

Zur absoluten Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten mit Elektroneninterferenzen am Beispiel von Thallium-(I)-Chlorid

Von W. WITT

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforschg. **19 a**, 1363—1376 [1964]; eingegangen am 23. Juli 1964)

A technique for the absolute determination of lattice parameters by electron diffraction is described and extensively investigated. The accuracy of the measurement of the BRAGG angle ϑ is tested with DEBYE-SCHERRER diffraction patterns. An improved technique of high-voltage measurement is used in order to obtain very accurate values of the electron wavelength λ . The discussion shows that systematic errors of $\Delta\vartheta/\vartheta = \pm 2,5 \cdot 10^{-5}$ and $\Delta\lambda/\lambda = \pm 1,3 \cdot 10^{-5}$ result. Thus an accuracy of $\Delta a/a = \pm 3 \cdot 10^{-5}$ for the lattice constant a can be claimed. This precision is comparable with that of absolute X-ray methods.

The reported technique is used for absolute measurements with TlCl crystals prepared by vacuum evaporation, having lateral dimensions of about 1000 Å. The lattice constant derived from (100)-, (200)- and (310)-interplanar spacings is in full agreement with the value obtained by X-ray diffraction. The remaining interplanar spacings which can be evaluated are impaired by lattice distortions and thus yield anomalous values for the lattice constant.

Inhalt

Einleitung

1. Zielsetzung – 2. Das Meßverfahren – 3. Die Interferenzapparatur

Bestimmung des Abstands L zwischen Präparat und Photoplatte

4. Präparat- und Photoplatthalterung – 5. Messung des Abstands Bezugsfläche—Präparat – 6. Messung des Abstands Bezugsfläche—Photoplatte – 7. Korrektur der systematischen Fehler – 8. Gesamtfehler bei der Bestimmung der Länge L

Bestimmung der Ringdurchmesser D

9. Die Mikrophotometermessung – 10. Einfluß der langsam veränderlichen Intensitätsfaktoren und Einfluß des Photometerspalts – 11. Einfluß des Magnetfeldes – 12. Weitere systematische Fehler – 13. Gesamtfehler bei der Bestimmung der Ringdurchmesser

Bestimmung der Elektronenwellenlänge λ

14. Potentialschema der Interferenzapparatur – 15. Messung der Hochspannung U_a – 16. Messung von U_z mit einer Gegenfeldanordnung – 17. Brechung und Wellenlängenänderung im Kristall – 18. Einfluß der Energieverluste im Kristall – 19. Aufladungen des Präparats – 20. Gesamtfehler bei der Bestimmung der Elektronenwellenlänge

Ergebnis

21. Gesamtfehler bei der Bestimmung der Gitterkonstanten – 22. Ergebnis der Absolutmessung der Gitterkonstanten von TlCl

Einleitung

1. Zielsetzung

Gitterkonstantenbestimmungen mit Elektroneninterferenzen werden in der Regel als Relativmessung gegenüber einem Eichpräparat ausgeführt. Da-

bei wird als Gitterkonstante der Vergleichssubstanz der mit RÖNTGEN-Interferenzen am kompakten Material gemessene Wert angenommen. Derartige Messungen lassen sich mit verhältnismäßig geringem Aufwand durchführen. Es liegen daher heute bereits zahlreiche Untersuchungen an vielen Substanzen vor.

Als ein wesentliches Ergebnis dieser Messungen hat sich gezeigt, daß die so an dünnen Schichten gemessenen Gitterkonstanten im allgemeinen nicht mit den entsprechenden RÖNTGEN-Werten übereinstimmen. Die Ursache hierfür liegt in der Schwierigkeit, dünne Schichten mit einheitlicher und genau definierter Gitterkonstanten herzustellen. Verunreinigungen bei der Präparation der Schichten sowie schwer zu vermeidende Gitterbaufehler führen in der Regel zu anomalen Werten der Gitterkonstanten. Bei sehr kleinen Kristallen muß ferner der Einfluß der Oberflächenspannung berücksichtigt werden.

Diese durch Relativmessungen gewonnenen Ergebnisse führen umgekehrt zu der prinzipiellen Unsicherheit, wie weit die Annahme der RÖNTGEN-Gitterkonstanten für das Eichpräparat, das ja auch als dünne Schicht vorliegen muß, gerechtfertigt ist. Die erreichbare Meßgenauigkeit wird dadurch in einer nur schwer abzuschätzenden Weise reduziert.

