

# Zur Bestimmung der optischen Konstanten stark absorbierender Substanzen mit kleinen Probenabmessungen

Alexander v. Petersenn und Hans-Uwe Schuster

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln

Z. Naturforsch. **36a**, 662–664 (1981); eingegangen am 30. April 1981

*The Determination of Optical Constants of Small, Strongly Absorbing Specimens*

To determine the optical constants of small samples a method described by Avery is suitable insofar as it is not necessary to know the absolute value of the reflected intensity of light. The problem of beam-drift during the rotation of the polarizer is solved with a modified experimental arrangement. A computer program for the evaluation of experimental results is outlined. The optical constants of gold as taken from a crystal 0.2 mm in diameter have been measured to check the accuracy of the system.

Die Mehrzahl der in der Literatur beschriebenen Methoden [1] zur Bestimmung der optischen Konstanten stark absorbierender Stoffe beruht auf der Messung des Absolutwertes der reflektierten Lichtintensität; die Probe muß daher so groß sein, daß der gesamte einfallende Photonenstrom auf die zu untersuchende Fläche trifft.

Die hierdurch bedingten Schwierigkeiten bei der Untersuchung schlecht kristallisierender Stoffe werden durch eine von Avery [2] beschriebene Methode überwunden, bei der nicht der Absolutwert der bei einem bestimmten Einfallswinkel  $\varphi$  reflektierten Intensität, sondern das Intensitätsverhältnis  $\varrho^2$  des parallel und senkrecht zur Einfalls-Ausfallsebene polarisierten reflektierten Lichtes bei zwei Winkeln  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  gemessen wird. Die Mindestgröße des Präparates wird damit durch die Meßbarkeit des reflektierten Lichtstrahles bestimmt und kann nach unseren Untersuchungen bei einigen 1/10 mm liegen.

Die angesprochene Meßmethode weist in ihrer ursprünglichen Form zwei Nachteile auf, die durch eine entsprechende Modifizierung des Verfahrens beseitigt werden konnten.

Der erste Nachteil ist experimenteller Natur. Avery selbst weist bereits darauf hin, daß die Hauptfehlerquelle bei der Messung von  $\varrho^2$  in einem „Wandern“ des Lichtstrahles bei der Drehung des Polarisators besteht. Eigene Untersuchungen zeigten, daß sich der angesprochene Effekt auch bei sorgfältiger Justierung der optischen Komponenten nicht befriedigend unterdrücken ließ.

---

Reprint requests to Prof. Dr. H.-U. Schuster, Institut für Anorganische Chemie, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41.

0340-4811 / 81 / 0600-0662 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.

Da die Polarisation eines ursprünglich unpolarierten Lichtstrahles nach der Reflexion an der Probe im Hinblick auf die gemessene Intensität dem Fall „Polarisation vor Reflexion“ entspricht [3], wurde der Versuchsaufbau entsprechend verändert, so daß ein Eingriff auf den Strahlengang erst nach der Reflexion unmittelbar vor der Empfangszelle stattfindet (siehe Abbildung 1).

Die Wendel einer spannungsstabilisierten 250 W Quarz-Halogenlampe wird auf den Eintrittsspalt eines Zeiss-Prismenmonochromators abgebildet; am Ort der Probe entsteht das Bild des gleichmäßig ausgeleuchteten Prismas. Die unvermeidliche teilweise Polarisierung der Strahlung durch den Monochromator wird mit einem Keil-Depolarisator kompensiert.

Der von der Probe reflektierte Lichtstrahl fällt durch ein als Analysator wirkendes Glan-Thompson-Prisma in die Meßzelle (PbS-Photowiderstand für  $h\nu < 1,5$  eV, sonst Photomultiplier), die im 2 : 1-Verhältnis um die Probe geschwenkt werden kann. Zur Auffindung der bei der Bestimmung von  $\varrho^2$  benötigten Stellungen maximaler und minimaler Intensität wird die Polarisationsrichtung des Analysators mit einem stark untersetzten Motorantrieb verändert.

Die Signalverarbeitung erfolgt über einen Lock-In-Verstärker mit Digitalanzeige, der Intensitätsverlauf als Funktion der Analysatordrehung läßt sich zusätzlich auf einem Speicheroszillographen verfolgen.

