

## Temperaturabhängigkeit der Streuabsorption schneller Elektronen in polykristallinen Goldschichten

J. HANSEN-SCHMIDT und M. HORSTMANN

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg  
(Z. Naturforsch. **20 a**, 1239–1241 [1965]; eingeg. am 2. September 1965)

Beim Durchgang schneller Elektronen durch eine Materieschicht wird die Intensität des Primärstrahls durch elastische und unelastische Streuprozesse geschwächt. Die Transparenz der Schicht für den Elektronenstrahl lässt sich in der Form  $\exp(-\mu d)$  schreiben. Dabei ist  $d$  die Schichtdicke und  $\mu$  die Summe der Absorptionskoeffizienten  $\mu_{\text{el}}$  und  $\mu_{\text{inel}}$ , die den beiden Streuprozessen zugeordnet sind. Bei *polykristallinen* Schichten ist die elastische Streuabsorption des Primärstrahls durch die temperaturabhängigen Gesamtintensitäten der Interferenzringe ( $I_R$ ) und des thermisch diffusen Streuuntergrundes ( $I_{\text{TDS}}$ ) bestimmt. Daher ist  $\mu_{\text{el}}$  durch die Summe der entsprechenden Absorptionskoeffizienten  $\mu_R$  und  $\mu_{\text{TDS}}$  gegeben. Die Temperaturabhängigkeit von  $\mu_{\text{el}}$  hängt davon ab, in welchem Maße die *Zunahme* des Absorptionskoeffizienten  $\mu_{\text{TDS}}$  mit wachsender Temperatur durch die *Abnahme* von  $\mu_R$  kompensiert wird. Im Fall der kinematischen Streuung ist diese Kompensation fast vollständig und es ergibt sich nur ein sehr kleiner Wert ( $\Delta\mu_{\text{el}}/\Delta T$ ). Wenn jedoch durch dynamische Extinktionseffekte die Gesamtintensität der Interferenzringe und in ähnlicher Weise die Größe ( $\Delta\mu_R/\Delta T$ ) reduziert werden, macht sich die Änderung ( $\Delta\mu_{\text{TDS}}/\Delta T$ ) stärker bemerkbar, und ( $\Delta\mu_{\text{el}}/\Delta T$ ) ist dann größer als im Fall der kinematischen Streuung.

In einer vorangehenden Arbeit<sup>1</sup> wurde die Temperaturabhängigkeit der elastischen Streuabsorption von 51 keV-Elektronen in einer polykristallinen Aluminiumschicht untersucht. Dabei ergab sich, daß die gemessene Änderung ( $\Delta\mu_{\text{el}}/\Delta T$ ) mit guter Genauigkeit durch die Summe aus dem kinematischen Wert ( $\Delta\mu_{\text{TDS}}/\Delta T$ ) und dem nach der Zweistrahl Näherung der dynamischen Theorie berechneten Wert ( $\Delta\mu_R/\Delta T$ ) beschrieben werden kann.

Da die Absorptionskoeffizienten  $\mu_R$  und  $\mu_{\text{TDS}}$  mit wachsender Ordnungszahl  $Z$  des Streukörpers zunehmen, und da für größere Werte von  $Z$  auch stärker ausgeprägte dynamische Extinktionseffekte zu erwarten sind, haben wir die Temperaturabhängigkeit

<sup>1</sup> M. HORSTMANN, Z. Phys., im Druck.

keit des Absorptionskoeffizienten  $\mu = \mu_{\text{el}} + \mu_{\text{inel}}$  einer polykristallinen Goldschicht untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Transparenz  $\exp(-\mu d)$  dieser Folie ( $d = 750 \text{ Å}$ ) mit einer Gegenfeldanordnung (Filterspannung 4 V) bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Ferner wurde die Elektronenenergie variiert und die mittlere Kristallitgröße  $D$  durch Tempern der Goldfolie geändert, um den Einfluß dynamischer Extinktionseffekte zu untersuchen.

