

hcp-Argoneinkristalle: Zucht und Messung der Doppelbrechung

W. HÄGELE, W. PROBST, K. DELLIAN, J. HINGSAMMER und E. LÜSCHER

Physik-Department der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **26 a**, 419—422 [1971]; eingegangen am 14. November 1970)

Herrn Professor Dr. H. Maier-Leibnitz zum 60. Geburtstag gewidmet

hcp Argon single Crystals: Growth and Measurement of Birefringence

A procedure for growing hcp argon single crystals doped with oxygen is described. The hcp crystal structure is confirmed by birefringence and neutron scattering experiments. The birefringence at 77 °K of a hcp argon single crystal doped with 2% oxygen is determined to be $n_e - n_o = + (2.11 \pm 0.63) \cdot 10^{-6}$. From this result one can calculate the Lorentz field factors, obtaining $f_o = (333\,328.6 \pm 1.4) \cdot 10^{-6}$ and $f_e = (333\,342.7 \pm 2.8) \cdot 10^{-6}$. Using Ewald's theory of structural birefringence to determine $\sigma = c/a$ from the measured birefringence yields $\sigma = (163\,451 \pm 3) \cdot 10^{-5}$. This value definitely excludes the ideal hcp structure ($\sigma = 1.63299$), in contrast with the results of X-ray measurements.

hcp-Argoneinkristalle wurden in erster Linie für gitterdynamische Untersuchungen hergestellt. Phonondispersionskurven, Kompressibilität und elastische Konstanten lassen sich mit der Theorie vergleichen, was letztlich einem Test der Potentialkurve des Argonatoms im Kristallverband dient. Im folgenden wird ein Verfahren zur Zucht von hcp-Argoneinkristallen angegeben; ebenso wird über deren Nachweis und über Messungen der Doppelbrechung berichtet.

1. Zucht und Nachweis von hcp-Argoneinkristallen

Reines Argon kristallisiert in der fcc-Phase; Strukturuntersuchungen in den letzten Jahren^{1–3} haben jedoch ergeben, daß schon kleine Beimengungen von N₂⁴, O₂⁵ oder CO⁶ die in reinem Argon metastabile hcp-Phase^{1,2,7} stabilisieren. GSÄNGER et al.⁸ beschreiben eine Kristallzuchtapparatur, mit der fcc-Argoneinkristalle hergestellt werden können; die Zucht erfolgt nach einer modifizierten Bridgeman-Methode aus der flüssigen Phase.

Es konnte nun der Nachweis erbracht werden, daß nach diesem Zuchtverfahren durch Zugabe von Sauerstoff (0,2%, 2%, 5%) zum Argongas einige

cm³-große Argonkristalle mit hcp-Struktur gezogen werden können⁹. Der Nachweis der hcp-Einkristalle und die Bestimmung ihrer Größe erfolgte einerseits durch Neutronen-Bragg-Streuung bei 4,2 °K (der 100-Reflex tritt nur im hcp-Gitter auf, nicht im fcc-Gitter); andererseits führte das Einbringen der doppelbrechenden Kristalle zwischen gekreuzte Polarisatoren zur Aufhellung des Gesichtsfeldes. Aus der Größe der Flächen, die sich in verschiedenen Beobachtungsrichtungen bei simultaner Drehung beider Polarisatoren aufhellen, wurde das Volumen der Einkristalle abgeschätzt.

2. Doppelbrechung

Die Lorentzsche Theorie des Lorentz-Feldes liefert für das lokale elektrische Feld E_{loc} in einem polarisierbaren Medium mit der Polarisation P an einem Aufpunkt mit isotroper Umgebung den Ausdruck

$$E_{loc} = E + E^L \text{ mit } E^L = \frac{1}{3} 4 \pi P,$$

wobei E das makroskopische elektrische Feld darstellt. Der Beitrag $E^L = \frac{1}{3} 4 \pi P$ zum lokalen Feld heißt Lorentz-Feld, der Faktor $\frac{1}{3}$ in dieser Beziehung Lorentz-Feldfaktor.

In optisch einachsigen Medien wird obige Beziehung dahingehend modifiziert, daß an die Stelle

¹ L. MEYER, C. S. BARRETT u. P. HAASEN, J. Chem. Phys. **40**, 2744 [1964].

² C. S. BARRETT u. L. MEYER, J. Chem. Phys. **41**, 1078 [1964].

³ C. S. BARRETT u. L. MEYER, Proc. of IX. Int. Conf. on Low Temperature Physics, Plenum Press, New York 1965.

