

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a.M.

Dispersionsmessungen an CsBr im Bereich seiner ultraroten Eigenschwingung

Von
R. GEICK

Mit 11 Figuren im Text
(Eingegangen am 10. April 1961)

Im Bereich der ultraroten Eigenschwingung von CsBr, im Spektralbereich von 30 bis 275 μ , wurden die Durchlässigkeit von CsBr-Schichten und das Reflexionsvermögen von CsBr bei nahezu senkrechter Inzidenz gemessen. Wegen der starken Änderung der optischen Konstanten in diesem Bereich wurden für die Durchlässigkeitsmessungen Schichten mit Dicken von 0,2 μ bis 1 cm benötigt. Aus den Ergebnissen dieser Messungen wurden für den Bereich von 30 bis 275 μ die optischen Konstanten von CsBr ermittelt. Obwohl CsBr eine etwas andere Kristallstruktur hat, ist sein Dispersionsverhalten analog dem der bisher untersuchten Alkalihalogenide wie LiF, NaCl usw.

Einleitung

In den letzten 30 Jahren sind zahlreiche Arbeiten¹⁻¹² ausgeführt worden, um die optischen Konstanten von Alkalihalogeniden im Bereich ihrer ultraroten Eigenschwingungen zu ermitteln. Die hauptsächlich bisher untersuchten Materialien LiF, NaF, NaCl, KCl und KBr gehören ihrer Kristallstruktur nach dem NaCl-Typ an. In der vorliegenden Arbeit wurde eine derartige Untersuchung an CsBr, das wie CsCl kristallisiert, ausgeführt. Es sollte dabei insbesondere festgestellt werden, ob das Dispersionsverhalten eines Alkalihalogenids vom CsCl-Typ ähnlich dem derjenigen vom NaCl-Typ ist oder ob bei CsBr neuartige Erscheinungen im Verlauf der optischen Konstanten auftreten. Bekannt-

¹ CZERNY, M.: Z. Physik **65**, 600 (1930).

² BARNES, R.B., u. M. CZERNY: Z. Physik **72**, 447 (1931).

³ BARNES, R.B.: Z. Physik **75**, 723 (1932).

⁴ CARTWRIGHT, C.H., u. M. CZERNY: Z. Physik **85**, 269 (1933).

⁵ MENTZEL, A.: Z. Physik **88**, 178 (1934).

⁶ CARTWRIGHT, C.H., u. M. CZERNY: Z. Physik **90**, 457 (1934).

⁷ HOHLS, W.: Ann. Physik **29**, 433 (1937).

⁸ GENZEL, L., u. M. KLIER: Z. Physik **144**, 25 (1956).

⁹ CALIFANO, S., u. M. CZERNY: Z. Physik **150**, 1 (1958).

¹⁰ KLIER, M.: Z. Physik **150**, 49 (1958).

¹¹ HELLMANN, G.: Z. Physik **152**, 368 (1958).

¹² BELL, E.E., and R.L. BROWN: Thesis, The Ohio State University, Columbus, Ohio 1959.

lich haben sich bisher folgende Erscheinungen als typisch für das Dispersionsverhalten eines Alkalihalogenids im Bereich seiner ultraroten Eigenschwingung erwiesen: Auf der kurzwelligen Seite der Eigenschwingung klingt die Absorption nach kürzeren Wellen hin sehr schnell und bei allen Substanzen gleichartig ab. Neben dem der Eigenschwingung zugehörigen Hauptmaximum der Absorption treten im Absorptionsverlauf sowohl auf der kurzwelligen als auch auf der langwelligen Seite der Eigenschwingung Nebenmaxima bzw. Haltepunkte auf.

Zur Ermittlung der optischen Konstanten von CsBr im Bereich seiner ultraroten Eigenschwingung, d.h. im Bereich von 30 bis 275 μ , wurden Durchlässigkeitsmessungen an Schichten geeigneter Dicke und Messungen des Reflexionsvermögens bei nahezu senkrechter Inzidenz ausgeführt. In diesem Spektralbereich wurde schon früher von R.B. BARNES³ die Durchlässigkeit von CsBr-Aufdampfschichten gemessen, um die Wellenlänge der ultraroten Eigenschwingung zu bestimmen. W.M. SINTON und W.C. DAVIS¹³ haben im Bereich von 80 bis 200 μ für Filterungszwecke das Reflexionsvermögen einer CsBr-Reststrahlenplatte bestimmt. Andere Untersuchungen an CsBr wurden im wesentlichen in kürzerwelligen Spektralbereichen (nahes Ultrarot — 35 μ) ausgeführt, um die Durchlässigkeit dickerer CsBr-Schichten^{14,15} und um den Brechungsindex von CsBr¹⁶ zu ermitteln. Damit sollte festgestellt werden, inwieweit CsBr im Ultraroten als Prismenmaterial in Frage kommt.

1. Apparativer Teil

Die Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mit einem evakuierbaren Ultrarotspektrometer ausgeführt, das bereits in früheren Arbeiten beschrieben wurde¹⁷⁻²⁰. Es wurde für die Durchlässigkeitsmessungen am optischen Teil der Apparatur nichts geändert. Für Messungen des Reflexionsvermögens dagegen mußte der Strahlengang ein wenig abgeändert werden (vgl. Fig. 1), damit das Reflexionsvermögen bei nahezu senkrechter Inzidenz gemessen werden konnte. Aus Fig. 1 ist auch zu ersehen, wo die Proben bei Durchlässigkeitsmessungen und bei Reflexionsmessungen im Strahlengang angeordnet wurden. Der Einfallswinkel für die Strahlung, die auf die Reflexionsprobe bzw. auf den Referenzspiegel fällt, beträgt 10 bis 15°.

¹³ SINTON, W.M., and W.C. DAVIS: J. Opt. Soc. Amer. **44**, 503 (1954).

¹⁴ PLYLER, E.K., and F.P. PHELPS: J. Opt. Soc. Amer. **41**, 209 (1951).

¹⁵ ACQUISTA, N., and E.K. PLYLER: J. Opt. Soc. Amer. **43**, 977 (1953).

¹⁶ RODNEY, W.S., and R. J. SPINDLER: J. Opt. Soc. Amer. **42**, 431 (1952).

¹⁷ GENZEL, L., u. W. ECKHARDT: Z. Physik **139**, 578 (1954).

¹⁸ GENZEL, L.: Habil.-Schr. Frankfurt (Main) 1955.

¹⁹ GENZEL, L.: Z. Physik **144**, 311 (1956).

²⁰ ECKHARDT, W.: Z. Physik **160**, 121 (1960).

Gegenüber früheren Arbeiten an dem Ultrarotspektrometer wurde die Vorfilterung der Strahlung, die bei Gitterspektrometern zur Unterdrückung der Spektren unerwünschter Ordnungen nötig ist, teilweise verbessert. Für den bisher nicht zu Messungen ausgenutzten Spektralbereich von 30 bis 70 μ mußten neue Filterkombinationen gefunden werden. In Tabelle 1 sind die bei den vorliegenden Messungen benutzten Filterkombinationen zusammengestellt. Die mit einer solchen Filterung erzielten Grundintensitätskurven zeigt Fig. 2. Dabei sind auch das für die optische Auflösung des Spektrometers maßgebliche Wellenlängenäquivalent der Spaltbreite $\Delta\lambda_{\text{Spalt}}$ und das für die zeitliche Auflösung bei einer Registrierung maßgebliche Wellenlängenäquivalent der Zeitkonstante des elektronischen Systems $\Delta\lambda_{RC}$ angegeben.

Der Nachweis der mit 12,5 Hz modulierten Strahlung erfolgte in der gleichen Weise, wie sie in den früheren Arbeiten¹⁷⁻²⁰ beschrieben wurde. Als Strahlungsempfänger wurden wie bisher Bolometer geringer Trägheit^{*21} benutzt. Am elektronischen Teil der Apparatur zur Verstärkung, Demodulation und Registrierung des der Strahlungsintensität am Bolometer entsprechenden elektrischen Signals wurde nur eine Änderung vorgenommen. Der Verstärker des von einer Photozelle, die mit Wechsellicht der gleichen Frequenz bestrahlt wurde, gelieferten Referenzsignals zum Betrieb des mechanischen Gleichrichters wurde ein wenig verbessert^{**}.

Sowohl die Durchlässigkeitsmessungen als auch die Messungen des Reflexionsvermögens wurden bei den vorliegenden Messungen in folgender Weise durchgeführt: Es wurden das Signal der Intensität ohne Probe, das Signal der Intensität mit Probe

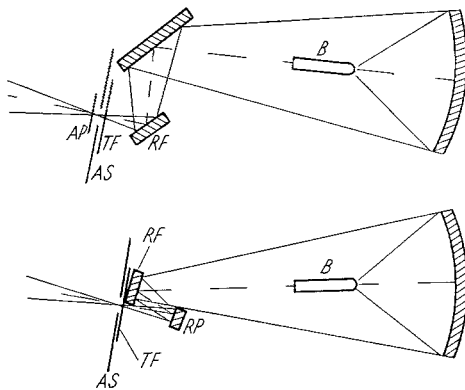


Fig. 1. Strahlengang des Spektrometers vom Austrittsspalt zum Bolometer bei Durchlässigkeitsmessungen (obere Hälfte der Figur) und bei Messungen des Reflexionsvermögens (untere Hälfte der Figur). AS Austrittsspalt, TF Transmissionsfilter, RF Reflexionsfilter, AP Absorptionsprobe, RP Reflexionsprobe, B Bolometer. Der Strahlengang vom Strahler zum Austrittsspalt ist bei den vorliegenden Messungen so geblieben, wie er in früheren Arbeiten von GENZEL und ECKHARDT¹⁷⁻²⁰ ausführlich dargestellt wurde

* Hersteller der Bolometer: Physikalisch-Technische Werkstätten Professor HEIMANN, Wiesbaden-Dotzheim.

** Übersichtliches Blockschaltbild der gesamten elektronischen Anordnung s. bei²⁰. Wegen technischer Einzelheiten und ausführlichen Schaltplans des Referenzsignalverstärkers sei auf²² verwiesen.

²¹ CZERNY, M., W. KOFINK u. W. LIPPERT: Ann. Physik 8, 65 (1951).

