80 K	175	189	85,5	99,5	51,5	41
	5 K	174,5	189	87,5	102	51,5	41
BiJ ₃	300 K	135	148,3	99		51,5	
	80 K	137,5	153	101,0			

Tabelle 5.6 Zusammenfassung der Frequenzen $\tilde{\nu}_{TO}$ (in cm⁻¹), der Oszillatorstärken $\Delta\epsilon$, der Dämpfung γ (in cm⁻¹), und der Summe der Oszillatorstärken $\Delta\epsilon$ aus KK (oben: E_{lc}, unten E_{llc})

		n_i		n_i'		R'		$\Sigma\Delta\epsilon$
		E_u	A_u	E_u	A_u	E_u	A_u	
AsJ ₃	300 K	198,9	212,0	76,6	102,4	45,4		2,5
		1,36	0,37	0,4	0,05	0,3		1,2
		3,8	2,1	2,4	3	4		
	80 K	195,2	212,2	78,9	101,9	49,2	39,5	3,7
		1,6	0,4	0,7	0,1	0,7	0,2	1,8
		3,4	2,1	0,8	1,9	1	3,4	
5 K	194,2	212,2	79,1	103,1	50,3	40,6	4,6	
	1,7	0,5	0,7	0,1	0,7	0,2	1,6	
	1	2,4	0,6	1,5	0,6	2,8		
SbJ ₃	300 K	150,0	177,7	73,6	92,5	50,5		2,3
		2,2	0,6	1,4	0,3	0,3		1,3
		5,7	3,3	5,4	6	4,6		
	80 K	145,3	177,8	76,2	98,5	50,4	39,9	3,8
		2,5	0,7	2,6	0,4	0,4	0,2	2,6
		5,3	2	2,9	2,4	1,5	7,3	
5 K	143,8	177,0	75,5	98,8	51,5	40,0	4,6	
	3,2	0,8	1	0,4	0,4	0,2	2,6	
	5,2	1,9	0,4	1	0,2	3,4		
BiJ ₃	300 K	108,2	138,5	71,5		49,7		24,9
		2,2	1,5	11,8		3,8		4,1
		24,1	15	13,8		3,6		
	80 K	110,5	141,4	74,0		48,6		39,8
		1,7	1,5	12,9		10,2		5,1
		9,0	6,4	10,5		4,8		

{- Im 1/ε}) in den Tabellen 5.2, 5.4 und 5.5. aufgeführt.

Die durch die Oszillatoranpassung erhaltenen Werte für ν_{TO} , $\Delta\chi$ und γ jedes Gitteroszillators gibt Tab. 5.6 wieder. Die Übereinstimmung der gemessenen Reflexionsdaten mit dem aus den optischen Konstanten der Modellrechnung nach Gl. (5.19) berechneten Reflexionsvermögen zeigt Abb. 5.16 für drei typische Beispiele, wobei alle aufgetragenen Oszillatoranpassungen mit dem gleichen mathematischen Aufwand (vergleichbare Ausgangsbedingungen und Rechenzeit) durchgeführt wurden.

Aus der vom AsJ_3 zum BiJ_3 abnehmenden Übereinstimmung kann man auf eine zunehmende Kopplung der Gitteroszillatoren schließen.

Ein Vergleich der KK-Analyse mit der Oszillatoranpassung zeigt, daß bei dem Oszillatorfit der spektrale Bereich der Gitterschwingungen recht gut beschrieben wird, während für $\Delta\chi$ in der Regel zu kleine Werte berechnet werden. Hierfür liefert die KK-Analyse bessere Ergebnisse. Die Werte für ϵ_s stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Messungen mit einer Resonanzmethode bei 35 GHz /79/ (siehe Tab. 5.3) überein.

Allerdings können bei der KK-Analyse durch ungenaue Eingabe der R-Daten in stark strukturierten Bereichen negative Phasenwerte auftreten, die durch Anheben der gesamten Phase korrigiert wurden. Diese Fehler lagen beim AsJ_3 und SbJ_3 zwischen 0.3 und 9 Grad, beim BiJ_3 war keine Korrektur erforderlich.

5.4 TRANSMISSIONSMESSUNGEN

Um Transmissionsmessungen an Einkristallen im Bereich der Gitterschwingungen durchführen zu können, sind wegen der starken Absorption sehr dünne Proben erforderlich. Da AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 Kristalle aus der Gasphase direkt mit einer Dicke von wenigen μm gezogen werden können (siehe Kapitel 3.3), ergab sich die Möglichkeit, die Reflexionsmessungen durch Transmissionsmessungen zu ergänzen und die berechneten Gitterschwingungsfrequenzen zu überprüfen.

Außerdem bieten Kristalle dieser Dicke die Möglichkeit, bei schräger Inzidenz direkt LO-Phononen anzuregen. Da diese Messungen an Einkristallen erfolgen, liegen im Gegensatz zu Messungen an Aufdampfschichten sogar definierte Bedingungen vor.

Die Dicke der Kristalle läßt sich aus der Fläche, dem Gewicht und der Dichte

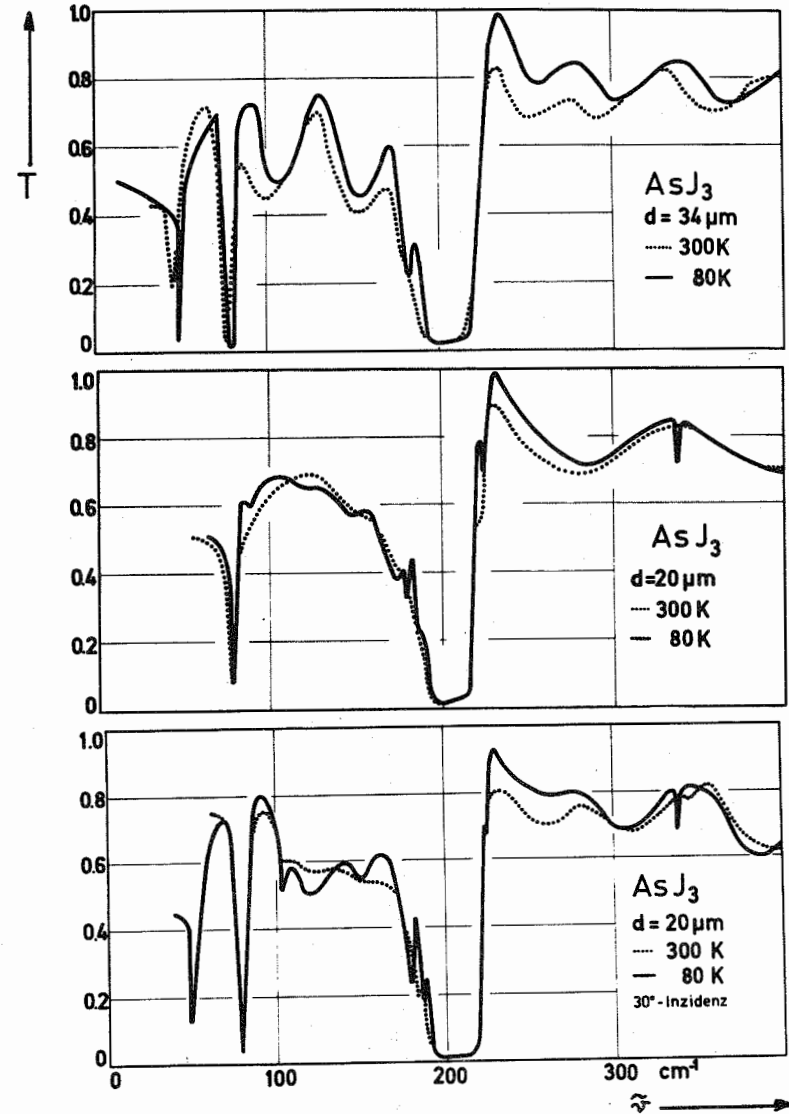


Abb. 5.17: Transmissionsvermögen von dünnen AsJ_3 Kristallen

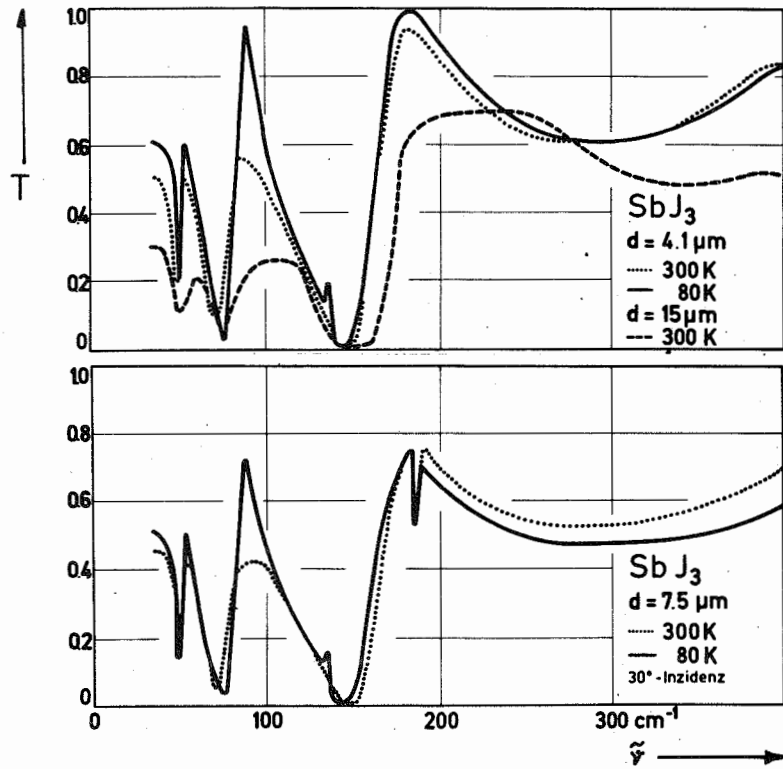


Abb. 5.18 Transmissionsvermögen von dünnen SbJ_3 Kristallen

bestimmen. Die Genauigkeit der Flächenmessung (in der Regel waren die untersuchten Kristalle ca. 25 mm^2 groß) wurde durch 10fache Vergrößerung der Probe in einem Projektionsapparat verbessert. Für die Gewichtsmessung stand eine hochempfindliche Torsionswaage zur Verfügung, so daß sich die Kristalldicke unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen auf besser als $5 \cdot 10^{-2}$ bestimmen ließ.

Die Kristalle wurden sofort nach dem Zerschlagen der Glasampulle und der Dickenbestimmung auf einen der Probenform angepaßten Probenträger (Proben-durchmesser 2 ... 5 mm) vorsichtig mit Klebwachs fixiert und im Fourier-spektrometer FS 720 durchgemessen. Die Meßergebnisse sind in Abb. 5.17 ... 5.19 wiedergegeben.

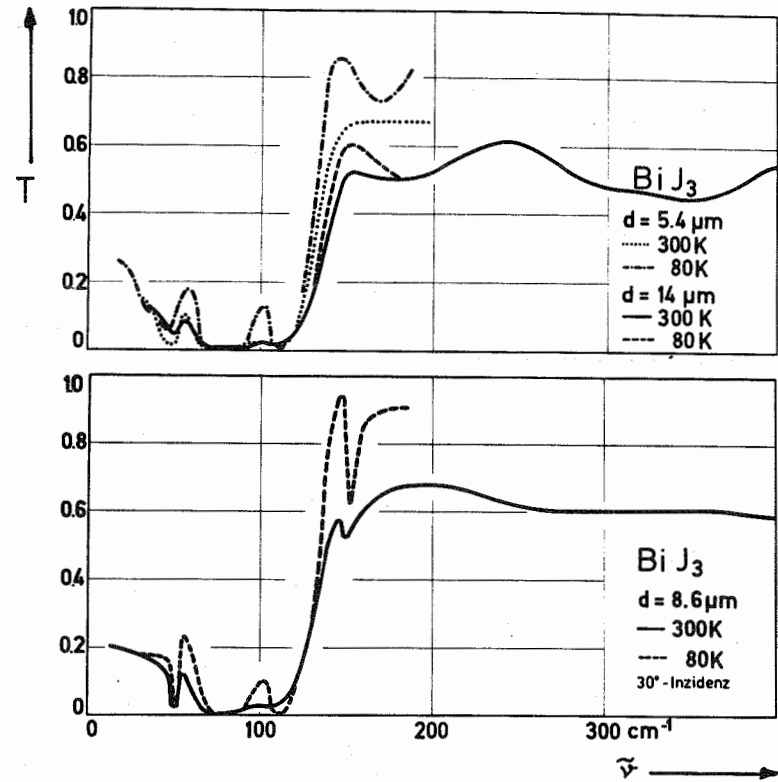


Abb. 5.19 Transmissionsvermögen von dünnen BiJ_3 Kristallen

Es war nicht möglich, tiefere Temperaturen in dem verwendeten Glaskryostate zu erreichen. Die dünnen Proben hatten eine zu geringe Wärmeleitfähigkeit und daher heizte die einfallende Strahlung die Kristalle zu sehr auf.

Zunächst sollen die Messungen bei senkrechter Inzidenz betrachtet werden. Aus den Oszillationen in den absorptionsfreien Bereichen, die durch Vielfachreflexionen bedingt sind, läßt sich direkt der Brechungsindex n berechnen

$$n = \frac{1}{2 d (\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)} \quad (5.20)$$

In Tabelle 5.7 sind die mit Gl. (5.20) aus den Abb. 5.17...5.19 ausgerechneten Werte aufgeführt. Als Fehlerquellen gehen bei den Ergebnissen wesentlich die Bestimmung der Intensitätsmaxima ein, da teilweise wegen der geringen Zahl von Oszillationen an den sehr dünnen Kristallen nur eine Teilwelle ausgewertet werden konnte. Für SbJ_3 waren deshalb keine Berechnungen möglich.

Der zweite Wert für AsJ_3 ($34 \mu\text{m}$) ergibt sich aus den Oszillationen, die langwelliger als die erste Gitterschwingung sind. Aus Gl. (4.13) folgt mit $\tilde{\nu}_{\text{TO}} = 198 \text{ cm}^{-1}$

$$\tilde{\nu}_{\text{LO}} = (233 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$$

Diese Frequenz liegt etwas zu hoch, während die anderen Werte recht gut mit den aus dem Reflexionsvermögen berechneten optischen Konstanten übereinstimmen.

Tabelle 5.7 Auswertung der Interferenzen bei Transmissions- und Reflexionsmessungen an dünnen Kristallen

	d (μm)	$\nu_1 - \nu_2$	n	ϵ_∞
AsJ_3	34	62	2,27	$5,6 \pm 0,3$
	34	52	2,83	$8,0 \pm 0,6 \{ \epsilon(150 \text{ cm}^{-1}) \}$
	20	110	2,27	$5,2 \pm 0,4$
BiJ_3	35	50	2,85	$8,2 \pm 0,2$
	14	120	2,97	$8,9 \pm 1,5$

Die aus den Absorptionsmaxima bestimmten Gitterschwingungsfrequenzen sind in Tabelle 5.8 aufgeführt und zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung.

Bei schräger Inzidenz werden neben den E_u (TO) Moden auch A_u (LO) Moden angeregt (siehe Kapitel 4.3). Beim SbJ_3 und BiJ_3 sind die A_u (LO) Moden in Abb. 5.18 und 5.19 (unteres Bild) deutlich zu erkennen. Beim AsJ_3 wird die longitudinale $A_u(n_j^{\text{LO}})$ Mode überdeckt. Lediglich die longitudinale $A_u(n_j^{\text{LO}})$ Mode läßt sich vermuten.

Die erste Gitterschwingung ist im AsJ_3 und noch deutlicher im SbJ_3 bei

Tabelle 5.8 Aus den Transmissionsmessungen bestimmten Frequenzen der Gitterschwingungen (in cm^{-1})

		$E_u(n_j^{\text{LO}})$	$E_u(n_j^{\text{LO}'})$	$E_u(R')$	$A_u(n_j^{\text{LO}})$
AsJ_3	300 K	202	77	45	
	80 K	204	79	49	$102(n_j^{\text{LO}'})$
SbJ_3	300 K	148	74	50	186
	80 K	145	77	50	186
BiJ_3	300 K	112	76	48	151
	80 K	112	80	46	152

tieferen Temperaturen aufgespalten. Da diese Strukturen nur bei den dünnsten Kristallen auftreten, dürfte es sich bei diesem Effekt um ein durch eine Kristallverspannung bedingtes Aufspalten der zweifach entarteten E_u -Moden handeln.

Beim Hantieren der Proben werden diese sehr leicht verbogen. Die dabei

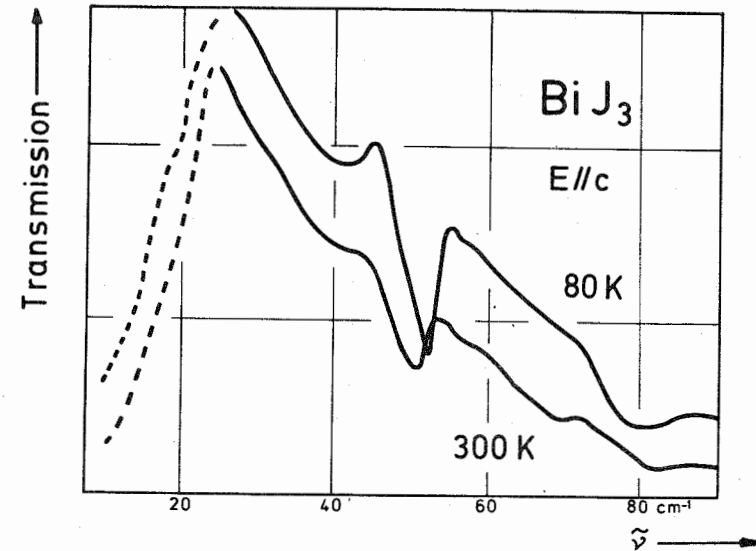


Abb. 5.20 Transmissionsvermögen eines dünnen BiJ_3 Stirnflächenkristalls

auftretenden Verspannungen im Kristall lassen sich direkt im Polarisationsmikroskop beobachten.

