

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНАМИ  
В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ \*)**

Г. Фридман

## ВВЕДЕНИЕ

Опыты Франка и Герца по соударениям электронов с атомами ртути показали, что неупругое рассеяние электронов сопровождается дискретными потерями энергии. В 1941 г. Рутеман впервые обнаружил наличие дискретных и кратных  $14,7$  эв потерь энергии электронами при прохождении их через алюминиевую фольгу. В то время как энергетические потери в газах могут быть легко согласованы со схемой термов атома путем сопоставления с оптическими спектрами, для случая потерь энергии в твердом теле соответствующие спектры лежат в области мягких рентгеновских лучей, и из-за больших экспериментальных трудностей подобное сопоставление было затруднено<sup>1</sup>. К тому же в твердом теле следует ожидать гораздо более сложных соотношений для взаимодействия первичного электрона со средой<sup>2</sup>. В настоящее время нельзя сказать что-либо определенное о механизме неупругого рассеяния электронов в твердом теле. Наряду с попытками истолковать наблюдаемые явления совершенно аналогично опыту Франка и Герца (Бете, Блох, Слэтер) возможен в частности, путь объяснения, исходящий из представления о коллективном взаимодействии первичного электрона со всем электронным газом твердого тела (плазменная теория Пайнса и Бома). Ввиду того, что различные теории нередко почти эквивалентно описывают количественные результаты наблюдений, трудно указать эксперимент, позволяющий однозначно выбрать ту или иную теорию<sup>3</sup>. Наряду с этим правильное толкование часто затрудняется противоречивыми результатами измерений. Тот факт, что величины энергетических потерь при рассеянии характерны для данного рассеивающего вещества и что они совершенно не зависят от энергии первичных электронов, с полной достоверностью обнаружен в большом числе работ для всех исследованных веществ. Обзор промеренных до настоящего времени энергетических потерь показывает, что существуют еще некоторые, не указываемые в работах параметры опыта, которые влияют на величину этих потерь и, следовательно, затрудняют сравнение данных различных авторов. Различия результатов измерений очень часто выходят далеко за пределы указываемой точности. Нередко данные разных авторов об интенсивности и полуширине наблюдаемых линий не согласуются друг с другом. Поэтому необходимо тщательнее контролировать условия опытов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

В этом разделе мы остановимся подробнее на применяемых различными авторами методах измерения. В некотором отношении простейшая установка встречается у Рудберга<sup>4</sup>, который с 1929 по 1936 г. провел

\*) Fortschritte der Physik 5, 51 (1957). Перевод В. А. Киселева.

первые точные и систематические исследования. Уже он столкнулся с двумя существенными экспериментальными трудностями, выявляющимися при изучении характеристических потерь в твердых телах. Это — с одной стороны, трудности подготовки вещества к исследованию с соблюдением высоких требований чистоты и, с другой стороны, трудности получения высокой разрешающей способности электронного спектрографа. В аппаратуре Рудберга, которая не претерпела существенных изменений в последующих работах Турibuля и Фарнворта, а также Райхерца и Фарнворта<sup>5</sup>, электроны с энергией от 40 до 300 эв (а в некоторых случаях до 900 эв) отражались от тонкого слоя, который напылялся на металлическую пластинку непосредственно в вакууме спектрографа. Сразу же после отражения, через узкую входную щель электроны попадали в однородное магнитное поле и, описывая в нем полуокружность, собирались на щели анализатора. За щелью помещался цилиндр Фарадея, соединенный с чувствительным электрометром или с электрометрической лампой. Как известно, пучок электронов, исходящих из одной точки и обладающих равными скоростями, отклонившись от первоначального направления на  $180^\circ$  в однородном магнитном поле, в первом приближении снова собирается в точку. Скорость электронов задавалась с помощью точно измеряемого потенциала, накладываемого дополнительно к первичному напряжению. При этом напряженность магнитного поля устанавливалась такой, чтобы в отсутствие дополнительного потенциала регистрировались только упруго рассеянные электроны. Смещения точек изображения пучков, обладающих различной скоростью, пропорциональны относительной разности скоростей и радиусу траектории. При радиусе траектории 2,5 см и энергии первичных электронов 200 эв Рудберг использовал ширину входной и выходной щелей, которая соответствовала разности энергий  $8 \cdot 10^{-3}$  эв, что принималось за ширину аппаратной функции. Разрешающая способность ограничивалась приблизительно 0,8 эв вследствие теплового распределения по энергиям первичных электронов, эмитируемых раскаленной вольфрамовой нитью. Многие из спектрограмм обнаруживают характерную для максвелловского распределения асимметрию в форме кривой упруго рассеянных электронов. Полуширина наблюдаемых максимумов возрастает на величину, равную полуширине для упруго рассеянных электронов (в данном случае на 0,8 эв). Положение же максимума сдвигается в зависимости от формы кривой упругого и неупругого рассеяния вплоть до нескольких десятых вольта. При используемом здесь методе построения кривой рассеяния по точкам флуктуации тока, первичной энергии и магнитного поля, а также часто наступающие явления натекания заряда ограничивают точность определения резких характеристических максимумов величиной, приблизительно равной 0,1 эв. В случае более пологих максимумов чувствительность их обнаружения существенно снижается из-за ограниченной точности регистрации.

Вся вакуумная установка могла быть разогрета до  $400^\circ\text{C}$ , а исследуемые слои — до  $1500^\circ\text{C}$ . Рудберг достиг вакуума ниже  $10^{-7}$  мм Hg, Фарнворт — ниже  $5 \cdot 10^{-8}$  мм Hg. Полученная Рудбергом чистота обрабатываемых поверхностей не достигалась ни в одной из последующих работ.

#### УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА

Существенного прогресса в наблюдении характеристических потерь достиг Рутеман в 1941—1948 годах<sup>6</sup>, применив электроны с первичной энергией порядка 6 кэв. Он впервые обнаружил необычайно резкие кратные характеристические потери электронов, проходящих сквозь тонкую алюминиевую фольгу. Так как длина свободного пробега характеристиче-

ски рассеянных электронов уменьшается со снижением их первоначальной энергии, то измерения однократных актов рассеяния электронов с малыми энергиями невозможны даже при использовании тончайших слоев. Рутеман добился необходимой разрешающей способности благодаря большему в 7 раз, чем у Рудберга, радиусу траектории (17,5 см), а также благодаря, по крайней мере частично, исправлению ошибок изображения второго порядка.