²² GEICK, R.: Diplomarbeit Frankfurt (Main) 1959.

Tabelle 1. *Filterkombinationen*

Bereich	a) Gitterkonstante d b) Ordnung h des Spektrums c) Strahler d) Modulatormaterial	Reflexionsfilter	Transmissionsfilter ¹⁾
NaF-Bereich 28 bis 38 μ	a) $d = 158,75 \mu$ b) $h = 3$ c) thermischer Strahler ^{m)} d) 0,8 mm Quarzglas	$1 \times \text{NaF}$	0,3 mm schwarzes Polyäthylen ^{p)} 25 μ schwarzes Seidenpapier 2,5 mm KBr
NaCl-Bereich 40 bis 60 μ	a) $d = 158,75 \mu$ b) $h = 2$ c) thermischer Strahler ^{m)} d) 0,8 mm Quarzglas	$1 \times \text{NaCl}$	0,3 mm schwarzes Polyäthylen ^{p)} 25 μ schwarzes Seidenpapier 2,5 mm Paraffin-CsBr-Gemisch ^{o)} 0,5 mm kristalliner Quarz ⁿ⁾
KCl-Bereich 50 bis 75 μ	a) $d = 158,75 \mu$ b) $h = 2$ c) thermischer Strahler ^{m)} d) 0,8 mm Quarzglas	$1 \times \text{KCl}$	0,2 mm schwarzes Polyäthylen ^{p)} 1,5 mm Paraffin-Ruß-CsBr-Gemisch ^{o)} 1,9 mm kristalliner Quarz
KBr-Bereich 60 bis 110 μ	a) $d = 158,75 \mu$ b) $h = 1$ c) thermischer Strahler ^{m)} oder Hg-Lampe d) Metall	$1 \times \text{KBr}$	0,3 mm schwarzes Polyäthylen ^{p)} 25 μ schwarzes Seidenpapier 0,5 mm Quarzglas ⁿ⁾
KJ-Bereich 70 bis 130 μ	a) $d = 158,75 \mu$ b) $h = 1$ c) Hg-Lampe d) Metall	$1 \times \text{KJ}$	0,3 mm schwarzes Polyäthylen ^{p)} 25 μ schwarzes Seidenpapier 0,5 mm Quarzglas ⁿ⁾
105 μ -Filter- gitter-Bereich 60 bis 120 μ	a) $d = 158,75 \mu$ b) $h = 1$ c) Hg-Lampe d) Metall	$1 \times \text{Echelette-}$ gitter $d = 105 \mu$ in 0. Ordnung	0,3 mm schwarzes Polyäthylen ^{p)} 25 μ schwarzes Seidenpapier 0,5 mm Quarzglas ⁿ⁾
KRS 5- Bereich 85 bis 170 μ	a) $d = 158,75 \mu$ b) $h = 1$ c) Hg-Lampe d) Metall	$1 \times \text{KRS 5}$	0,3 mm schwarzes Polyäthylen ^{p)} 25 μ schwarzes Seidenpapier 0,5 mm Quarzglas ⁿ⁾ 4,8 mm kristalliner Quarz
200 μ -Filter- gitter-Bereich 140 bis 275 μ	a) $d = 312,5 \mu$ b) $h = 1$ c) Hg-Lampe d) Metall	$2 \times \text{Echelette-}$ gitter $d = 200 \mu$ in 0. Ordnung	0,3 mm schwarzes Polyäthylen ^{p)} 25 μ schwarzes Seidenpapier 0,5 mm Quarzglas ⁿ⁾ 1,5 mm Paraffin-CsBr-KBr-Gemisch ^{o)}

1) Außer den angegebenen Transmissionsfiltern befand sich stets 0,5 mm kristalliner Quarz als Empfängerfenster im Strahlengang.

m) Selbstangefertigter Strahler nach ²³.

n) Mit einem Paraffinüberzug versehen zur Entspiegelung und zur Verminderung von Durchlässigkeitsschwankungen infolge Interferenzerscheinungen in der Platte.

o) Die Mischfilter wurden durch Aufschwemmen der betreffenden, fein pulverisierten Substanzen in einer Paraffinschmelze und Gießen der Mischung in eine Schablone hergestellt.

p) Bezugsquelle: Farbwerke Hoechst AG.

²³ GENZEL, L., u. N. NEUROTH: Z. Physik **134**, 127 (1953).

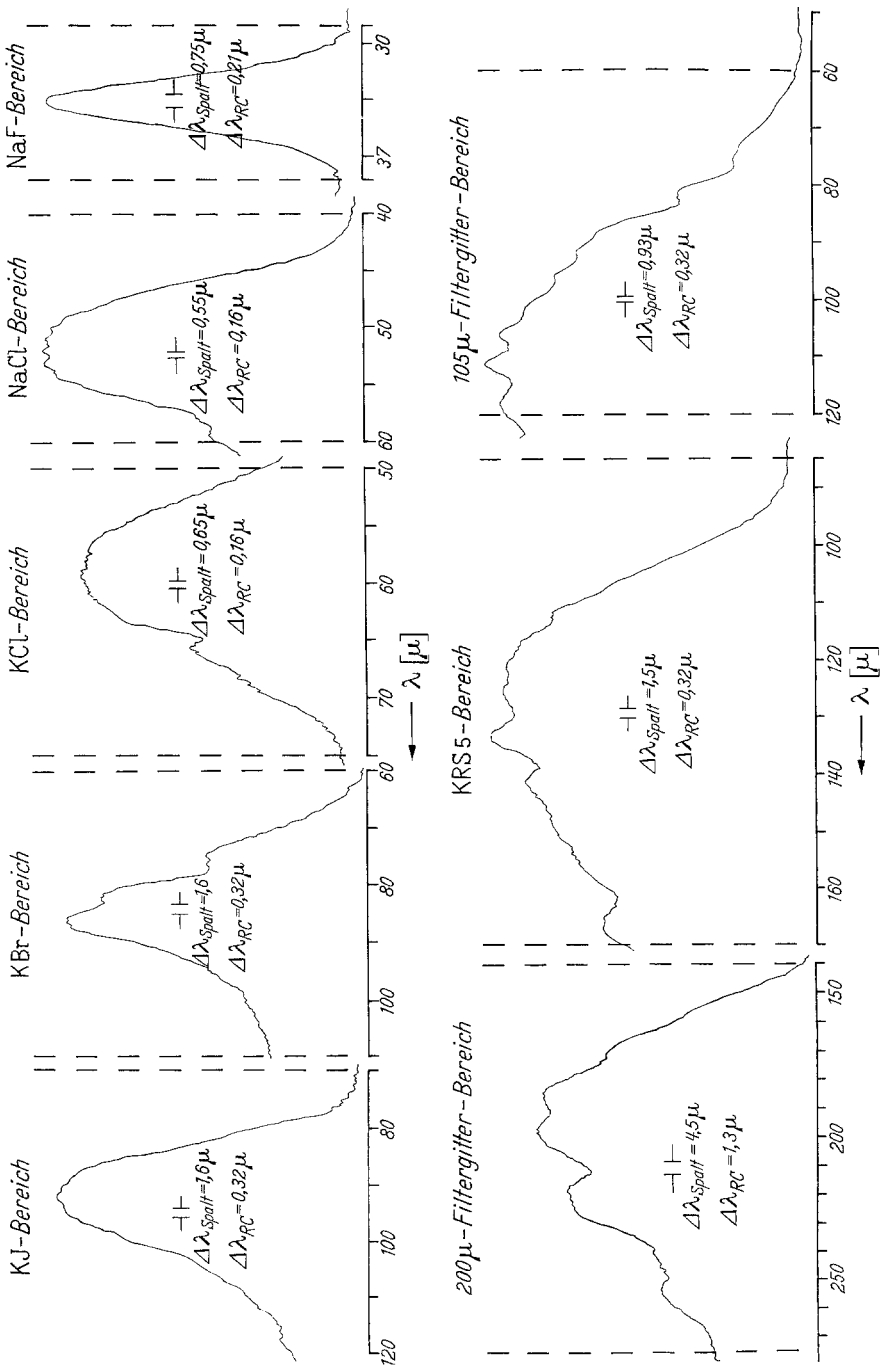


Fig. 2. Grundspektren

im Strahlengang und der Nullpunkt registriert. Die dazu benutzte Probenwechselvorrichtung* erlaubt es, nahezu gleichzeitig die beiden genannten Intensitäten zu messen (vgl. Fig. 3). Das geschieht, indem alle 48 sec die Probe durch einen von einem Synchronmotor angetriebenen Schwenkmechanismus in den Strahlengang gebracht wird und dort 24 sec verbleibt. Für Messungen des Reflexionsvermögens sind die Probe und der Vergleichsspiegel übereinander auf einem Wagen angebracht, der in einer senkrechten Führung von dem oben genannten Schwenkmechanismus so bewegt wird, daß sich entweder die Probe oder der Vergleichsspiegel im Strahlengang befindet. Der im elektrischen Teil der Apparatur als integrierender Teil angeordnete RC -Tiefpaß mit Zeitkonstanten von 32 sec bis über 100 sec wird für den Probenwechselbetrieb mit zwei Kapazitäten ausgestattet, die abwechselnd alle



Fig. 3. Beispiel für eine Probenwechselregistrierung (Bestimmung des Reflexionsvermögens einer CsBr-Reststrahlenplatte). Obere Kurve: Grundspektrum im KRS 5-Bereich. Untere Kurve: zusätzlich eine Reflexion an CsBr

24 sec, synchron zum Schwenken der Probe, von einem Synchronschalter an den Signalpfad geschaltet werden. So wird eine Kapazität nur mit dem Signal der Intensität ohne Probe, die andere nur mit dem Signal der Intensität mit Probe aufgeladen. Da jede von beiden nur während der Hälfte einer Probenwechselperiode eingeschaltet ist, wirkt sie in bezug auf die zeitliche Auflösung so, als ob eine doppelt so große Kapazität im Tiefpaß vorhanden wäre. Für die Rauschbegrenzung ist jedoch der tatsächliche Wert der Kapazität maßgebend. Darum ist die Meßzeit zu verdoppeln, wenn man bei einer Probenwechselregistrierung das gleiche Signal-Rausch-Verhältnis und die gleiche zeitliche Auflösung wie bei einer entsprechenden einfachen Registrierung erzielen will. Der wesentliche Vorteil beim Probenwechselverfahren liegt darin, daß dabei eine Konstanz der Strahleremission, der Empfängerempfindlichkeit, der Signalverstärkung usw. von nur 48 sec erforderlich ist.