Es erscheint daher günstiger, genaue Gitterkonstantenmessungen als Absolutmessung auszuführen. Die hierbei erreichbare höhere Sicherheit der Meßresultate erfordert allerdings einen erheblich größeren experimentellen Aufwand. Bisher liegen daher nur wenige Absolutmessungen vor. Die einzigen



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Messungen hoher Genauigkeit sind von RYMER und WRIGHT¹ an NaCl, KCl, CsJ, Al, Au und LiF und von MEYERHOFF² an TlCl ausgeführt worden. Die Genauigkeit bei der Bestimmung der Gitterkonstanten a betrug bei beiden Messungen $\Delta a/a = \pm 1 \cdot 10^{-4}$. Mit Ausnahme von Au und LiF erhielten die Autoren bei allen Substanzen Werte für die Gitterkonstante, die sich um höchstens $1 \cdot 10^{-4}$ von den entsprechenden RÖNTGEN-Werten unterscheiden³. Bei Au und LiF ergaben sich dagegen Abweichungen bis zu $5 \cdot 10^{-4}$ vom RÖNTGEN-Wert, verursacht durch Oberflächenspannungen und Versetzungen^{1, 4, 5}.

In der vorliegenden Arbeit werden erneut absolute Präzisions-Gitterkonstantenmessungen beschrieben. Die Arbeit entstand im Zusammenhang mit Versuchen, durch geeignete Präparationsverfahren auch im Bereich dünner Schichten perfekte Kristalle herzustellen. Für den Vergleich der Gitterkonstanten mit dem RÖNTGEN-Wert erschien es dabei wünschenswert, das Meßverfahren so weit zu verbessern, daß die bei absoluten RÖNTGEN-Strahl-Gitterkonstantenmessungen mögliche Genauigkeit von etwa $\pm 3 \cdot 10^{-5}$ erreicht wird.

Im folgenden wird daher zunächst das benutzte Meß- und Auswertverfahren eingehend beschrieben und diskutiert. Die Untersuchungen beschränken sich dabei auf Gitterkonstantenmessungen an polykristallinen Präparaten. An Hand der Fehlerdiskussion wird gezeigt, daß die geforderte Genauigkeit bei Präparaten mit einer Kristallitgröße bis hinab zu einigen hundert Å erreicht werden kann. Mit dem beschriebenen Verfahren werden anschließend Absolutmessungen an TlCl-Aufdampfschichten, die sich bisher am besten als Eichnormal für Relativmessungen bewährt haben, ausgeführt.

2. Das Meßverfahren

Als Grundlage der Gitterkonstantenbestimmung dient die BRAGGSche Gleichung

$$2a \sin \frac{\vartheta_{hkl}}{2} = \lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (1)$$

spezialisiert für kubische Kristalle. Darin ist a die Gitterkonstante, ϑ_{hkl} der BRAGGSche Winkel, hkl die

Indizes der reflektierenden Netzebenenschar und λ die Wellenlänge der Elektronen, die mit Hilfe der DE BROGLIESchen Beziehung aus der angelegten Beschleunigungsspannung bestimmt werden muß.

Wegen der geringen Größe der BRAGGSchen Winkel wird das Streudiagramm auf einer ebenen Photoplatte senkrecht zur Einstrahlrichtung registriert. Die Winkelmessung wird dadurch auf zwei Längenmessungen zurückgeführt, die außerhalb der Interferenzapparatur mit großer Genauigkeit ausgeführt werden können: Die Bestimmung des Abstands L zwischen Präparat und Photoplatte und die Bestimmung der DEBYE-SCHERRER-Ringdurchmesser D . Zwischen ϑ , L und D besteht der Zusammenhang

$$\sin \frac{\vartheta}{2} = \frac{1}{4} \cdot \frac{D}{L} \cdot p; \\ p = 1 - \frac{3}{32} \left(\frac{D}{L} \right)^2 + \frac{31}{2048} \left(\frac{D}{L} \right)^4 - \dots$$

Die Gitterkonstante ergibt sich damit aus der Beziehung

$$a = \frac{2 \lambda L}{D_{hkl}} \cdot \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{p_{hkl}}. \quad (2)$$

3. Die Interferenzapparatur

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der von EHLERS⁶ beschriebenen und von MEYERHOFF⁷ im Zusammenhang mit Präzisions-Gitterkonstantenmessungen geänderten Feinstrahlapparatur ausgeführt (Abb. 1). Die Änderungen betreffen die Präparat- und Photoplatthalterung sowie die Abschirmung von Magnetfeldern. Sie werden in den Abschnitten 4 und 11 näher beschrieben.

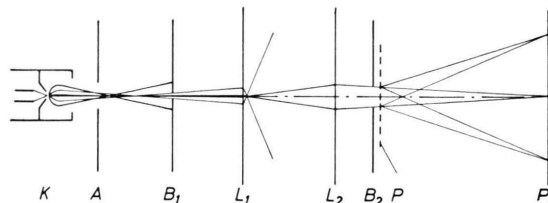


Abb. 1. Strahlengang der Interferenzapparatur. K=Kathode; A=Anode; L_1 und L_2 =magnetische Linsen; B_1 und B_2 =Aperturblinen; P=Präparat; Pl=Photoplatte.

