

Optische Reflexionen innerhalb von ZnS-Kristallen mit Stapelfehlern

DIETER SIEBERT und HEINRICH TEITGE

Professur für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 20 a, 838–840 [1965]; eingegangen am 1. April 1965)

It is shown that within ZnS-crystals containing stacking faults light is reflected by planes that are perpendicular to the c -axis. From the intensity of this reflection the order of magnitude of the number of planes that are responsible for this reflection can be estimated.

Bei ZnS-Kristallen, die aus der Dampfphase durch Sublimation gezüchtet werden, stellt man an Spaltstücken mit parallelen Flächen schon mit bloßem Auge eine Streifenstruktur fest. Unterm Polarisationsmikroskop zeigen Spaltblättchen von einigen Zehntel-Millimetern in Dunkelstellung ein Feld von Streifen in den verschiedensten Farben in regelloser Reihenfolge¹. Auch im Elektronenmikroskop kann eine Streifenstruktur festgestellt und weiter aufgelöst werden².

Alle diese Streifen verlaufen senkrecht zu einer ausgezeichneten Achse mit pseudo-hexagonaler Symmetrie (c -Achse), die durch Stapelfehler innerhalb einer im übrigen kubischen Struktur zustande kommt. Im folgenden soll gezeigt werden, daß Licht innerhalb solcher Kristalle an Ebenen reflektiert wird, die ebenfalls senkrecht zur c -Achse durch den ganzen Kristall verlaufen.

Experimentelles

Die Kristalle wurden nach der Methode von NISHIMURA³ durch Sublimation in einer Atmosphäre von sauerstofffreiem Stickstoff hergestellt. Es wurden Blättchen geschliffen und poliert, einmal parallel zur c -Achse, zum anderen ziemlich genau senkrecht dazu. Ihre Flächen betragen $\frac{1}{2}$ – $\frac{1}{4}$ cm², die äußere Begrenzung war unregelmäßig. Die Dicken variierten von 0,2 bis 2,6 mm. Sämtliche Proben waren farblos durchsichtig. — Von einer Quecksilberhöchstdrucklampe wurde ein schmales Lichtbündel ausgeblendet, dessen Querschnitt kleiner als die Kristalloberfläche war. Das durch den Kristall durchgegangene Licht und das an inneren Ebenen reflektierte Licht wurde mit Photozelle und $\mu\mu$ -Ampèremeter gemessen. Es wurde sowohl das unzerlegte Quecksilberspektrum verwendet als auch die durch Interferenzfilter herausgefilterten Linien um 578 und 435 nm.

Ergebnisse

Bei der ersten Gruppe von Messungen wurden Kristalle benutzt, die parallel zu c geschliffen waren.

¹ J. SINGER, Phys. Chem. Solids **24**, 1645 [1963].

² H. BLANK, P. DELAVIGNETTE, R. GEVERS u. S. AMELINCKX, phys. stat. sol. **7**, 747 [1964].

Das Licht traf unter 45° gegen die Oberfläche auf. Neben dem durchgegangenen Strahl der Intensität I_d und dem an Vorder- und Rückfläche reflektierten Strahl tritt ein weiterer Reflex der Intensität I_r aus der Rückfläche aus, ebenfalls in der Einfallsebene und unter dem Einfallswinkel γ gegen die Flächennormale geneigt, aber entgegengesetzt wie der durchgelassene Strahl (Abb. 1). Er ist wie der an den

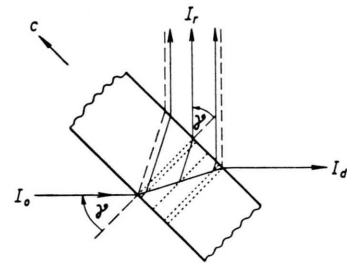


Abb. 1. Innere Reflexionen für einen Kristall parallel c geschliffen.

Oberflächen reflektierte Strahl polarisiert und enthält bei auftreffendem weißen Licht nach visueller Beobachtung einen größeren Blauanteil. Der Querschnitt dieses reflektierten Lichtbündels wächst mit zunehmender Kristalldicke. Das Verhältnis I_r/I_d ist in Abb. 2 für verschiedene Kristalle derselben Sorte gegen deren Dicke D aufgetragen, einmal bei Einstrahlung von 578 nm, zum anderen bei Einstrahlung von 435 nm.

