

Elektrotransmission und Pockelseffekt an Zinkoxid*

OTTO W. MADELUNG und E. MOLLWO

Institut für Angewandte Physik an der Universität Erlangen-Nürnberg

Eingegangen am 1. September 1971

Electrotransmission and Pockels-Effect on Zincoxide

We report measurements of the electrotransmission on zincoxide. The main interest is on a structure due to the Pockelseffect. The later causes a rotation of the ellipsoid of wave normals near the isotropic point ($\Delta n=0$ for $\lambda_i=396.3$ nm) and produces, combined with the dichroitic absorption, a pronounced modulation of the transmitted light intensity, which is not connected to a critical point in the bandstructure. The observed structure can be explained and calculated in detail by means of the phenomenological theory of Pockels taking into account the symmetry of the total system crystal and electric field. Two values of the Pockels-constants at low frequencies are given.

Einleitung

Neuere Arbeiten¹ über Elektromodulation der optischen Konstanten von Kristallen unterscheiden genau die verschiedenen möglichen Geometrien zwischen Kristallachsen, Feld- und Polarisationsrichtung. Experimentelle Ergebnisse liegen für die kubischen Kristalle Germanium und Galliumarsenid vor. Wir haben bei Elektrotransmissionsmessungen an dem hexagonalen und polaren Zinkoxid ausgeprägte Strukturen im Spektrum gefunden, an denen sich die Notwendigkeit der genauen Unterscheidung verschiedener Orientierungen sehr deutlich demonstrieren läßt. Zugleich sind diese Strukturen Beispiele eines Elektrotransmissionseffektes, der nicht auf einer Änderung der Absorptionskonstanten beruht und auch nicht mit einem „critical point“ der Bandstruktur verknüpft ist.

Die Elektrotransmissionsmessungen am Fuße der Absorptionskante von ZnO zeigen

1. einen Anstieg von $\Delta J/J$ ab etwa 390 nm in Richtung kürzerer Wellen, der durch die Änderung der Absorptionskonstanten verursacht wird und

2. ausgeprägte Strukturen bei 396 nm (isotrope Wellenlänge), die wir durch Änderung des Tensors der reellen Dielektrizitätskonstanten (Pockelseffekt) erklären.

Wir berichten hier über den zweiten Teil der Messungen, die quantitativ erklärt werden können. Diese Erklärung stützt sich auf die einfache

* Teilweise vorgetragen auf der Frühjahrstagung 1970 des Fachausschusses Halbleiter der Deutschen Physikalischen Gesellschaft: Verh. d. DPG VI, 5 (1970) S. 320.
1 Fischer, J. E., Bottka, N.: Phys. Rev. Letters 24, 1292 (1970), und dort zitierte Literatur.

phänomenologische Theorie des Pockelseffektes und benötigt zur Berechnung der gemessenen Kurven außer den üblichen optischen Konstanten nur noch zwei unabhängig bestimmte Pockelskonstanten. Dabei ist die Berücksichtigung der Symmetrieverhältnisse im System „Kristall plus elektrisches Feld“ entscheidend.

I. Apparatur und Kristallmaterial

Die Apparatur (Fig. 1) zeigt den üblichen Aufbau für trockene Elektrotransmissionsmessungen. Das elektrische Feld ist ein gepulstes Gleichfeld; zwischen Polarisator und Photomultiplier befindet sich nur der untersuchte Kristall.

Zinkoxid kristallisiert im hexagonalen Wurtzitgitter (Punktgruppe 6 mm). Die Kristalle haben eine polare *c*-Achse, deren positive Richtung gemäß der Skizze in Fig. 1 definiert wird. Die ZnO-Einkristalle wurden zur Herabsetzung der elektrischen Leitfähigkeit mit Lithium dotiert ($\sigma < 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Durch die Präparation der Kristalle wurden die Richtungen von Kristallachse *c*, statischem elektrischem Feld *F* und Wellenvektor des Lichtes *k* zueinander festgelegt. Das Vorzeichen von *F* war dann noch frei wählbar, ebenso die Polarisationsrichtung \mathcal{E} des Lichtes. Eine besonders ausführlich untersuchte Feldgeometrie ist in Fig. 1 dargestellt. Die Kristalle wurden zu Plättchen von einigen Zehntel Millimeter Dicke geschliffen und poliert. An Vorder- und Rückseite wurden Goldelektroden aufgedampft, an diese wurden gemäß der Abbildung Kontaktfahnen geklebt, die auf ein Mikroskopdeckplättchen als Kristallträger gekittet wurden. Der Träger wurde auf eine Kreisscheibe montiert, die selbst auf einem Kreuztisch drehbar gelagert war. Dadurch konnten Polarisationsrichtung \mathcal{E} und kristallographische *c*-Achse auf etwa 0,5° genau zueinander ausgerichtet werden. Für die Fälle $F \parallel k$ wurden SnO₂-Schichten als Elektroden benützt.

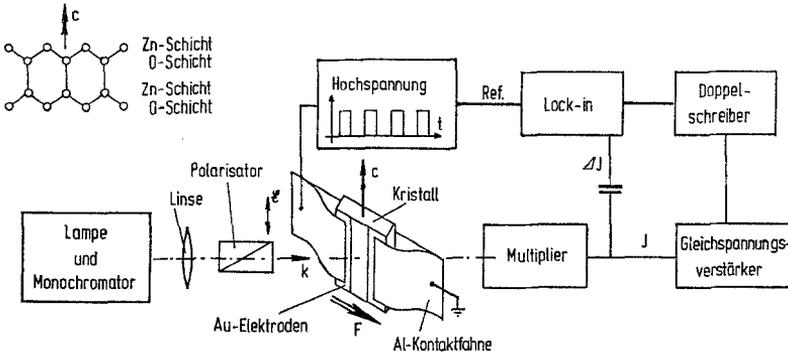


Fig. 1. Blockschaltbild der Apparatur

II. Experimentelle Ergebnisse

1. Übersicht

Die Fig. 2 zeigt typische Beispiele der untersuchten Meßgrößen in ihrer spektralen Abhängigkeit. Zinkoxid ist wegen seiner hexagonalen Symme-

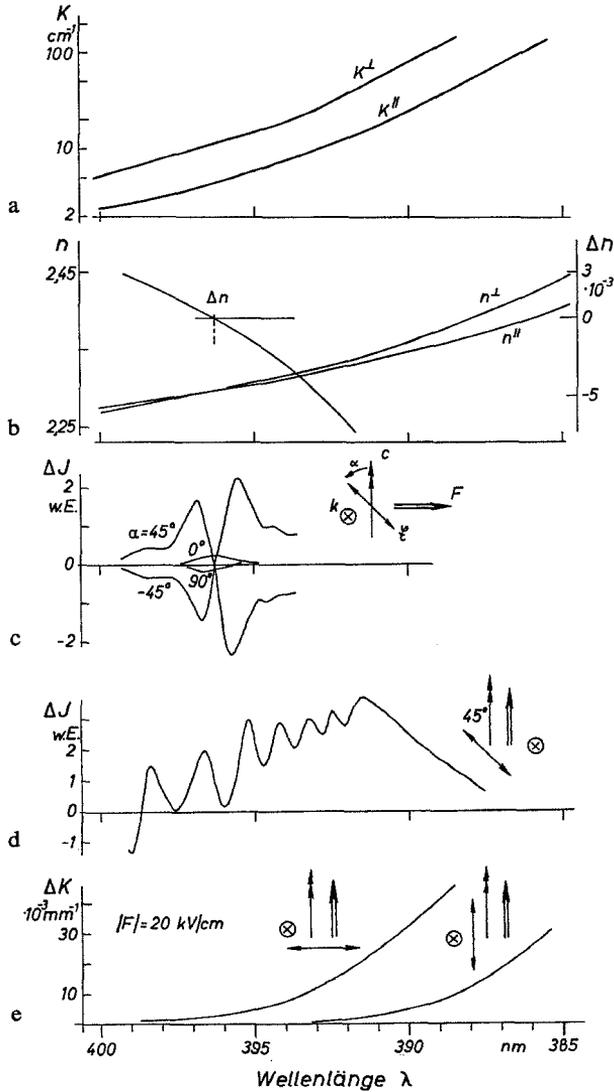


Fig. 2a—e. Übersicht der Meßergebnisse. a Absorptionskonstante. b Brechzahlen und Brechzahldifferenz. c, d Als Pockelseffekt gedeutete Elektrotransmissionsmessungen. e Als Elektroabsorption gedeutete Elektrotransmissionsmessungen