Две коаксиальные катушки с током создают в середине лежащей между ними кольцеобразной области высоко однородное магнитное поле (рис. 1). Радиальный спад этого поля наложением дополнительного поля корректирующей катушки изменяется так, чтобы возникающее на экране или фотопластинке изображение (далее везде называемое линией) повернутой на  $180^\circ$  входной щели получалось максимально резким. Точное положение фокальной плоскости магнитной цилиндрической линзы отыскивается экспериментально посредством фокусировки «смещенных линий», получаемых при несколько измененном первичном напряжении. Полуширина энергетического распределения электронов, которые на своем пути не подвергались неупругому рассеянию, составляла при первичной энергии 4 кэв 2,2 эв и при 7,5 кэв 3 эв. Если вычесть тепловую полуширину электронов 0,8 эв, то получим аппаратную ширину линии, соответственно равную 1,4 и 2,2 эв. Эти величины учитывают наряду с незначительным несовершенством электронной оптики также флуктуации первичного напряжения, не превышающие, например, в случае 5 кэв — электронов 0,03%. Низкочастотные флуктуации (для времен экспозиции до 5 мин.) трансформаторной схемы питания Рутеман устранил с помощью барреторов, высокочастотные флуктуации — применением электронного стабилизатора. Достаточное постоянство магнитного поля легко обеспечивается применением нескольких аккумуляторов. За входной щелью помещается приспособление, позволяющее экспонировать различные образцы и ограничивать угловую апертуру  $\beta$  рассеянного пучка. Наблюдаемая область углов рассеяния  $\theta$  была меньше  $4^\circ$ , диафрагмирование  $\beta$  составляло  $1-3^\circ$ , позднее  $0,5-2^\circ$ . Возникающее на фотопластинке изображение после построения с помощью марок почернения фотометрической кривой давало непосредственно энергетическое распределение рассеянного излучения. Калибровка спектрографа производилась с помощью «смещенных линий», получаемых ступенчатым изменением первичного напряжения ступенями по 10 в. Чувствительность обнаружения резких максимумов, экспериментально определяемая из разброса градуировочных измерений смещенных линий, составляла приблизительно 0,2 эв. Тонкие слои изготовлялись либо путем напыления вещества на каменную соль и последующим растворением в воде, либо путем напыления на тонкие коллоидные пленки. Происходящие при этом изменения в слоях, как, например, окисление при растворении в воде, могут быть выявлены только путем сравнения различным способом изготовленных слоев. Неизвестно, как определялись указываемые толщины слоев.

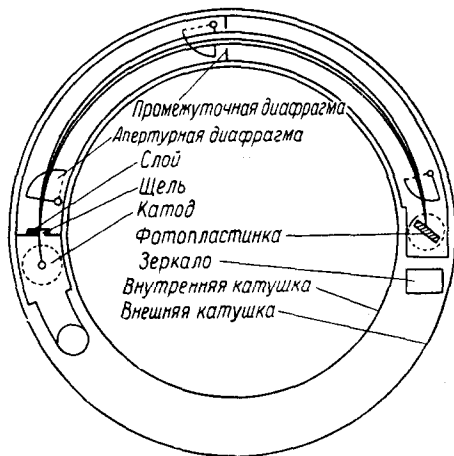


Рис. 1. Схема установки Рутемана.

Измерения Ланга (1948) производились на аналогичной аппаратуре, использовались слои на коллодиевой подложке. Толщина слоев определялась по их оптической прозрачности<sup>7</sup>.

В 1951 г. Гешлёлл применил 70-градусную магнитную цилиндрическую линзу и добился такого же разрешения, что и в усовершенствованном методе Рутемана. Так как в этом случае входная щель и изображение достаточно удалены от линзы, то имеется значительно большая свобода в установке термокатода<sup>8</sup>. Регистрация производилась фотографическим методом. Магнитное поле (радиус траектории 20 см) создавалось очень однородным магнитом из мягкого железа. Угол рассеяния в этой установке мог выбираться практически любой. В ходе дальнейших работ Фридманом было достигнуто еще большее разрешение путем улучшения коррекции ошибок второго порядка, путем исправления искажений, вносимых спадом поля, на краю магнита, а также путем еще более сильного диафрагмирования ( $\beta \cong 10^{-3}$ ) пучка электронов. Теоретическая аппаратная ширина линии составляла для 6 кэв электронов менее чем 0,1 эв. Экспериментально полученная кривая энергетического распределения первичных электронов имела типично максвелловскую форму с полушириной 0,8 эв. Определяемая из калибровочных измерений чувствительность обнаружения максимумов составляла 0,1 эв. Исследуемые слои изготовлялись путем напыления на тонкие подложки из формвара. Как перед съемкой спектрограммы, так и после нее слои изучались в электронном микроскопе. Структура слоя устанавливалась по дифракционным снимкам. Толщина напыленных слоев определялась путем наблюдения интерференционных полос равной толщины (метод Толанского).

#### ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР<sup>25</sup>

Применение значительно более высоких энергий первичных электронов вплоть до 100 кэв с сохранением, по крайней мере, настолько же хорошего абсолютного разрешения, как и в магнитном методе, стало возможным

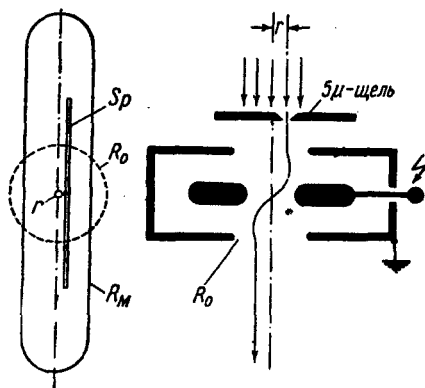


Рис. 2а. Анализатор Мёлленштедта. Слева — общий вид, справа — разрез с изображением хода электронных лучей.  $S_p$  — щель анализатора.

благодаря введению Мёлленштедтом в 1949—1952 гг. электростатического анализатора скоростей<sup>10</sup>. В электростатической линзе обычной конструкции встречное поле средних электродов резко затормаживает и отклоняет электроны при увеличении расстояния  $r$  от оптической оси. Поэтому электрон в пределах линзы несколько раз пересекает ее оптическую ось, прежде чем достигает плоскости изображения, что приводит к смещению изображения малого отверстия с увеличением  $r$ . Малые относительные различия скоростей электронов в силу торможения резко возрастают и приводят к небольшим изменениям  $r$ , которые могут быть очень

хорошо разрешены. Для облегчения расцифровки получаемых таким образом спектрограмм Мёлленштедт заменил круглую диафрагму узкой щелью (5  $\mu$ ), помещаемой на оптимальном расстоянии  $r$  от оптической оси линзы большого диаметра (рис. 2). Это расстояние  $r$  отыскивается экспериментально. Чтобы избежать влияния трудно устранимых флуктуаций высокого напряжения на изображение щели, используется тот

факт, что преломляющие свойства электростатической линзы зависят только от отношения первичного напряжения к потенциалу линзы. Если подавать напряжение на линзу через потенциометр, питаемый первичным напряжением, то это отношение остается постоянным. Позднее Мёлленштедт использовал в качестве входной щели анализатора уменьшенное с помощью промежуточной линзы изображение оптической щели. Благодаря этому он достиг аппаратной ширины линии порядка нескольких сотых эв. Измеренная полуширина энергетического распределения оксидированного катода составляла 0,5 эв. Для калибровки спектрографа по-прежнему на первичное напряжение накладывалось напряжение батареи, при этом напряжение линзы оставалось неизменным. По результатам измерений на «смещенных линиях» Мёлленштедт оценивает чувствительность своей установки в 0,1 эв при 35 кэв. Мёлленштедт поместил в электронный микроскоп обычной конструкции электростатический анализатор и получил возможность подробнее исследовать слои до съемки спектрограммы; 5  $\mu$ -щель при этом убиралась из хода лучей. Мёлленштедтом были обнаружены и изучены характеристические потери многих веществ.

