

beiden Einkristallen wie in den zahlreichen Pulverproben gefundenen EPR-Linie eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber Lagerung an Luft bei hoher Temperatur. Tempern bei 500 °C bis 600 °C führte zu keinerlei meßbarer Schwächung des EPR-Signals. Erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 900 °C bis 1000 °C konnte eine merkliche Schwächung der EPR-Intensität festgestellt werden. Die rötliche Färbung der stärker Zn-dotierten Proben verschwand hierbei schon nach kurzer Zeit und steht also in keinem direkten Zusammenhang mit dem Auftreten der EPR-Linie. Ein ähnliches Verhalten nach Temperung in Luft zeigt auch der schon vor vielen Jahren beobachtete Paramagnetismus von unbehandeltem ZnO-Pulver bei 77 °K<sup>5</sup>.

Unsere bisherigen EPR-Versuche lieferten keinen Anhalt für die Existenz von einwertigen Zn<sup>+</sup>-Ionen, bei denen sich das äußere ungepaarte 4s-Elektron in unmittelbarer Nähe des Zn<sup>++</sup>-Rumpfes befindet. Da dieses kein Bahnmoment besitzt (Elektronenzustand <sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>), erwartet man einen g-Faktor, der mit dem des freien Elektronenspins nahezu identisch sein sollte. Weiterhin müßte die EPR-Linie des einwertigen Zn<sup>+</sup> von sechs schwachen Satelliten umgeben sein, welche dem Isotop Zn<sup>67</sup> (Häufigkeit 4,12%, Kernspin 5/2) zuzuordnen sind. Die Größe dieser Hyperfeinstruktur (HFS), durch magnetische Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernspin bedingt, ist für das einwertige Zn<sup>67</sup> nicht bekannt; sie läßt sich aber aus derjenigen des isoelektronischen Cu<sup>64</sup> zu  $A=290$  Gauß abschätzen<sup>6</sup>. Wenn auch die einzelnen Zn<sup>67</sup>-Satelliten 146-mal schwächer sind als die zentrale Linie, so hätten sie sich doch in den stark dotierten Proben nachweisen lassen müssen. Sie wurden indes nicht gefunden. Die obigen Überlegungen müssen jedoch modifiziert werden, wenn das äußere 4s-Elektron sehr locker an den Zn<sup>++</sup>-Rumpf gebunden ist und diesen in größerer Entfernung „umkreist“. Die HFS-Aufspaltung kann dann gegenüber der des freien Ions stark reduziert werden, so daß die Zn<sup>67</sup>-Satelliten in der zentralen Linie untergehen, wie es z. B. beim Lithium-Donator in Silicium der Fall ist.

Die negative Abweichung des g-Faktors von dem des

freien Elektronenspins,  $g=2,0023$ , sowie die starke Zunahme der Linienintensität bei tiefen Temperaturen, welche den durch den BOLTZMANN-Faktor bedingten Intensitätsgewinn bei weitem übertrifft, deuten darauf hin, daß die gefundene EPR-Linie einem paramagnetischen Donator zuzuordnen ist. Es ließ sich aus den bisherigen Messungen jedoch nicht mit Sicherheit entscheiden, ob das ungepaarte Elektron an ein überschüssiges Zinkion — etwa Zwischengitter-Zink, wie es häufig angenommen wird — oder an eine Sauerstoff-lücke gebunden ist. Die große Intensität der Linie bei tiefen Temperaturen deutet auf eine niedrige Ionisationsenergie des Donators hin, so daß die Bahn des ungepaarten Elektrons um die positive Haftstelle stark aufgeweitet sein dürfte. Dies ist auch der Fall bei dem von LAMBE und KIKUCHI<sup>7</sup> kürzlich gefundenen Cl<sup>-</sup>-Zentrum in CdS.