Als Meßwert für die Durchlässigkeit bzw. für das Reflexionsvermögen ist der jeweilige Quotient von Intensität mit Probe zu Intensität ohne Probe im Strahlengang anzusehen. Das gemessene Reflexionsvermögen

* Die Probenwechselvorrichtung wurde im wesentlichen von Herrn Dipl.-Phys. G. SPERLING im Rahmen einer früheren Arbeit konstruiert.

ist das Reflexionsvermögen der betreffenden Substanz relativ zu dem Reflexionsvermögen eines frisch aufgedampften Aluminiumspiegels. Letzteres wurde im Rahmen der Meßgenauigkeit zu 100% angenommen.

2. Herstellung der Schichten für die Durchlässigkeitsmessungen

Da sich die optischen Konstanten einer Substanz im Bereich der ultraroten Eigenschwingung stark ändern, war es zur Durchführung der Durchlässigkeitsmessungen an CsBr im Bereich von 30 bis 275 μ nötig, Schichten mit Dicken von 0,2 μ bis 1 cm zur Verfügung zu haben. Bekanntlich lassen sich die optischen Konstanten aus Durchlässigkeitsmessungen am genauesten ermitteln, wenn die Durchlässigkeit der untersuchten Schichten zwischen 20 und 70% liegt und wenn mehrere Schichten bei einer bestimmten Wellenlänge untersucht werden. Darum war es erforderlich, eine relativ große Anzahl von Schichten mit einer entsprechenden Abstufung der Schichtdicken in dem oben angegebenen Bereich herzustellen. Die dünnsten Schichten waren im Hochvakuum auf Zaponlackmembranen aufgedampfte CsBr-Schichten (Dicken von 0,2 bis 2,5 μ). Schichten mit Dicken von 25 μ bis 1 mm wurden durch Dünnschleifen aus dickeren CsBr-Platten hergestellt. Die Schichten mit Dicken von 1 mm bis 1 cm schließlich konnten bei der einschlägigen Industrie gekauft werden.

a) Aufdampfschichten. Um die zur Messung der Durchlässigkeit im engeren Bereich der ultraroten Eigenschwingung erforderlichen, sehr dünnen Schichten herzustellen, wurde CsBr im Hochvakuum auf Zaponlackmembranen aufgedampft. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde in die Aufdampfapparatur eine Vorrichtung eingebaut, mit der man die Membran und die Schicht während des Aufdampfens erwärmen kann. Hinter der Membran wurde in etwa 0,2 mm Abstand eine Messingplatte angeordnet, die mittels flüssigem Paraffin von einer elektrischen Heizspirale erwärmt wurde. Die im folgenden angegebenen Temperaturen wurden stets im flüssigen Paraffin gemessen. Von einer direkten Messung der Schichttemperatur wurde abgesehen.

Es wurden einige Vorversuche angestellt, um die günstigste Aufdampfmethode herauszufinden. Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die zu diesem Zweck hergestellten Schichten und ihre Herstellungsart. Fig. 4 zeigt die Durchlässigkeitskurven dieser Schichten. Alle Schichten waren zunächst glasklar. Bei den Schichten Nr. 1, 3, 4 und 6 trat eine starke Trübung ein, sobald die Zimmerluft in die Aufdampfapparatur strömte. Bei diesen Schichten betrug die Temperatur während des Lufteinlassens 20 bzw. 50° C. Bei den Schichten Nr. 8 und 10 betrug die entsprechende Temperatur 90 bzw. 120° C. Sie wurden bei Berührung mit feuchter Zimmerluft nur schwach trübe. Auch die Schicht Nr. 11,

Tabelle 2. Zur Herstellung der Aufdampfschichten

CsBr-Schicht Nr.	Gewicht der Schicht (mg)	Aus dem Gewicht berechnete Dicke der Schicht (μ)	Angaben zur Herstellung der Schicht	
			Temperatur während des Aufdampfens der Schicht (°C)	Temperatur während des Lufteinlassens in die Aufdampfapparatur (°C)
1	9,45	0,606	20	20
3	4,35	0,279	20	20
4	16,34	1,045	80	50
6	6,41	0,410	90	50
8	12,86	0,823	130	90
10	5,38	0,344	20	120
11	7,08	0,453	20	20*

* Bei dieser Schicht wurde nach dem Aufdampfen in die Apparatur Luft eingelassen, die mit CaCl_2 getrocknet war.

die nicht thermisch behandelt, aber zunächst nur mit getrockneter Luft in Berührung gebracht wurde, trübte nur wenig ein. Vergleicht man noch die Durchlässigkeitskurven der genannten Schichten, so scheint auf Grund dieser Erfahrungen eine Schädigung der frisch aufgedampften Schicht durch den Wasserdampf der Luft vorzuliegen. Aus

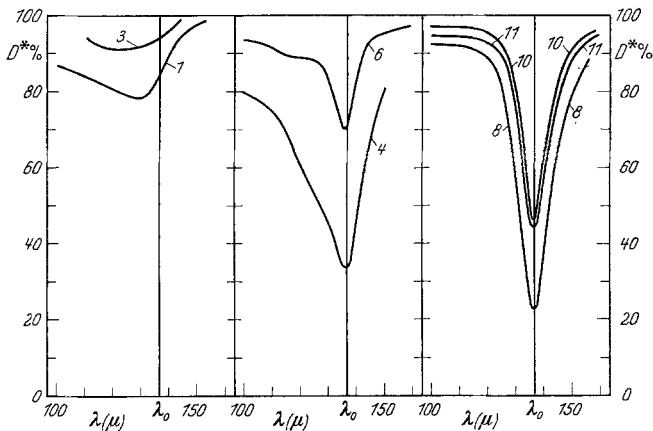


Fig. 4. Durchlässigkeit von CsBr-Schichten, die in verschiedener Weise aufgedampft wurden. Die Ziffern an den Kurven entsprechen den Nummern der Schichten im Text und in Tabelle 2, wo die Herstellungsdaten und die Schichtdicken zusammengestellt sind

den Durchlässigkeitskurven (Fig. 4) ist weiter zu ersehen, daß eine Erwärmung der Schichten während des Aufdampfens wesentliche Änderungen im Verlauf der Durchlässigkeiten dieser Schichten bewirkte. Bei gleicher Schichtdicke ergab sich eine geringere Minimaldurchlässigkeit und ein engerer Bereich vermindelter Durchlässigkeit. Als geeignet für Messungen zur Bestimmung der optischen Konstanten wurden die

Schichten Nr. 8 und 10 angesehen. Die Norm für die Herstellung weiterer geeigneter Schichten war: Beim Aufdampfen betrug die Temperatur 120 bis 130° C, beim Belüften der Hochvakuumapparatur etwa 90° C. Das Aufdampfen selbst wurde relativ langsam ausgeführt und dauerte bei den dicksten Schichten etwa 1 Std. Die noch warmen Schichten wurden so wenig wie möglich der Zimmerluft ausgesetzt und alsbald in das Vakuumspektrometer gebracht. Nach 12stündigem Aufenthalt in der mit P_2O_5 getrockneten Luft des auf 0,1 Torr evakuierten Spektrometers war kein Einfluß der Zimmerluft auf die Schicht mehr festzustellen. Auch eine längere Einwirkung (z. B. 1 Std) änderte dann keineswegs den Durchlässigkeitsverlauf der Schichten. Das deutet darauf hin, daß die Schichten sich gleich nach dem Aufdampfen in einer Art labilem Zustand befinden und erst nach einer Alterung in einen stabilen Zustand übergehen*. Die Durchlässigkeitskurven der zu den eigentlichen Messungen benutzten Schichten haben alle einen analogen Verlauf (Fig. 8 auf S. 515). Durch Beobachten der Interferenzfarben während des Aufdampfens gelang es, mehrere Schichten von annähernd gleicher Dicke herzustellen. Die Durchlässigkeitskurven dieser Schichten zeigen die Reproduzierbarkeit des beschriebenen Aufdampfverfahrens und der anschließenden Durchlässigkeitsmessung mit dem Spektrometer.

Die Dicke der CsBr-Schichten wurde durch Wägung auf einer Mikrowaage bestimmt. Nach der Untersuchung mit dem Spektrometer wurde die Schicht zusammen mit der Zaponlackmembran gewogen, wobei die Schicht zerstört werden mußte. Daher wurde nicht jede einzelne Zaponlackmembran vor dem Bedampfen gewogen, sondern es wurde ein mittlerer Wert für das Gewicht einer unbedampften Membran ermittelt. Die Schwankungen im Membrangewicht wirken sich jedoch nur in geringem Maße auf die Ergebnisse für die Dicke der CsBr-Schicht aus, weil CsBr ein größeres spezifisches Gewicht als die Membran hat und daher die Schicht weit schwerer als die Membran ist. Für die Berechnung der Dicke der Schicht aus dem Gewicht und der Fläche wurde das spezifische Gewicht von kompaktem CsBr benutzt.

Es mußten relativ dicke Zaponlackmembranen verwandt werden, da zu dünne Membranen bei Erwärmung und Belastung durch CsBr zerrissen. Bis zu einer Belastung von 0,5 mg/cm² erwiesen sich etwa 0,5 μ dicke Membranen allen Anforderungen gewachsen. Darüber hinaus wurden etwa 2 μ dicke Membranen verwandt. Sowohl die dünneren als auch die dickeren Membranen erwiesen sich im Bereich von 100 bis 170 μ als hundertprozentig strahlungsdurchlässig.

* Vgl. dazu ²⁴. Dort ist auch weitere Literatur, speziell über das Kristallwachstum von Alkalihalogenidaufdampfschichten, angegeben.

²⁴ MAYER, H.: Physik dünner Schichten, Stuttgart 1950, und Teil II, Stuttgart 1955.

b) Dünnschliffe. CsBr-Schichten mit einer Dicke zwischen 25 μ und 1 mm wurden mittels einer Schabetechnik aus 2 mm dicken Platten hergestellt. Auf diese Weise stellten sich bereits CZERNY u. Mitarb.¹ dünne NaCl-Schichten her, um die optischen Konstanten von NaCl in der Umgebung der Eigenschwingung zu bestimmen.