trie (6 mm) dichroitisch und doppelbrechend. Die Teilbilder a und b zeigen für die beiden Polarisationsrichtungen $\mathcal{E} \parallel c$ und $\mathcal{E} \perp c$ den Verlauf von Absorptionskonstante und Brechzahl im Wellenlängenbereich von 400 nm – 385 nm am Fuß der Absorptionskante. Für die Brechzahl findet man eine ausgezeichnete Wellenlänge, für die $n^{\mathcal{E} \parallel c} = n^{\mathcal{E} \perp c}$ gilt (isotrope Wellenlänge $\Delta n = n^{\parallel} - n^{\perp} = 0$). Wir finden $\lambda_i = (3963 \pm 1,5) \text{ \AA}$ bei 295 K.

Die Messung von Δn erfolgte ähnlich wie bei Andress² beschrieben. Park und Schneider³ geben $\lambda_i = 3966 \text{ \AA}$ an. Die Abweichung könnte thermisch bedingt sein, da sich λ_i bei Zimmertemperatur um etwa $0,3 \text{ \AA/grad}$ verschiebt.

Die isotrope Wellenlänge liegt in einem Bereich, in dem die Absorptionskonstanten $K^{\parallel c}$ und $K^{\perp c}$ klein sind, sich aber stark unterscheiden. (Für λ_i gilt $K^{\parallel} = 4,5 \text{ cm}^{-1}$ und $K^{\perp} = 12 \text{ cm}^{-1}$.)

Die Teilbilder c, d, e zeigen Elektrotransmissionsmessungen. Die Diskussion zeigt, daß die Strukturen in Fig. 2c und d durch Pockelseffekt erklärt werden können, d.h. durch Beeinflussung des dielektrischen Verhaltens (der „Brechzahl“) im elektrischen Feld, während Fig. 2e Elektroabsorption zeigt, d.h. Änderungen der Absorptionskonstanten im elektrischen Feld. Als Pockelseffekt gedeutete Strukturen wurden in zwei Feldgeometrien beobachtet. Die Strukturen in einer dieser Geometrien werden im folgenden ausführlich beschrieben und in Teil III in ihrer Abhängigkeit von Wellenlänge, Polarisationsrichtung des Lichtes und Feldstärke mit einer phänomenologischen Theorie berechnet.

2. Pockelseffekt in Elektrotransmission

Die Ergebnisse unserer Elektrotransmissionsmessung in der Feldgeometrie der Fig. 1 sind in den Figs. 3–5 dargestellt. Dabei ist in den Figs. 3 und 4 die Modulation $\Delta J = J(0) - J(F)$ der durchgelassenen Intensität J_T linear in willkürlichen Einheiten aufgetragen. $\Delta J > 0$ bedeutet Verkleinerung der durchgelassenen Intensität im elektrischen Feld. Die einfallende Intensität J_0 und die ohne elektrisches Feld durchgelassene $J_T(F=0)$ fallen im dargestellten Bereich langsam und monoton zu kleineren Wellenlängen hin ab. Fig. 5 zeigt die relative Größe der durch das elektrische Feld hervorgerufenen Modulation und den Einfluß der Reduktion mit J_0 bzw. J_T . Folgende Einzelheiten lassen sich beobachten:

a) Abhängigkeit der Modulation von Wellenlänge und Polarisationsrichtung.

Im Wellenlängenbereich zwischen 391 und 401 nm erhält man eine ausgeprägte Struktur in ΔJ , die stark von der Polarisationsrichtung \mathcal{E} des Lichtes abhängt (Fig. 3): Steht \mathcal{E} parallel oder senkrecht zur kristallo-

2 Andress, B.: Z. Physik **170**, 1 (1962).

3 Park, Y. S., Schneider, J. R.: J. Appl. Phys. **39**, 3049 (1968).

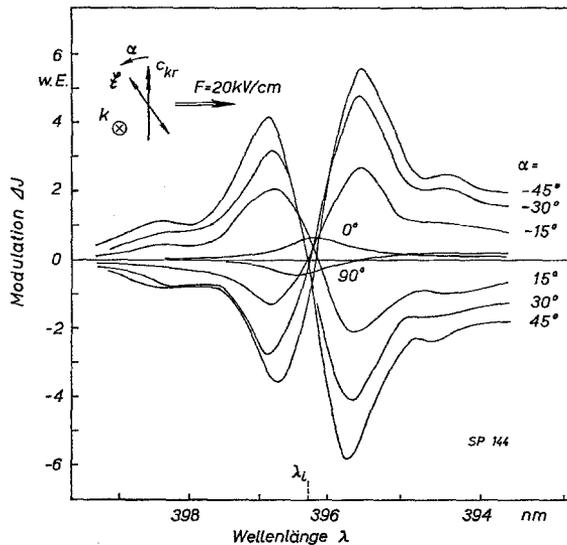


Fig. 3. Abhängigkeit der Elektrotransmissionsstruktur bei 396 nm von Polarisationsrichtung und Wellenlänge des einfallenden Lichtes

graphischen c -Achse ($\alpha=0^\circ$ bzw. 90°), so findet man einen einzelnen positiven bzw. negativen peak an der Stelle der isotropen Wellenlänge. Für andere Winkel ($\alpha \neq 0^\circ, \neq 90^\circ$) findet man für ΔJ einen positiven und einen negativen peak mit Nulldurchgang bei λ_i . Fällt die Polarisationsrichtung \mathcal{E} in den Quadranten zwischen positiver Feldrichtung und positiver Richtung der (polaren!) kristallographischen c -Achse ($\alpha < 0$ in Fig. 3), so ist der langwellige peak negativ, der kurzwellige positiv. Für $\alpha > 0$ sind die Vorzeichen der peaks umgekehrt. Die größte Modulation erhält man für $\alpha = \pm 45^\circ$. Der Übergang zwischen der Einfach- und der Doppelstruktur geschieht innerhalb weniger Winkelgrade um $\alpha=0^\circ$ bzw. $\alpha=90^\circ$ (Fig. 4).

b) Abhängigkeit der Modulation vom Feldvorzeichen.

Bei fester Polarisationsrichtung erreicht man Vorzeichenwechsel der Doppelstruktur durch Feldumkehr (Fig. 4). Die Einzelpeaks für $\alpha=0^\circ$ und $\alpha=90^\circ$ ändern ihr Vorzeichen jedoch nicht.

c) Abhängigkeit der Modulation von der Feldstärke.

Im Feldstärkebereich von $7 \cdot 10^2$ bis $2 \cdot 10^4$ V/cm ist die beobachtete Modulation streng proportional zur anliegenden Feldstärke.

d) Abhängigkeit der Modulation von der Kristalldicke.

