

Die charakteristischen Energieverluste mittelschneller Elektronen in Se-Schichten verschiedener Struktur

Von H. FRIEDMANN

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität München
(Z. Naturforschg. 11 a, 373—379 [1956]; eingegangen am 17. März 1956)

Mit einem magnetischen 70° -Spektrographen hoher Auflösung wurden charakteristische Energieverluste von Elektronen mit 6 kV Primärenergie in dünnen Se-Schichten untersucht. Schichtenstruktur und -Aufbau werden an Hand von Elektronenbeugungsdiagrammen und elektronenmikroskopischen Aufnahmen beurteilt. Die Dicke der Se-Schichten wurde mit der TOLANSKY-Methode bestimmt. Der häufigste Energieverlust (Maximum der Verlustlinie) war viel stärker von der Schichtdicke und vom Streuwinkel abhängig als von der Struktur der Schicht. Der Einfluß der Struktur auf die Energieverluste lag an der Grenze der Meßgenauigkeit von 0,1 eV. Unabhängig von der Struktur wurde ein rascher Abfall des unelastischen differentiellen Streuquerschnitts beobachtet.

Die inkohärente Streuung von Elektronen an festen Körpern wurde seit den RUTHEMANNSchen Messungen mehrfach untersucht. An einer Reihe von Stoffen konnten bei verschiedenen Primärenergien und Streuwinkeln charakteristische Energieverluste festgestellt werden, ohne daß daraus bisher eine sichere Kenntnis der zugrunde liegenden Prozesse folgte¹. Diese Arbeit soll einen weiteren Beitrag zu der Frage liefern, welchen Einfluß verschiedene Parameter, insbesondere die Struktur des Streukörpers, auf die Versuchsergebnisse haben, um die bis heute ungeklärten Unterschiede in den Energieverlustwerten am gleichen Material kritisch beurteilen zu können. Wir haben Se-Folien von verschiedener Struktur hergestellt und die Energieverteilung der inkohärent gestreuten Elektronen mit einem Energieverlust bis zu 100 eV untersucht. Es stand ein hochempfindlicher magnetischer Spektrograph mit einem theoretischen Auflösungsvermögen von 60 000 zur Verfügung. Die apparative Linienbreite war bei 6 kV-Elektronen so klein, daß die Geschwindigkeitsverteilung der an der Kathode thermisch emittierten Elektronen beobachtet werden konnte. Die Halbwertsbreite der Energieverteilung von etwa 0,8 eV begrenzte das praktische Auflösungsvermögen auf 0,8 eV, während die Empfindlichkeit der Anlage bei scharfer Ausblendung die Feststellung einer Verschiebung von 0,1 eV noch zuließ. Einzelheiten zum Meßvorgang sind weiter unten aufgeführt, eine genaue Beschreibung der Apparatur erfolgt an anderer Stelle.

Die Se-Schichten

Die durchstrahlten Schichten wurden im Hochvakuum durch Aufdampfen auf dünne, freitragend gespannte Formwar-Folien hergestellt. Vollständig amorphe Schichten entstanden bei einer Kühlung der Auffängerfläche auf -50°C . Folien mit Se-Kristallen konnten wir durch mehrtägiges Tempern im Hochvakuum oder an Luft bei einer verhältnismäßig niederen Temperatur von 90°C erhalten. Teilweise wurde eine Impfung mit Te-Keimen (Konzentration in Se 1/50) vorgenommen. Zur Strukturbestimmung standen Elektronenbeugungsaufnahmen zur Verfügung (Abb. 1*). An einzelnen, unmittelbar in der Beugungsapparatur hergestellten amorphen und kristallinen Schichten konnten wir prüfen, daß die Ergebnisse nicht dadurch beeinflußt werden, daß im allgemeinen die in einer eigenen Vakuumapparatur hergestellten Schichten beim Einsetzen in den Spektrographen kurzzeitig der Atmosphäre ausgesetzt waren. Besonders gut kristallisierte Folien zeigten neben den DEBYE-SCHERRER-Linien häufig starke Einzelkristallreflexe bei völligem Fehlen eines amorphen Untergrundes. Während die Diagramme der amorphen Streuer bei der Analyse zu einer flacheren Häufigkeitsverteilung führen als aus den bisherigen Messungen mit der RÖNTGEN-Methode folgt, sind die Ergebnisse am kristallinen Se im Einklang mit älteren Arbeiten².

Strukturänderungen im Elektronenstrahl konnten mit den verwendeten Strahlströmen auch bei niedriger Primärenergie (6 kV) nicht nachgewiesen werden.

Elektronenmikroskopische Bilder zeigten einen bei lichtoptischer Vergrößerung noch nicht erkennbaren inselartigen Schicht-Aufbau (siehe Abb. 2). Wir haben beobachtet, daß sich der Bedeckungsgrad der Schichten verschiedener Dicke d_w innerhalb bestimmter Grenzen ($100\text{ Å} < d_w < 500\text{ Å}$) nicht merklich ändert. Bei ver-

¹ H. BETHE, Ann. Phys., Lpz. 5, 344 [1930]. — PINES u. BOHM, Phys. Rev. 85, 338 [1952], 92, 634 [1953]. — WOLF, Phys. Rev. 92, 18 [1953]. — KANAZAWA, Progr. Theor. Phys. 13, 227 [1955].