Von einem nahezu würfelförmigen CsBr-Block (Kantenlänge etwa 20 mm) wurden mit einer Kreissäge 2 mm dicke Platten abgesägt. Diese wurden einseitig plan geschliffen und poliert. Die zum Dünnschleifen benutzte Apparatur war die gleiche wie die schon früher von CZERNY u. Mitarb. ausführlich beschriebene. Bei CsBr, das weicher als NaCl ist, mußte die als Schabewerkzeug benutzte Rasierklinge kürzer als bei NaCl eingespannt werden, so daß die Einspannvorrichtung etwa 2 mm von der Klinge freiließe. Klingen von 0,1 mm Dicke haben sich bei CsBr gegenüber 0,08 mm dicken Klingen als geeigneter erwiesen. Bekanntlich gehört CsBr zu den wenigen Alkalihalogeniden, die nicht spaltbar sind. Darum ist die Gefahr des Spaltens der schon ziemlich dünnen Platte, die bei NaCl relativ groß ist, bei CsBr nicht gegeben. Dafür ist CsBr leicht plastisch zu verformen. Durch die einseitige Bearbeitung trat bei Schichtdicken unterhalb 50 μ stets eine Verformung derart auf, daß die Platte sich von der Unterlage emporwölbte. Es wurde davon abgesehen, die CsBr-Platte mit ihrer gesamten Fläche auf die Unterlage zu kittend, weil einmal die vom Klebemittel gebildete Zwischenschicht leicht keilförmig wird und weil zum anderen eine Einwirkung des zum Ablösen benutzten Lösungsmittels auf die dünne Schicht befürchtet wurde. Das oben genannte Emporwölben der Schicht erforderte, daß das Weiterschleifen sehr vorsichtig vonstatten gehen mußte. Die Rasierklinge hatte dabei nicht nur CsBr abzuschaben, sondern sie mußte erst die Schicht auf die Unterlage drücken, was keinen Schaden anrichtete, weil CsBr-Schichten in Dicken unter 100 μ biegsam wie Folien aus organischen Kunststoffen sind. Wenn die Wölbung der Schicht jedoch zu stark wurde, geschah es leicht, daß die Rasierklinge in der Schicht festhakte und die Schicht zerriß. Wegen des starken Emporwölbens und Zerreißen gelang es nicht, CsBr-Schichten herzustellen, die dünner als 28 μ waren.

Die Dicke der Schichten wurde durch Wägung auf einer Analysenwaage bestimmt. Während des Dünnschleifens wurde die Dicke der Schicht laufend mit einem Abbeschen Tiefentaster kontrolliert, indem der Höhenunterschied zwischen der Unterlage und der Oberseite der Schicht gemessen wurde.

c) Käuflich erworbene Schichten. Die bei den vorliegenden Untersuchungen verwandten CsBr-Platten, die 1,5 mm dick und dicker waren, wurden käuflich erworben. Sie waren planparallel geschliffen und beidseitig poliert. Die Dicke dieser Platten wurde mit einem Abbeschen Tiefentaster bestimmt. Die dabei auftretende Unsicherheit von einigen μ kann bei Dicken über 1 mm in Kauf genommen werden.

3. Die Meßergebnisse und ihre Auswertung

Mit dem genannten Ultrarotspektrometer wurde die Durchlässigkeit der verschiedenen CsBr-Schichten gemessen. Und zwar ist der Meßwert die Durchlässigkeit D^* , die sich unter Einschluß von Reflexionsverlusten, Interferenzen durch Mehrfachreflexion usw. ergibt. Die Durch-

lässigkeit D bei verschwindender Reflexion beinhaltet dagegen nur die Absorptionsverluste:

$$D = e^{-\frac{4\pi k d}{\lambda}}. \quad (1)$$

Dabei ist d die Schichtdicke und k der Absorptionskoeffizient der Platte, während λ die Vakuumwellenlänge der senkrecht einfallenden Strahlung ist. Grundsätzlich genügt es zur Bestimmung der optischen Konstanten n und k , die Durchlässigkeit von mindestens zwei Platten

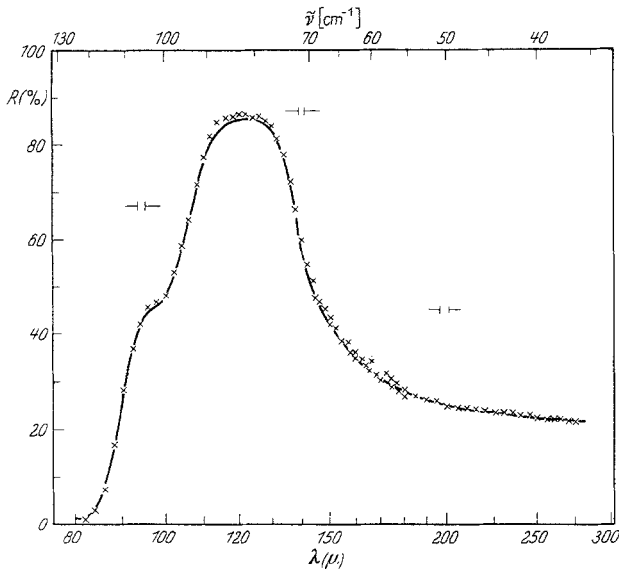


Fig. 5. Das Reflexionsvermögen einer CsBr-Reststrahlenplatte: Meßwerte (einzelne Punkte) und aus den ermittelten optischen Konstanten berechnete Werte (ausgezogene Kurven)

zu messen. Man erhält jedoch genauere Werte für n und k , wenn zu deren Bestimmung eine Messung des Reflexionsvermögens und die Messung der Durchlässigkeit von mindestens einer Platte miteinander kombiniert werden. Darum wurde das Reflexionsvermögen einer CsBr-Reststrahlenplatte bei nahezu senkrechter Inzidenz im Spektralbereich von 80 bis 275 μ gemessen (Fig. 5). Die Meßpunkte sind Mittelwerte aus 8 bis 10 Registrierungen. Im Bereich von 30 bis 80 μ waren wegen des geringen Reflexionsvermögens von CsBr keine Messungen möglich.

Das Reflexionsvermögen für senkrechte Inzidenz hängt in folgender Weise von den optischen Konstanten des betreffenden Materials ab:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{und im Falle } n \gg k \quad R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2. \quad (2)$$

Der Zusammenhang zwischen der Durchlässigkeit D^* und den optischen Konstanten sowie der Schichtdicke d ist wesentlich komplizierter¹:

$$D^* = \frac{[(1-R)^2 + 4R \sin^2 \psi] D}{(1-RD)^2 + 4RD \sin^2 \left(\psi - \frac{\alpha}{2} \right)}. \quad (3)$$

Dabei bedeuten:

$$\psi = \text{die Phase von } r = \frac{1 - (n - ik)}{1 + (n - ik)}. \quad \text{Es ist } \operatorname{tg} \psi = \frac{2k}{1 - (n^2 + k^2)}.$$

$$\alpha = \frac{4\pi n d}{\lambda}.$$

R = das Reflexionsvermögen der Platte [vgl. Gl. (2)].

D = die Durchlässigkeit der Platte bei verschwindender Reflexion [vgl. Gl. (1)].

Während man Gl. (2) nach n und k auflösen kann, ist das bei Gl. (3) nicht möglich. Man ist daher bei der Auswertung der Durchlässigkeitsmessungen darauf angewiesen, entweder eine hinreichend genaue Näherung zu Gl. (3) zu benutzen, die sich nach n und k auflösen läßt, oder durch mühevoll probeweises Einsetzen von n - und k -Werten in Gl. (3) die optischen Konstanten zu ermitteln. Die Auswertung der vorliegenden Messungen erfolgte mit Hilfe von geeigneten Näherungen zu Gl. (3), die allerdings nur in einem engeren Gültigkeitsbereich anwendbar sind. Darum konnte nicht im gesamten Bereich von 30 bis 275 μ eine einheitliche Methode, sondern es mußten in kleineren Teilbereichen verschiedene, den Näherungen zu Gl. (3) angepaßte Methoden benutzt werden.

a) Die Auswertung der Meßergebnisse auf der kurzwelligen Seite der Eigenschwingung. Auf der kurzwelligen Seite der ultraroten Eigenschwingung, wo $k \ll n$ ($\psi \approx \pi$) ist und wo Durchlässigkeitsschwankungen durch Interferenzen infolge Mehrfachreflexion in der Platte wegen des relativ geringen Reflexionsvermögens keine Rolle spielen ($\sin^2 \frac{\alpha}{2} = \frac{1}{2}$, $R^2 D^2 \ll 1$), benutzt man zweckmäßig die folgende Näherung zu Gl. (3)¹:

$$D^* = (1-R)^2 D \quad \text{mit} \quad R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad \text{und} \quad D = e^{-\frac{4\pi k d}{\lambda}} \quad (4)$$

oder

$$\ln D^* = \ln (1-R)^2 - 4\pi k \frac{d}{\lambda}.$$

Auf die zweite Form von Gl. (4) gründet sich das folgende graphische Verfahren zur Bestimmung von k : Es wurden jeweils für eine feste Wellenlänge die Werte von $\ln D^*$ für die untersuchten CsBr-Platten in Abhängigkeit von der Dicke graphisch dargestellt. Auf der Ordinatenachse wurden die Werte von $\ln (1-R)^2$ aufgetragen. Durch diese

Punkte wurde eine mittelnde Gerade gelegt, aus deren Neigung $4\pi \frac{k}{\lambda}$ der Absorptionskoeffizient k berechnet wurde. Die Voraussetzungen für die Gültigkeit von Gl. (4) und damit für die Anwendbarkeit dieses Verfahrens sind bei den vorliegenden Messungen an CsBr für den Bereich von 30 bis 65 μ erfüllt.