⁴ C. S. BARRETT u. L. MEYER, J. Chem. Phys. **42**, 107 [1965].

⁵ C. S. BARRETT, L. MEYER u. J. WASSERMAN, J. Chem. Phys. **44**, 998 [1966].

⁶ C. S. BARRETT u. L. MEYER, J. Chem. Phys. **43**, 3502 [1965].

⁷ I. LEFKOWITZ, K. KRAMER u. M. A. SHIELDS, J. Appl. Phys. **38**, 4867 [1967].

⁸ M. GSÄNGER, H. EGGER, G. FRITSCH u. E. LÜSCHER, Z. Angew. Phys. **26**, 334 [1969].

⁹ W. PROBST, Diplomarbeit am Physik-Department der TU München 1969.



des skalaren Lorentz-Feldfaktors ein feldunabhängiger, jedoch strukturabhängiger Tensor tritt, in dessen Diagonaldarstellung die Komponenten des Lorentz-Feldes dann durch die Lorentz-Feldfaktoren f_i vermöge

$$E_i^L = f_i 4 \pi P_i \quad \text{mit} \quad f_1 = f_2 = f_0; \quad f_3 = f_e$$

gegeben sind.

Die Theorien rein struktureller Doppelbrechung bei optisch einachsigen Medien¹⁰⁻¹², die jeweils von der Isotropie der einzelnen Gitterbausteine ausgehen, ergeben in Analogie zu der Lorentz-Lorenz-Beziehung im optisch isotropen Feld

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4 \pi}{3} N \alpha \quad \text{oder} \quad n^2-1 = \left(\frac{1}{4 \pi N \alpha} - \frac{1}{3} \right)^{-1} \quad (1)$$

die Dispersionsgleichungen

$$\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2+3(f_0-\frac{1}{3})(n_0^2-1)} = \frac{4 \pi}{3} N \alpha \quad (2)$$

$$\text{oder} \quad n_0^2-1 = \left(\frac{1}{4 \pi N \alpha} - f_0 \right)^{-1}$$

für den ordentlichen Brechungsindex n_0 und

$$\frac{n_e^2-1}{n_e^2+2+3(f_e-\frac{1}{3})(n_e^2-1)} = \frac{4 \pi}{3} N \alpha \quad (3)$$

$$\text{oder} \quad n_e^2-1 = \left(\frac{1}{4 \pi N \alpha} - f_e \right)^{-1}$$

für den außerordentlichen Brechungsindex n_e ; dabei ist N die Anzahl der Teilchen pro cm^3 mit der Polarisierbarkeit α .

Die Ewaldsche Theorie der Doppelbrechung^{11,12} gestattet nun die Berechnung der Lorentz-Feldfaktoren für eine vorgegebene Gitterstruktur; speziell für hcp-Struktur¹³ wurden als Funktion des Verhältnisses $\sigma = c/a$ die aus der Theorie folgenden Strukturgrößen ψ_y und ψ_z berechnet, die mit den Lorentz-Feldfaktoren über die einfache Beziehung

$$f_0 = 1 + \frac{1}{2} \psi_y; \quad f_e = 1 + \frac{1}{2} \psi_z \quad (4)$$

verknüpft sind. Das Ergebnis numerischer Berechnungen von ψ_y und ψ_z in der näheren Umgebung des idealen σ -Wertes ($\sigma = 1,63299$) ist in Abb. 1 dargestellt.

Aus den Beziehungen (2), (3) und (4) folgt die sogenannte Havelock-Beziehung¹⁰ für strukturelle Doppelbrechung

$$\frac{1}{n_0^2-1} - \frac{1}{n_e^2-1} = \frac{1}{2} (\psi_z - \psi_y). \quad (5)$$

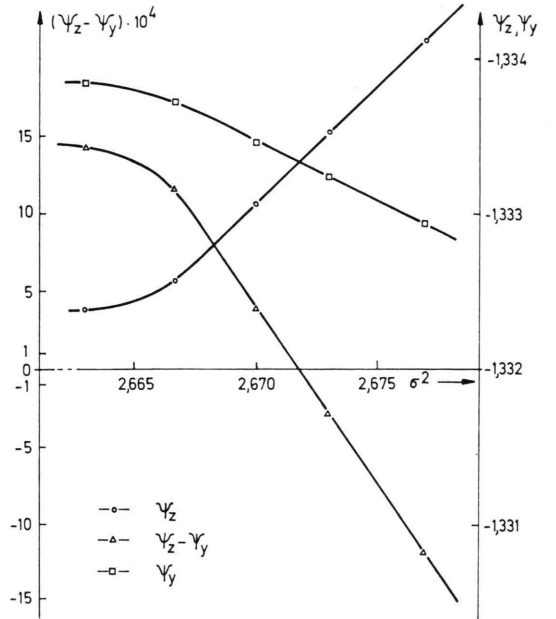


Abb. 1. Graphische Darstellung der berechneten Strukturgrößen für verschiedene σ -Werte.

