

DIE ANWENDUNG DES GRENZWINKELS DER TOTALREFLEXION UM BRECHUNGSINDIZES
VON KRISTALLEN IM INFRAROTEN ZU BESTIMMEN

von

M. Behmer +)

(eingelangt am 9. Dezember 1985)

Zusammenfassung

In den letzten 20 Jahren hat sich die Verwendung der ATR (attenuated total reflection)-Methode zur Untersuchung der Dispersion des Brechungsindex von Kristallen im infraroten Spektralbereich immer stärker durchgesetzt, sodaß es gerechtfertigt erscheint, die Grundzüge dieser spektroskopischen Methode kurz zu referieren. Dies geschieht sowohl theoretisch an Hand der Diskussion des Snellius'schen Brechungsgesetzes als auch experimentell am Beispiel einer untersuchten Zinkblende aus Spanien.

Die Abbildung 1 stellt die grundsätzliche Anordnung eines Reflexionsexperimentes dar. Das dreidimensionale, orthogonale Laborkoordinatensystem ist dabei in zwei Halbräume geteilt. Üblicherweise gibt man sich den unteren Halbraum durch den zu untersuchenden Kristall vor und den oberen durch ein frei wählbares ATR-Medium (Luft, KRS-5, Si, Ge, etc.).

Eine unter dem Winkel α einfallende elektromagnetische Welle, deren elektrischer Feldvektor entweder parallel (TM-Geometrie) oder senkrecht (TE-Geometrie) zur Einfallsebene (= xz-Ebene) polarisiert sein kann, wird im allgemeinen an der Grenzfläche (= xy-Ebene) der beiden Medien sowohl reflektiert als auch in den Kristall hinein gebrochen. Mit Hilfe des Fermat'schen Prinzips läßt sich das Snellius'sche Brechungsgesetz

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} \quad (1)$$

elegant in wenigen Schritten durch Lösung einer Extremwertaufgabe herleiten.

Faßt man Gl. (1) als Bestimmungsgleichung von $\sin \alpha$ auf, so ist zu fragen, ob ein Winkel β existiert, bei dem der $\sin \alpha$ einen extremen Wert annimmt. Die elementare Lösung dieses Problems ergibt, daß für $\beta = 90^\circ$ ein Maximum des $\sin \alpha$ existiert und Gl. (1) in den Spezialfall

$$\sin \alpha = \frac{n_2}{n_1} \quad (2)$$

übergeht. Das Ergebnis stellt die Gleichung für jenen Winkel dar, ab dem mit größer werdendem Einfallswinkel Licht nicht mehr in den Kristall hinein gebrochen werden kann, sondern an der Grenzfläche vollständig reflektiert wird. Andererseits heißt dies aber auch, daß der Brechungsindex des unteren Halbraumes durch

$$n_2 = n_1 \sin \alpha \quad (3)$$

+) Anschrift des Verfassers:

Dr. Michael Behmer

Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien

Dr. Karl Lueger-Ring 1, A-1010 Wien

gegeben ist. Wählt man n_1 durch ein Medium mit über möglichst große Spektralbereiche praktisch konstantem Brechungsindex und gibt den Einfallswinkel α vor, so stellt sich die grundlegende Frage, bei welcher Frequenz Gl. (3) erfüllt ist. Die Antwort darauf kann mit Hilfe eines IR-Spektrographen und einer ATR-Zusatz-einrichtung, in dem man die sog. Ruben'schen Reststrahlenbanden aufsucht, gegeben werden. Sie entstehen durch die im Infraroten liegenden Eigenfrequenzen von Gitterschwingungen (Phononen). Diese verursachen ihrerseits im Zusammenhang mit den dielektrischen und gitterdynamischen Eigenschaften eines Kristalles in diesem Spektralbereich die Dispersion der polaren Gitterwellen (Phononpolaritonen, Volumenpolaritonen) mit der die des Brechungsindex ursächlich verbunden ist. Aus der bei Wahl verschiedener oberer Halbräume und Einfallswinkel zu beobachtenden Frequenzverschiebung der oberen Flanken der Reststrahlenbanden lassen sich durch Bestimmen der Wendepunkte jene Frequenzen, bei der die Reflexion vollständig (d. h. total) wird, ermitteln. Dadurch ist mit Ausnützung von Gl. (3) die Dispersion des Brechungsindex im Infraroten leicht ausmeßbar.

