

Interner Bericht
DESY F41-74/4
März 1974

DESY-Bibliothek
19. APR. 1974

Messung des Photoabsorptionskoeffizienten von
Al-Legierungen mit den Übergangsmetallen V, Fe, Ni
und mit Cu und Pr zwischen 30 eV und 150 eV Photonenenergie

von

Hans-Jürgen Hagemann

Messung des Photoabsorptionskoeffizienten von
Al-Legierungen mit den Übergangsmetallen V, Fe, Ni
und mit Cu und Pr zwischen 30 eV und 150 eV Photonenenergie

Experimentelle physikalische Diplomarbeit
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Hans-Jürgen Hagemann

Hamburg 1974

I n h a l t

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Theoretische Konzepte	3
2.1 Elektromagnetische Strahlung und elektronische Eigenschaften	3
2.2 Bändermodelle für binäre Legierungen	4
2.3 Semiempirische Deutung von Ladungsverschiebungen	6
3. Experimentelle Durchführung	9
3.1 Präparation dünner Legierungsschichten	9
3.2 Meßmethode	10
3.3 Auswertung	12
4. Ergebnisse	13
4.1 Verlauf der Absorptionsspektren	13
4.1.1 Aluminium	13
4.1.2 Übergangsmetalle und Al-Übergangsmetallegierungen	14
4.1.2.1 Absorption zwischen 30 eV und 70 eV	14
4.1.2.2 Absorption an der Al $L_{2,3}$ -Kante	16
4.1.2.3 Absorption oberhalb von 80 eV	17
4.1.3 Absorption von Cu und $CuAl_2$	17
4.1.4 Absorption von Pr und $PrAl_2$	18
4.2 Fehler	18
4.3 Vergleich mit anderen Messungen	20
4.3.1 Absorptionsmessungen	20
4.3.1.1 Reine Metalle	20
4.3.1.2 Legierungen	22
4.3.2 Emissionsmessungen	23
5. Deutung der Ergebnisse	25
5.1 Das Al-Minimum bei 105 eV	25
5.2 Verschiebung der Absorptionskanten	26
5.3 Zustandsdichtemaxima bei den Legierungen mit CsCl-Kristallstruktur	29
5.4 Die Absorptionsmaxima der Übergangsmetalle und des Praseodym	30
6. Zusammenfassung	32

Anhang A	Einzelheiten der Präparation	34
A.1	Apparatur und Aufdampftechnik	34
A.2	Schichtdickenbestimmung	35
A.3	Probenträger und Unterlage	38
Anhang B	Zum experimentellen Aufbau	40
B.1	Monochromator	40
B.2	Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit	41
Anhang C	Absorptionskoeffizient von Au und AuAl ₂	43

Literaturverzeichnis

1. Einleitung

Während die Valenzzustände von Legierungen seit längerer Zeit mit Hilfe der Röntgenemissionsspektroskopie untersucht werden, gibt es nur sehr wenige Versuche, die komplementären Absorptionsspektren zu messen, die die unbesetzten Leitungsbandzustände erfassen. Das liegt im Gebiet der weichen Röntgenstrahlung einerseits an der Schwierigkeit, Legierungen in so dünnen Schichten zu präparieren, daß sie für Absorptionsmessungen geeignet sind und außerdem daran, daß neben der Synchrotronstrahlung keine geeigneten kontinuierlichen Strahlungsquellen vorhanden sind.

Für die vorliegende Arbeit wurden Aluminiumlegierungen ausgewählt, weil Aluminium im weichen Röntgengebiet eine ausgeprägte, steile Absorptionskante (2p-Übergänge) und ein deutlich strukturiertes Absorptionsspektrum besitzt, dessen mögliche Veränderungen durch das Legieren zum Verständnis der Leitungsbandzustände des reinen Al beitragen sollten.

Mit Übergangsmetallen der 1. Serie als zweiter Legierungskomponente sollte untersucht werden, ob das Auffüllen der 3d-Schale dieser Metalle solche Veränderungen bewirkt. Kupfer mit seiner ganz besetzten 3d-Schale schließt die Serie der Übergangsmetalle ab. Auch bei den Seltenen Erden gibt es eine ungefüllte Unterschale (4f-Schale), die aber viel stärker auf die einzelnen Atome lokalisiert ist als die 3d-Schale der Übergangsmetalle. Zum Vergleich wurde deshalb Praseodym als Legierungspartner des Al ausgewählt.

In dem gemessenen Energiebereich (30 eV bis 150 eV) liegen auch die 3p-Übergänge der Übergangsmetalle und von Cu und die 4d- und 5p-Übergänge von Pr. Es wurde erwartet, daß sich durch den Vergleich der zugehörigen Absorption der reinen Metalle mit der Legierungsabsorption Hinweise für die Berechnung dieser Übergänge ergeben würden.

Die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse bei den untersuchten Legierungen führen zu festen, ungeordneten Lösungen von Al in den Übergangsmetallen oder zu intermetallischen Verbindungen mit verschiedenen Kristallstrukturen. Der Einfluß des Ordnungszustandes auf die Absorptionsspektren sollte als weiterer wesentlicher Punkt bei der Messung gefunden werden.

Eine Schwierigkeit für ein abgerundetes Verständnis der Metalle und Legierungen liegt in den verschiedenen Ausgangspunkten und Lösungsansätzen der Metallurgie, Chemie und Physik. Jede Disziplin hat ihre eigenen Methoden und Sprechweisen bei der Behandlung ihrer eigenen Teilaspekte entwickelt, die die Verständigung über die Probleme und Ergebnisse der anderen Fachgebiete erschweren. Im Kapitel 2 werden deshalb die Grundzüge verschiedener Konzepte dargestellt, die bei Interpretationsversuchen des Absorptionsverhaltens der Legierungen nützen können.

Kapitel 3 handelt von der Präparation der Absorptionsfolien durch Aufdampfen im Hochvakuum und von der Meßmethode, soweit es für die Bewertung der Meßergebnisse wichtig erscheint. Die Einzelheiten der Präparation werden im Anhang A und einige Details des experimentellen Aufbaus im Anhang B beschrieben.

Das 4. Kapitel enthält die Ergebnisse der Messungen an den Legierungen und ihren Komponenten, die im 5. Kapitel mit den im Kapitel 2 erläuterten theoretischen und semiempirischen Ansätzen diskutiert werden.

Die wichtigsten Ergebnisse und Folgerungen werden im 6. Kapitel zusammengefaßt.

Im Anhang C sind schließlich die Resultate für Gold und die AuAl_2 -Legierung dokumentiert, die frühere Ergebnisse an diesen Substanzen absichern.

2. Theoretische Konzepte

2.1 Elektromagnetische Strahlung und elektronische Eigenschaften

Durch die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit den Elektronen einer Metallschicht der Dicke D wird Energie an den Festkörper übertragen. Das führt zu einer Schwächung der Strahlungsintensität I_0 , die durch den Absorptionskoeffizienten μ beschrieben werden kann¹:

$$\frac{I_t}{I_0} \approx \exp(-\mu D) \quad \text{falls } R \ll 1, \quad k^2 \ll n^2 \quad (1)$$

I_t ist die von der Schicht durchgelassene Intensität, R die Reflektivität und n und k sind Real- und Imaginärteil des Brechungsindex der Schicht^(a). Die Absorption von Strahlung geschieht im hier untersuchten Wellenlängenbereich durch elektronische Anregung des Festkörpers. Das einfachste Modell dazu ist das der Ein-Elektronen-Anregung, das gegenwärtig auch das einzige ist, das in günstigen Fällen bis zu einem quantitativen Vergleich mit experimentellen Werten berechnet werden kann. Betrachtet man in diesem Modell Übergänge aus einem lokalisierten Anfangszustand $|i\rangle$ mit der Energie E_i (Rumpfniveau) in unbesetzte Endzustände $|f\vec{k}\rangle$ des Leitungsbandes mit Energien $E_f(\vec{k})$ oberhalb der Fermigrenze des Festkörpers, so erhält man für den Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Energie E der anregenden Photonen²:

$$\mu(E) \sim E^{-1} \int_S dS_{\vec{k}} \frac{|M_{if}(\vec{k})|^2}{|\nabla_{\vec{k}}(E_i - E_f(\vec{k}))|_{E=E_f(\vec{k})-E_i}} \quad (2)$$

$$M_{if} = \langle i | \vec{n} \cdot \vec{p} | f\vec{k} \rangle \quad (3)$$

Das Integral erstreckt sich über die Fläche S konstanter Energie E im \vec{k} -Raum, \vec{p} ist der Impulsoperator.

(a) Die Voraussetzungen für die Näherungen in Gleichung (1) sind bei den untersuchten Substanzen für Wellenlängen unter 400 Å (Photonenenergien über 30 eV) gut erfüllt.

Macht man die vereinfachende Annahme, daß das Matrixelement M_{if} im Vergleich zum Nenner des Integranden wenig von \vec{k} abhängt, so läßt sich das Integral in eine gemittelte Übergangswahrscheinlichkeit

$$P(E+E_i) = \langle |M_{if}(\vec{k})|^2 \rangle_{\vec{k}} \quad (4)$$

und die Zustandsdichte zerlegen:

$$\mu(E) \sim E^{-1} P(E+E_i) N(E+E_i)$$

Die Annahme, die die Zerlegung ermöglicht, ist keineswegs immer gerechtfertigt³, jedoch kommt man häufig nur so zu numerischen Ergebnissen. Es wird dann erwartet, daß ausgeprägte Energieabhängigkeiten von $N(E)$ zu einem ähnlichen Verhalten von $\mu(E)$ auch bei Anwendung von Gleichung (2) führen würden, soweit das nicht durch die Dipolwahlregel verhindert wird.

Bei der Berechnung von μ können verschiedene Ausgangspunkte gewählt werden: Berechnung der Elektronenzustände in einer vorgegebenen Matrix von Atompotentialen des Kristalls oder Berechnung der Veränderung von Atomzuständen bei Annäherung der Atome zur Bildung des Kristalls. Obwohl die ersten Näherungen gedanklich und in den Ergebnissen widersprüchlich sind, würden beide Wege gegen dasselbe Resultat konvergieren, wenn immer höhere Näherungen berechnet werden könnten. Deshalb ist es gerechtfertigt, ein einziges Problem mit beiden Ausgangspunkten zu diskutieren, je nachdem welcher gerade am geeignetsten erscheint.

2.2 Bändermodelle für binäre Legierungen

Bei geordneten Legierungen (intermetallische Verbindungen mit Überstruktur) bleibt die Translationssymmetrie des Gitters erhalten. Bandstrukturberechnungen können deshalb mit denselben Methoden wie bei reinen Metallen durchgeführt werden, wenn die unterschiedlichen Potentiale der Atome beider Komponenten geeignet berücksichtigt werden. Das Resultat kann zur Berechnung einer

für den ganzen Kristall gemeinsamen Zustandsdichte $N(E)$ verwandt werden⁴.

In ungeordneten Legierungen ("disordered substitutional solid solutions") besetzen die Atomrümpfe einer Komponente unregelmäßig verteilte Plätze im Kristallgitter der anderen Komponente und stören dadurch die Translations-symmetrie. Vor allem bei verdünnten Legierungen ändert sich die elektronische Struktur offenbar jedoch nicht so drastisch gegenüber derjenigen der Komponente, die das "Wirts"-Gitter stellt, wie es auf Grund der Zerstörung der Symmetrie zunächst zu erwarten wäre⁵. In anderen Fällen gibt es experimentelle Anhaltspunkte dafür, daß das ursprüngliche elektronische Verhalten beider Komponenten beim Legieren teilweise erhalten bleibt^{6,7}. Das hat zu vier zum Teil erfolgreichen theoretischen Ansätzen geführt.

Beim "rigid band model"⁸ wird die Annahme gemacht, daß das periodische Potential nur um einen konstanten Betrag geändert wird. Die gelösten Atome ändern nicht die Bandstruktur des "Wirts", lediglich die Fermigrenze verschiebt sich entsprechend der neuen Anzahl der Valenzelektronen pro Atom. In diesem Modell sind die Elektronen gleichmäßig auf die Komponenten verteilt und nicht lokalisiert.

Beim "two band model"⁹ werden dagegen für die Elektronen der Komponenten individuelle Bänder angenommen, die durch die Potentiale der beiden Atomsorten bestimmt werden. Daraus ergeben sich für beide Komponenten getrennte Zustandsdichten.

Die realistischere "coherent potential approximation"^{10,11} bestimmt die Elektronenzustände mit einem Vielfachstreuformalismus. In einem System von N Streuzentren werden $N-1$ durch ein effektives Medium - das "kohärente Potential" - ersetzt, in dem sich die Elektronen ohne weitere Streuung ausbreiten.

Berechnet wird die Streuung an dem einen Streuzentrum ("single-site-approximation"). Die meisten bisher damit durchgeführten numerischen Rechnungen ergaben folgendes Bild: Die Zustandsdichte - durch die selektive Wirkung des Matrixelements gilt das auch für das Absorptionsspektrum - setzt sich bei "ähnlichen" Legierungspartnern über einen weiteren Konzentrationsbereich additiv aus den Beiträgen der Komponenten zusammen. In verdünnten Legierungen liefert diese Approximation Ladungsabschirmung und virtuell gebundene, lokale Resonanzzustände ähnlich wie das "virtual bound state model"¹².

2.3 Semiempirische Deutung von Ladungsverschiebungen

Wenn quantenmechanische "ab initio"-Rechnungen nicht vorliegen, können semiempirische Zusammenhänge oft erste Ansätze für ein Verständnis der elektronischen Struktur liefern. Pauling¹³ hat das "Elektronegativitätsprinzip" auch auf Legierungen angewandt, das eine Polarisierung von Bindungen und Übertragung von Ladung von einer zur anderen Komponente erläutert. Im Zusammenhang damit steht sein Konzept der "metallischen Valenz", das den Anteil der Elektronen beschreibt, der mit den Nachbarn geteilt wird und zur Bindung führt. Die Bindungslängen in der Legierung geben Hinweise auf die Stärke der Bindungen und die Anzahl der daran beteiligten Elektronen.

Ladungsumverteilungen verändern die Bindungsenergien von Rumpfniveaus¹⁴. Wird der Valenzschale (Radius r , Ladung q) der einen Legierungskomponente die Ladung δq zugefügt, so wird die elektrostatische Abschirmung der Rumpfniveaus größer und ihre Bindungsenergie erniedrigt:

$$\delta E \sim \delta q \left(\frac{1}{r} - \frac{\alpha}{R} \right) - \frac{q}{r^2} \delta r \quad (5)$$

δr gibt die Veränderung des Schalenradius an, R ist die Entfernung zu dem Ort, an den die Ladung übertragen wird und α ist die durch die Kristallstruktur bestimmte Madelung-Korrektur.

Bei Absorptions-, Röntgenemissions- und ESCA^(b)-Messungen wird die Bindungsenergie als Energiedifferenz ΔE_F zur Fermigrenze bestimmt (z.B. durch die Lage einer "Absorptionskante"). Weil die Fermigrenze durch Ladungsübertragungen auch verschoben werden kann, sind die meßbaren Kantenverschiebungen trotz großer Ladungsübertragungen unter Umständen sehr klein (Abb. 1).

$$\Delta E_F = \delta E - \Delta\phi \quad (6)$$

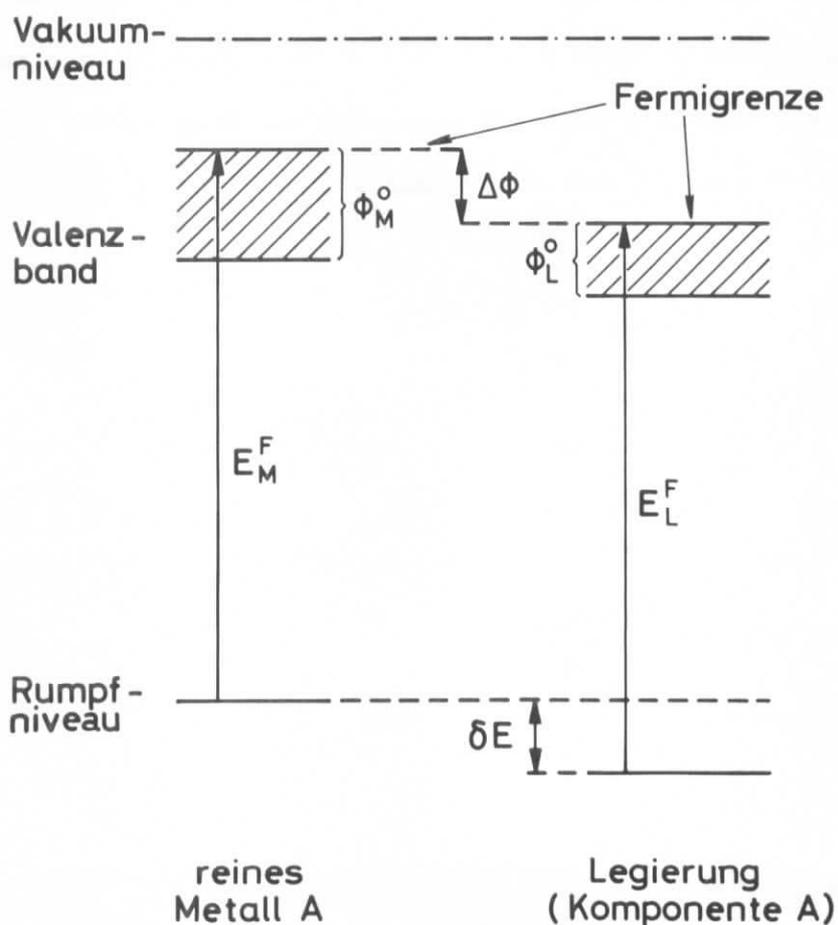


Abb. 1

(b) Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

Die Breite des Valenzbandes ϕ^0 wird durch die Zustandsdichte und die Anzahl n_0 der Valenzelektronen bestimmt. Für freie Elektronen ist $\phi^0 \sim n_0^{2/3}$ und die Größe von $\Delta\phi$ ist vergleichbar mit δE . Das zeigt, wie schwer es ist, auch nur qualitative Folgerungen über die Ladungsumverteilung aus ΔE_F zu ziehen. Die hohe Zustandsdichte z.B. der d-Bänder von Übergangsmetallen führt dazu, daß $\Delta\phi$ hier stets klein bleibt. Eine Ladungsverschiebung in Legierungen ist aber auch in diesem Fall nicht leichter zu erkennen, weil erhebliche Änderungen des Schalenradius δr (s. (5)) in Betracht gezogen werden müssen.

Die Unsicherheiten für die Interpretation von experimentell bestimmten ΔE_F mit Hilfe des beschriebenen Modells werden verkleinert, wenn durch Variation der Legierungskonzentrationen und Austausch von Komponenten einzelne Parameter der Formeln (5) und (6) isoliert werden können.

3. Experimentelle Durchführung

3.1 Präparation dünner Legierungsschichten

Für die Transmissionsmessungen mußten die Proben als homogene Schichten von 200 Å bis 1000 Å Dicke hergestellt werden.¹⁵ Die Metall- und Legierungsfolien wurden deshalb bei einem Druck von 5×10^{-7} Torr aufgedampft (Einzelheiten im Anhang A).

Wegen ihrer verschiedenen Verdampfungspunkte wurden die Komponenten einer Legierung gleichzeitig aus zwei getrennten Quellen verdampft. Abb. 2 zeigt die für diesen Zweck weiterentwickelte Aufdampfapparatur. Die beiden Aufdampfraten wurden mit Schwingquarzen gemessen und elektronisch konstant gehalten. Die Mengen der auf eine dünne C-Unterlage aufgedampften Metalle wurden automatisch aufgezeichnet.

50 Å Kohlenstoff dienten zum Schutz der fertigen Proben vor nachträglicher Oxidation. In Abb. 3 ist die Wirksamkeit dieses Schutzes dargestellt: die zusätzlichen Strukturen vom Praseodymoxid treten nur im unteren Spektrum auf, das mit einer ungeschützten Praseodym-Folie gewonnen wurde (vgl. Kap. 4.3.1.1). Die präparierten Legierungen wurden 90 Minuten bei etwa 250° C und einem Druck von $\approx 1 \times 10^{-7}$ Torr getempert, um Fehlstrukturen auszuheilen und Inhomogenitäten auszugleichen. Hofman u.a.¹⁶ haben diese Bedingungen als optimal für das Kristallgitter von Ni ermittelt. Test-Absorptionsmessungen mit Legierungen, die bei unterschiedlichen Temperaturen verschieden lange getempert wurden, ergaben, daß die von Hofman angegebenen Bedingungen für alle untersuchten Legierungen gut geeignet sind. Die wachsende Ordnung in den Kristalliten konnte man z.B. daran feststellen, daß Absorptionskanten steiler wurden; Verunreinigungen der Proben beim Tempern - etwa durch Oxidation - hätten an Hand von neuen Strukturen im Spektrum erkannt werden können. Die Untersuchung der Folien durch Elektronenbeugung zeigte ihren kristallinen Aufbau mit der erwarteten