Wegen der speziellen Eigenschaften der Edelgase und der dichtesten Kugelpackung der fcc- und hcp-Struktur erscheint die Annahme plausibel, daß die Polarisierbarkeit der Argonatome in beiden Strukturen isotrop und gleich ist; somit scheint die Grundvoraussetzung zur Anwendbarkeit der Theorien struktureller Doppelbrechung gegeben.

Da außerdem bei idealem σ -Wert⁵ beide Strukturen die gleiche Dichte aufweisen, ist das Produkt $N \alpha$ als die einzige Wellenlängen- und dichteabhängige Variable in den Dispersionsgleichungen (2) und (3) wegen

$$N_{\text{fcc}} \alpha_{\text{fcc}} = N_{\text{hcp}} \alpha_{\text{hcp}} = (3/4 \pi) (n^2 - 1) / (n^2 + 2)$$

durch die bekannten Brechzahlen $n(\lambda)$ von festem optisch isotropen Argon¹⁴ vollständig bestimmt. Aus (2) und (3) läßt sich über die Beziehung

$$n_e - n_0 \approx \frac{\frac{1}{2} (\psi_z - \psi_y)}{2 n \left[\frac{1}{4 \pi N \alpha} - (1 + \frac{1}{2} \psi_z) \right] \left[\frac{1}{4 \pi N \alpha} - (1 + \frac{1}{2} \psi_y) \right]}$$

die Brechzahldifferenz abschätzen (wegen der relativ großen Unsicherheit in der Größe $\psi_z - \psi_y$

¹⁰ T. H. HAVELOCK, Proc. Roy. Soc. London **80**, 28 [1907].

¹¹ P. P. EWALD, Ann. Phys. **49**, 1 [1916].

¹² P. P. EWALD, Ann. Phys. **64**, 253 [1921].

¹³ R. KRONIG u. R. K. M. SONNEN, Physica **24**, 432 [1958].

¹⁴ A. C. SINNOCK u. B. L. SMITH, Phys. Rev. **181**, 1297 [1969].

kann diese Berechnung nur den Charakter einer Abschätzung haben):

$$n_e - n_0 \approx 8 \cdot 10^{-5}.$$

Mit den nun offenbar zulässigen Vereinfachungen $n_e n_0 \approx n^2$, $n_e + n_0 \approx 2n$ erhält man die Doppelbrechung aus der Havelock-Beziehung (5) in sehr guter Näherung:

$$n_e - n_0 = \frac{1}{2} (\psi_z - \psi_y) (n^2 - 1)^2 / 2n. \quad (6)$$

Durch die genaue Kenntnis der Brechzahlen¹⁴ n und die extreme σ -Abhängigkeit der Größe $\psi_z - \psi_y$ (Abb. 1) bietet sich (6) zur experimentellen Bestimmung von σ -Werten mit sehr großer Genauigkeit an.

Die Größenordnung der zu erwartenden Doppelbrechung verlangt eine direkte Messung der Brechzahldifferenz.

Linear polarisiertes monochromatisches Licht spaltet bei senkrechtem Einfall auf eine planparallele doppelbrechende Kristallprobe in zwei zueinander senkrecht polarisierte Komponenten auf, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit durch das doppelbrechende Medium bewegen und dieses dann mit einer relativen Phasendifferenz φ zueinander wieder verlassen. Dieser Phasendifferenzwinkel φ kann durch Analyse des den Kristall verlassenden i. a. elliptisch polarisierten Lichts nach der sogenannten 45°-Methode¹⁵ gemessen werden. Der Zusammenhang zwischen dem Phasenwinkel φ , der Kristalldicke d , dem Strahlenwinkel ϑ , den die Einstrahlrichtung mit der optischen Achse des Kristalls bildet, der Wellenlänge λ und der Brechzahldifferenz ist unter der Voraussetzung $|n_e - n_0| \ll 1$ gegeben durch

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (n_e - n_0) \sin^2 \vartheta. \quad (7)$$

Eine schematische Darstellung des Strahlenganges durch die Meßapparatur ist in Abb. 2 dargestellt. Zur Vermeidung von Phasendifferenzen aufgrund der Reflexionen an den Umlenkprismen wurden Porro-Prismen^{16, 17} verwendet.