Außerdem treten beim AsJ_3 weitere kleine Moden auf, die nicht erklärt werden können.

Im Reflexionsspektrum von BiJ_3 , Elie konnte nur eine Gitterschwingung festgestellt werden. Da die Gruppentheorie für die höhere BiJ_3 Symmetrie jedoch zwei Moden voraussagt, wurde versucht, die fehlende Mode in Transmission nachzuweisen.

Die Herstellung einer dünnen Probe für eine derartige Messung ist schwierig, da die Kristalle sehr leicht spalten. Durch eine geeignete Präparationstechnik (siehe Kapitel 3.4) gelang es, eine 0,15 mm dicke, freistehende Probe mit geringer Balligkeit herzustellen, deren Transmissionsspektrum im Lamellarinterferometer LR 100 gemessen wurde. Das Ergebnis zeigt Abb. 5.20. Es machten sich einige Störungen bemerkbar, wie mechanische Schwingungen, die zu einem größeren Rauschen führten. Dies erklärt den starken Signalabfall unterhalb von 20 cm^{-1} , dem keine physikalische Bedeutung zuzumessen ist.

Die Gitterschwingung liegt bei 50 cm^{-1} (300 K) und 52 cm^{-1} (80 K). Sie unterscheidet sich durch den Temperaturgang von der energetisch entarteten E_u Mode.

5.5 ABSORPTION DER GASFÖRMIGEN MOLEKÜLE

Die Vorstellung des kontinuierlichen Überganges vom Molekül- zum Koordinationsschichtgitter der AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 Kristalle läßt sich direkt an Hand eines Vergleiches der Schwingungsfrequenzen dieser Substanzen in der Gasphase und im Kristall aufzeigen.

Da sich die Bildungsverhältnisse im gasförmigen und kristallinen AsJ_3 kaum ändern (siehe Tabelle 2.2), ist kein wesentlicher Unterschied zwischen den Molekülschwingungen in der Gasphase und den Gitterschwingungen im Kristall zu erwarten.

Im BiJ_3 hingegen unterscheiden sich die gasförmige und die feste Phase wesentlich. Daher sollte bei den vollständig bis zu Schichten vernetzten BiJ_3 Molekülen im Kristall eine größere Änderung der Schwingungsfrequenzen auftreten.

Dies steht in Übereinstimmung mit der mikroskopischen Theorie der Kristall-

Strahlungsfeldwechselwirkung.

Die Abhängigkeit von der Molekülschwingungsfrequenz $\tilde{\nu}_M$ in der Gasphase von der Gitterschwingungsfrequenz $\tilde{\nu}_{TO}$ läßt sich beschreiben mit /50/

$$\tilde{\nu}_{TO}^2 = \tilde{\nu}_M^2 - \frac{\epsilon_\infty + 2}{9} \cdot \frac{A}{\pi} \cdot \left(\frac{\delta\mu_\xi}{\delta Q_k} \right)^2 \quad (5.23)$$

wobei A eine Konstante, μ_ξ das Dipolmoment und Q_k die Normalkoordinaten der Schwingung sind.

Da außerdem gilt

$$\tilde{\nu}_{LO}^2 = \tilde{\nu}_{TO}^2 + \frac{1}{\epsilon_\infty} \cdot \frac{E_{loc}}{E} \cdot \frac{A}{\pi} \cdot \left(\frac{\delta\mu_\xi}{\delta Q_k} \right)^2 \quad (5.24)$$

ist $(\tilde{\nu}_M - \tilde{\nu}_{TO})$ direkt von der Oszillatorstärke der infraroten Gitterschwingungen abhängig.

Diese Theorie gilt zwar streng nur für das zweiatomare, kubische Ionen-gittermodell, dürfte aber auch in erster Näherung die Verhältnisse in AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 beschreiben.

In den vorangehenden Abschnitten wurde gezeigt, daß $\Delta\chi$ in einem vom AsJ_3 zum BiJ_3 steigendem Maße anwächst. In gleicher Weise müßte $(\tilde{\nu}_M - \tilde{\nu}_{TO})$ von AsJ_3 zum BiJ_3 steigen.

Im gasförmigen Molekül sind nicht mehr alle optisch aktiven Gitterschwingungen erlaubt, wie Tabelle 4.1 und Gl. (4.4) zeigt. Es sind nur drei Molekülschwingungen optisch aktiv, die sowohl im Ramaneffekt als auch in der Infrarotabsorption nachgewiesen werden können.

5.5.1 VERSUCHSAUFBAU DER GASPHASENMESSUNGEN

Da die experimentellen Möglichkeiten auf optische Absorptionsmessungen begrenzt waren, wurde diese Methode zum Nachweis der Molekülschwingungen gewählt.

Dafür mußten zunächst einige experimentelle Schwierigkeiten überwunden werden. Für die Ampullen ist ein Material erforderlich, daß zwischen $50 \dots 400 \text{ cm}^{-1}$ auch bei höheren Temperaturen transparent, jodresistent, vakuumdicht und formbeständig ist. Die erforderlichen Temperaturen ergeben sich

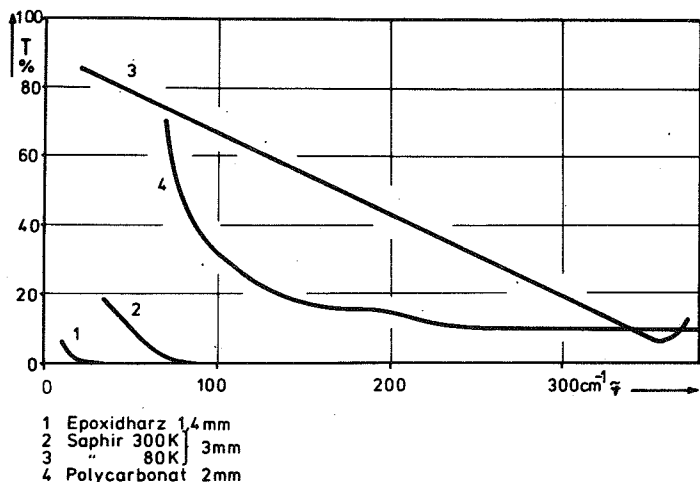


Abb. 5.21 Transmissionsvermögen von Saphir und temperaturbeständigen Kunststoffen

aus einer groben Abschätzung, die zeigt, daß bei einer Ampulle mit einer optischen Weglänge von 10 mm die Substanzen auf folgende Temperaturen erhitzt werden müssen, um eine mit einer 1 µm dicken Kristallschicht vergleichbaren Teilchenkonzentration zu erreichen:

AsJ ₃	120°C
SbJ ₃	170°C
BiJ ₃	220...320°C

Die geringe Länge von 10 mm war durch die geometrischen Verhältnisse in der alten Probenkammer des Fourierspektrometers bedingt.

Wegen der geforderten Jodresistenz kommen als Fenstermaterial nur Kunststoffe in Frage, da Quarz (krist. und Glas) und Saphir erst bei zu kleinen Wellenzahlen transparent werden, wie Abb. 5.21 zeigt. Weitere temperaturbeständige Kunststoffe /80,81,82/ zeigten bei einer Dicke von 2 mm zwischen 40...400 cm⁻¹ nur sehr schlechte Transmission:

Polyäthylenterephthalat (Hostadur, Mylar), bis 130°C	≈ 10 ⁻⁴
Polyacetal (Hostaform), bis 120°C	≤ 10 ⁻⁵
Phenolharz (Hostaset), bis 150°C	≤ 10 ⁻⁵
PVC, rot (Trovidur), bis 90°C	≤ 10 ⁻⁵

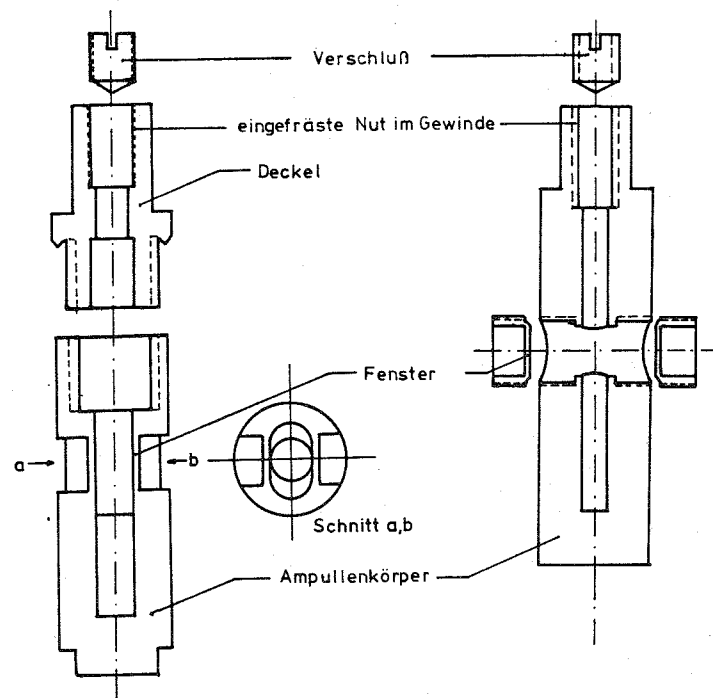


Abb. 5.22 Längsschnitt durch zwei Ampullen verschiedener Bauart für optische Messungen im FIR bei höheren Temperaturen

Somit standen für geringere Temperaturen nur Polyäthylen und TPX (bis 120°C) und für höhere Temperaturen (bis 250°C) PTFE zur Verfügung. Aus diesem Material wurden Ampullen nach zwei verschiedenen Bauarten (siehe Abb. 5.22) angefertigt, die zu dem in Abb.5.23 abgebildeten Thermostaten paßten und für den Betrieb im Feinvakuum (p ≈ 0.1 ... 1 Torr) ausreichend dicht waren.

Die beiden Bauarten unterscheiden sich dadurch, daß Typ 1 weniger Dichtflächen hat, dafür aber in der Herstellung aufwendiger ist (Fräsarbeit). In der praktischen Erprobung bewährten sich beide Typen.

Die Ampullen wurden bis auf den Dampfdruck der eingefüllten Substanz (Füllhöhe: Unterkante Fenster) evakuiert, durch Hereindrehen der oberen Verschlußhaube abgedichtet und anschließend das Transmissionsvermögen im Fourierspektrometer FS 720 mit einem Golay-Detektor gemessen.

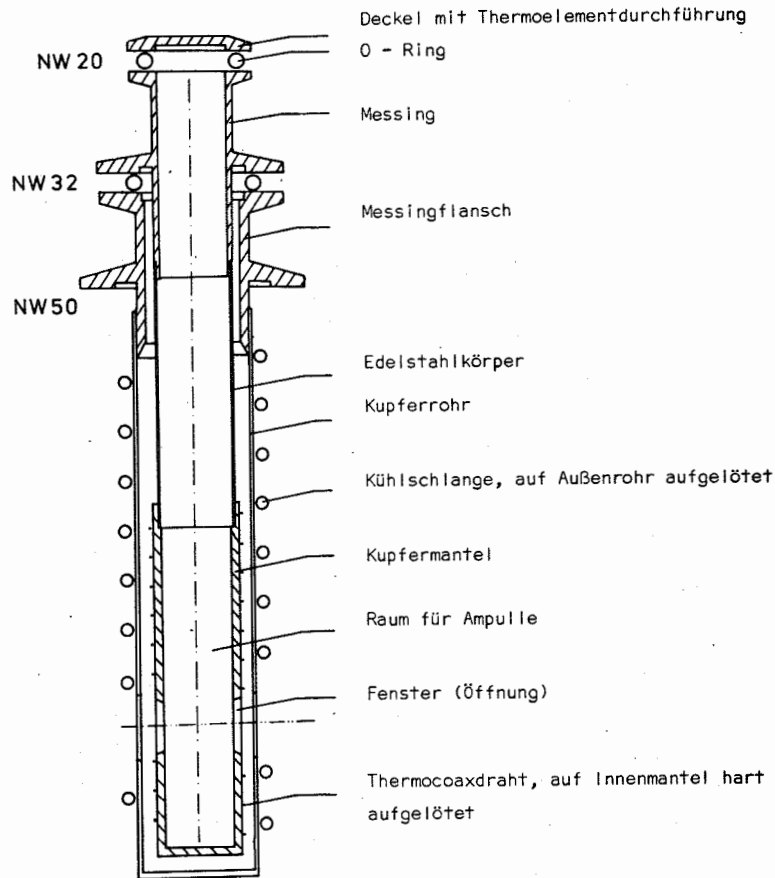


Abb. 5.23 Thermostat für optische Messungen im FIR

5.5.2 MESSERGEBNISSE

Die Abb. 5.24 ... 5.26 zeigen die Meßergebnisse. Wegen der hohen Proben-temperaturen waren selbst die über mehrere Messungen gemittelten Kurven noch stark verrauscht. Deshalb konnten bei keiner Substanz alle drei, von der Gruppentheorie vorausgesagten Moden gefunden werden. Eine Verlängerung des optischen Weges in der Ampulle würde ebenfalls keine besseren Ergebnisse bringen, da die Meßergebnisse durch die Fenster ver-

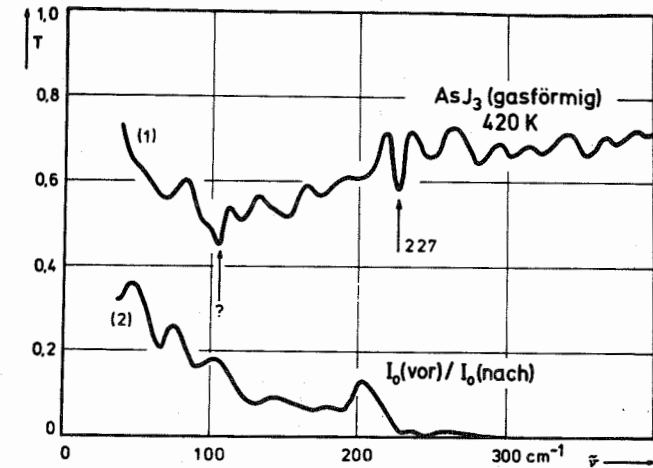


Abb. 5.24 Transmissionsvermögen (I_T/I_0) von gasförmigem AsJ_3 bei 420 K in einer Typ 1 Polyäthylenampulle (1); Kurve (2) gibt das Signalverhältnis der kalten, gefüllten Ampulle vor und nach dem Aufheizen wieder

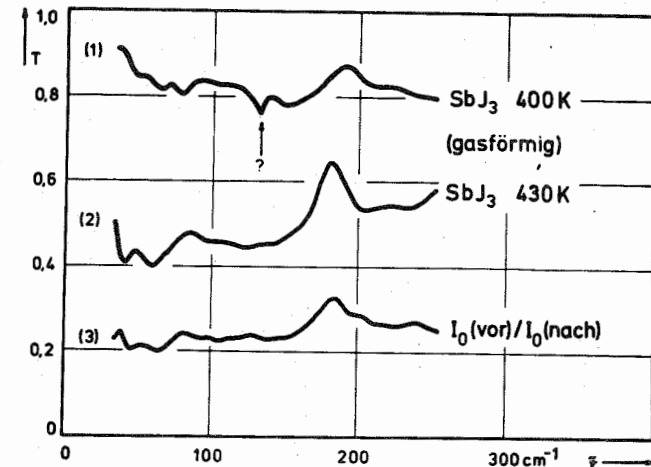


Abb. 5.25 Transmissionsvermögen (I_T/I_0) von gasförmigem SbJ_3 bei 400 K (1) und 430 K (2) einer Typ 2 PTFE Ampulle mit TPX Fenstern. Kurve 3 entspricht Kurve (2) in Abb. 5.24. Die Messung (2) folgte zeitlich der Messung (1)

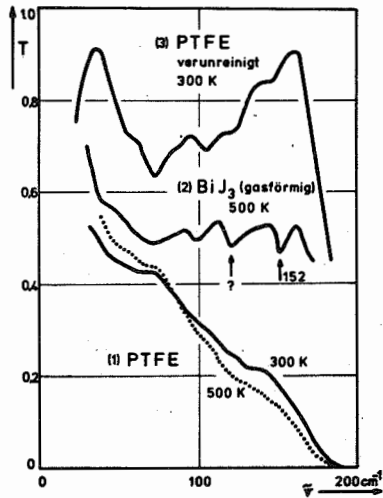


Abb. 5.26 Transmissionsvermögen (I_T/I_0) einer Typ 1 PTFE Ampulle mit einer Fensterdicke von $2 \times 1,5 \text{ mm}$ (1) und gasförmigen BiJ_3 bei 500 K (2). Kurve (3) zeigt das ca. 10fach vergrößerte dargestellte Transmissionsvermögen der kalten Ampulle nach dem Aufheizen

fälscht werden. Es diffundierte in alle benutzten Fenstermaterialien Substanz hinein. Auch eine chemische Veränderung ist nicht ausgeschlossen. Außerdem bilden sich leicht Ablagerungen vor den Fenstern, da hier die geringste Temperatur in der Ampulle herrscht. Dies zeigt die Transmissionsmessung der gefüllten, kalten Ampulle vor dem Aufheizen ($I_0(\text{vor})$) und der wieder abgekühlten Ampulle nach dem Aufheizen ($I_0(\text{nach})$). Das Verhältnis von $I_0(\text{vor})$ zu $I_0(\text{nach})$ in Abb. 5.24 und 5.25 bzw. das Transmissionsvermögen der wieder erkalteten Ampulle in Abb. 5.26 zeigt neben einer stark angestiegenen Grundabsorption Strukturen, die den zu messenden Effekt bei der Hochtemperaturmessung schon nach einiger Zeit überdecken können (Kurve(2) in Abb. 5.25).