Die in dem bei 1150 °C dotierten ZnO-Kristall beobachtete Linie ließ sich bei voller Mikrowellenintensität und bei 77 °K leicht sättigen. Die Güte des rechteckigen TE<sub>012</sub>-Resonators betrug etwa 7000, die auf ihn einfallende Mikrowellenleistung maximal 50 mW. Ein Teil der Linienbreite ist sicher inhomogener Natur, d. h. durch Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit Zn<sup>67</sup>-Kernen bedingt. Es besteht daher einige Hoffnung, daß die genaue Struktur des paramagnetischen Donators in ZnO durch eine ENDOR-Analyse<sup>8</sup> eindeutig aufgeklärt werden kann.

Bei Bestrahlung nicht dotierter Proben mit ultraviolettem Licht bei Raumtemperatur nahm die Intensität der EPR-Linie merklich zu (Abb. 2). Vermutlich wirken die in den meisten ZnO-Proben schon vorhandenen ionisierten Donatoren als Fallen für die Photoelektronen. Nach Abschalten des ultravioletten Lichtes verschwand die Intensitätszunahme spontan.

Wir danken Herrn Professor MATOSSI für die Überlassung der ZnO-Kristalle und für die kritische Durchsicht des Manuskripts sowie Herrn Professor MECKE, der uns die Mittel des Instituts, insbesondere das EPR-Spektrometer zur Verfügung gestellt hat.

<sup>5</sup> J. TURKEVICH u. P. W. SELWOOD, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1077 [1941].

<sup>6</sup> N. F. RAMSEY, Molecular Beams, Clarendon Press, Oxford 1956.

<sup>7</sup> J. LAMBE u. CH. KIKUCHI, J. Phys. Chem. Solids **8**, 492 [1959]. Die dort gegebene Diskussion von Größe und Anisotropie des g-Faktors dürfte auch für die in ZnO gefundene Linie zutreffen.

<sup>8</sup> Siehe z. B. G. FEHER, J. Phys. Chem. Solids **8**, 486 [1959].

## Die optischen Konstanten von Calciumfluorid im Ultraroten

VON GERHARD HEILMANN

Physikalisches Institut der Universität Frankfurt a. M.  
(Z. Naturforschg. **16 a**, 714—716 [1961]; eingegangen am 27. Mai 1961)

Von Calciumfluorid liegen keine ausführlicheren Messungen der optischen Konstanten vor. Die im Institut darüber angestellten Untersuchungen sind in einem Teilgebiet zum Abschluß gekommen, deren Resultat hier mitgeteilt wird.

Die optische Isotropie von CaF<sub>2</sub> ermöglicht die Bestimmung seiner optischen Konstanten  $n$  und  $k$  im Gebiet der ultraroten Reststrahlbande aus Reflexionsmessungen.

Dazu ist folgender Weg eingeschlagen worden: Nach ABELÈS<sup>1</sup> und BEATTIE<sup>2,3</sup> lassen sich  $n$  und  $k$  aus dem Reflexionsvermögen senkrecht ( $r_s$ ) und parallel ( $r_p$ ) zur Einfallsebene schwingender Strahlung bei festem

<sup>1</sup> F. ABELÈS, Rev. Opt. (Théor. Instrum.) **31**, 127 [1952].

<sup>2</sup> J. R. BEATTIE u. G. K. T. CONN, Phil. Mag. **46**, 222 [1955].

<sup>3</sup> Im Anhang sind die dort abgeleiteten Formeln in einer für das numerische Rechnen gut geeigneten Form angegeben.

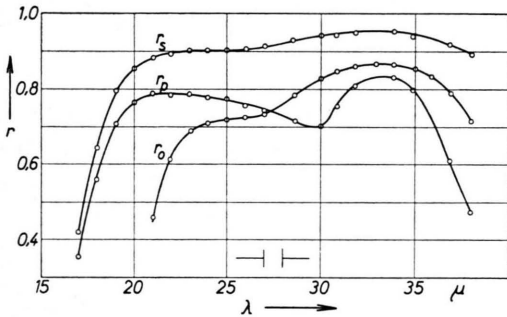


Abb. 1. Reflexionsvermögen von  $\text{CaF}_2$  bei senkrechter Inzidenz ( $r_0$ ) und bei  $70^\circ$  Einfallswinkel ( $r_s$  und  $r_p$ ).