* Abb. 1 und 2 auf Tafel S. 372 b.

² H. SPECHT u. a., Z. Naturforschg. 7 a, 511 [1952].



mehrter Bedampfung steigt hier lediglich die mittlere Höhe der Se-Schollen an. Das äußert sich z. B. in einer Steigerung des Kontrastes der Inseln gegen den gleichbleibenden Formwar-Untergrund. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn wir annehmen, daß das Gleichgewicht zwischen ankommenden und wieder abdampfenden Se-Atomen nur an ausgezeichneten Stellen für die Ausbildung einer Schicht günstig liegt und daß diese Stellen bei einer Schichtdicke von 100 Å schon besetzt sind³. Die bei der Messung der Energieverluste wirksame Schichtdicke d_w des aufgedampften Se ist die mittlere Höhe der Se-Schollen. Die Höhe einer Scholle bestimmt bei amorphen Schichten den Grad der in der elektronen-mikroskopischen Aufnahme sichtbaren Bildhelligkeit; gleiche Helligkeit verschiedener Schollen läßt den Schluß auf gleiche Schollendicke zu. Wir haben beobachtet, daß die Schwärzungsdifferenz von Scholle zu Scholle sehr klein war im Vergleich zur Schwärzungsdifferenz mittlere Schollenschwärzung – Formwar-Unterlage. Das ist bei kristallinen Schichten, wo die Bildhelligkeit auch von der Orientierung einer Scholle relativ zur Strahlachse abhängt, nur denkbar, wenn die Orientierung der Schollen durch die Formwar-Unterlage festgelegt ist. (Solche Beobachtungen sind bei vielen verschiedenen Materialien bekannt.) Wirkungsquerschnitte lassen sich hier also nicht aus dem Verhältnis der Streustrahlung zum Primärstrom messen. Wir werden aber zeigen⁴, daß bei bekannter Schichtdicke d_w der totale und der differentielle unelastische Streuquerschnitt aus der Abhängigkeit der gestreuten Intensität von der Schichtdicke und aus der Intensität mehrfacher charakteristischer Verluste allein zu berechnen ist⁴. Der Bedeckungsgrad der Schicht spielt dabei keine Rolle; für die Bestimmung des totalen Querschnitts geht nur die Voraussetzung ein, daß sich der Bedeckungsgrad von Schichten verschiedener Dicke hinreichend wenig ändert.

Die Schichtdicken wurden stets mit der TOLANSKY-Methode bestimmt. Dabei wird die Versetzung beobachtet, die bei Interferenzstreifen gleicher Dicke entsteht, wenn an einem Teil einer verspiegelten Platte die zuerst aufgedampfte Se-Schicht entfernt ist. Um gleiche Verhältnisse wie bei den durchstrahlten Schichten zu haben, wurde die Glasplatte vor der Se-Bedampfung mit Formwar überzogen. Wir nehmen im weiteren Verlauf der Arbeit an, daß diese so mit einer mittleren Streuung von 15 Å bestimmten Schichtdickenwerte mit der wirksamen Schichtdicke übereinstimmen.

Messungen am Elektronenspektrographen

Der Elektronenspektrograph besteht aus einem magnetischen 70°-Sektorfeld, das von einem festen Spaltsystem ausgehende Elektronen auf die als Auffänger dienende Photoplatte fokussiert. Elektronen mit verschiedener Geschwindigkeit gelangen zu verschiedenen Bildpunkten, ihr Abstand ist für kleine Geschwindigkeits-

unterschiede diesem Unterschied proportional. Durch eine mit Blenden justierbare Strahlapertur von 10^{-3} und eine Fokussierung II. Ordnung zur Korrektur des quadratischen Öffnungsfehlers [durch Verschiebung von geeignet geformten Blechstreifen, die den Feldabfall beeinflussen, wird visuell auf minimale Linienbreite der fokussierten Primärelektronen eingestellt] wurde das Auflösungsvermögen der Apparatur so gesteigert, daß das Linienprofil des Spaltbildes von der Geschwindigkeitsverteilung der thermisch emittierten Elektronen bestimmt war.

Die Eichung des Spektrographen

Zur Bestimmung der Bildverschiebung bei einer bestimmten Geschwindigkeitsänderung wurde der Hochspannung in Schritten von 10 eV eine genau ausgemessene Batteriespannung entgegengeschaltet. Aus den Photometerkurven der Spaltbilder ließ sich die eingetretene Verschiebung messen. Auf eine Präzisionsmessung der Hochspannung wurde verzichtet und später bei jeder Meßreihe mit konstanter Spannung, mindestens auf jeder Platte einmal, eine Eichaufnahme mit 10 „verschobenen Linien“ eingeschaltet. Die Zusatzspannungen wurden mit dem großen AEG-Präzisionsvoltmeter auf 2‰ genau vermessen, die Abstände der Marken am Schnellphotometer von Zeiß mit einem systematischen Fehler von höchstens 5‰ (d. h. $2,5 \mu$) bestimmt. Eine Aufnahme wurde meist mehrmals an verschiedenen Stellen photometriert und Mittelwerte verwendet. Der mittlere Fehler betrug $5 \cdot 10^{-2}$ eV. Die größte relative Genauigkeit sollte demnach die größte verwendete Verzögerungsspannung von 100 V liefern. Dafür ist aber die Abweichung von der Linearität (0,8 eV) schon relativ groß. Wir haben zur Eichung die 50 V-Linie verwendet, die Verschiebung wird um den aus der Gesamteichkurve experimentell bestimmten Wert der quadratischen Abweichung von 0,2 eV korrigiert; so bekommt man die genaueste Auswertung.

