

Präzisions-Gitterkonstantenmessungen an TlCl mit Elektroneninterferenzen

VON K. MEYERHOFF

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg, Deutschland

(Eingegangen am 6. Oktober 1958)

By means of electron diffraction, an absolute determination was made of the lattice parameter a of TlCl crystals of about 500 Å linear size, obtained by evaporation. The Bragg angles were obtained from the ring diameters on a flat photographic plate, and the electron wave-length λ by means of direct precision measurement of the applied voltage (~ 50 kV). Corrections for contact- and Fermi-potentials were made. Discussion shows that an accuracy $\Delta\lambda/\lambda = \pm 7 \cdot 10^{-5}$ and $\Delta a/a = \pm 1 \cdot 10^{-4}$ can be claimed. The lattice constant obtained, $3 \cdot 8400 \pm 0 \cdot 0004$ Å, is smaller than that obtained by Smakula & Kalnajs (1955) by means of X-rays on crystals of about 6-times the linear size, namely $3 \cdot 8414$ Å (both at 20 °C.). This difference is consistent with the size effect found by Boswell (1951) in alkali halogenides and metals between linear dimensions of 100 to 30 Å.

Bei absoluten Gitterkonstantenmessungen mit Röntgenstrahlen kann eine Gitterkonstante a bis auf einen Fehler $\Delta a/a \approx \pm 3 \cdot 10^{-5}$ bestimmt werden; dieser Fehler entsteht fast ausschliesslich dadurch, dass die Wellenlängen der verwendeten Röntgenlinien mit einer relativen Unsicherheit von der genannten Grösse behaftet sind (Cohen & DuMond, 1957).

Die heute erreichbare Genauigkeit bei absoluten Gitterkonstantenmessungen mit Elektroneninterferenzen soll an Messungen demonstriert werden, die an TlCl-Aufdampfkristallen ausgeführt wurden. TlCl hatte sich in einer vorhergehenden Untersuchung (Meyerhoff, 1957) als besonders geeignete Substanz für Gitterkonstantenmessungen mit Elektroneninterferenzen erwiesen. Die Messungen erfolgten in der von Ehlers (1956) beschriebenen Feinstrahl-Interferenzapparatur. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten aus der Bragg'schen Gleichung wurden (a) die Bragg'schen Winkel durch zwei Längenmessungen ermittelt, (b) die Elektronenwellenlänge aus der Beschleunigungsspannung.

(a) Der Abstand L zwischen dem Präparatfilm und der Oberfläche der Photoplatte konnte mit einem geeichten Innenmikrometer bis auf einen Fehler

$\Delta L/L = \pm 2 \cdot 10^{-5}$ bestimmt werden; die Durchmesser der Interferenzringe wurden mit einem geeichten Mikrophotometer unter Berücksichtigung der üblichen Korrekturen (Rymer & Butler, 1945) ermittelt. Die Tabelle 1 zeigt die Genauigkeit in der Bestimmung der Ringdurchmesser einer einzelnen Aufnahme. Der aus der Streuung berechnete mittlere quadratische Fehler beträgt $\Delta a/a = \pm 5 \cdot 10^{-5}$ (allein bedingt durch die Fehler der Mikrophotometermessung).

(b) Die von aussen an die Apparatur gelegte Spannung von etwa 50 kV wurde mit einem geeichten Spannungsteiler aus Drahtwiderständen in Polyäthylenisolierungen in Verbindung mit einem geeichten Normalelement gemessen, der Fehler dieser Messung betrug ± 4 Volt. Der Fehler für die Beschleunigungsspannung wird auf folgende Weise etwas vergrössert: Die Reflexion der Elektronenwellen findet im Kristallinnern statt, zur Berechnung der Elektronenwellenlänge im Kristall muss daher eine Spannung verwendet werden, die gleich der angelegten Spannung ist, vermehrt um das Austrittspotential der Kathode, das Raumladungspotential vor der Kathodenoberfläche und das Fermi-Potential des Kristalls. Die Unsicherheiten dieser Potentiale betragen zusammen etwa ± 4 Volt, so dass die Elektronengeschwindigkeit (gemessen in eV) im Kristallinnern bis auf ± 6 Volt unsicher ist, d.h. die Elektronenwellenlänge ist mit einem Fehler $\Delta\lambda/\lambda = \pm 6 \cdot 10^{-5}$ behaftet.

Die Brechung der Elektronenstrahlen an den Ein- und Austrittsflächen der Kristallschicht führt bei polykristallinen Kristallschichten, bei denen alle Orientierungen der Begrenzungsflächen gleich wahrscheinlich sind, nur zu einer symmetrischen Verbreiterung der Interferenzringe. Eine Brechkorrektur

Tabelle 1. Relative Genauigkeit, $\Delta a_{hkl}/a_{\text{Mittelwert}}$ einer TlCl-Interferenzaufnahme

| Ring (hkl) | Relative Abweichung der Gitterkonstanten a_{hkl} vom Mittelwert |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 100 | + $2 \cdot 10^{-5}$ |
| 110 | - $8 \cdot 10^{-5}$ |
| 111 | - $19 \cdot 10^{-5}$ |
| 200 | + $13 \cdot 10^{-5}$ |
| 210 | + $15 \cdot 10^{-5}$ |
| 211 | - $13 \cdot 10^{-5}$ |
| 300 | + $2 \cdot 10^{-5}$ |
| 310 | + $24 \cdot 10^{-5}$ |
| 222 | - $10 \cdot 10^{-5}$ |
| 321 | - $6 \cdot 10^{-5}$ |

entfällt daher bei Durchstrahlung von TlCl -Aufdampfschichten.