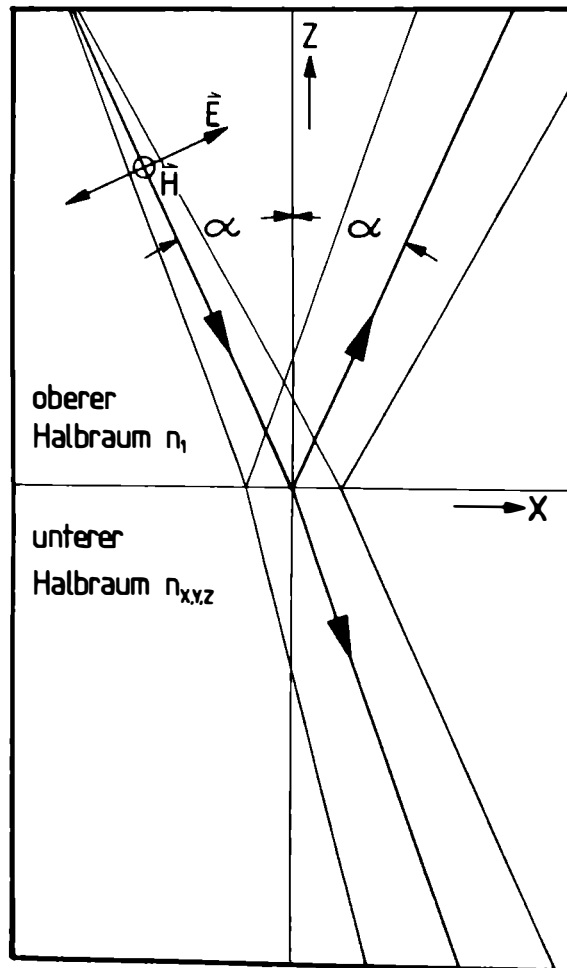


Abb. 1. Prinzipielle Meßanordnung eines Reflexionsexperimentes in TM-Geometrie. Die Y-Achse steht senkrecht auf der Papierebene. Die TE-Geometrie ergibt sich durch Vertauschung der Feldvektoren E und H.

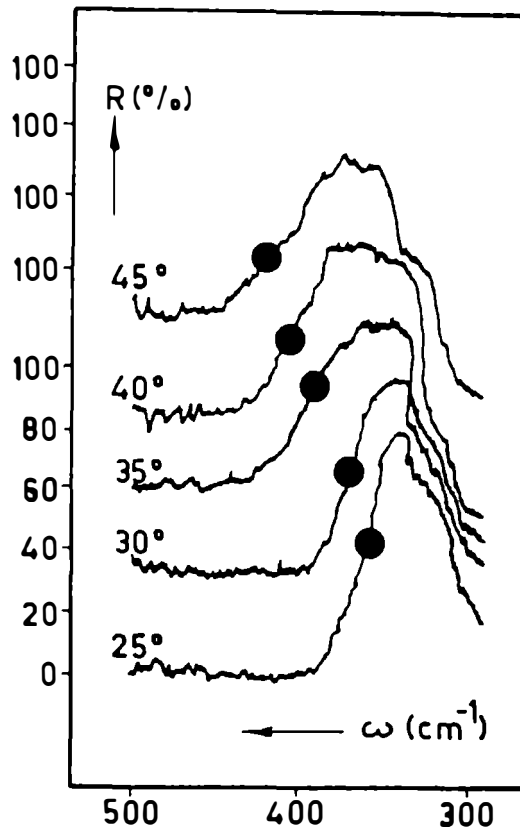


Abb. 2. In TM-Geometrie, mit KRS-5 als ATR-Medium unter verschiedenen Einfallswinkeln registrierte IR-Reflexionsspektren einer Zinkblende aus Spanien. Die auf den Flanken der Reflexionsspektren eingetragenen Punkte markieren jene Frequenzen bei denen, unter den gewählten Meßbedingungen, die Reflexion vollständig (total) wird.