In Tabelle 5.9 sind die Ergebnisse der Transmissionsmessungen an gasförmigen AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 zusammengefaßt und die Moden einer Schwingungsrasse zugeordnet. Dabei ergibt sich zwischen den Gitterschwingungen und den Molekülschwingungen folgende Zuordnung (vgl. Abb. 4.2 und 4.3).

$$A(n_i^g) \longleftrightarrow A_1 \quad E(n_i^g) \longleftrightarrow E_2$$

Von BiJ_3 konnten wegen der einsetzenden Absorption von PTFE keine hochfrequenten Moden gemessen werden. Die Zuordnung ist hier spekulativ. Für AsJ_3 ergibt sich in Übereinstimmung mit dem Modellvorstellungen eine relativ geringe Verschiebung der A-Mode von 13 cm^{-1} beim Übergang vom

Tabelle 5.9 Molekülschwingungsfrequenzen von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 in der Gasphase (in cm^{-1})

		A_1	E_1	E_2
AsJ_3	420 K	225	102 ?	
SbJ_3	430 K		131 ?	
BiJ_3	500 K		152	122 ?

gasförmigem Molekül zum Kristall.

Da bei Ramanstreuexperimenten keine Probleme mit geeigneten Ampullenmaterialien und Fenstern zu erwarten sind, sollte mit dieser Methode eine vollständige Bestimmung der Verschiebung der Moden vom gasförmigen Molekül zum Kristall möglich sein.

6. DIE RAMANAKTIVEN GITTERSCHWINGUNGEN

Die ramanaktiven Gitterschwingungen sind mit einer Änderung der Polarisierbarkeit des Kristalls verbunden. Durch die Entwicklung von leistungsstarken, kurzwelligen Lasern ist dies in Verbindung mit einem hochauflösenden Monochromator und einer geeigneten Nachweiselektronik eine relativ einfache, aber dennoch sehr präzise Methode, die Frequenz der Gitterschwingungen zu bestimmen.

Bevor die Meßergebnisse ¹⁾ betrachtet werden, wird zunächst ein kurzer Überblick zur Theorie der Ramanstreuung gegeben sowie der experimentelle Aufbau und die Polarisationsauswahlregeln erläutert.

6.1 THEORIE DER RAMANSTREUUNG

Im folgenden soll nur ein kurzer Abriss zur Theorie der Ramanstreuung erfolgen. Eine ausführliche Darstellung gibt beispielsweise Loudon /83/. In der halbklassischen Beschreibung, die von Born und Bradburn /84/ entwickelt wurde, ergibt sich das von der einfallenden Lichtwelle mit der Amplitude E_σ erzeugte elektrische Moment M_ρ

$$M_\rho = \sum_\sigma \alpha_{\rho\sigma} \cdot E_\sigma \quad (6.1)$$

wobei $\alpha_{\rho\sigma}$ die Elemente des Polarisierbarkeitstensors sind. Das oszillierende, elektrische Dipolmoment M strahlt eine Sekundärstrahlung mit der gleichen Frequenz wie das erregende Licht ab (Rayleigh-Streuung). Die Intensität der Streustrahlung ist proportional zu $|M|^2$ und zur vierten Potenz der Frequenz.

Wegen der Elektron-Gitter Wechselwirkung hängt die Polarisierbarkeit von der Position der Atome ab. Deshalb entwickelt man den Polarisierbarkeitstensor $\alpha_{\rho\sigma}$ nach den Normalkoordinaten Q :

$$\alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\rho\sigma}(0) + \sum_k \frac{\delta\alpha_{\rho\sigma}}{\delta Q_k} Q_k + \sum_{k,k'} \frac{\delta^2\alpha_{\rho\sigma}}{\delta Q_k \delta Q_{k'}} Q_k Q_{k'} + \dots \quad (6.2)$$

¹⁾ Die in diesem Kapitel beschriebenen Messungen an AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 Einkristallen wurden zusammen mit Herrn W. Richter am MPI für Festkörperforschung in Stuttgart ausgeführt.

Der Term, der linear mit Q geht, ergibt die Ramanstreuung erster Ordnung, während die folgenden Terme die Ramanstreuung zweiter und höherer Ordnung beschreiben, die aber hier nicht weiter beachtet werden sollen.

Nach Loudon /83/ erhält man für die Streuintensität S

$$S_{\sigma\rho} = A \left\{ \sum_{\rho,\sigma = x,y,z} e_i^\sigma \cdot R_{\rho\sigma} e_s^\rho \right\}^2 \quad (6.3)$$

e_i^ρ , e_s^σ sind die Einheitsvektoren in Richtung der Polarisation des einfallenden bzw. des gestreuten Lichtes. A ist eine Funktion, die die Intensität der einfallenden Lichtwelle, die Phononenbesetzungszahl, die Streugeometrie und die schon oben erwähnte Frequenzabhängigkeit enthält. $R_{\rho\sigma}$ ist eine Abkürzung für den Ramantensor, der aus Gleichung (6.2) folgt

$$R_{\rho\sigma} = \frac{\delta\alpha_{\rho\sigma}}{\delta Q_k} \quad (6.4)$$

Der Ramantensor ist symmetrisch, solange die Phononenfrequenz klein gegen die Frequenz des erregenden Lichtes ist. Die Komponenten hängen von der Symmetrie des untersuchten Kristalls ab. Für die Punktgruppen $R\bar{3}$ und $R\bar{3}m$ ergeben sich für die einzelnen Schwingungsrasen:

Symmetrie $R\bar{3}$:

$$\alpha(A_g) = \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

$$\alpha(E_g) = \begin{pmatrix} c & d & e \\ d & -c & f \\ e & f & \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} d & -c & -f \\ -c & -d & e \\ -f & e & \end{pmatrix} \quad (6.6)$$

Symmetrie $R\bar{3}m$:

$$\alpha(A_{1g}) = \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

$$\alpha(E_g) = \begin{pmatrix} c & & \\ & -c & d \\ & d & \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -c & -d \\ -c & -d \\ -d & \end{pmatrix} \quad (6.8)$$

Jetzt läßt sich mit Gl. (6.3) sofort ableiten, welche Moden in Abhängigkeit von der gewählten Polarisationsrichtung des erregenden und des Raman-gestreuten Lichtes auftreten.

Diese Auswahlregeln für die Streuamplitude des Ramaneffektes von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 werden im nächsten Abschnitt im Anschluß an die Apparatur-beschreibung angewendet. Dadurch ist es möglich, durch Messung des Raman-effektes mit unterschiedlichen Polarisationsrichtungen des erregenden und des gestreuten Lichtes sowie verschiedenen Kristallorientierungen eine Zuordnung der einzelnen Schwingungsrasen zu treffen.

6.2 MESSANORDNUNG

Abb. 6.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Meßplatzes für den Ramaneffekt. Anfangs diente ein Argonlaser (5145 Å) als Lichtquelle. Da aber alle unter-suchten Substanzen bei dieser Wellenlänge schon stark absorbieren (vgl. Tabel-le 2.1), wurde für die später folgenden Messungen die 6471 Å ($\approx 1,915$ eV)

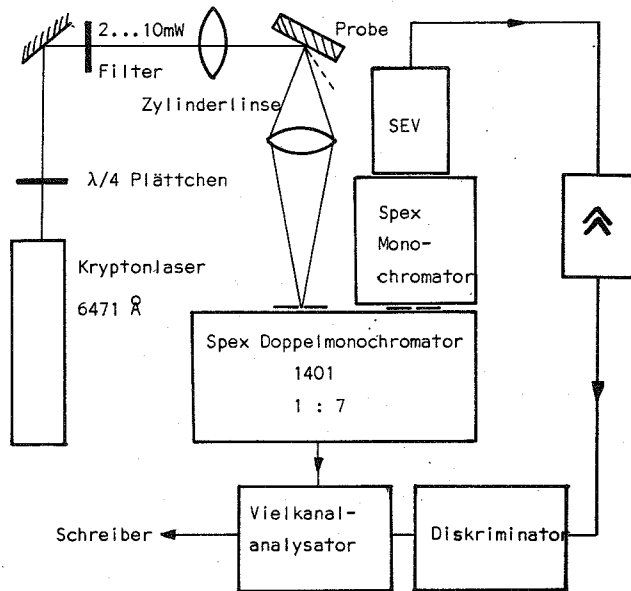


Abb. 6.1 Prinzipieller Aufbau des Meßplatzes für den Ramaneffekt

Linie eines Kryptonlasers verwendet.

Diese Linie liegt immer noch an der Bandkante von BiJ_3 , so daß nur eine Meßanordnung in Rückwärtsstreuung erfolgversprechend war. Außerdem las-sen sich nur sehr schwer im sichtbaren Licht nicht streuende Oberflächen herstellen (siehe Kapitel 3.4), die bei der Rückwärtsstreuung nur bei 2 Po-larisationsrichtungen benötigt werden.

Das von der Kristallprobe gestreute Licht wurde auf den Eintrittsspalt fokussiert. Das Auflösungsvermögen dieses Monochromators betrug für die Laserlinie 6471 Å bei einer Spaltbreite (alle 3 Spalten mit der gleichen Einstellung) von

70 μm :	0,8 cm ⁻¹
100 " :	1,1 "
150 " :	1,65"

Die Eichung erfolgte über die Anfangs- und Endpunkte des aufgenommenen Spektrums sowie einer Neonentladungslampe (Linie 6 532,88 Å \approx 15 307,1 cm⁻¹).

Der dritte Monochromator diente lediglich dazu, die Raleighlinie abzuschnei-den. Der Spalt dieses Monochromators wurde so weit geöffnet, daß nur das gesamte, ramangestreuete Licht durchgelassen wurde (ein Seitenband). Dadurch war es möglich, Ramanspektren bis zu 3 cm⁻¹ zu messen.

Als Detektor diente ein ausgesuchter Photomultiplier (SEV). Die einzelnen Photonen registrierte ein Vielkanalzähler, an den ein Schreiber angeschlossen war.

6.3 INTENSITÄTSAUSWAHLREGELN

Aus den schon oben genannten Gründen war es notwendig, die Ramanspektren in Rückwärtsstreuung zu messen. Da das erregende Licht nicht senkrecht auf die Probe fällt, werden die Intensitätsauswahlregeln komplizierter und sol-len deshalb hier näher betrachtet werden.

Bei den geometrischen Verhältnissen der Ramanstreuung werden zwei Fälle unterschieden

- (1) Messung an Spaltflächen
- (2) Messung an Stirnflächen

Die Bezeichnung erfolgte in der üblichen Schreibweise durch die Festlegung der Einstrahl- und Streurichtung (μ, ν) sowie der jeweiligen Polarisations-

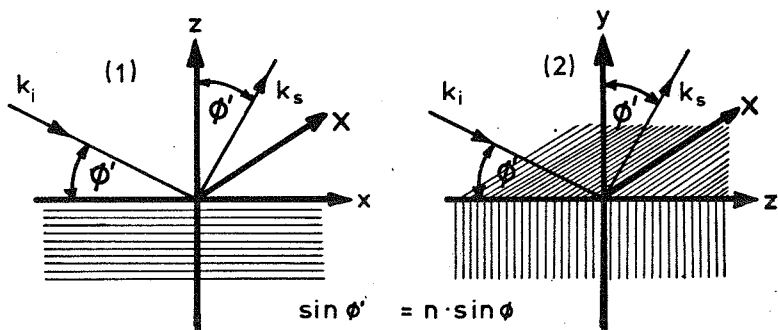


Abb. 6.2 Geometrie der Streuung an Spaltflächen (1) und Stirnflächen (2)

richtung des Lichtes (ρ, σ):

$$\mu(\rho, \sigma) \nu \quad (6.9)$$

Die Polarisationsrichtung wird dabei so festgelegt, daß ρ und σ parallel zu den kristallografischen Achsen x, y, z liegen.

Da die Polarisation des eingestrahlten und gestreuten Lichtes vertikal (ν) oder horizontal (h) zur optischen Achse des Systems erfolgte, ist eine Transformation auf die Kristallachsen erforderlich.

Bei den Ramanstreuexperimenten wurden die Kristalle um die vertikale Achse (y in Fall (1), x in Fall (2)) gedreht. Bei rechtwinkliger Streuung ergibt sich die in Abb. 6.2 gezeigte Geometrie.

Für die Polarisationsrichtung h und ν folgt für Spaltflächen mit den kristallografischen Achsen x, y, z ($\phi \approx 30^\circ$):

$$\begin{aligned} \text{erregendes Licht } e_i^\sigma & & \text{gestreutes Licht } e_s^\rho \\ e_i^h &= \begin{pmatrix} \sin\phi \\ 0 \\ \cos\phi \end{pmatrix} & e_s^h &= \begin{pmatrix} -\cos\phi \\ 0 \\ \sin\phi \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (6.10)$$

$$e_i^\nu = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad e_s^\nu = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Somit folgt aus Gl. (6.3) mit Hilfe von Gl. (6.5)...(6.8)

$$S_{hh}^{(A) \perp} = A (a \sin\phi \cos\phi e_x + \cos^2\phi e_z)^2 \quad (6.11)$$

$$S_{\nu\nu}^{(A) \perp} = A a^2 e_y^2 \quad (6.12)$$

$$S_{\nu h}^{(A) \perp} = a^2 \cos^2\phi e_y^2 \quad (6.13)$$

$$R \vec{3} : S_{\nu\nu}^{(E) \perp} = A (d - c)^2 e_y^2 \quad (6.14)$$

$$S_{hh}^{(E) \perp} = A \{ ((e-f)\sin^2\phi - (c+d)\sin\phi\cos\phi)e_x + ((e-f)\sin\phi\cos\phi - (c+d)\cos^2\phi)e_z \}^2 \quad (6.15)$$

$$S_{\nu h}^{(E) \perp} = A (d - c)^2 e_y^2 \quad (6.16)$$

Für die Symmetrie $R \vec{3}$ gelten ebenfalls Gl. (6.11)...(6.16), nur mit abgeänderten Koeffizienten

$$\begin{aligned} d(\vec{3}) &= 0 \\ e(\vec{3}) &= 0 \end{aligned} \quad (6.17)$$

$$f(\vec{3}) = d(\vec{3} m)$$

In analoger Weise ergeben sich die Intensitätsauswahlregeln für Stirnflächen (Fall 2)

$$\begin{aligned} \text{erregendes Licht } e_i^\sigma & & \text{gestreutes Licht } e_s^\rho \\ e_i^h &= \begin{pmatrix} 0 \\ \cos\phi \\ \sin\phi \end{pmatrix} & e_s^h &= \begin{pmatrix} 0 \\ \sin\phi \\ -\cos\phi \end{pmatrix} \\ e_i^\nu &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} & e_s^\nu &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (6.18)$$

Aus Gl. (6.17), (6.18) folgt mit Gl. (6.3)

$$S_{hh}^{(A) \parallel} = 0 \quad (6.20)$$

$$S_{\nu\nu}^{(A) \parallel} = A a^2 e_x^2 \quad (6.21)$$

$$S_{\nu h}^{(A) \parallel} = 0 \quad (6.22)$$

$$S_{\nu\nu}^{(E) \parallel} = A (c+d)^2 e_x^2 \quad (6.23)$$

$$S_{hh}^{(E) \parallel} = A \{ ((d-c)\cos\phi\sin\phi - (e-f)\cos^2\phi)e_y + ((d-c)\sin^2\phi - (e-f)\cos\phi\sin\phi)e_z \}^2 \quad (6.24)$$

$$S_{\nu h}^{(E) \parallel} = A ((d-c)\sin\phi - (e-f)\cos\phi)^2 e_x^2 \quad (6.25)$$

Durch die schräge Inzidenz sind die Intensitätsauswahlregeln kaum ausgeprägt.

Außerdem muß berücksichtigt werden, daß bei schräger Inzidenz des erregenden Laserstrahles gemischte Moden auftreten können.

In einem uniaxialen Kristall lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden /50,83,113/:

(1) Die elektrostatischen Kräfte, die die LO-TO Aufspaltung bewirken, sind wesentlich größer als die kurzreichweitigen Kräfte, die die Anisotropie bewirken. Die beobachteten Frequenz $\tilde{\nu}$ setzt sich dann zusammen aus

$$\tilde{\nu}_{TO}^2 = \tilde{\nu}_{TO}^2(A_g) \sin^2\phi + \tilde{\nu}_{TO}^2(E_g) \cos^2\phi \quad (6.26)$$

$$\tilde{\nu}_{LO}^2 = \tilde{\nu}_{LO}^2(A_g) \cos^2\phi + \tilde{\nu}_{LO}^2(E_g) \sin^2\phi \quad (6.27)$$

wobei ϕ der Winkel des Laserstrahles im Kristall mit der c-Achse ist.