Ein zweites Problem tritt bei der Auswertung der mit der beschriebenen Apparatur erhaltenen Ergebnisse auf, die durch die Tatsache erschwert wird, daß sich die von Avery angegebenen Beziehungen



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

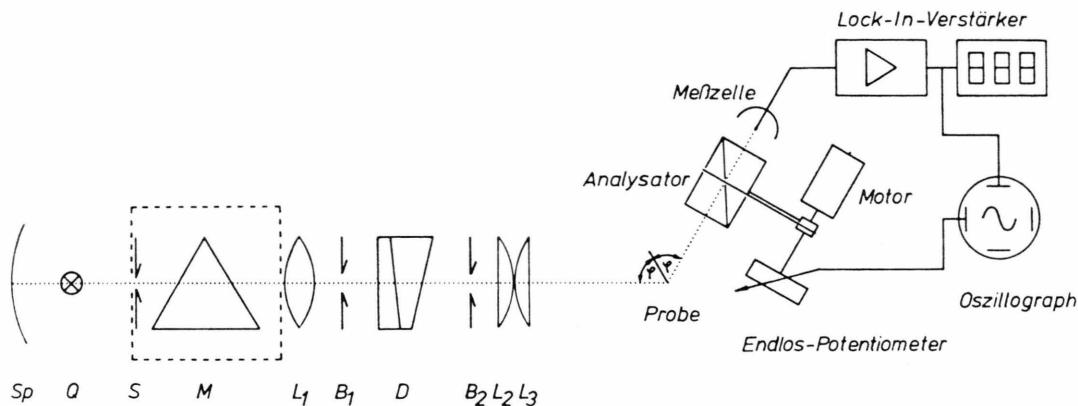


Abb. 1. Aufbau des Reflexionsspektrometers, Sp = Hohlspiegel, Q = Quarz-Halogenlampe, S = Eintrittsspalt des Monochromators M, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> = Quarzlinsen, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> = Irisblenden, D = Depolarisator.

$$\varrho^2 = \frac{a^2 + b^2 - 2 a \sin \varphi \tan \varphi + \sin^2 \varphi \tan^2 \varphi}{a^2 + b^2 + 2 a \sin \varphi \tan \varphi + \sin^2 \varphi \tan^2 \varphi}, \quad (1)$$

$$\hat{n}^2 - \sin^2 \varphi = (a - i b)^2$$

zwar leicht zur Vorhersage der zu erwartenden Meßwerte bei bekanntem Brechungsindex  $\hat{n} = n - i k$  nutzen lassen, eine Bestimmung der optischen Konstanten aus  $\varrho^2$  und  $\varphi$  aber nicht ohne weiteres möglich ist. Das vom Autor beschriebene graphische Auswertungsverfahren [2] ist – wie auch der von Lindquist und Ewald vorgeschlagene geometrische Lösungsweg [4] – relativ ungenau und ebenso zeitaufwendig wie ein Vorgehen nach der in späterer Zeit angegebenen exakten analytischen Lösung  $\hat{n}(\varrho^2, \varphi)$  [5], die zu Polynomen vierter Ordnung

und damit zu einer Vielzahl von Fallunterscheidungen führt.

Das im folgenden in seinem prinzipiellen Aufbau beschriebene Rechenprogramm löst das dargestellte Problem auf numerischem Weg;  $n$  und  $k$  werden schrittweise solange verändert, bis das damit nach (1) berechenbare Wertepaar  $\varrho_c^2(\varphi_1), \varrho_c^2(\varphi_2)$  mit den Meßwerten übereinstimmt.

Da eine Variation aller physikalisch sinnvollen Werte für  $n$  und  $k$  zu einer unnötig langen Rechenzeit führen würde, erfolgt die Verfeinerung um Näherungswerte  $n'$  und  $k'$  herum, die unter der Annahme  $\sin^2 \varphi \ll |n^2 - k^2|$  aus der dann leicht zu bildenden Umformung von (1) bestimmt werden können:

$$n' = \frac{1}{2} \frac{(1 - \varrho^2(\varphi_2)) (\sin^2 \varphi_2 \tan^2 \varphi_2 - \sin^2 \varphi_1 \tan^2 \varphi_1)}{(1 + \varrho^2(\varphi_2)) \sin \varphi_2 \tan \varphi_2 - (1 - \varrho^2(\varphi_2)) \frac{1 + \varrho^2(\varphi_1)}{1 - \varrho^2(\varphi_1)} \sin \varphi_1 \tan \varphi_1},$$

$$k' = \sqrt{-n'^2 + \frac{1 + \varrho^2(\varphi_1)}{1 - \varrho^2(\varphi_1)} 2 n' \sin \varphi_1 \tan \varphi_1 - \sin^2 \varphi_1 \tan^2 \varphi_1}. \quad (2)$$