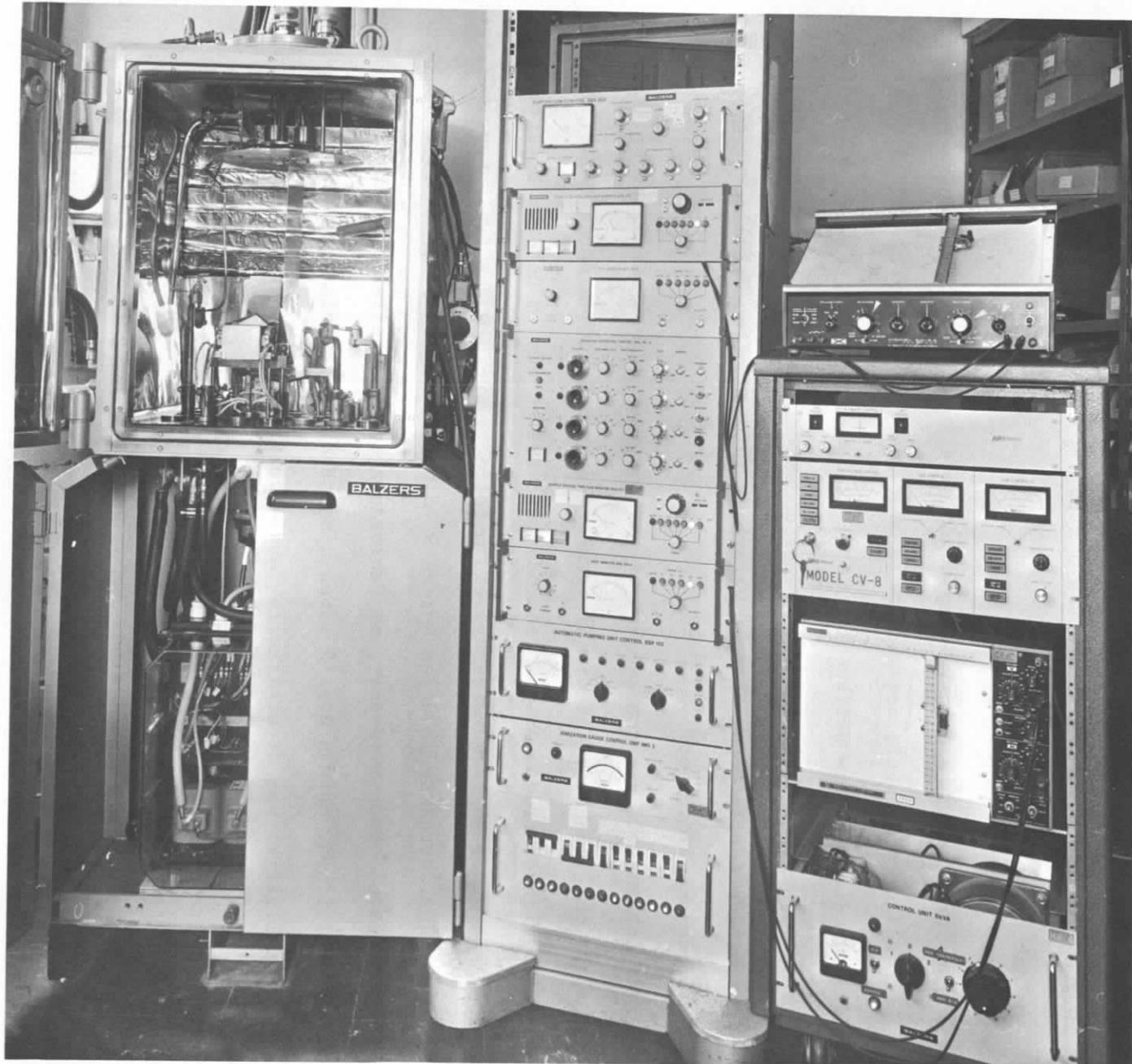
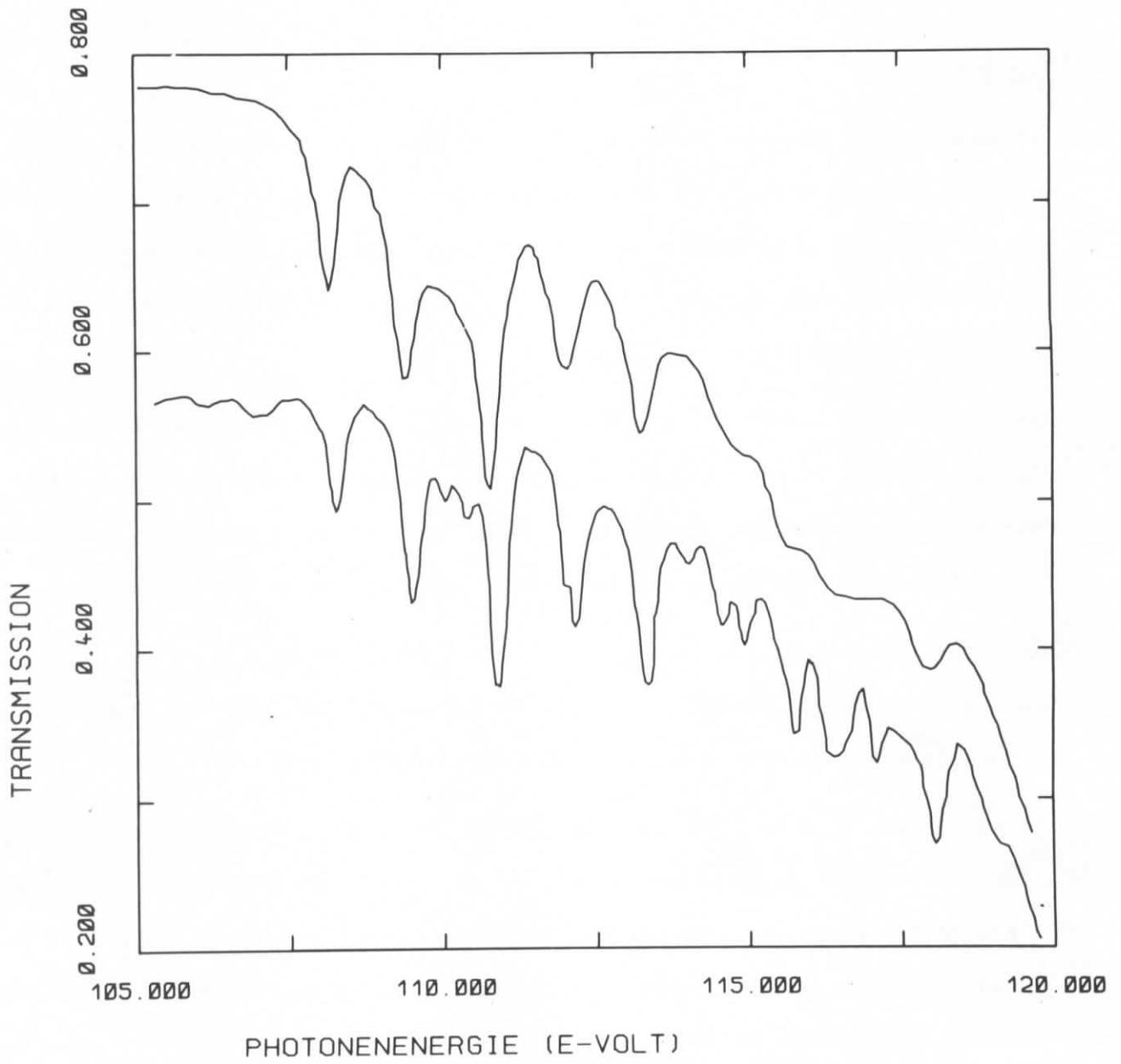


Abb. 2:

Aufdampfapparatur



PR MIT (OBEN) U. OHNE C-SCHUTZ

Abb. 3: Wirkung der Kohlenstoffdeckschichten als Schutz gegen Oxidation

Kristallstruktur^{17,22-24} ohne Beimischung anderer Phasen. Die Abb. 4 und 5 geben Beispiele von Beugungsaufnahmen (b), daraus gewonnenen Densitogrammen (c) und zugeordneten Kristallstrukturen (a) wieder.

3.2 Meßmethode

Die Absorptionsmessungen wurden mit der kontinuierlichen Synchrotronstrahlung des Elektronenbeschleunigers DESY durchgeführt.¹⁸ Ein Zweistrahlphotometer^{15,20}, das bei streifendem Einfall arbeitet, teilt die gepulste, monochromatisierte¹⁹ (s. Anhang B) Strahlung (Abb. 6) und reflektiert die Pulse alternativ nach oben und unten zur Absorptionsfolie 1 oder 2.

Einer der Strahlen kann für ein Referenzsignal benutzt werden. Mit einer solchen "internen Referenz" können auch energie- und ortsabhängige Schwankungen der Synchrotronstrahlung gut kompensiert werden²⁰, wenn nicht regelmäßig Unterschiede in der Intensität des n-ten und (n+1)-ten Strahlungspulses auftreten.

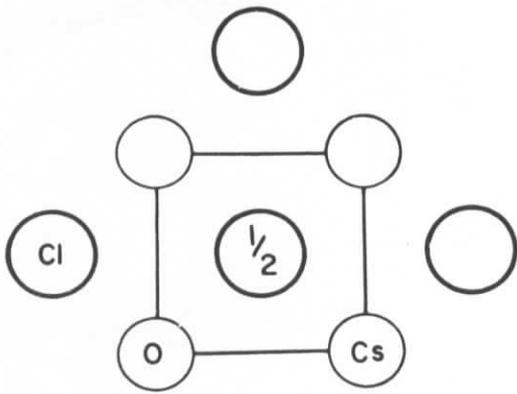
Die Zweistrahlmethode läßt sehr vielseitige Meßmöglichkeiten zu.

Drei davon wurden unter dem Gesichtspunkt ausgewählt, daß sie die Meßergebnisse an Legierungen besonders übersichtlich und direkt darstellen:

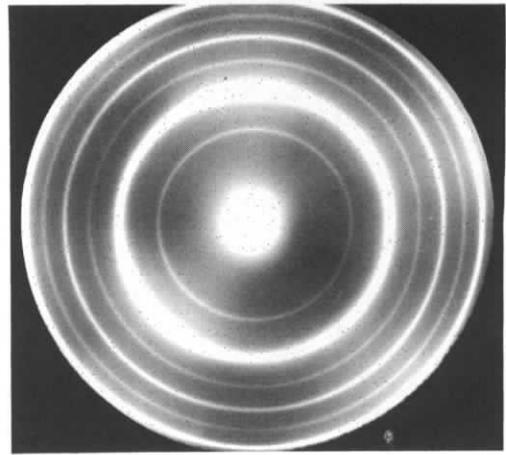
- a) Bei 1 (Abb. 6) wird eine Legierungsfolie, bei 2 die Kohlenstoffreferenzfolie eingesetzt, die so dick ist wie die C-Schutzschichten der Legierung zusammen. Als Quotient der Signale wird die durch das Leerspektrum $\gamma(E)$ (Abb. 7a) leicht modifizierte Transmission $T(E)$ der Legierung nachgewiesen. Aus $T(E)$ kann der in den Abbildungen 9, 10a - 14a mit μ bezeichnete Absorptionskoeffizient berechnet werden

$$\mu(E) = - \frac{1}{D_L} \ln T(E)/\gamma(E) \quad (7)$$

D_L ist die Schichtdicke der Legierung (s. Anhang A).



a) Kristallstruktur¹⁷



b) Elektronenbeugungsaufnahme

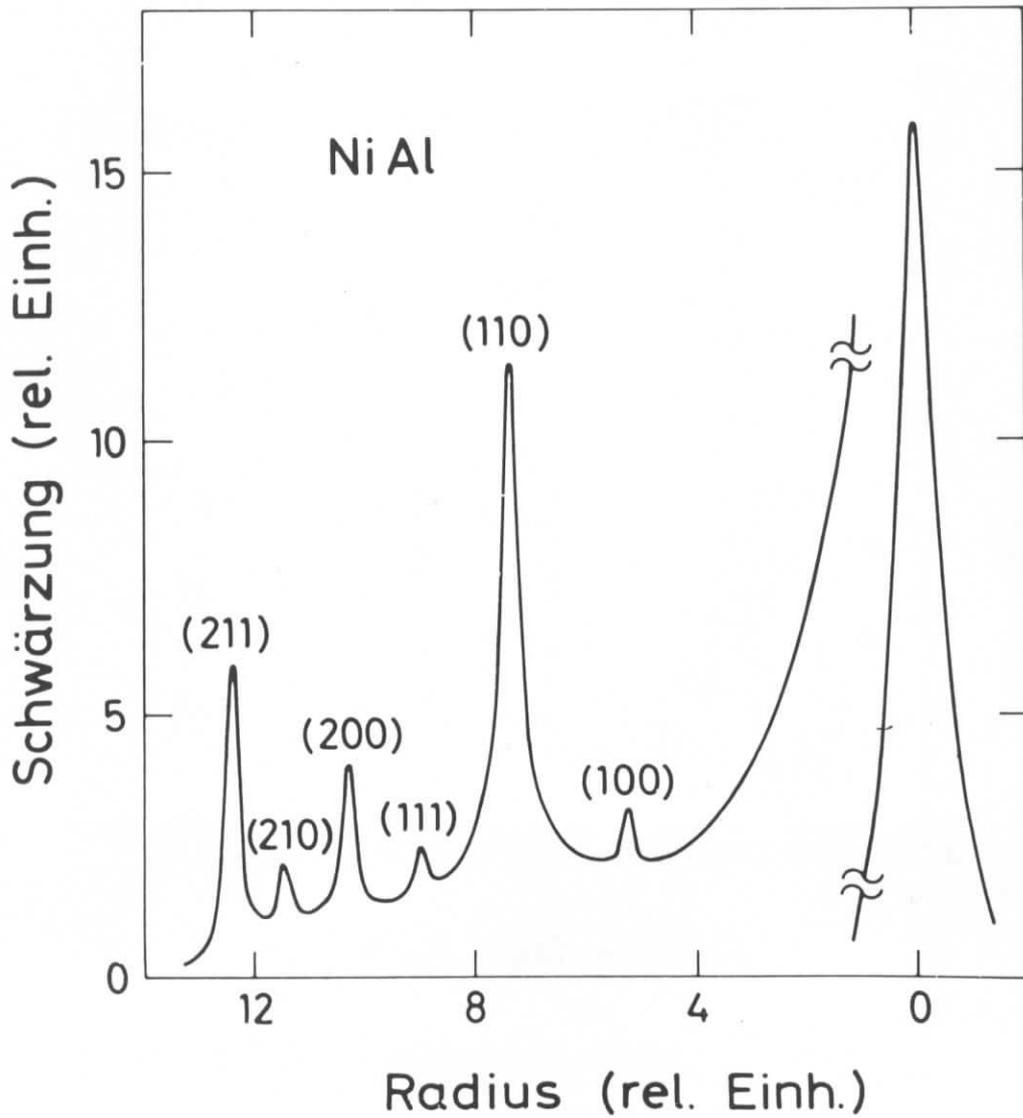
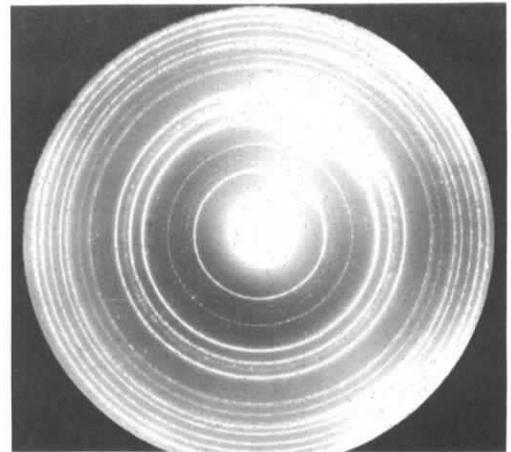
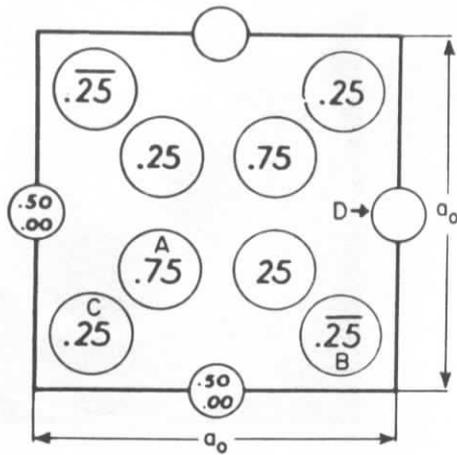


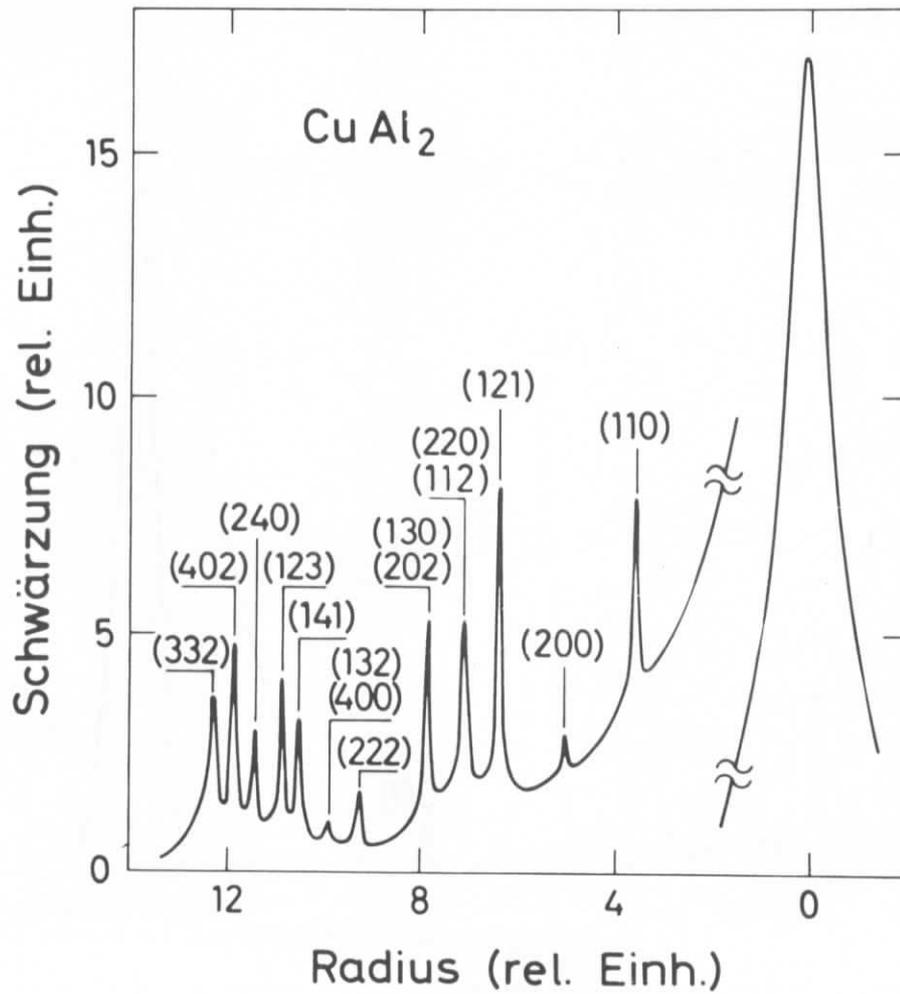
Abb. 4

c) Densitogramm einer NiAl-Legierung



a) Kristallstruktur¹⁷

b) Elektronenbeugungsaufnahme



c) Densitogramm einer CuAl_2 -Legierung

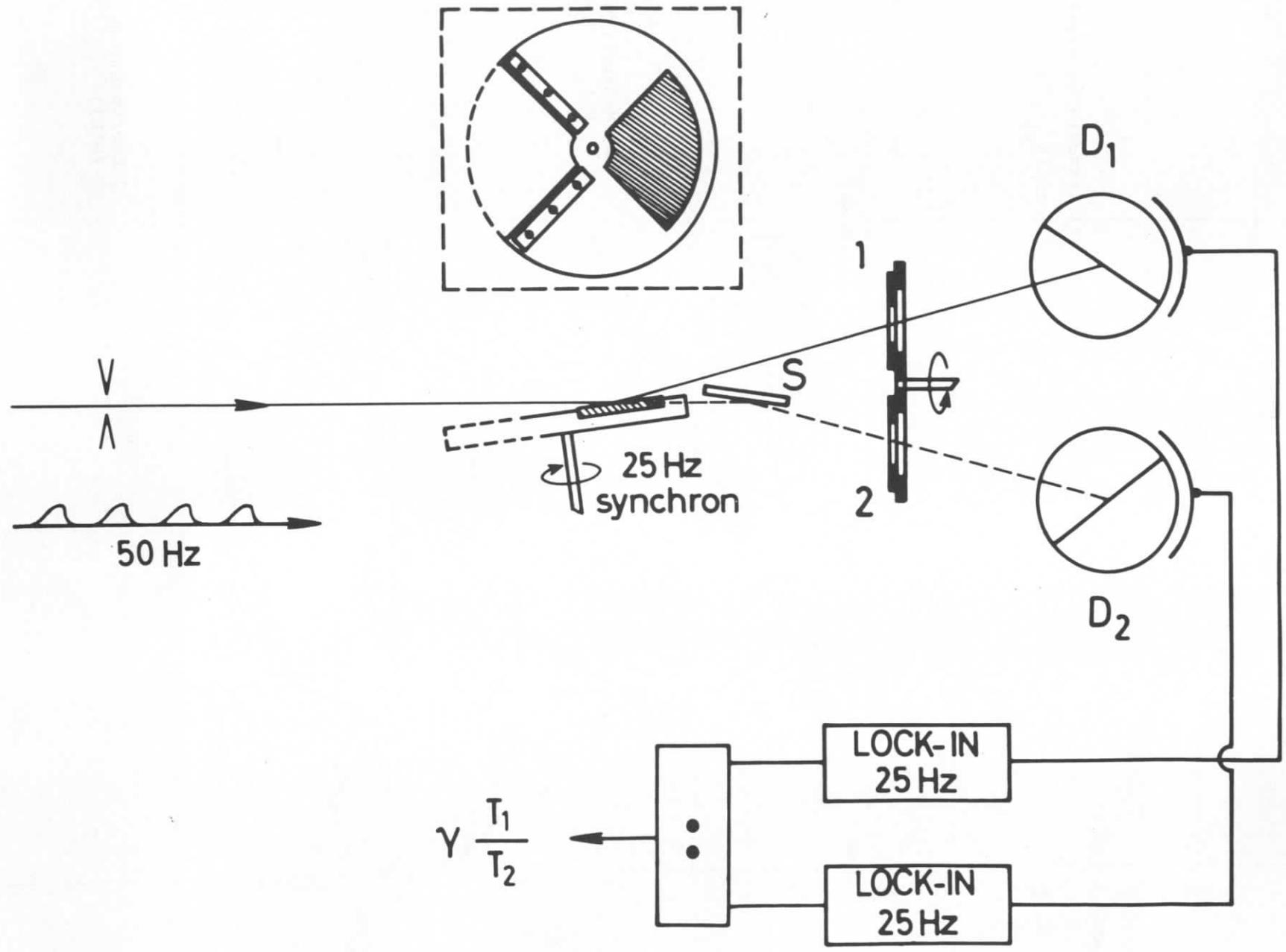
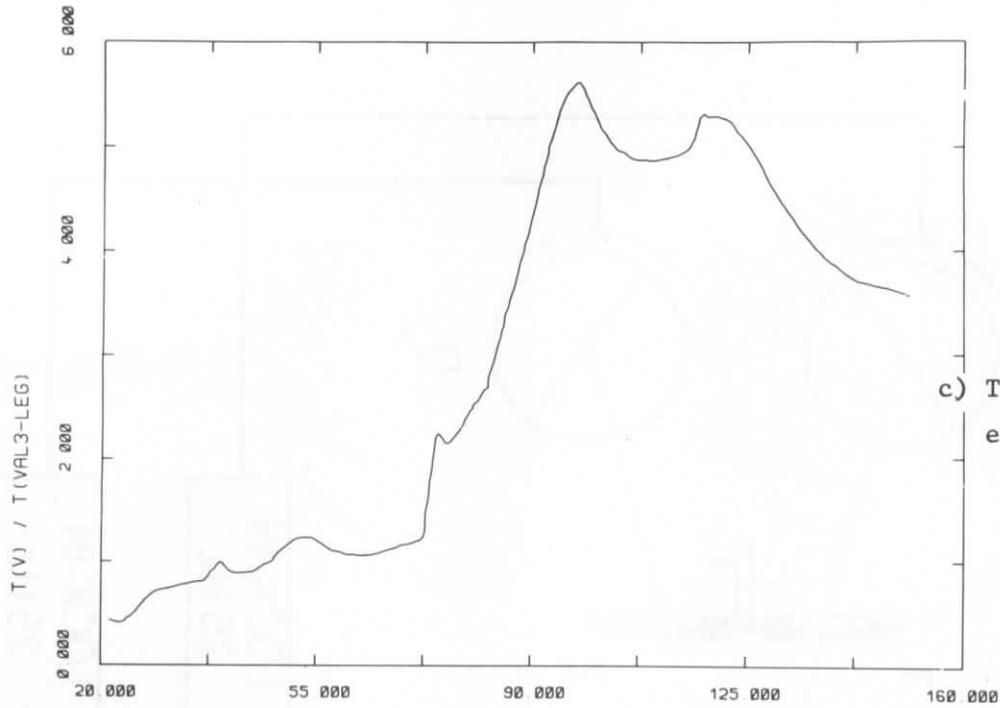
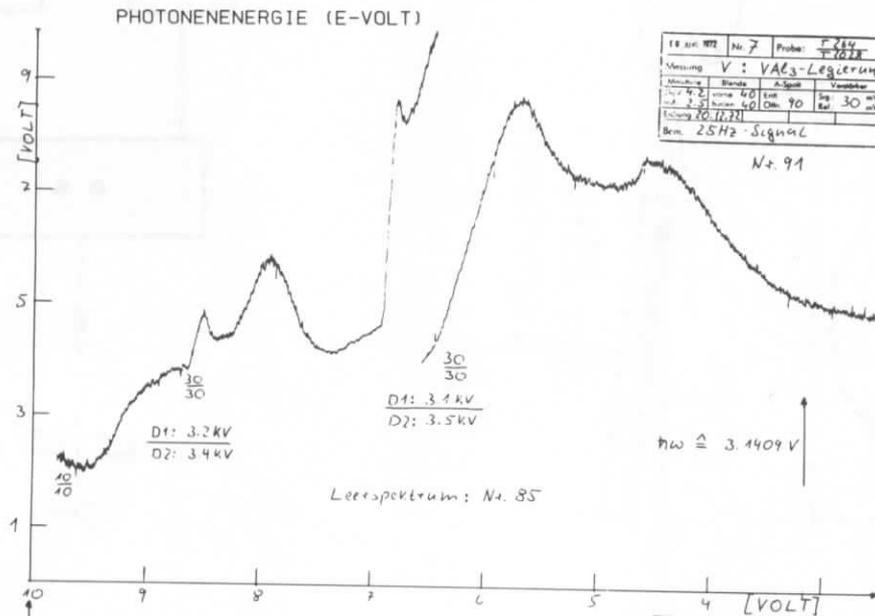


