

Messung der elastischen und unelastischen Elektronenstreuintensitäten polykristalliner Silber-Schichten

VON N. WEDEL

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg, Deutschland

(Eingegangen am 6. September 1962 und wiedereingereicht am 7. Dezember 1962)

The intensities of electrons scattered elastically and inelastically by thin polycrystalline Ag foils have been investigated for various crystal sizes and electron wavelengths. The results show that the relative intensities of the Debye-Scherrer rings cannot be described by the kinematical theory for crystal sizes of more than 40 Å because of dynamical extinction effects. A comparison with the dynamical two-beam approximation shows some deviations.

1. Einleitung

Im Anschluss an Untersuchungen über die elastische und unelastische Elektronenstreuung an Aluminiumschichten (Horstmann & Meyer, 1961, 1962) wird im folgenden über die entsprechenden Ergebnisse an Silberschichten berichtet. Diese Experimente sind wegen der höheren Ordnungszahl des Silbers im Vergleich zu Aluminium von Interesse.

2. Experimentelles

Die Intensitätsmessungen wurden wie bei Aluminium mit einer Lenard'schen Gegenfeldanordnung ausgeführt, die es erlaubt, mit Hilfe eines schwenkbaren Faraday-Käfigs und eines Gleichstromverstärkers die Streuintensitäten direkt zu messen; indem an den Faraday-Käfig eine geeignete Gegenspannung angelegt wird, können bei der Messung die unelastisch gestreuten Elektronen 'abgefiltert' werden.

Die Silberfolien wurden durch Aufdampfen bei 10^{-5} Torr auf polierte KBr-Flächen bei Zimmertemperatur hergestellt. Die Schichtdicken lagen zwischen 100 und 450 Å und wurden mit Hilfe eines Interferenzmikroskops bestimmt.

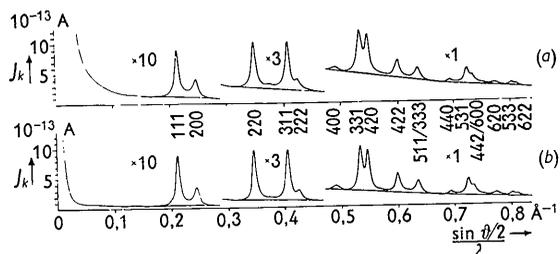


Fig. 1. Ungefiltertes und gefiltertes Diagramm einer polykristallinen Silberschicht. Schichtdicke 175 Å; Kristallitgröße 60 Å. J_K = Käfigstrom; Beschleunigungsspannung 47,5 kV, Messpalt $0,55 \times 4,5$ mm² in 1200 mm Abstand vom Objekt; Durchmesser der Objektblende 0,1 mm (a) Ungefiltertes Diagramm: Gegenspannung 400 V; Intensität des Primärstrahls $3,7 \times 10^{-8}$ Å. (b) Gefiltertes Diagramm: Gegenspannung 2,5 V; Intensität des Primärstrahls $4,1 \times 10^{-8}$ Å.

Die für den Vergleich mit der dynamischen Streutheorie wesentliche Grösse der Kristallite in der Silberschicht konnte aus der Halbwertsbreite des (2,2,0)-Ringens im gefilterten Pulverdiagramm entnommen werden. Sie lag zwischen 40 und 60 Å. Um grössere Kristallite zu erhalten, wurden einige der Folien in der Interferenzapparatur bei Temperaturen von etwa 200 °C getempert, wobei Kristallitgrößen bis 80 Å erhalten wurden.

Durch Neigen der Folien gegenüber dem Primärstrahl wurde der Einfluss der Vorzugsorientierung auf die Ringintensitäten ermittelt. Es wurden die Folien mit dem geringsten Texturgrad für die Messung benutzt und entsprechende Korrekturen angebracht.

3. Ergebnisse

3.1. Die relativen Intensitäten der Ringe

3.1.1. *Auswertung.* In Fig. 1 ist dem gefilterten Pulverdiagramm einer Silberfolie ein ungefiltertes gegenübergestellt.

Zur Bestimmung der Intensitäten der Ringe wurden diese vom kontinuierlichen Untergrund abgetrennt und mit einem Planimeter die integralen Intensitäten bestimmt. Da der wahre Verlauf des Untergrundes nicht bekannt ist, kann durch das Abtrennen ein systematischer Fehler der Intensitätswerte verursacht werden. Diese Fehler verfälschen jedoch in vollem Umfang nur die absoluten Ringintensitäten und nur in geringem Masse die Änderungen der relativen Intensitäten auf Grund von dynamischen Effekten.