In Abb. 1 sind einige Meßergebnisse für den Absorptionskoeffizienten  $\mu$  in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Die Energieabhängigkeit von  $\mu$  für die getemperte Folie ( $D = 90 \text{ Å}$ ) ist

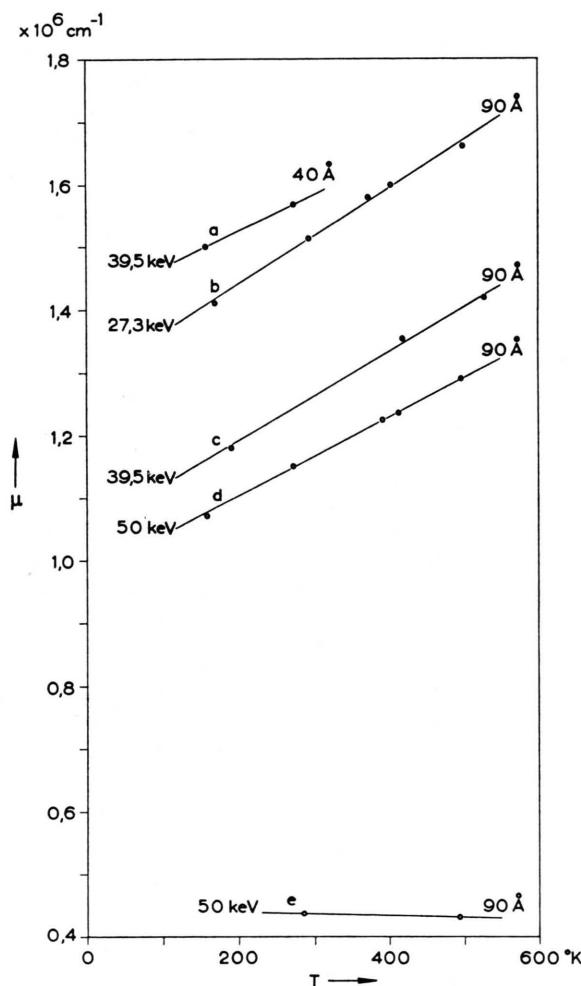


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten  $\mu = \mu_{\text{el}} + \mu_{\text{inel}}$  für eine polykristalline Goldfolie (Dicke 750 Å) bei verschiedenen Elektronenenergien und den mittleren Kristallitgrößen 40 und 90 Å (Kurven a–d). Kurve e gibt die Messung des Absorptionskoeffizienten  $\mu_{\text{inel}}$  wieder.



aus den Kurven, b, c, d ersichtlich. Wie zu erwarten, nimmt  $\mu$  mit wachsender Elektronenenergie ab. Vergleicht man die Kurven a und c, so erkennt man, daß der bei fester Elektronenenergie gemessene Absorptionskoeffizient durch das Tempern der Folie erheblich reduziert worden ist. Die aus der Ringbreite bestimmte mittlere Kristallitgröße betrug zunächst 40 Å und wuchs durch das Tempern der Folie bei etwa 560 °K auf 90 Å. Daher kann die starke Reduktion von  $\mu$  auf die mit wachsender Kristallitgröße zunehmende dynamische Schwächung der Ringintensitäten zurückgeführt werden.

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, nimmt  $\mu$  mit wachsender Temperatur zu. Diese Zunahme ist eindeutig durch die Temperaturabhängigkeit der *elastischen* Streuabsorption bedingt; denn die *inelastische* Streuabsorption ist im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig von der Folientemperatur, wie aus dem Verlauf der Kurve e in Abb. 1 ersichtlich ist [s. a.<sup>2</sup>]. Der Absorptionskoeffizient  $\mu_{\text{inel}}$  wurde aus dem Verhältnis der Streuintensitäten des gefilterten (4 V) und des ungefilterten (580 V) DEBYE-SCHERRER-Diagramms im Bereich  $(\sin \vartheta/2)/\lambda > 0,3 \text{ \AA}^{-1}$  bestimmt<sup>3</sup>.