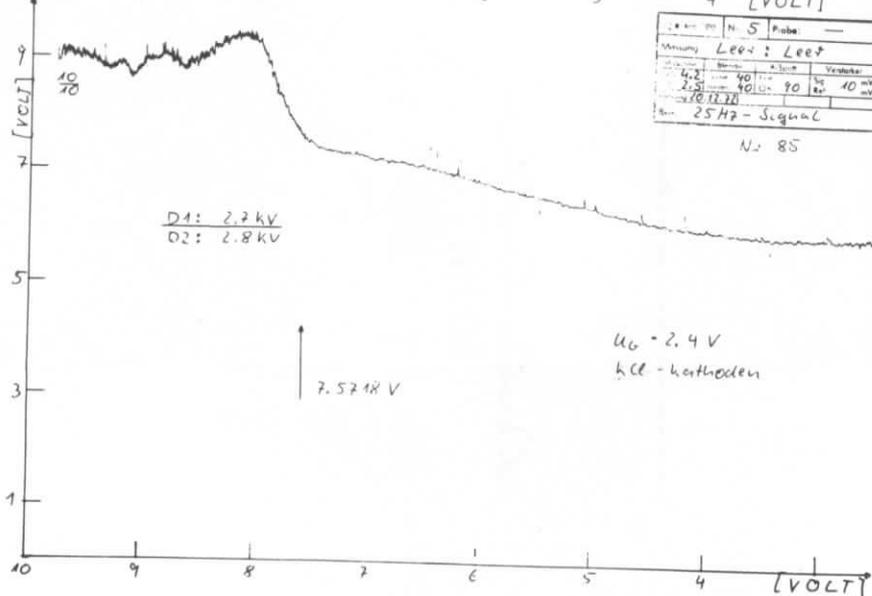
Abb. 6: Arbeitsweise des Zweistrahlphotometers



c) Transmissionsspektrum
 $\exp(D_{Al} \cdot \mu^{\dagger})$



b) Meßspektrum
 $VAL_3 (T(E))$



a) Leerspektrum
 $(\gamma(E))$

Abb. 7

b) Die Änderungen des Absorptionsverhaltens von Aluminium beim Legieren mit verschiedenen Metallen in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen lassen sich besonders gut erkennen, wenn bei 2 (Abb. 6) die Legierung und bei 1 die passende Übergangs- oder Edelmetallschicht eingesetzt wird. Als Meßgröße erhält man direkt die Al-Transmission

$$T(E) = \gamma(E) \frac{T(\text{Metall})}{T(\text{Legierung})} \quad (8)$$

in der Legierung. Daraus ergibt sich das in den Abbildungen 9, 10b bis 14b benutzte μ^{\neq} :

$$\mu^{\neq}(E) = \frac{1}{D_{Al}} \ln T(E)/\gamma(E) = \frac{D_L}{D_{Al}} \left(\mu_L - \frac{D_M}{D_L} \mu_M \right) \quad (9)$$

D_{Al} ist die Schichtdicke, die die Al-Atome der Legierung für sich allein ergeben würden, M bezeichnet die 2. Komponente. Der durch das Legieren unbeeinflusste Teil der Absorption der Nicht-Al-Komponente ist in μ^{\neq} eliminiert, der Wert von μ^{\neq} ist mit dem Al-Anteil normiert. Als Test wurden zugehörige "Sandwich-Folien"^(c) anstelle der Legierungen gemessen. Die Übereinstimmung der so gewonnenen Spektren mit dem Spektrum des reinen Aluminium zeigt die Tauglichkeit dieser Meßmethode (vgl. Kap. 4.1.1, Abb. 9).

$\gamma(E)$ - das "Leerspektrum" - wird durch die Messung des Transmissionsspektrums ohne Absorptionsfolien bestimmt (s. Anhang B). Durch die Gleichbehandlung des oberen und unteren Strahls und durch den Nachweis des Quotienten ist γ kaum von der Photonenenergie abhängig: $T(E)$ unterscheidet sich nur unwesentlich vom endgültigen Transmissionsspektrum (Abb. 7c), der relative Verlauf kann direkt der Meßkurve (Abb. 7b) entnommen werden.

(c) Ein "Sandwich" besteht aus den Komponenten der zugehörigen Legierung in durch Kohlenstoff getrennten Schichten im passenden Verhältnis und in passender Dicke.

c) Zur genauen Bestimmung der Verschiebung der Aluminium $L_{2,3}$ -Absorptionskante direkt aus einem gemessenen Spektrum wurde bei 1 eine Sandwich- und bei 2 die zugehörige Legierungsfolie eingesetzt. In Abb. 8 ist das Ergebnis für eine V-Al-Legierung mit 16 at. % Aluminium wiedergegeben: zunächst setzt die Absorptionskante der Legierung ein (A), dann dominiert die steilere Kante des Sandwich (B-C) und danach sieht man die Fortsetzung der Legierungskante (D). In dem nach Methode a) gewonnenen Spektrum (gestrichelte Kurve) ist die Kante wegen der stark abfallenden Vanadiumabsorption kaum zu erkennen. In dem Spektrum nach Methode b) (durchgezogene Kurve) sieht man die Form der Kante am deutlichsten, kann aber die Lage des Einsatzes relativ zur Kante im reinen Al nicht direkt aus dem gemessenen Spektrum ermitteln.

3.3 Auswertung

Die Meßergebnisse wurden kontinuierlich mit Hilfe eines X-Y-Schreibers aufgezeichnet. Die Y-Auslenkung wurde durch das Meßsignal $T(E)$ und die X-Auslenkung durch eine Spannung gesteuert, die über die Monochromatorfunktion¹⁹ mit der Photonenenergie zusammenhing.

Die Auswertung der rund 200 gemessenen Spektren wurde mit Hilfe eines von U. Nielsen entwickelten Datenverarbeitungssystems²¹ bewältigt. Das System besteht aus einer PDP 8/e mit einer direkten Verbindung zum DESY-Rechenzentrum (IBM 360/75). Die gemessenen Spektren wurden mit einem Kurvenfolger eingelesen, die Bearbeitung der Daten erfolgte durch den IBM-Computer: Umrechnung der X-Koordinaten in Photonenenergie, Einfügen und Aneinandersetzen von Kurvensegmenten, Division durch Leerspektren, Berechnung der Absorptionskoeffizienten, Mittelwertbildung von Ergebnissen aus verschiedenen Messungen usw. Die Ergebnisse wurden auf Magnetbändern gespeichert und durch eine Zeichenmaschine ausgegeben. Die in dieser Arbeit wiedergegebenen Spektren sind direkte Kopien solcher Zeichner-Ausgaben.

Absorption

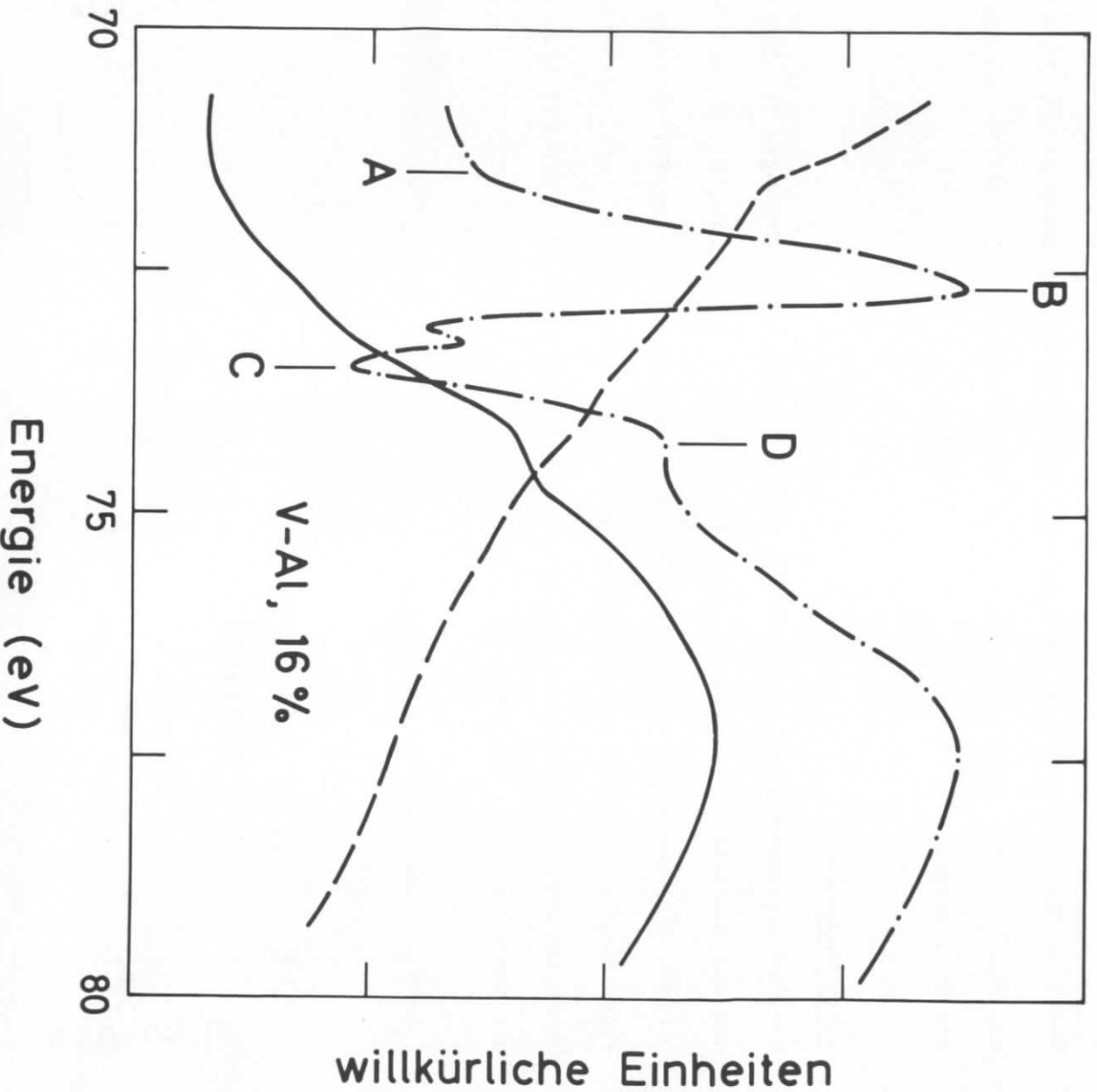


Abb. 8:
----- $\mu(V-Al)$
———— $\mu^f(V-Al)$
-·-·-·- moduliertes Spektrum: Sandwich/Legierung

4. Ergebnisse

4.1 Verlauf der Absorptionsspektren

Die nach (1) bzw. (7) oder (9) aus der gemessenen Transmission berechnete Absorption der Legierungen und ihrer Komponenten ist in den Abb. 9 bis 17 als Funktion der Photonenenergie wiedergegeben. Die %-Zahlen geben Atom-% Aluminium an. Für V und die V-Al-Legierungen wird kein Absolutwert des Absorptionskoeffizienten angegeben (s. 4.2).

4.1.1 Aluminium

Das Absorptionsspektrum von Al wurde aus Al-Transmissionsmessungen (s. 3.2.a) und aus Quotienten-Spektren (s. 3.2.b) der Metalle (M) V, Fe, Ni, Cu und Pr mit den entsprechenden M-Al-Sandwich-Folien bestimmt. In allen Fällen ergab sich innerhalb der Meßgenauigkeit derselbe Absorptionsverlauf (Abb. 9). Diese Übereinstimmung demonstriert die Tauglichkeit der verwendeten Meßverfahren und die Zuverlässigkeit der Präparationsmethode.

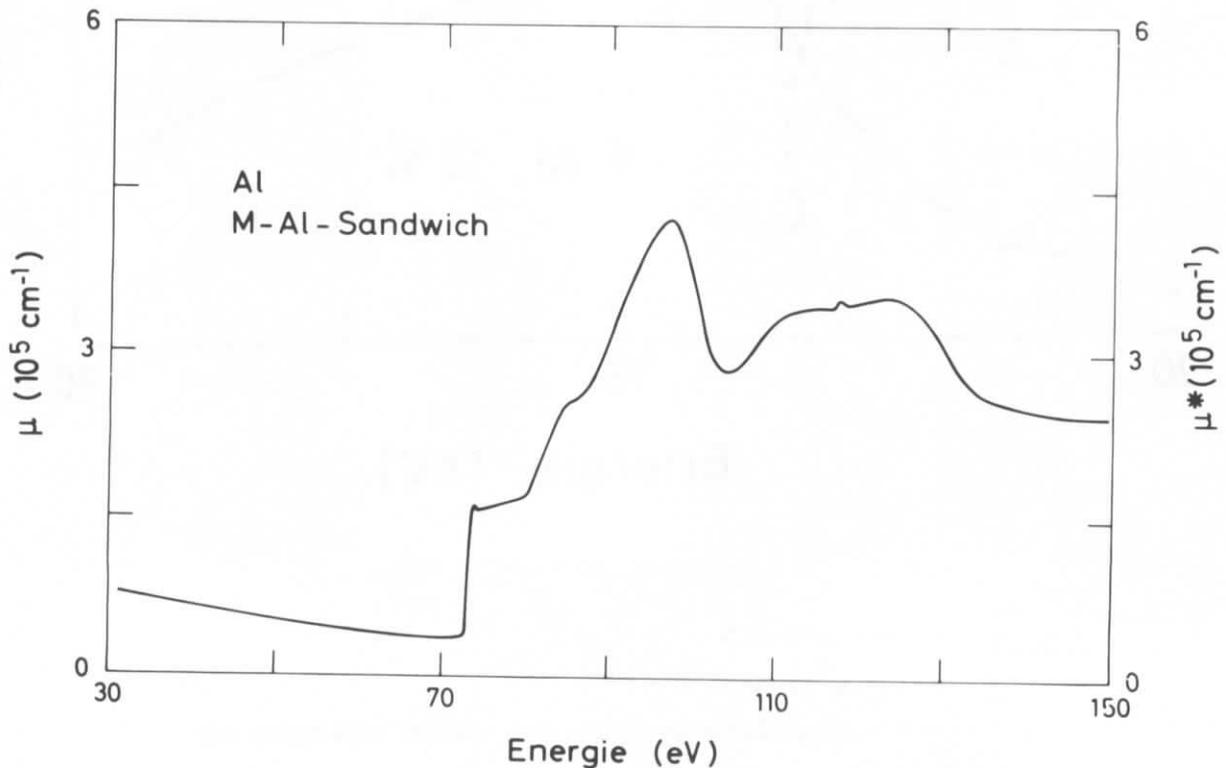


Abb. 9

Bis etwa 70 eV wird die Absorption von Al durch die drei fast freien Valenzelektronen bestimmt. Bei 72,6 eV werden Übergänge aus den Al-2p-Niveaus zur Fermigrenze möglich und führen zu der ausgeprägten $L_{2,3}$ -Absorptionskante (Abb. 16), die die Spin-Bahnaufspaltung des 2p-Niveaus von 0,4 eV zeigt.

Weit oberhalb des Einsatzes der Absorption der Rumpfelektronen liegt ein großes Absorptionsmaximum (97 eV), dem ein deutliches Minimum bei 105 eV folgt. Bei 117 eV setzt die Absorption der Al-2s-Schale ein. Das Spektrum zeigt hier keinen typischen Kantensprung, sondern nur eine Spitze, die die Identifizierung des Einsatzes erschwert.

4.1.2 Übergangsmetalle und Al-Übergangsmetallegierungen

4.1.2.1 Absorption zwischen 30 eV und 70 eV

Die Absorptionsstrukturen wurden unterhalb von 70 eV durch die Anregung der 3p-Niveaus der Übergangsmetalle ($M_{2,3}$ -Absorption) bestimmt. In diesem Bereich wird der Einfluß des Legierens am klarsten, wenn man die μ^{\dagger} -Spektren mit Hilfe der μ -Spektren analysiert.

Da das Al hier nur einen schwachen, strukturlosen Untergrund liefert, ist die Messung von μ^{\dagger} in diesem Bereich eine Differenz-Methode, die unmittelbar auf die Abweichung der Absorption in der Legierung von der im reinen Übergangsmetall reagiert. Die Größe der Strukturen wird durch den Al-Anteil normiert (vgl. Gleichung (9)).

Bei den V- und Fe-Legierungen liegt der Einsatz der $M_{2,3}$ -Absorption bei derselben Energie wie in den reinen Übergangsmetallen, bei NiAl ist der Einsatz um 1,3 eV und bei NiAl₃ um 2,1 eV gegenüber dem reinen Ni zu höherer Energie verschoben (Abb. 15, Tabelle 1). Das bei V und Fe folgende Hauptmaximum verschiebt sich mit steigendem Al-Gehalt der Legierung etwas zu höheren Energien.