Wie unmittelbar aus (6) und (7) hervorgeht, genügt zum experimentellen Nachweis der Anwendbarkeit der Theorie struktureller Doppelbrechung die Kenntnis der Meßgröße φ bei verschiedenen

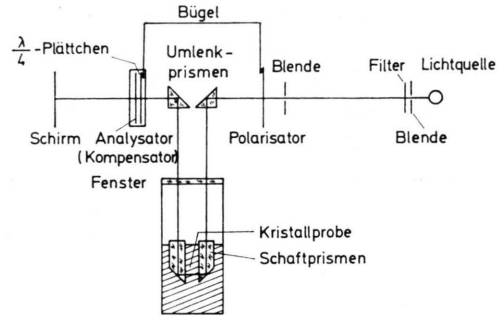


Abb. 2. Schematische Anordnung zur Messung der Doppelbrechung.

Wellenlängen für einen Kristall (d. h. bei gleichem d und gleichem ϑ); λ ist durch die monochromatische Lichtquelle vorgegeben. Die relative Dispersions der Brechzahldifferenz kann somit einmal aus φ - und λ -Werten experimentell bestimmt und zum

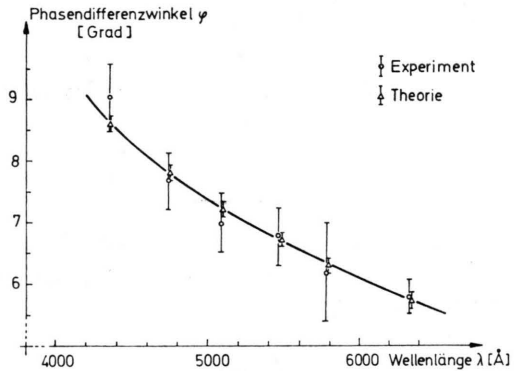


Abb. 3. Experimentelle Werte des Phasendifferenzwinkels in Abhängigkeit von der Wellenlänge im Vergleich zu den nach Gl. (3) berechneten Werten.

anderen aus bekannten isotropen Brechzahlwerten berechnet werden. Der Vergleich beider Resultate entscheidet über die Gültigkeit der Theorie (Abb. 3).

$$\left. \frac{(n_e - n_0) \lambda_i}{(n_e - n_0) \lambda_0} \right|_{\text{exp}} = \frac{\varphi_i \lambda_i}{\varphi_0 \lambda_0}; \quad (8)$$

$$\left. \frac{(n_e - n_0) \lambda_i}{(n_e - n_0) \lambda_0} \right|_{\text{ber}} = \frac{(n_{\lambda_i}^2 - 1)^2}{n_{\lambda_i}} \frac{n_{\lambda_0}}{(n_{\lambda_0}^2 - 1)^2}.$$

Zur experimentellen Bestimmung der Kristallorientierung (ϑ) wie zur experimentellen Ermittlung des Vorzeichens der Brechzahldifferenz bei zunächst noch unbekannter Größe der Doppelbre-

¹⁵ S. FLÜGGE (Herausgeber), Handbuch der Physik (PH), Bd. XXIV (Grundlagen der Optik), Springer-Verlag, Berlin 1956.

¹⁶ A. KÖNIG u. W. WIEN, F. Harms Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XX, 2. Teil (Geometrische Optik), Akademische Verlagsanstalt m.b.H. Leipzig 1929.

¹⁷ J. E. VOS, B. S. BLAISSE, D. A. E. BONN, W. J. VAN SCHERPENZEEL u. R. KINGSMA, Physica 37, 51 [1967].

chung $n_e - n_0$ wurde ein geeignetes Verfahren entwickelt¹⁸.

Quantitative Doppelbrechungsmessungen in zwei zueinander senkrechten Richtungen x und y bei gleicher Kristalldicke in beiden Richtungen gestatten nicht nur die eindeutige Bestimmung der optischen Achse, sondern liefern darüber hinaus auch das Vorzeichen der Doppelbrechung, dessen Kenntnis für die Genauigkeit der optischen Bestimmung der Größe σ von entscheidender Bedeutung ist (Abb. 1).