Einfallswinkel berechnen. Dazu sind zunächst  $r_s$  und  $r_p$  bei  $70^\circ$  Einfallswinkel gemessen worden (Abb. 1). Zur Kontrolle der sich daraus ergebenden Werte von  $n$  und  $k$  ist das leicht aus ihnen berechenbare Reflexionsvermögen bei senkrechter Inzidenz ( $r_0$ ) herangezogen worden.  $r_0$  haben schon RUBENS und HETTNER<sup>4</sup> und KELLNER<sup>5</sup> angegeben. Die hier mitgeteilte neue Messung schloß sich vor allem den Werten von RUBENS an.

Als Vergleichsnormale bewährten sich frisch mit Aluminium bedampfte Spiegel. Die optischen Konstanten von Aluminium-Aufdampfschichten sind bis  $12 \mu$  bekannt<sup>2</sup>. Die Extrapolation ist das hier benutzte Spektralgebiet zwischen  $17$  und  $38 \mu$  mit Rücksicht auf die dort schon geltende HAGEN-RUBENSSCHE Beziehung ergab  $r_s = 0,990$  und  $r_p = 0,950$ .

Die Probe war ein künstlicher  $\text{CaF}_2$ -Einkristall von  $8 \text{ cm}$  Durchmesser und  $8 \text{ mm}$  Dicke. Der Öffnungswinkel des auf die Probe fallenden Bündels betrug  $3^\circ$ . Die spektrale Zerlegung der Strahlung besorgte ein Prismen-Monochromator mit  $\text{KBr}$ -Prisma und Filterung mit  $\text{LiF}$ -Reststrahlplatte bis  $25 \mu$ , mit  $\text{KRS 5}$ -Prisma und Filterung mit  $\text{NaF}$ -Reststrahlplatte bis  $38 \mu$ . Ein Selen-Transmissionspolarisator mit sechs Folien diente zur Polarisation der reflektierten Strahlung. Die obere Grenze des benutzten Wellenlängenbereiches war durch die von  $38 \mu$  an stark einsetzende Absorption des Selen bedingt.

$n$  und  $k$  durchlaufen von  $17$  bis  $38 \mu$  einen großen Wertebereich. Wegen der in diesem Spektralgebiet zur Verfügung stehenden geringen Strahlungsenergie, die zusätzlich noch durch den Polarisator geschwächt ist, bleibt die erreichbare spektrale Spaltbreite etwa  $1 \mu$ . Die optischen Konstanten dürften daher besonders an solchen Stellen verfälscht sein, wo sie sich stark mit der Wellenlänge ändern. Es ist jedoch zu erwarten, daß sie im allgemeinen nicht mehr als  $\pm 5\%$  von ihren wahren Werten abweichen.

Aus den Messungen an Alkalihalogeniden weiß man, daß  $n$  und  $k$  in der Eigenschwingung ihre maximalen Werte haben, die  $10$  und größer sein können. Nach

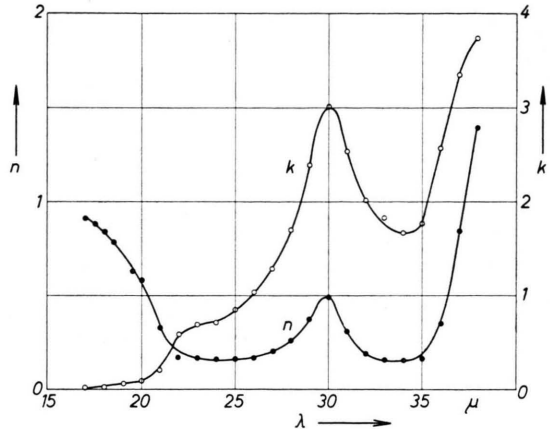


Abb. 2. Die optischen Konstanten  $n$  und  $k$  von  $\text{CaF}_2$ .