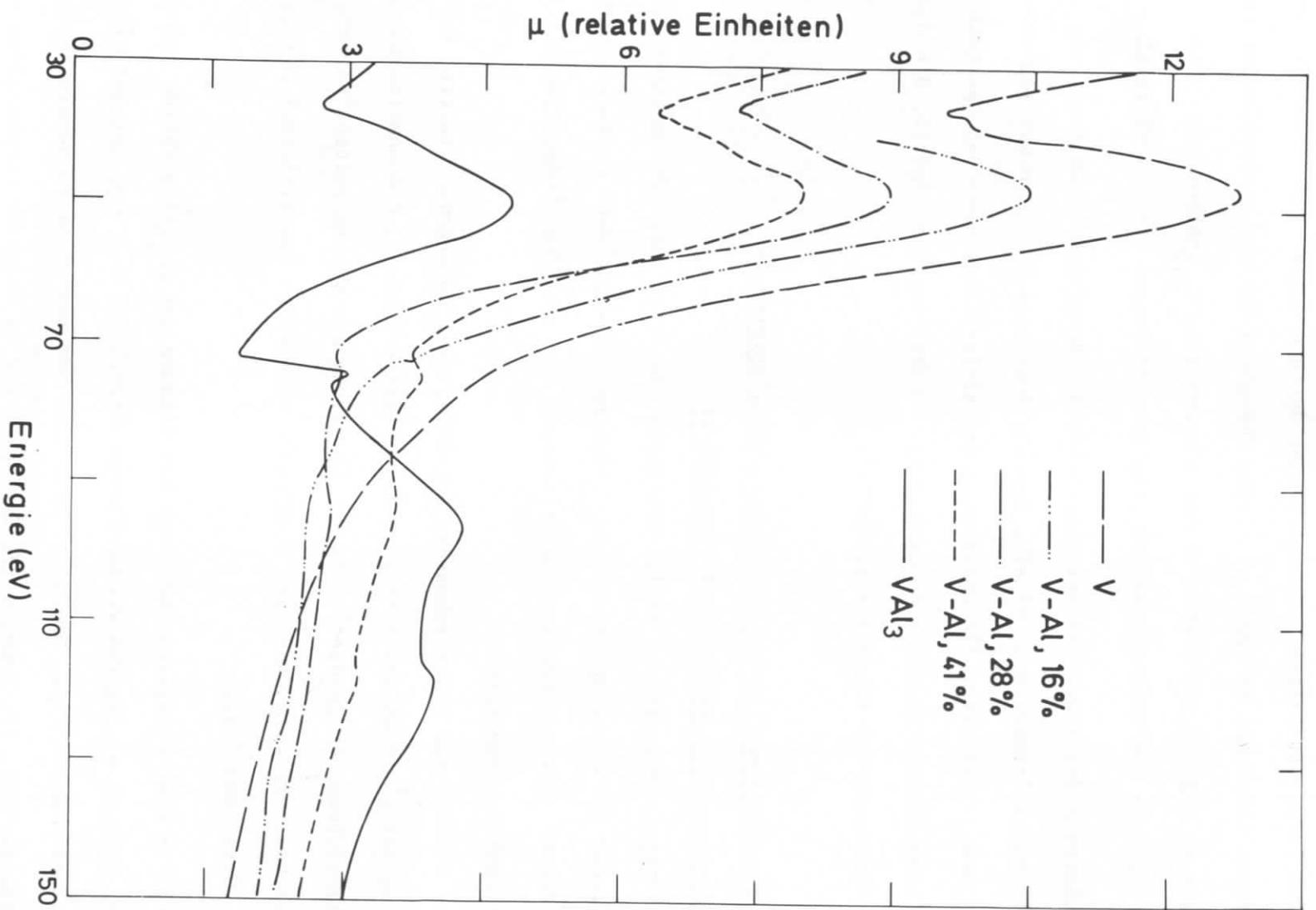


Abb. 10a

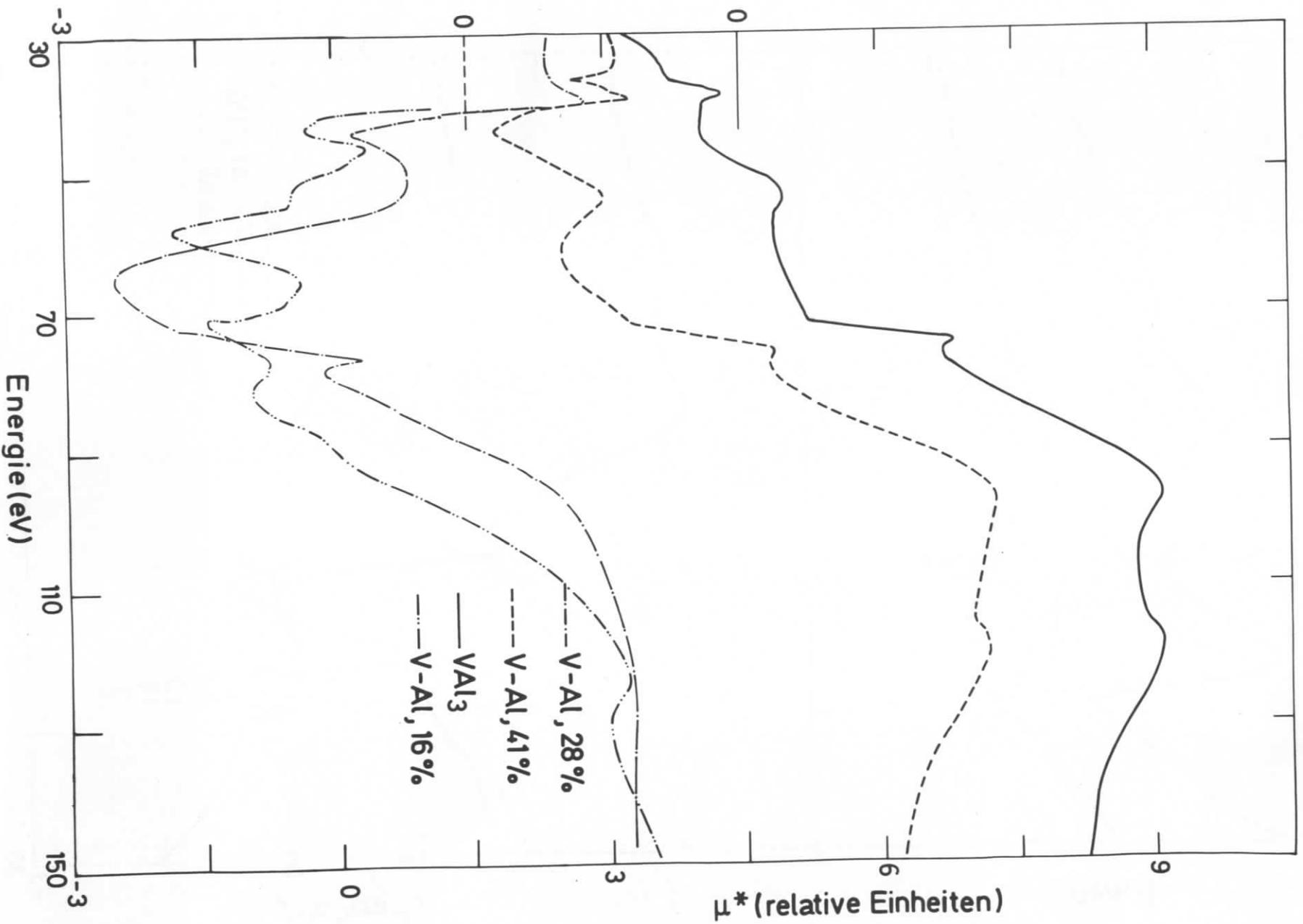
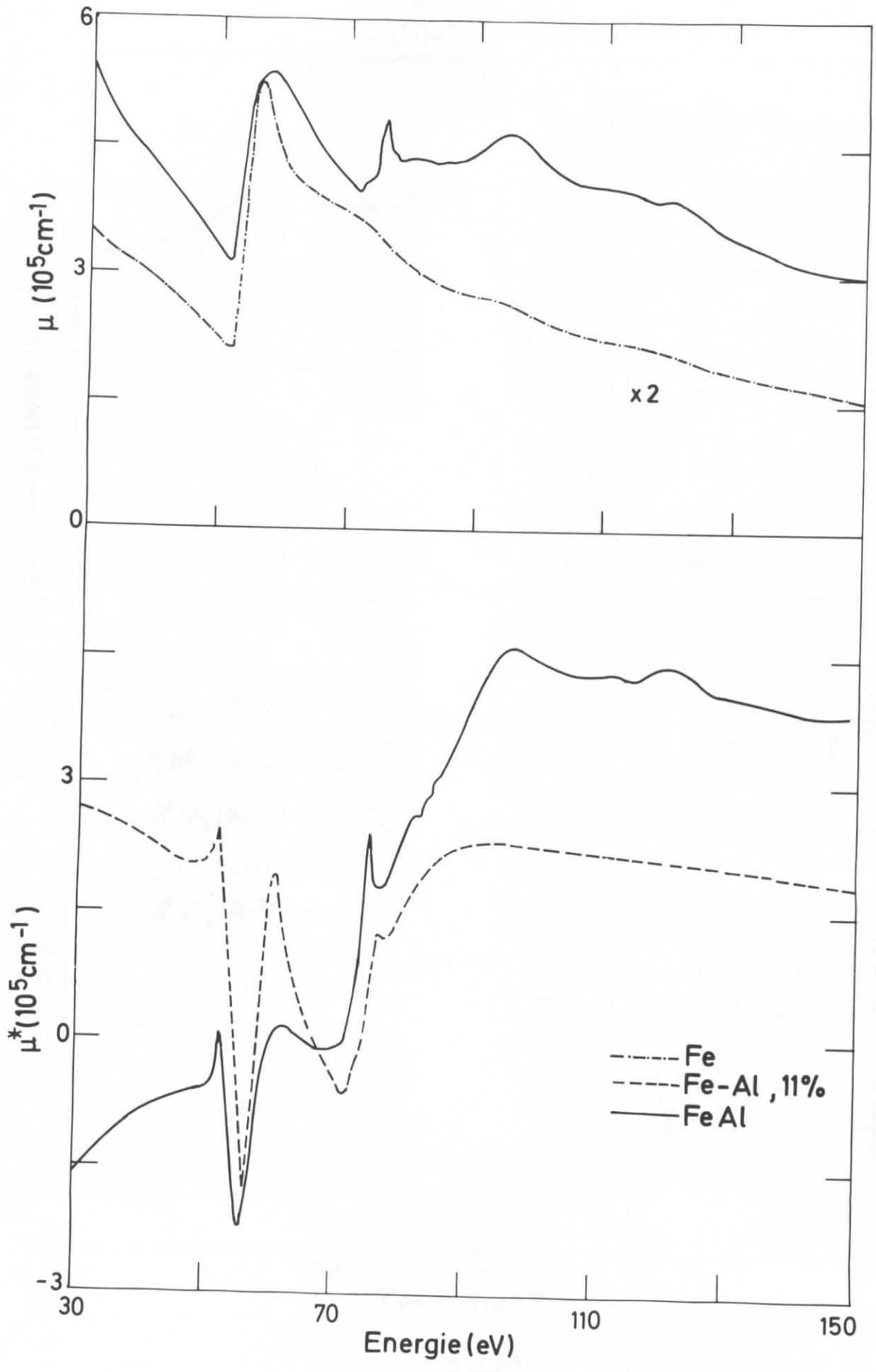


Abb. 10b



a

b

Abb. 11

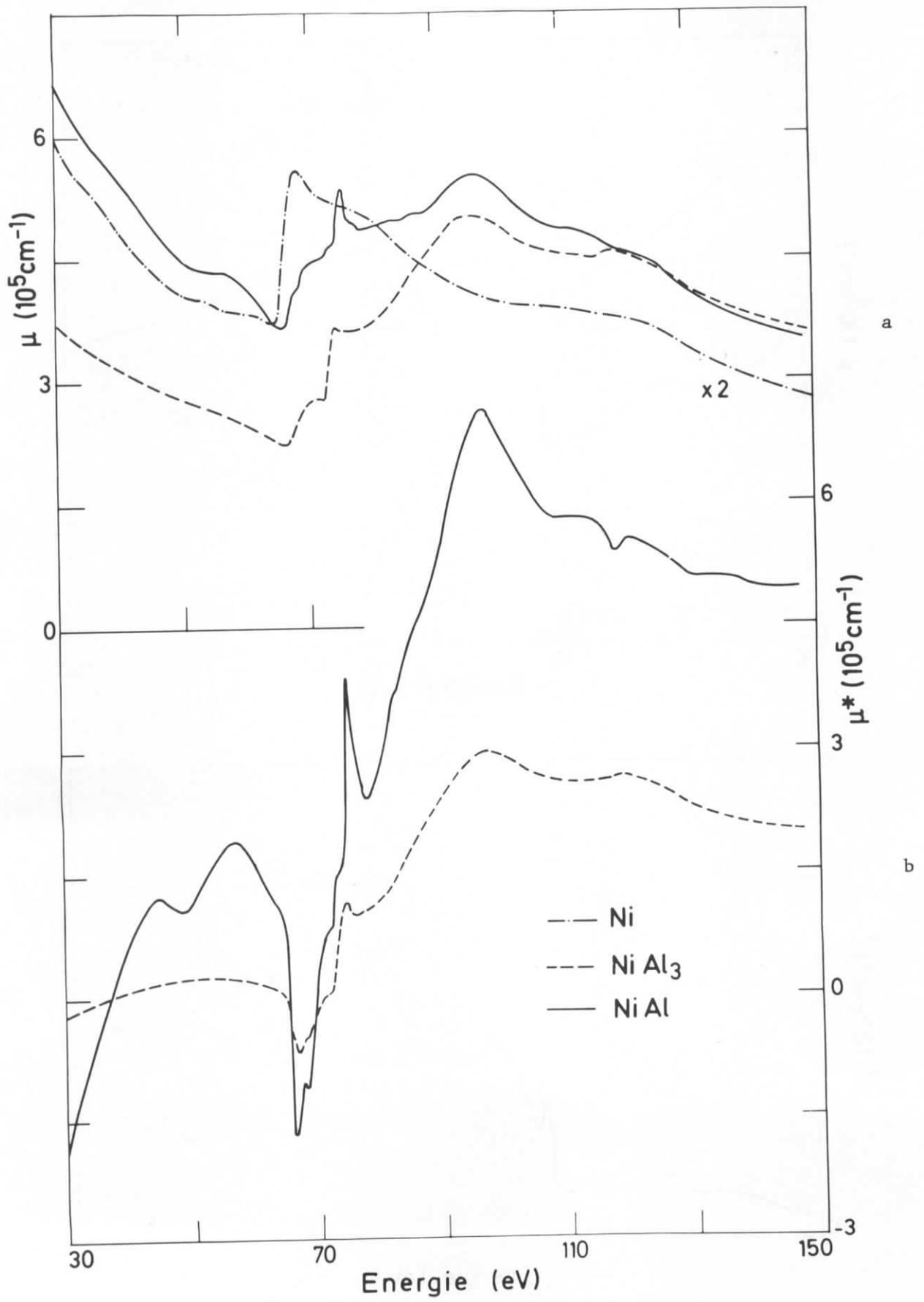
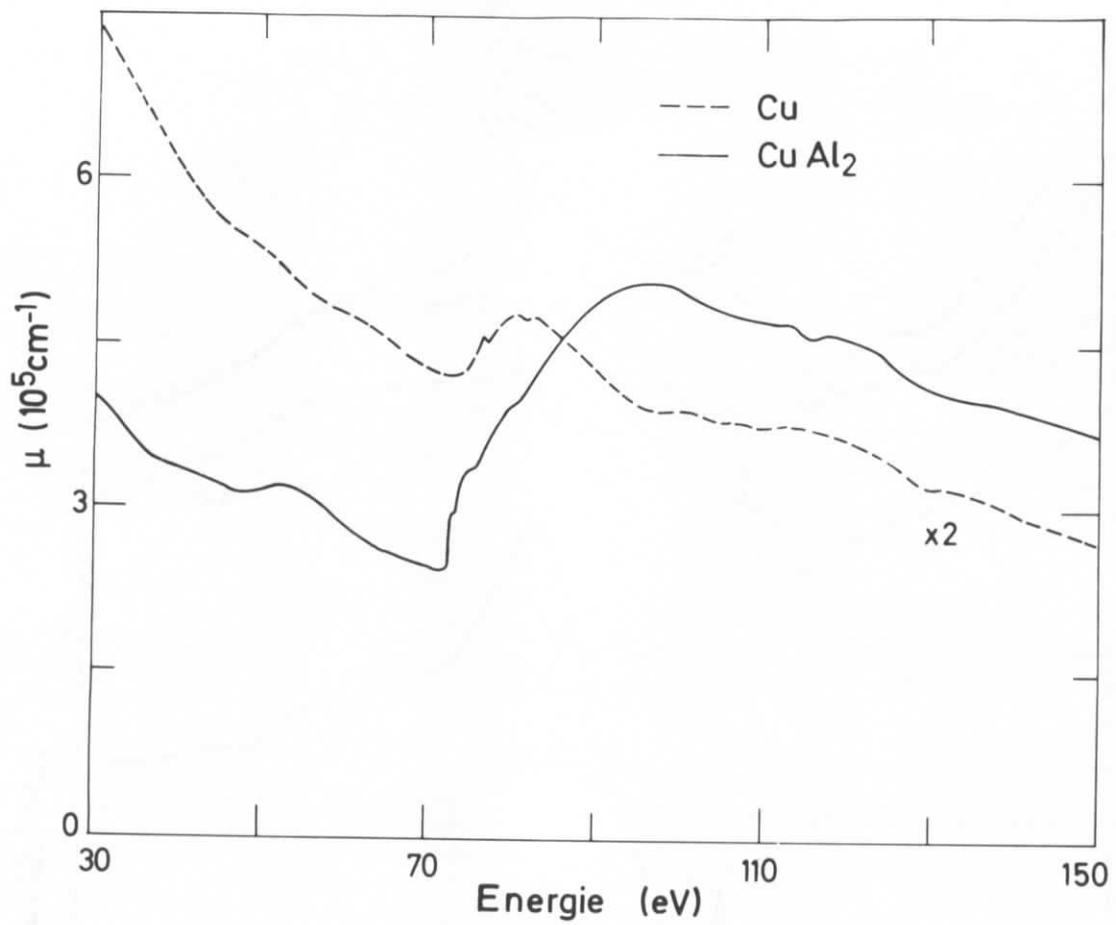
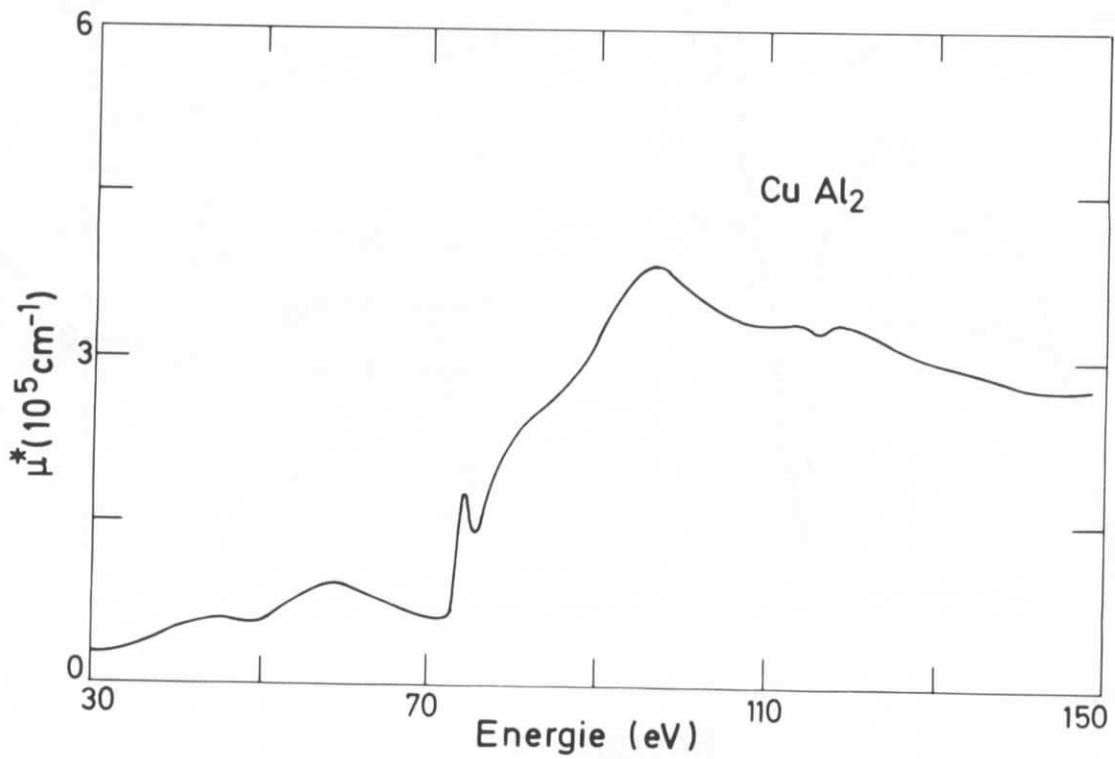


Abb. 12



a



b

Abb. 13

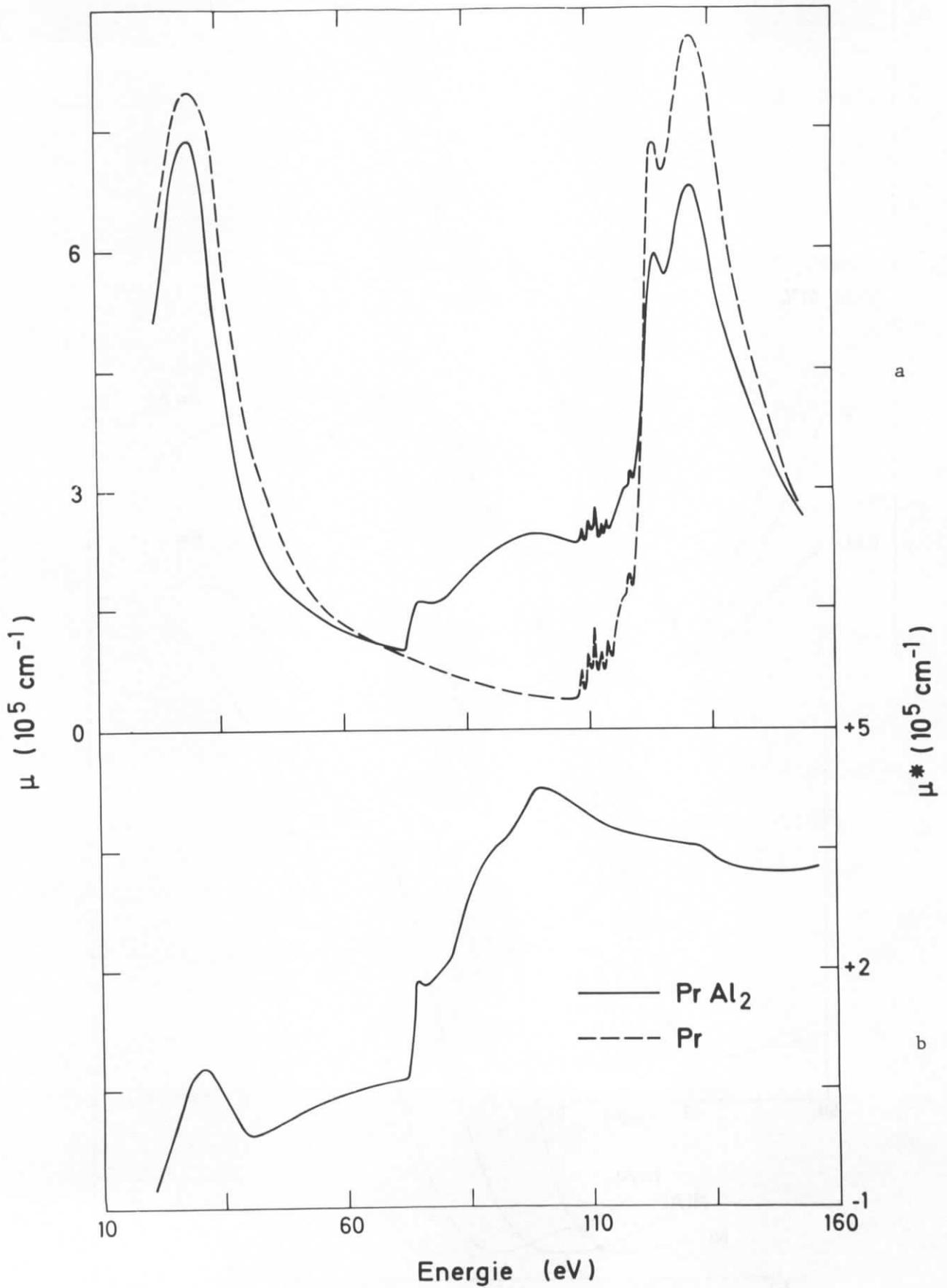


Abb. 14

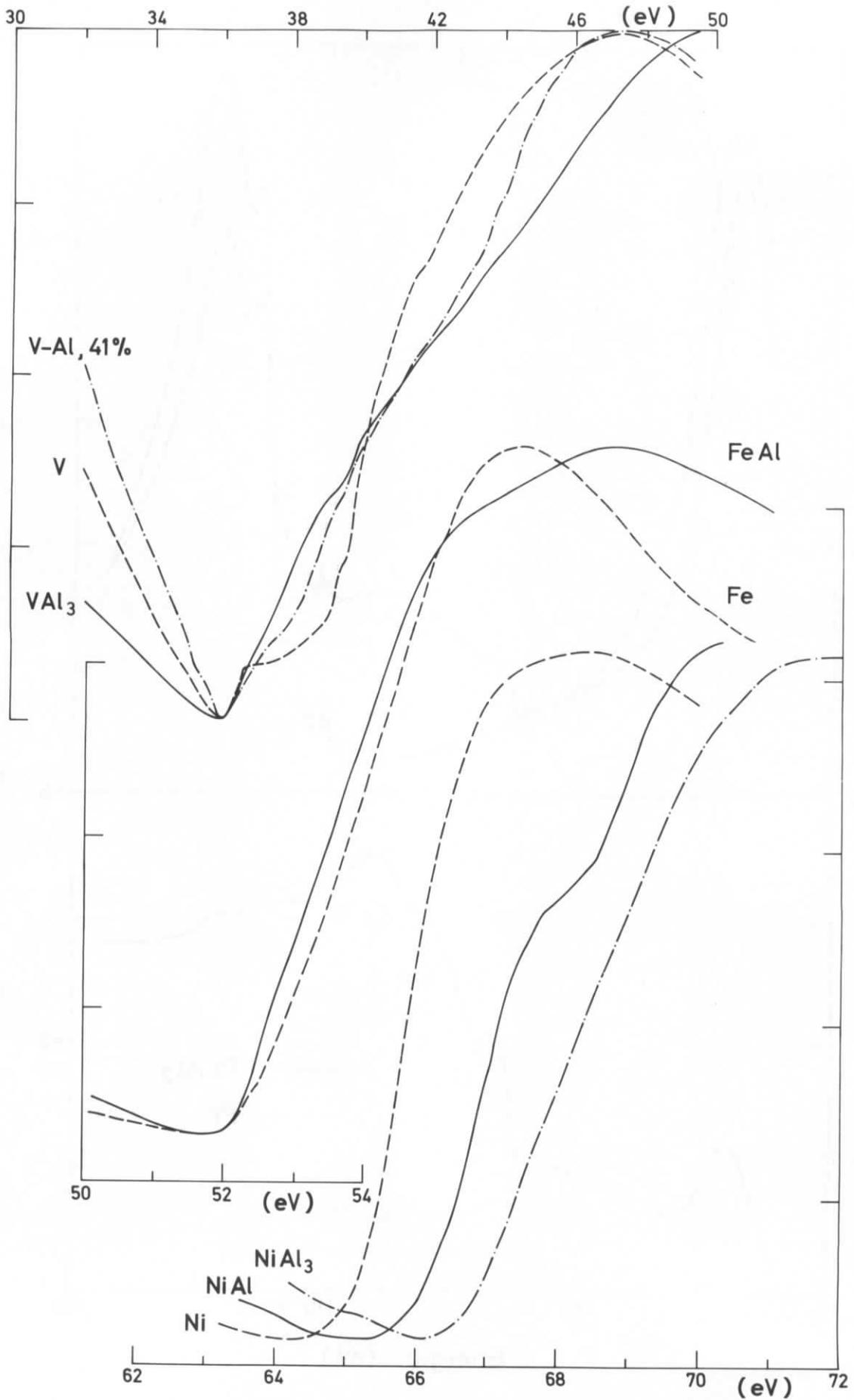


Abb. 15: Absorptionskoeffizient (beliebige Einheiten) am Einsatz der $M_{2,3}$ -Absorption

M_{2,3}-Absorption

Element/ Legierung	E ₁ (eV)	E' ₁ (eV)	E ₂ (eV)	E' ₂ (eV)	Δμ (10 ⁵ cm ⁻¹)	Δμ' (10 ⁵ cm ⁻¹)
V	36,0	35,4	47,2	47,7	3,2	5,5
V-Al 16 %	-		49 ± 1		-	
V-Al 28 %	35,9±0,2		48 ± 1		3,0	
V-Al 41 %	36,0±0,1		47,5		1,7	
VAl ₃	36,0		49,8		2,0	
Fe	52,0	51,7	56,2	57,1	6,4	7,2
Fe-Al 11 %	52,0±0,2		56,3		-	
FeAl	52,0		57,3		2,1	
Ni	64,2	63,9	67,9	68,5	3,8	3,7
NiAl	65,5		67,7		0,5	
NiAl ₃	66,3		71,4		0,6	
Cu	73,6	73	80,1	79	1,2	0,5

E₁ Lage des Einsatzes der Absorption

E'₁ Lage des Einsatzes der Absorption nach B. Sonntag et al.³²

E₂ Lage des Hauptmaximums nach dem Einsatz

E'₂ Lage des Hauptmaximums nach B. Sonntag et al.³²

Δμ Änderung des Absorptionskoeffizienten zwischen E₁ und E₂

Δμ' Änderung des Absorptionskoeffizienten zwischen E'₁ und E'₂

Tabelle 1

Die ausgeprägten Strukturen in den μ^f -Spektren der V- und Fe-Legierungen zeigen deutlich die Formveränderungen der Flanken des $M_{2,3}$ -Maximums. Bei VAl_3 und V-Al 41 % verschwindet die Stufe zwischen 36,5 eV und 39 eV im Absorptionsspektrum des reinen V fast völlig - Abschwächung der Stufe bei V-Al 28 % - und führt zu den μ^f -Maxima bei 38,8 eV. Bei VAl_3 und V-Al 28 % setzt die $M_{2,3}$ -Absorption mit derselben Steigung wie in V ein, während der Abfall vor dem Einsatz bei V-Al 41 % steiler ist und den Abfall des μ^f -Spektrums zwischen 34,0 eV und 36,4 eV bewirkt. Bei 44 eV tritt in den Spektren beider Legierungen eine Schulter auf, die durch ein μ^f -Minimum bei dieser Energie verdeutlicht wird.