Streumessungen an Se-Folien

Bei den Streumessungen an Folien wurden die Schichten auf einer drehbaren Scheibe angeordnet, unmittelbar vor den ersten Spalt des festen Systems gebracht und aus der strahlenden Raumladung vor der Haarnadelkathode durch eine feine Anodenblende beleuchtet (Abb. 3). Die Abmessungen der Blenden und Spalte konnten nicht unter Vakuum verändert werden. Die Spaltbreiten im festen System lagen bei 5 bzw. 15μ ; der Öffnungswinkel β_1 war demnach bei einem Spaltabstand von 7 cm gleich $3 \cdot 10^{-4}$. Der Öffnungswinkel β_2 im Beleuchtungssystem betrug, von der Streufolie aus gesehen, $5 \cdot 10^{-4}$, er konnte durch Verdrehen des ersten Spaltes in der Spaltebene um 90° aus dem Schattenbild in Richtung des Magnetfeldes (keine Fokussierung!) bestimmt und durch Beeinflussung der Raumladung in der Kathode z. B. durch die WEHNELT-Spannung etwas verändert werden. Bei der Messung

³ H. MAYER, *Vakuumtechnik* 4, 1 [1955].

⁴ In Vorbereitung vom Verfasser: Zur Deutung der charakteristischen Energieverluste mittelschneller Elektronen.

des differentiellen Streuquerschnitts ist die Bestimmung des Streuwinkels wichtig. Hier konnte nur das Gebiet mit einem Winkel unter 1° gegen den Primärstrahl betrachtet, die Messungen aber bis auf 10^{-3} an die Primärrichtung herangeführt werden. Diese Möglichkeit ergab sich aus der scharfen Ausblendung des verwendeten Bündels. Obwohl die Streuwinkel ϑ bei den kleinsten Werten nur mit einer Genauigkeit von 50% angegeben werden können, ergibt sich doch schon ein charakteristischer Verlauf des Streuquerschnitts. Der Vergleich der verschiedenen Se-Strukturen wird von dem Fehler der Streuwinkelmessung nicht berührt, da hier Vergleichsspektrogramme stets bei gleichen Strahlverhältnissen aufgenommen wurden.

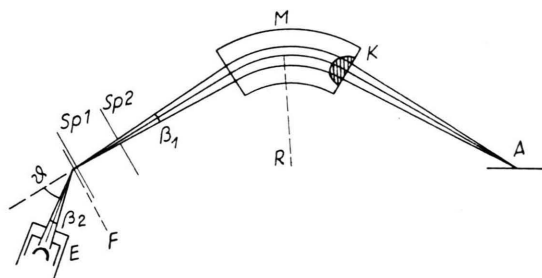


Abb. 3. Der Strahlengang im Spektrographen. (Spalt Sp 1: $5\ \mu$, Sp 2: $15\ \mu$, E Elektronenquelle mit Anodenblende, F Folie, M Magnetfeld, K Korrekturbleche, A Auffänger, Bahnradius $R=20\ \text{cm}$).

Die Registrierung der Intensitätsverteilung erfolgte auf photographischem Wege. Die Zahl der abgestreuten Elektronen ist so groß, daß ein Vergleich der in dem Untersuchungsbereich gestreuten mit der Primärintensität den Proportionalitätsbereich einer empfindlichen Schicht weit übersteigt. Die Belichtungszeit konnte aus Stabilitätsgründen nur innerhalb einer Größenordnung verändert werden. Zum Vergleich einer größeren Anzahl von Spektrogrammen war ein gemeinsamer Bezugspunkt, der die Bestimmung der Primärintensität ersetzt, erforderlich. Diese Aufgabe erfüllten eine Reihe Formwar-Folien aus dem gleichen Herstellungsprozeß, die gleiche Streueigenschaften hatten. Diese Normalfolien lieferten bei konstanter Ausblendung eine reproduzierbare Verlustverteilung, das Maximum der Streukurve ergab damit bei einem bestimmten Streuwinkel für die Stromdichte ein relatives Maß. Da beobachtet wurde, daß sich an den Folien bei langer Bestrahlung aus den stets vorhandenen Fettdämpfen im Elektronenstrahl entstandene Bruchstücke niederschlagen (Vakuumkohle) und sich damit auch die Streuverteilung ändert, wurden Normal- und besonders Se-Folien nur kurzzeitig verwendet. Die Methode erlaubte Schichten von $100-800\ \text{\AA}$ Dicke bei verschiedenem Streuwinkel miteinander zu vergleichen. Die Trägerschichten bestanden ebenfalls aus Formwar-Folien von der Dicke der Normal-Folien. Das Spektrum der Normalfolien⁵ konnte daher von der Streukurve der Se-Folien abgezogen und der Intensitätsverlauf der reinen Se-Schicht ermittelt werden. Dabei wird die unelastische Streuung der in der etwa $80\ \text{\AA}$ dicken