В дальнейшем многие исследователи применяли с небольшими изменениями метод измерений, разработанный Мёлленштедтом. В 1954 г. Клейн устранил с помощью слабой цилиндрической линзы (тоже большого диаметра), помещаемой за анализатором, продольное размытие изображения щели, вызываемое анализатором, и благодаря этому добился заметного повышения интенсивности. Он наблюдал электроны, зеркально отраженные под углом  $5^\circ$  от слоев, которые могли быть разогреты до  $200^\circ\text{C}$ . При попытке исследовать отражение электронов на монокристалле КВг, он обнаружил, что кристалл разрушается из-за большой интенсивности пучка. Клейн не описывает воздействие лучей на другие, им исследованные вещества.

Мартон и Ледер (1953) применили вместо фотографической пластинки автоматическую регистрацию спектра посредством флуоресцирующего экрана, соединенного с фотоумножителем<sup>12</sup>. Эти авторы избегали помещения объектива за рассеивающим слоем между 5  $\mu$ -щелью и линзой анализатора, чтобы исключить вызываемые его хроматической aberrацией искажения в распределении интенсивности на спектрограмме. При изучении структуры слоев установка работала по принципу теневого микроскопа. Для исследования щелочных металлов слои изготавливались путем напыления непосредственно в вакууме спектрографа ( $2 \cdot 10^{-5}$  мм Hg).

Ватанабе (1954) поместил линзу анализатора между объективом и окуляром магнитного электронного микроскопа<sup>13</sup>.

Чтобы использовать электростатический анализатор для исследования углового распределения неупругого рассеяния, Леонард (1954) отображал дифракционное изображение рассеивающего слоя с помощью допол-

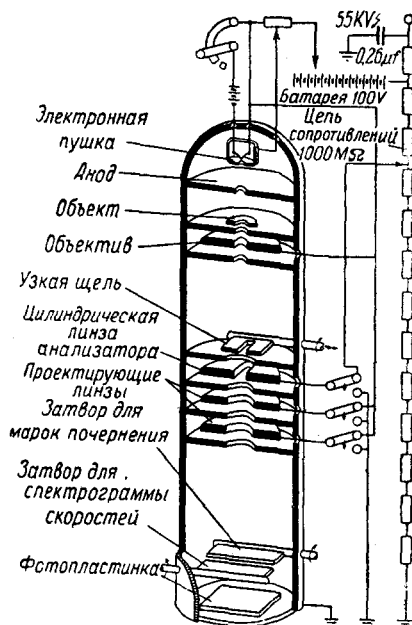


Рис. 26. Электронный микроскоп с анализатором Мёлленштедта.

нительной линзы на плоскость 5  $\mu$ -щели (рис. 3).

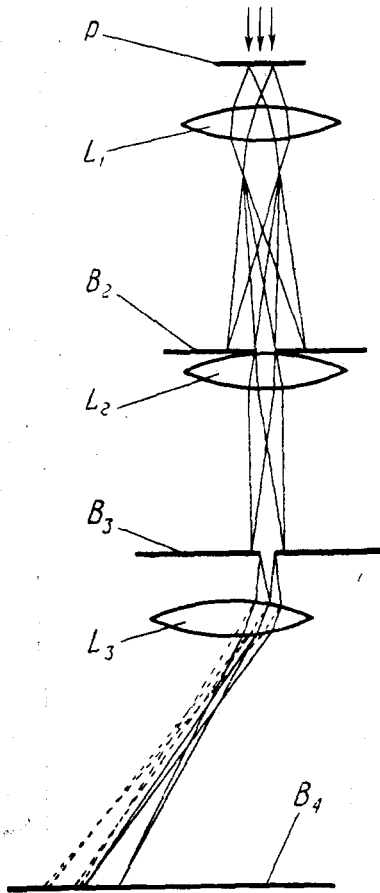


Рис. 3. Ход электронных лучей в установке Леонарда для наблюдения углового распределения.  $B_3$  — щель анализатора.  $L_3$  — линза анализатора.

анализаторе<sup>17</sup>. Достигнутые ими при 100  $\text{кэв}$  разрешения 2  $\text{эв}$  соответствовали аппаратной ширине линии 1,2  $\text{эв}$ .

5  $\mu$ -щели (рис. 3). Путем увеличения дифракционного изображения углы дифракции порядка  $10^{-1}$  были уменьшены до величины максимально допустимой<sup>14</sup> для анализатора апертуры, составляющей  $2 \cdot 10^{-3}$ .

Электростатический анализатор скоростей особенно удобной конструкции был применен Габором в 1954 г.<sup>15</sup> Здесь электростатическое поле цилиндрического конденсатора фокусирует электроны с определенной тангенциальной составляющей скорости на поверхность коаксиального цилиндра, в которой лежат входная и выходная щели. Электроны падают под углом в  $45^\circ$  относительно оси цилиндра. Электроны с несколько отличной тангенциальной скоростью отклонялись на цилиндрическую поверхность несколько другого радиуса (рис. 4). Габор и Жюль исследовали в пропускании золотые слои, напыленные на угольную подложку. Они изучали структуру слоя в электронный микроскоп, толщину слоя определяли по методу Толанского.

Блэксток, Биркгоф и Слэтер (1954) исследовали энергетическое распределение рассеиваемых в слое электронов в зависимости от первичной энергии. При изучении зависимости длины свободного пробега характеристически рассеянных электронов от их энергии эти авторы снижали скорость рассеянных электронов с 20—100  $\text{кэв}$  до величины порядка 100  $\text{эв}$  посредством встречного поля, налагаемого за рассеивающим веществом, и анализировали эти относительно медленные электроны в простом электростатическом ана-

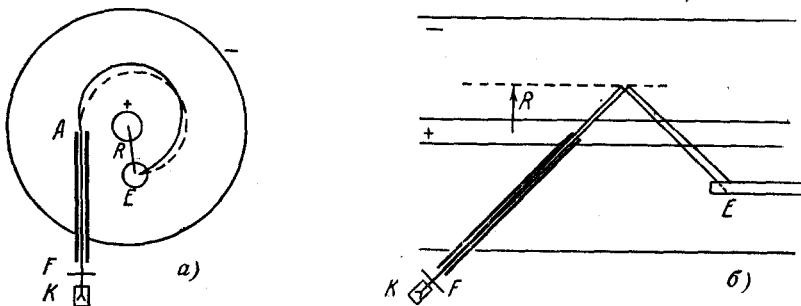


Рис. 4. Электростатический анализатор Габора. а) Ход лучей с радиальной фокусировкой при наблюдении вдоль оси цилиндра. б) Ход лучей при наблюдении перпендикулярно оси цилиндра.  $K$  — катод,  $F$  — рассеивающий слой,  $A$  — входная диафрагма,  $E$  — приемник.

Для изучения энергетического распределения быстрых электронов многими авторами привлекался также классический метод встречного поля (Ленц, Бёрш<sup>18</sup>, Хаберштро<sup>19</sup>). Пучок рассеянных электронов ограничивался диафрагмой и тормозился сильным встречным полем, налагаемым между диафрагмой и приемником. Напряжение встречного поля отличалось от катодного потенциала на точно измеряемую величину батарейного напряжения. Измерялся ток всех частиц с энергией выше задаваемой. Для достижения высокой чувствительности необходимо диафрагмировать пучок рассеянных электронов. При нагревании приемника выше 200°С удаётся избежать образования на нем мешающих угольных слоев. Существенный недостаток метода встречного поля состоит в том, что он дает только интегральные кривые энергетического распределения. Штейнман<sup>20</sup> устранил этот недостаток применением дифференцирующей импульсной схемы. Его аппаратура позволяла регистрировать максвелловское распределение энергии электронов при первичном напряжении 10 кэв.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

В данном разделе мы прежде всего ознакомимся с наблюдаемыми для ряда элементов и соединений спектрами характеристических потерь. Затем остановимся на вопросе о влиянии на эти спектры отдельных условий опыта, как, например, толщины и структуры слоя, «угла рассеяния» и энергии первичных электронов.