Bei den Fe-Al-Legierungen ist der Anstieg der Absorption zwischen 51,9 eV und 52,2 eV steiler als beim reinen Fe. Das erkennt man an der Spitze in den μ^f -Spektren. Die Stufe, die bei 62,5 eV im reinen Fe beobachtet wird, tritt in den Legierungen nicht auf. Das μ -Spektrum von Fe-Al 11 % wurde nicht in Abb. 11a aufgenommen, weil das Spektrum wegen der kleinen Al-Konzentration und des relativ hohen Absorptionskoeffizienten von Fe praktisch nicht vom Spektrum des reinen Fe zu unterscheiden war.

4.1.2.2 Absorption an der Al $L_{2,3}$ -Kante

Der abrupte Anstieg des Absorptionskoeffizienten durch den Einsatz der Al-2p-Übergänge bleibt in allen untersuchten Legierungen erkennbar. Die Veränderungen im Bereich der $L_{2,3}$ -Kante wurden besonders genau untersucht (Abb. 16 und 17). Die Energie des Einsatzes der Absorption ist in Tabelle 3 im Kap. 4.3.2 angegeben.

Die Form der Spektren nahe der Kante läßt eine Zusammenfassung in zwei Gruppen zu: Bei NiAl, FeAl und V-Al 28 % treten ausgeprägte Maxima auf, die deutlich vom Einsatz der Absorption getrennt sind. Es ist auffällig, wie scharf die Maxima bei NiAl und FeAl sind.

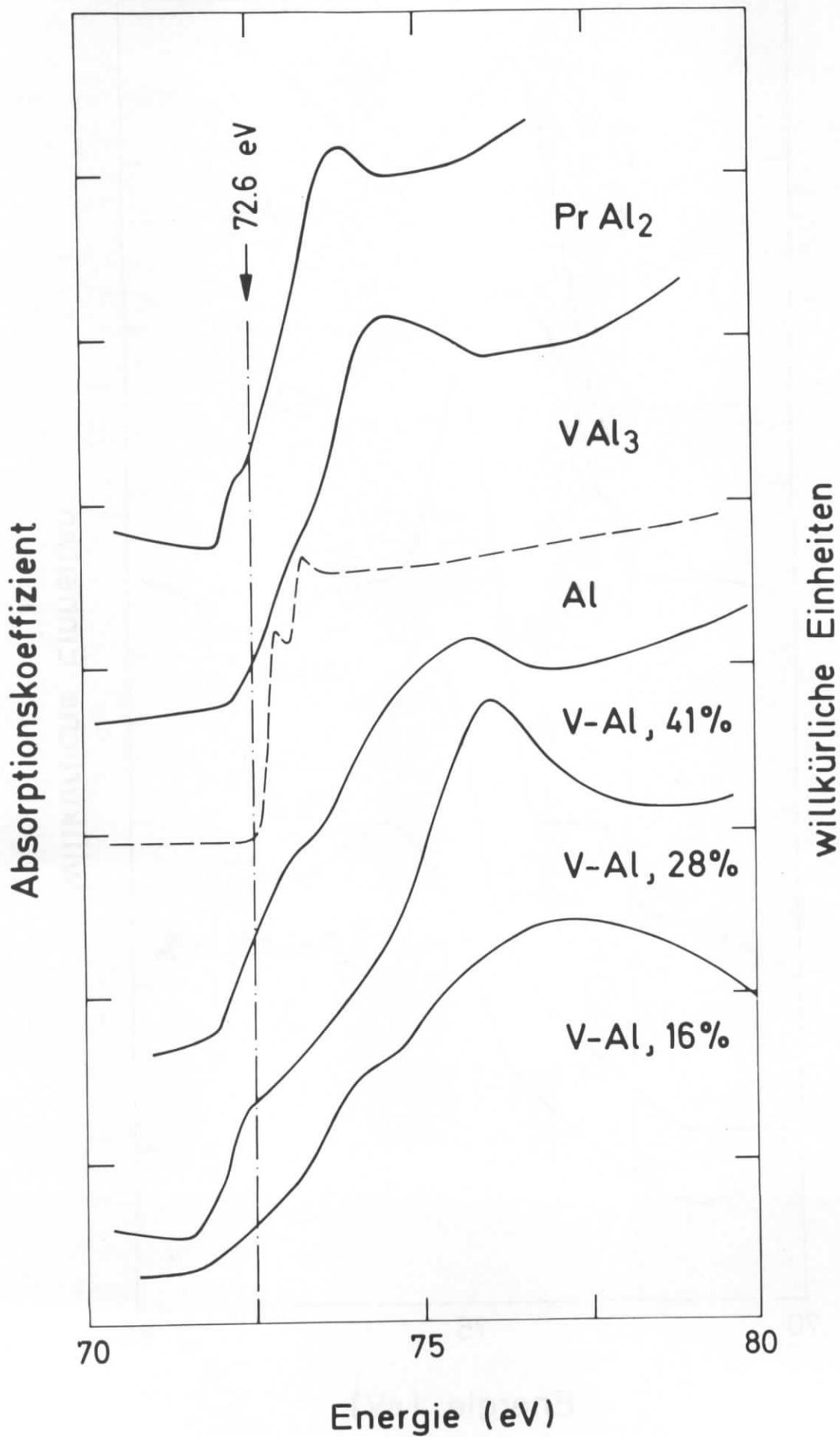


Abb. 16

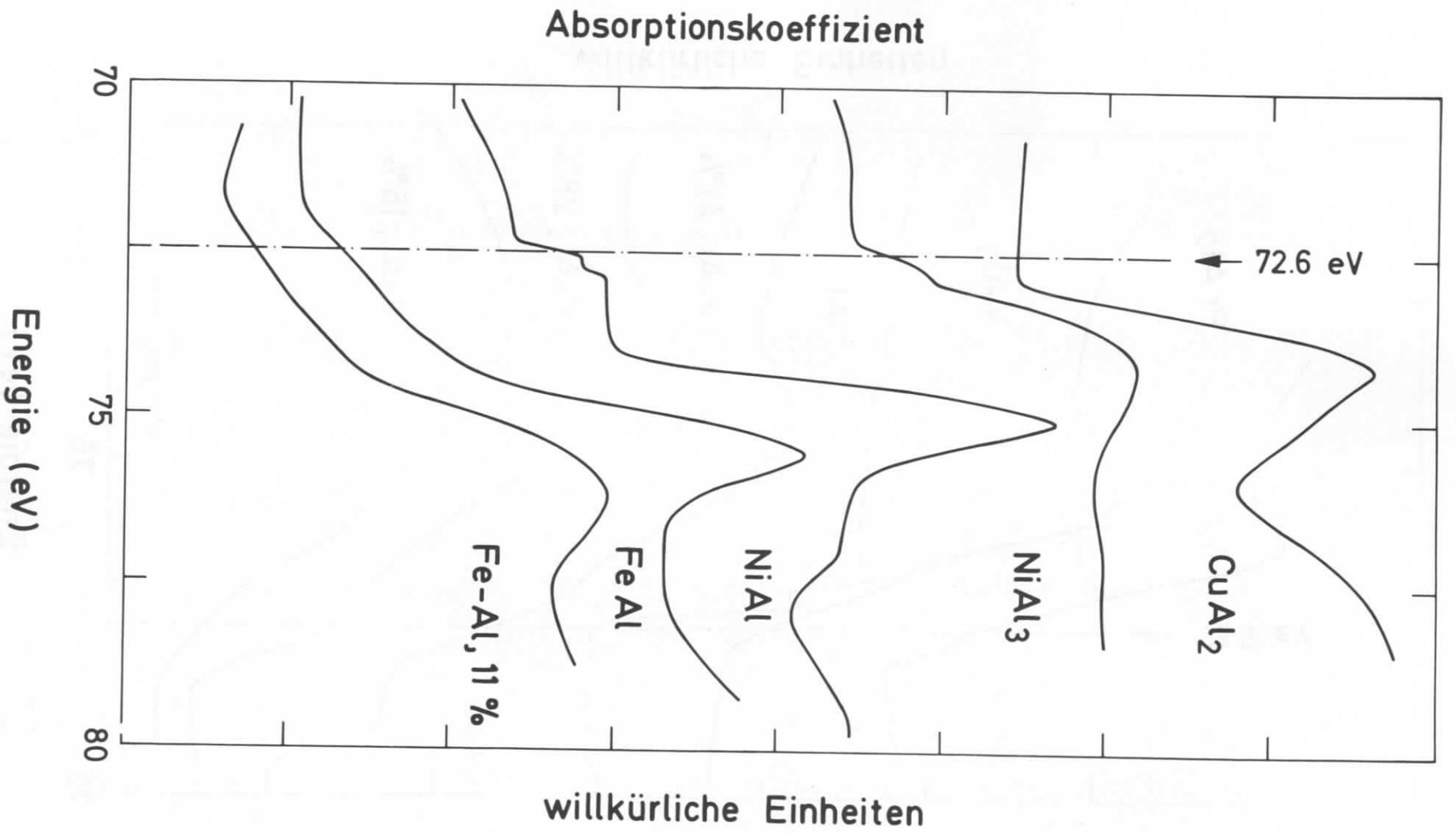


Abb. 17

Die Maxima bei NiAl_3 und bei den V-Legierungen sind abgerundeter und weniger prominent. Sie liegen näher an der Absorptionskante. Das Spektrum von Fe-Al 11 % läßt sich zwischen beiden Gruppen einordnen.

Der Einsatz der Absorption ist um so steiler, je geordneter die Legierung ist, weil die Lage der 2p-Niveaus relativ zur Fermigrenze durch die Umgebung des betreffenden Al-Rumpfes mitbestimmt ist.

4.1.2.3 Absorption oberhalb von 80 eV

In diesem Energiebereich stellen die μ^f -Spekren die L-Absorption von Al in den Legierungen dar, in denen der Beitrag der M-Absorption der Übergangsmetalle eliminiert ist. Bei allen Legierungen bleibt der Anstieg zum dominierenden Al-Maximum bei 96,6 eV erhalten (Abb. 10b bis 12b). Die Energie, bei der das Maximum auftritt, ist nicht erkennbar verändert. Wegen der Breite der Struktur schließt das Verschiebungen bis zu etwa 0,5 eV wie an der Al- $L_{2,3}$ Kante nicht aus. Der Absolutwert von μ^f im Maximum variiert zwischen 7,1 bei NiAl und $2,3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ bei FeAl, 11 % ($4,2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ im reinen Al). Das bei Al folgende Minimum ist bei allen Legierungen verschwunden, der Abfall des Absorptionskoeffizienten hinter dem Maximum ist unterschiedlich stark verringert. Im Bereich der L_1 -Absorption bei 117 eV verändern sich die Spektren deutlich. Bei NiAl_3 und den V-Legierungen ist eine einfache Kante anstelle der komplizierteren Struktur im reinen Al zu sehen.

4.1.3 Absorption von Cu und CuAl_2

Beim reinen Cu und bei CuAl_2 setzt die $M_{2,3}$ -Absorption bei 73,6 eV ein. Wegen der Überlagerung mit der Al- $L_{2,3}$ -Absorption läßt sich das nicht direkt aus dem μ -Spektrum (Abb. 13a) entnehmen. Eine Verschiebung der $M_{2,3}$ -Kante würde sich jedoch im μ^f -Spektrum (Abb. 13b) jedoch - wie z.B. bei NiAl - als Oszillation bemerkbar machen.

Direkt beim Einsatz der Al-L_{2,3}-Absorption befindet sich ein scharfes Maximum. Die L-Absorption oberhalb von 80 eV verläuft ähnlich wie in den Übergangsmetallegierungen.

4.1.4 Absorption von Pr und PrAl₂

Der Verlauf der L-Absorption von Al wird durch das Legieren mit Pr ähnlich verändert wie in den Übergangsmetallegierungen (Abb. 14b). Die Pr-Strukturen zwischen 105 eV und 150 eV (Abb. 14a, 3) werden bei PrAl₂ - abgesehen von einer leichten Veränderung des Abfalls nach dem Hauptmaximum - nicht beeinflusst, denn im μ^f -Spektrum sind die scharfen Pr-Strukturen herausdividiert. Das Maximum bei 25 eV verändert seine Lage nicht, es wird in der Legierung allerdings verstärkt: im μ^f -Spektrum bleibt ein schwaches Maximum erhalten.

4.2 Fehler

Der Fehler für den Absolutwert des Absorptionskoeffizienten μ beträgt oberhalb von 70 eV durchschnittlich $\pm 5\%$. Er beruht hauptsächlich auf Ungenauigkeiten in der Schichtdickenbestimmung (s. Anhang A) und auf Langzeitschwankungen der relativen Nachweisempfindlichkeit der Detektoren (Abb. 6). Diese Schwankungen werden auf Grund der Abweichungen verschiedener Messungen mit derselben Legierungsfolie auf $\pm 3\%$ geschätzt.

Der relative Verlauf der Absorptionsspektren konnte wegen der Verwendung einer kontinuierlichen Strahlungsquelle in Verbindung mit der Zweistrahlmethode wesentlich genauer bestimmt werden.

Für Vanadium und die V-Al-Legierungen werden Absolutwerte für μ nicht angegeben, weil die Ergebnisse nur mit je einer Probe gewonnen wurden. Die Skala für diese Spektren (Abb. 10) gibt tatsächlich die μ - (μ^f) Werte in 10^5 cm^{-1} an, die mit diesen Proben bestimmt wurden.

Im Bereich von 30 eV bis 60 eV konnten die Absolutwerte von μ nur mit einer Sicherheit von etwa $\pm 15\%$, die von μ^{\dagger} mit ungefähr $\pm 30\%$ ermittelt werden, weil hier die Werte durch kleine Mengen von beim Aufdampfen eingebautem Al_2O_3 verfälscht werden, dessen Absorptionskoeffizient mit $8,6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ bei 30 eV^{25,26} vergleichbar mit dem der untersuchten Legierungen ist. Außerdem wächst der Absorptionskoeffizient von Kohlenstoff hier bis auf etwa $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ an²⁷. Dadurch werden die Meßergebnisse merklich verändert, wenn sich die Dicken der Kohlenstoffschutzschichten und der Referenzkohlenstoffolie unterscheiden. Für die Größe der Fehler kommt es auf das Verhältnis der Transmission der untersuchten Legierung zu der von C und Al_2O_3 an. Bei einem wahren μ^{\dagger} von $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ einer Legierung würde z.B. eine um 10 \AA zu große Dicke der C-Schichten auf der Legierung und eingebautes Al_2O_3 , das 5 \AA entspricht, einen Fehler von 31 % bewirken:

$$\begin{aligned}
 T_{\text{gem}} &= T_M / T_{\text{Leg}} \times T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times T_C \\
 \rightarrow \mu^{\dagger}_{\text{gem}} &= \mu^{\dagger} + \frac{1}{D_{\text{Al}}} (D_{\text{Al}_2\text{O}_3} \mu_{\text{Al}_2\text{O}_3} + D_C \mu_C) \\
 &= 1,31 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

T_{gem} ist die gemessene Transmission. Es wurde angenommen, daß die Legierung so viel Al enthält, wie 300 \AA entspricht. Trotz der hohen Unsicherheit des Absolutwertes von μ^{\dagger} unterhalb von 60 eV konnten die Strukturen richtig erkannt werden, weil die Spektren von C und Al_2O_3 in diesem Bereich strukturlos sind²⁶.

Der Fehler durch Streulicht und Beimischung von höheren Ordnungen ist klein gegenüber den schon behandelten Fehlerquellen (s. Anhang B). Die Energieeichung wurde mit der Monochromatorfunktion¹⁹ und mit Hilfe der Lage von charakteristischen Absorptionsstrukturen und -kanten vorgenommen. An der $\text{Al-L}_{2,3}$ -Kante stimmt die Energieskala exakt mit der von K. Codling und R.P. Madden²⁸

überein. Die Abweichungen von veröffentlichten Werten sind bei 40 eV kleiner als $\pm 0,5$ eV und bei 150 eV kleiner als ± 1 eV. Der Fehler durch die endliche Auflösung des Monochromator ist klein und braucht nicht berücksichtigt zu werden.

4.3 Vergleich mit anderen Messungen

4.3.1 Absorptionsmessungen

4.3.1.1 Reine Metalle

Aluminium:

Der Verlauf des L-Absorptionsspektrums (Abb. 9) stimmt gut mit dem von anderen Autoren^{29,30} gefundenen überein. In Tabelle 2 wird der Absolutwert des Absorptionskoeffizienten an drei charakteristischen Stellen des Spektrums mit Ergebnissen aus anderen Messungen verglichen.

Absorptionskoeffizient von Al (in 10^5 cm^{-1})

	$L_{2,3}$ -Kante (Einsatz) (72,6 eV)	Maximum (97 eV)	Minimum (105 eV)
C. Gähwiler, F.C. Brown ²⁹	0,97	4,05	3,0
R. Haensel et al. ³⁰	0,27	4,27	3,34
diese Arbeit	0,45	4,35	2,96
H.J. Hagemann et al. ²⁶ (UHV-Messung)	0,35	4,35	2,96

Tabelle 2

Bei 30 eV ist der Absorptionskoeffizient mit $0,8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ höher als auf Grund von Absorptionsmessungen im Ultrahochvakuum²⁶ und Reflexionsmessungen von W.R. Hunter³¹. Die Abweichung ist vermutlich auf den Einbau geringer Mengen von Oxid in unsere Proben (s. 4.2) zurückzuführen.

Übergangsmetalle:

Der allgemeine Verlauf der Absorptionsspektren von V, Fe und Ni auf Grund der vorliegenden Messung (Abb. 10a bis 12a) stimmt gut mit den Ergebnissen von B. Sonntag et al.³² überein. Die Absolutwerte sind bei Sonntag etwa 10 % kleiner, die Abweichungen liegen jedoch innerhalb der Fehlergrenzen.

Bei V zeigen sich kleine Diskrepanzen im spektralen Verlauf: Der steile Anstieg und die folgende Stufe bei 39 eV (Abb. 10a) wurde von Sonntag nicht gefunden, während dort im Gegensatz zu Abb. 10a eine Schulter im Abfall vom Hauptmaximum auftritt.

Energiewerte für die $M_{2,3}$ -Absorption und die Änderung des Absorptionskoeffizienten vom Einsatz bis zum Maximum der Absorption werden in Tabelle 1 verglichen.

Kupfer:

Die Ergebnisse (Abb. 13a) stimmen mit denen von W. Gudat und C. Kunz³³ im überlappenden Spektralbereich überein.

Praseodym:

Der Absorptionskoeffizient von Pr zwischen 90 eV und 170 eV wurde von P. Rabe et al.³⁴ bestimmt. Die Ergebnisse dieser Arbeit (Abb. 14a) stimmen im allgemeinen Verlauf und im Absolutwert der Absorptionskoeffizienten gut mit Ref. 34 überein. Der von Rabe angegebene Verlauf der Feinstrukturen zwischen 105 eV und 120 eV stimmt mit den vorliegenden Ergebnissen an vor Oxidation geschützten Folien überein, während Pr-Folien, die nicht durch Kohlenstoffschichten geschützt waren, wesentlich mehr Strukturen zeigten (Abb. 3).

Für den Absorptionskoeffizienten zwischen 30 eV und 90 eV wurden bisher noch keine Ergebnisse publiziert.

4.3.1.2 Legierungen

S. Yamaguchi et al.³⁶ haben die Al-L_{2,3}-Absorption von Al-Legierungen mit Ti, V, Mn und Ni bei Al-Konzentrationen von etwa 80 bis 95 at % gemessen. Die Autoren geben an, daß sie die Schichtdicke und Zusammensetzung ihrer Proben nicht zuverlässig kontrollieren konnten.

Im Bereich hoher Al-Konzentrationen sind die Kristallstrukturen der Al-Übergangsmetallegierungen empfindlich von den Präparationsbedingungen und dem genauen Anteil der Komponenten abhängig³⁶. Die Spektren (Abb. 18) wurden deshalb vermutlich mit Proben gewonnen, bei denen verschiedene Phasen gemischt waren. Trotzdem zeigt der spektrale Verlauf einige Merkmale, die auch bei den vorliegenden Messungen mit kleineren Al-Konzentrationen festgestellt wurden:

- Verbreiterung der L_{2,3}-Absorptionskante
- zusätzliche Absorptionsbande von höchstens 2 eV Breite mit einer Lage zwischen 0,6 eV und 1,5 eV oberhalb der Al-L_{2,3}-Kante
- Deformation des dominierenden 97 eV - Absorptionsmaximums.