Die Steigungen ( $\Delta\mu/\Delta T$ ) dieser Meßkurven sind in Abb. 2 in Abhängigkeit von der Elektronenenergie  $E$  wiedergegeben. Gleichzeitig ist der aus<sup>1</sup> entnommene Wert ( $\Delta\mu_{\text{el}}/\Delta T$ ) für Aluminium (51 keV) eingetragen. Man erkennt, daß die experimentell bestimmten Werte ( $\Delta\mu/\Delta T$ ) für Gold erheblich größer sind als der Meßwert für Aluminium.

In Abb. 2 sind ferner theoretisch berechnete Kurven für Gold (ausgezogen) und Aluminium (gestrichelt) eingezeichnet. Die oberen Kurven (TDS) geben die Energieabhängigkeit des kinematischen Wertes ( $\Delta\mu_{\text{TDS}}/\Delta T$ ), die unteren Kurven (kin) die Energieabhängigkeit der Summe [ $(\Delta\mu_{\text{TDS}}/\Delta T) + (\Delta\mu_{\text{R}}/\Delta T)$ ] wieder, wobei im letzteren Fall auch ( $\Delta\mu_{\text{R}}/\Delta T$ ) nach der kinematischen Theorie berechnet worden ist<sup>4</sup>.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, sind die Meßwerte ( $\Delta\mu/\Delta T$ ) für Gold und Aluminium beträchtlich kleiner als die entsprechenden theoretischen Werte ( $\Delta\mu_{\text{TDS}}/\Delta T$ ). Daraus folgt, daß ein merklicher Beitrag ( $\Delta\mu_{\text{R}}/\Delta T$ ) existiert, der durch die Temperaturabhängigkeit der Ringintensitäten bedingt ist. Da

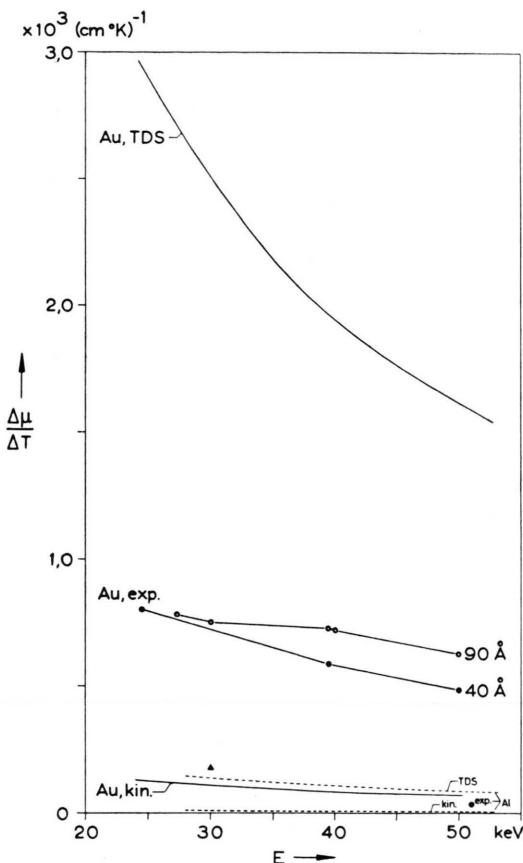


Abb. 2. Abhängigkeit der Größe ( $\Delta\mu/\Delta T$ ) von der Elektronenenergie und der Kristallitgröße (siehe Abb. 1). Die Kurven (TDS; kin) für Gold und Aluminium wurden theoretisch berechnet. (Nähere Erläuterung im Text.) Der Meßpunkt ( $\blacktriangle$ ) bei 30 keV wurde der Arbeit<sup>5</sup> entnommen.