В заключение мы рассмотрим угловое распределение характеристически рассеянных электронов, а также зависимость длины свободного пробега между двумя актами неупругого рассеяния от энергии первичных электронов.

Спектры характеристических потерь энергии. В настоящее время спектры характеристических потерь известны для многих веществ. Эти экспериментальные данные получены в основном Мёлленштедтом, Мартоном, Клейном и Ватанабе на электростатическом спектрографе (см. обстоятельный обзор Мартона<sup>2</sup>). В данном обзоре мы ознакомимся со спектрами характеристических потерь тех веществ, которые были исследованы независимо несколькими авторами.

В таком случае, прежде всего следует обратиться к алюминию. Экспериментальные данные о его характеристических потерях приведены в табл. I. Как видно из этой таблицы, все экспериментаторы обнаружили

Таблица I

Характеристические потери энергии в алюминии (в эв)

| Рутеман | Ланг | Гешлёрс | Мёлленштедт | Клейн | Мартон и Ледер | Ватанабе | Габор | Бёрш | Хаберштро |
|---------|------|---------|-------------|-------|----------------|----------|-------|------|-----------|
| 7       | —    | 7,2     | 7           | 6,8   | 6,2            | 6,5      | 7,6   | 8,7  | 7         |
| 14,7    | 14,5 | 14,6    | 15          | 14,9  | 13,9           | 14,8     | 14,6  | 14,9 | 15,2      |
| —       | —    | 22      | 22          | 21,9  | 19,2           | 23       | —     | —    | —         |
| 29,6    | 29,4 | 29,5    | —           | 30    | 27,8           | 29,2     | 29,2  | 29,8 | 30,6      |
| —       | —    | 37      | (36)        | —     | 35,0           | —        | —     | —    | —         |
| 44,3    | 44,2 | 44,5    | —           | 45,6  | —              | 44,3     | 43,8  | —    | —         |
| —       | —    | 52      | —           | —     | —              | —        | —     | —    | —         |
| 59,3    | 58,6 | 59,6    | (54)        | —     | —              | 59       | 58,4  | —    | —         |
| —       | —    | —       | —           | —     | —              | —        | —     | —    | —         |
| 73,8    | 75,2 | 74      | —           | —     | —              | —        | 73,0  | —    | —         |
| —       | —    | —       | —           | —     | —              | 78       | —     | —    | —         |
| —       | 90,4 | —       | —           | —     | —              | —        | —     | —    | —         |

резкий и интенсивный максимум при 14,7 эв, большинство указывает и последующие кратные 14,7 эв дискретные потери в 30, 44 и 59 эв, а также широкий и слабый максимум вблизи 7 эв. В некоторых случаях обнаружены кратные 7 эв потери в 22 эв и 36 эв (четно кратные 7 эв потери незаметны в присутствии серии сильных кратных 14,7 эв потерь). Наличие максимума вблизи 7 эв нельзя объяснить частичным окислением алюминиевых слоев, ибо при исследовании окиси алюминия  $Al_2O_3$  потери энергии электронами в 7 эв не наблюдались. Среднее отклонение от усредненного по данным различных авторов значения характеристической потери в 14,7 эв составляет  $\pm 0,2$  эв, при этом учитывается и резко отличный от прочих результат Мартона (13,9 эв). Среднее отклонение по данным характеристической потери в 7 эв составляет около 0,6 эв. Указанные отклонения еще не выходят за пределы ожидаемой экспериментальной точности определения величины данных характеристических потерь.

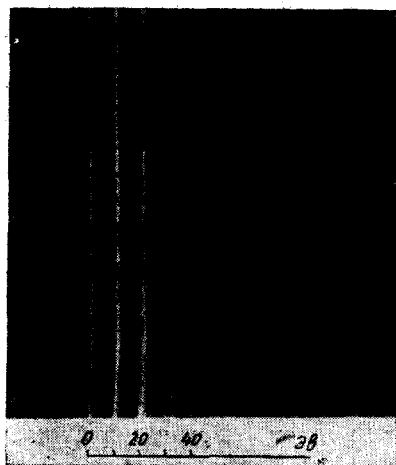


Рис. 5. Характеристические потери энергии в Mg-слое толщиной 600 Å; снимок Ватанабе для случая 25 кэв-электронов.

Характеристический спектр магния содержит ряд дискретных кратных 10,3 эв потерь (см. табл. II). На снимках Ватанабе (рис. 5) еще отчетливо заметны даже четырехкратные потери в 41,5 эв. Полуширина первых двух «линий» по данным этого автора составляет 2 эв и лишь немного превосходит полуширину первичной «линии». На спектрограммах Мартона и Клейна максимум при 20 эв гораздо шире 10 эв-максимума. Последующие кратные потери ими не были обнаружены.

Появление на спектрограммах Клейна слабого максимума вблизи 4,7 эв обуславливается, по-видимому, частичным окислением магниевого слоя, ибо при исследовании окиси магния Ватанабе наблюдал два слабых максимума при 4,5 и 5,5 эв.

Таблица II

Характеристические потери энергии в магнии (в эв)

| Клейн | Мартон и Ледер | Ватанабе |
|-------|----------------|----------|
| 4,7   | —              | —        |
| 10,3  | 9,7            | 10,3     |
| 22,1  | 20,7           | 20,3     |
| —     | —              | 31,2     |
| —     | —              | 41,5     |

Таблица III

Характеристические потери энергии в бериллии (в эв)

| Рутеман | Клейн | Мартон и Ледер | Ватанабе |
|---------|-------|----------------|----------|
| —       | —     | 6,5            | —        |
| 19,0    | 17,3  | 18,9           | 19       |
| 38,1    | 36,7  | —              | 38       |
| 57,3    | 54    | —              | 56       |
| 76,0    | —     | —              | —        |

Бериллий (табл. III). Как Ватанабе, так и Рутеман наблюдали резкую характеристическую потерю в 19 эв, а также три последующие кратные ей потери. Слабый максимум при 6,3 эв, выступающий на снимках Мартона и Ледера, можно отнести, по-видимому, к окиси бериллия,



так как при исследовании BeO Ватанабе нашел максимум вблизи 6,5 эв. Заметим, что магний и бериллий окисляются на воздухе значительно быстрее алюминия. По данным Рутемана и Ватанабе полуширина первой характеристической потери бериллия вдвое превышает полуширину первой характеристической потери алюминия, по данным Мартона — в пять раз. Величины потерь, полученные Клейном, не согласуются с результатами других авторов. В то время как у остальных авторов отклонение от среднего значения составляет менее 0,1 эв, величина первой характеристической потери по Клейну отличается от этого среднего значения на 1,7 эв.