In Abbildung 2 sind unter Verwendung von KRS-5 ($n_1 = 2,38$) bei verschiedenen Einfallswinkeln in TM-Geometrie registrierte IR-Reflexionsspektren einer Zinkblende aus Spanien dargestellt. Wie ersichtlich besitzt das kub. ZnS nur eine einzige Reststrahlenbande und damit auch nur eine einzige infrarotaktive Gitterschwingung. Die in den Spektren auf den oberen Flanken eingetragenen Punkte markieren jene Frequenzen, bei der die Reflexion bezüglich des gewählten n_1 und α total wird. Die aufgrund der Messung erhaltene Dispersion des Brechungsindex der Zinkblende in diesem Spektralbereich zeigt die Abbildung 3. Bemerkenswert ist, daß der Verlauf der Dispersionskurve lange relativ flach ist und erst knapp vor dem Frequenzbereich der Reststrahlenbande sehr steil wird. Es ist dies ein Verhalten, wie es Helmholtz bereits voriges Jahrhundert durch Einführung von Oszillatoren annahm, um die in der Maxwell'schen Theorie nicht enthaltene Dispersion des Brechungsindex zu erklären. Die Grundidee dabei ist die Vorstellung eines bewegungsfähigen gebundenen Systems (d.h. eines Oszillators, also z.B. eines Kristallgitters), daß durch eine einfallende elektromagnetische Welle in einen Resonanzzustand versetzt wird. Die zu lösende Aufgabe besteht nun darin, anzugeben wie sich die Phasengeschwindigkeit der sich im System (Kristallgitter) ausbreitenden polaren Gitterwellen bei Annäherung an die bzw. bei Entfernung von den Eigenfrequenzen des Kristallgitters verhält. Dies erreicht man durch

Einführung sog. Resonanzterme. Im Falle der Existenz einer einzigen Reststrahlenbande erhält man, in Einheiten der Lichtgeschwindigkeit c ausgedrückt, für die Phasengeschwindigkeit der polaren Gitterwellen die Gleichung

$$v_p = \frac{1}{\sqrt{\epsilon^\infty \frac{\omega_{Lo}^2 - \omega^2}{\omega_{To}^2 - \omega^2}}} \quad (4).$$

In Gl. (4) bedeuten:

- ϵ^∞ = die hochfrequente Dielektrizitätskonstante,
- ω_{Lo} = die longitudinal optische Eigenfrequenz des Kristallgitters,
- ω_{To} = die transversal optische Eigenfrequenz des Kristallgitters und
- ω = die Kreisfrequenz der einfallenden elektromagnetischen Welle.

Alle angeführten Parameter (d.s. $\epsilon^\infty, \omega_{Lo}, \omega_{To}$) können mit Hilfe der ATR-Methode auf experimentellem Weg bestimmt werden. Für die untersuchte Zinkblende ergaben sich folgende Werte:

$$\begin{aligned} \epsilon^\infty &= 4,00 \\ \omega_{Lo} &= 350 \pm 5 \text{ [cm}^{-1}\text{]} \\ \omega_{To} &= 311 \pm 5 \text{ [cm}^{-1}\text{]}. \end{aligned}$$

Nimmt man jetzt die Definition des Brechungsindex

$$n = \frac{\text{Phasengeschwindigkeit des Lichtes im Vakuum}}{\text{Phasengeschwindigkeit des Lichtes im Medium}} \quad (5)$$

zu Hilfe, so erhält man aus Gl. (5) durch Umformen und geeignetes Einsetzen von Gl. (4) in Gl. (5) einen Ausdruck für die Dispersion des Brechungsindex

$$n(\omega) = \sqrt{\epsilon^\infty \frac{\omega_{Lo}^2 - \omega^2}{\omega_{To}^2 - \omega^2}} \quad (6).$$

Mit Gl. (6) ist man in der Lage, das Verhalten des Brechungsindex bei Annäherung an die bzw. bei Entfernung von den Eigenfrequenzen des Kristallgitters zu beschreiben. Die in Abbildung 3 dargestellten gemessenen Brechungsindizes liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit der ATR-Methode stets auf der nach Gl. (6) berechneten Dispersionskurve des Brechungsindex der Zinkblende aus Spanien.

Abschließend läßt sich also feststellen, daß mit Hilfe der ATR-Methode durch Ausnützung des Grenzwinkels der Totalreflexion die Dispersion des Brechungsindex im Infraroten sehr einfach gemessen werden kann. Darüberhinaus ist es möglich, bei entsprechender Zugrundelegung theoretischer Vorstellungen über das Dispersionsverhalten polarer Gitterwellen, die Dispersion des Brechungsindex aus experimentell bestimmten Parametern zu berechnen und mit dem ATR-Experiment quantitativ zu vergleichen.

Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. J. Zemann für seine Förderung der Arbeit, für Diskussionen und für seine zahlreichen konstruktiven Beiträge. Mein Dank gilt ferner den Herren Prof. Dr. J. Derkosch und Dr. W. Mikenda für die Bereitstellung der ATR-Zusatzeinrichtung. Meinem Freund Doz. Dr. R. Claus (Ludwig-Maximilians-Universität München) bin ich zu ganz besonderem Dank verpflichtet, denn ohne ihn wäre es nicht zu dieser Arbeit gekommen.

Die Arbeit wurde in dankenwerter Weise vom österreichischen Fond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt Nr. P 3735).

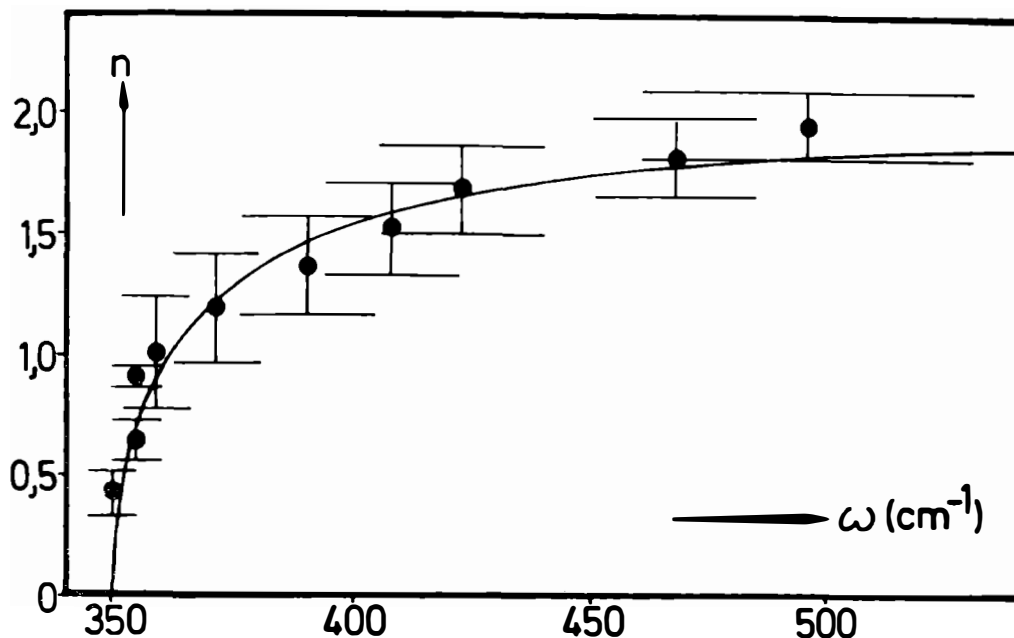


Abb. 3. Gemessene (Meßpunkte mit Fehlerbalken) und gerechnete (durchgezeichnete Kurve) Dispersion des Brechungsindex einer Zinkblende aus Spanien im Frequenzbereich der longitudinal optischen Eigenfrequenz des Kristallgitters.

Literatur zur Optik

- M. BORN, Optik, Ein Lehrbuch der elektromagnetischen Lichttheorie, 3. Aufl., Springer Verlag (1972)
- A. SOMMERFELD, Optik, Vorlesungen über Theoretische Physik, Bd. 4, Nachdruck d. 3. durchges. Aufl., Verlag Harri Deutsch (1978)

Literatur zur Polaritonentheorie

- M. BORN, K. HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford (1954)
- K. HUANG, Proc. Roy. soc. A208, 352 (1951)
- R. CLAUS, Phys. Stat. Sol. (b) 100, 9 (1980)

Literatur zur ATR-Methode

- N.J. HARRICK, Internal Reflection Spectroscopy, Interscience Publ., J. Wiley & Sons, New York (1967)
- R. CLAUS, L. MERTEN, J. BRANDMOLLER, Tracts in Modern Physics 75, 178 (1975)
- M. BEHMER, R. CLAUS, Phys. Rev. B30, 4800 (1984)
- M. BEHMER, Fortschr. d. Mineralogie 62, Beiheft 1, (1984)
- M. BEHMER, Die Anwendung der ATR-Methode in der Mineralogie, Thesis Universität Wien (1985)