Zur Berechnung der Größe $\ln(1 - R)^2$ benötigt man den Brechungsindex n von CsBr, da, wie schon erwähnt, Messungen des Reflexionsvermögens im betrachteten Bereich nicht möglich sind. Im Bereich von 30 bis 35 μ war der Brechungsindex aus Messungen von RODNEY und SPINDLER¹⁶ bekannt. Für den Bereich von 35 bis 65 μ wurde n mittels einer im Bereich von 10 bis 35 μ an die Meßergebnisse von RODNEY und SPINDLER angepaßten Extrapolationsformel berechnet. Diese lautet:

$$n^2 = 2,78 + \frac{1,56 \cdot 10^4}{5,35 \cdot 10^3 - \nu^2} + \frac{4,0 \cdot 10^3}{1,00 \cdot 10^4 - \nu^2} \quad (\nu \text{ in cm}^{-1}). \quad (5)$$

Die Anwendung dieser Extrapolationsformel zur Berechnung von n kann die Genauigkeit der ermittelten Werte für k nur geringfügig beeinträchtigen, da die Größe $\ln(1 - R)^2$ sich nur wenig ändert, wie aus den Achsenabschnitten der einzelnen Geraden in Fig. 7 zu ersehen ist.

Im anschließenden Bereich von 65 bis 90 μ , ebenfalls noch auf der kurzwelligen Seite der Eigenschwingung, kann man das gleiche Verfahren zur Bestimmung von k mit einigen Abänderungen für nicht zu dünne Schichten anwenden. Bei dünnen Schichten muß das im nächsten Abschnitt beschriebene Verfahren angewandt werden. Im betrachteten Bereich spielen Interferenzerscheinungen ebenfalls keine Rolle ($\sin^2(\psi - \frac{\alpha}{2}) = \frac{1}{2}$ und für nicht zu dünne Schichten $R^2 D^2 \ll 1$). Jedoch sind n und k von gleicher Größenordnung. Berücksichtigt man dies alles, so wird aus Gl. (3)¹:

$$D^* = [(1 - R)^2 + 4R \sin^2 \psi] D. \quad (6)$$

Bei der Anwendung des im vorigen Abschnitt beschriebenen graphischen Verfahrens zur Bestimmung von k muß man in diesem Falle nur an Stelle von $\ln(1 - R)^2$ den Wert von $\ln[(1 - R)^2 + 4R \sin^2 \psi]$ auf der Ordinatenachse eintragen. Zur Berechnung des letzteren Ausdrucks wurde n für den Bereich von 65 bis 80 μ durch graphische Interpolation zwischen den Werten in den angrenzenden Bereichen ermittelt. Im Bereich von 80 bis 90 μ war dagegen das Reflexionsvermögen aus eigenen Messungen bekannt und konnte zur Berechnung von $\ln[(1 - R)^2 + 4R \sin^2 \psi]$ benutzt werden. Für k wurde zunächst ein Näherungswert eingesetzt, bis durch Probieren der richtige Wert gefunden war.

Die Durchlässigkeit der in den Anwendungsbereichen von Gl. (4) und Gl. (6) untersuchten CsBr-Schichten zeigt Fig. 6. Die einzelnen

Meßwerte sind Mittelwerte aus 4 bis 6 Registrierungen. Im Bereich von 35 bis 41 μ waren wegen der starken selektiven Absorption

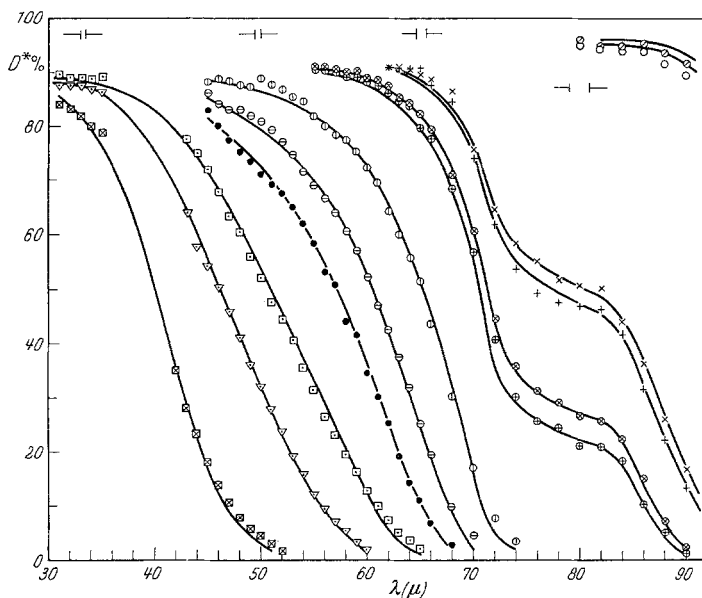


Fig. 6. Durchlässigkeit der im Bereich von 30 bis 90 μ untersuchten CsBr-Schichten: Meßwerte (einzelne Punkte) und aus den ermittelten optischen Konstanten berechnete Werte (ausgezogene Kurven). Dicke der käuflichen CsBr-Platten: 9,76 mm (\boxtimes), 2,93 mm (∇) und 1,47 mm (\square). Dicke der Dünnschiffe: 685 μ (\bullet), 422 μ (\ominus), 197,5 μ (\odot), 62,0 μ (\oplus), 53,3 μ (\otimes), 30,6 μ ($+$) und 27,9 μ (\times). Dicke der Aufdampfschichten: 2,45 μ (\circ) und 2,05 μ (\odot)

des als Empfängerfenster benutzten kristallinen Quarzes keine Messungen möglich. Fig. 7 zeigt einige Beispiele zu dem graphischen Verfahren zur Bestimmung von k .

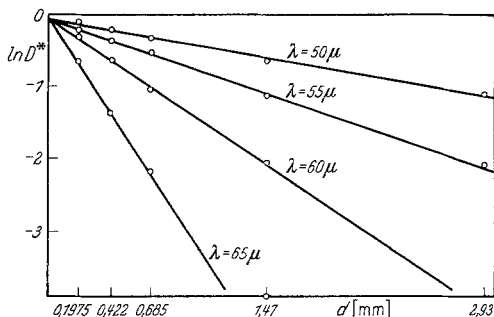


Fig. 7. Logarithmus der Durchlässigkeit von CsBr-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei einigen ausgewählten Wellenlängen, die als Parameter angegeben sind

Durchlässigkeit der einzelnen Schichten dar. Die Meßpunkte weichen bis zu 2,5% in der Durchlässigkeit von diesen ab.

zur Bestimmung von k . Die ermittelten k -Werte werden im Zusammenhang an späterer Stelle dargestellt werden. Aus ihnen wurde rückwärts die Durchlässigkeit für die einzelnen CsBr-Schichten berechnet. Diese Durchlässigkeitswerte wurden in Fig. 6 als ausgezogene Kurven eingetragen. Sie stellen also in sich konsistente Werte der

b) **Die Auswertung der Meßergebnisse im engeren Bereich der Eigenschwingung.** In nächster Umgebung der ultraroten Eigenschwingung eines Materials ist die Absorption so stark, daß nur sehr dünne Schichten hinreichend genau meßbare Durchlässigkeiten ergeben. Die Dicke der Schichten liegt in der Größenordnung von $1/100$ Wellenlänge der zur Messung benutzten Strahlung. Daher liegt es nahe, in Gl. (3) die transzendenten Funktionen in Potenzreihen von d/λ zu entwickeln. Bricht man die Entwicklungen nach dem quadratischen Gliede ab, so erhält man nach einigem Umordnen die quadratische Näherung von D^* für dünne Schichten²:

$$D^{*-1} = (1 + 2 n k \pi d \nu)^2 + (n^2 - k^2 - 1)^2 \pi^2 d^2 \nu^2. \quad (7)$$

Dabei ist $\nu = 1/\lambda$.

Eine erste Methode zur Bestimmung der optischen Konstanten mittels Gl. (7) aus den Durchlässigkeitsmessungen nimmt die klassischen Dispersionsbeziehungen zu Hilfe. Gewiß ist die Verwendung einer solchen speziellen Theorie bedenklich, doch ist die im folgenden beschriebene Methode wegen ihrer Einfachheit nützlich zu einer vorläufigen Überprüfung der Konsistenz der Durchlässigkeitsmessungen bei den Aufdampfschichten. Die bekannten klassischen Dispersionsbeziehungen lauten:

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \nu_0^2 (\nu_0^2 - \nu^2)}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + b^2 \nu^2}, \quad (8)$$

$$2 n k = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) b \nu_0^2 \nu}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + b^2 \nu^2}. \quad (9)$$

Dabei ist ν die Wellenzahl in cm^{-1} , ν_0 die Wellenzahl an der Stelle der UR-Eigenschwingung, ε_∞ der Anteil an n^2 von den UV-Eigenschwingungen her, ε_0 die statische Dielektrizitätskonstante und b die Dämpfungskonstante. Setzt man diese Dispersionsbeziehungen in Gl. (7) ein und vernachlässigt man $(\varepsilon_\infty - 1)$ gegen die anderen Größen — der Fehler, den man dabei macht, liegt innerhalb der Meßgenauigkeit —, so erhält man

$$D^{*-1} - 1 = \frac{[2(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \nu_0^2 b \pi d + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)^2 \nu_0^4 \pi^2 d^2] \nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + b^2 \nu^2}. \quad (10)$$

Aus Gl. (10) ist zu ersehen, daß man zweckmäßig für die weiteren Betrachtungen ν^2 als unabhängige Variable ansieht und auch die Durchlässigkeitskurven über einer ν^2 -Skala zeichnet. Es wurde jedoch davon abgesehen, für ν^2 einen neuen Buchstaben einzuführen. In der quadratischen Näherung hat an der Stelle $\nu^2 = \nu_0^2$ D^* ein Minimum und D^{*-1} entsprechend ein Maximum. Es ist

$$D^{*-1}(\nu = \nu_0) = D_0^{*-1} = \left[1 + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \nu_0^2 \pi d}{b} \right]^2. \quad (11)$$

Daraus folgt:

$$\frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) v_0^2 \pi}{b} = \frac{D_0^{*-1/2} - 1}{d}. \quad (12)$$

An den Stellen $v^2 = v_1^2$ und $v^2 = v_2^2$ sei die Größe $(1 - D^*)$ halb so groß wie $(1 - D_0^*)$. Dann ist die Differenz $v_1^2 - v_2^2$ die Halbwertsbreite der betreffenden Durchlässigkeitskurve über einer v^2 -Skala. Es ist

$$v_1^2 - v_2^2 = \sqrt{\frac{4b^2 v_0^2}{D_0^*} + \frac{b^4}{D_0^{*2}}}. \quad (13)$$

Auflösung nach b ergibt

$$b \approx D_0^{*1/2} \frac{v_1^2 - v_2^2}{2v_0}. \quad (14)$$

Aus den Durchlässigkeitskurven im engeren Bereich der Eigenschwingung entnimmt man Minimaldurchlässigkeit und Halbwertsbreite und kann mittels Gl. (12) und Gl. (14) $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ und b berechnen*. Mittels Gl. (8) und Gl. (9) lassen sich dann n und k berechnen, und somit sind die optischen Konstanten bestimmt. Man kann schließlich noch zur Kontrolle aus den n - und k -Werten mittels Gl. (7) die Durchlässigkeit der untersuchten Schichten berechnen, die im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den Meßwerten übereinstimmen soll.