Таблица IV

Характеристические потери энергии в меди (в эв)

| Рудберг |      | Райхерц и Фарнсворт | Ланг | Мёлленштедт | Клейн | Мартон и Ледер | Ватанабе |
|---------|------|---------------------|------|-------------|-------|----------------|----------|
| 34      | —    | 3,0                 | —    | —           | 3,1   | —              | —        |
| —       | 4,2  | —                   | —    | —           | (4,3) | —              | —        |
| 6,9     | 7,3  | 6,0                 | —    | —           | 6,4   | 6,9            | 7        |
| 12,3    | —    | 12,3                | —    | —           | —     | 11,3           | —        |
| 25,5    | 23,6 | 20,0                | 19,0 | 20,4        | 21    | 19,6           | 19,5     |
| 34,5    | —    | —                   | —    | —           | —     | —              | —        |

Медь (табл. IV). Кратные потери не были обнаружены. Резких и интенсивных максимумов не наблюдалось. Экспериментаторы натолкнулись при исследовании характеристических потерь в меди на исключительно большие трудности. Едва ли кто-нибудь из них нашел согласно своим результатам с результатами других исследователей. Обратимся для примера к тщательно выполненной работе Рудберга. Он исследовал несколько массивных медных проб при высокой температуре (600—700° C) и высоком вакууме. Измерения положений максимумов, проводившиеся им многократно на каждой из проб, не укладывались в пределы точности эксперимента. (Так, относительная ошибка в определении положения 25 эв-максимума доходила до 20%.) Полученные Рудбергом четыре спектрограммы не дали сходных результатов. Например, максимумы на первой спектрограмме лежали вблизи 3,5; 6,9 и 25 эв, на второй — единственный максимум вблизи 8,1 эв и т. д. В последующих опытах с холодными, напыленными медными слоями Рудберг нашел три максимума (вблизи 4,2; 7,3 и 23,6 эв). Относительная интенсивность этих линий претерпевала от опыта к опыту сильные изменения.

Данные различных авторов, как видно из табл. IV, тоже неудовлетворительно согласуются друг с другом. При малых первичных энергиях иногда появляются слабые дискретные максимумы. Для высоких первичных энергий характерен широкий и интенсивный максимум при 20 эв (рис. 6).

Подобные же трудности встречаются при исследовании никеля и серебра, хотя эти металлы, по-видимому, значительно меньше подвержены

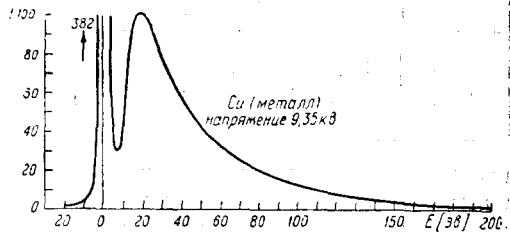


Рис. 6. Фотометрическая кривая Си-спектра Ланга.

окислению, чем медь или алюминий. Так как характеристические потери в окислах тяжелых металлов не изучались, то выделить характеристический спектр чистых металлов невозможно.

Таблица V

Характеристические потери энергии в золоте (в эв)

| Рудберг |      | Мёлленштедт | Мартон и Ледер | Габор и Жюль | Ватанабе |
|---------|------|-------------|----------------|--------------|----------|
| —       | 3,1  | —           | —              | —            | —        |
| —       | 5,8  | —           | 5,2            | —            | 6,5      |
| 7,3     | —    | —           | —              | 8,6          | —        |
| 10,1    | —    | —           | —              | —            | —        |
| —       | —    | 15          | 14,4           | 16,1         | 17,5     |
| 25,9    | 24,0 | —           | 23,9           | 20,0         | 25       |
| —       | —    | —           | —              | 27,5         | —        |
| 35,2    | —    | 30          | 32,0           | 32,2         | 34       |
| —       | —    | 45          | —              | —            | 49       |
| —       | —    | 60          | —              | —            | —        |

Золото (табл. V). Исследуемые фольги в силу исключительной химической устойчивости этого элемента были, по-видимому, совершенно свободны от окислов и загрязнений. Однако, несмотря на это, измерения носили ясно выраженный беспорядочный характер, что вообще типично для веществ, обладающих однократными и обычно широкими характеристическими линиями. Почти всеми экспериментаторами обнаружены характеристические потери в 23 и 32 эв, причем среднее отклонение от усредненных по данным различных авторов значений составляет около 2,5 эв. Появляющиеся иногда на спектрограммах максимумы, лежащие в области от 3 до 15 эв, слабы, но довольно резки. Ошибки эксперимента совершенно не объясняют имеющихся налицо смещений и искажений формы этих максимумов. Примером подобного противоречия служат два ряда данных Рудберга, полученных при неизменной точности эксперимента.

Таблица VI

Характеристические потери энергии в окиси алюминия (в эв)

| Рутеман | Гешлёса | Мёлленштедт | Ватанабе | Хаберштро |
|---------|---------|-------------|----------|-----------|
| 22,3    | 22,5    | 22,5        | 22,5     | 23,7      |
| 45,5    | 45,6    | —           | 46       | —         |

$Al_2O_3$  (табл. VI). Пленки окиси алюминия можно получить различными способами, в частности путем анодного окислирования напыленного слоя алюминия. В процессе изготовления

весьма возможны различного рода загрязнения. Но несмотря на это, результаты различных работ для окиси алюминия в отличие от вышеупомянутых исследований меди, никеля, серебра и золота удивительно хорошо согласуются между собой. Так, первый характеристический максимум с полушириной порядка 15 эв, лежащий вблизи 22,5 эв, указывается различными авторами со средним отклонением от этого значения лишь в 0,3 эв. Двукратный слабый и широкий максимум при 46 эв отсутствует только в спектре Мёлленштедта. Других максимумов, в частности при энергиях ниже 20 эв, не наблюдалось.

Из прочих веществ лишь немногие исследовались одновременно несколькими экспериментаторами, но и в этих редких случаях налицо известное совпадение результатов. Несомненный интерес представляет проведенное Мартоном и другими исследователями сопоставление характеристических спектров металлов со спектрами характеристических потерь некоторых их соединений<sup>2</sup>. Для ряда соединений и соответствующих им металлов ( $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}$ ,  $\text{TeO}_2$  и  $\text{Te}$ ,  $\text{PbS}$  и  $\text{Pb}$ , а также  $\text{SbS}_3$  и  $\text{Sb}$ ) Мартоном было обнаружено сходство их характеристических спектров. Максимумы соединений лишь значительно шире и смещены относительно друг друга на большую величину. Ввиду заметного различия результатов многочисленных исследований приобретает большое значение вопрос о влиянии различных условий опыта на характеристические потери. Достаточны ли полученные до настоящего времени и в дальнейшем излагаемые сведения о влиянии некоторых параметров опыта для объяснения наблюдающегося различия измерений или нет, сказать трудно, ибо тщательного определения различных параметров опыта не производилось. По-видимому, здесь потребуются дальнейшие обширные измерения.