(2) Die kurzreichweitigen Kräfte sind wesentlich größer als die langreichweitigen, elektrostatischen Kräfte. Es folgt in diesem Fall für ein Phonon,

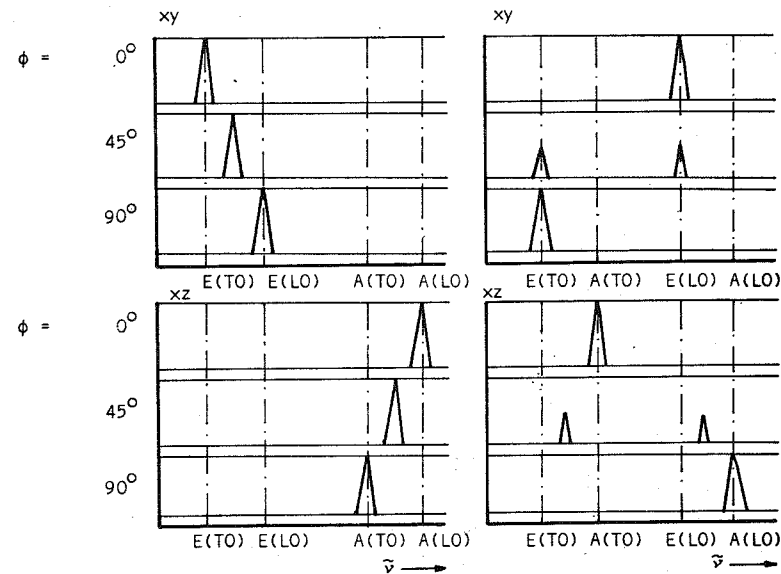


Abb. 6.3 Winkelabhängigkeit der Streuintensität (idealisierter Fall)
 Rechts: Die elektrostatischen Kräfte dominieren (z. B. AsJ_3)
 Links: Die kurzreichweitigen Kräfte dominieren (z. B. BiJ_3)

daß sich in der xy-Ebene ausbreitet

$$\tilde{\nu}^2 = \tilde{\nu}^2(E_{TO}) \cos^2\phi + \tilde{\nu}^2(E_{LO}) \sin^2\phi \quad (6.28)$$

xz-Ebene

$$\tilde{\nu}^2 = \tilde{\nu}^2(A_{TO}) \sin^2\phi + \tilde{\nu}^2(A_{LO}) \cos^2\phi \quad (6.29)$$

Fall (1) und Fall (2) sind in Abb. 6.3 grafisch dargestellt. Ein Vergleich der transversalen und longitudinalen Gitterschwingungsfrequenzen (s. Tab.5.2) zeigt, daß AsJ_3 mehr zu Fall (1) und BiJ_3 mehr zu Fall (2) zuzuordnen ist. Die Beschreibung der Winkelabhängigkeiten der Streuintensitäten durch Gl.(6.26)-(6.29) gilt streng nur für den idealisierten Fall, hingegen nicht mehr in dem realen Kristall, da die optisch aktiven Phononen bei $k \approx 0$ nur eine sehr geringe Dispersion aufweisen.

6.4 MESSERGEBNISSE

Von SbJ_3 und BiJ_3 liegen noch keine Messungen der Ramanstreuung an Einkristallen vor. Lediglich der Ramaneffekt von einkristallinem AsJ_3 ist bekannt /85/. Die bisher ausgeführten Experimente an diesen Substanzen wurden an gelösten oder polykristallinen Materialien gemessen /69,71,86/ und erlauben somit nur bedingt Rückschlüsse auf die Kristalleigenschaften.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 6.1 wiedergegeben (obere Reihe) und werden zusammen mit den eigenen Meßergebnissen (untere Reihe) am Ende dieses Abschnittes diskutiert. In der zweiten Spalte sind die unterschiedlichen Materialien charakterisiert. Es bedeutet:

- (1) Messung in einer CS_2 - und $CHBr_3$ -Lösung, Symmetrie $R\bar{3}m$ /69,86/
- (2) kristallines Pulver, Symmetrie $R\bar{3}$ /69/
- (3) Einkristall, Messung bei 300 K mit verschiedenen Polarisationsrichtungen in Rechtwinkelstreuung, Symmetrie $R\bar{3}$ /85/
- (4) kristallines Pulver, Symmetrie $R\bar{3}$ /85/
- (5) Einkristall, resonante Ramanstreuung bei 4.2 K, Symmetrie $R\bar{3}$ /71/

Mit der in Kapitel 6.2 beschriebenen Apparatur wurden die Ramanspektren von jeweils frisch gespaltenen bzw. überpolierten AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 Einkristallen bei 300 K und 80 K gemessen. Bei den 300 K Messungen befand sich der Kristall in Luft, während bei den 80 K Messungen die Probe in einem einfachen Glas-kryostaten mit Quarzglasfenstern an einem Cu-Kühlfinger montiert war.

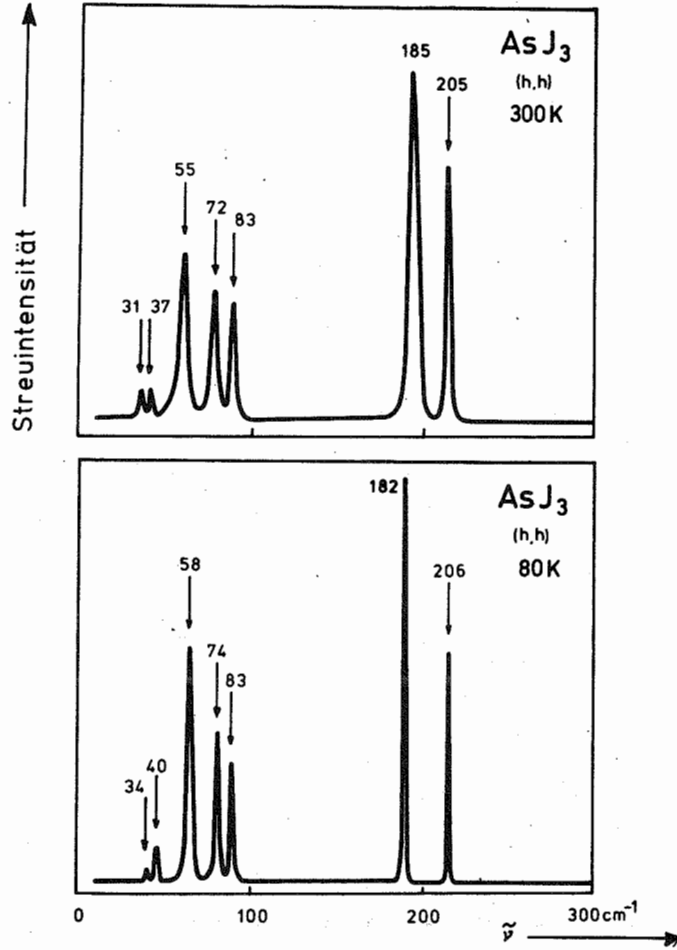


Abb. 6.4 Ramanspektrum von AsJ_3 (einkristallin) bei 300 K und 80 K

Die Spaltbreite der Monochromatoren betrug durchweg $100 \mu m$ (Registriereschwindigkeit $5 \text{ cm}^{-1}/\text{Minute}$), nur in spektralen Bereichen, wo eine verbreiterte Mode zu erkennen war, wurde versucht, durch Verringern der Spaltbreite auf $70 \mu m$ die Banden noch aufzulösen.

In Abb. 6.4, 6.5 und 6.6 sind die Meßergebnisse für eine Polarisationsrichtung zu sehen. Die Frequenzen (abgerundete Werte in cm^{-1}) der eindeutig

Tabelle 6.1 Phononenfrequenzen (in cm^{-1}) der Raman-aktiven Gitterschwingungen

R M	n_1^1		$n_1^{1'}$		T^1		R^1		Ref.	
	E_{g1}	A_{g2}	E_{g3}	A_{g4}	E_{g5}	A_{g6}	E_{g7}	A_{g8}		
AsJ_3	Lösung	221	216	94					/69,86/	
	krist. einkrist.	205	185	75	85 ?	73,9	85 ?	33,0	39,0	/69/ /85/
SbJ_3	300 K	207,7	186,0	84,2	84,2	73,3	?	33,8	38,3	
	80 K	206,8	182,0	83,2	83,2	74,4	93,6 ?	34,9	40,8	
BiJ_3	Lösung	182	187	88	88					/69,86/
	krist. einkrist.	138	160	67	67	67,5 ?	73 ?	33	38	/69/ /85/
BiJ_3	300 K	160,3	139,0	67	67	67	~74	32 ?	37,8 ?	
	80 K	158,9	134,6	62,1	62,1	67,6	~79	34,4	39,2	
BiJ_3	krist. einkrist.	116	140	65	65	56	94	25	36	/85/ /71/
	300 K	115,4	54	?	?	54	?	35	---	
BiJ_3	80 K	114,6	93,3	58,1	58,1	54,1	75 ?	35,3	---	

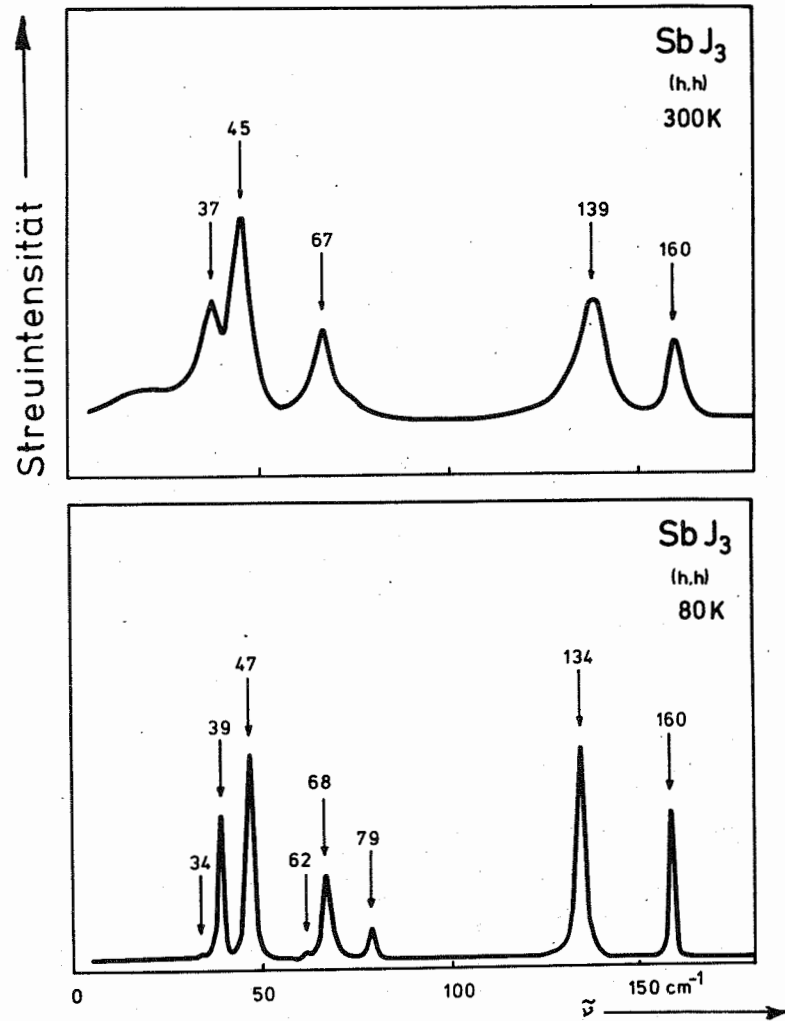


Abb. 6.5 Ramanpektren von SbJ_3 (einkristallin, bei 300 K und 80 K)

meßbaren, Raman-aktiven Gitterschwingungen sind jeweils neben der Bande eingetragen.

Auf die vollständige Wiedergabe aller Polarisationsrichtungen wurde hier verzichtet, weil die Unterschiede der Spektren von AsJ_3 zum BiJ_3 hin geringer werden. Da die Anordnung der Proben bei allen Messungen gleich war,

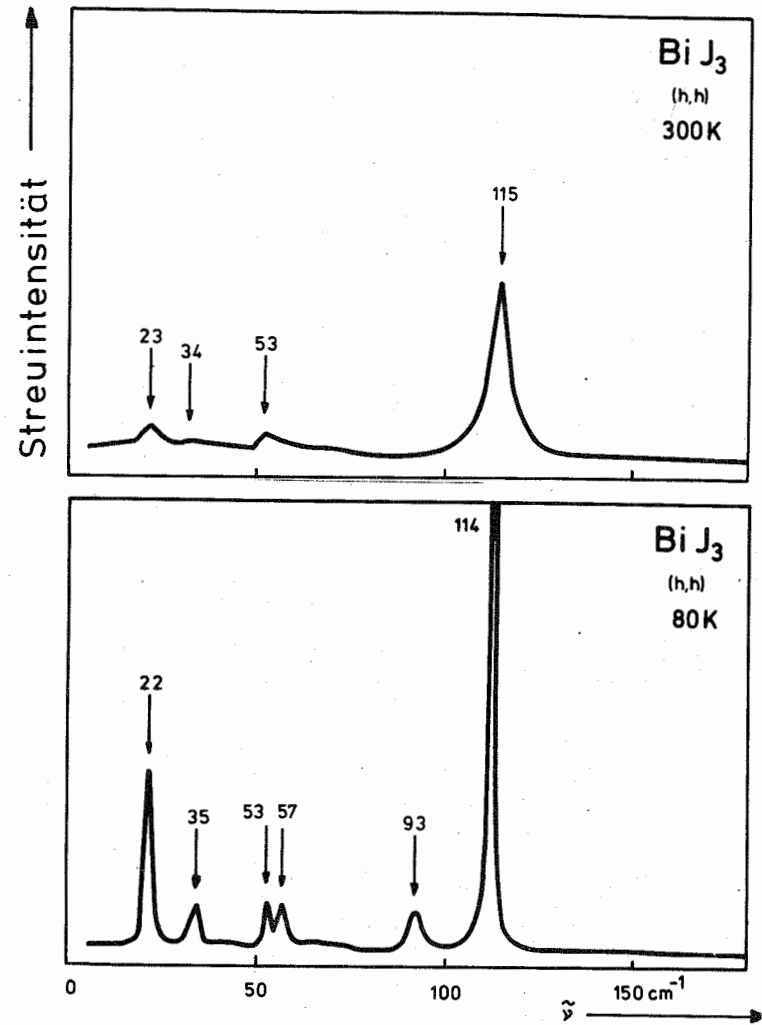


Abb. 6.6 Ramanpektrum von BiJ_3 (einkristallin) bei 300 K und 80 K

läßt sich diese zunehmend schlechtere Erfüllung der Intensitätsauswahlregeln durch das unterschiedliche Verhältnis der kurzreichweitigen zu den langreichweitigen Bindungskräften erklären.

Es konnte nicht geklärt werden, ob zwei Moden des AsJ_3 , die bei $135,1 \text{ cm}^{-1}$ und $158,8 \text{ cm}^{-1}$ liegen und nur 10% der Streuintensität der geringsten

anderen Moden haben, LO Phononen sind oder nur durch Mehrphononenprozesse verursacht werden. In SbJ_3 und BiJ_3 Kristallen konnten derartige, zusätzliche Moden nicht beobachtet werden.

Die Einteilung der Schwingungen in A_g und E_g Moden in Tabelle 6.1, wo die exakten Phononenfrequenzen für 300 K und 80 K aufgeführt sind, war deshalb alleine mit den Intensitätsauswahlregeln nicht in eindeutiger Weise möglich. Es wurden daher die Ergebnisse der Druckabhängigkeitsmessungen der Raman-aktiven Phononenfrequenzen (siehe Kapitel 6.6) und Analogiebetrachtungen zu den infrarotaktiven Gitterschwingungen hinzugezogen, worauf näher in einer zusammenfassenden Betrachtung in Kapitel 8 eingegangen wird.

Es zeigte sich jedoch deutlich, daß die analoge Zuordnung der AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 Moden von anderen Autoren wegen der unterschiedlichen Kristallsymmetrien nicht statthaft ist.

Interessant sind die Meßergebnisse des Ramaneffektes von Lösungen, die ebenfalls in Kapitel 8 mit den Gasphasenmessungen verglichen werden.