Tabelle 3. Vergleichsdaten zur schnellen Überprüfung der Konsistenz der Durchlässigkeiten von Aufdampfschichten

d	$\frac{D_0^{*-1/2} - 1}{d}$	$D_0^{*1/2} (v_1^2 - v_2^2)$
(μ)	(μ^{-1})	(cm^{-2})
0,200	1,25	544
0,344	1,35	544
0,404	1,31	545
0,729	1,32	544
0,778	1,31	546
0,823	1,33	545

für eine schnelle Überprüfung den Durchlässigkeitskurven der Schichten, für die die quadratische Näherung gilt, entnommenen Daten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Eine zweite Methode zur Bestimmung der optischen Konstanten aus den Durchlässigkeitsmessungen mittels der quadratischen Näherung

* Der so ermittelte Wert für $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ stellt eine Anpassung an die Meßwerte dar und wird im allgemeinen nicht mit dem Literaturwert übereinstimmen.

Das soeben beschriebene Verfahren hat, wie schon erwähnt, den schwerwiegenden Nachteil, daß dabei Dispersionsbeziehungen benutzt werden, deren Richtigkeit bezweifelt werden muß. Es wurde bei den vorliegenden Messungen ja auch nicht zur Ermittlung von n und k benutzt, sondern es diente nur zu einer ersten Orientierung darüber, ob die Messungen an den verschiedenen Schichten konsistent ausgefallen waren. Dabei sei vorweggenommen, daß eine objektive Auswertung ohne Benutzung spezieller Theorien n - und k -Werte ergibt, die im engeren Bereich der Eigenschwingung kaum von den mit dem obigen Verfahren ermittelten abweichen. Die

ist die folgende: Man setze in Gl. (7)

$$x = \pi d \nu \quad y = \frac{D^{*-1} - 1}{\pi d \nu} \quad u = n^2 - k^2 - 1 \quad v = 2nk.$$

Dann lautet diese nach einiger Umformung

$$y = 2v + (u^2 + v^2) x. \quad (15)$$

Trägt man für eine feste Wellenlänge in einem Koordinatensystem für alle untersuchten Schichten die Punkte (x, y) ein, so sollten sie auf

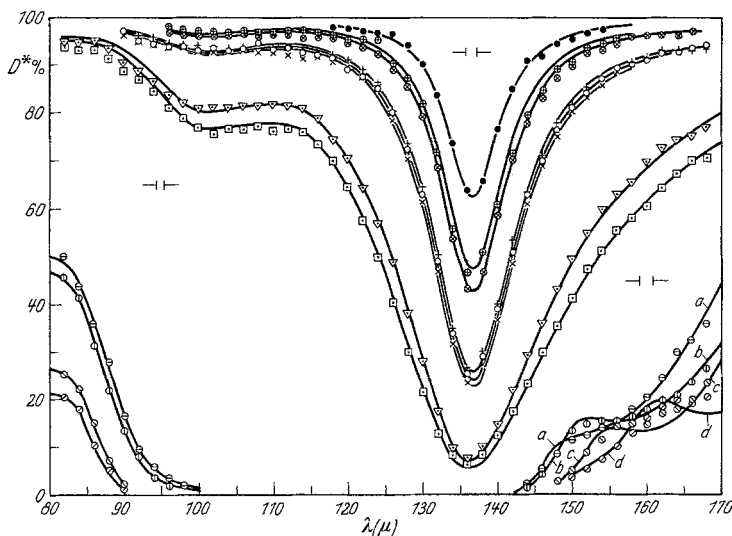


Fig. 8. Durchlässigkeit der im Bereich von 80 bis 170 μ untersuchten CsBr-Schichten: Meßwerte (einzelne Punkte) und aus den ermittelten optischen Konstanten berechnete Werte (ausgezogene Kurven). Dicke der Aufdampfschichten: 0,200 μ (\bullet), 0,344 μ (\oplus), 0,404 μ (\otimes), 0,729 μ ($+$), 0,778 μ (\circ), 0,823 μ (\times), 2,05 μ (∇) und 2,45 μ (\square). Dicke der Dünnschiffe: 27,9 μ (\ominus und Kurve a), 30,6 μ (\oplus und Kurve b), 53,3 μ (\odot und Kurve c) und 62,0 μ (\odot und Kurve d)

einer Geraden liegen, deren Steigung $(u^2 + v^2)$ ist und die die Ordinatenachse beim Werte $2v$ schneidet. In der Praxis wird man durch die genannten Punkte eine mittellnde Gerade legen und aus deren Neigung und Ordinatenabschnitt die Größen $u = n^2 - k^2 - 1$ und $v = 2nk$ berechnen. Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit angewandt (vgl. Fig. 9). Fig. 8 gibt die Durchlässigkeiten aller im engeren Bereich der ultraroten Eigenschwingung von CsBr, also im Bereich von 80 bis 170 μ , untersuchten Schichten wieder. Die Meßpunkte sind Mittelwerte aus 2 bis 6 Registrierungen. Im Bereich von 120 bis 145 μ gilt die quadratische Näherung wegen der abnormen Werte von n und k nur für Schichtdicken bis zu 1 μ . Im übrigen gilt sie im betrachteten Bereich für alle Aufdampfschichten, von denen die dickste eine Dicke von 2,5 μ hat.

Aus den ermittelten optischen Konstanten wurden für alle Schichten die Durchlässigkeiten berechnet (ausgezogene Kurven in Fig. 8). Die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten betragen maximal 2% in der Durchlässigkeit. Dies ist auch bei den Schichten der Fall, für die nicht mehr die quadratische Näherung gilt und bei

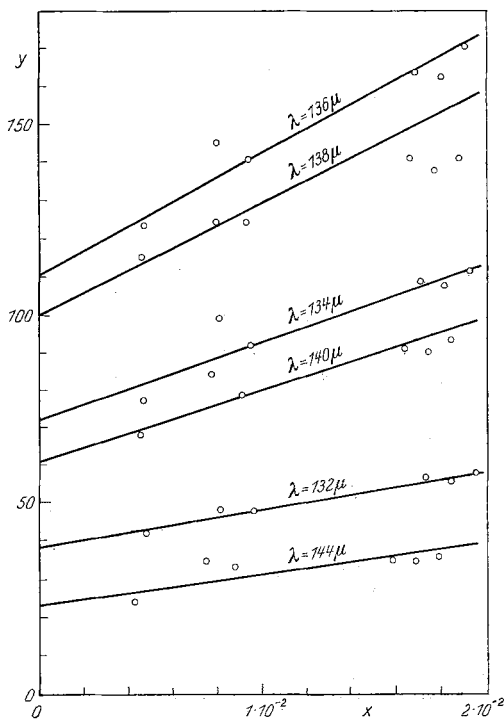


Fig. 9. Die Größe $y = \frac{D^* - 1 - t}{\pi d v}$ in Abhängigkeit von der Größe $x = \pi d v$ für die CsBr-Aufdampfschichten, für die die quadratische Näherung angewandt werden darf, bei einigen ausgewählten Wellenlängen, welche als Parameter angegeben sind

denen D^* mittels der exakten Gl. (3) berechnet werden mußte. Daher sind die ermittelten n - und k -Werte auch für die dickeren Schichten richtig.

Die soeben beschriebene Methode zur Bestimmung von n und k hat gegenüber der ersten den Vorteil, daß bei der Auswertung der Durchlässigkeitsmessungen keine Dispersionstheorie benutzt wird. Ein Nachteil für die Genauigkeit des Verfahrens ist, daß die dünneren Schichten relativ ungenaue Werte für y liefern und somit der Ordinatenabschnitt nur sehr ungenau bestimmt werden kann. Denn die Größe y wird für $d \rightarrow 0$ unbestimmt und nimmt nur als Grenzwert den Wert $2v$ an. Der physikalische Hintergrund dieses Sachverhaltes ist die bekannte Tatsache, daß bei Untersuchung zu dünner Schichten keine Aussage über die optischen Konstanten des Materials mehr möglich ist. An-

dererseits läßt sich auf die dickeren Schichten die quadratische Näherung nicht mehr anwenden, so daß nur gewisse mittlere Schichtdicken eine Auswertung der Messungen mit hinreichender Genauigkeit zulassen. Ein zweiter Nachteil des Verfahrens ist, daß dabei nur die Ergebnisse der Durchlässigkeitsmessungen an dünnen Schichten berücksichtigt werden, während das ebenfalls gemessene Reflexionsvermögen einer CsBr-Reststrahlenplatte unberücksichtigt bleibt. Wie schon eingangs erwähnt, liefert im vorliegenden Falle die Kombination der Ergebnisse von Durchlässigkeitsmessungen und von Messungen des Reflexions-

vermögens jedoch genauere Werte für n und k . Diese Nachteile lassen sich zum Teil vermeiden: Es wurde die mittellnde Gerade um die den mittleren Schichtdicken zugeordneten Punkte in der Art gedreht, daß größtmögliche Übereinstimmung zwischen gemessenem und aus den ermittelten optischen Konstanten berechnetem Reflexionsvermögen erzielt wurde. Das ließ sich im allgemeinen erst nach mehreren probierenden Schritten erreichen.