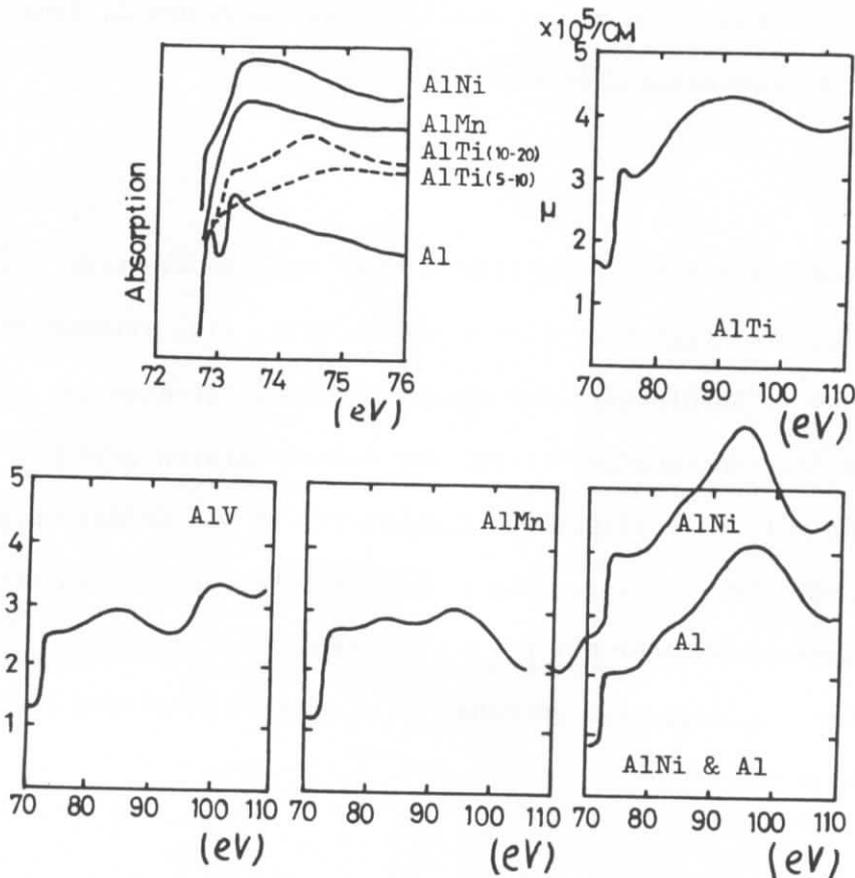


Abb. 18 Absorption von Al-Legierungen mit Übergangsmetallen nach S. Yamaguchi et al.³⁵: Ti-Al, V-Al, Mn-Al, Ni-Al 80 bis 90 %, Ti-Al 90 bis 95 % (5 - 10 in Bildbeschriftung)

4.3.2 Emissionsmessungen

Die Lage der Rumpfstände relativ zur Fermienergie kann auch mit Röntgenemissionsmessungen bestimmt werden. Al-L_{2,3}-Emission entsteht bei elektronischen Übergängen aus dem Valenzband in unbesetzte 2p-Zustände. Diese Emissionsbanden von Al in Legierungen mit Übergangsmetallen wurden von L.M. Watson et al.³⁷ untersucht. In Tabelle 3 sind Lage und Breite der Fermikanten gegenübergestellt, wie sie aus den Emissionsmessungen und den vorliegenden Absorptionsspektren bestimmt wurden. Als Breite wurde die Energiedifferenz zwischen 1/10 und 9/10 der Kantenhöhe definiert. Die Verschiebungen beziehen sich auf den Einsatz der Absorptions- bzw. Emissionskanten.

Die Angaben aus beiden Messungen stimmen qualitativ überein. Bei den Emissionsdaten läßt sich eine Tendenz zu etwas größeren Verschiebungen feststellen. Bei V-Al 16 %, Fe-Al 11 % und FeAl kann die Breite der Absorptionskanten nicht eindeutig erkannt werden (Abb. 16, 17), weil auf die Kante folgende Strukturen zu Überlagerungen geführt haben könnten. Deshalb sind bei diesen drei Legierungen zwei Werte für die Breite der Kante in der Tabelle angegeben. Die Abweichung der Ergebnisse bei NiAl wird auf eine bessere Probenqualität bei den Absorptionmessungen zurückgeführt, weil eine geringere Breite der Kante auf einen höheren Ordnungszustand des Kristallgitters schließen läßt. Die Resultate für AuAl₂ (s. Anhang C) wurden mit in Tabelle 3 aufgenommen.

Vergleich der Fermikante in Al-Legierungen bei $L_{2,3}$ -Absorption und $L_{2,3}$ -Emission

Substanz	Kristallstruktur	Verschiebung des Einsatzes [†] (tiefster Punkt) (eV)		Breite (eV)	
		Abs. ($\pm 0,1$ eV)	Emiss. ($\pm 0,05$ eV) ³⁷	Abs. ($\pm 0,1$ eV)	Emiss. ($\pm 0,05$ eV)
Al (Lage des Einsatzes)	fcc	72,6	72,76	0,15 ($\pm 0,02$)	0,3
V-Al 16 %	bcc (Lösung)	- 1,1	-1,25 (10 %)	1,8 (1,2)	0,85
V-Al 28 %	kubisch (β -W)	- 1,1	-1,10 (24 %)	0,6	0,85
V-Al 41 %	bcc (Lösung)	- 0,7	-0,95 (40 %)	0,9	0,9
VAl ₃	tetrag. (Al ₃ Ti)	- 0,4	-0,65	0,7	0,94
Fe-Al 11 %	bcc (Lösung)	- 1,0	-	2,5 (0,9)	-
FeAl	bcc (CsCl)	- 0,7	- 0,75	1,5 (0,8)	0,9
NiAl	bcc (CsCl)	- 0,3	- 0,55	0,15	0,55
NiAl ₃	orthorhomb.	- 0,3	-	0,4	-
CuAl ₂	tetrag. (Fe ₂ B)	+ 0,4	-	0,8	-
PrAl ₂	kubisch (Cu ₂ Mg)	- 0,6	-	0,2	-
AuAl ₂	kubisch (CaF ₂)	+ 0,3 ⁺⁺	+ 0,3 ³⁸	0,7	0,8

[†] Verschiebung der $L_{2,3}$ -Kante gegenüber der Lage im reinen Al

⁺⁺ vergl. Anhang C

Tabelle 3

5. Deutung der Ergebnisse

Der relative Verlauf des Absorptionskoeffizienten zeigt im Detail wesentliche Abweichungen von einer reinen Superposition der Einzelspektren. Die L-Absorption des Aluminiums wird stärker verändert als die M-Absorption der Übergangsmetalle und des Kupfers. Zumindest für die ungeordneten Legierungen ist die "coherent potential approximation" deshalb eher für ein Verständnis der Spektren geeignet als ein "rigid band model". Der Absorptionskoeffizient für die verschiedenen geordneten intermetallischen Verbindungen unterscheidet sich von dem der ungeordneten Lösungen nicht so drastisch, daß Ordnungszustand und Kristallstruktur die Größen sein könnten, die primär die optischen Eigenschaften der Legierungen bestimmen.

5.1 Das Al-Minimum bei 105 eV

Das ausgeprägte Al-Absorptionsmaximum zwischen 85 eV und 105 eV tritt in atomaren Berechnungen nicht auf³⁹. Es wurde versuchsweise als kollektive plasma-ähnliche Schwingung ("Plasmaron") gedeutet⁴⁰, es ist aber im Grunde nicht klar, daß Ein-elektronennäherungen hier versagen müssen. Das im reinen Al vorhandene ausgeprägte Minimum bei 105 eV tritt in keiner der untersuchten Legierungen auf. Auch der Abfall des Absorptionskoeffizienten nach dem 97 eV-Maximum ist stets vermindert.

Aus diesem bei verschiedenen Konzentrationen und Kristallstrukturen gleichbleibenden Verhalten folgt, daß nicht das Fehlen des Minimums in den Legierungen durch Festkörpereigenschaften erklärt werden kann, sondern gerade sein Vorhandensein beim Al, das durch die Kristallstruktur von Al und das Fehlen von d-Elektronen im reinen Al bedingt sein könnte.

Eine Deutung des 105 eV-Minimums im reinen Al als Zustandsdichteminimum ist mit Hilfe einer Bandstrukturberechnung von Conolly⁴¹ möglich (Abb. 19). Die Bänder weichen etwa 30 eV oberhalb der Fermienergie am stärksten vom Verlauf bei freien

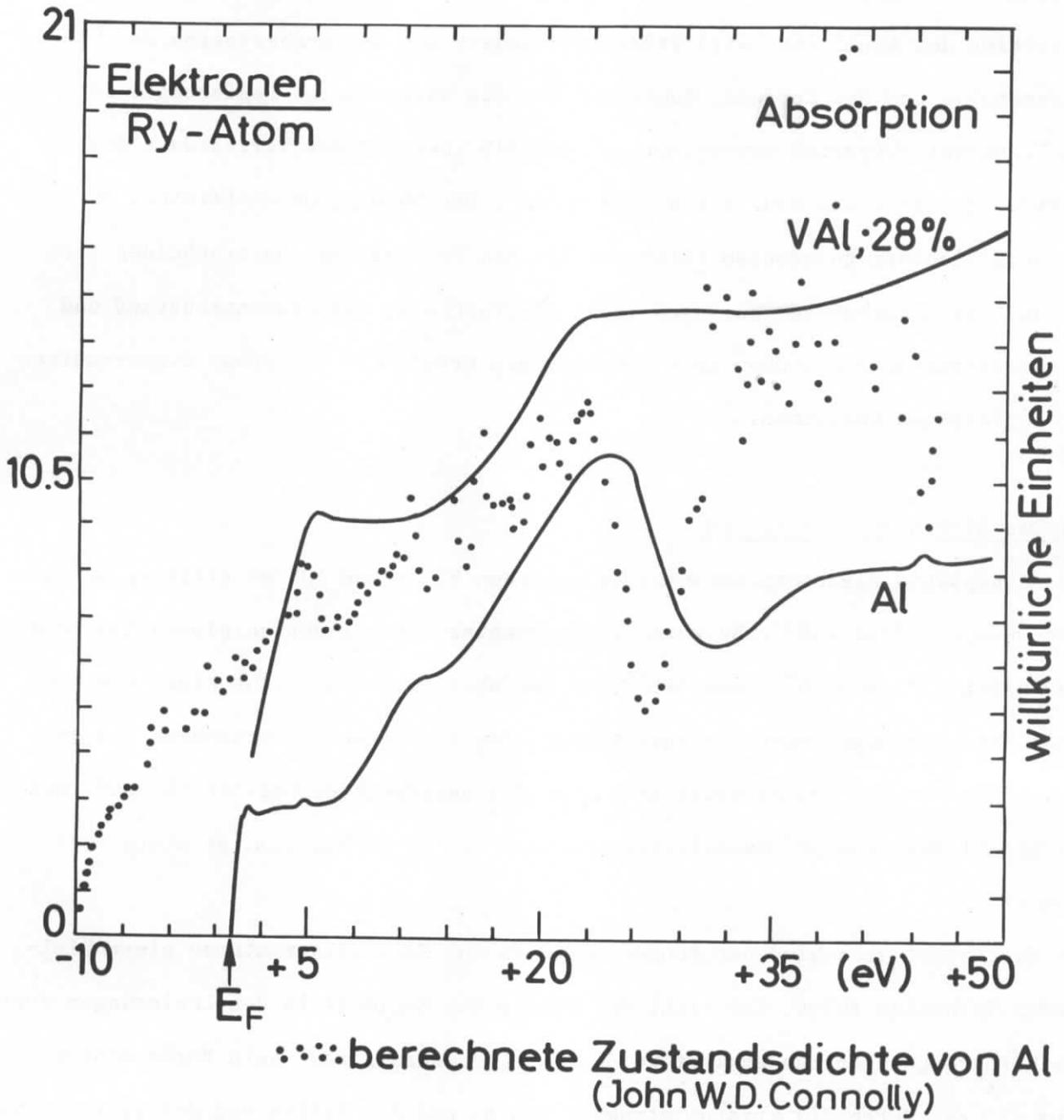


Abb. 19

Elektronen ab. In diesem Bereich fehlen d-Zustände, die zu einem Zustandsdichteminimum bei etwa 100 eV führen.

5.2 Verschiebung der Absorptionskanten

Es ist verschiedentlich versucht worden (z.B. Ref. 15, 37, 38, 43), experimentell ermittelte Veränderungen der Bindungsenergien von Rumpfniveaus in Legierungen als Ladungsverschiebung von einer zur anderen Komponente zu deuten. Die Ergebnisse und Folgerungen sind jedoch widersprüchlich.

Die Ergebnisse für die Kantenverschiebungen der hier untersuchten Legierungen können nicht mit einfacher Ladungsübertragung (s. 2.3) verstanden werden:

Bei allen Legierungen von V-Al bis Cu-Al ist Al der elektropositivere Partner¹³. Die kleinste Elektronegativitätsdifferenz Δ tritt zwischen V und Al auf, trotzdem sind hier die Verschiebungen der Al-L_{2,3}-Kante am stärksten. Bei CuAl₂ verschiebt sich die Kante in die andere Richtung (s. Tabelle 3), während das Vorzeichen von Δ gleich bleibt.

Bei PrAl₂ ist Al der elektropositivere Partner ($\Delta = -0,4$), die Kante verschiebt sich aber wie bei den Ni- und Fe-Legierungen ($\Delta = +0,3$) zu kleinerer Energie.

Zur Deutung der Kantenverschiebungen sollen deshalb auch mögliche Veränderungen der Bandstruktur und der Dichte der besetzten Zustände herangezogen werden.

Dazu sollen Hinweise aus Röntgenemissions- und Knight-Shift-Messungen und aus Bestimmungen der spezifischen Wärme von Elektronen verwandt werden.

V-Al-Legierungen

Bei den V-Al-Legierungen kann die Übertragung oder Umverteilung von Ladungen praktisch keine Rolle spielen. Die Elektronegativitätsdifferenz ist nämlich nur +0,1, was einem ionischen Anteil an der Bindung von 0,2 % entspricht. Die Bindung kann nicht durch Erhöhung der Valenzen stabilisiert werden, weil dies bei beiden Komponenten nur durch Hinzufügen von Ladung geschehen könnte¹³. Die hohe Lös-

lichkeit von 50 % Al im V-Gitter³⁶ zeigt, daß die V-Al-Bindungen schwach sind. D.O. van Ostenburg et al.⁴² haben aus Knight-Shift-Messungen geschlossen, daß sich zusätzliche Zustände für die s- und p-Elektronen des Al im unteren Teil des Valenzbandes durch das Legieren mit Vanadium bilden. In Übereinstimmung damit finden L.M. Watson et al.³⁷ bei Messungen der Al-L_{2,3}-Emission in Übergangsmetallegierungen eine starke Zunahme der emittierten Intensität im unteren Valenzbandteil (Abb. 20) relativ zum hochenergetischen Teil.

Aus der Verschiebung der Al-L_{2,3}-Absorptionskante zu kleinerer Energie in den V-Al-Legierungen wird deshalb gefolgert, daß die s-p-Zustandsdichte für Al im Valenzband erhöht ist, die Fermigrenze wandert zu kleinerer Energie.

Die Erhöhung der Zustandsdichte scheint pro Al-Elektron um so größer zu sein, je mehr der Anteil der Vanadiumkomponente wächst. Das führt dazu, daß die Kantenverschiebung bei V-Al 16 % (s. Tabelle 3) am stärksten ist.

Die Emissions- und Absorptionsspektren von V-Al₃ zeigen keine diskontinuierliche Änderung gegenüber den ungeordneten V-Legierungen und die Überlegungen zur Kantenverschiebung bei den ungeordneten Legierungen wird auch auf diese intermetallische Verbindung angewandt.

Ni-Al-Legierungen

Bei NiAl und NiAl₃ ist die Bindungslänge zwischen Ni- und Al-Atomrümpfen extrem kurz²³ und deutet auf eine starke Überlappung von Ni- und Al-Atomfunktionen hin, die einen hohen Ordnungsgrad der Legierungen erzwingt. Das wird auch an dem Spektrum von NiAl (Abb.17) - hier gibt es nur Ni-Al-Bindungen - deutlich, dessen L_{2,3}-Kante die Spin-Bahn-Aufspaltung des Al 2p-Niveaus zeigt.

Für den gegenüber den V-Al-Legierungen größeren Ordnungszustand kann nicht nur die mit 0,3 nur wenig größere Elektronegativitätsdifferenz¹³ verantwortlich sein, sondern auch die Möglichkeit für Ni seine 3d-Schale mit Hilfe der Al-Valenzelektronen abzuschließen. NiAl hat CsCl-Struktur. Für die Stabilität dieses Kristall-

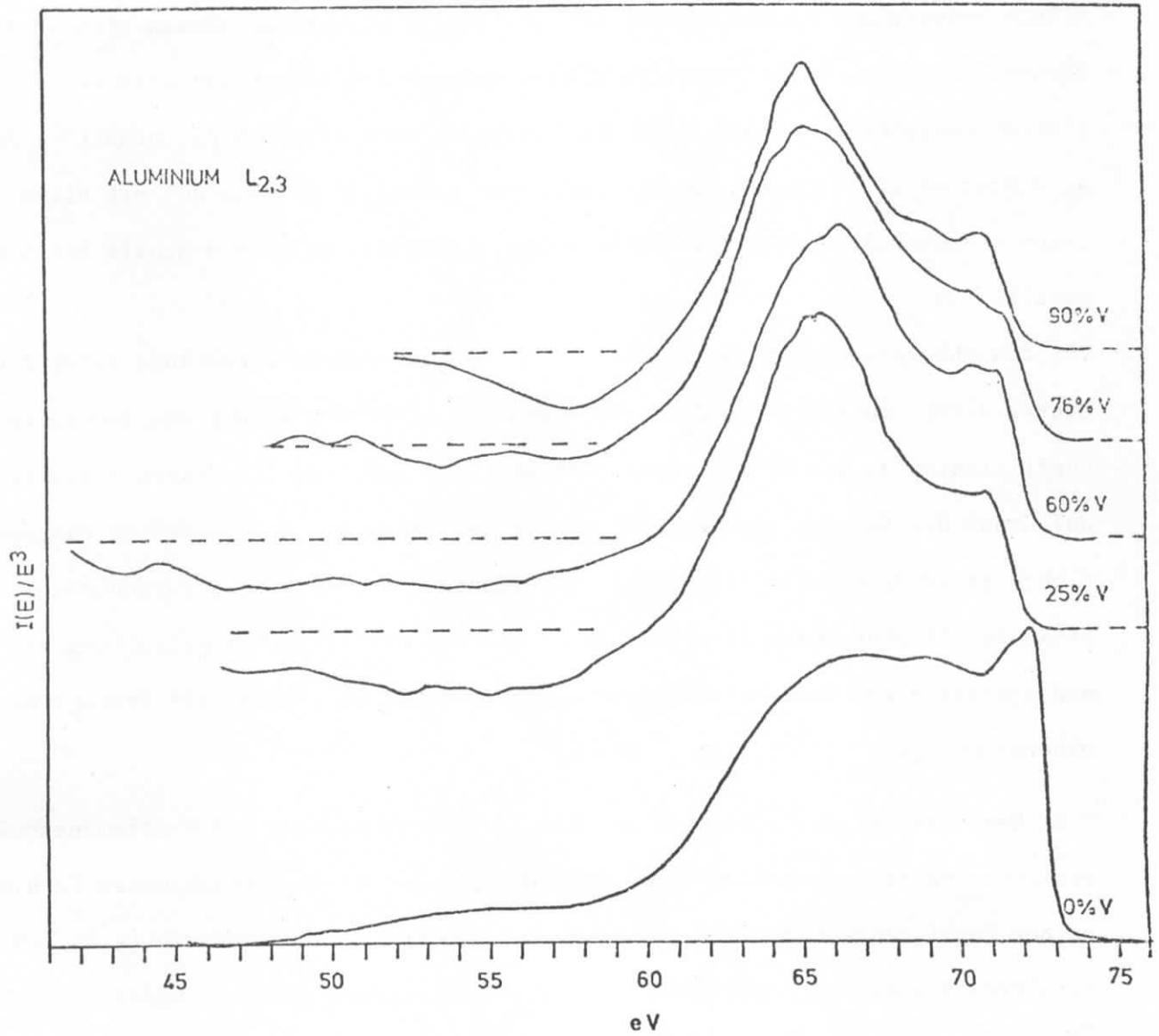


Abb. 20: Al-L_{2,3}-Emissionsbanden in V-Al-Legierungen nach L.M. Watson et al.³⁷.
Es sind at.-% Vanadium angegeben.

gitters sind 3 s-p-Elektronen/Einheitszelle die obere Grenze⁴⁴, die schon vom Al allein beigetragen werden können. Die übrigen 10 Elektronen müssen sich in 3d-Bändern befinden. Diese Vorstellung wird dadurch bestätigt, daß sich an Ni-Gitterplätzen Leerstellen bilden, wenn die Legierung mehr als 50 % Al enthält⁴⁵. Auch A. Wenger et al.⁴⁶ finden aus Messungen der Ladung in d-Zuständen mit Hilfe des Intensitätsverhältnisses von Röntgenemissionsbanden, daß die d-Schale bei NiAl gefüllt ist.

Für das Absorptionsspektrum bedeutet das, daß unbesetzte d-Zustände hoher Zustandsdichte direkt oberhalb von E_F nicht vorhanden sind: der Sprung des Absorptionskoeffizienten an der Ni- $M_{2,3}$ -Kante ist bei NiAl auf etwa 1/5 dessen reduziert, was auf Grund des Anteils der Ni-Atome an der Legierung bei unveränderter Zustandsdichte zu erwarten wäre (Abb. 12a). Das könnte auch die starke Verschiebung der Ni-Kante mit steigendem Al-Gehalt der Legierung erklären: Die Auffüllung von s- und p-artigen Zuständen niedrigerer Zustandsdichte verschiebt die Fermigrenze zu höherer Energie.

J.A. Seitchick et al.⁴⁷ konnten aus Knight-Shift-Messungen und Bestimmungen der spezifischen Wärme der Elektronen folgern, daß die Al-Wellenfunktionen in NiAl an der Fermigrenze nur wenig s-Charakter haben und die Zustandsdichte an der Fermigrenze klein ist. Der kleine Al- $L_{2,3}$ -Kantensprung in NiAl könnte deshalb durch eine geringere Zustandsdichte bei Übergängen aus Al-2p-Niveaus in Zustände an der Fermikante bewirkt werden.

Fe-Al-Legierungen

Im Gegensatz zu NiAl sind Fe-Al 11 % und FeAl ferromagnetisch, d.h. die Fe-3d-Schale ist bei diesen Legierungen nicht gefüllt. A. Wenger et al.⁴⁶ haben für FeAl 7,8 d-Elektronen innerhalb der Valenzschale von Fe bestimmt.

Als Konsequenz aus der unverändert ungefüllten d-Schale wird die Fe- $M_{2,3}$ -Absorption wenig beeinflusst. Die Verschiebung des Einsatzes der Al- $L_{2,3}$ -Kante zu kleineren

Energien bei FeAl 11 % und FeAl wird wie bei den V-Al-Legierungen auf die im Vergleich zum reinen Al höhere Zustandsdichte im unteren Teil des Valenzbandes zurückgeführt.