3.1.2. *Vergleich mit der kinematischen Streutheorie.* Aus den gemessenen Flächen der Ringprofile wurden zunächst die relativen Strukturformfaktoren bestimmt, wobei der (2,2,0) Ring als Bezugsreflex gewählt und sein Wert gleich 100 gesetzt wurde. Die auf diese Weise ermittelten Werte des Strukturformfaktors sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zum Vergleich sind dort auch die nach der kinematischen Theorie für 300 °K berechneten Strukturformfaktoren angegeben (Ibers & Vainshtein, 1959).

Tabelle 1. Die relativen Struktur Faktoren des Silbers (bezogen auf den (2,2,0)-Ring), theoretisch und experimentell für drei Kristallitgrößen D , gemessen bei 45 kV

	Theoretisch 300 °K	Experimentell		
		Folie A_0 $D=41$ Å	Folie C_0 $D=58$ Å	Folie C_3 $D=81$ Å
(1,1,1)	295	280 ± 4%	194 ± 5%	158 ± 6%
(2,0,0)	225	189 ± 8	165 ± 6	136 ± 7
(2,2,0)	100	100	100	100
(3,1,1)	65	91 ± 9	93,5 ± 7	95 ± 7,5
(2,2,2)	58	38,9	35,6	34,7
(4,0,0)	36,5	—	—	23 ± 15
(3,3,1)	27	34 ± 7	44,3 ± 7,5	48,3 ± 6,5
(4,2,0)	25	31,5 ± 7	41 ± 7,5	44,7 ± 6,5
(4,2,2)	17,7	22 ± 16	37,5 ± 15	42,8 ± 10
(5,1,1/ 3,3,3)	14,4	13,9 ± 7	20,7 ± 10	24 ± 8

Es zeigt sich hier schon bei Kristallitgrößen von etwa 40 Å ein ähnliches Verhalten wie bei Aluminium, bei dem eine Abweichung von der kinematischen Theorie bei Kristalliten über 80 Å zu bemerken war. Für Reflexe, deren Streuwinkel kleiner als der des Bezugsreflexes (2,2,0) ist, liegen die Werte unter den theoretischen, für grössere Winkel darüber; (eine Ausnahme bilden die 2. Ordnungen (2,2,2) und (4,0,0), bei denen der sogenannte systematische Mehrstrahlfall vorliegt). Es ist ein systematischer Gang der Abweichungen mit der Kristallitgröße zu erkennen, in dem Sinne, dass sie mit zunehmender Kristallitgröße ansteigen.

Eine ähnliche Abhängigkeit der relativen Ringintensitäten von der Kristallitgröße ist auch den von Lennander (1954) veröffentlichten Messergebnissen zu entnehmen.

3-1-3. Vergleich mit der dynamischen Streutheorie. In Fig. 2 ist die Abhängigkeit der relativen Ringintensitäten von der Kristallitgröße dargestellt, wobei für alle Ringe der Wert bei $D=41$ Å gleich 1 gesetzt

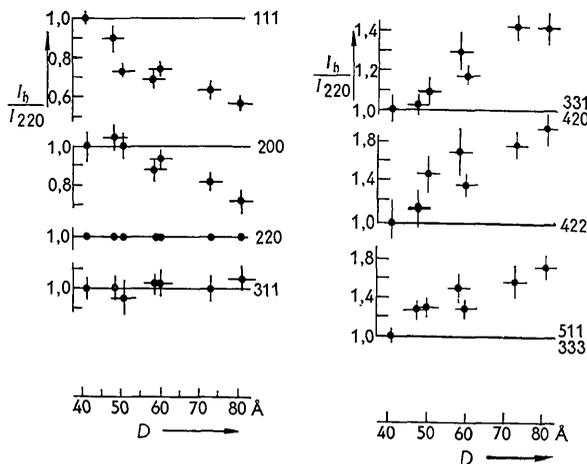


Fig. 2. Abhängigkeit der relativen Ringintensitäten von der Kristallitgröße D , gemessen mit 45 keV Elektronen.

wurde. Um festzustellen, ob der Gang mit der Kristallitgröße auf dynamischen Extinktionseffekten beruht, wurde die Abhängigkeit der relativen Ringintensitäten von der Elektronenwellenlänge λ gemessen; denn nach der dynamischen Theorie ist ein Einfluss sowohl von λ als auch von D zu erwarten. Fig. 3 zeigt das Ergebnis für eine Schicht mit der Kristallitgröße $D=60$ Å. Hier ist der Wert bei $\lambda=0,047$ Å (68 kV) gleich 1 gesetzt worden.