Formwar-Schicht gebremsten Elektronen an den Se-Atomen gegenüber den in der Trägerfolie nicht verzögerten Elektronen vernachlässigt. Durch Kontrollmessungen wurden die Trägerfolien auf ihre Eignung zu Vergleichsmessungen geprüft. Auf jeder Platte konnten 7 Spektrogramme aufgenommen werden. Darunter war stets mindestens eine Eichmessung und eine Aufnahme der Normalschicht. Die weiteren Spektrogramme wurden bei unverändertem Elektronenstrahl hergestellt. Danach sind die Messungen völlig unabhängig von der speziellen Plattenart, von Schwankungen in der Entwicklung und Trocknung, soweit nicht Änderungen innerhalb einer Platte in Betracht kommen. Es wurden nur Spektrogramme ausgewertet, die einige Millimeter vom Plattenrand entfernt waren. Verwendung fanden wegen ihrer guten Homogenität und ausreichenden Empfindlichkeit die Agfa-Spektralplatten (blau). Die Spektrogramme wurden mit dem Schnellphotometer von Zeiß punktweise ausphotometriert und im Maßstab 1:100 auf Millimeterpapier übertragen oder mit etwas geringerer Genauigkeit durch ein selbstregistrierendes Photometer vermessen. Um bei dem trapezförmigen, im obersten Teil sehr flachen Verlauf der Maxima Unsicherheiten durch zufällige Schwankungen in der Photometerkurve einzuschränken, wurden zur Bestimmung des „Maximums“ die steilen Flanken des Kurvenzugs mitverwendet (Konstruktion des Krümmungskreises). Die mit diesem Verfahren gewonnenen Werte für die charakteristischen Verluste zeichneten sich durch besonders kleine Streuung aus (Tab. 1). Eine größere Zahl von Aufnahmen wurde mehrmals an verschiedenen Stellen ausgemessen, um die Genauigkeit der Methode zu prüfen. Daraus und aus Vergleichen von Aufnahmen gleicher Herkunft ergab sich bei einer Reihe guter Platten ein mittlerer Fehler der Intensitätsbestimmung von 5% und der Bestimmung des ersten charakteristischen Verlustes von $0,1\ \text{eV}$.

Die Meßergebnisse

1. Die Lage des Hauptmaximums

In allen Spektrogrammen tritt ein Maximum der Intensität bei einem Streuverlust von $20\ \text{eV}$ stark hervor (Abb. 4). Anstieg und Abfall der Intensität und die Breite des Maximums waren unabhängig von dem Aufbau der durchstrahlten Se-Schicht. Insbesondere war auch die Lage des ersten Maximums unabhängig von der Struktur. Innerhalb der Fehlergrenzen von $0,1\ \text{eV}$ liegt der Wert für den charakteristischen Verlust bei kristallinen Schichten für alle untersuchten Streuwinkel und Schichtdicken tiefer, doch reicht dieser Befund nicht aus, um allgemeinere Schlüsse daraus zu ziehen. Dabei ist zu beachten, daß sich verschiedene Meßfehler nicht auf diese Differenz

⁵ Es stimmt mit dem Spektrum von Kollodiumfolien überein (breites Maximum bei $21\ \text{eV}$ mit $25\ \text{eV}$ Halbwertsbreite).

auswirken, da Vergleichsspektrogramme meist unmittelbar hintereinander aufgenommen wurden (z. B. Fehler bei der Festlegung der Eichkurve oder von ϑ). Ebenso wurde der Abzug der Formwarkurve, der zu einer kleinen Verschiebung von etwa 0,2 eV führen kann (je nach Schichtdicke und Streu-

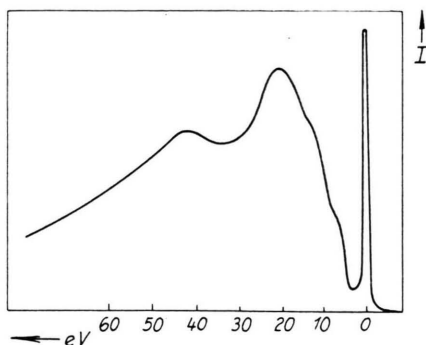


Abb. 4. Streukurve einer kristallinen Selen-schicht bei verschwindendem Streuwinkel ($d_w = 320 \text{ Å}$).