Die $L_{2,3}$ -Absorptionskante ist bei FeAl weniger gut definiert als bei NiAl - der Ordnungsgrad dieser Legierung scheint geringer zu sein. Das kann auch auf Grund des Phasendiagramms³⁶ vermutet werden, dem ein Schmelzpunktmaximum bei Fe 50 % - Al 50 % fehlt.

CuAl₂, PrAl₂

Die Al- $L_{2,3}$ -Absorptionskante von CuAl₂ ist wie in der Al-Edelmetallegierung AuAl₂ (s. Anhang C) zu höherer Energie verschoben. In beiden Legierungen hat das Edelmetall eine höhere Elektronegativität¹³. Pr dagegen hat eine kleinere Elektronegativität als Al, hier verschiebt sich die Al-Kante um 0,6 eV zu kleinerer Energie.

5.3 Zustandsdichtemaxima bei den Legierungen mit CsCl-Kristallstruktur

J.W.D. Connolly und K.H. Johnson⁴ haben die Zustandsdichte von NiAl berechnet. Nach ihrer Rechnung gibt es in der Brillouin-Zone von NiAl oberhalb des Fermi-niveaus zwei fast parallele Bänder, die von s- und p-artigen Elektronen des Al herrühren und einen plötzlichen Anstieg der Zustandsdichte erzeugen. Die gestrichelte Kurve in Abb. 21 zeigt die berechnete Zustandsdichte und die durchgezogenen den Absorptionskoeffizienten an der Ni- $M_{2,3}$ - und der Al- $L_{2,3}$ -Kante.

Die Übereinstimmung des Anstiegs nach dem Einsatz der Al-Absorption ist bemerkenswert, weil der Abstand von 2,1 eV zum Fermi-niveau ohne Anpassung richtig wiedergegeben wird und beim Absorptionskoeffizienten und in der Zustandsdichte weniger als 1 eV breit ist. Diese Absorptionsstruktur wird auch bei Übergängen aus dem Ni- $M_{2,3}$ -Niveau ins Leitungsband gefunden. Selbstverständlich ist die Struktur durch das breitere Ausgangsniveau weniger scharf; der Schwerpunkt der Kante und

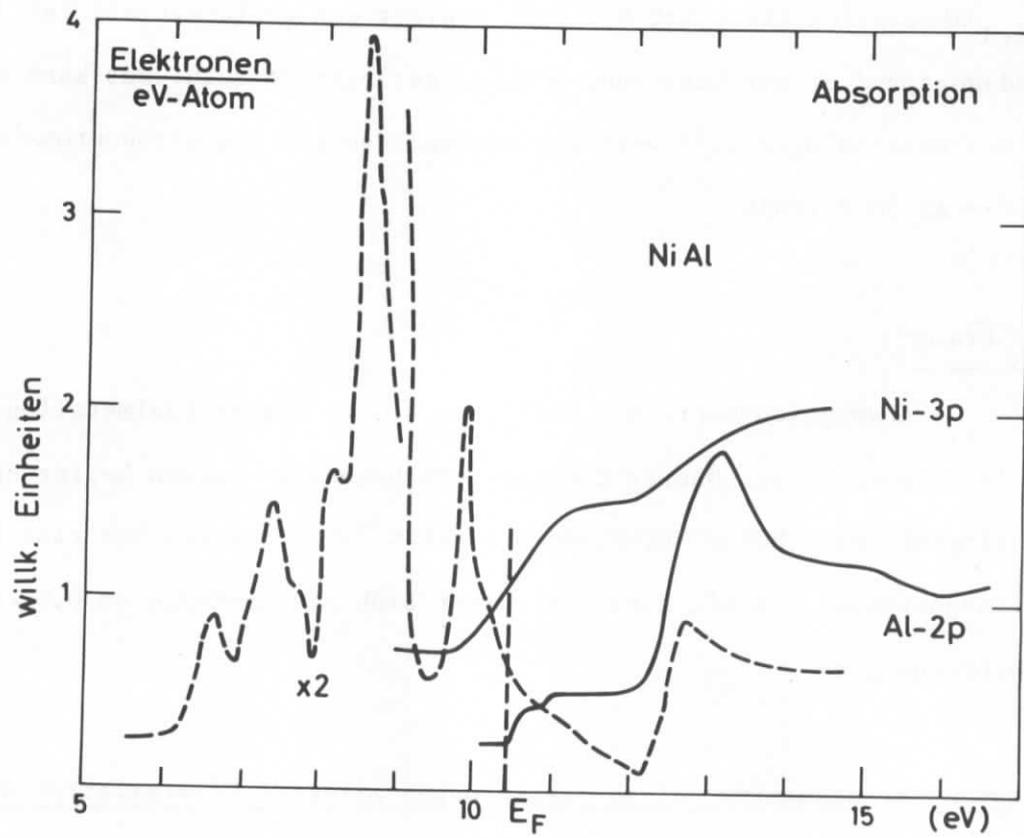


Abb. 21: Zustandsdichte⁴ von NiAl (----) und Absorption am Einsatz der Al-2p- und Ni-3p-Absorption. Absorption in willkürlichen Einheiten.

und des folgenden Anstiegs liegen aber auch hier 2,1 eV auseinander.

Die in NiAl auf die Ni- und Al-Kante folgende Struktur wird deshalb als Zustandsdichtemaximum gedeutet. Eine entsprechende Struktur tritt bei NiAl₃ weder an der Ni- noch an der Al-Kante auf. K.H. Johnson⁴⁸ vermutet, daß der scharfe Anstieg der Zustandsdichte in NiAl vor allem durch die Kristallstruktur und weniger durch die speziellen Legierungskomponenten bestimmt wird.

FeAl hat auch CsCl-Struktur und zeigt im Absorptionsspektrum tatsächlich ein ausgeprägtes Maximum im richtigen Abstand von der Fermigrenze. Dieser Abstand ist größer als bei NiAl, weil Fe 2 Elektronen weniger als Ni hat und die Bänder bei ähnlicher Bandstruktur weniger weit gefüllt sind. Bei Übergängen aus Fe-M_{2,3}-Zuständen ist das Zustandsdichtemaximum nicht zu erkennen.

Die dritte untersuchte Legierung, die ein ähnliches Maximum hinter der Al-Kante zeigt, ist V-Al 28 %. Mit Hilfe von kristallographischen Methoden konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden³⁶, ob es sich bei V-Al 25 % um eine ungeordnete Lösung oder um eine intermetallische Verbindung handelt, die man sich aus kubisch-raumzentrierten Fe-Einheitszellen und CsCl-Einheitszellen zusammengesetzt denken kann.

Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten an der Al-Kante (Abb. 16) unterstützt die zweite Möglichkeit. Das Maximum wäre dann als Zustandsdichteeffekt der CsCl-Zellen zu interpretieren. Das Maximum hat einen Abstand von 4,2 eV von der Fermigrenze. Der gegenüber NiAl deutlich größere Abstand ist damit konsistent, daß V weniger d-Elektronen als Ni hat.

5.4 Die Absorptionsmaxima der Übergangsmetalle und des Praseodyms

Die M_{2,3}-Absorptionsmaxima der Übergangsmetalle Ti bis Fe³², die von 3p-Übergängen herrühren, sind viel zu breit, um auf die Breite des unbesetzten 3d-Bandes bezogen zu werden, die selbst bei V nicht größer als 5 eV ist. J.L. Dehmer et al.⁴⁹ und J. Sugar⁵⁰ haben für die äquivalenten 4f-Übergänge der seltenen Erden mit Hilfe

atomarer Hartree-Fock-Rechnungen ausgezeichnete Übereinstimmung mit Experimenten³⁴ erreicht und vorgeschlagen, dieselben Methoden auf die Übergangsmetalle anzuwenden: Durch Austauschwechselwirkung spaltet die Endzustandskonfiguration $3p^5 3d^{N+1}$ in Linien auf, die sich über den Bereich der beobachteten Absorptionsmaxima erstrecken. Die Linien werden z.B. durch Konfigurationswechselwirkung zwischen diesen Linien und mit dem überlagerten Kontinuum der 3d-Übergänge verschmiert.

Einen anderen Zugang bietet eine atomare, kollektive Theorie, bei der eine Klasse von Konfigurationswechselwirkungen von vornherein berücksichtigt wird⁵¹ und der Photoabsorptionsquerschnitt mit der RPA-Methode berechnet wird ("random phase approximation"): Die breiten Maxima werden als dipolinduzierte Schwingungsresonanzen der ganzen 3p-Schale angesehen.

Im Gegensatz zu den 4f-Übergängen der seltenen Erden (s. Abb. 3, 14a) verschwindet die Linienstruktur bei den Absorptionsspektren der Übergangsmetalle fast völlig. (Die 39 eV-Struktur bei V könnte ein Rest davon sein, vergl. Abb. 10a, 15). Bisher fehlen numerische Ergebnisse für die Übergangsmetalle, und es ist nicht klar, ob zusätzliche Festkörperwechselwirkungen zur Erklärung der Absorption nötig sind.

Die Ergebnisse an den Al-Legierungen mit V und Fe (Abb. 10a, 11a, 15) legen nahe, daß dies nicht nötig sein sollte, da sich die Absorptionsmaxima durch das Legieren nur unwesentlich verändern, obwohl die Umgebung der Übergangsmetallatome im Kristallgitter zum Teil völlig anders ist.

Bei Pr führen (5p→5d)-Übergänge¹⁴ zum 25 eV-Maximum, das bei PrAl_2 kaum verändert ist. Im Rahmen der RPA-Theorie könnte dieses Maximum als Schwingungsresonanz der 5p-Schale gedeutet werden.

6. Zusammenfassung

Mit Hilfe der Synchrotronstrahlung des Elektronenbeschleunigers DESY wurde zum ersten Mal der Absolutwert des Absorptionskoeffizienten von Al-Legierungen mit den Übergangsmetallen Eisen und Nickel und mit Kupfer und Praseodym im Bereich der M-Absorption der Übergangsmetalle und der L-Absorption von Aluminium gemessen. Für vier V-Al-Legierungen mit einer großen Variation der Al-Konzentration wurde der relative Verlauf der Absorptionsspektren bestimmt.

Durch Anwendung einer Zweistrahl-Methode konnte die Abweichung des Absorptionsverhaltens von einer Überlagerung der Beiträge der Legierungskomponenten besonders genau festgestellt werden.

Der Absorptionskoeffizient wurde aus der Transmission dünner Schichten bestimmt. Die Schichten wurden durch gleichzeitiges Aufdampfen der Komponenten aus getrennten Quellen hergestellt. Der Fehler des Absorptionskoeffizienten beträgt durchschnittlich $\pm 10\%$.

Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten weicht bei allen Legierungen im Bereich des 105 eV-Al-Minimums am stärksten von einer reinen Superposition ab. Das kann mit Hilfe einer Bandstrukturberechnung für Aluminium verstanden werden.

Der Einsatz der $M_{2,3}$ -Absorption der Übergangsmetalle ist nur bei den Ni-Al-Legierungen gegen die Lage im reinen Übergangsmetall verschoben. Die Aluminium $L_{2,3}$ -Absorptionskante verändert ihre Lage zwischen -1,1 eV bei V-Al 16 % und +0,4 eV bei $CuAl_2$.

Eine einfache Systematik der Verschiebungen mit der Stellung im Periodensystem oder der Elektronegativitätsdifferenz der Komponenten ist nicht zu erkennen. Die Verschiebungen werden im Einklang mit Röntgenemissions- und Kernresonanzmessungen durch veränderte Zustandsdichten im Valenzband interpretiert.

Die Legierungen mit CsCl-Kristallstruktur (NiAl und FeAl) zeigen scharfe, ausgeprägte Absorptionsmaxima im Abstand 2,1 eV bzw. ca. 3 eV von der Al-L_{2,3}-Kante. Ihre Lage stimmt gut mit steilen Strukturen in berechneten Zustandsdichten überein.

Die breiten, prominenten Absorptionsmaxima in den Spektren der Übergangsmetalle V und Fe und im Spektrum von Pr (M_{2,3}-Absorption bei V und Fe, O_{2,3} und N_{4,5} bei Pr) verändern durch das Legieren ihre Lage nicht und kaum ihre Stärke und Form. Dieses Ergebnis spricht für eine atomare Deutung der breiten Maxima.

Anhang A: Einzelheiten der Präparation

A.1 Apparatur und Aufdampftechnik

Abbildung 22 zeigt den Rezipienten der Aufdampfapparatur (Balzers BA K 550).

Die Verdampfungsquelle E ist eine 10 kW-Elektronenkanone (Airco Temescal, Model TIH-270), S ein widerstandsgeheiztes Schiffchen.

Das aus E verdampfte Material wird mit dem Schichtdickenmeßkopf M1, das Material aus S mit M2 gemessen. Die Abschirmbleche A1 und A2 sorgen dafür, daß kein Material aus E nach M2 und keins aus S nach M1 gelangt. Außerdem schützt A2 die Quallen vor gegenseitiger Bedampfung. Die Legierungsfolie entsteht auf einem Träger im Probenrad P, der von beiden Quellen erreicht wird.

Die geometrische Anordnung kann so gewählt werden, weil die Ausbreitung des Dampfes geradlinig erfolgt, wenn die mittleren freien Weglängen der verdampften Materialien groß sind gegen die Abmessungen des Rezipienten. Bei einem Druck von $\sim 5 \times 10^{-7}$ Torr während des Aufdampfens war dies erfüllt.

Das Probenrad P, das ~ 25 cm von den Verdampfungsquellen entfernt ist, kann 6 Träger aufnehmen. Die Elektronenkanone E hat einen wassergekühlten Kathodenblock mit 4 Tiegeln. Das Probenrad und der Kathodenblock können bei ausgepumptem Rezipienten gedreht werden, um in einem Arbeitsgang mehrere Proben herstellen und verschiedene Substanzen verdampfen zu können.

Sollen homogene Legierungen einer vorgegebenen Konzentration aufgedampft werden, so müssen die Aufdampfraten für beide Komponenten in einem wählbaren, konstanten Verhältnis stehen. Deshalb wurde die Aufdampfrate aus dem Schiffchen S elektronisch - rückgekoppelt über M2 - geregelt und konstant gehalten und die richtige Aufdampfrate aus E manuell über die Elektronenemission mit Hilfe von M1 kontrolliert. Die Aufdampfraten lagen je nach verdampfter Substanz zwischen $30 \text{ \AA}/\text{sec}$ und $150 \text{ \AA}/\text{sec}$. Eine aufgedampfte Folie fand keine weitere Verwendung, wenn eine der beiden Raten zu irgendeinem Zeitpunkt während des Aufdampfprozesses um

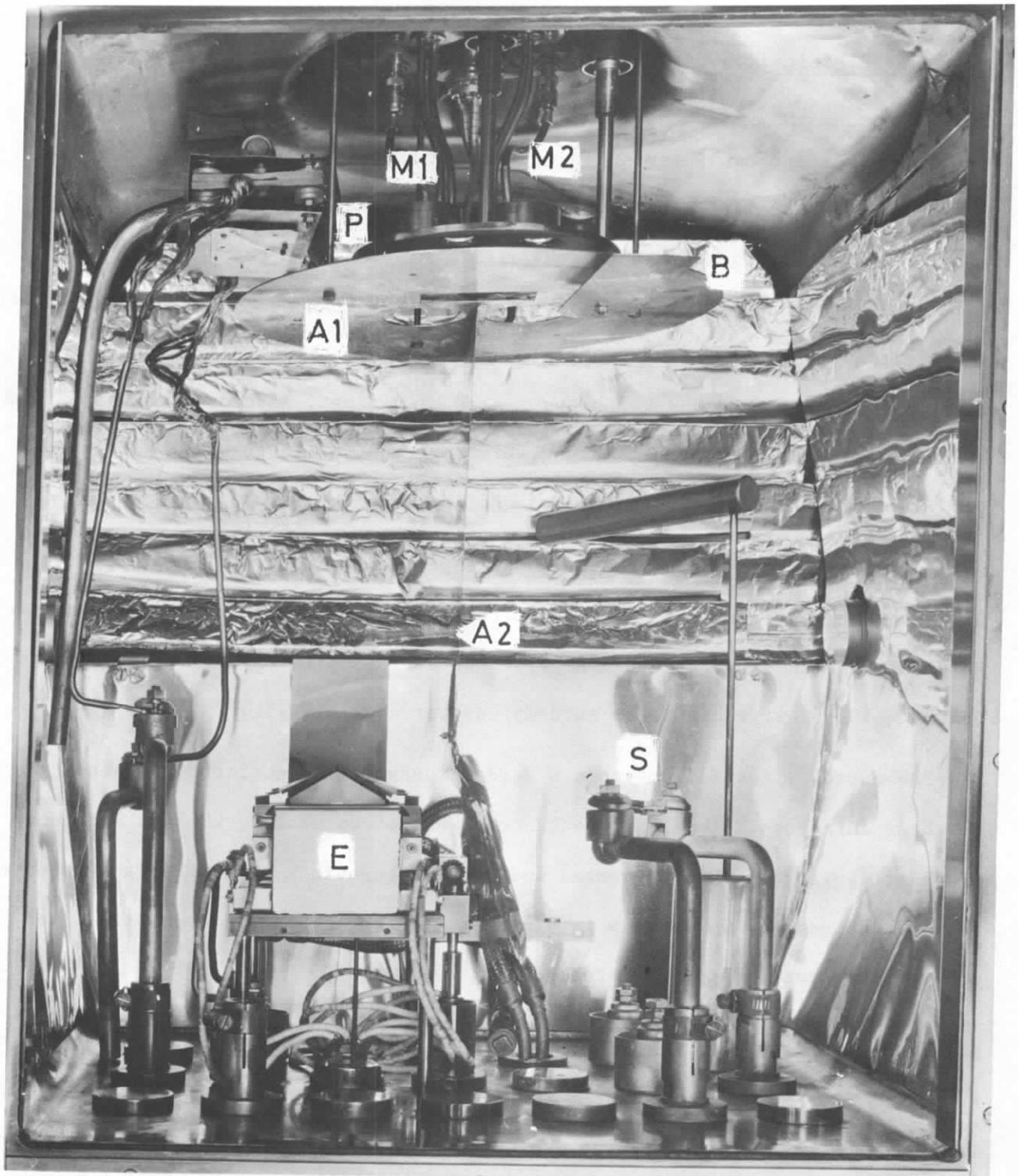


Abb. 22: Rezipient des Aufdampfstandes

mehr als ± 5 % vom Sollwert abwich.

Während des Einstellvorgangs schützte eine Blende B den Probenträger vor Verdampfung. Dadurch wurde gleichzeitig vermieden, daß anfängliche Oberflächenverunreinigungen der Verdampfungsmaterialien den Probenträger erreichten. Beim Verdampfen von Praseodym ergab sich außerdem eine Druckverbesserung während des Einstellvorgangs auf $\sim 7 \times 10^{-8}$ Torr durch die getternde Eigenschaft dieses Metall

Gleichzeitig mit dem Öffnen der Blende B begannen zwei Kompensationsschreiber, die Massen der aufgedampften Metalle zu protokollieren, bis die Blende wieder geschlossen wurde.

Mit Hilfe der Schreiber-Protokolle wurden Schichtdicke und Zusammensetzung der Legierungen berechnet.

A.2 Schichtdickenbestimmung

Die Schichtdickenmeßköpfe (M1 und M2 in Abb. 22) enthalten einen elektrischen Schwingkreis, zu dem ein Quarzscheibchen gehört, das beim Aufdampfen mitbedampft wird. Die Resonanzfrequenz des Schwingkreises ändert sich durch die Massenzunahme auf dem Quarz⁵²:

$$\Delta f = - \frac{f^2}{N \rho_Q} \frac{\Delta m}{F} \quad (10)$$

f ist die Resonanzfrequenz, N die Frequenzkonstante und ρ_Q die Dichte des Quarzes, $\Delta m/F$ ist die Massenbelegung mit der Fremdschicht. $-\Delta f$ wird über einen abstimmbaren Referenzoszillator mit einem Frequenzmeter nachgewiesen und mit einem Schreiber aufgezeichnet.

Trotz der günstigen Anordnung der Quarze und des Probenträgers relativ zu den Verdampfungsquellen (Abb. 22) können Anisotropien der Dampfkegel dazu führen, daß die Massenbelegung auf dem Träger nicht genau gleich der auf dem Schwing-

quarz ist. Außerdem können unterschiedliche Haftkoeffizienten auftreten. Die Quarze wurden deshalb für jede verwendete Substanz und die verschiedenen benutzten Verdampfer mit einem Vielstrahlinterferenzmikroskop nach Tolansky⁵³ geeicht.

Der Fehler des Tolansky-Verfahrens beträgt durch Ungenauigkeiten bei der Ausmessung von Photographien der Interferenzlinien etwa $\pm 40 \text{ \AA}$. Die Eichungen wurden mit ca. 2800 \AA dicken Schichten durchgeführt und sind deshalb mit einem Fehler von $\sim \pm 1,5 \%$ behaftet.

Der Eichfaktor ist frequenzabhängig (s. Gl. (10)). Die Resonanzfrequenz f beträgt etwa 5 MHz. Da die maximal mögliche Frequenzverschiebung wegen der Dämpfung des Schwingquarzes durch die aufgedampfte Schicht etwa 150 kHz beträgt, bleibt die Änderung des Eichfaktors unter 3 %. Sie wurde bei der Auswertung durch lineare Interpolation zwischen den Eichfaktoren vor Beginn der ersten und nach Ende der letzten Dampfung berücksichtigt.

Aus Gleichung (10) folgt für die Schichtdicke einer Aufdampfschicht (reines Metall):

$$D = \frac{\Delta m}{F} \frac{1}{\rho} = C(f^2) \frac{\Delta f}{\rho} \quad (11)$$

C ist der Eichfaktor und ρ die Dichte des kompakten Materials. Dünne Aufdampfschichten sind 5 - 10 % weniger dicht⁵⁴, ihre Dichte nähert sich ρ erst bei etwa 1500 \AA .

Bei den zur Eichung verwendeten Schichten ist D also die tatsächliche Dicke, während die weniger als 800 \AA dicken Proben eine größere Dicke haben als die mit Gl. (11) berechnete. Trotzdem wurde (11) zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten benutzt, weil dadurch die - mit ρ normierte - Massenbelegung zugrunde gelegt wird, die die Absorption ja auch bewirkt.

Die Schichtdicke der Legierungen, die bei der Berechnung von μ (vgl. Gl. (7)) benötigt wird, muß aus den Massenbelegungen der Komponenten auf den beiden Quarzen bestimmt werden:

$$\begin{aligned}\Delta m_L &= \Delta m_{Al} + \Delta m_M \\ D_L &= \frac{\Delta m_L}{F} \frac{1}{\rho_L} \quad \rightarrow \\ D_L &= \frac{1}{\rho_L} (D_{Al} \rho_{Al} + D_M \rho_M) \quad (12)\end{aligned}$$

ρ_L ist die Dichte der Legierung, die sich bei veränderter Kristallstruktur von der gemittelten Dichte der Komponenten unterscheidet (bis zu 10 % bei den untersuchten Legierungen).