c) Auswertung der Meßergebnisse auf der langwelligen Seite der Eigenschwingung. Auf der langwelligen Seite der Eigenschwingung hat der Brechungsindex relativ hohe Werte. Das daraus resultierende hohe Reflexionsvermögen bewirkt, daß Interferenzen durch Mehrfachreflexion in der Platte auftreten, die sich bei Messung der Durchlässigkeit in starken Durchlässigkeitsschwankungen ausdrücken (vgl. Fig. 10). In diesem Bereich ist k von der Eigenschwingung her bereits auf solche Werte abgesunken, daß wiederum $k \ll n$ ($\psi \approx \pi$) gilt. Aus diesen Gründen lautet die im Bereich von 150 bis 275 μ anwendbare Näherung zu Gl. (3)⁴:

$$D^* = \frac{(1-R)^2 D}{(1-RD)^2 + 4RD \sin^2 \frac{\alpha}{2}} \quad \text{mit } R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad \text{und } D = e^{-\frac{4\pi k d}{\lambda}}. \quad (16)$$

Wegen $k \ll n$ ist das Reflexionsvermögen praktisch nur von n abhängig. $\alpha = 4\pi n \frac{d}{\lambda}$ hängt auch nur von n ab. Löst man Gl. (16) nach D auf, so stehen auf der rechten Seite nur Größen, die von n abhängen oder direkt gemessen werden können:

$$D^{-1} = \left[R \cos \alpha + \frac{(1-R)^2}{2D^*} \right] + \sqrt{\left[R \cos \alpha + \frac{(1-R)^2}{2D^*} \right]^2 - R^2}. \quad (17)$$

Für die dickeren Schichten, bei denen die Durchlässigkeitsschwankungen vom Spektrometer nicht aufgelöst werden, sind in Gl. (16) $\sin^2 \frac{\alpha}{2}$ bzw. in Gl. (17) $\cos \alpha$ durch die Mittelwerte $\frac{1}{2}$ bzw. 0 zu ersetzen. Bei ihnen kann man außerdem $R^2 D^2$ gegen 1 in Gl. (16) bzw. R^2 gegen $\left[\frac{(1-R)^2}{2D^*} \right]^2$ in Gl. (17) vernachlässigen. Damit wird für die dickeren Schichten (im betrachteten Bereich $d > 200 \mu$)

$$D^{-1} = \frac{(1-R)^2}{D^*} \quad (18)$$

[vgl. Gl. (4) auf S. 510].

Aus dem gemessenen Reflexionsvermögen wurde für den Bereich von 150 bis 275 μ n bestimmt. Mittels Gl. (17) bzw. Gl. (18) wurde für jede Schicht die Durchlässigkeit D bei verschwindendem Reflexionsvermögen aus der Durchlässigkeit D^* berechnet. Bei der Berechnung

von D wurde in den Fällen, in denen die Durchlässigkeitsschwankungen teilweise aufgelöst waren, $R \cos \alpha$ durch $\frac{1}{2} R \cos \alpha$ ersetzt. Analog dem Verfahren auf der kurzwelligen Seite der Eigenschwingung wurde graphisch aus den Durchlässigkeiten der einzelnen Schichten k bestimmt. Wegen

$$\ln D = -4\pi k \frac{d}{\lambda} \quad (1a)$$

[vgl. Gl. (1)] mußte die für eine bestimmte Wellenlänge durch die Punkte $\ln D = f(d)$ gelegte Gerade in diesem Falle durch den Nullpunkt verlaufen.

Es wurde rückwärts aus den n - und k -Werten für jede Schicht mittels Gl. (1) die Größe D und mittels Gl. (16) und Gl. (4) die Durch-

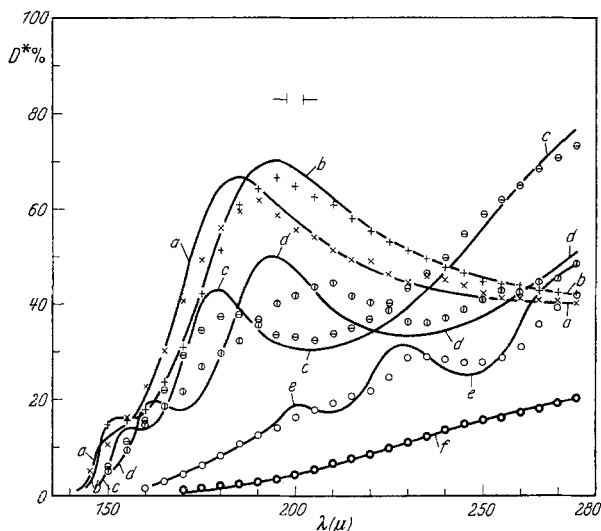


Fig. 10. Durchlässigkeit von CsBr-Dünnschichten im Bereich von 140 bis 275 μ : Meßwerte (einzelne Punkte) und aus den ermittelten optischen Konstanten berechnete Werte (ausgezogene Kurven). Schichtdicken: 27,9 μ (\times und Kurve a), 30,6 μ ($+$ und Kurve b), 53,3 μ (\ominus und Kurve c), 62,0 μ (\oplus und Kurve d), 197,5 μ (\circ und Kurve e) und 422 μ (\bullet und Kurve f)

lässigkeit D^* berechnet (vgl. Fig. 10 — ausgezogene Kurven). Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Durchlässigkeiten ist in diesem Falle nicht so gut wie in den beiden vorhergehenden Fällen. Das liegt größtenteils daran, daß die Durchlässigkeitsschwankungen nicht so stark ausgeprägt sind, wie es der Fall sein sollte. Die Ursache hierfür ist weniger, daß die Durchlässigkeitsschwankungen nicht aufgelöst wurden. Vielmehr treten die größten Abweichungen bei den dünneren Schichten auf — es sind bis zu 10 % in der Durchlässigkeit —, wo die Durchlässigkeitsschwankungen noch gut aufgelöst werden können. Darum ist der Grund für die abgeflachten Maxima und Minima

der Durchlässigkeit bei den CsBr-Schichten zu suchen. Wegen der auf S. 508 beschriebenen Wölbung und Wellung der CsBr-Dünnschliffe, die im vorliegenden Bereich hauptsächlich untersucht wurden, konnte die Verstärkung oder Schwächung der Strahlungsintensität durch Interferenz nicht den für eine planparallele Platte mit guten Oberflächen erwarteten Wert erreichen.

4. Die optischen Konstanten von CsBr

Im vorigen Kapitel wurden die Verfahren beschrieben, mit denen aus den Durchlässigkeitsmessungen und der Messung des Reflexionsvermögens die optischen Konstanten von CsBr ermittelt wurden. Die auf diese Weise für den Spektralbereich von 30 bis $275\ \mu$ ermittelten optischen Konstanten sind in Tabelle 4 aufgeführt. Eine Übersicht über den Verlauf von n und k gibt Fig. 11. Die mit einer Extrapolationsformel im Bereich von 35 bis $65\ \mu$ berechneten und durch graphische Interpolation im Bereich von 65 bis $80\ \mu$ ermittelten n -Werte wurden in Tabelle 4 eingeklammert und in Fig. 11 gestrichelt eingezeichnet. Ebenso wurde der Verlauf von k im Bereich von 35 und $41\ \mu$, in dem wegen der selektiven Absorption des kristallinen Quarzes keine Messungen möglich waren, gestrichelt eingezeichnet. Die Unsicherheit der aus den vorliegenden Messungen bestimmten optischen Konstanten beträgt etwa 5%. Aus der Lage des Minimums der Durchlässigkeit derjenigen Aufdampfschichten, für die man die quadratische Näherung anwenden darf, wurde die Wellenlänge der ultraroten Eigenschwingung von CsBr zu $136,7\ \mu$ bestimmt.

Auf der kurzwelligen Seite der ultraroten Eigenschwingung haben sich im Verlauf von k in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei CsBr außer dem Hauptmaximum unmittelbar vor der Eigenschwingung noch zwei Nebenmaxima bzw. Haltepunkte bei $\lambda \approx 100\ \mu$ und bei $\lambda \approx 80\ \mu$ ergeben. Auf der langwelligen Seite wird die Abnahme von k mit wachsender Wellenlänge immer geringer, so daß sich bei Fortführung der Messungen an CsBr im Bereich von $275\ \mu$ bis $1\ \text{mm}$ bei $\lambda \approx 300\ \mu$ möglicherweise ein weiterer Haltepunkt im k -Verlauf ergeben wird. Entsprechende Nebenmaxima bzw. Haltepunkte wurden für NaCl bei $\lambda \approx 34\ \mu$ von MENTZEL⁵, bei $\lambda \approx 41\ \mu$ und bei $\lambda \approx 51\ \mu$ von CZERNY und BARNES² und bei $\lambda \approx 100\ \mu$ von CARTWRIGHT und CZERNY^{4,6} gefunden. Auch bei LiF^{8, 10, 11}, KCl und anderen Alkalihalogeniden wurden solche Anomalien im k -Verlauf beobachtet.

Im Bereich von 30 bis $70\ \mu$ wächst der Absorptionskoeffizient k von CsBr von $k \approx 10^{-5}$ bis $k \approx 10^{-1}$ relativ stark an. Der geradlinige Anstieg von $\log k$ über einer λ -Skala, wie er von MENTZEL für NaCl, KCl und BKr und von HOHLS für NaF und LiF gefunden wurde^{5,7}, konnte