winkel) bei Vergleichsdiagrammen nicht einzeln durchgeführt, sondern lediglich zur Bestimmung des absoluten Wertes der charakteristischen Verluste eine Korrektur eingesetzt. Während also ein Einfluß der Struktur schwer nachweisbar erscheint, traten gut meßbare spezifische Änderungen in den Spektrogrammen bei verschiedener Dicke und Streurichtung auf, insbesondere kleine Verschiebungen des Maximums nach höheren Werten zu. Diese Verschiebungen waren für $\vartheta < 2 \cdot 10^{-2}$ (bei 6 kV) nicht von der Struktur abhängig. Die Lage des Maximums konnte bei den dünnen Schichten und bei verschwindendem Streuwinkel besonders genau festgelegt werden. Um den Gang des charakteristischen Verlustes an Se mit Schichtdicke (Einfluß der Mehrfachstreuung) und Streuwinkel sowie einen evtl. Einfluß der Struktur der Schicht klarzustellen, wurden Spektrogramme von amorphen und kristallinen Präparaten bei 3 verschiedenen Schichtdicken $d = 140, 320, 500 \text{ Å}$ Se mit 3 verschiedenen Streuwinkeln aufgenommen. Der mittlere Fehler der Schichtdickenbestimmung und der Unterschied der erhaltenen Mittelwerte verschiedener Folien ergibt zusammen eine mögliche Abweichung von 20 Å , die vergleichbaren Folien stammten aus dem gleichen Aufdampfprozeß. Bei der Einstellung eines bestimmten Streuwinkels ist zu beachten, daß neben der Unsicherheit in der Einstellung $\Delta\vartheta$ noch die Variation des Streuwinkels innerhalb des ausgeblendeten Winkelbereichs $\beta = \beta_1 + \beta_2$ auftritt. Je kleiner der Spielraum β für den Winkel ϑ gewählt wird, desto schär-

fer werden die entstehenden Diagramme wegen der Veränderung der Streukurve mit dem Streuwinkel. Mit Ausnahme der Aufnahmen an 500 Å dicken Folien, wo aus Intensitätsgründen bei $\vartheta = 0,9$ bzw. $2 \cdot 10^{-2}$ ein Winkelbereich $\beta = 4 \cdot 10^{-3}$ ausgeblendet wurde, war der Winkel β bei den in Tab. 1 aufgeführten Messungen stets auf $1 \cdot 10^{-3}$ festgelegt. Die Unsicherheit $\Delta\vartheta$ lag bei den mit $\vartheta = 0$ bezeichneten Werten unter 10^{-3} , da sich ein Ausschwenken aus dem Ausblendungswinkel β sofort an dem Fehlen der ungestreuten Elektronen im Spektrogramm erkennen läßt (z. B. Verblasen der Primärlinie auf dem Leuchtschirm). Bei allen anderen Streuwinkeln betrug die Einstellgenauigkeit $\Delta\vartheta = 1,2 \cdot 10^{-3}$ Winkleinheiten. Die Primärenergie der Elektronen war stets auf $5,7 \text{ keV}$ festgelegt. In Tab. 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

d	ϑ	Stoff	$E(\text{eV})$	M	F	$L(\text{eV})$
$140 \text{ Å} \pm 20 \text{ Å}$	0	A	19,80	0,05	0,1	7
		B	19,72	0,04	0,08	7
		C	19,76	0,06	0,1	7
	$6 \cdot 10^{-3}$	A	20,43	0,06	0,12	9,5
		B	20,34	0,05	0,1	9,5
		C	—	—	—	—
	$2 \cdot 10^{-2}$	A	20,62	0,06	0,12	11
		B	20,56	0,06	0,12	11
		C	20,57	0,07	0,14	11
$320 \text{ Å} \pm 20 \text{ Å}$	0	A	21,12	0,04	0,12	10,5
		B	21,03	0,04	0,12	10,5
		C	21,07	0,06	0,12	10,5
	$4 \cdot 10^{-3}$	A	21,82	0,04	0,18	12
		B	21,78	0,06	0,12	12
		C	21,81	0,08	0,16	12
	$2 \cdot 10^{-2}$	A	22,01	0,1	0,17	13
		B	21,92	0,08	0,14	13
		C	—	—	—	—
$500 \text{ Å} \pm 20 \text{ Å}$	0	A	21,47	0,06	0,12	12
		B	21,40	0,05	0,1	12
		C	21,42	0,08	0,14	12
	$9 \cdot 10^{-3}$	A	22,07	0,07	0,12	13,5
		B	22,01	0,06	0,12	13,5
		C	—	—	—	—
	$2 \cdot 10^{-2}$	A	23,31	0,04	0,12	14,5
		B	23,24	0,04	0,12	14,5
		C	—	—	—	—

Tab. 1. Es bedeuten d Schichtdicke, ϑ Streuwinkel, A vollständig amorphe, B vollständig kristalline und C Übergangspräparate amorph-kristallin. M ist der Gauss'sche mittlere Fehler, F die mittlere Abweichung, als Linienbreite L wurde die Breite des ersten Maximums an der Stelle $\frac{1}{2} I_{\text{max}}$ bestimmt.