Die Kristalldicke hat nach Fig. 5 in folgenden drei Punkten Einfluß auf das Meßergebnis:

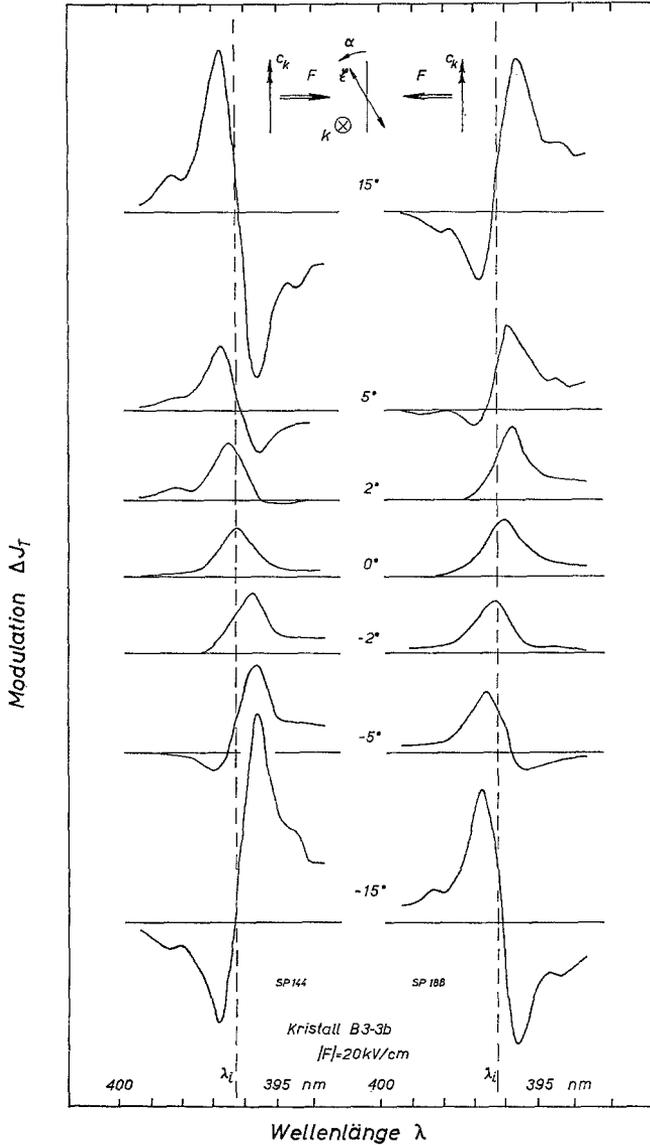


Fig. 4. Abhängigkeit der Elektrotransmissionsstruktur von der Feldrichtung

α) Die relative Modulation $\Delta J/J_T$ wächst mit steigender Kristalldicke. Es wurde eine Modulation der durchgelassenen Intensität bis zu 10% beobachtet.

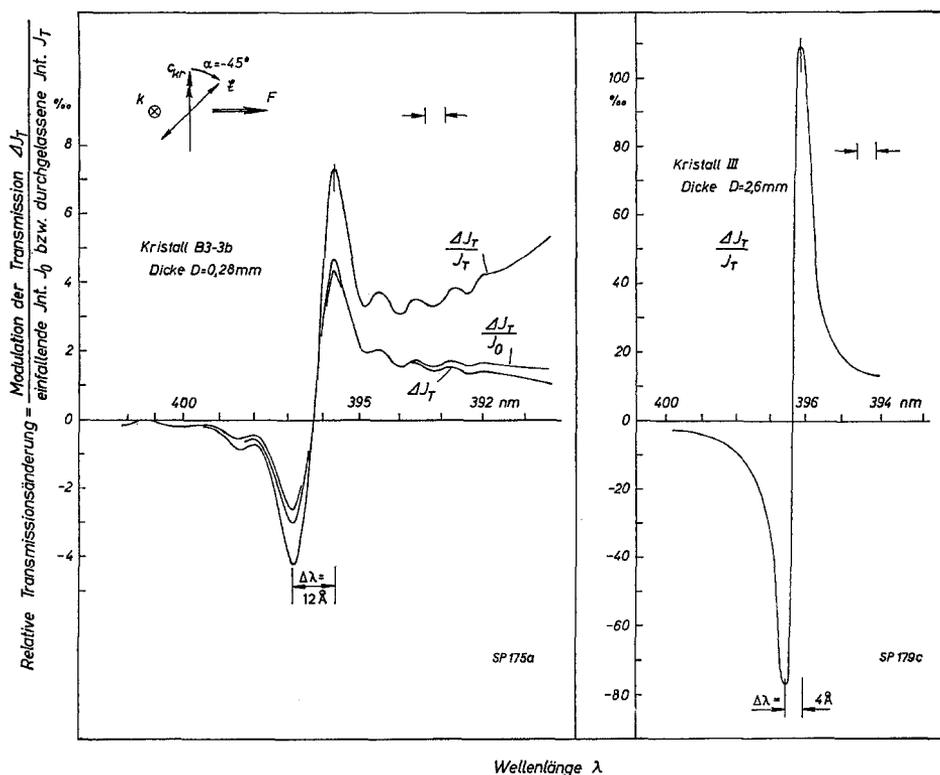


Fig. 5. Abhängigkeit der Elektrotransmissionsstruktur von der Kristalldicke. Die Kurven dieser Figuren wurden mit der einfallenden bzw. durchgelassenen Intensität reduziert

β) Der spektrale Abstand der Maxima der Doppelstruktur fällt mit steigender Kristalldicke.

γ) Dünne Kristalle zeigen bei genauer Messung im kurz- und langwelligen Abfall der Doppelstruktur eine Reihe von Nebenmaxima (Fig. 5a, Kristalldicke $D=0,28\text{ mm}$). Diese Nebenmaxima wurden bei einem zehnmal dickeren Kristall nicht beobachtet (Fig. 5b, $D=2,6\text{ mm}$).

e) Abhängigkeit der Modulation von der Feldgeometrie.

In anderen Feldgeometrien (c, F, k senkrecht oder parallel zueinander) wurde nur noch in einem Fall ($F \perp k, F \parallel c, \varphi(\mathcal{E}, F) \approx 45^\circ$) eine Modulation beobachtet, die wir wenigstens teilweise als Pockelseffekt erklären können. Das Ergebnis der Messungen zeigt Fig. 2d. Man findet

im gleichen Spektralbereich wie oben eine Anzahl von Maxima und Minima, die ihre Lage vertauschen, wenn man die Feldrichtung umkehrt.

III. Modellvorstellung und Berechnung der Meßergebnisse

Die in Teil II beschriebenen Experimente werden mit Hilfe der phänomenologischen Theorie des Pockelseffektes gedeutet. Zur Entwicklung der Modellvorstellung und zur Berechnung unserer Meßergebnisse aus dem Modell sind eine Reihe von theoretischen Grundlagen über Brechung und Absorption in ein- und zweiachsigen Kristallen sowie über den Pockelseffekt nötig. Sie werden anschließend in den beiden nächsten Abschnitten zusammengestellt.