Im SbJ_3 und in einem noch größeren Maße im BiJ_3 zeigen die 300 K Messungen nur geringe Strukturen. Erst bei tieferen Temperaturen werden alle Schwingungen aufgelöst. Dies liegt daran, daß die elektronische Bandkante kurz

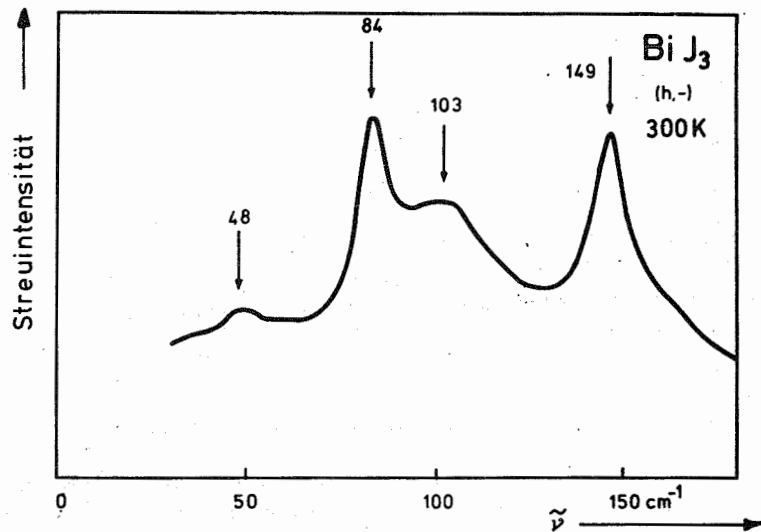


Abb. 6.7 Ramanspektrum von BiJ_3 nach längerer Bestrahlung mit einem 100 mW Argonlaser

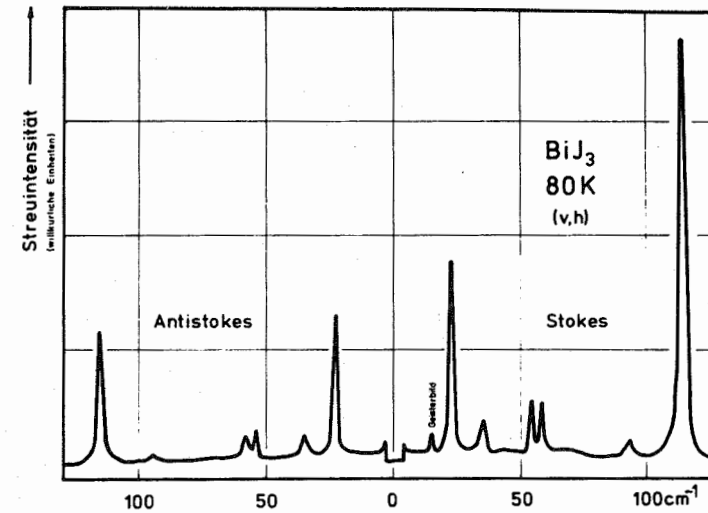


Abb. 6.8 Stokes und Antistokeslinien des Ramanspektrums von ein-kristallinem BiJ_3

vor der Laserlinie liegt und sich erst bei tiefen Temperaturen ins kurz-wellige Spektralgebiet entfernt. Dadurch vergrößert sich die Eindring-tiefe und das Streuvolumen.

Bei einer Erhöhung der Laserleistung über 10 mW ändert sich das Raman-spektrum nach längerer Bestrahlungszeit vollkommen, wie Abb. 6.7 zeigt. Durch die Zerstörung der Oberfläche werden die infrarotaktiven Moden Raman-aktiv.

Zur Frequenzkalibrierung der BiJ_3 Spektren wurde neben den Stokeslinien auch noch die Antistokeslinien gemessen, da die verwendete Neonreferenz-linie außerhalb des Ramanspektrums lag. Abb. 6.8 zeigt das Meßergebnis.

Außerdem sieht man deutlich die Temperaturabhängigkeit der Streuintensität, die sich bei der Stokeslinie mit $\{1-\exp(-\alpha)\}^{-1}$ und sich bei der Anti-stokeslinie um $\{\exp \alpha - 1\}^{-1}$ ändert /45/, wobei $\alpha = \hbar\omega/kT$ ist. Beim Durchfahren der Raleighlinie wurde der Eintrittsspalt abgedeckt, um eine Zerstörung des Fotomultipliers zu vermeiden.

6.5 VERRINGERUNG DER SYMMETRIE ZUM AUFSPALTEN DER E_g MODEN

Da alleine mit Hilfe der Intensitätsauswahlregeln die Zuordnung der E_g und A_g Schwingungen nicht eindeutig geklärt werden konnte, sollte versucht werden, die doppelt entarteten E_g Moden durch Verringerung der Symmetrie der x,y Ebenen aufzuspalten.

Abb. 6.9 zeigt die für dieses Experiment gebaute Druckzelle. Der Kristall wurde durch einen Amboß verbogen und nach jeder Erhöhung der elastischen Spannung durchgemessen.

Es ließen sich bis zum Zerbrechen des Kristalls keine Veränderungen des Ramanspektrums feststellen.

Somit war auch mit diesem Experiment keine eindeutige Unterscheidung der A_g und E_g Moden möglich.

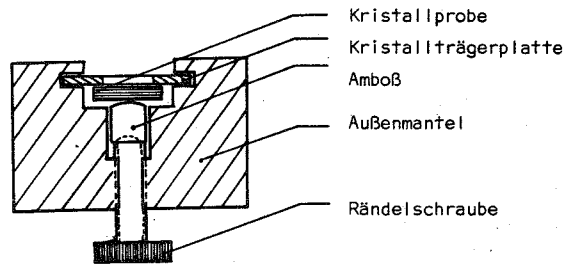


Abb. 6.9 Verspannungszelle zur Aufspaltung der E_g -Moden

6.6 ABHÄNGIGKEIT DES RAMANEFFEKTES VOM HYDROSTATISCHEN DRUCK

Die Messung der Druckabhängigkeit der Phononenfrequenzen gibt neben der Temperaturabhängigkeit wichtige Aufschlüsse über die Gitterdynamik /46/. Die Temperaturabhängigkeit der Phononenfrequenzen läßt sich einerseits auf einen Anteil zurückführen, der durch das anharmonische Koppeln der Phononen bedingt ist (self energy shift), und andererseits ergibt sich ein Beitrag aus der thermischen Ausdehnung des Kristalls (Volumenänderung). Beide Effekte sind in der Regel entgegen gerichtet, was zu geringen Temperatureinflüssen auf die Phononenfrequenzen führt. Die Druckabhängigkeits-

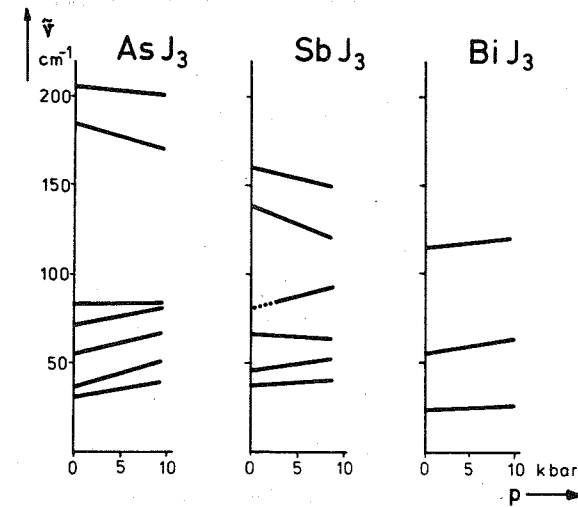


Abb. 6.10 Druckabhängigkeit der Frequenzen der Raman-aktiven Phononen /3/

messungen ermöglichen es, den zweiten Term isoliert zu bestimmen. Da von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 Kristallen noch keine Messungen der Volumenänderung in Abhängigkeit der Temperatur oder des Druckes vorliegen, ist es nicht möglich, die Messungen der Druckabhängigkeit der Ramaneffektes /3/, die in Abb. 6.10 wiedergegeben sind, in Zusammenhang mit der oben angedeuteten Theorie zu interpretieren.

Es soll daher mit Hilfe einfacher Modellvorstellungen versucht werden, die Messungen zu erklären. Bei hydrostatischem Druck wird der Kristall zusammengedrückt. Dabei werden vor allem die weicheren Bindungen, also im AsJ_3 und SbJ_3 die Bindungen zwischen dem Metallatom und den weiter entfernten Jodatomen (vgl. Abb. 2.5), beansprucht und das Metallatom wandert in den Oktaedermittelpunkt. Somit ist zu erwarten, daß das Ramanspektrum dieser Substanzen unter Druck dem Ramanspektrum von BiJ_3 ähnlicher wird. Für das bis zu Schichten vernetzte BiJ_3 mit gleichwertigen Bindungen dürfte nur ein geringer Effekt auftreten.

Die Messungen bestätigen diese Vorstellung. Die internen Molekülschwingungen verringern ihre Frequenz, während die der externen Gitterschwingungen ansteigt.

Somit konnten die Druckabhängigkeitsmessungen zur Identifikation der Moden im Ramanspektrum beitragen.

7. ABSORPTIONSPROZESSE DURCH ELEKTRONISCHE ANREGUNGEN

In diesem Kapitel wird auf die optischen Eigenschaften von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 Einkristallen eingegangen, die auf elektronische Anregungen im Kristall zurückzuführen sind.

In der Regel werden die Messungen dieser Eigenschaften benutzt, um Aufschlüsse über die elektronische Bandstruktur zu bekommen /87,88/.

Dagegen sollte hier nur die kurzwellige, spektrale Grenze jenseits der Gitterschwingungen gefunden werden, von der an die Oberflächenrauigkeit der Proben und die damit verknüpfte Streuung nicht mehr vernachlässigbar ist.

7.1 MESSANORDNUNG UND ERGEBNISSE

Als kurzwellige Ergänzung zum Fourierspektrometer FS 720 wurde auf einer Stahlplatte ein Gitterspektrometer aufgebaut, das in Abb. 7.1 schematisch dargestellt ist. Durch das Auswechseln geeigneter Lichtquellen, Filter, Reflexionsgitter und Detektoren ergab sich ein nutzbarer Spektralbereich von $450 \dots 33000 \text{ cm}^{-1}$ ($0,0056 \dots 4 \text{ eV}$). Das Spektrometer ließ sich sowohl

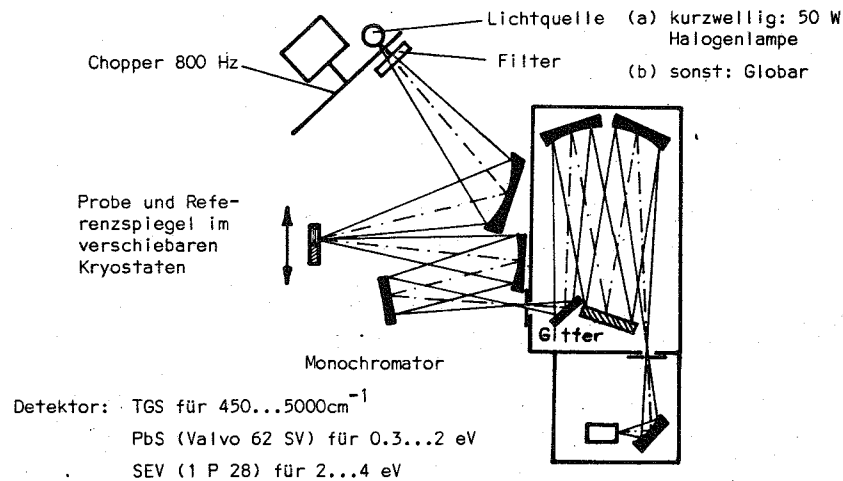


Abb. 7.11 Schematischer Strahlengang des kurzwelligen Gitterspektrometers für Reflexion

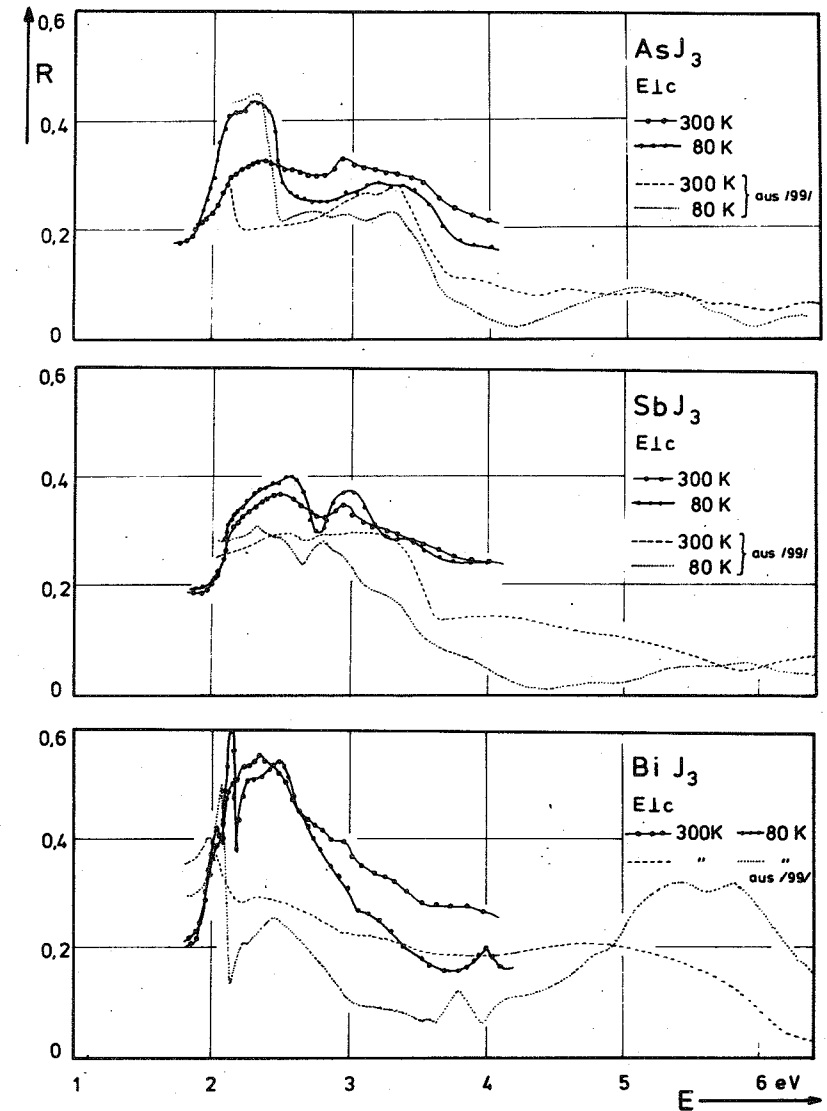


Abb. 7.2 Reflexionsvermögen von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 , E1c, bei verschiedenen Temperaturen. Die unterbrochenen Kurven geben die Messungen von Weiser /99/ wieder.

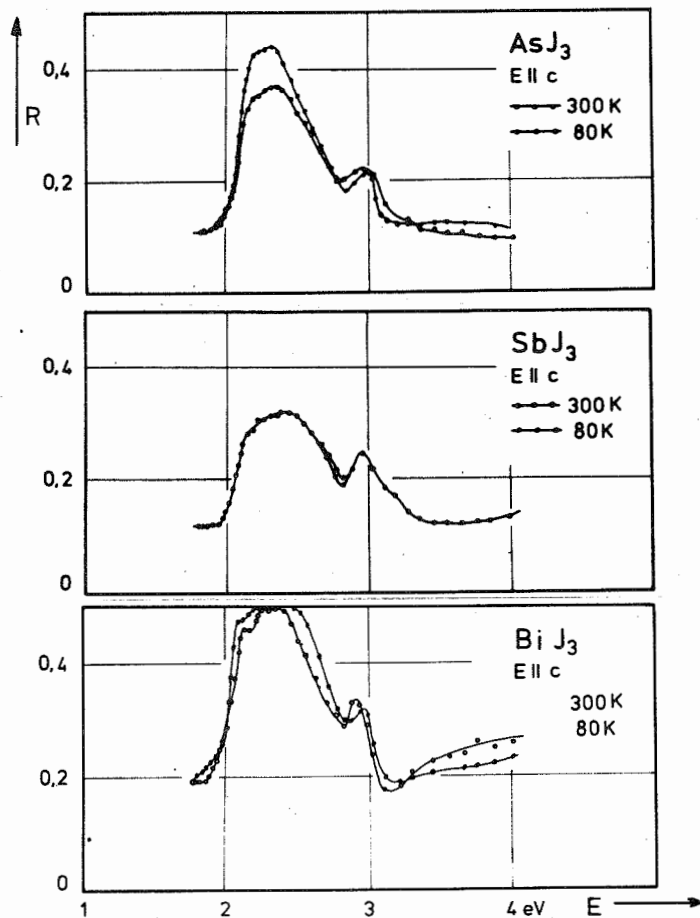


Abb. 7.3 Reflexionsvermögen von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 , E||c, bei verschiedenen Temperaturen

für Reflexionsmessungen als auch für Transmissionsmessungen ohne große Umrüstzeiten verwenden.

Bei einem derartigen Einstrahlspektrometer wirken sich kurzfristige Intensitätsschwankungen, die beispielsweise von der Lichtquelle stammen können, sehr nachteilig aus. Diese Fehler verringern sich, indem für jede, an dem Monochromator eingestellte Frequenz abwechselnd die Intensität ohne Probe (I_0) und die Intensität mit Probe (I) gemessen wird.

Bei der Messung des Reflexionsvermögens von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 Einkristallen

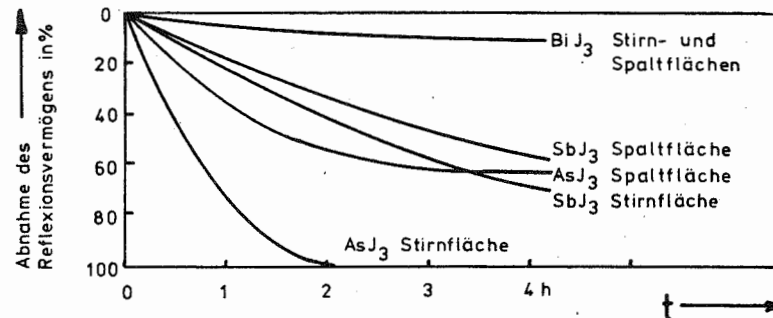


Abb. 7.4 Abnahme des Reflexionsvermögens der Proben im Hochvakuum ($p \leq 5 \cdot 10^{-5}$ Torr) bei 300 K

befand sich die Probe in einem Glaskryostaten gleicher Bauart wie bei den FIR Messungen, nur war dieser mit einem Ansatz mit elektrisch heizbaren KBr Fenstern ausgerüstet. Auf dem Probenrahmen befanden sich nebeneinander die Probe und ein Aluminiumspiegel, dessen Reflexionsvermögen bekannt ist /89-91/. Durch Verschieben des Kryostaten konnten somit I_0 und I hintereinander gemessen werden.