2. Die Form der Verteilung

Die Verteilungsform erwies sich als unabhängig von der Struktur. Da sie jedoch von der Schichtdicke und vom Streuwinkel abhängt, diskutieren wir den Verlauf zunächst für den Fall $\vartheta = 0$ und kleine Dicke (noch keine merkliche Mehrfachstreuung). Die Primärlinie zeigte in der dem Spektrogramm abgewandten Seite die typische Unsymmetrie der MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung, an der anderen Seite zeichnete sich am Fuß der Primärlinie eine Verbreiterung gegenüber der ohne Präparat bestimmten Primärlinie ab. Bei etwa 2–3 eV setzt ein gleichmäßiger Anstieg ein, der, von 2 schwachen Erhebungen unterbrochen, gegen Ende zu steiler wird. Die beiden Erhebungen liegen bei $\sim 6,9$ und $\sim 12,1$ eV, dabei ist die Verschiebung der Maxima durch den Anstieg der Intensität korrigiert. Sie sind neben dem starken gleichzeitigen Anstieg der Streukurve schwer abzugrenzen. Der Verlauf nach dem Hauptmaximum ist besonders stark von der Schichtdicke und vom Streuwinkel abhängig. Die 3/4-Wertsbreite des Hauptmaximums beträgt 7 eV bei $d_w = 150$ Å und $\vartheta = 0$, sie ist daher nur als natürliche Breite der Absorptionslinie zu deuten. Zur Bestimmung der 3/4-Wertsbreite und der Intensitäten der Maxima sowie auch zur Ermittlung der Korrektur, die durch den Abzug der Formwar-Kurve entsteht, muß die Schwärzungskurve der Platte bekannt sein. Wir haben sie durch Variation der Belichtungszeit der Spektrogramme hergestellt (Abb. 5).

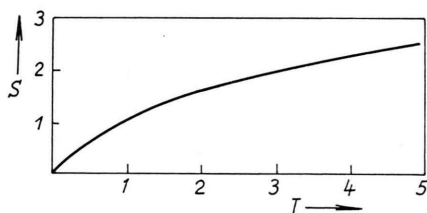


Abb. 5. Die Schwärzungskurve der Agfa-Spektralplatte (blau) unter Einwirkung von 6 kV-Elektronen in willkür. Einheiten.

3. Veränderung bei gleicher Dicke und verschiedenem Streuwinkel

Bei einer Erhöhung von ϑ setzen charakteristische Änderungen an der Streukurve ein, die bei 6 kV bis $\vartheta \approx 2 \cdot 10^{-2}$ unabhängig vom Aufbau der Se-Schicht sind. Die Intensität der Elektronen mit Energieverlusten kleiner als 20 eV nimmt ab (Abb. 6), insbesondere die der Elektronen mit kleinsten Verlusten. Dagegen wird der Abfall unmittel-

bar hinter dem ersten Maximum flacher, das Maximum verschiebt sich nach höheren Energien. Dadurch hebt sich auch das zweite Maximum weniger scharf ab. Die Beobachtung dieser Einzelheiten ist erst durch das erreichte Auflösungsvermögen möglich geworden. Damit kann der Versuch unternom-

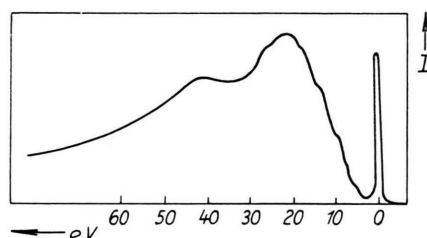


Abb. 6. Streukurve einer kristallinen Selschicht bei nicht-verschwindendem Streuwinkel, $\vartheta = 2 \cdot 10^{-2}$ ($d_w = 240$ Å).

men werden, die Verschiebungen in der Verteilungsform unmittelbar mit dem Streuprozess in Verbindung zu bringen. Von mehreren amorphen und kristallinen Schichten mit Werten für die wirksame Se-Schichtdicke unter 100 Å wurden Streukurven bei verschiedenen Streuwinkeln mit nahezu konstanter Primärintensität hergestellt. Die Ausblendung der Elektronen wurde dabei so verändert, daß die Unterschiede in der Belichtungszeit t eine halbe Größenordnung nicht überstiegen. Ungestreute Elektronen konnten den Auffänger auch bei kleinsten Streuwinkeln nicht erreichen, es galt $\beta < \frac{1}{2}(\vartheta + \Delta\vartheta)$. Abb. 7 zeigt die normierte Intensität $I/\beta t$ des ersten Maximums in Abhängigkeit vom Streuwinkel. Da man für diese sehr dünnen Schichten Mehrfachstreuung⁶ vernachlässigen kann, müßte der Wert $I/\beta t$ der Anregungswahrscheinlichkeit des ersten charakteristischen Verlustes proportional sein. Diese Anregung

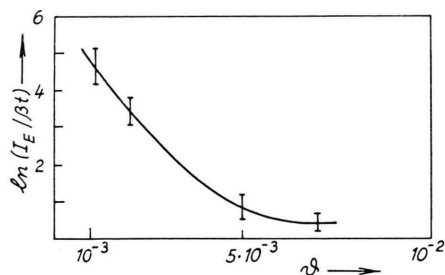


Abb. 7. Abfall der normierten Intensität des 1. charakteristischen Verlustes $I_E/\beta t$ an dünnen Selschichten ($d_w \leq 100$ Å) mit dem Streuwinkel in willkür. Einheiten.