1. Brechung und Absorption

Die theoretische Optik⁴ beschreibt das dielektrische Verhalten eines Kristalls durch das Normalenellipsoid, dessen Gleichung mit den Hauptachsen x , y , z

$$\frac{x^2}{\varepsilon_x} + \frac{y^2}{\varepsilon_y} + \frac{z^2}{\varepsilon_z} = 1$$

lautet. Die Achsenabschnitte $\sqrt{\varepsilon}$ geben die Brechzahlen für Licht mit Schwingungsrichtung parallel zu diesen Hauptachsen. Form und Lage des Normalenellipsoides werden stark von der Kristallsymmetrie beeinflußt: Für einen kubischen Kristall muß das Normalenellipsoid aus Symmetriegründen eine Kugel, für einachsige Kristalle ein Rotationsellipsoid sein, dessen Achse parallel zur Kristallachse liegt. Für Kristalle der Klasse m (eine Spiegelebene, monokline Symmetrie) muß eine der drei Achsen des Normalenellipsoides senkrecht zur Spiegelebene liegen. Die beiden anderen sind in der Spiegelebene nach Größe und Richtung frei. („Dispersion der Achsen“) — Gleiche Überlegungen lassen sich für das Leitfähigkeitsellipsoid und die damit verbundene Absorption $\left(K = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \cdot c}\right)$ anstellen. Bei höherer als monokliner Symmetrie fallen die Hauptachsen der beiden Ellipsoide paarweise zusammen. Bei monokliner Symmetrie braucht nur ein Achsenpaar zusammenzufallen. Für jeden k -Vektor gibt es im Kristall zwei mögliche Schwingungsrichtungen einer ebenen linear polarisierten Welle (zwei Normalschwingungen). Um diese Richtungen und die zugehörigen Brechzahlen zu finden, schneidet man das Normalenellipsoid mit einer Ebene senkrecht zur Wellennormalen durch $(0, 0, 0)$. Die Achsen der entstehenden Schnittellipse geben dann durch Länge und Lage die Brechzahlen der beiden linear polarisierten Wellen im Kristall und die Schwingungsrichtungen ihrer elektrischen Verschiebungsvektoren. Der Einfluß eines statischen Feldes auf spezielle Schnittellipsen wird unten diskutiert.

2. Pockelseffekt

Der Pockelseffekt⁵ beschreibt die Brechung einer Lichtwelle in einem Kristall bei gleichzeitig anliegendem statischem elektrischen Feld. Die phänomenologische Theorie dazu hat zwei Grundlagen.

4 Born, M.: Optik. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1965. — Flügge, S.: Handbuch der Physik, Bd. 15, 1. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1961.

5 Pockels, F.: Abh. Ges. Wiss. Göttg. 39, 1 (1893).

a) Bei nichtlinearer dielektrischer Polarisation tritt eine Abhängigkeit der DK vom anliegenden Feld auf. Bei Kristallen ohne Inversionszentrum ist die erste Näherung $D = \varepsilon \varepsilon_0 E(1 + \alpha_1 E)$. E setzt sich hier aus dem statischen elektrischen Feld F und dem elektrischen Feld \mathcal{E} der Lichtwelle zusammen. Es gilt dann $D = \varepsilon \varepsilon_0 F + \varepsilon \varepsilon_0 (1 + 2\alpha_1 F)\mathcal{E} + \dots$. Die Lichtwelle verhält sich wie in einem Kristall mit der DK $\varepsilon' = \varepsilon + 2\alpha_1 \varepsilon F$.

b) Zur Übertragung dieser linearen Vorstellung auf drei Dimensionen wird das System „statisches elektrisches Feld plus Kristall“ durch ein Normalenellipsoid beschrieben, das aus dem Normalenellipsoid des ungestörten Kristalls entsteht. Die Änderungen sind vor allem dadurch bedingt, daß das System im allgemeinen eine niedrigere Symmetrie besitzt als der Kristall. Die rechnerische Durchführung⁴ beschreibt diese Änderungen (Größe und Richtung der Hauptachsen) durch einen Tensor r_{ik} , dessen 18 Komponenten bei Kristallen höherer Symmetrie auf wenige, von Null verschiedene Elemente reduziert werden können.

3. Pockelseffekt an Zinkoxid

Zinkoxid kristallisiert hexagonal und gehört zur Punktgruppe 6 mm. Mit $z \equiv c$ lautet das Normalenellipsoid für ZnO im feldfreien Fall:

$$a_{11}^0 x^2 + a_{11}^0 y^2 + a_{33}^0 z^2 = 1, \quad a_{11}^0 = \left(\frac{1}{n_0^\perp}\right)^2; \quad a_{33}^0 = \left(\frac{1}{n_0^\parallel}\right)^2.$$

Für das System „Kristall plus elektrisches Feld“ lautet das Normalenellipsoid:

$$(a_{11}^0 + r_{13} F_z) x^2 + (a_{11}^0 + r_{13} F_z) y^2 + (a_{33}^0 + r_{33} F_z) z^2 + 2r_{51} F_y \cdot y \cdot z + 2r_{51} F_x \cdot x \cdot z = 1.$$

Dieses System hat hexagonale Symmetrie, wenn $F = (0, 0, F_z)$ parallel zur kristallographischen Achse liegt. Liegt F senkrecht zu c und zwar parallel zu einer Nebenachse, so bleibt nur eine Spiegelebene als Symmetrieelement erhalten. Das System hat dann monokline Symmetrie (Punktgruppe m). Die Pockelskonstanten von ZnO, die in der Gleichung des Normalenellipsoides auftreten, wurden zu $r_{51} = -3,1 \cdot 10^{-10}$ cm/V und $(r_{13} - r_{33}) = -1,4 \cdot 10^{-9}$ cm/V für $\lambda \approx 400$ nm bestimmt. (vgl. Anhang)

Betrachtet man einfache Feldgeometrien, bei denen c , F , und k parallel oder senkrecht zueinander stehen, so findet man 3 Fälle bei denen das Feld Änderungen im dielektrischen Verhalten hervorruft:

a) $F = (0, 0, F_z)$ also $F \parallel c$. Das System ist hexagonal. $k = (0, k_y, 0)$.

Für die oben beschriebene Schnittellipse folgt:

$$(a_{11}^0 + r_{13} F_z) x^2 + (a_{33}^0 + r_{33} F_z) z^2 = 1,$$

Ihre Hauptachsen sind die Brechzahlen:

$$n^\parallel = n_0^\parallel \left(1 - \frac{1}{2} (n_0^\parallel)^2 r_{33} F_z\right)$$

$$n^\perp = n_0^\perp \left(1 - \frac{1}{2} (n_0^\perp)^2 r_{13} F_z\right).$$

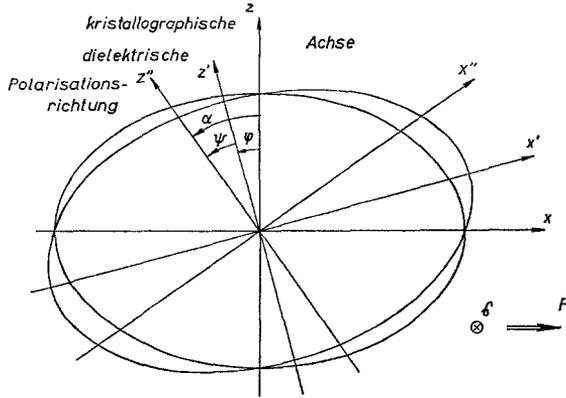


Fig. 6. Drehung der Schnittellipse des Normalenellipsoids um den Winkel φ in Geometrie 3c

Die Brechzahldifferenz ergibt sich mit $n_0^{\parallel} \approx n_0^{\perp} \approx n_0$ und $\Delta n_0 = n_0^{\parallel} - n_0^{\perp}$ zu

$$\Delta n = n^{\parallel} - n^{\perp} \approx \Delta n_0 + \frac{1}{2} F_z n^2 (r_{13} - r_{33}). \quad (1)$$

Das bedeutet Änderung der Brechzahldifferenz und Verschiebung der isotropen Wellenlänge λ_i durch das elektrische Feld.

b) $F = (0, 0, F_z)$ wie a), jedoch $k = (0, 0, k_z)$.