dem in Abb. 2 gezeigten Verlauf haben  $n$  und  $k$  ihr Maximum noch nicht erreicht. Die Eigenschwingung liegt bei einer größeren Wellenlänge als  $38 \mu$ . Um ihre Lage etwa festzustellen, ist  $\text{CaF}_2$  auf dünne Zaponlack-Häutchen aufgedampft worden. Die Durchlässigkeit dieser Schichten hatte bei  $38,4 \mu$  ein deutliches Minimum. Man darf vermuten, daß die Eigenschwingung in der Nähe dieser Stelle ist. Die Extrapolation von  $n$  und  $k$  gibt dieser Annahme weiteres Gewicht. Oberhalb  $40 \mu$  geht nach RUBENS<sup>6</sup> das Reflexionsvermögen soweit zurück, daß aus dieser Tatsache  $40 \mu$  als obere Grenze für die Lage der Eigenschwingung gefolgert werden dürfte.

Der Verlauf von  $n$  und  $k$  hat bei  $30 \mu$  einen kräftigen Buckel. In dessen Nähe, bei  $31,5 \mu$ , hat PARODI<sup>7</sup> ein Durchlässigkeitsminimum von  $\text{CaF}_2$ -Pulverschichten gefunden. Weiter liegt nach RASETTI<sup>8</sup> bei  $31,05 \mu$  eine RAMAN-Linie von  $\text{CaF}_2$ .

Ich danke Herrn Dipl.-Phys. D. FRÖHLICH für die Ausführung der Durchlässigkeitsmessung.

Besonderen Dank möchte ich der Firma E. Leitz, Wetzlar, aussprechen, die dem Institut die  $\text{CaF}_2$ -Probe überlassen und den Polarisator mit Selenfolien beschickt hat.

#### Anhang

Die bei BEATTIE<sup>2</sup> genannten Formeln lassen sich in folgender für die numerische Rechnung besonders geeigneter Form schreiben:

$$n^2 - k^2 = z - w, \quad n^2 + k^2 = \sqrt{2 z \sin^2 \Phi + w^2}$$

und damit

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} (z - w + \sqrt{2 z \sin^2 \Phi + w^2})},$$

$$k = \sqrt{\frac{1}{2} (-z + w + \sqrt{2 z \sin^2 \Phi + w^2})}.$$

<sup>4</sup> H. RUBENS u. G. HETTNER, S.-B. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1916, S. 174.

<sup>5</sup> L. KELLNER, Z. Phys. **56**, 215 [1929].

<sup>6</sup> H. RUBENS, S.-B. Preuß. Akad. Wiss. Berlin, Mat.-Nat. Kl. 1915, S. 4.

<sup>7</sup> M. PARODI, C. R. Acad. Sci. Paris **208**, 1717 [1938].

<sup>8</sup> F. RASETTI, Nuovo Cim. **9**, 72 [1932]; Nature, Lond. **127**, 626 [1931].

$w$  und  $\sqrt{z}$  erhält man aus

$$w = \tan^2 \Phi \frac{\mu - 1}{\tan^2 \Phi - \mu}, \quad \sqrt{z} = \frac{\tan^2 \Phi - 1}{\sqrt{2} \cdot \cos \Phi} \frac{\sigma}{\tan^2 \Phi - \mu}$$

wobei 
$$\mu = \frac{r_s - r_p}{r_s + r_p} \frac{1 + r_s}{1 - r_s}, \quad \sigma = \frac{r_s - r_p}{r_s + r_p}.$$

In dieser Darstellung ist die Bildung kleiner Differenzen weitgehend unterdrückt. Es ist allerdings notwendig, einen Einfallswinkel zu wählen, für den  $1 - r_s$  und  $r_s - r_p$  möglichst groß werden. Das ist, wie auch BEATTIE zeigte, in der Nähe des Haupteinfallswinkels der Fall.

## Bestimmung des Strichauflösungsvermögens von Photoplatten für Elektronen

Von G. LEHMPFUHL

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,  
Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. 16 a, 716 [1961]; eingegangen am 23. Juni 1961)

Für eine Reihe von elektronenmikroskopischen Untersuchungen sowie für die Aufnahme von Elektronenbeugungsdiagrammen ist mitunter die Kenntnis des Auflösungsvermögens – insbesondere des Strichauflösungsvermögens – des Photomaterials von Interesse. Es soll eine einfache Methode beschrieben werden, die es erlaubt, das Strichauflösungsvermögen von Photoplatten für Elektronen zu ermitteln.