⁶ Der zweifache charakteristische Verlust trat kaum merklich aus dem Diagramm hervor.

fällt etwa 100-mal schneller mit dem Streuwinkel ab, als der theoretische Wirkungsquerschnitt für die elastische Streuung⁴.

4. Veränderung bei gleichem Streuwinkel ($\vartheta = 0$) und wachsender Dicke

Die Zunahme der Schichtdicke wirkt sich vor allem auf die Elektronen mit großem Geschwindigkeitsverlust aus. Besonders auffällig sind die Verschiebungen im Intensitätsverhältnis der beiden Maxima. Zur Bestimmung der Intensität des zweiten Maximums wurde der Unterschied zur Höhe des entsprechenden Teils der Streukurve einer dünnen Se-Schicht (110 Å) gemessen. Dabei blieb die kaum merkbare Erhebung an der Stelle des zweiten Maximums dieser Verlustkurve unberücksichtigt; normiert wurde so, daß die beiden ersten Maxima übereinstimmten. Damit wurde versucht, den kontinuierlichen Untergrund aus nicht charakteristisch gestreuten Elektronen von den Maxima abzutrennen. Die Ausblendung wurde während dieser Messungen nicht verändert. Das Verhältnis der beiden Intensitäten war dann der Schichtdicke proportional (Abb. 8). Allerdings ist dies nur eine grobe Annäherung an den wirklichen Verlauf, die Meßwerte liegen für große Schichtdicken zu hoch.

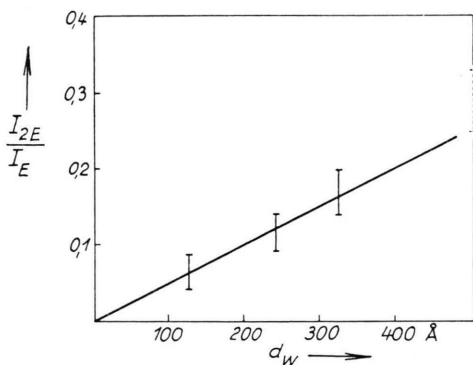


Abb. 8. Die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der beiden ersten Maxima von Selen von der Schichtdicke.

Eine weitere Beziehung ergab sich für die Hauptmaxima verschieden dicker Schichten (Abb. 9). Bei größeren Schichtdickenunterschieden werden aus mehreren Gründen (z. B. gehen hier schon kleine

Änderungen des Bedeckungsgrades merklich ein) die Meßwerte unsicher. Für Differenzen bis zu 200 Å ergibt sich Proportionalität mit $\ln q = I_E d'_w / I'_E d_w$. Gleiche Schichtdickendifferenzen können durch Messungen an verschieden dicken Folien auftreten, sie sind verschieden gekennzeichnet (z. B.

a: $320 - 150 = 170$ Å, b: $500 - 320 = 180$ Å).

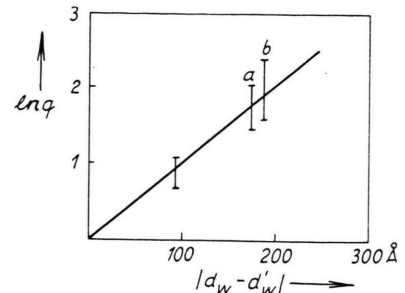


Abb. 9. Die Abhängigkeit der Intensität des ersten Maximums von der Schichtdicke, bezogen auf eine Schicht mit den Werten I'_E und d'_w . $\ln q = I_E d'_w / I'_E d_w$. a, b vgl. Text.

Abschließend stellen wir noch einmal kurz die wesentlichen Ergebnisse der Messungen am Spektrographen zusammen. Es sind hierbei auch Ergebnisse von GSCHLÖSSEL⁷ am Al mit berücksichtigt. Wir fanden dabei bestätigt⁸,

1. es treten charakteristische Streuverluste auf;
2. die charakteristischen Streuverluste hängen im Bereich von 2–6 kV wenig von der Primärspannung ab;
3. die charakteristischen Verluste sind ganzzahlige Vielfache (oder ordnen sich in solche Gruppen, z. B. Al);
4. die Intensität der Maxima mit mehrfachen Verlusten steigt mit der Schichtdicke an;
5. mit wachsender Schichtdicke verschieben sich die Maxima nach höheren Energien.

Weiter wurde für Se neu gefunden:

1. Die Lage des Maximums wird nur äußerst wenig von der Struktur beeinflusst.
2. Die Form der Streukurven und die Veränderungen bei Zunahme von Schichtdicke und Streuwinkel hängen für $\vartheta \leq 2 \cdot 10^{-2}$ bei Elektronen mit 6 kV nicht von der Struktur der Schicht ab.

⁷ A. GSCHLÖSSEL, Diplomarbeit Universität München.