Die Schnittellipse ist ein Kreis:

$$(a_{11}^0 + r_{13} F_z)(x^2 + y^2) = 1.$$

Der Kristall zeigt in dieser Geometrie weder ohne noch mit Feld Doppelbrechung. Die Brechzahl ist feldabhängig:

$$n(F) = n^{\perp}(F) = n_0^{\perp} \left(1 + \frac{1}{2} r_{13} F_z\right).$$

c) $F = (F_x, 0, 0)$, also $F \perp c$. Das System ist monoklin. $k = (0, k_y, 0)$.

Die Gleichung der Schnittellipse lautet:

$$a_{11}^0 x^2 + a_{33}^0 z^2 + 2r_{51} F_x \cdot x \cdot z = 1.$$

Das Normalenellipsoid und die Schnittellipse werden also durch das Feld gedreht; ihre Achsenabschnitte bleiben dabei erhalten (Fig. 6). Für die Größe des Drehwinkels φ folgt

$$\tan 2\varphi = \frac{2r_{51} F_x}{a_{11}^0 - a_{33}^0}.$$

Mit $n_0^{\parallel} - n_0^{\perp} = \Delta n_0$ und der Näherung $n_0^{\parallel} \approx n_0^{\perp} \approx n_0$ folgt

$$\tan 2\varphi = \frac{n_0^3 r_{51} F_x}{\Delta n_0}. \quad (2)$$

Da die Hauptachsen der Schnittellipse die Richtungen der Normalschwingungen der \mathcal{D} -Wellen geben, muß eine einfallende linear polarisierte \mathcal{E} -Welle (z'' in Fig. 6) senkrecht und parallel zu der gedrehten dielektrischen Hauptachse z' aufgespalten werden. Die Zerlegung ist von φ abhängig. φ geht theoretisch gegen $\pm 45^\circ$ für die isotrope Wellenlänge ($\Delta n_0 = 0$). Für $\lambda \neq \lambda_i$ fällt φ auch bei starken Feldern schnell ab. Mit $F = 10^4$ kV/cm, $|\lambda - \lambda_i| > 2$ nm folgt $|\varphi| < 1^\circ$. Das Vorzeichen von φ ändert sich mit der Feldrichtung und dem Vorzeichen von Δn_0 .

4. Deutung der Modulationsmessungen

Auf Grund dieser Vorstellungen lassen sich die oben beschriebenen Meßergebnisse erklären: Die Modulation der durchgelassenen Intensität wurde nahe λ_i beobachtet. Es lag die zuletzt beschriebene Geometrie vor, bei der die dielektrische Achse z' durch das elektrische Feld um den Winkel φ gegen die kristallographische c -Achse gedreht wird. Dadurch wird die Aufspaltung einer einfallenden linear polarisierten Welle (Polarisationsrichtung z'' in Fig. 6) geändert und der Elliptizitätsgrad des Lichtes im Kristall wird feld- und wellenlängenabhängig*.

Die Welle erleidet im Kristall eine schwache Absorption, wobei sich die Absorptionskonstanten $K^{\parallel c}$ und $K^{\perp c}$ stark unterscheiden. Die Schwächung der Welle im Kristall ist daher vom Elliptizitätsgrad und — wegen des beschriebenen Einflusses des Feldes auf den Elliptizitätsgrad — vom anliegenden statischen Feld abhängig. Die Differenz der ohne und mit statischem Feld durchgelassenen Intensitäten ergibt das beobachtete Modulationssignal. Die Änderung der Absorptionskonstanten K^{\parallel} und K^{\perp} durch das elektrische Feld ist gering und wird in unserem Modell nicht berücksichtigt.

Qualitativ lassen sich nun die Meßergebnisse in einfachen Fällen verstehen: Für $\alpha = 0^\circ$ durchläuft das einfallende Licht im feldfreien Fall den

* Henry⁶ führte ähnliche Experimente im Magnetfeld durch und beschreibt die Änderung des Elliptizitätsgrades des Lichtes im Magnetfeld nahe der isotropen Wellenlänge als Kopplung zwischen den beiden Normalschwingungen senkrecht und parallel zur c -Achse, ohne den Kopplungsparameter auf andere magneto-optische Konstanten zurückzuführen. Wir erklären unsere Ergebnisse mit Hilfe der Pockels'schen Theorie, da hierin erstens die Symmetrieverhältnisse voll berücksichtigt werden und daher alle Geometrien diskutiert werden können und da zweitens das zu Grunde liegende Modell der nichtlinearen Kennlinie $\epsilon' = \epsilon'(F)$ einen Vergleich mit anderen Experimenten erlaubt (vgl. Anhang).

⁶ Henry, C. H.: Phys. Rev. **143**, 627 (1966).

Kristall als linear-polarisierte Welle mit der Schwingungsrichtung parallel zur c -Achse. Für die Transmission ist nur die Absorptionskonstante K^{\parallel} maßgebend. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes wird die dielektrische Achse um den Winkel φ von z nach z' gedreht. Das Licht ist im Kristall nicht mehr linear, sondern elliptisch polarisiert. Für die Transmission eines Teils der einfallenden Intensität ist jetzt nicht K^{\parallel} , sondern K^{\perp} maßgebend. K^{\perp} ist wesentlich größer als K^{\parallel} . Folglich wird mehr Licht absorbiert als im feldfreien Fall, die Transmission $J(F)$ wird kleiner, ΔJ also größer als Null. Für $\lambda \rightarrow \lambda_i$ wird der Drehwinkel φ maximal $\left(\tan 2\varphi \propto \frac{1}{\Delta n} \right)$, somit hat die Modulation ΔJ hier ihr Maximum*. Ähnliches gilt mit umgekehrten Vorzeichen für das Minimum bei $\alpha = 90^\circ$. Für die Zwischenstellungen folgt mit ähnlichen Argumenten, daß das Vorzeichen von ΔJ mit dem Vorzeichen des Drehwinkels φ gekoppelt sein muß. Das bedeutet Änderung des Vorzeichens von $\Delta J(\lambda)$ an der isotropen Wellenlänge und bei Feldumkehr.

5. Berechnung der gemessenen Kurven

Für die quantitative Beschreibung fehlt eine Aussage über das Verhalten des Leitfähigkeitsellipsoides. Es wird in der folgenden Rechnung angenommen, daß sich das Leitfähigkeitsellipsoid nicht mit dem Normalenellipsoid mitdreht, sondern daß seine Hauptachsen stets mit den Kristallachsen zusammenfallen. Zur Berechnung der Transmissionsänderung haben wir folgendes Schichtenmodell verwendet:

Der Kristall der Dicke D wird in n Schichten der Dicke Δs zerlegt ($n \cdot \Delta s = D$). In der Rechnung werden die verschiedenen optischen Eigenschaften der Schichten getrennt berücksichtigt: Dazu werden an Stelle einer reellen Schicht zwei Ersatzschichten betrachtet, von denen abwechselnd eine doppelbrechend, aber nicht absorbierend (maßgebende Größen: Δn , φ , Δs), und eine nicht doppelbrechend, jedoch absorbierend sei (K^{\parallel} , K^{\perp} , Δs). In den doppelbrechenden Schichten wird die Welle in Komponenten parallel und senkrecht zur dielektrischen Achse z' beschrieben, die in der Schicht gegeneinander eine Phasenverschiebung erhalten. In den absorbierenden Schichten wird die einfallende Welle in Komponenten senkrecht und parallel zur kristallographischen Achse beschrieben und diese werden entsprechend den Absorptionskonstanten K^{\parallel} und K^{\perp} geschwächt.