Bei der zweiten Gruppe von Messungen wurde ein Kristall von 1 mm Dicke benutzt, dessen Oberflächennormale um 6° gegen die c -Achse geneigt waren, wie unter dem Polarisationsmikroskop mittels Universaldrehtisch festgestellt wurde. Das Licht wurde genau senkrecht zur Oberfläche eingestrahlt. Es tritt dann ein Reflex I_1 unter einem Winkel β von 30° gegen die Normale aus der Oberfläche aus.

³ J. NISHIMURA, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. Ser. A **12**, 384 [1960].



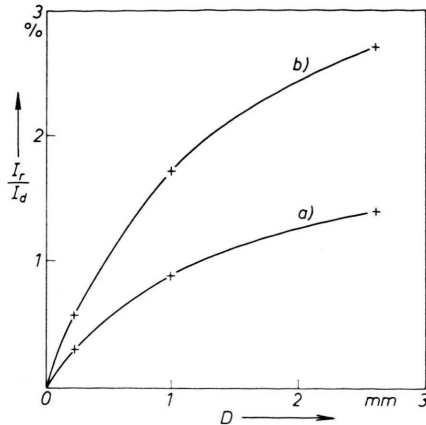


Abb. 2. Innere Reflexion in Abhängigkeit von der Dicke D des Kristalls; a) bei Einstrahlung von 578 nm, b) bei Einstrahlung von 435 nm.

Dies entspricht einem Einfallswinkel α im ZnS-Material von 12° , gerechnet mit $n = 2,5$ als mittlerem Wert für Hg-Licht (vgl. das Schema in Abb. 3). Bei Verwendung von weißem Licht zeigt der Reflex farbige Ränder (rot innen, blau außen). Ferner konnten 2 etwa gleich starke, aber schwächere Strahlen der Intensität I_2 und I_3 in der vom Lot und dem erstgenannten Reflex gebildeten Ebene beobachtet werden, die aus der Rückfläche austraten, ebenfalls unter 30° nach beiden Seiten zur Oberflächennormalen geneigt (Abb. 3). Ihre Intensitäten im Ver-

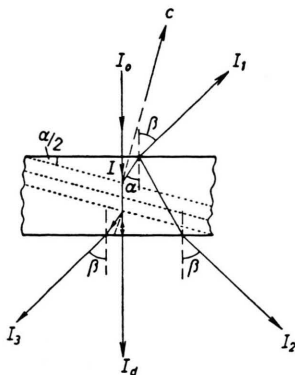


Abb. 3. Innere Reflexionen für einen Kristall, dessen c -Achse einen spitzen Winkel mit der Oberflächennormalen bildet ($\alpha = 12^\circ$, $\beta = 30^\circ$).

hältnis zur durchgelassenen Strahlung I_d betragen der Reihe nach für das weiße Hg-Licht

$$I_1/I_d = 0,65\%, \quad I_2/I_d = 0,15\%, \quad I_3/I_d = 0,13\%.$$

Diskussion

Sämtliche Meßergebnisse können zwanglos durch Reflexionen an vielen, inneren Ebenen senkrecht c erklärt werden, wie Abb. 1 und 3 unmittelbar zeigen. Je dicker der Kristall, um so stärker ist danach der gesamte reflektierte Strahl, da immer mehr Ebenen zur Reflexion beitragen (Abb. 2). Dabei wird vorausgesetzt, daß keine Phasenbeziehungen zwischen den an den einzelnen Ebenen reflektierten Anteilen die Intensität beeinflussen. Diese Voraussetzung kann wohl als erfüllt gelten, da sich bei keiner Art der Beobachtung eine irgendwie regelmäßige Streifenstruktur feststellen läßt. Die Stärke der Reflexe I_2 und I_3 im Verhältnis zu I_1 kann sofort aus den Gesetzen der Reflexion und Brechung angegeben werden. Vernachlässigt man die Abschwächung des im Material verlaufenden Strahls I im Verlauf des Durchganges ($I_3 < I_2 < I_1 \ll I_d$), so ist:

$$\begin{aligned} I_d &= (1 - R) I, \\ I_1 &= r(1 - R_a) I, \\ I_2 &= r R_a(1 - R_a) I, \\ I_3 &= r R(1 - R_a) I. \end{aligned}$$