Das hieraus wiederum nach (1) berechenbare Wertepaar  $\varrho_c^2(n, k \varphi_1), \varrho_c^2(n, k, \varphi_2)$  läßt sich mit dem Meßwertepaar  $\varrho^2(\varphi_1), \varrho^2(\varphi_2)$  vergleichen; durch Variation von  $n$  und  $k$  wird das Minimum der Funktion

$$F(n, k) = (\varrho^2(\varphi_1) - \varrho_c^2(n, k, \varphi_1))^2 + (\varrho^2(\varphi_2) - \varrho_c^2(n, k, \varphi_2))^2 \quad (3)$$

bestimmt, die entsprechenden Werte  $n$  und  $k$  werden als optische Konstanten für die betrachtete Photonenenergie ausgedrückt.

Da Vergleichsrechnungen gezeigt haben, daß sich die „wahren“ Werte  $n$  und  $k$  auch in ungünstigen Fällen ( $|n^2 - k^2|$  klein) um weniger als etwa 0,5 von  $n'$  und  $k'$  unterscheiden, erfolgt die Variation in der in Abb. 2 beschriebenen Weise in einem entsprechend kleinen Intervall.

Zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit der beschriebenen Apparatur wurden Goldkristalle untersucht, die nach einer zehntägigen Transportreaktion im geschlossenen System mit Jod [6] Begrenzungsfäden von rund 0,2 mm Durchmesser aufwiesen.

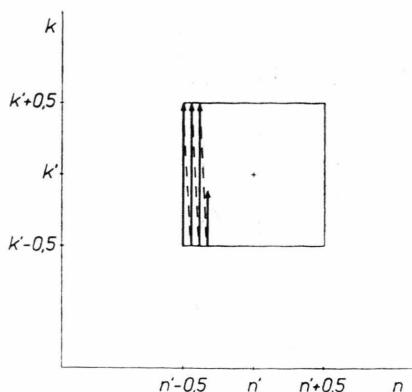


Abb. 2. Schema der Variation von  $n$  und  $k$  um den Näherungspunkt  $(n', k')$  zur Bestimmung des Minimums von Gl. (3), Auflösung des Quadrates in 40.000 Punkte.

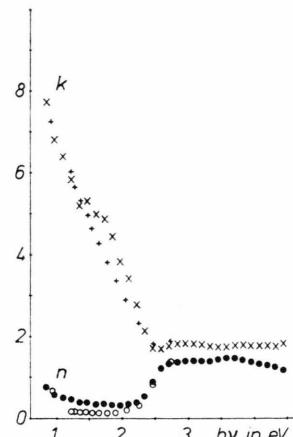


Abb. 3. Spektraler Verlauf von Brechungsindex ( $n$ ) und Absorptionskoeffizient ( $k$ ) bei Gold, Literaturwerte [7] ( $\circ$ , +) und eigene Messungen ( $\bullet$ ,  $\times$ ).

Der spektrale Verlauf von Brechungsindex und Absorptionskoeffizient im Bereich von 0,8 bis 4,5 eV ist – zusammen mit entsprechenden Literaturwerten [7] – in Abb. 3 wiedergegeben. Ähnlich große durch Abkühlung des aufgeschmolzenen Elementgemenges erhaltene Kristalle der „ternären Zintlphasen“ MgAuSn und ScAuSn konnten auf

diese Art ebenfalls in ihren optischen Eigenschaften charakterisiert werden [8].

Eine Kopie des beschriebenen Programms ist auf Wunsch bei den Verfassern erhältlich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

- [1] Vgl. z.B. R. E. Hummel, Optische Eigenschaften von Metallen und Legierungen, Springer-Verlag, Berlin 1971.
- [2] D. G. Avery, Proc. Phys. Soc. London **B65**, 425 (1952).
- [3] G. K. T. Conn und G. K. Eaton, J. Opt. Soc. Amer. **44**, 546 (1954).
- [4] R. E. Lindquist und A. W. Ewald, J. Opt. Soc. Amer. **53**, 247 (1963).
- [5] D. M. Kolb, J. Opt. Soc. Amer. **62**, 599 (1972).
- [6] Vgl. hierzu H. Schäfer, Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 40.
- [7] American Institute of Physics Handbook, D. E. Gray (Hrsg.), McGraw-Hill, New York 1963, S. 6–112.
- [8] A. v. Petersenn und H.-U. Schuster, Z. Kristallogr., im Druck.