aber andererseits die Meßwerte oberhalb der unteren Kurven (kin) liegen, können wir den Schluß ziehen, daß die Werte ( $\Delta\mu_{\text{R}}/\Delta T$ ) durch dynamische Extinktionseffekte reduziert sind. Die experimentellen Werte ( $\Delta\mu/\Delta T$ ) für Gold zeigen eine geringe Zunahme mit abnehmender Elektronenenergie und wachsender Kristallitgröße. Zum Vergleich ist in Abb. 2 der von BOERSCH, BOSTANJOGLO und NIEDRIG<sup>5</sup> bei 30 keV gemessene Wert ( $\Delta\mu/\Delta T$ ) angegeben, der erheblich kleiner als die von uns gemessenen Werte ist. Die Autoren führen diesen niedrigen Meßwert auf eine zu kleine mittlere Kristallitgröße zurück.

<sup>2</sup> K. ZEPPENFELD, Z. Naturforschg. **20a**, 1076 [1965].

<sup>3</sup> M. HORSTMANN u. G. MEYER, Z. Phys. **164**, 21 [1961]; siehe auch C. KUNZ, Z. Phys. **167**, 53 [1962]; W. BRÜNGER u. W. MENZ, Z. Phys. **184**, 271 [1965].

<sup>4</sup> Bei der Berechnung von  $\mu_{\text{TDS}}$  und  $\mu_{\text{R}}$  für Gold wurde eine DEBYE-Temperatur von 160 °K angenommen.

<sup>5</sup> H. BOERSCH, O. BOSTANJOGLO u. H. NIEDRIG, Z. Phys. **180**, 407 [1964]; Phys. Letters **13**, 23 [1964].

Zusammenfassend können wir feststellen, daß die Meßwerte ( $\Delta\mu/\Delta T$ ) für Gold wesentlich größer sind als die für Aluminium, wie es auf Grund der höheren Ordnungszahl von Gold auch zu erwarten ist. Eine quantitative Interpretation der Meßergebnisse für Gold dürfte jedoch wesentlich schwieriger sein als im Fall des Aluminiums; denn die dynamischen Extinktionseffekte der verschiedenen Interferenzringe können wahrscheinlich nicht durch die Zweistrahlf-

näherung beschrieben werden<sup>6</sup>, und die thermisch diffuse Streuung ist so intensiv, daß eine kinematische Beschreibung dieses Streuprozesses nicht mehr ausreichend ist.

Die Verfasser danken Herrn Prof. Dr. H. RAETHER herzlich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Arbeit durch Bereitstellung finanzieller Mittel und verschiedener Geräte.

<sup>6</sup> N. WEDEL, Acta Cryst. **16**, 1213 [1963].

### Die Berechnung der Kraftkonstanten des $\text{CS}_3^{2-}$ -Ions nach dem Quadratsummen-Minimum-Verfahren

ALOIS FADINI, ACHIM MÜLLER und BERNT KREBS

Lehrstuhl für Technische Mechanik der Technischen Hochschule Stuttgart und Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **20 a**, 1241 [1965]; eingegangen am 6. September 1965)

Kürzlich berichteten wir über eine Berechnung der Kraftkonstanten des Trithiocarbonat-Ions<sup>1</sup> nach der WILSONSchen  $F \cdot G$ -Matrix-Methode. In diesem Zusammenhang wurden die Bindungsverhältnisse diskutiert. Da die Vernachlässigung von Nichtdiagonalelementen in der  $\mathbf{F}$ -Matrix zu komplexen Lösungen führte, mußte mit einem allgemeinen Valenzkraftmodell (G.V.F.F.) gerechnet werden. Da jedoch andererseits zur Berechnung der 4 Kraftkonstanten  $f_r$ ,  $f_{rr}$ ,  $f_{ra} - f'_{ra}$  und  $f_a - f_{aa}$  nur 3 Frequenzen der ebenen Grundschwingungen zur Verfügung stehen ( $\nu_1$ ,  $\nu_3$  und  $\nu_4$ ), haben wir  $f_{ra} - f'_{ra}$  nach PISTORIUS<sup>2</sup> aus einer O.V.F.F.-Rechnung abgeschätzt.