* Für große Drehwinkel φ (d. h. λ sehr nahe λ_i) müßte auch die Änderung der Brechzahldifferenz berücksichtigt werden. Wir können darauf verzichten, da das Auflösungsvermögen unseres Monochromators eine genaue Untersuchung für Drehwinkel größer 2° nicht erlaubte.

Mathematisch läßt sich ein Matrixformalismus entwickeln: Es gilt mit den Koordinaten der Fig. 6 für die einfallende Welle:

$$\mathcal{E}_0 = \begin{bmatrix} E_{0x'} \sin(\omega t + \delta_1) \\ E_{0z'} \sin(\omega t + \delta_2) \end{bmatrix}_{x', z'}, \quad \delta_{1,2} = \text{Phasenwinkel.}$$

Nach Durchlaufen einer doppelbrechenden Schicht:

$$\mathcal{E}_1(\lambda) = \begin{bmatrix} E_{0x'} \sin(\omega t + \delta_1 + \omega \tau^\perp) \\ E_{0z'} \sin(\omega t + \delta_2 + \omega \tau^\parallel) \end{bmatrix}_{x', z'} = (\mathcal{E}_0)^*$$

wobei

$$\tau^\parallel = \tau^{\mathcal{D}\parallel z'} = \frac{n^{\parallel z'} \cdot \Delta s}{c_0}. \quad (3)$$

Dabei soll $(\mathcal{E}_0)^*$ eine symbolische Schreibweise sein. Nach Durchlaufen einer absorbierenden Schicht gilt für dieselbe einfallende Welle \mathcal{E}_0

$$\mathcal{E}_2(\lambda) = \begin{bmatrix} E_{0x} \sin(\omega t + \delta_1) e^{-\frac{\kappa^\perp}{2} \Delta s} \\ E_{0z} \sin(\omega t + \delta_2) e^{-\frac{\kappa^\parallel}{2} \Delta s} \end{bmatrix}_{x, z} = \mathcal{H} \cdot (\mathcal{E}_0)_{x, z}$$

wobei

$$\mathcal{H} = \begin{bmatrix} e^{-\frac{\kappa^\perp}{2} \Delta s} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{\kappa^\parallel}{2} \Delta s} \end{bmatrix}.$$

Diese Formeln gelten für Zerlegung der einfallenden Welle in Komponenten senkrecht und parallel zur dielektrischen Achse (x', z') bzw. zur kristallographischen Achse (x, z). Der Übergang zwischen den Darstellungen in den beiden Koordinatensystemen geschieht durch Matrizen $\mathcal{N}(\varphi)$ und $\mathcal{N}^{-1}(\varphi)$ (vgl. Fig. 6)

$$\mathcal{E}_{x, z} = \mathcal{N}(\varphi) \cdot \mathcal{E}_{x', z'}, \quad \mathcal{E}_{x', z'} = \mathcal{N}^{-1}(\varphi) \cdot \mathcal{E}_{x, z}$$

mit

$$\mathcal{N} = \begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{bmatrix}, \quad \mathcal{N}^{-1} = \begin{bmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{bmatrix}.$$

Mit diesen Bezeichnungen findet man durch wiederholtes Anwenden der oben erläuterten Operationen für eine einfallende Lichtwelle

$$\mathcal{E}_0 = E_0 \begin{bmatrix} -\sin \alpha \cdot \cos \omega t \\ \cos \alpha \cdot \cos \omega t \end{bmatrix}_{x, z}$$

nach Durchlaufen von 10 Ersatzschichten

$$\mathcal{E}_{10 x', z'}(\lambda, F, \alpha) = \mathcal{A}(\mathcal{A}(\mathcal{A}(\mathcal{A}(\mathcal{A}(\mathcal{N}^{-1} \mathcal{E}_0)^*)^*)^*)^*)^*, \quad (4)$$

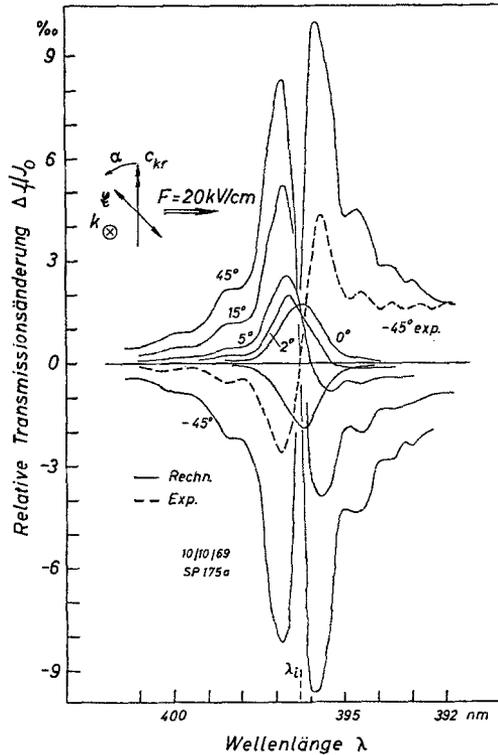


Fig. 7 Abhängigkeit der Elektrotransmissionsstruktur von Polarisationsrichtung und Wellenlänge des einfallenden Lichtes: Ergebnis der Rechnung

wobei

$$\mathcal{A} = \mathcal{N}^{-1} \mathcal{K} \mathcal{N}$$

$$= \begin{bmatrix} e^{-\frac{\kappa^{\perp}}{2} \Delta s} \cos^2 \varphi + e^{-\frac{\kappa^{\parallel}}{2} \Delta s} \sin^2 \varphi & (e^{-\frac{\kappa^{\parallel}}{2} \Delta s} - e^{-\frac{\kappa^{\perp}}{2} \Delta s}) \sin \varphi \cos \varphi \\ (e^{-\frac{\kappa^{\parallel}}{2} \Delta s} - e^{-\frac{\kappa^{\perp}}{2} \Delta s}) \sin \varphi \cos \varphi & e^{-\frac{\kappa^{\perp}}{2} \Delta s} \sin^2 \varphi + e^{-\frac{\kappa^{\parallel}}{2} \Delta s} \cos^2 \varphi \end{bmatrix}$$

Für die Modulation der Intensität folgt nun

$$\Delta J(\lambda, F, \alpha) = J(F=0) - J(F) \propto |\mathcal{E}_{10}(F=0)|^2 - |\mathcal{E}_{10}(F)|^2. \quad (5)$$

Die Gln. (4) und (5) wurden auf der Rechenanlage der Universität numerisch ausgewertet. Dabei erwies sich die Gl. (4) als direkt programmierbar, ohne vorhergehende analytische Darstellung der Komponenten von \mathcal{E}_{10} .