Eine weitere Korrektur entsteht dadurch, dass ein Teil der eingeschossenen Elektronen vor einer Bragg'schen Reflexion Energieverluste (sogenannte charakteristische Energieverluste, bei den verwendeten TlCl -Schichten im Mittel etwa 5 Volt) erleidet, so dass eine geringe Verbreiterung der Reflexe zu grösseren Winkel stattfindet. Die Messung dieses Effektes an den vorliegenden Schichten mit Hilfe der Gegenfeldmethode (Haberstroh & Raether, 1955; Haberstroh, 1956) ergab eine Vergrösserung der Gitterkonstanten von $5 \cdot 10^{-5}$ (relativ). Der totale Fehler für die Elektronenwellenlänge beträgt dann, da auch die Messung der Energieverluste mit Fehlern behaftet ist, $\Delta\lambda/\lambda = \pm 7 \cdot 10^{-5}$.

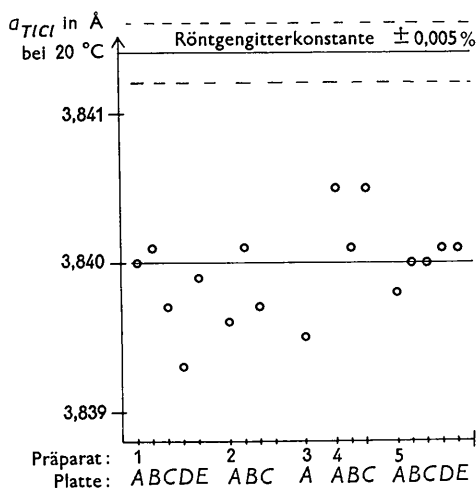


Fig. 1. Gitterkonstanten der TlCl -Aufdampfschichten.

Die Fig. 1 gibt eine Zusammenstellung der Gitterkonstanten, gemessen an 5 verschiedenen TlCl -Aufdampfschichten. Die Aufdampfungen von spektralreinem TlCl erfolgten unter verschiedenen Bedingungen. Es wurden bei jeder Interferenzaufnahme jeweils die 6 inneren Ringe mit den Indizes von (100) bis (211) in 4 Richtungen photometriert und ausgewertet. Die Gitterkonstante ergab sich zu $3,8400 \pm 0,0004$ Å bei 20 °C. Der angegebene Fehler setzt sich aus den obigen Fehlerangaben zusammen;

die Kristallitgrösse betrug bei allen Präparaten etwa 500 Å, entnommen aus der Ringbreite.

Vergleicht man diesen Wert mit der an getemperten TlCl -Kristallen von etwa $0,3 \mu$ Grösse bestimmten Röntgengitterkonstanten (3,8414 Å bei 20 °C (Sma-kula & Kalnajs, 1955)), so zeigt sich eine Abweichung von $\Delta a/a = 4 \cdot 10^{-4}$.

Einen Hinweis für die Deutung dieses Effektes geben Gitterkonstantenmessungen mittels Elektroneninterferenzen von Boswell (1951), der bei Alkali-halogeniden und einigen Metallen mit abnehmender Kristallitgrösse im Bereich von 100 Å bis etwa 30 Å eine Abnahme der Gitterkonstanten beobachtete; die relative Gitterkonstantenabnahme ist ungefähr proportional zu $1/N$, wenn N die Anzahl der Elementarzellen längs einer Kristallkante ist. Extrapoliert man aus den Werten von Boswell die relative Gitterkonstantenabnahme für 500 Å grosse TlCl -Kristalle, so müsste diese etwa $4 \cdot 10^{-4}$ betragen, in Übereinstimmung mit der gefundenen Abweichung; eine Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Kristallitgrösse ist hiernach auch für TlCl -Kristalle anzunehmen.

Die Messungen an TlCl -Aufdampfkristallen zeigen, dass bei absoluten Gitterkonstantenmessungen mit Elektroneninterferenzen eine Genauigkeit von $\Delta a/a = \pm 1 \cdot 10^{-4}$ erreicht werden kann; bei so genauen Messungen muss aber der Einfluss der Kristallitgrösse auf die Gitterkonstante berücksichtigt werden.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit durch die Bereitstellung verschiedener Geräte.

Literatur

- BOSWELL, F. W. C. (1951). *Proc. Phys. Soc. A*, **64**, 465.
 COHEN, E. R. & DUMOND, J. W. M. (1957). *Handbuch der Physik* XXXV. Berlin: Springer.
 EHLERS, H. (1956). *Z. Naturforsch.* **11a**, 359.
 HABERSTROH, G. & RAETHER, H. (1955). *Naturwiss.* **42**, 531.
 HABERSTROH, G. (1956). *Z. Phys.* **145**, 20.
 MEYER, G. (1957). *Z. Phys.* **148**, 61.
 MEYERHOFF, K. (1957). *Z. Naturforsch.* **12a**, 23.
 RYMER, T. B. & BUTLER, C. C. (1945). *Phil. Mag.* **36**, 515.
 SMAKULA, A. & KALNAJS, J. (1955). *Phys. Rev.* **99**, 1737.