In dieser Arbeit sollen die Kraftkonstanten des  $\text{CS}_3^{2-}$ -Ions nach dem Quadratsummen-Minimum-Verfahren<sup>3</sup> berechnet werden. Bei diesem Verfahren ist es nicht notwendig,  $f_{ra} - f'_{ra}$  mit Hilfe einer O.V.F.F.-Rechnung abzuschätzen. Wir gehen zur Berechnung der vollständigen  $\mathbf{F}$ -Matrix zur irreduziblen Darstellung  $E'$  von der zugehörigen  $\mathbf{G}$ -Matrix aus ( $d = 1,68 \text{ \AA}$  als CS-Gleichgewichtsabstand<sup>1</sup>):

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \mu_S + \frac{3}{2} \mu_C & \frac{3}{2d} \sqrt{3} \cdot \mu_C \\ & \frac{1}{d^2} \left( (3 \mu_S + \frac{9}{2} \mu_C) \right) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,1562 & 0,1289 \\ 0,1289 & 0,1660 \end{pmatrix}.$$

Die diagonale Spektralmatrix mit den Eigenwerten ist

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} 0,4822 & 0 \\ 0 & 0,0603 \end{pmatrix}^1.$$

Nach den Regeln von GOUBEAU<sup>4</sup> sind die Frequenzen noch hinreichend charakteristisch, und wir wählen deshalb die Entkopplungslösung als Ausgangslösung. Es ist:

$$\mathbf{F}_{\text{näh.}} = \mathbf{F}_{\text{diag.}} = \mathbf{G}_{\text{diag.}}^{-1} \cdot \mathbf{L} = \begin{pmatrix} 3,088 & 0 \\ 0 & 0,3633 \end{pmatrix}.$$

Nach dem Quadratsummen-Minimum-Verfahren wählen wir aus der durch die Säkulargleichung gegebenen Lösungsmannigfaltigkeit  $\mathbf{F}$  die zur Entkopplungslösung  $\mathbf{F}_{\text{diag.}}$  nächste Lösung  $\mathbf{F}_{\text{min.}}$  aus. Wir erhalten

$$\mathbf{F}_{\text{min.}} = \begin{pmatrix} f_r - f_{rr} & d \cdot (f'_{ra} - f_{ra}) \\ d^2 \cdot (f_a - f_{aa}) & \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3,04 & -0,44 \\ -0,44 & 1,09 \end{pmatrix}.$$

Aus der berechneten  $\mathbf{F}$ -Matrix ( $E'$ ) und der Säkulargleichung für  $A_1'$  erhält man dann folgende Kraftkonstanten für die ebenen Schwingungen:

$$\begin{aligned} f_r &= 3,72 \text{ mdyn}/\text{\AA}; \\ f_{rr} &= 0,68 \text{ mdyn}/\text{\AA}; \\ f_{ra} - f'_{ra} &= 0,26 \text{ mdyn}/\text{\AA}; \\ f_a - f_{aa} &= 0,39 \text{ mdyn}/\text{\AA}. \end{aligned}$$

Diese Werte stimmen gut mit den früher nach PISTORIUS berechneten überein<sup>1</sup>.

Wir danken Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER, Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU und Herrn Prof. Dr. H.-J. BECHER für ihr Interesse und ihre großzügige Unterstützung.

<sup>1</sup> B. KREBS u. A. MÜLLER, Z. Naturforsch. **20 a**, 1124 [1965].

<sup>2</sup> C. W. F. T. PISTORIUS, J. Chem. Phys. **29**, 1174 [1958].

<sup>3</sup> A. FADINI, Z. Angew. Math. Mech. **44**, 506 [1964]; Z. Angew. Math. Mech., Sonderheft (GAMM-Tagung, Wien, April 1965), im Druck; Abstracts of papers presented to the 8th European congress on molecular spectroscopy, August 14–20 1965, Copenhagen, S. 337.

<sup>4</sup> J. GOUBEAU, Z. Elektrochem. **54**, 505 [1950].