Ein genügend fein fokussierter Elektronenstrahl, der durch zwei aufeinander senkrecht stehende Ablenkfelder – ein periodisches und ein aperiodisches – ausgelenkt wird, erzeugt auf der Photoplatte ein System von Strichen mit abnehmendem Abstand. Der kleinste noch deutlich zu trennende Linienabstand kann aus einer solchen Aufnahme photometrisch bestimmt werden; er ist dann gleich dem Auflösungsvermögen der Platte, wenn die Halbwertsbreite des Fokus kleiner als dieser Abstand ist.

Das periodische Ablenkfeld wird durch eine Sägezahnspannung erzeugt, die an das eine Plattenpaar eines gekreuzten Ablenkcondensators gelegt wird. Dieses Feld lenkt den Elektronenstrahl zu einem Strich aus. An das andere Plattenpaar wird die Spannung eines Kondensators gelegt, der während der Belichtung der Photoplatte über einen Widerstand entladen wird. Durch diese zeitlich exponentiell abnehmende Spannung zusammen mit der Sägezahnspannung wird der Elektronenstrahl so ausgelenkt, daß auf der Photoplatte ein Linienraster mit abnehmendem Strichabstand entsteht. Eine solche Aufnahme zeigt die Abb. 1. Man erkennt in der Aufnahme deutlich die Grenze des Auflösungsvermögens der Platte. Einen genauen Wert liefert die Photometerkurve (Abb. 2). Dem Abstand der durch

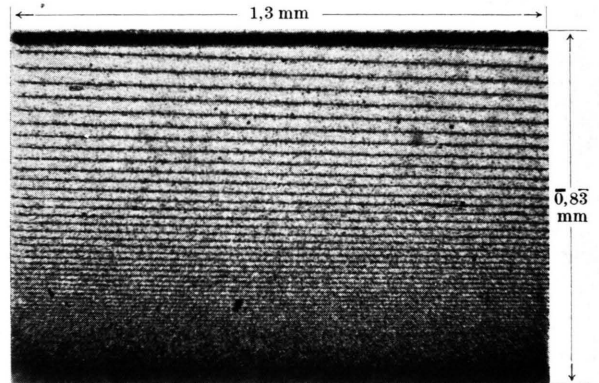


Abb. 1. Linienraster auf der Photoplatte.

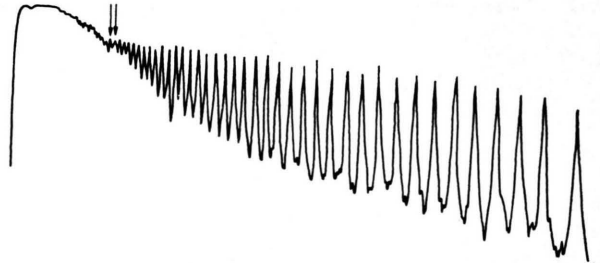


Abb. 2. Photometerkurve des Linienrasters.

die Pfeile gekennzeichneten Maxima entspricht ein Linienabstand von ca.  $4,3 \mu$ . (Die Daten für diese Aufnahme waren: Plattenmaterial Perutz Kontrast  $6,5 \times 9$  cm, entwickelt in Atomal Neu, Beschleunigungsspannung der Elektronen 50 kV.) Die Halbwertsbreite des Fokus lag nach geometrischen Abschätzungen etwa zwischen 3 und  $4 \mu$ . Für die Perutz-Silberosin-Platte wurde ein kleinster Linienabstand von etwa  $6,5 \mu$  gefunden, während bei der Gevaert-Scientia-Platte der kleinste Abstand etwa bei  $3,6 \mu$  lag und wahrscheinlich durch die Halbwertsbreite des Fokus bestimmt war.