Da es in jeder der beiden Einstrahlrichtungen zwei zueinander senkrechte Polarisations Ebenen gibt, von denen eine im Hauptschnitt des Kristalls liegt und in denen daher linear polarisiert einfallendes Licht den Kristall unverändert linear polarisiert wieder verläßt, erhält man zunächst vier mögliche Orientierungen der optischen Achse im Raum als Schnittgeraden dieser vier Polarisations Ebenen. Außerdem ist bei der φ -Bestimmung nach der 45° -Methode (die eingestrahelte Polarisationsrichtung bildet dabei mit dem Hauptschnitt des Kristalls einen Winkel von 45°) das Vorzeichen des Phasendifferenzwinkels φ davon abhängig, welche der beiden Komponenten, in die das einfallende linear polarisierte Licht aufspaltet, im Kristall sich mit der größeren bzw. kleineren Geschwindigkeit ausbreitet. Damit kann in jeder Richtung aufgrund des gemessenen Vorzeichens von φ einer Polarisations Ebene die größere und einer die kleinere Ausbreitungsgeschwindigkeit zugeordnet werden. Durch die Schnittgerade der beiden „schnellen“ Polarisations Ebenen und durch die Schnittgerade der beiden „langsamen“ Polarisations Ebenen sind also die bisher vier möglichen ausgezeichneten Richtungen im Kristall auf zwei reduziert.

Da nun andererseits die gemessenen φ -Werte – unabhängig von deren Vorzeichen – in den Richtungen x bzw. y proportional zu $\sin^2 \vartheta_y$ sind (ϑ_x, ϑ_y sind die Winkel, die die optische Achse mit der x - bzw. y -Achse bildet), kann über das Verhältnis der φ -Werte in den beiden zueinander senkrechten Richtungen bei gleicher Wellenlänge und gleicher Kristalldicke eine Entscheidung zwischen den beiden noch möglichen Orientierungen der optischen Achse getroffen werden. Das Vorzeichen der Brech-

zahldifferenz richtet sich danach, ob die optische Achse sich als Schnittpunkt der „schnellen“ oder der „langsamen“ Polarisations Ebenen erweist.

Die Probenherstellung erfolgte durch Einwachsenlassen von vier Prismen in den Kristall. Mit Hilfe von qualitativen Polarisations experimenten konnte nachgewiesen werden, daß über die gesamte Meßstrecke einheitlich orientiertes einkristallines Material vorlag. Auch ist bekannt, daß Glasteile aus BK7 die man in Argon einwachsen läßt, keinerlei Doppelbrechung zeigen¹⁹.

Die folgenden Ergebnisse beziehen sich auf einen 2%-O₂-dotierten hcp-Argoneinkristall bei 77 °K. Die Gültigkeit der Beziehung (6) wurde mit den in (8) angegebenen Verfahren getestet; das Resultat zeigt Abbildung 3. Die gemessenen Werte sind im Rahmen der angegebenen Fehler mit den berechneten verträglich.

Der Absolutwert der Brechzahldifferenz ergibt sich bei $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ zu

$$n_e - n_0 = + (2,11 \pm 0,63) \cdot 10^{-6}.$$

Die Sauerstoffdotierung von 2% bewirkt schätzungsweise einen Fehler von maximal^{18, 20} 2%.

Die Lorentz-Feldfaktoren ergeben sich zu

$$\begin{aligned} f_0 &= (333\,328,6 \pm 1,4) \cdot 10^{-6}, \\ f_e &= (333\,342,7 \pm 2,8) \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

Für die Strukturgröße $\sigma = c/a$ erhält man aus obigem Wert für die Doppelbrechung und Abb. 1

$$\sigma = (1\,634\,51 \pm 3) \cdot 10^{-5}.$$

Aufgrund dieses Resultats kann im Gegensatz zu bisherigen σ -Bestimmungen an Sauerstoff-Argon-Legierungen⁵ ideale hcp-Struktur für 2-proz. Sauerstoffzusatz bei $T = 77^\circ \text{K}$ ausgeschlossen werden. Eine Untersuchung der Doppelbrechung bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen würde eine Extrapolation des σ -Wertes auf reines Argon erlauben, was besonders für die Theorie von Interesse wäre.

P. KORPIUM, H. EGGER und M. GSÄNGER danken wir für hilfreiche Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Mittel.

¹⁸ W. HÄGELE, Diplomarbeit der Technischen Universität München 1970.

¹⁹ H. MEIXNER, private Mitteilungen, Physik-Department der Technischen Universität München 1970.

²⁰ L. GMELIN, Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Sauerstoff, Lieferung 3 bzw. Lieferung 5, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1958 bzw. 1963.