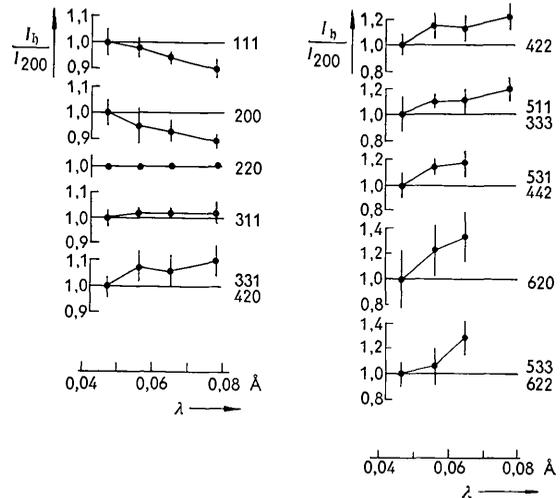


Fig. 3. Abhängigkeit der relativen Ringintensität von der Wellenlänge. Kristallitgröße $D=60$ Å.

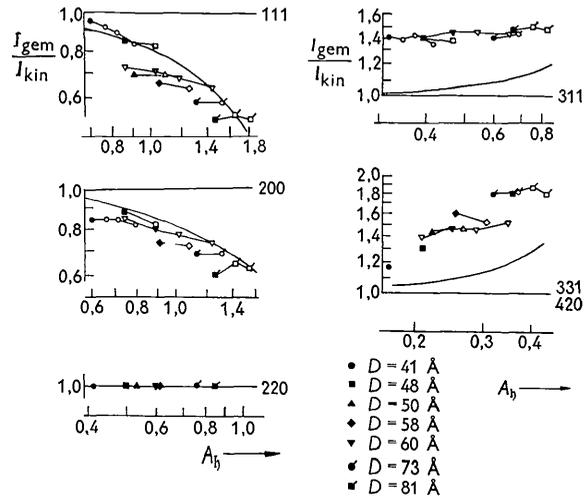


Fig. 4. Abhängigkeit des Quotienten $I_{\text{gem}}/I_{\text{kinematisch}}$ von $A_h = (2\pi m_0/h^2) V \eta \cdot D \cdot \lambda$, berechnet für $T=300$ °K. Ausgefüllte Symbole bezeichnen Messungen bei etwa 45 kV. Messpunkte für gleiches D und verschiedenes λ sind durch Striche verbunden.

Aus dem beobachteten Gang mit λ kann eindeutig auf dynamische Extinktionseffekte geschlossen werden, weil nach der kinematischen Theorie keine λ -Abhängigkeit zu erwarten ist. Um diese Messergeb-

nisse für Silber bei den vorliegenden Kristallitgrößen quantitativ zu beschreiben, müsste man den Mehrstrahlfall der dynamischen Theorie zugrundelegen. Mangels geeigneter Formeln soll hier jedoch versucht werden, einen Vergleich mit dem Zweistrahlfall durchzuführen.

Nach der Zweistrahlnäherung ist eine Abhängigkeit von dem Parameter $A_{\eta} = (2\pi m_0/h^2) V_{\eta} D \lambda$ zu erwarten (Blackman, 1939), die experimentell wiederholt bestätigt worden ist (Kuwabara, 1955, 1957; Honjo & Kitamura, 1957; Kitamura, 1961; Horstmann & Meyer, 1962). Um einen Vergleich mit dieser Theorie zu führen, sind in Fig. 4 Ergebnisse für verschiedene D und verschiedene λ zusammengefasst und über A_{η} aufgetragen. Messpunkte für konstantes D sind miteinander verbunden, und ausgefüllte Symbole bedeuten Messungen, die bei der gleichen Beschleunigungsspannung (45 kV) und verschiedenen Kristallitgrößen durchgeführt wurden.

Es zeigt sich wie im Fall des Aluminiums ein mit wachsendem Parameter A_{η} zunehmendes Defizit der starken Reflexe (1,1,1) und (2,0,0); während bei den höher indizierten schwächeren Reflexen ein Ansteigen der Messwerte zu beobachten ist. Dieser Anstieg ist durch das dynamische Verhalten des Bezugsreflexes (2,2,0) begründet. Da die Fourier-Koeffizienten V_{η} des Silbers grösser als die des Aluminiums sind, werden die dynamischen Abweichungen schon bei kleineren Kristallitgrößen beobachtbar.