Dabei ist $R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2 = 0,18$ für einen mittleren Brechungsindex von $n = 2,5$ und $R_a = 0,23$ als Reflexionskoeffizient für die Grenzfläche ZnS - Luft bei einem Einfallswinkel $\alpha = 12^\circ$. r ist der aufsummierte Anteil der Reflexionen an den inneren Ebenen. Nach obigen Gleichungen ist in guter Übereinstimmung:

$$\begin{aligned} I_3/I_1 &= R = 0,18 \quad (\text{gemessen } 0,20), \\ I_2/I_1 &= R_a = 0,23 \quad (\text{gemessen } 0,23). \end{aligned}$$

Interessant ist nun die Größe r . Der Kristall habe N Schichten, die für die inneren Reflexionen maßgebend sind. An zwei aufeinanderfolgenden Schichten werde im Durchschnitt derselbe Bruchteil vom auftreffenden Strahl I reflektiert, entsprechend einem mittleren Brechungsindexunterschied Δn dieser Schichten. Da I fast senkrecht auf die Schichten auftrifft und nicht merklich durch die inneren Reflexionen geschwächt wird, kann man setzen:

$$r = N \left(\frac{\Delta n}{2n} \right)^2 \approx \frac{I_1}{I_d}.$$

Setzt man hier für r den gemessenen Wert von ungefähr 0,5% ein und für Δn als obere Schranke den Unterschied der Brechungsindizes des rein kubi-

schen und rein hexagonalen Materials für den ordentlichen Strahl zu 0,01, so ergibt sich ein Wert für N von ungefähr 1000. Bei der Dicke der Probe von 1 mm beträgt also der durchschnittliche Abstand von 2 Schichten höchstens 1μ . Damit liegt der mittlere Abstand in der Größenordnung der Wellenlänge. Da in diesem Bereich das Reflexionsvermögen von der Schichtdicke abhängt und mit abnehmender Schichtdicke oder zunehmender Wellenlänge gegen Null geht, erklären wir so die Tatsache, daß die inneren Reflexionen für kurzwelliges Licht stärker sind als für langwelliges, wie die subjektive Beobachtung und die Abb. 2 zeigen. Es liegt nun nahe, die für die inneren Reflexionen verantwortliche Schichtung mit der unter dem Polarisationsmikroskop zu beobachtenden farbigen Streifenstruktur in Zusammenhang zu bringen, da beide Erscheinungen auf Änderungen der Brechungsindizes von Bereich zu Bereich beruhen. Allerdings ist für die beobachtete Reflexion bei Lichteinfall in Richtung der c -Achse der Unterschied des Brechungsindex n_o für

den ordentlichen Strahl von Bereich zu Bereich maßgebend, während für die verschieden gefärbten Streifen unter dem Polarisationsmikroskop die Änderung der Differenz ($n_o - n_e$) entscheidend ist, wobei n_e der Brechungsindex für den außerordentlichen Strahl ist. Ein Abzählen der farbigen Streifen, d. h. der Bereiche in sich gleicher Doppelbrechung ($n_o - n_e$) war schwierig, da die Streifen auch bei stärkster Vergrößerung nicht immer klar voneinander getrennt werden konnten. Doch ließen sich bei 450-facher Vergrößerung etwa 500 Streifen pro Millimeter auszählen, in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit BAUM und DARNELL⁴. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß die Schichtung, deren Brechungsindexunterschiede für die beobachtete innere Reflexion maßgebend sind, dieselbe ist, die zur Streifenstruktur unterm Polarisationsmikroskop führt.

Herrn Prof. Dr. F. MATOSI sind wir sehr zu Dank verpflichtet für das große Interesse und wertvolle Diskussionen. Herrn Dipl.-Chem. A. RÄUBER, Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg/Br., danken wir für die zur Verfügung gestellten Kristalle. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Unterstützungen.

⁴ F. J. BAUM u. F. J. DARNELL, J. Electrochem. Soc. **109**, 165 [1962].