Das Ergebnis der Rechnung zeigt Fig. 7. Als Daten wurden benutzt: Die in Gl. (2) eingehenden optischen Konstanten $\Delta n_0(\lambda)$, n_0 und r_{51} ,

die Kristalldicke $D=0,28$ mm, die Absorptionskonstanten $K^{\parallel}(\lambda)$ und $K^{\perp}(\lambda)$ und die elektrische Feldstärke $F=20$ kV/cm. In Gl. (3) wurde $n^{\parallel z'} \approx n^{\parallel z} \approx n_0$ und $n^{\perp z'} \approx n_0 + \Delta n_0(\lambda)$ gesetzt. Fig. 3 zeigt die Messungen an einem Kristall mit der gleichen Dicke bei gleichem elektrischen Feld. Die Meßkurve für $\alpha = -45^\circ$ wurde in Fig. 7 übernommen. Man stellt bis auf die Größe der Modulation gute Übereinstimmung fest. Diese Abweichung ist nicht überraschend, wenn man berücksichtigt, daß die in der Rechnung benutzten Absorptionskonstanten K^{\parallel} und K^{\perp} an einem anderen Kristall als die Modulation gemessen wurden und die Größe der Modulation $\Delta J/J$ sehr empfindlich gegen den Betrag der Absorptionskonstanten ist.

In einer zweiten Rechnung wurde die Transmissionsänderung unter der Annahme berechnet, daß sich Leitfähigkeitsellipsoid und Normalenellipsoid im elektrischen Feld in gleicher Weise drehen, daß also ihre Hauptachsen stets zusammenfallen. Das Ergebnis dieser Rechnung unterscheidet sich von dem in Fig. 7 dargestellten unter anderem dadurch, daß es die Nebenmaxima der Meßkurven *nicht* wiedergibt.

Der Vergleich der beiden Rechnungen mit dem Experiment ergibt also, daß die Hauptachsen von Normalen- und Leitfähigkeitsellipsoid im Feld nicht zusammenfallen. Aus Symmetriegründen ist dies nur in Systemen von höchstens monokliner Symmetrie möglich. Wir haben damit gezeigt, daß zur vollständigen Beschreibung unserer Messungen die Erniedrigung der Symmetrie durch das Feld unbedingt zu berücksichtigen ist.

Das Auftreten der Nebenmaxima läßt sich an folgendem Modellversuch plausibel machen: Bringt man einen einachsigen nichtabsorbierenden Kristall so zwischen zwei gekreuzte Polarisatoren, daß er senkrecht zu seiner Achse durchstrahlt wird, so findet man abhängig von Wellenlänge, Brechzahldifferenz und Kristalldicke Maxima und Minima der durchgelassenen Intensität, wenn die Kristallachse nicht gerade parallel bzw. senkrecht zu Polarisator und Analysator steht (vgl. z. B. Andreß²). Eine ähnliche Situation liegt bei den geschilderten Elektrotransmissionsmessungen vor, bei denen die Drehung des Normalenellipsoides wie eine Drehung des Kristalls gegen den Analysator wirkt. Der „Analysator“ ist in diesem Fall die dichroitische Absorption. Tatsächlich stimmt experimentell die spektrale Lage der Maxima im Modellversuch und der Nebenmaxima der Elektrotransmissionsmessungen an gleichen Kristallen überein. Der spektrale Abstand der Maxima bzw. der Nebenmaxima verringert sich mit steigender Kristalldicke. Bei der Messung an dem dickeren Kristall der Fig. 5 liegen Maxima bzw. Nebenmaxima so dicht, daß sie nicht mehr aufgelöst werden können. Die Doppelstruktur bleibt jedoch erhalten.

6. Einfluß des Pockelseffektes in anderen Feldgeometrien

Fig. 2d zeigt das Ergebnis einer Messung, bei der das elektrische Feld parallel zur Kristallachse lag. Hier findet man für $\alpha=45^\circ$ ein breites Maximum der Modulation ΔJ , das von einer deutlichen Feinstruktur

überlagert ist. Diese Feinstruktur fehlt für $\alpha=0^\circ$ und $\alpha=90^\circ$. Sie ist nicht mit der isotropen Wellenlänge verknüpft. Das breite Maximum deuten wir als Einfluß des Feldes auf die Absorptionskonstante. Die zusätzliche Feinstruktur erklären wir wieder als Pockelseffekt: Nach Abschnitt III, 3a bleibt in dieser Geometrie die hexagonale Symmetrie im Feld erhalten. Die Hauptachsen des Dielektrizitätsellipsoides bleiben in ihrer Richtung fest, jedoch ändert sich die Brechzahldifferenz. Dadurch wird der Elliptizitätsgrad des Lichtes im Kristall wieder feldabhängig, wenn die Lichtwelle nicht parallel oder senkrecht zur Kristallachse polarisiert ist. Wegen der dichroitischen Absorption wirkt der Kristall wieder als Analysator. Man erhält dadurch eine Modulation, die wie in dem angeführten Modellversuch eine Folge von Maxima und Minima aufweist. Das ist die Feinstruktur der in Fig. 2d gezeigten Messung. Die Struktur ist nur von der Änderung der Brechzahldifferenz $\Delta n(F) - \Delta n(0) \approx \frac{1}{2} F_z n^2 (r_{13} - r_{33})$ abhängig. Die isotrope Wellenlänge ist daher bei Messungen in dieser Geometrie keine ausgezeichnete Stelle.

Für die in Abschnitt III, 3b erwähnte Geometrie, bei der sich die Brechzahl ändert, der Kristall aber mit und ohne elektrisches Feld isotrop erscheint, wurde erwartungsgemäß keine Modulation gefunden. Der Pockelseffekt sollte hier nur eine geringe Reflexionsänderung bewirken, die mit unserem Versuchsaufbau nicht meßbar war.

In anderen Feldgeometrien tritt nach Theorie und Experiment keine Brechzahländerung auf. Das gilt insbesondere auch für die Fälle mit monokliner Symmetrie, die sich von der ausführlich beschriebenen Feldgeometrie nach Abschnitt III, 3c nur durch die Richtung des k-Vektors unterscheiden.

IV. Folgerungen

Die geschilderten Elektrotransmissionsmessungen und ihre Erklärung unterscheiden sich von ähnlichen Arbeiten in zwei Punkten:

1. Die beobachtete Modulation wird nicht durch eine Änderung der Absorptionskonstanten verursacht, sondern durch eine Änderung des Tensors der reellen DK . Untersucht wird der Einfluß der „Brechzahländerung“ auf das durchgehende Licht, nicht auf das reflektierte Licht wie bei Elektroreflexionsmessungen. Die spektrale Lage der beobachteten Strukturen ist durch die isotrope Wellenlänge und den Dichroismus der Kristalle bestimmt, nicht durch einen kritischen Punkt der Bandstruktur.

2. Zur Erklärung der Modulationsstruktur wurde der Pockelseffekt herangezogen. Die Pockels'sche Theorie macht einen einfachen phänomenologischen Ansatz, berücksichtigt aber die volle Änderung der Symmetrie des untersuchten Systems „Kristall plus elektrisches Feld“.