**Влияние толщины слоя и угла рассеяния.** Увеличение толщины слоя вызывает заметное смещение как резких ( $\text{Al}$ )<sup>6</sup>, так и сравнительно широких ( $\text{Se}$ )<sup>9</sup> характеристических максимумов (рис. 7). Причем первый характеристический максимум уширяется при увеличении толщины слоя. Очевидно, что флуктуации толщины слоя приводят к еще большему уширению характеристических линий. Со-

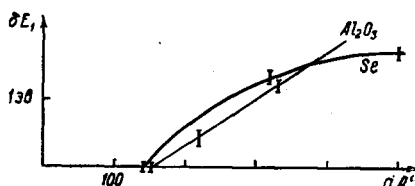


Рис. 7. Смещение  $\delta E_1$  характеристических потерь энергии в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>6</sup> и  $\text{Se}$ <sup>9</sup> с ростом толщины слоя  $d$ .

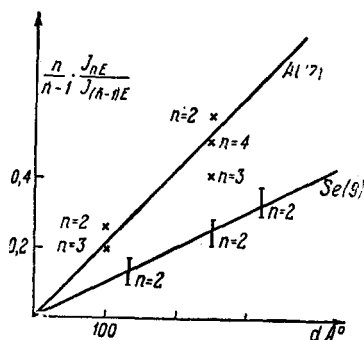


Рис. 8. Зависимость соотношения интенсивностей кратных максимумов от толщины слоя для  $\text{Al}$  (по данным работы<sup>7</sup>) и  $\text{Se}$  (по работе<sup>9</sup>). (Фон кривой рассеяния вычтен.)

отношение интенсивностей характеристических потерь, если толковать кратный характер их последовательности как результаты многократного неупругого рассеяния электронов, стоит в непосредственной связи с толщиной слоя  $d$ . Причем для интенсивностей характеристических максимумов  $J_{nE}$  естественно ожидать в этом случае пуассоновское распределение:

$$J_{nE} = \frac{1}{n!} (\sigma_{\text{diff}} \cdot dN)^n e^{-N\sigma_{\text{tot}}}, \quad (1)$$

где  $N$  — плотность частиц,  $\sigma_{\text{tot}}$  — полное эффективное сечение рассеяния,  $\sigma_{\text{diff}} = \frac{d\sigma_n}{d\Omega} \Delta\Omega$ ;  $\frac{d\sigma_n}{d\Omega}$  — дифференциальное эффективное сечение для неупругого рассеяния. Это предположение находит свое экспериментальное подтверждение в работах Ланга по  $\text{Al}$  и Фридмана по  $\text{Se}$ . Многократные характеристические потери алюминия являются наиболее подходящим материалом для проверки соотношения (1) и измеренных Лангом толщин исследованных фольг. На рис. 8 сопоставлены с помощью соотношения (1) результаты измерения интенсивности характеристических максимумов и толщины слоев, проведенных Лангом и Фридманом.

Уже Рутеман<sup>6</sup> обнаружил наступающее с ростом угла рассеяния увеличение характеристических потерь. В исследованиях с сильно диафрагмированными пучками электронов (Se<sup>9</sup>, Mg и другие<sup>13</sup>) это смещение характеристических максимумов становится заметным уже при очень малых углах рассеяния  $\theta \sim 10^{-3}$  (рис. 9). Наряду со смещением характеристической линии наблюдается с ростом  $\theta$  характерное изменение формы линии, особенно наглядное для широких характеристических максимумов. А именно, контур линии становится круче со стороны меньших энергетических потерь и, наоборот, более пологим со стороны больших потерь энергии. Одновременно растет ширина максимума. Из вышесказанного ясно, что при достаточно большом абсолютном разрешении апертура анализируемого пучка электронов влияет на ширину характеристического максимума, ибо его форма представляет собой суперпозицию контуров линий, каждая из которых соответствует определенному значению  $\theta$ . В связи с этим становится понятным, что измерения в отражении нельзя непосредственно сопоставлять с измерениями в проходящем излучении. На этом пункте мы остановимся подробнее при обсуждении углового распределения для неупругого рассеяния.

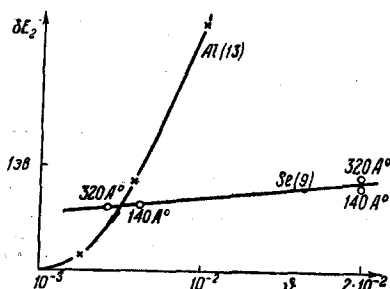


Рис. 9. Смещение  $\Delta E_2$  первой характеристической потери с ростом угла рассеяния  $\theta$  для Al (по<sup>13</sup>) и Se (по<sup>9</sup>).

Зависимость характеристических потерь от первичной энергии электронов. Уже само понятие характеристической потери подчеркивает то обстоятельство, что положение максимумов не зависит непосредственно от энергии первичных электронов. Это было установлено Рудбергом и Рутеманом в их первых исследованиях и окончательно подтверждено последующими работами. В качестве примера можно указать на очень хорошее совпадение измеренных в интервале первичных энергий от 6 до 35 кэВ потерь в алюминии. В то же время не было ни одного случая, чтобы различие спектрограмм, полученных разными авторами для одного и того же вещества, объяснялось различием энергий первичных электронов. Из работ Рудберга следует, что измерения, проведенные с электронами различной энергии на одной и той же пробе исследуемого вещества, согласуются между собою гораздо лучше, чем измерения, проведенные на различных пробах при неизменной энергии первичных электронов. Однако соотношение интенсивностей характеристических линий зависит от энергии первичных электронов<sup>9</sup>. Так, при сравнении результатов Рудберга и Клейна (и те и другие для случая отражения) сразу бросается в глаза, что интенсивные при первичной энергии порядка 200 эВ потери ниже 10 эВ в случае энергии первичных электронов в 30 кэВ значительно уступают по интенсивности более высоким характеристическим потерям.

Влияние структуры слоя\*). Тщательный контроль с помощью электронной дифракции и электронно-оптических устройств структуры исследуемых слоев отсутствует в большинстве работ. Поэтому при сопоставлении результатов различных авторов невозможно учесть влияние структуры слоя. Однако в двух работах есть указание на то, что в некоторых случаях это влияние незначительно. Турбулю и Фарнсворт установили, что спектр характеристических потерь в монокристаллах се-

\*) О связи с угловым распределением упругого рассеяния смотри ниже.

ребра не отличается от спектра характеристических потерь в поликристаллическом серебре. В работе Фридмана исследовались селеновые слои, путем обжига доведившиеся до определенного кристаллического состояния. Структура слоя изучалась с помощью электронной дифракции как до съемки, так и после съемки спектрограмм. Было установлено, что при достаточно малом времени облучения и слабом потоке электронов облучение не вызывает изменений в слое (изменений структуры, образования угольных слоев). В этой работе было также установлено путем сопоставления характеристических потерь в аморфных слоях с потерями в кристаллических слоях, что структура слоя не оказывает заметного влияния на положение характеристических максимумов. Точность определения максимума была равна 0,1 эв. Габор и Жюль исследовали золотые пленки, напыленные на угольные слои. Исследуемый слой состоял из нескольких пленок золота толщиной порядка 20 Å, разделенных тонкими угольными слоями. Вызывает ли такое чередование слоев какие-либо специфические изменения в спектре характеристических потерь, пока неясно. В основном характеристические спектры чистых и слоеных золотых фольг согласуются друг с другом. Но интенсивность первого характеристического максимума для случая чистого золотого слоя более чем в 10 раз превышает интенсивность этого максимума для случая слоеной золотой фольги, имеющей такую же суммарную толщину слоя<sup>16, 2, 3</sup>. К тому же при исследовании чистых фольг наблюдается ряд слабых максимумов, отсутствующих в случае слоеных золотых фольг. Габор и Жюль истолковывают их как слабо возбужденные характеристические потери. Соотношение интенсивностей этих максимумов до настоящего времени изучено недостаточно, и в этом направлении необходимы дальнейшие исследования.