Die Ergebnisse dieser Messungen im hochenergetischen Bereich sind in Abb. 7.2 und 7.3 zu sehen.

Das Reflexionsvermögen und die Bandkante von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 Spaltflächen ist schon von vielen Autoren bei verschiedenen Temperaturen untersucht worden /30,31,25,26, 92-98/, auch bei höheren Energien /99/. Hingegen lagen bisher noch keine Messungen an Stirnflächen (E||c) vor.

Das Reflexionsvermögen hängt in diesem spektralen Bereich wesentlich von der Oberflächenbeschaffenheit ab. Selbst Spaltflächen haben ein geringeres Reflexionsvermögen als Gasphasenkristalle /31/. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß selbst frische Spaltflächen und neu polierte Stirnflächen im Probenraumvakuum durch Abdampfen von Material langsam rau werden. Unter extremen Bedingungen wurde daher die Abnahme des Reflexionsvermögens in Abhängigkeit von der Zeit bei einem Druck von $p \leq 5 \cdot 10^{-5}$ Torr bei 300 K gemessen. Abb. 7.4 zeigt die Ergebnisse, die die Bindungsverhältnisse im Kristall widerspiegeln. Die Frequenzabhängigkeit bleibt innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 10\%$ (absolut).

Die Meßpunkte in Abb. 7.2 und 7.3 wurden daher an die FIR Werte angepaßt.

Die Messungen des Reflexionsvermögens von $450 \dots 5000 \text{ cm}^{-1}$ zeigen, daß je

nach Oberflächenbeschaffenheit ab 1000 ... 2000 cm⁻¹ ein stetiger Intensitätsabfall zu beobachten ist.

Deshalb sind bei kurzwelligen Messungen oberflächenbedingte und zeitabhängige Korrekturen des gemessenen Reflexionsvermögens erforderlich. Zu kleinen Frequenzen hin wirkten sich derartige Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit nicht mehr aus, so daß solche Korrekturen bei Messungen an frischen Spaltflächen bzw. neu überpolierten Stirnflächen im FIR nicht erforderlich sind.

Vom BiJ₃ liegen Messungen der Druckabhängigkeit der Bandkante /100,101/ und der Photoleitung /102/ vor. Die Bandlücke E_g verringert sich mit steigendem Druck, da Leitungs- und Valenzbänder breiter werden. Nach der in Kapitel 6.6 entwickelten, einfachen Modellvorstellung müßten auch die Bandlücken von AsJ₃ und SbJ₃ kleiner und somit dem BiJ₃ ähnlicher werden.

Eigene Messungen der Abhängigkeit der Bandkante von uniaxialem Druck an AsJ₃, SbJ₃ und BiJ₃ führten jedoch im einfach gehaltenen Versuchsaufbau zu keinen Ergebnissen. Die Kristalle verformten sich plastisch oder die 10 mm dicken Glasplatten zerbrachen schon sehr früh (obwohl sie zuvor leicht angeätzt wurden und größere Belastungen hätten aushalten müssen /103/), bevor ein meßbarer Effekt auftrat.

Deshalb ist eine Aussage darüber, ob auch die Druckabhängigkeit der Bandkante sich in die Vorstellung des kontinuierlichen Überganges vom Molekül- zum Koordinationsschichtgitter dieser Substanzen einfügt, noch nicht möglich.

8. DIE GITTERDYNAMIK UND DIE CHEMISCHE BINDUNG IN DER HOMOLOGEN GRUPPE DER AsJ₃, SbJ₃ UND BiJ₃ KRISTALLE

Der kontinuierliche Übergang vom Molekül- zum Koordinationsschichtgitter innerhalb der homologen Gruppe der AsJ₃, SbJ₃ und BiJ₃ Kristalle wurde innerhalb dieser Arbeit schon an vielen Stellen aufgezeigt.

In diesem Kapitel werden noch einmal besonders die gitterdynamischen Effekte zusammengestellt und durch weiterreichende Überlegungen ergänzt.

Die Änderungen der infrarot- und Raman-aktiven Gitterschwingungsfrequenzen und optischen Konstanten beim Übergang vom AsJ₃ zum BiJ₃ sind in der zusammenfassenden Darstellung in Abb. 8.1 und 8.2 (vergleiche auch Abb. 5.10...5.15) zu sehen. Man erkennt beim Übergang vom AsJ₃ zum BiJ₃ eine Frequenzerniedrigung der hochenergetischen, inneren Schwingungen sowie bei den infrarot-

aktiven Schwingungen eine Zunahme der Oszillatorenstärken und Dämpfungen vergleichbarer Moden. Während die Reihenfolge der Phononenzweige beim AsJ₃ und SbJ₃ unverändert ist, ändert sich diese beim BiJ₃.

Dieses Überschneiden der Schwingungsniveaus zeigt Abb. 8.3 deutlicher. Dazu wurden die reduzierten Phononenfrequenzen ν_{red}

$$\nu_{red} = \nu_{MJ_3} \frac{m_{As} + 3 m_J}{m_M + 3 m_J} \tag{8.1}$$

mit einer Normierung der Massen auf AsJ₃ über dem Verhältnis der Abstände zwischen dem Metallatom und den Jodatomen aufgetragen. Die Abzisse gibt also ein Maß für die Abweichung von der idealen Oktaederlage des Metallatoms.

In der Mitte von Abb. 8.3 sind die Gitterschwingungstypen schematisch dargestellt, die in einem Molekülkristall zu finden sind. Bei den inneren Schwingungen (n_1^1) werden im wesentlichen Bindungen in einem Molekül beansprucht. Da diese Bindungen sehr stark sind, (wie in Kapitel 2.2 gezeigt wurde), werden diese Schwingungen eine relativ hohe Frequenz haben. Die Bindungskräfte zu den Nachbaratomen, auf die im folgenden noch näher eingegangen wird, können weitgehend vernachlässigt werden.

Bei den äußeren Schwingungen (R^1, T^1) schwingen die beiden Moleküle der Einheitszelle starr gegeneinander, beanspruchen dabei nur geringe Kräfte und werden somit eine niedrige Frequenz haben.

In dem bis zu Schichten vernetzten BiJ₃ hingegen sind alle Bindungen in einer

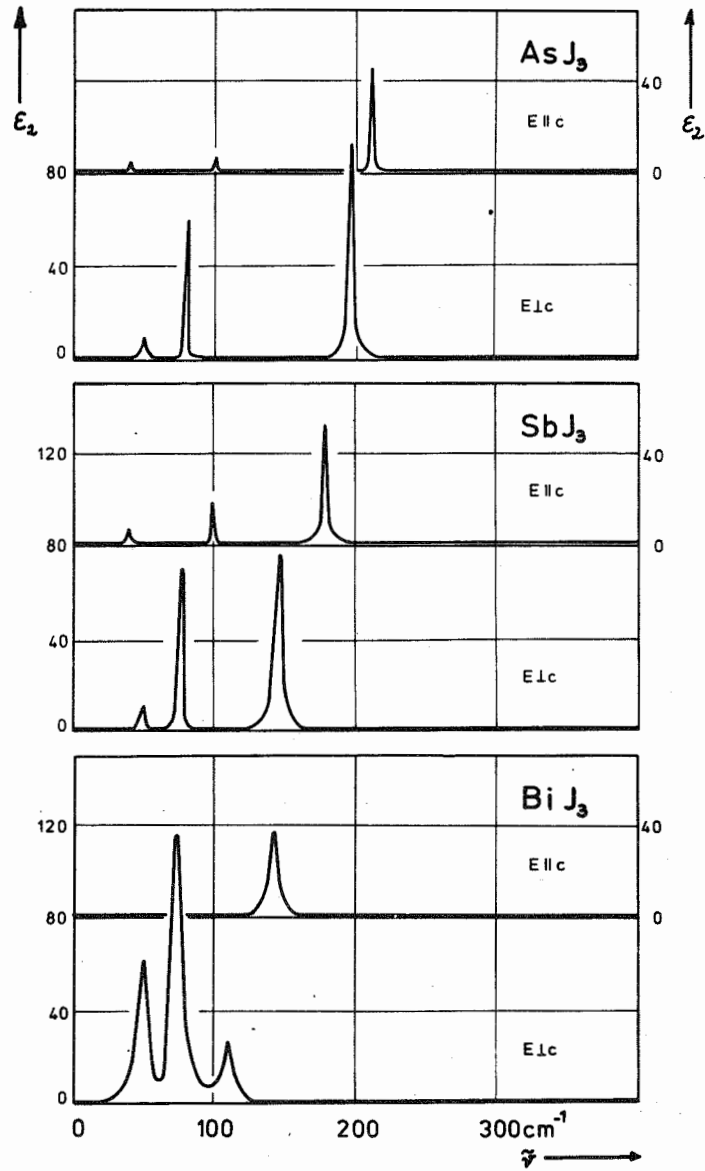


Abb. 8.1 ϵ_2 -Spektrum der Gitterschwingungen von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 bei 80 K

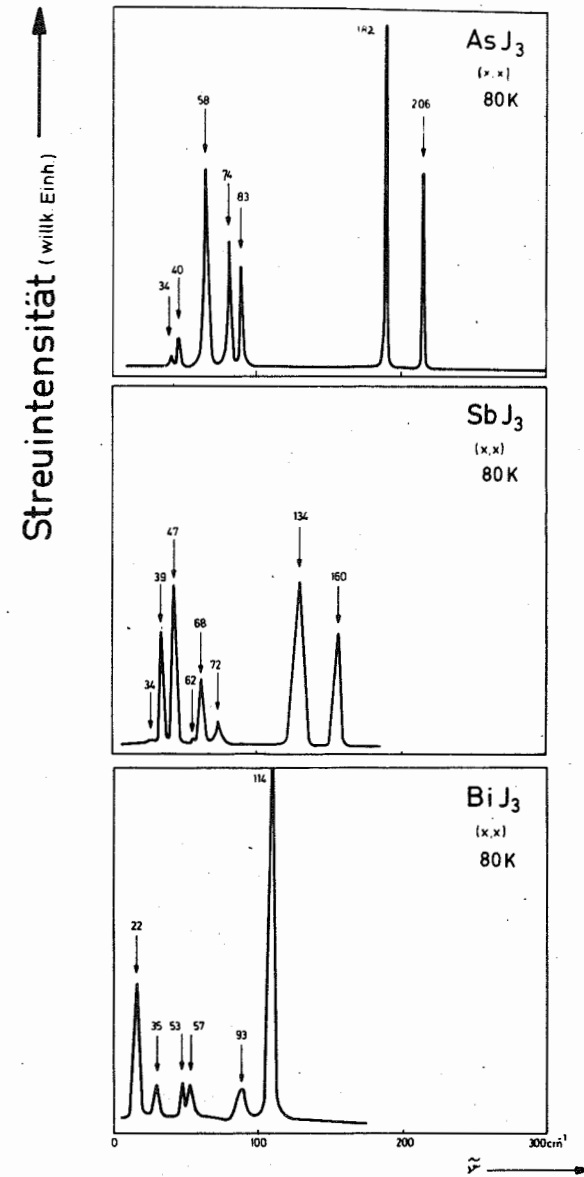


Abb. 8.2 Ramanspektrum von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 bei 80 K

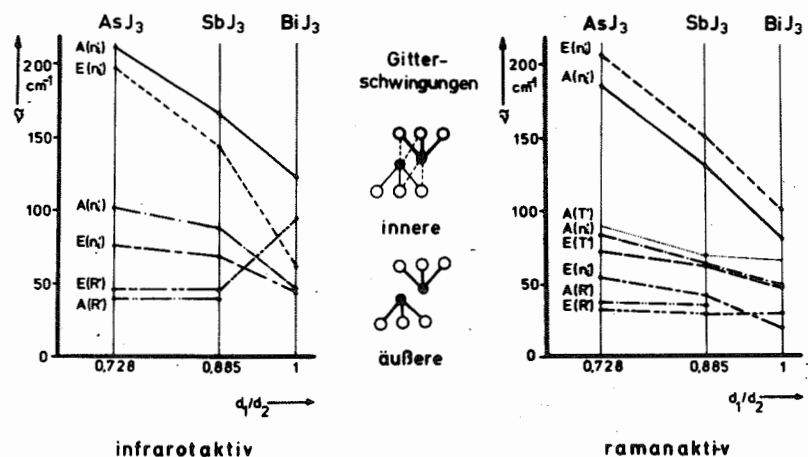


Abb. 8.4 Reduzierte Phononenfrequenzen der infrarotaktiven und Raman-aktiven Gitterschwingungen von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3

Schicht gleichwertig, so daß sich die Schwingungen in ihrer energetischen Lage kaum unterscheiden werden.

Diese Modellvorstellung beschreibt die Verhältnisse in den untersuchten Kristallen recht genau. Es ist deutlich zu erkennen, daß mit dem Herausrücken des Metallatoms zum Oktaedermittelpunkt die Frequenz der infrarot- und Raman-aktiven inneren Schwingungen sich erniedrigt.

Die Frequenz der äußeren Schwingungen nimmt mit zunehmender Vernetzung der Moleküle leicht zu. Im BiJ_3 lassen sich innere und äußere Moden nicht mehr trennen und die Gitterschwingungen sind nicht mehr völlig entkoppelt.

Sowohl an den infrarotaktiven als auch an den Raman-aktiven Schwingungen sieht man den Übergang vom Molekül- zum Koordinationsschichtgitter:

Die energetisch getrennten Moden im Molekülkristall verringern ihren Abstand, bis sie sich im Koordinationsschichtgitter überlappen.

Bisher wurde die chemische Bindung in den Kristallen noch nicht näher betrachtet. Dies soll nun geschehen. Im AsJ_3 hatten die Gitterschwingungen relativ hohe Frequenzen, nur eine geringe Oszillatorstärke und eine sehr kleine Dämpfung. Zusammen mit der großen Überlappung der Ionenradien (s.Tab. 2.3) ergibt sich daraus eine starke kovalente Bindung innerhalb eines Moleküls⁺⁾ . Die Bindung

⁺⁾ Dies wird außerdem durch starke Abweichungen bei der Kernquadrupolresonanz bestätigt. /104/.

zwischen den Molekülen ist wesentlich geringer.

Im SbJ_3 und BiJ_3 liegen nicht mehr so leicht überschaubare Bindungsverhältnisse vor, da die Oszillatorstärken und Dämpfungen der Moden zum BiJ_3 hin kontinuierlich zunehmen und die Überlappung der Ionenradien sich verringert. Zur chemischen Bindung können deshalb neben kovalenten Anteilen auch ionische Anteile beitragen.

Die Klärung der Bindungsanteile ist gleichbedeutend mit den statischen und dynamischen Beiträgen zur effektiven Ladung e^* im Kristall. Aber auch nur extrem große Unterschiede von e^* deuten bei chemisch ähnlichen Verbindungen auf unterschiedliche chemische Bindungen hin. Ansonsten sind gleiche Werte von e^* für kovalent und ionisch gebundene Kristalle zu finden /105,106/. Somit ist keine Aussage über geringe ionische Bindungsanteile auf diese Weise möglich.

Es wurden bisher viele andere Formeln zur Trennung der ionischen und kovalenten Bindungsanteile vorgeschlagen, von denen eine auf AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 angewendet werden soll. Die von Pauling /23/ definierte Ionizität führt zwar zu größeren Streuungen der Ergebnisse als bei der spektroskopisch definierten Ionizität /107,108/, läßt sich aber sehr leicht berechnen:

$$\text{Ionencharakter} = 1 - \exp \left(- \frac{(x_A - x_B)^2}{2} \right) \quad (8.2)$$

wobei x_A und x_B die Elektronegativitäten der Metall- bzw. Jodatome ist. Für AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 ergibt sich aus Gl. (8.2)

AsJ_3 :	Ionencharakter	9 %
SbJ_3 :	} Ionencharakter	15 %
BiJ_3 :		

Somit bestätigt auch diese Theorie, daß die Atome in den Schichten beim AsJ_3 in einer kovalenten Molekülbindung gebunden sind. Im SbJ_3 erhöht sich durch das Hereinrücken des Metallatoms in den Oktaedermittelpunkt die Kopplung zwischen den Atomen in unterschiedlichen Molekülen einer Schicht, die dann im BiJ_3 mit gleichwertigen Bindungen vernetzen. Der geringe Anteil der ionischen Bindung steigt vom AsJ_3 zum BiJ_3 leicht an.

Die Bindung zwischen den Schichten ist wesentlich schwächer als die Bindung der Moleküle in einer Schicht. Dies zeigt die leichte Spaltbarkeit (quantitative Unterschiede waren beim Übergang AsJ_3 zum BiJ_3 ohne Hilfsmittel nicht festzustellen) sowie die geringen Oszillatorstärken und Streuintensitäten der

sehr langwelligen, äußeren Moden.

Weiteren Aufschluß über die Bindungskräfte zwischen den Schichten kann man durch die Unterschiede der Schwingungsfrequenzen der symmetrischen (Raman-aktiven) und antisymmetrischen (infrarotaktiven) Moden erhalten. Bei entsprechenden Moden schwingen einmal beide Moleküle der Elementarzelle in Phase, im anderen Fall in Gegenphase, so daß sich die Kräfte zwischen den Molekülen direkt bemerkbar machen.