Zwei mögliche Fehlerquellen für die Schichtdickenangabe müssen noch untersucht werden.

a) Die Resonanzfrequenz f ist von der Temperatur des Quarzes abhängig. Die Wasserkühlung des Quarzhalters beschränkt die Temperaturerhöhung beim Verdampfen von Metallen auf 3 bis 4° C⁵⁵, der Fehler bei der Frequenzanzeige bleibt dabei unter 1 %. Die höhere Temperatur der Quelle beim Verdampfen von Kohlenstoff verfälscht die Frequenzänderung dagegen stärker. Mit Hilfe des Schreiberprotokolls war es jedoch möglich, diesen Einfluß schon während des Aufdampfens zu berücksichtigen und das endgültige Ablesen auch nach der Abkühlung des Quarzes noch sicher vorzunehmen.

b) Beim Verdampfen mit der Elektronenkanone kann die Dicke der aufgedampften Schicht ungleichmäßig werden⁵⁶, weil reflektierte, energiereiche Elektronen den Substrathalter inhomogen aufladen können und die als Ionen verdampften Substanzen stark auf Bereiche hoher negativer Ladung beschleunigt werden und dort einen Teil der schon gebildeten Schicht zerstäuben. Diese Fehler-

quelle wurde durch eine gute Erdung der Probenträger und Quarze ausgeschaltet, die eine Aufladung der Substrate verhinderte.

A.3 Probenträger und Unterlage

Als Träger dienten Aluminiumringe, auf denen Kupfernetze von 34 μ Maschenweite mit 75 % Transmissivität befestigt wurden. Die Netze wurden mit einem Glasstab mit einer Lösung von 2,5% Collodium in Amylacetat bestrichen. Auf der Collodiumschicht kondensierte der Dampf bei der Herstellung der Folie.

Das Collodium wurde nach dem Aufdampfen mit Amylacetat oder einem 1:1-Gemisch von Aceton und Methanol wieder entfernt. Dazu wurden die Träger vorsichtig senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche in das Lösungsmittel getaucht, in einen Halter gestellt, nach ca. 5 Min. wieder herausgezogen und sofort in einem sauberen Edelgasstrom schnellgetrocknet. Diese Arbeitgänge wurden mit frischem Lösungsmittel wiederholt.

Sehr dünne, Al-reiche Schichten wurden durch die Aceton/Methanol-Lösung zerstört und mußten mit Amylacetat behandelt werden, obwohl dabei die Lösungsgeschwindigkeit kleiner war.

Die Metall- und Legierungsschichten wurden beim Aufdampfen nur dann homogen, wenn die Collodiumschicht lochfrei und eben war. Es wurde sorgfältig darauf geachtet, daß sich keine Staubpartikel auf der Coll.Schicht festsetzen konnten. Die Coll.Schichten mußten möglichst dünn sein, weil sonst die Wärmeleitfähigkeit der Unterlage zu stark vermindert wird. Das führt beim Aufdampfen von Kohlenstoff zu Verbrennungen des Collodiums.

Versuche, Übergangsmetall- oder Legierungsschichten von mehr als 600 Å - 700 Å Dicke herzustellen, mißlingen, weil die bei diesen Substanzen besonders starken inneren Spannungen⁵⁷ dickere Schichten beim Lösen des Collodiums zerrissen oder

aufrollten. Die Spannungen entstehen, weil das verdampfte Material auf der Unterlage abgeschreckt wird und ein Ausgleich der Fehlernungen durch Tempern (vgl. Kap. 3.1) natürlich erst nach Entfernung des hitzeunbeständigen Collodiums durchgeführt werden kann.

Anhang B: Zum experimentellen Aufbau

B.1 Monochromator

Für die Messungen wurde ein Gittermonochromator mit ebenem Vorspiegel, ebenem Reflexionsgitter, fokussierendem Paraboloidspiegel und festem Austrittsspalt benutzt¹⁹. Wird dieser "Gleitspiegelmonochromator" so betrieben, daß Vorspiegel und Gitter stets zueinander parallel sind, so zeichnet er sich durch Unterdrückung höherer Ordnungen bei den Reflexionen am Gitter und an den Spiegeln und durch ständiges Arbeiten im Blaze-Maximum des benutzten Gitters aus.

Der Monochromator erfaßt in dieser Betriebsart Wellenlängen zwischen 350 Å und 45 Å (Photonenenergien von 35 eV bis 270 eV). Im Bereich der kleinen Photonenergien geht dabei aber so viel Intensität verloren, daß Messungen unter 60 eV nur schwer möglich sind. Um die bis 30 eV reichenden Strukturen in den Absorptionsspektren der untersuchten Metalle und Legierungen noch zuverlässig messen zu können, wurde das Gitter etwa 2° gegen die Parallelstellung zum Vorspiegel gedreht. Dadurch konnte der Arbeitsbereich des Monochromators auf 20 eV bis 180 eV verändert werden. Gleichzeitig wurde das Auflösungsvermögen von etwa 600 auf 900 verbessert.

Gegen diese Vorteile für die Messungen mußten zwei mögliche Nachteile abgewogen werden:

- a) Das Gitter wird nicht mehr im Blaze-Winkel bestrahlt. Die Abweichung ist aber nur gering und die dadurch verursachten Intensitätsverluste bleiben klein. Sie werden im kritischen Bereich unterhalb 50 eV durch die kleineren Glanzwinkel bei den Reflexionen weit überkompensiert.
- b) In der Parallelstellung von Vorspiegel und Gitter wird die Unterdrückung von höheren Ordnungen dadurch erreicht, daß bei den verwendeten goldbedampften optischen Elementen die einfallswinkelabhängige kleinste Wellenlänge λ_c , die

von den Oberflächen noch reflektiert wird, für alle λ so liegt, daß gilt:

$$\lambda/n < \lambda_c < \lambda \quad n \geq 2 \quad (13)$$

λ und die höheren Ordnungen λ/n sind die durch den Austrittsspalt festgelegten Wellenlängen. Mit dem um 2° gedrehten Gitter gilt (13) für Goldoberflächen nicht mehr. Mit einem neubedampften Vorspiegel wurden experimentell auch tatsächlich Beiträge der 2. Ordnung in den Spektren mit Hilfe von ausgeprägten Absorptionsstrukturen und unter Benutzung von Filtern gefunden. Die Spektren mit einem schon mehrere Stunden bestrahlten Vorspiegel waren jedoch frei von der 2. Ordnung. Das ist auf dünne Kohlenstoffschichten auf den optischen Elementen zurückzuführen, die den Verlauf der Reflektivität offenbar so verändern, daß Gl. (13) auch für das verdrehte Gitter gilt. Der Kohlenstoff wird durch den energiereichen Teil der Synchrotronstrahlung aus Kohlenwasserstoffen gebildet, die auch bei einem Druck von 10^{-6} Torr noch in Spuren in den Apparaturen vorhanden sind.

B.2 Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit

Als Detektoren (D1 und D2 in Abb. 6) dienten zwei offene 20-stufige Elektronenvervielfacher (Johnston Typ MM1). Die Kathoden dieser Verstärker bestehen aus Kupfer-Beryllium-Netzen. Die Photoausbeute von Cu-Be wird unterhalb von 70 eV sehr gering, während sie zwischen 116 eV und 127 eV durch die Anregung von 2 Exzitonen des Berylliumoxids drastisch anwächst^{15,58}. Deshalb hängt die Nachweisempfindlichkeit stark von der Photonenenergie ab und Messungen unterhalb von 70 eV und im Bereich der Aluminium- L_1 -Absorptionskante bei 117 eV würden sehr ungenau werden. Ein zusätzlicher Meßfehler würde bei direktem Photonenbeschuß der Cu-Be-Kathoden dadurch entstehen, daß sich die Nachweisempfindlichkeit auf den Kathoden um ca. 3 %/mm ändert¹⁵ und örtliche Schwankungen des am rotierenden Spiegel (vergl. Abb. 6) reflektierten Strahls Signalveränderungen bewirken.

Um diese Nachteile auszuschalten, wurden neue Kathoden entwickelt. Verwendung fanden Bleche, die mit einem geeigneten Material homogen bedampft wurden. Die Bleche wurden 500 eV gegen die ursprüngliche Kathode vorgespannt und für beide Detektoren unter demselben streifenden Winkel von ca. 15° in den Strahlengang gebracht. Die Photoelektronen treffen so auf einen größeren Fleck der ursprünglichen Kathode, die jetzt als erste Dynode arbeitet. Untersuchungen von W. Gudat und C. Kunz⁵⁹ haben gezeigt, daß Kohlenstoff und Kaliumchlorid zwischen 20 eV und 180 eV Photonenenergie eine hohe Photoausbeute ohne scharfe, ausgeprägte Strukturen haben. Bei Testmessungen ergaben mit KCl bedampfte Kathodenbleche die günstigsten Ergebnisse.

Anhang C: Absorptionskoeffizient von Au und AuAl₂

Über die elektronische Struktur der intermetallischen Verbindung AuAl₂ gibt es eine Reihe von neueren Untersuchungen (z.B. Ref. 38, 43, 60). J. Karlau et al.⁶¹ haben die Absorption von AuAl₂ zwischen 70 eV und 120 eV gemessen. Die Messungen wurden im Rahmen dieser Arbeit wiederholt, da eine gewisse Unsicherheit über die Qualität der benutzten Proben herrschte, bei denen Beimischungen anderer Phasen neben AuAl₂ mit CaF₂-Kristallgitter festgestellt wurden und Korrekturen des gemessenen Spektrums wegen eines Beitrages von Al₂O₃ nötig waren.

Durch die verbesserte Kontrolle der Aufdampfraten (vgl. Kap. 3.1) und das Aufdampfen bei einem wesentlich geringeren Druck konnten diese Bedenken teilweise ausgeräumt werden, zum Teil hat sich ein etwas abweichender Verlauf der Absorption ergeben (Abb. 23). Bei den hier benutzten Proben wurden bei Elektronenbeugungsaufnahmen keine Reste von Al oder Au festgestellt. Im Absorptionsspektrum ließen sich keine Verunreinigungen durch Al₂O₃ mehr feststellen, Korrekturen am gemessenen Spektrum wurden nicht durchgeführt.

Es konnte geklärt werden, daß der Einsatz der Al-L_{2,3}-Absorption in AuAl₂ tatsächlich - wie in Ref. 61 angegeben - bei 72,9 eV liegt und die Kante bei 74,3 eV und das Maximum bei 74,9 eV innerhalb des Leitungsbandes der Legierung auftreten (Abb. 23, Tabelle 4).

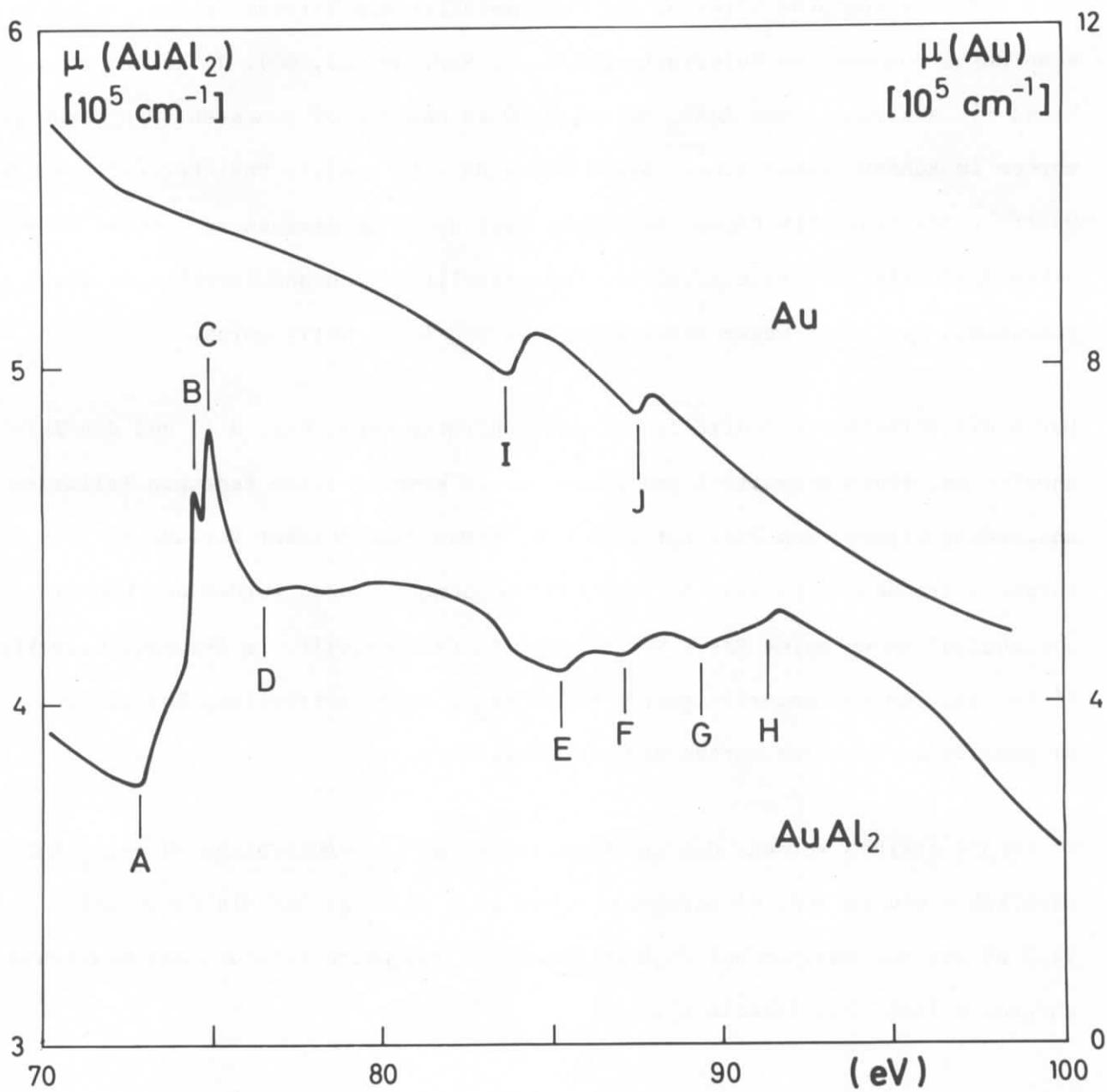


Abb. 23

Tabelle 4

Strukturen in AuAl₂

A	Einsatz Al-L _{2,3}	72.9 eV	72.9 eV ³⁸
B	Maximum	74.5 eV	
C	Maximum	74.9 eV	
D	Minimum	76.6 eV	
E	(Einsatz Au-N ₇ (Leg.))	85.3 eV	84.5 eV ⁴³
F	Anstieg	87.2 eV	
G	(Einsatz Au-N ₆ (Leg.))	89.5 eV	
H	Anstieg	91.4 eV	
I	Einsatz Au-N ₇ (Metall)	83.7 eV	83.15 eV ⁴³
J	Einsatz Au-N ₆ (Metall)	87.7 eV	

Die Energieangaben für die Absorptions- und Röntgenemissionsmessung³⁸ sind auf den Einsatz der Al-L₃-Kante im reinen Al bei 72,6 eV bezogen, die Angaben der ESCA-Messung⁴³ auf die Bindungsenergie von Rh M₅ bei 306.6 eV.

Die Lage der Strukturen D bis H stimmt mit der in Ref. 61 überein, in der Form des Spektrums gibt es Abweichungen. Die Strukturen E und G wurden versuchsweise mit der Lage der verschobenen N_{6,7}-Kanten des Goldes identifiziert. Der jeweils im Abstand von 1,9 eV folgende Anstieg könnte auf denselben Valenzbandeffekt zurückzuführen sein, wie das Maximum C nach dem Einsatz der Al-Absorption.

Literaturverzeichnis

1. D.L. Greenaway and G. Harbeke in "Optical Properties and Bandstructure of Semiconductors", Pergamon Press (1968), S. 4 ff
2. D.H. Tombouliau, Handbuch d. Phys. (Ed. S. Flügge), Bd. XXX, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1957)
3. J.C. Philipps and F. Mueller, Phys.Rev. 155, 594 (1967)
4. J.W.D. Connolly and K.H. Johnson, Nat.Bur.Stand. (U.S.), Spec.Publ. 323 (1971), S. 19
5. D. Fabian, in "Processus électroniques simples et multiples du domaine X et X-UV", Colloques internationaux du centre national de la recherche scientifique N° 196, Paris (1970), C4-317
6. J. Clift, C. Curry, and B.J. Thompson, Phil.Mag. 8, 593 (1963)
7. S. Hüfner, G.K. Wertheim, R.L. Cohen, and J.H. Wernick, Phys.Rev.Lett. 28, 488 (1972)
8. H. Jones, Proc.Roy.Soc. A 144, 255 (1934)
9. J.H.O. Varley, Phil.Mag. 45, 887 (1954)
10. B. Velický, S. Kirkpatrick, and H. Ehrenreich, Phys.Rev. 175, 747 (1968)
11. G.M. Stocks, R.W. Williams, and J.S. Faulkner, Phys.Rev. B 4, 4390 (1971)
12. P.W. Anderson, Phys.Rev. 124, 41 (1961)
13. L. Pauling in "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press (1960)
14. K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren, and B. Lindberg, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Ups. IV 20, 1 (1967) S. 76 ff
15. J. Karlau, Diplomarbeit, Hamburg (1972)
16. R.W. Hofman, R.D. Daniels, and E.C. Crittenden jr., Proc.Phys.Soc. B 67, 497 (1954)
17. R.G.W. Wyckoff in "Crystal Structures" Vol. 1 und 2, Interscience Publ., New York, London, Sydney (1965)
18. R.P. Godwin, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 51, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1969

19. H. Dietrich and C. Kunz, Rev.Sci.Instr. 43, 434 (1972)
20. W. Gudat, J. Karlau, and C. Kunz, wird veröffentlicht in Appl.Opt. 13 (Aug.1974)
21. U. Nielsen, Proceedings of the Int. Symposium for Synchrotron Radiation Users, Daresbury (1973), S. 13
22. G. Bauer, Ztschr. Elektrochem. 49, 208 (1943)
23. A.J. Bradley and A. Taylor, Phil.Mag. S. 7. 23, 1049 (1937)
24. N. Takahashi and K. Mihama, Acta Metallurgica 5, 159 (1957)
25. G.H.C. Freeman, Brit.J.Appl.Phys. 16, 927 (1965)
26. H.-J. Hagemann, W. Gudat und C. Kunz, wird veröffentlicht
27. M.W. Williams and E.T. Arakawa, J.Appl.Phys. 43, 3460 (1972)
28. K. Codling and R.P. Madden, Phys.Rev. 167, 587 (1968)
29. C. Gähwiller und F.C. Brown, Phys.Rev. B 2, 1918 (1970)
30. R. Haensel, C. Kunz, T. Sasaki und B. Sonntag, J.Appl.Phys. 40, 3046 (1969)
31. W.R. Hunter, J.Opt.Soc.Am. 54, 208 (1964); J. de Physique 25, 154 (1964)
32. B. Sonntag, R. Haensel, and C. Kunz, Sol.State Comm. 7, 597 (1969)
33. W. Gudat and C. Kunz, phys.stat.sol. (b) 52, 433 (1972)
34. R. Haensel, P. Rabe, and B. Sonntag Sol.State Comm. 8, 1845 (1970)
35. S. Yamaguchi, S. Sato, E. Ishiguro, O. Aita, T. Hanyu, and H. Koike, Proc. of the III. Int. Conf. on VUV Rad.Phys., Y. Nakai, Ed., Tokyo (1971),
2a C 2-4
36. M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill, New York (1958)
37. L.M. Watson, Q.S. Kapoor, and D. Hart, wird veröff. in Proc. of the Int. Symposium on X-Ray Spectra and Electronic Structure of Matter, München (1972)
38. Q.S. Kapoor, L.M. Watson, D. Hart, and D.J. Fabian, Sol.State Comm. 11, 503 (1972)
39. E.J. McGuire, Phys.Rev. 175, 20 (1968)
40. L.Hedin, B.I. Lundqvist, and S. Lundqvist, Nat.Bur.Stand. (U.S.) Spec. Publ. 323 (1971) S. 233
41. J.W.D. Connolly, Int. J. of Quantum Chem. Vol. III S, 807 (1970)
42. D.O. Van Ostenburg, D.J. Lam, H.D. Trapp, and D.W. Pracht, Phys.Rev. 135, A455 (1964)

43. R.E. Watson, J. Hudis, and M.L. Perlman, Phys.Rev. B 4, 4139 (1971)
44. L. Brewer, in Phase Stability in Metals and Alloys, P.S. Rudman, J. Stringer, and R.I. Jaffee, Eds., Mc Graw Hill, New York (1958) S. 39
45. A.J. Bradley and A. Taylor, Proc. Roy. Soc. A 159, 62 (1937)
46. A. Wenger, G. Bürri, and S. Steinemann, Sol.State Comm. 9, 1125 (1971)
47. J.A. Seitchick and R.H. Walmsley, Phys.Rev. 137, A 143 (1965)
48. Diskussionsbeitrag zu (4)
49. J.L. Dehmer, A.F. Starace, U. Fano, J. Sugar, and J.W. Cooper, Phys.Rev. Lett. 26, 1521 (1971)
50. J. Sugar, Phys.Rev. B 5, 1785 (1972)
51. G. Wendin, J. Phys. B 3, 455 (1970); wird veröffentlicht in Phys. Letters A
52. G. Sauerbrey, Z. Phys. 155, 206 (1959)
53. S. Tolansky, Phil. Mag. 36, 225 (1945) und "Multiple Beam Interferometry of Films and Surfaces", Oxford U.P., London (1948)
54. H. Ebel und F. Hengstberger, Z. Naturf. A 25, 1984 (1970)
55. H.K. Pulker und H. Hilbrand, Z. Angew. Phys. 23, 15 (1967)
56. F.L. Schuermeyer, W.R. Chase und E.L. King, J.Appl.Phys. 42, 5856 (1971)
57. L. Holland, "Vacuum Deposition of Thin Films", Chapman and Hall Ltd., London (1963), S. 212
58. W. Gudat und C. Kunz, Phys.Rev. Lett. 29, 169 (1972)
59. W. Gudat und C. Kunz, private Mitteilung
60. A.C. Switendick, Nat.Bur.Stand. (U.S.) Spec. Publ. 323, S. 297 (1971)
61. W. Gudat, J. Karlau und C. Kunz, DESY SR 72/16, Hamburg (1972)

Diese Arbeit entstand in der Abteilung Synchrotronstrahlung des
II. Instituts für Experimentalphysik der Universität Hamburg
und der Forschungsgruppe F 41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron
Hamburg.

Allen Mitgliedern der Gruppe F 41, die mit mir die Resultate meiner
Messungen diskutiert haben, möchte ich an dieser Stelle danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. C. Kunz für die Betreuung
der Arbeit, der mir durch seine Ratschläge bei der experimentellen
Durchführung und durch Anregungen und Kritik bei der Interpretation
der Ergebnisse viel geholfen hat.

Herrn W. Gudat gebührt Dank für seine bereitwillige Unterstützung
bei den Messungen. Herrn J. Peper danke ich für die Anfertigung
der Elektronenbeugungsaufnahmen von den untersuchten Proben und
Herrn W. Schmidt für die Konstruktion einer Drehvorrichtung für
die Tiegel der Elektronenkanone. Herr J. Karlau ermöglichte mir,
mich schnell in die Präparations- und Meßmethoden einzuarbeiten.

Frau E. Thumann danke ich für das Schreiben dieser Arbeit.

[The page contains extremely faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the document. The text is too light to transcribe accurately.]