Во многих работах использовались слои, напыленные на подложки. Влияние последних на картину рассеяния не было устранено<sup>9</sup>. Однако благодаря тому, что характеристические максимумы используемых подложек были очень широки, в основном следовало ожидать лишь усиления фона. Не исключалась и возможность некоторого смещения максимумов вследствие неравномерности этого фона<sup>6</sup>.

Для выяснения влияния других, например, химических изменений, происходящих в исследуемых слоях в процессе их изготовления, необходимы дальнейшие исследования. Следовало бы также выяснить, оказывает ли влияние на картину рассеяния некоторых веществ абсорбирование паров (как это обнаружено в случае образования угольных слоев).

Угловое распределение характеристически рассеянных электронов. Изучение углового распределения характеристически рассеянных электронов стало возможным только после видоизменения Леонардом<sup>14</sup> электростатической установки Мёлленштедта. При исследовании Ве (Al и Au) Леонард обнаружил, что максимумы углового распределения электронов, неупруго рассеянных с потерей энергии, равной первой характеристической потере, соответствуют тем же углам, что и интерференционные максимумы упруго рассеянных электронов. Отношение интенсивности упругого рассеяния к интенсивности неупругого рассеяния остается постоянным для всех углов рассеяния. Так как некогерентно рассеянные электроны не могут дать интерференционной картины, то отсюда следует, что они либо до, либо после неупругого рассеяния рассеиваются упруго в пределах исследованной области интерференционных углов ( $\theta_1 = 5 \cdot 10^{-3}$  при 50 кэв). Из незначительного уширения интерференционных максимумов неупруго рассеянных электронов по сравнению с максимумами углового распределения упруго рассеянных электронов можно заключить, что полуширина углового распределения неупруго рассеянных электронов не превышает апертуру анализируемого

пучка  $2 \cdot 10^{-3}$ . Из снимков, полученных для слоев Ве толщиной 300 Å вид-

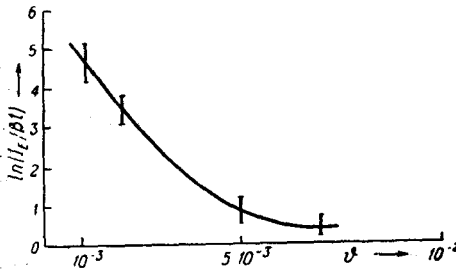


Рис. 10. Угловое распределение (в условных единицах интенсивности) рассеянных с первой характеристической потерей в Se-слое электронов с первичной энергией 6 кэв. Для сравнения: соответствующая полуширина углового распределения упруго рассеянных электронов составляет  $\theta_H \approx 2 \cdot 10^{-2}$ .  $I_E/\beta t$  — нормированная интенсивность.

но, что примерно 20% упруго рассеянных электронов дополнительно претерпевает неупругое соударение с потерей энергии в 20 эв (1-я характеристическая потеря). Вероятность непосредственного неупругого рассеяния в область значительных интерференционных углов очень мала. К сожалению, при углах рассеяния  $\theta < \theta_1$  невозможно полностью разделить упругое и неупругое рассеяние. Определение интенсивности только упругого рассеяния возможно вплоть до апертурного угла  $\beta$ . При исследовании углового распределения неупруго рассеянных электронов апертура пучка должна быть мала по сравнению с полушириной этого распределения. Изучение углового распределения с использованием сильно диафрагмированных пучков электронов (6 кэв,  $\theta_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ ,  $\frac{\beta}{\theta_1} = 5 \cdot 10^{-2}$ ) было проведено на селеновых слоях<sup>9</sup>. Многократное рассеяние очень затрудняет измерение интенсивности неупругого рассеяния. Чтобы устранить этот недостаток, применялись очень тонкие слои. Эксперимент показал, что кривая углового распределения электронов, неупруго рассеянных с потерей энергии, равной первой характеристической потере, спадает с ростом угла рассеяния  $\theta$  (в интервале  $10^{-3} < \theta < 2 \cdot 10^{-2}$ ) в сто раз быстрее, чем теоретически рассчитанное распределение упруго рассеянных электронов (рис. 10). Во всех случаях, в которых угол рассеяния электронов  $\theta > \theta_1$ , т. е. прежде всего на спектрограммах, полученных в отражении, происходит усреднение неупругого рассеяния по малым углам  $\theta < \theta_1$ . Наблюдаемые электроны упруго рассеиваются в область наблюдения.

Зависимость интенсивности характеристических потерь от первичной энергии. Исследования зависимо-

сти сильно диафрагмированных пучков электронов (6 кэв,  $\theta_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ ,  $\frac{\beta}{\theta_1} = 5 \cdot 10^{-2}$ ) было проведено на селеновых слоях<sup>9</sup>. Многократное рассеяние очень затрудняет измерение интенсивности неупругого рассеяния. Чтобы устранить этот недостаток, применялись очень тонкие слои. Эксперимент показал, что кривая углового распределения электронов, неупруго рассеянных с потерей энергии, равной первой характеристической потере, спадает с ростом угла рассеяния  $\theta$  (в интервале  $10^{-3} < \theta < 2 \cdot 10^{-2}$ ) в сто раз быстрее, чем теоретически рассчитанное распределение упруго рассеянных электронов (рис. 10). Во всех случаях, в которых угол рассеяния электронов  $\theta > \theta_1$ , т. е. прежде всего на спектрограммах, полученных в отражении, происходит усреднение неупругого рассеяния по малым углам  $\theta < \theta_1$ . Наблюдаемые электроны упруго рассеиваются в область наблюдения.

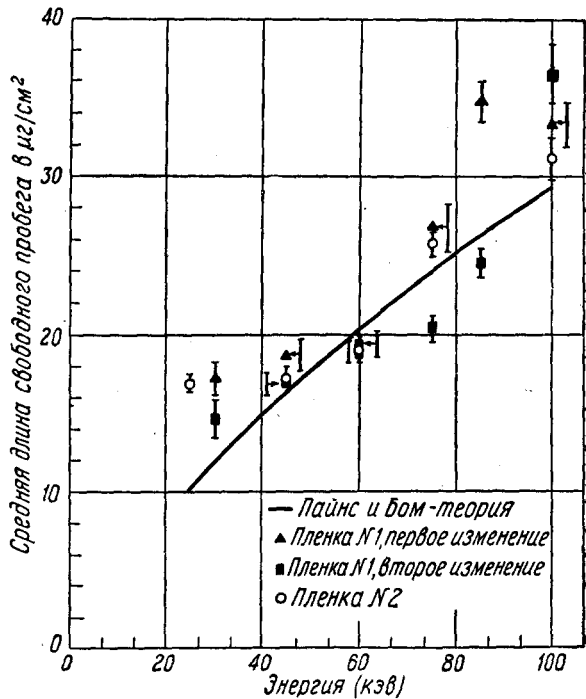


Рис. 11. Зависимость длины свободного пробега между двумя актами характеристического рассеяния<sup>17</sup> от первичной энергии.