Bei geringen Kräften zwischen den Schichten können die Gitterschwingungen derartigen Kristalle, in deren Elementarzelle Atome sind, die zu mehr als einer Schicht gehören, durch ein einfaches, klassisches Modell mit gekoppelten Oszillatoren beschrieben werden /110-112/. Die Differenzmode $\Delta\tilde{\nu}$ der beiden Oszillatoren mit verwandter Resonanzfrequenz $\tilde{\nu}_0$ ist ein Maß für das Verhältnis der Bindungskräfte in der Schicht F_{intra} und zwischen den Schichten F_{inter}

$$\left(\frac{\tilde{\nu}_0}{\Delta\tilde{\nu}}\right)^2 = \frac{F_{intra}}{F_{inter}} \quad (8.3)$$

Die Differenzfrequenzen lassen sich auch direkt beobachten (Davidov-Splitting). Es gelten für diese Moden Auswahlregeln, die sich aus der Doppelsymmetrie der Schichten ergeben /75/.

Außerdem zeigt die zunehmende Entartung einer geraden und einer ungeraden Mode, daß die langreichweitigen Coulombkräfte geringer werden und die Schichten fast ausschließlich durch van der Waals Kräfte gebunden sind.

Beim AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 schwingen folgende Moden in Gegenphase (siehe Abb.4.2)



Die Differenzfrequenzen nehmen nur bei der $E(n_1^!)$ Mode von AsJ_3 zum BiJ_3 hin ab. Da die Verhältnisse hier durch mehrere gekoppelte Oszillatoren unübersichtlicher werden, sind noch weitere Untersuchungen erforderlich, um eine sichere Aussage machen zu können.

9. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit konnte durch Messungen der Gitterdynamik in Übereinstimmung mit theoretischen Modellen der Nachweis geführt werden, daß die homologe Gruppe der AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 Kristalle einen kontinuierlichen Übergang vom Molekül- zum Koordinationsschichtgitter zeigen.

Dazu wurden zunächst die bisher bekannten physikalischen Eigenschaften betrachtet und dann geeignete Apparaturen entwickelt, um Einkristalle nach dem Bridgeman-Stockbarger Verfahren und aus der Gasphase züchten zu können.

Es gelang, aus nachgereinigtem Material sowohl große Einkristalle von 20 mm \emptyset und 10 cm Länge nach den Bridgeman-Stockbarger Verfahren zu ziehen, aus denen sich Spalt- und Stirnflächen für optische Messungen mit ELc und ELic präparieren ließen, als auch aus der Gasphase wenige μ m dicke Kristalle, die sich durch extrem glatte, planparallele Oberflächen auszeichnen und somit für optische Transmissionsmessungen sehr gut geeignet sind, zu züchten.

Eine gruppentheoretische Analyse der AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 -Kristalle zeigte, daß acht Raman-aktive und sechs infrarotaktive Gitterschwingungen existieren. Im BiJ_3 entfällt wegen der höheren Symmetrie je eine der Raman-aktiven und infrarotaktiven Moden. Die Berechnung der Symmetriekoordinaten ergab, daß sich diese verbotenen Moden aus den einfach entarteten Rotationsmoden der AsJ_3 und SbJ_3 Kristalle ableiten lassen.

Da diese Kristalle ein Inversionszentrum haben, waren zur Bestimmung aller Gitterschwingungen sowohl optische Messungen im fernen, infraroten Spektralbereich als auch die Messung des Ramaneffekts erforderlich.

Es konnten erstmals alle infrarotaktiven Gitterschwingungen bei verschiedenen Temperaturen gemessen und wegen den definierten Polarisationsverhältnissen an den Einkristallen in eindeutiger Weise zugeordnet werden.

Die Kramers-Kronig Analyse der Reflexionsspektren und eine Oszillatoranpassung zeigten gute Übereinstimmung der berechneten optischen Konstanten.

Die Transmissionsmessungen an dünnen Kristallen ergaben eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Schwingungsfrequenzen. Bei schräger Inzidenz konnten sogar LO-Phononen direkt nachgewiesen werden.

Ein Vergleich der Gitterschwingungen mit den Schwingungen der gasförmigen Moleküle ermöglicht eine direkte Abschätzung der chemischen Bindungen im Kristall. Die Messung der infrarotaktiven Molekülschwingungen führte aber

auf erhebliche, technologische Schwierigkeiten, da kein hinreichend jod-resistentes, temperaturbeständiges und optisch transparentes Ampullenmaterial gefunden werden konnte. Deshalb war eine sichere Zuordnung aller Moden und somit ein Vergleich der Schwingungsfrequenzen nicht möglich.

Der Nachweis aller Raman-aktiven Gitterschwingungen gelang erstmals an AsJ₃, SbJ₃ und BiJ₃ Einkristallen bei verschiedenen Temperaturen. Eine nähere Betrachtung der Intensitätsauswahlregeln zeigte, daß bei schräger Inzidenz nur schwer eine Zuordnung der einzelnen Moden möglich ist. Diese Zuordnung erfolgte dann mit Hilfe der Druckabhängigkeit des Ramaneffektes sowie mit Analogiebetrachtungen zu den infrarotaktiven Gitterschwingungen. Die Schwingungsniveaus der symmetrieähnlichen Moden überschneiden sich beim Übergang vom AsJ₃ zum BiJ₃.

Somit konnten alle Gitterschwingungen bestimmt werden. Zugleich wurde noch einmal der Beweis erbracht, daß BiJ₃ eine höhere Symmetrie als SbJ₃ und AsJ₃ hat.

Die Messungen der optischen Eigenschaften im spektralen Bereich der elektronischen Anregungen zeigten, daß bei kleinen Wellenlängen eine oberflächenbedingte und durch das Abdampfen von Material von der Probenoberfläche auch zeitabhängige Korrektur erforderlich ist. Auf die optischen Konstanten im fernen, infraroten Spektralbereich haben derartige Prozesse keine Einflüsse mehr.

Zum Schluß dieser Arbeit wurde in einer zusammenfassenden Darstellung auf die Gitterdynamik in den AsJ₃, SbJ₃ und BiJ₃Kristallen eingegangen, die Korrelation zwischen den dielektrischen Eigenschaften und der chemischen Bindung im Zusammenhang mit dem kontinuierlichen Übergang dieser Substanzen vom Molekülkristall zum Koordinationsschichtgitter aufzeigt und durch eine Modellvorstellung erklärt.

10. ANHANG

10.1 BERECHNUNG DER MODENVERTEILUNG MIT HILFE DER GRUPPENTHEORIE

Zur Klassifizierung der Gitterschwingungen von AsJ₃, SbJ₃ und BiJ₃ wird die Methode von Bhagavantam /46-50/ benutzt. Andere Verfahren, wie beispielsweise die Korrelationsmethode /51/, bieten zwar einen mathematisch geringeren Aufwand, liefern aber für die betrachteten Punktgruppen keine eindeutigen Ergebnisse.

Die Darstellung Γ einer Punktgruppe läßt sich durch die Summe der irreduziblen Darstellungen Γ_i ausdrücken

$$\Gamma = \sum_i n_i \cdot \Gamma_i \tag{10.1}$$

wobei sich die Koeffizienten n_i mit der "magischen Formel" berechnen lassen

$$n_i = \frac{1}{N} \sum_j h_j \chi_i(R) \chi_j^*(R) \tag{10.2}$$

Es bedeutet:

- N : Ordnung der Gruppe (= Anzahl der Symmetrieelemente der Punktgruppe)
- h_j : Anzahl der Gruppenoperationen in der j-ten Klasse
- $\chi_i(R)$: Charakter der irreduziblen Darstellung des Symmetrieelementes R (entnimmt man den Charaktertafeln, z. B. /50,51/)
- $\chi_j^*(R)$: Charakter des Symmetrieelementes R der reduzierten Darstellung Γ_j , ergibt sich für die Summe der internen und externen Schwingungen zu:

$$\chi_j^*(n_i) = \sum_R \omega_R (\pm 1 + 2 \cos \theta_R) \tag{10.3}$$

Es bedeutet:

- ω_R : Anzahl der Atome in der Elementarzelle, die unter der Symmetrieeoperation R unverändert bleiben (siehe Tabelle 4.4)
- θ_R : Drehwinkel der Symmetrieeoperation R

Für das Vorzeichen gilt:

- + Drehungen
- Drehspiegelungen

Die Gesamtzahl aller Schwingungen im Molekül n_i sind durch Gl.(10.3) bestimmt.

Die Charaktere der externen Schwingungen ergeben sich zu

$$\chi_j^!(T) = \sum_R (\pm 1 + 2 \cos \theta_R) \quad (10.4)$$

für die akustischen Schwingungen T (Elementarzelle bewegt sich als Ganzes) und

$$\chi_j^!(T') = \sum_R (\omega_R(m) - 1) (\pm 1 + 2 \cos \theta_R) \quad (10.5)$$

für externe Translationsschwingungen T'.

Dabei bedeutet $\omega_R(m)$ die Anzahl von Molekülgruppen, die unter der Symmetrioperation R unverändert bleiben.

Für die Rotationsschwingungen R' folgt entsprechend:

$$\chi_j^!(R') = \sum_R \omega_R(m-v) (\pm 1 + 2 \cos \theta_R) \quad (10.6)$$

wobei $\omega_R(m-v)$ die Anzahl der Molekülgruppen angibt, die aus mehr als einem Molekül bestehen und unter der Symmetrioperation R unverändert bleiben.

Die Auswahlregeln für Raman-aktive (RM) und infrarotaktive (IR) Schwingungen ergeben sich, sofern diese nicht schon in den Charaktertabellen angegeben worden sind, in ähnlicher Weise. Da Gl.(10.4) auch den Charakter der Darstellung des elektrischen Dipolvektors beschreibt, folgt als Auswahlregel für infrarotaktive Moden:

$$\frac{1}{N} \sum_j h_j \chi_j^!(T) \chi_i(R) \begin{cases} \neq 0 & \text{IR erlaubt} \\ = 0 & \text{IR verboten} \end{cases}$$

Analog ergibt sich die Auswahlregel für Raman-aktive Moden, da sich der Charakter für die Polarisierbarkeit darstellen läßt

$$\chi_j^!(\alpha) = (\pm 1 + 2 \cos \theta_R) 2 \cos \theta_R \quad (10.8)$$

$$\frac{1}{N} \sum_j h_j \chi_j^!(\alpha) \chi_i(R) \begin{cases} \neq 0 & \text{RM erlaubt} \\ = 0 & \text{RM verboten} \end{cases}$$

Die Werte für Gl.(10.3)...(10.9) sind in den Tabellen 10.1 und 10.2 in der unteren Hälfte eingetragen. Die daraus mit Gl.(10.2) errechnete Anzahl von allen Schwingungen jeder Rasse (n_i) sowie weiter rechts folgend die akustischen (T), externen Translationen (T'), Rotationsschwingungen (R') und interne Molekülschwingungen ($h_j^!$) sind rechts in den Tabellen angegeben.

$R \bar{3}$	Γ	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6	n_i	T	T'	R'	$n_i^!$	RM	IR
A_g	1	1	1	1	1	1	1	4	0	1	1	2	x	-
E_g	2	1	ϵ	ϵ	1	ϵ	ϵ	4	0	1	1	2	x	-
A_u	3	1	1	1	-1	-1	-1	4	1	0	1	2	-	x
E_u	4	1	ϵ	ϵ	-1	$-\epsilon$	$-\epsilon$	4	1	0	1	2	-	x
$\omega_R(n_i)$		8	2	2	0	0	0							
$\omega_R(m)$		2	2	2	0	0	0							
$\omega_R(m-v)$		2	2	2	0	0	0							
$h_j \chi_j^!(n_i)$		24	0	0	0	0	0							
$h_j \chi_j^!(T)$		3	0	0	-3	0	0							
$h_j \chi_j^!(T')$		3	0	0	3	0	0							
$h_j \chi_j^!(R')$		6	0	0	0	0	0							
$\chi_j^!(R)$		3	0	0	-3	0	0							
$\chi_j^!(\alpha)$		6	0	0	6	0	0							

$$\epsilon = \exp \frac{2\pi i}{3}$$

$R 3 m$	Γ	E	$2 C_3$	$3 \sigma_v$	n_i	T	T'	R'	$n_i^!$	RM	IR
A_1	1	1	1	1	3	1	0	1	1	x	x
A_2	2	1	1	-1	1	0	0	0	1	-	-
E	3	2	-1	0	4	1	0	1	2	x	x
$\omega_R(n_i)$		4	1	2							
$\omega_R(m)$		1	1	1							
$\omega_R(m-v)$		1	1	1							
$h_j \chi_j^!(n_i)$		12	0	6							
$h_j \chi_j^!(T)$		3	0	3							
$h_j \chi_j^!(T')$		0	0	0							
$h_j \chi_j^!(R')$		3	0	3							
$\chi_j^!(R)$		3	0	1							
$\chi_j^!(\alpha)$		6	0	2							

Tabelle 10.1 Charaktertabellen und Anzahl der verschiedenen Moden für die Punktgruppe $R \bar{3}$ (oben) und $R 3 m$ (unten)

R $\bar{3}$ m	Γ	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$	n_i	T	T'	R'	n_i'	RM	IR
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	3	0	0	0	3	x	-
A _{2g}	2	1	1	-1	1	1	-1	1	0	0	0	1	-	-
E _g	3	2	-1	0	2	-1	0	4	0	0	0	4	x	-
A _{1u}	4	1	1	1	-1	-1	-1	1	0	0	0	1	-	-
A _{2u}	5	1	1	-1	-1	-1	1	3	1	0	0	2	-	x
E _u	6	2	-1	0	-2	1	0	4	1	0	0	3	-	x
$\omega_R(n_i)$		8	2	0	0	0	4							
$\omega_R(m)$		1	1	1	1	1	1							
$\omega_R(m-v)$		0	0	0	0	0	0							
$h_j x_j^i(n_i)$	24	0	0	0	0	0	12							
$h_j x_j^i(T)$	3	0	-3	-3	0	3								
$h_j x_j^i(T')$	0	0	0	0	0	0								
$h_j x_j^i(R')$	0	0	0	0	0	0								
$x_j^i(R)$	3	0	-1	-3	0	1								
$x_j^i(\alpha)$	6	0	2	6	0	2								

Tabelle 10.2 Charaktertafeln und Anzahl der verschiedenen Moden für die Punktgruppe R $\bar{3}$ m

10.2 GLEICHUNGSSYSTEM ZUR BERECHNUNG DER SYMMETRIEKOORDINATEN

Die folgenden Gleichungen, die sich aus Gl.(4.5) ergeben, stellen eine der möglichen Lösungen der Atomauslenkungen von AsJ₃, Sbj₃ und Bij₃ dar:

Darstellung A_g:

$$T' : P^{(1)}z_1 + P^{(1)}z_3 = 3z_1 + z_3 + z_5 + z_7 + 3z_2 - z_4 - z_6 - z_8 \quad (10.10)$$

$$n_i' : P^{(1)}z_3 - P^{(1)}z_1 = -3z_1 + z_3 + z_5 + z_7 + 3z_2 - z_4 - z_6 - z_8 \quad (10.11)$$

$$n_i'' : P^{(1)}y_6 = -bx_3 - ay_3 + bx_4 + ay_4 + y_5 - y_6 + bx_7 - ay_7 - bx_8 + ay_8 \quad (10.12)$$

$$R' : P^{(1)}x_6 = -ax_3 + by_3 + ax_4 - by_4 + x_5 - x_6 - ax_7 - by_7 + ax_8 + by_8 \quad (10.13)$$

Darstellung A_u:

$$T : P^{(2)}z_1 + P^{(2)}z_3 = 3z_1 + 3z_2 + z_3 + z_4 + z_5 + z_6 + z_7 + z_8 \quad (10.14)$$

$$n_i' : P^{(2)}z_3 - P^{(2)}z_1 = z_4 + z_5 + z_6 + z_7 + z_8 - 3z_1 - 3z_2 + z_3 \quad (10.15)$$

$$n_i'' : P^{(2)}y_6 = -bx_3 - ay_3 - bx_4 - ay_4 + y_5 + y_6 + bx_7 - ay_7 + bx_8 - ay_8 \quad (10.16)$$

$$R' : P^{(2)}x_6 = -ax_3 + by_3 - ax_4 + by_4 + x_5 + x_6 - ax_7 - by_7 - ax_8 - by_8 \quad (10.17)$$