⁸ RUTHEMANN, Naturwiss. **29**, 648 [1941]; Ann. Phys., Lpz. **2**, 113 [1948]. — LANG, Optik **3**, 233 [1948]. — G. MÖLLENSTEDT, Optik **5**, 499 [1949], **9**, 473 [1952]; Z. Naturforschg. **7a**, 465 [1952]; Z. angew. Phys. **3**, 187 [1951]. — MARTON

u. a., Phys. Rev. **94**, 203 [1954], **99**, 495, 661, 1648 [1955]. — WATANABA, Phys. Rev. **95**, 1684 [1954]; J. Phys. Soc. Japan, **9**, 920, 1035 [1954]. — H. KLEIN, Optik **11**, 226 [1954]. — F. LEONHARD, Z. Naturforschg. **9a**, 1019 [1954]. — GABOR u. JULI, Nature **175**, 718 [1955].

3. Es tritt eine Verschiebung der Maxima bei kleinsten Streuwinkeln auf, die sich von der Verschiebung durch Zunahme der Schichtdicke unterscheidet.
4. Die relativen Intensitäten der Maxima verschieden dicker Schichten hängen innerhalb bestimmter Grenzen exponentiell von der Schichtdicke ab.
5. Das Intensitätsverhältnis benachbarter Maxima ist innerhalb bestimmter Grenzen der Schichtdicke proportional.
6. Die Intensität des charakteristischen Verlustes fällt viel rascher ab, als der theoretisch berechnete Wirkungsquerschnitt für die elastische Streuung.
7. Die Intensität der Nebenmaxima mit kleinen Energieverlusten nimmt relativ zum Hauptmaximum mit abnehmender Primärspannung zu.

Herrn Prof. Dr. W. ROLLWAGEN sei an dieser Stelle herzlich für seine tatkräftige Unterstützung der Arbeit gedankt.

Tiefemperaturmessungen der magnetischen Widerstandsänderung und das reduzierte Kohler-Diagramm von Rhenium-Drähten

Von G. LAUTZ und W. RUPPEL *

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig
(Z. Naturforsch. **11 a**, 379—382 [1956]; eingegangen am 3. April 1956)

Eine vergleichende Betrachtung der Widerstands-Temperatur-Abhängigkeit von reinen Rhenium-Drähten mit älteren Messungen von ASCHERMANN und JUSTI an gesinterten Proben zeigt eine weitgehende Übereinstimmung, sofern man die geringere Packungsdichte der Sinterkörper berücksichtigt. Demgegenüber werden bei der magnetischen Widerstandsänderung im Tieftemperaturgebiet selbst bei einer Auftragung im reduzierten KOHLER-Diagramm Unterschiede zwischen kompaktem und gesintertem Re gleich hoher Reinheit beobachtet. Die Ursache dieser Abweichungen von der KOHLER-schen Regel wird diskutiert.

Galvanomagnetische Messungen sind beim Rhenium bisher nur an gesinterten Proben ausgeführt worden, deren Dichte um etwa 30% unter dem röntgenographisch bestimmbaren Wert blieb¹. Um einen möglichen Einfluß der Korngröße, der Korngrenzen mit angereicherten Verunreinigungen, der Kontaktwiderstände, der inneren Gasadsorption oder auch der Verspannungen auszuschließen, haben wir in der vorliegenden Arbeit Widerstandsänderungen im magnetischen Quersfeld* in Abhängigkeit von der Temperatur und der Feldstärke am kompakten Material bestimmt. Derartige Untersuchungen sind erst möglich geworden, nachdem man das Rhenium trotz seines hohen Schmelzpunktes (3170°C) in hinreichend hoher Reinheit als Draht oder Blech herzustellen gelernt hat.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche diente ein Re-Draht von 0,36 mm Durchmesser mit einem Reinheitsgrad von 99,8% Re **. Hauptverunreinigungen

sind Al, Fe und Mg. Die absolute Reinheit entspricht damit vollständig den gesinterten Proben von ASCHERMANN und JUSTI, doch bestanden die 0,2% Fremdstoffe dort vornehmlich aus Mo und etwas K und As. Bei der Kontaktierung des Re-Drahtes wurden die Erfahrungen von JUSTI zugrunde gelegt und direkte Anschlüsse angelötet. Sämtliche Messungen erfolgten durch Kompensation. Störende Thermokräfte waren innerhalb der Meßfehlergrenze nicht zu beobachten. Für die Untersuchungen im Temperaturgebiet unter 50° K wurde ein spezieller Wasserstoffthermostat benutzt, der bis zu 10° K ohne automatische Regelung eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,1^\circ$ über das Zehnfache der Meßzeit hinweg einhalten konnte.

Die Abb. 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit des auf $R_{273^\circ \text{K}}$ bezogenen Widerstandsverhältnisses zwischen 10° K und 300° K. Ersichtlich mündet die Kurve der ungetemperten Probe schon bei etwa 20° K in einen konstanten Restwiderstand von 3,8% ein. Dieser Wert liegt trotz gleicher Reinheit höher als der der Sinterkörper, bei denen ASCHERMANN

* Jetzige Adresse: RCA-Laboratorien, Zürich 5, Hardturmstraße 169.

¹ G. ASCHERMANN u. E. JUSTI, Phys. Z. **43**, 207 [1942].

** Der Re-Draht wurde uns freundlicherweise von Herrn Dr. F. C. CROXTON vom Battelle Memorial Institut überlassen, wofür wir an dieser Stelle noch einmal verbindlichst danken möchten.