сти длины свободного пробега  $\lambda$  от энергии для неупругого рассеяния проводились на особенно удобной для этой цели аппаратуре Блэкстоком, Биркгофом и Ричи. Они определили значения  $\lambda$  в области энергий от 20 до 100 кэв для алюминиевых, магниевых и медных слоев, которые напылялись на тонкие циноновые пленки. Было установлено, что  $\lambda$  пропорционально величине первичной энергии  $E_p$ . Вероятность характеристического рассеяния электронов обратно пропорциональна  $E_p$ . При определении интенсивности характеристических потерь должны быть учтены интенсивности кратных энергетических потерь. Результаты для Al (рис. 11) находятся в очень хорошем согласии с теоретическими предсказаниями.

### СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ТЕОРИЯМИ

В нашем обзоре мы собрали основные результаты экспериментально-го исследования характеристических потерь энергии и в заключение коротко упомянем о тех теоретических представлениях, которые привлекаются для их объяснения. Первая модель была развита Бете, Блохом и Слэтером<sup>21</sup>. По этой теории первичный электрон передает при неупругом соударении отдельному электрону твердого тела одну из возможных энергий возбуждения. Но если для случая газов квантово-механический расчет энергий возбуждения и вероятностей возбуждения возможен в борновском приближении и дает хорошие результаты, то количественные расчеты для твердого тела из-за сложности наталкиваются на большие трудности. При качественном рассмотрении<sup>9</sup> предполагается, что характеристические потери энергии возникают из-за рассеяния на электронах ионных оболочек. Расстояние до ближайшего свободного уровня соответствует характеристической потере. Свободные электроны имеют значительно меньшую энергию возбуждения и поэтому большую вероятность возбуждения (многократное рассеяние). Так как ширина полосы проводимости очень велика по сравнению с энергией возбуждения, то рассеяние на свободных электронах приводит только к появлению фона на кривой рассеяния.

Другая часто обсуждаемая модель развита Пайнсом и Бомом в рамках теории металлов. Они рассматривают возбуждение первичными электронами коллективных колебаний плотности свободных (или валентных) электронов (плазменные колебания)<sup>22</sup>. Характеристическая потеря энергии соответствует при этом собственной частоте плазменных колебаний. Производя разумную оценку плотности свободных электронов (из соображений химической валентности), получают во многих случаях, по крайней мере по порядку величины, правильные значения энергетических потерь (для Al, Be, Mg и некоторых других веществ получают даже хорошее согласие). Обе теории дают одинаковые выражения для сечения рассеяния<sup>23</sup>. Теоретическое угловое распределение неупругого рассеяния и зависимость неупругого рассеяния от первичной энергии находятся в согласии с экспериментом. Пока энергетические потери не изучены экспериментально достаточно основательно, остается открытым вопрос о характере возбуждения каждого исследуемого вещества, за исключением тех совершенно определенных случаев, когда, например, непосредственно может быть доказано отсутствие зависимости от плотности<sup>9</sup>. В большинстве случаев невозможны еще однозначные заключения из сравнения уровней твердого тела, определяемых путем измерений тонкой структуры рентгеновских К-квантов, с характеристическими потерями энергии<sup>1</sup>. Во всяком случае хорошее совпадение для Al значений терминов, опре-

деляемых рентгеновским методом и методом характеристических потерь, является существенным доводом в пользу того, что для этого вещества имеет место возбуждение отдельного электрона.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. B. Leder, H. Mendlowitz und L. Marton, *Phys. Rev.* **101**, 1461 (1956).
2. L. Marton, L. B. Leder und H. Mendlowitz, *Advances in Electronics and Electron Physics*, T. VII, стр. 183, Acad. Press, New York, 1955; dazu (24).
3. D. Gabor, *Phil. Mag.* **1** (8 сер.), 1 (1956).
4. E. Rudberg, *Svenska Vet. Akad. Handl.* **7**, 1 (1929); *Proc. Roy. Soc. (A)* **127**, 111 (1930); *Phys. Rev.* **50**, 138 (1936); *Proc. Roy. Soc. (A)* **129**, 628 (1930); **130**, 182 (1933).
5. J. C. Turnbull and H. E. Farnsworth, *Phys. Rev.* **54**, 509 (1938); P. P. Reichertz and H. E. Farnsworth, *Phys. Rev.* **75**, 1902 (1949).
6. G. Ruthemann, *Naturwiss.* **29**, 648 (1941); **30**, 145 (1942); *Ann. Phys.* (6) **2**, 113 (1948).
7. W. Lang, *Optik* **3**, 233 (1948).
8. A. Gschlössl, *Physik. Verhandl.* **4**, 68 (1951).
9. H. Friedmann, *Naturwiss.* **41**, 569 (1954); *Z. Naturforschg.* **11a**, 373 (1956).
10. G. Müllenstedt, *Optik* **5**, 499 (1949); **9**, 473 (1952).
11. W. Kleinn, *Optik* **11**, 226 (1954).
12. L. Marton and L. B. Leder, *Phys. Rev.* **94**, 203 (1954); L. Marton, J. A. Simpson and T. F. McCraw, *Phys. Rev.* **95**, 634 (1954); L. B. Leder and L. Marton, *Phys. Rev.* **95**, 1345 (1954); L. Marton, J. A. Simpson and T. F. McCraw, *Phys. Rev.* **99**, 495 (1955); L. B. Leder and L. Marton, *Phys. Rev.* **99**, 647 (1955).
13. H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 92 (1954); **9**, 1035 (1954); **10**, 321 (1955); **10**, 908 (1955); **11**, 112 (1956); *Phys. Rev.* **95**, 1684 (1954).
14. F. Leonhard, *Z. Naturforschg.* **9a**, 727 (1954); 1019 (1954).
15. D. Gabor, *Proc. Phys. Soc. (B)* **64**, 244 (1951).
16. D. Gabor and G. W. Juli, *Nature* **175**, 718 (1955).
17. A. W. Blackstock, R. D. Birkhoff and M. Slater, *Rev. Sci. Instr.* **26**, 274 (1955); A. W. Blackstock, R. H. Ritchie and R. D. Birkhoff, *Phys. Rev.* **100**, 1078 (1955).
18. F. Lenz, *Optik* **10**, 439 (1953).
19. G. Haberstroh, *Z. Phys.* **145**, 20 (1956).
20. Steinmann, *Physik. Verhandl.* **7**, 103 (1956).
21. H. Bethe, *Ann. Pavs.* **5**, 344 (1933); E. Rudberg und J. Slater, *Phys. Rev.* **50**, 150 (1936).
22. D. Pines und D. Bohm, *Phys. Rev.* **85**, 338 (1952); D. Pines, *Phys. Rev.* **92**, 626 (1953); P. Wolff, *Phys. Rev.* **92**, 18 (1953); Kanazawa, *Progr. Theor. Phys.* **13**, 227 (1955); D. Pines, *Rev. Mod. Phys.* **28**, 297 (1956).
23. R. Ferrell, *Phys. Rev.* **101**, 554 (1956).
24. L. B. Leder, *Phys. Rev.* **103**, 1721 (1956).