Tabelle 4. Die optischen Konstanten von CsBr

λ (μ)	n	k	λ (μ)	n	k	λ (μ)	n	k
31	1,606	$1,10 \cdot 10^{-5}$	72	(1,16)	$8,93 \cdot 10^{-2}$	152	4,38	$3,31 \cdot 10^{-1}$
32	1,601	$1,62 \cdot 10^{-5}$	74	(1,115)	$1,149 \cdot 10^{-1}$	154	4,23	$2,90 \cdot 10^{-1}$
33	1,597	$2,37 \cdot 10^{-5}$	76	(1,06)	$1,335 \cdot 10^{-1}$	156	4,11	$2,58 \cdot 10^{-1}$
34	1,592	$3,38 \cdot 10^{-5}$	78	(1,000)	$1,46 \cdot 10^{-1}$	158	3,99	$2,38 \cdot 10^{-1}$
35	1,587	$4,65 \cdot 10^{-5}$	80	(0,924)	$1,61 \cdot 10^{-1}$	160	3,88	$2,21 \cdot 10^{-1}$
36	(1,582)	—	82	$8,42 \cdot 10^{-1}$	$1,68 \cdot 10^{-1}$	162	3,78	$2,06 \cdot 10^{-1}$
37	(1,577)	—	84	$7,44 \cdot 10^{-1}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$	164	3,69	$1,95 \cdot 10^{-1}$
38	(1,571)	—	86	$6,18 \cdot 10^{-1}$	$2,57 \cdot 10^{-1}$	166	3,61	$1,83 \cdot 10^{-1}$
39	(1,565)	—	88	$4,97 \cdot 10^{-1}$	$3,64 \cdot 10^{-1}$	168	3,54	$1,74 \cdot 10^{-1}$
40	(1,558)	—	90	$4,26 \cdot 10^{-1}$	$5,69 \cdot 10^{-1}$	170	3,47	$1,66 \cdot 10^{-1}$
41	(1,552)	—	92	$4,16 \cdot 10^{-1}$	$7,80 \cdot 10^{-1}$	172	3,42	$1,59 \cdot 10^{-1}$
42	(1,546)	$3,23 \cdot 10^{-4}$	94	$4,49 \cdot 10^{-1}$	$9,80 \cdot 10^{-1}$	174	3,36	$1,53 \cdot 10^{-1}$
43	(1,539)	$4,07 \cdot 10^{-4}$	96	$4,95 \cdot 10^{-1}$	1,15	176	3,32	$1,47 \cdot 10^{-1}$
44	(1,532)	$5,00 \cdot 10^{-4}$	98	$5,51 \cdot 10^{-1}$	1,29	178	3,28	$1,42 \cdot 10^{-1}$
45	(1,524)	$6,10 \cdot 10^{-4}$	100	$5,79 \cdot 10^{-1}$	1,39	180	3,24	$1,37 \cdot 10^{-1}$
46	(1,516)	$7,40 \cdot 10^{-4}$	102	$5,41 \cdot 10^{-1}$	1,49			
47	(1,508)	$9,00 \cdot 10^{-4}$	104	$4,91 \cdot 10^{-1}$	1,59	185	3,16	$1,24 \cdot 10^{-1}$
48	(1,500)	$1,05 \cdot 10^{-3}$	106	$4,49 \cdot 10^{-1}$	1,68	190	3,10	$1,14 \cdot 10^{-1}$
49	(1,491)	$1,23 \cdot 10^{-3}$	108	$3,82 \cdot 10^{-1}$	1,82	195	3,05	$1,07 \cdot 10^{-1}$
50	(1,482)	$1,45 \cdot 10^{-3}$	110	$3,21 \cdot 10^{-1}$	1,93	200	3,00	$9,98 \cdot 10^{-2}$
51	(1,472)	$1,70 \cdot 10^{-3}$	112	$2,87 \cdot 10^{-1}$	2,06	205	2,97	$9,45 \cdot 10^{-2}$
52	(1,462)	$1,97 \cdot 10^{-3}$	114	$2,84 \cdot 10^{-1}$	2,16	210	2,94	$8,94 \cdot 10^{-2}$
53	(1,451)	$2,29 \cdot 10^{-3}$	116	$2,99 \cdot 10^{-1}$	2,31	215	2,92	$8,49 \cdot 10^{-2}$
54	(1,440)	$2,65 \cdot 10^{-3}$	118	$3,23 \cdot 10^{-1}$	2,51	220	2,90	$8,11 \cdot 10^{-2}$
55	(1,429)	$3,10 \cdot 10^{-3}$	120	$3,59 \cdot 10^{-1}$	2,72	225	2,88	$7,72 \cdot 10^{-2}$
56	(1,417)	$3,55 \cdot 10^{-3}$	122	$4,17 \cdot 10^{-1}$	3,00	230	2,86	$7,42 \cdot 10^{-2}$
57	(1,405)	$4,10 \cdot 10^{-3}$	124	$4,90 \cdot 10^{-1}$	3,27	235	2,85	$7,05 \cdot 10^{-2}$
58	(1,39)	$4,85 \cdot 10^{-3}$	126	$6,22 \cdot 10^{-1}$	3,70	240	2,83	$6,83 \cdot 10^{-2}$
59	(1,38)	$5,60 \cdot 10^{-3}$	128	$8,01 \cdot 10^{-1}$	4,18	245	2,82	$6,61 \cdot 10^{-2}$
60	(1,365)	$6,70 \cdot 10^{-3}$	130	1,13	4,70	250	2,80	$6,44 \cdot 10^{-2}$
61	(1,35)	$8,13 \cdot 10^{-3}$	132	1,80	5,27	255	2,79	$6,27 \cdot 10^{-2}$
62	(1,33)	$9,73 \cdot 10^{-3}$	134	3,00	6,00	260	2,78	$6,15 \cdot 10^{-2}$
63	(1,315)	$1,162 \cdot 10^{-2}$	136	4,89	5,74	265	2,77	$6,04 \cdot 10^{-2}$
64	(1,30)	$1,37 \cdot 10^{-2}$	138	6,24	4,01	270	2,77	$5,89 \cdot 10^{-2}$
65	(1,285)	$1,66 \cdot 10^{-2}$	140	6,18	2,47	275	2,76	$5,77 \cdot 10^{-2}$
66	(1,27)	$2,04 \cdot 10^{-2}$	142	5,72	1,59			
68	(1,24)	$3,13 \cdot 10^{-2}$	144	5,29	1,07			
70	(1,20)	$5,07 \cdot 10^{-2}$	146	5,07	$7,39 \cdot 10^{-1}$			
			148	4,81	$5,20 \cdot 10^{-1}$			
			150	4,59	$4,14 \cdot 10^{-1}$			

für CsBr nur in groben Zügen bestätigt werden. Zwar ist der Anstieg von $\log k$ über einer λ/λ_0 -Skala (λ_0 Wellenlänge der UR-Eigenschwingung) bei CsBr weitgehend der gleiche wie bei NaCl. Jedoch wird der geradlinige Anstieg von $\log k$ bei CsBr durch die Anomalie im k -Verlauf bei $\lambda \approx 80 \mu$ unterbrochen.

Im Bereich von 30 bis 40 μ stimmt das Absorptionsverhalten von CsBr mit dem in den entsprechenden Bereichen von NaCl und KBr überein. Ein Vergleich über das Einsetzen der Absorption auf der kurzwelligen Seite der Eigenschwingung von CsBr mit dem von NaCl und KBr⁹ ist jedoch nicht möglich, weil für $\lambda < 30 \mu$ keine hinreichend genauen Messungen an CsBr vorliegen.

In der engeren Umgebung der Eigenschwingung wird das optische Verhalten von CsBr genau so wie das von anderen Alkalihalogeniden durch Resonanzerscheinungen geprägt. In diesem Bereich gelingt es, den Verlauf von n und k durch die klassischen Dispersionsbeziehungen

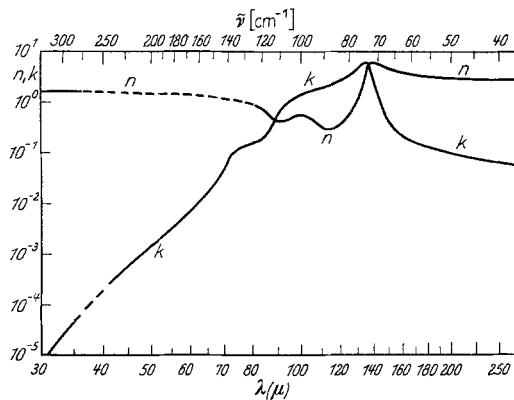


Fig. 11. Übersicht über den Verlauf der optischen Konstanten n und k von CsBr

[Gl. (8) und (9) auf S. 513] innerhalb der Fehlergrenzen richtig darzustellen¹². Mit dem bereits beschriebenen Verfahren wurden aus den Minimaldurchlässigkeiten und den Halbwertsbreiten der Durchlässigkeitskurven folgende Werte für die Konstanten in den Dispersionsbeziehungen ermittelt:

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = 2,92 \quad b = 3,72 \text{ cm}^{-1} = 0,0508 \nu_0.$$

Aus $\lambda_0 = 136,7 \mu$ errechnet man $\nu_0^2 = 5350 \text{ cm}^{-2}$. Ferner ergab sich bei der Anpassung der Extrapolationsformel für n^2 [Gl. (5)] der Wert $\varepsilon_\infty = 2,78$ (vgl. auch ²⁶). Mit diesen Zahlenwerten wurden für den Bereich von 120 bis 150 μ mittels der Dispersionsbeziehungen Werte für n und k und aus diesen die Durchlässigkeiten der einzelnen CsBr-Schichten berechnet und mit den Meßwerten verglichen (Abb. 2 in ²⁵). Allerdings ergibt sich aus den obigen Werten für $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ und für ε_∞ die statische Dielektrizitätskonstante zu $\varepsilon_0 = 5,70$, während K. HØJENDAHL²⁶ bei seinen DK-Messungen für CsBr den Wert 6,51 ermittelt hat.

²⁵ GEICK, R.: Z. Naturforsch. **14a**, 196 (1959).

²⁶ HØJENDAHL, K.: Kgl. danske Vidensk. Selsk. **16**, Nr. 2 (1938).

Aus der bereits mehrfach erwähnten Extrapolationsformel für n^2 ergibt sich für $\nu \rightarrow 0$ $\varepsilon_0 = 6,10$. Diese Formel stellt ja im Grunde eine zweigliedrige Dispersionsformel dar. Sie gibt auch auf der langwelligen Seite der Eigenschwingung innerhalb der Fehlergrenze von 5 % den Verlauf von n richtig wieder. Außerhalb der engeren Umgebung der Eigenschwingung ist auch im Falle des CsBr eine Anpassung der klassischen Dispersionsbeziehungen an den experimentell ermittelten Verlauf der beiden optischen Konstanten nicht möglich.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß das Dispersionsverhalten von CsBr im Bereich seiner ultraroten Eigenschwingung (30 bis 275 μ) im Prinzip das gleiche ist wie das von anderen bisher untersuchten Alkalihalogeniden, obwohl CsBr ein etwas anderes Kristallgitter hat.

Herrn Professor Dr. M. CZERNY möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seinen fördernden Rat aufrichtig danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei nicht minder gedankt für die großzügige Bewilligung von Mitteln für die Ausführung der vorliegenden Arbeit. Auch der Bau des für die vorliegenden Messungen benutzten Vakuumspektrometers wurde seinerzeit von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.