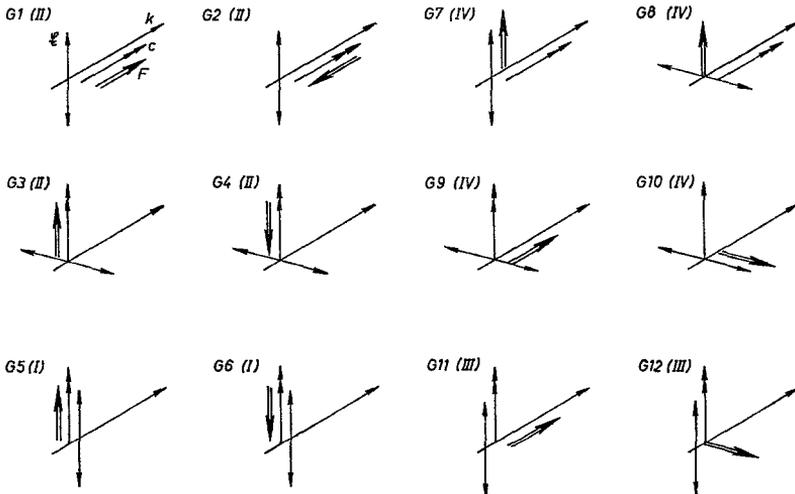


Fig. 8. Die 12 verschiedenen „einfachen“ Geometrien für Elektromodulationsmessungen an polaren, einachsigen Kristallen, wie sie implizit von Pockels unterschieden werden. Die Geometrien sind mit $G1-G12$ durchnummeriert. Die römischen Ziffern beziehen sich auf die im Text angegebenen Zusammenfassungen

Untersucht man einen einachsigen polaren Kristall im elektrischen Feld mit polarisiertem Licht, so lassen sich prinzipiell 12 einfache Geometrien angeben, bei denen die Größen c , F , k , \mathcal{E} senkrecht oder parallel zueinander stehen (Fig. 8). In der Pockels'schen Theorie werden sie genau unterschieden, dagegen wurden bisher die möglichen Geometrien bei Elektroabsorptionsmessungen und -reflexionsmessungen an komplizierteren Kristallen teils aus experimentellen Gründen in 4 Gruppen zusammengefaßt, die nur die Richtungen von F und \mathcal{E} relativ zu c berücksichtigen: (I) $F \parallel c$, $\mathcal{E} \parallel c$; (II) $F \parallel c$, $\mathcal{E} \perp c$; (III) $F \perp c$, $\mathcal{E} \parallel c$; (IV) $F \perp c$, $\mathcal{E} \perp c$.

Vorläufige Messungen an Zinkoxid bestätigen die Notwendigkeit einer strengen Geometrieunterscheidung. Dazu zeigen die Fig. 9 und 10 zwei Beispiele. In Fig. 9 ist die Änderung der Absorptionskonstante für 2 Geometrien am gleichen Kristall aufgetragen. In beiden Fällen ist $F \perp c$ und $\mathcal{E} \perp c$, jedoch ist einmal $F \parallel \mathcal{E}$ und einmal $F \perp \mathcal{E}$. Die Meßergebnisse unterscheiden sich deutlich voneinander. Fig. 10 zeigt das Ergebnis einer Elektroreflexionsmessung. Die dargestellte Struktur liegt kurzwelliger als die oben besprochenen Modulationen und wurde schon von Cardona et al.⁷ gefunden, wobei die Feldrichtung nicht geändert werden konnte

⁷ Cardona, M., Shaklee, K. L., Pollak, F. H.: Phys. Rev. **154**, 696 (1967).

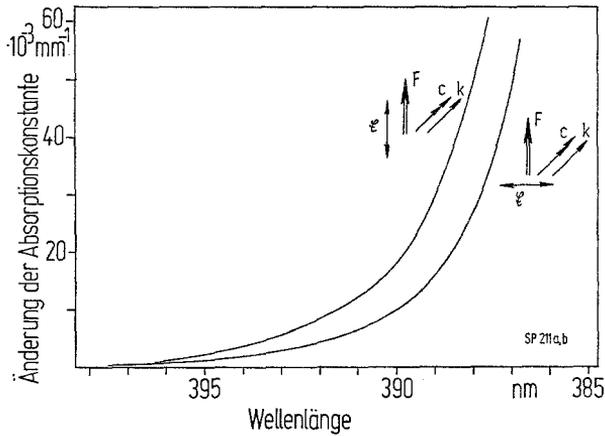


Fig. 9. Als Elektroabsorption gedeutete Elektrotransmissionsmessung. Die beiden verwendeten Geometrien unterscheiden sich nur durch die Lage des \mathcal{E} -Vektors relativ zu F

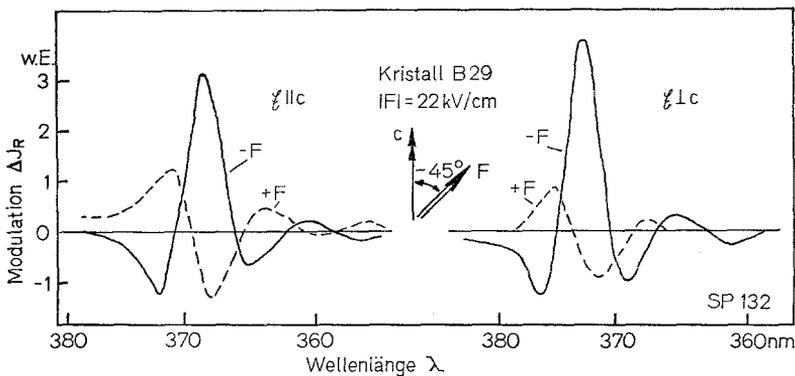


Fig. 10. Ergebnis einer Elektroreflexionsmessung. Die ausgezogene und die gestrichelte Kurve unterscheiden sich durch das Vorzeichen des Feldes. Die Ordinatenwerte sind nicht miteinander vergleichbar

(Elektrolytische Methode). In der für unsere Messungen benutzten Geometrie fanden wir eine Vorzeichenumkehr der Modulation, wenn die Richtung des elektrischen Feldes umgedreht wurde.

Herrn Dr. R. Helbig schulden wir Dank für die von ihm gezüchteten Kristalle, dem Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg für die Möglichkeit die hier wiedergegebenen Rechnungen auszuführen.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

V. Anhang

Zur Bestimmung der Pockelskonstanten wurden dieselben Kristalle und dieselbe Apparatur verwendet wie für die Elektrotransmissionsmessungen, jedoch wurde zusätzlich ein Analysator benutzt. Experimentell wurde die Folge von Maxima und Minima in dem oben beschriebenen Modellversuch und ihre Modulation durch das elektrische Feld beobachtet. Aus der Modulation konnte, bei der in Abschnitt III, 3c beschriebenen Geometrie der Drehwinkel φ und daraus nach Gl. (2) die Pockelskonstante r_{51} berechnet werden. Bei Verwendung eines Kristalls mit der Geometrie von Abschnitt III, 3a konnte die Verschiebung der isotropen Wellenlänge im Feld und hieraus nach Gl. (1) die Differenz der Pockelskonstanten $r_{13} - r_{33}$ bestimmt werden. Die Mittelwerte für $\lambda \approx 400$ nm sind:

$$r_{51} = -3,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm/V}$$

$$r_{13} - r_{33} = -1,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm/V}.$$

Diese Werte wurden bei Feldfrequenzen von etwa 1 kHz gemessen. Es sind praktisch statische Werte und schließen den piezooptischen Anteil ein („free crystal“). Zwei Werte für hohe Frequenzen („clamped crystal“) wurden von Kaminow und Turner⁸ angegeben.

$$\left. \begin{array}{l} |r_{33}| = 2,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm/V} \\ |r_{13}| = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm/V} \end{array} \right\} r_{33}/r_{13} < 0 \quad \text{für } \lambda = 630 \text{ nm}$$

Ein Vergleich mit den Koeffizienten des DC-Effektes findet sich bei Klingshirn⁹.

⁸ Kaminow, I. P., Turner, E. H.: Proc. IEEE **54**, 1374 (1966).

⁹ Klingshirn, C.: Z. Physik **248**, 433 (1971).

Prof. Dr. E. Mollwo
Dipl.-Phys. Otto W. Madelung
Institut für Angewandte Physik
an der Universität Erlangen-Nürnberg
D-8520 Erlangen, Glückstraße 9
Deutschland