Ein Vergleich der beobachteten Intensitäten mit der eingezeichneten theoretischen Kurve zeigt folgende Diskrepanzen:

1. Die relativen Intensitäten der äusseren Ringe (3,1,1) und (3,3,1/4,2,0) sind wesentlich grösser als die theoretisch erwarteten.
2. Die Änderung der Wellenlänge wirkt sich nicht in gleicher Weise aus wie die Änderung der Kristallitgrösse, wie die durch Striche verbundenen Messpunkte für gleiche Kristallitgrösse aber verschiedene Wellenlänge zeigen.

Daraus geht hervor, dass die hier beobachteten dynamischen Effekte durch die Zweistrahlnäherung nicht quantitativ richtig beschrieben werden können.

3.2. Der Untergrund im gefilterten Streudiagramm

Auch die gefilterten Debye-Scherrer-Diagramme der untersuchten Silberschichten (Gegenspannung 2,5 V) besitzen einen intensiven Untergrund (vgl. Fig. 1). Die Winkelverteilung der Elektronen, die elastisch in den Untergrund gestreut werden, ist in Fig. 5 für zwei Folien verschiedener Dicke dargestellt. Der Befund, dass der Untergrund im gefilterten Diagramm der dünneren Schicht intensiver ist, lässt sich qualitativ folgendermassen erklären: Die Untergrundintensität nimmt zwar bei sehr dünnen Schichten mit wachsender Schichtdicke zu. Bei grösseren Schichtdicken, wie sie hier vorliegen, macht sich die zunehmende Schwächung durch die unelastische Streuung be-

merkbar, so dass die Untergrundintensität im gefilterten Diagramm nach Durchlaufen eines Maximums schliesslich mit wachsender Schichtdicke abnimmt.

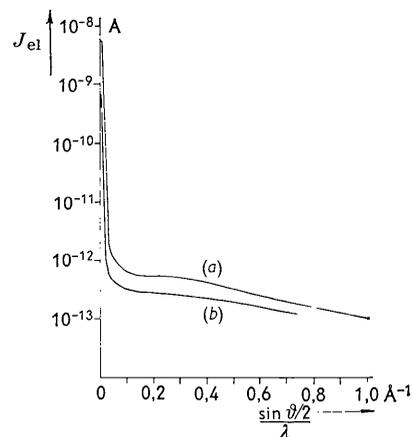


Fig. 5. Winkelverteilung des elastischen Streuuntergrundes. Schichtdicke (a) $d=175$ Å, (b) $d=455$ Å. Elektronenenergie 47,5 keV. Primärstrahlstromdichte $j_0=5 \cdot 10^{-4}$ Acm $^{-2}$. Objektblende 100 μ , Messpalt $0,55 \times 4,5$ mm 2 in 1200 mm Abstand vom Objekt.

Der Verlauf des Untergrundes über $(\sin \frac{1}{2}\theta)/\lambda$ ändert sich im Energiebereich von 25 bis 50 keV praktisch nicht.

Es konnte nicht geklärt werden, welche Ursachen der elastische Untergrund hat.

3.3. Der Einfluss der unelastischen Streuung

Bei den meisten experimentellen Arbeiten ist die Messung der relativen Ringintensitäten und der Winkelverteilung des Untergrundes ohne Filterung durchgeführt worden. Hier soll der Einfluss der unelastischen Streuung auf die Ringintensitäten geprüft werden. Fig. 6 zeigt den Quotienten der Ring-

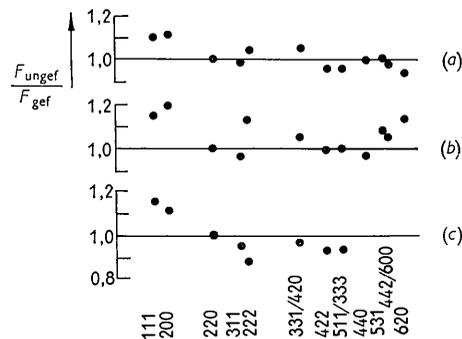


Fig. 6. Das Verhältnis der integralen Ringintensitäten im ungefilterten und gefilterten Diagramm. Schichtdicke: (a) $d=175$ Å, (b) $d=325$ Å, (c) $d=455$ Å.

flächen des ungefilterten und des gefilterten Diagramms. Für den Bezugsreflex (2,2,0) ist der Quotient gleich 1,0 gesetzt. Der mögliche Fehler der angege-

benen Werte liegt bei 15%. Hieraus geht hervor, dass die ungefilterte Streuintensität der Ringe der gefilterten in erster Näherung proportional ist, so dass die bisher zu Intensitätsmessungen verwendeten ungefilterten Diagramm in entsprechender Näherung verwendet werden können. Da die grosse Breite der Ringbasen vor allem in ungefilterten Diagrammen ein genaues Abtrennen des Ringprofils vom Untergrund unmöglich macht, ist es wahrscheinlich, dass die grossen Abweichungen für die Ringe (1,1,1) und (2,0,0) durch Abtrennfehler entstehen.