Darstellung E_g:

$$T' : P^{(3)}x_1 + P^{(3)}x_3 + P^{(3)}x_5 + P^{(3)}x_7 \quad (10.18)$$

$$= 3(x_1 + x_3 + x_5 + x_7 - x_2 - x_4 - x_6 - x_8)$$

$$P^{(3)}y_1 + P^{(3)}y_3 + P^{(3)}y_5 + P^{(3)}y_7 \quad (10.19)$$

$$= 3(y_1 + y_3 + y_5 + y_7 - y_2 - y_4 - y_6 - y_8)$$

$$n_i' : -P^{(3)}y_6 = ax_3 - by_3 - ax_4 - by_4 + 2x_5 - 2x_6 + ax_7 + by_7 - ax_8 + by_8 \quad (10.20)$$

$$-P^{(3)}y_5 = -bx_3 - ay_3 - bx_4 + ay_4 - 2y_5 + 2y_6 + bx_7 - ay_7 + bx_8 + ay_8 \quad (10.21)$$

$$n_i'' : P^{(3)}x_5 = ax_3 - by_3 - ax_4 - by_4 + 2x_5 - 2x_6 + ax_7 + by_7 - ax_8 + by_8 \quad (10.22)$$

$$P^{(3)}x_6 = ax_3 + by_3 + ax_4 - by_4 - 2x_5 - 2x_6 - ax_7 - by_7 + ax_8 + by_8 \quad (10.23)$$

$$R' : P^{(3)}z_4 = 2z_4 - 2z_3 - z_6 - z_8 + z_5 + z_7 \quad (10.24)$$

$$P^{(3)}z_4 + P^{(3)}z_5 = 3(-z_3 + z_4 + z_5 - z_6) \quad (10.25)$$

Darstellung E_u:

$$T : P^{(4)}x_1 + P^{(4)}x_3 + P^{(4)}x_5 + P^{(4)}x_7 \quad (10.26)$$

$$= x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8$$

$$P^{(4)}_{y_1} + P^{(4)}_{y_3} + P^{(4)}_{y_5} + P^{(4)}_{y_7} \quad (10.27)$$

$$= y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8$$

$$n_i^I : P^{(4)}_{y_6} = bx_3 + ay_3 + bx_4 + ay_4 + 2y_5 + 2y_6 - bx_7 + ay_7 - bx_8 + ay_8 \quad (10.28)$$

$$P^{(4)}_{y_5} = bx_3 + ay_3 - bx_4 + ay_4 + 2y_5 + 2y_6 - bx_7 + ay_7 + bx_8 + ay_8 \quad (10.29)$$

$$n_i^{II} : P^{(4)}_{x_5} = ax_3 - by_3 + ax_4 + by_4 + 2x_5 + 2x_6 + ax_7 + by_7 + ax_8 - by_8 \quad (10.30)$$

$$P^{(4)}_{x_6} = ax_3 - by_3 + ax_4 - by_4 + 2x_5 + 2x_6 + ax_7 + by_7 + ax_8 + by_8 \quad (10.31)$$

$$R^I : P^{(4)}_{z_4} = 2z_3 + 2z_4 - (z_5 + z_6 + z_7 + z_8) \quad (10.32)$$

$$P^{(4)}_{z_4} - P^{(4)}_{z_5} = 3(z_3 + z_4 - z_5 - z_6) \quad (10.33)$$

Für B_{13} ergeben sich die Symmetriekoordinaten unter Berücksichtigung der zusätzlichen Symmetrioperationen in analoger Weise. Es unterscheiden sich nur die A-Moden, da diese durch unterschiedliche Darstellungen beschrieben werden. Die Auslenkungen der optisch inaktiven Schwingungen ergibt sich für A_{2g} zu

$$P^{(2)}_{x_4} = -ax_3 + by_3 + ax_4 - by_4 + x_5 - x_6 - ax_7 - by_7 + ax_8 + by_8 \quad (10.34)$$

und für A_{1u} zu

$$P^{(3)}_{x_4} = ax_3 - by_3 + ax_4 - by_4 - x_5 - x_6 + ax_7 + by_7 + ax_8 + by_8 \quad (10.35)$$

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1. GROSSE, P.: Springer Tracts Modern Physics, Bd. 48
2. CLASEN, R., GROSSE, P.: Verhandl. DPG (VI) 8, 265 (1973)
3. CLASEN, R., GROSSE, P., RICHTER, W.: ibid. 9, 615 (1974)
4. PAZISTKA, L.: Dissertation, Braunschweig 1969
5. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Band 17 Arsen, Verlag Chemie, Weinheim 1952
6. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Band 18, Antimon Teil B, Gmelin Verlag, Clausthal-Zellerfeld 1949
7. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Band 19, Wismut (Ergänzung), Verlag Chemie, Weinheim 1964
8. CUBICIOTTI, D., KENESHEA, F. J.: J. Phys. Chem. 63, 295 (1959)
9. COOKE, J. P.: Proc. Am. Acad. 13, 77 (1877/78)
10. BRAEKKEN, H.: Z. Krist. 74, 67 (1930)
11. HEYWORTH, D.: Phys. Rev. 38, 351 (1931)
12. VEGARD, L.: Skrifter norske videnskap Akad., Oslo 1947, I. Mat. Naturvidenskap. Klasse, 2, 72 (1947)
13. TROTTER, J., ZOBEL, T.: Z. Krist. 123, 67 (1966)
14. TROTTER, J.: Z. Krist. 121, 81 (1965)
15. International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 1, The Knoch Press, Birmingham 1952
16. WYCKHOFF, R. G.: Crystal Structures, Vol. 2, J. Wiley & Sons, New York 1963
17. LANDAU - BÖRNSTEIN, Atom- und Molekülphysik Bd. 1, Teil 4, Kristalle, Springer Verlag, Heidelberg 1955
18. Russisches Handbuch für Chemie (russ.), Bd. 1, Goskhimzdat Verlag, Moskau-Leningrad 1963
19. ASTM-Kartei, 1971 Inorganic Index to the Powder Diffraction File, Joint Comm. on Powder Diffraction Standards
20. ALMENNINGEN, A., BJORVATTEN, T.: Acta Chem. Scand. 17, 2573 (1963)

21. PINSKER, Z. G.: Trudy Instituta Kristallografii (Akad Nauk SSR), Moskva 7, 35 (1952)
22. Handbook of Chemistry and Physics, 45. Aufl., Chemical Rubber Publ.Co., Cleveland Ohio 1964
23. PAULING, L.: Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1968
24. HASS, D.: Z. anorg. allgem. Chemie, 327, 84 (1964)
25. BELOTSKII, D. P., et. al.: Russ. J. Phys, Chem. 42, 740 (1968)
26. VASHENKO, V.I., TIMOFEEV, V.B., ANTIPOV, I.N.: Optics and Spectroscopy 22, 440 (1967)
27. ANTIPOV, I.N., KRYLYUK, N.V.: Ukr. Khim. Zh. 33, 14 (1967)
28. KIEFER, W.: Z. Naturforschung 25 a, 1101 (1970)
29. NEELS, H., SCHMITZ, W.: Kristall und Technik 3, K 25 (1968)
30. EVANS, B.L.: Proc.Roy. Soc. A 276, 136 (1963)
31. EVANS, B.L.: Proc. Roy. Soc. A 289, 275 (1965)
32. CURTIS, B.J., BRUNNER, H.R.: Mat. Res. Bull. 9, 715 (1974)
33. PFANN, W.G.: Zone Melting, J. Wiley & Sons, New York 1966
34. CLASEN, R.: Diplomarbeit, Institut für angewandte Physik, Universität Frankfurt (1970)
35. LEVIN, E.M., ROBBINS, C.R., McMURDIE, H.F.: Phase Diagramms for Ceramists, Hrsg. M.K. Reser, The American Ceramic Society, Columbus (Ohio) 1964
36. LEVIN, E.M., ROBBINS, C.R., McMURDIE, H.F.: Phase Diagramms for Ceramists, Supplement 1969, Hrsg. M.K. Reser, The American Ceramic Society, Columbus (Ohio) 1969
37. SMAKULA, A.: Einkristalle, Technische Physik in Einzeldarstellungen, Bd. 14, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg 1962
38. WIELKE, K.-TH.: Methoden der Kristallzüchtung, Verlag H. Deutsch, Frankfurt 1963
39. SCHÄFER, H.: Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 1962

40. SCHOLZ, H., KLUCKOW, K.: Crystal Growth, Proceedings of an International Conference on Crystal Growth, Boston 1966, Hrsg. H.S. Peiser, Pergamon Press, Oxford 1967, Supplement to Physics and Chemistry of Solids
41. FISCHER, D.: Dissertation, Universität Würzburg 1972
42. UNKELBACH, K.H., Dissertation, RWTH Aachen 1973
43. FISCHER, G.: Helv. Phys. Acta 34, 827 (1961)
44. BILZ, H.: Optical Properties of Solids, Hrsg. Nudelman und Mitra, Plenum Press, New York 1969
45. DONOVAN, B., ANGRESS, J.F.: Lattice Vibrations, Chapman and Hall Ltd., London 1971
46. MITRA, S.S.: Optical Properties of Solids, Hrsg. Nudelman und Mitra, Plenum Press, New York 1969
47. WIGNER, E.: Nachr.Ges.Wiss., Göttingen, Math. Phys. Klasse 133, (1930)
48. BHAGAVANTAM, S., VEMKATARUYUDU, T.: Theory of Groups and its Application to Physical Problems, Andhra Univ., Waltair, India 1951
49. MITRA, S.S.: Solid State Physics 13, 1 (1962)
50. SHERWOOD, P.M.A.: Vibrational Spectroscopy of Solids, Cambridge Monographs in Physical Chemistry, 1, Cambridge at the University Press, Cambridge 1972
51. FATELY, W.G., DOLLISH, F.R., McDEVITT, N.T., BENTLEY, F.F.: Infrared und Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method, Wiley-Interscience, New York 1972
52. TURELL, G.: Infrared and Raman Spectra of Crystals, Academic Press, London/New York 1972
53. HERZBERG, G.: Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of polyatomic Molecules, Van Nostrand Co., New York 1949
54. HOWARD, J.B., WILSON, E.B.: J. Chem. Phys. 2, 630 (1934)
55. BORN, M., HUANG, K.: Dynamical Theory of Crystal Lattices, University Press, Oxford 1968
56. BALKANSKI, M., in: Optical Properties of Solids, Hrsg. F. Abelès, North Holland Publishing Co., Amsterdam/New York 1972

57. COCHRAN, W., COWLEY, R.A.: J. Phys. Chem. Sol. 23, 447 (1962)
58. BERREMAN, D.W.: Phys. Rev. 130, 2193 (1963)
59. BARRON, T.H.K.: Phys. Rev. 123, 1995 (1961)
60. KLIEVER, K.L., FUCHS, R.: Phys. Rev. 144, 495 (1966)
61. RUPPIN, R., ENGLMAN, R.: Reports on Progress in Physics 33, 149 (1970)
62. FUCHS, R., KLIEVER, K.L., PARDEE, W.J.: Phys. Rev. 150, 589 (1966)
63. BELL, R.J.: Introductory Fourier Transform Spectroscopy, Academic Press, New York 1972
64. BURKHARD, H., SIEDLING, R.: Beckman Report 1, 33 (1974)
65. KNÖZINGER, E.: Beckman Report 1, 23 (1974)
66. GROSSE, P.: Beckman Report 1, 3 (1970)
67. MILWARD, R.C., IRSLINGER, C., LOSSAU, H.: Meßtechnik 79, 247 (1971)
68. RAUTENBERG, M.: Diplomarbeit, RWTH Aachen 1973
69. HOOPER, M.A., JAMES, D.W.: Austr. J. Chem. 21, 2379 (1968)
70. MANLEY, T.R., WILLIAMS, D.A.: Spectrochim. Acta 21, 1773 (1965)
71. PETROFF, Y., YU, D.Y., SHEN, Y.R.: Phys. stat. sol. (b) 61, 419 (1974)
72. TOLL, J. S.: Phys. Rev. 104, 1760 (1956)
73. CARDONA, M., in: Optical Properties of Solids, Hrsg. Nudelman und Mitra, Plenum Press, New York 1969
74. HALL, G.M., HOLLAND, E.W., QUERRY, M.R.: Appl. Optics 12, 48 (1973)
75. ZALLEN, R., SLADE, M.L., WARD, A.T.: Phys. Rev. B 3, 4257 (1971)
76. VERBLE, J.L., WIETING, T.J.: Phys. Rev. B 3, 4286 (1971)
77. ZALLEN, R., LUCOVSKY, G., TAYLOR, W., PINCZUK, A., BURSTEIN, E.: Phys. Rev. B 1, 4058 (1970)
78. RAUTENBERG, M.: Dissertation, RWTH Aachen, in Vorbereitung
79. VITS, P.: Diplomarbeit, RWTH Aachen 1973
80. BEHR, E.: Kunststoffe 62, 670 (1972)
81. FRITZ, H.: Kunststoffe 62, 647 (1972)
82. Kunststoffe Hoechst: Hostafilon TF, Technische Merkblätter, Frankfurt 1972

83. LOUDON, R.: Adv. Phys. 13, 423 (1964)
84. BORN, M., BRADBURN, M.: Proc. Roy. Soc. A 188, 161 (1947)
85. KIEFER, W.: Dissertation, München 1970
86. STAMMREICH, H., FORNERIS, R., TAVARES, Y.: J. Chem. Phys. 25, 580 (1956)
87. KESSLER, F.R., in: Festkörperprobleme, Bd. 2, Hrsg. F. Sauter, Vieweg Verlag, Braunschweig 1963
88. HARBEKE, G., in: Optical Properties of Solids, Hrsg. F. Abelès, North Holland Publ. Corp., Amsterdam-London 1972
89. SABINE, G.S.: Phys. Rev. 55, 104 (1939)
90. HASS, G., WAYLONIS, J.E.: J. Opt. Soc. Am. 51, 719 (1961)
91. BENETT, H.E., SILVER, M., ASHLEY, E.J.: J. Opt. Soc. Am. 53, 1089 (1963)
92. TURJANICA, I.D., HORAK, J., BENCA, V.M., CEPUR, D.V.: Czech. J. Phys. B 18, 106 (1968)
93. TIMOFEEV, V.B., VASHCHENKO, V.I.: Opt. Spektrosk. 24, 740 (1963) (russ.)
94. VASHCHENKO, V.I., TIMOFEEV, V.B.: Fiz. Tverdogo Tela 9, 1577 (1967)
95. VAINRUB, A.M., ILINSKII, A.V., NOUKOV, B.V.: Fiz. Tverdogo Tela 15, 490 (1973)
96. TURJANICA, I.D., CEPUR, D.V.: Ukr. Fiz. Zh. 12, 500 (1967)
97. BUTKOV, K.V., VOITSEKHORSKAYA, I.D.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 67, 989 (1949)
98. VASHCHENKO, I.V., KOLOSUK, V.N., VASHCHENKO, G.A.: Fiz. Tverdogo Tela 14, 3665 (1972)
99. WEISER, G.: Private Mitteilung, Marburg 1974
100. GRANT, A.J., YOFFE, A.D.: Phys. stat. Sol. (b) 43, K 29 (1971)
101. GROSS, E.F., FEDOROV, D.L., SHEKHMAMETJEV, R.I.: Sov. Phys. Sol. State 14, 2767 (1972)
102. GULYAMOV, N.V., TIKHOMIROVA, N.A., TURYANITSA, I.D.: Sov. Phys. Sol. State 8, 1658 (1967)
103. LANDAU-BÖRNSTEIN, Bd. 4, Teil 1, S. 447 ff., Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - Göttingen 1955
104. VENTKATACHARYULU, P., PREMASWARUP, D.: Current Science India 5, 131 (1968)

105. LUCOVSKY, G.: Phys. Rev. B 6, 1480 (1972)
106. LUCOVSKY, G., WHITE, R.M., BEDA, J.A., REVELLI, J.F.: wird noch veröffentlicht
107. LUCOVSKY, G., MARTIN, M.R., BURSTEIN, E.: Phys. Rev. B 4, 1367 (1971)
108. PHILLIP, J.C.: Rev. Mod. Phys. 42, 317 (1970)
109. WHITE, R.M., LUCOVSKY, G.: Sol. State. Comm. 11, 1369 (1972)
110. VERBLE, J.L., WIETING, T.J.: Phys. Rev. Lett. 25, 362 (1970)
111. VERBLE, J.L., WIETING, T.J.: Sol. State Comm. 11, 941 (1972)
112. WIETING, T.J., VERBLE, J.L.: Phys. Rev. B 5, 1473 (1972)
113. WILKINSON, G. R., in: The Raman Effect, Hrsg. A. Anderson, M. Dekker Inc., New York 1973

Herrn Prof. Dr. P. Grosse danke ich für die Anregung zu diesem Thema sowie die vielen, förderlichen Ratschläge, die zur Durchführung dieser Arbeit beitragen.

Herrn Dr. W. Richter und dem Max Planck Institut für Festkörperforschung, Stuttgart verdanke ich die Möglichkeit, die Ramanstreuexperimente durchführen zu können.

Die mechanische und elektronische Werkstatt bauten viele Geräte und Apparaturen, ohne die sich die Experimente nicht hätten durchführen lassen. Herr R. Siedling gab mir für die Konstruktionen viele nützliche Anregungen.

Außerdem gilt mein Dank Herrn Dr. H. Burkhard, der mich in die Bedienung der Fourierspektrometer einführte und Herrn M. Rautenberg, der mir seine Programme zur Auswertung der FIR Messungen in hilfreicher Weise zur Verfügung stellte.

Das Rechenzentrum der RWTH Aachen gewährte die erforderliche Rechenzeit.

Lebenslauf

25. März 1948	in Hamburg geboren
1954 - 58	Besuch von Volksschulen in Hamburg und Frankfurt/Main
1958 - 66	Besuch von neusprachlich-naturwissenschaftlichen Gymnasien in Frankfurt und Königstein
Nov. 1966	Abiturprüfung am mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig der Taunusschule Königstein
1966 - 70	Studium der Physik an der Universität Frankfurt/Main
1968	Vordiplomprüfung
Mai 1970	Hauptdiplomprüfung Die Diplomarbeit wurde am Institut für angewandte Physik, Abteilung für wissenschaftliche Photographie der Universität Frankfurt durchgeführt. Das Thema der Arbeit lautete: "Herstellung von Bleichlorideinkristallen"
Sept. 1970	Beginn der Doktorarbeit am 1. Physikalischen Institut der TH Aachen bei Prof. Grosse
Dez. 1970	Ernennung zum Verwalter einer wiss. Assistentenstelle
Sept. 1973	Ernennung zum wiss. Assistenten