Die Halbwertsbreite der Ringe ist im ungefilterten Diagramm um etwa 10–20% grösser als im gefilterten Diagramm.

3.4. Die absoluten Streuintensitäten

Bisher wurde die Messung der relativen Intensitäten beschrieben. Im folgenden werden für eine Schicht von etwa 200 Å Dicke und 60 Å Kristallitgrösse die absoluten Intensitäten der verschiedenen Streugruppen des Debye-Scherrer-Diagramms: des Primärstrahls, der Ringe und des Untergrundes angegeben. Die Intensität des Primärstrahls wird mit und ohne Folie mit dem Faraday-Käfig gemessen. Die Intensität der Ringe erhält man durch Planimetrieren des Ringprofils und anschliessende Integration über den

Umfang des Ringes. Die Intensität des Untergrundes wird durch numerische Integration bestimmt.

Da die Messungen nur bis zu einem Winkel von 0,15 rad ausgeführt werden konnten, muss der ausserhalb liegende Intensitätsanteil abgeschätzt werden. Dazu wurde für die äusseren Ringe die kinematische Theorie zugrunde gelegt und für den Untergrund eine stetige Fortsetzung zu grösseren Winkeln angenommen.

Fig. 7 zeigt die Anteile der verschiedenen Streugruppen an der gesamten Intensität des ungefilterten Diagramms bei verschiedenen Elektronenenergien. Es ergeben sich folgende Sachverhalte:

1. Die Intensität des gefilterten Primärstrahls I_{Pr} liegt zwischen 7,5% und 17%. Sie nimmt mit wachsender Wellenlänge ab.
2. Das gleiche Verhalten zeigt die elastische Streuintensität I_R der Ringe. Die Werte liegen je nach Beschleunigungsspannung zwischen 8% und 14%.
3. Die Intensität des Streuuntergrundes im gefilterten Diagramm liegt zwischen 26% und 31%, ist also wesentlich grösser als die Intensität der Ringe.
4. Ein grosser Teil der Elektronen (zwischen 35% und 60%) wird unelastisch gestreut. Dabei ist der Anteil der unelastisch gestreuten Elektronen im Untergrund wesentlich höher als in den Ringen und im Primärstrahl.

Über absolute Intensitätsmessungen an Silberschichten verschiedener Dicke bei verschiedenen Elektronenenergien wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

Der Verfasser dankt Herrn Prof. Dr. H. Raether, Herrn Dr. M. Horstmann und Herrn Dr. G. Meyer herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und ihr förderndes Interesse.

Literatur.

- BLACKMAN, M. (1939). *Proc. Roy. Soc. A*, **173**, 68.
 HONJO, G. & KITAMURA, N. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 533.
 HORSTMANN, M. & MEYER, G. (1961). *Z. Physik*, **164**, 21.
 HORSTMANN, M. & MEYER, G. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 271.
 IBERS, J. A. & VAINSHTEIN, B. K. (1959). *Kristallografiya*, **4**, 641.
 KITAMURA, N. (1961). *J. Phys. Soc., Japan*, **16**, 2254.
 KUWABARA, S. (1955). *J. Phys. Soc., Japan*, **10**, 416.
 KUWABARA, S. (1957). *J. Phys. Soc., Japan*, **12**, 637.
 LENNANDER, S. (1954). *Ark. Fys.* **8**, 551.

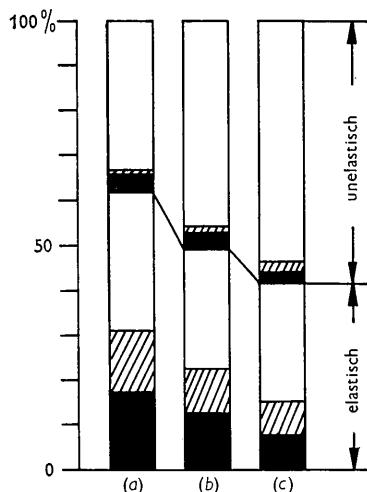


Fig. 7. Anteil der verschiedenen Streugruppen an der Gesamtintensität des Debye-Scherrer-Diagramms einer Silber-Folie von 200 Å Dicke.

- Primärstrahl, ▨ Ringe, □ Untergrund;
 (a) 47,5 kV; (b) 37,5 kV; (c) 27,5 kV.