¹ T. B. RYMER u. K. H. R. WRIGHT, Proc. Roy. Soc., Lond. A **215**, 550 [1952].

² K. MEYERHOFF, Acta Cryst. **12**, 330 [1959].

³ Der von MEYERHOFF angegebene Wert der Gitterkonstanten liegt um $4 \cdot 10^{-4}$ unter dem RÖNTGEN-Wert. Im Verlauf der vorliegenden Arbeit stellte sich jedoch bei der Kontrolle des zur Auswertung der Interferenzringe benutzten Mikrophotometers heraus, daß die Spindel des Geräts eine um $4,2 \cdot 10^{-4}$ kleinere Ganghöhe besitzt als in ² angenommen

wurde. Der korrigierte Wert der Gitterkonstanten von TlCl stimmt daher innerhalb der Meßgenauigkeit von $\Delta a/a = \pm 1 \cdot 10^{-4}$ mit dem RÖNTGEN-Wert überein.

⁴ J. S. HALLIDAY, T. B. RYMER u. K. H. R. WRIGHT, Proc. Roy. Soc., Lond. A **225**, 548 [1954].

⁵ T. B. RYMER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **235**, 274 [1956].

⁶ H. EHLERS, Z. Naturforsch. **11a**, 359 [1956].

⁷ K. MEYERHOFF, Dissertation, Hamburg 1959.

Für eine genaue Bestimmung der BRAGGSchen Winkel ist ein hohes Winkelauflösungsvermögen der Interferenzapparatur erforderlich. Zur Prüfung des Auflösungsvermögens wurde der Elektronenstrahl elektrisch abgelenkt und seine (spiralförmige) Spur auf der Photoplatte registriert. Aus der Halbwertsbreite der Spur von etwa $3\text{ }\mu\text{m}$ ergab sich unabhängig vom Azimut für das Winkelauflösungsvermögen der Apparatur einschließlich der Photoplatte

$$\delta = 1 \cdot 10^{-5} \text{ rad.}$$

Bestimmung des Abstands L zwischen Präparat und Photoplatte

4. Präparat- und Photoplatthalterung

Für genaue Abstandsmessungen ist es notwendig, statt des üblichen justierbaren Präparathalters eine Halterung zu verwenden, die das Präparat starr mit der Photoplatte verbindet. Abb. 2 zeigt schematisch den für Präzisionsmessungen verwendeten Präparat- und Plattenhalter. Zwei Flansche A und B aus Messing sind über vier, in einem Arbeitsgang auf gleiche Länge zu-

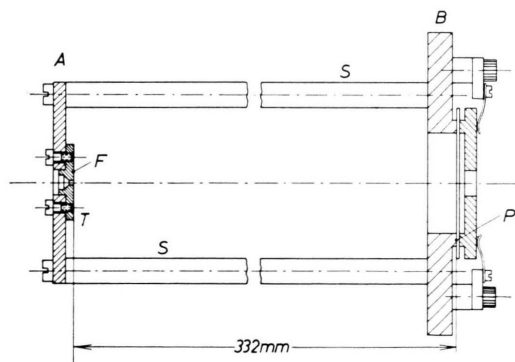


Abb. 2. Präparat- und Photoplatthalter.

geschnittene Messingstäbe S fest miteinander verschraubt. Die Photoplatte (Format $6 \times 6\text{ cm}^2$) wird gegen die plangeschliffene Fläche P des einen Flansches gepreßt. Der zweite Flansch trägt zentriert den Präparatteller T aus eisenfreiem Messing mit einer Bohrung von $1,6\text{ mm } \varnothing$ und plangeschliffener Oberfläche F. Mit einer (in der Abbildung nicht eingezeichneten) Klemmvorrichtung kann der Präparatträger, eine Platin-Iridium-Blende mit $70\text{ }\mu\text{m}$ Lochdurchmesser, zur Bohrung zentriert und gegen die Fläche F gedrückt werden. Der Präparat- und Plattenhalter wird in der Interferenzapparatur als Ganzes zum Elektronenstrahl justiert.

Zur Bestimmung von L sind zwei Längen zu messen: Der Abstand des Präparats von der Bezugsfläche F des Präparattellers und der Abstand zwischen der Bezugsfläche und der Photoplatte.

5. Messung des Abstands Bezugsfläche – Präparat

Die Messung geschieht unter einem Mikroskop (Ortholux, Fa. Leitz) mit einem Höhentrieb mit $1\text{ }\mu\text{m}$ -Teilung, indem nacheinander auf Präparat und Bezugsfläche F fokussiert wird. Die Einstellgenauigkeit ist durch die Schärfentiefe des Objektivs gegeben und beträgt $\pm 2\text{ }\mu\text{m}$. Da das Präparat bei der Montage bereits bis auf wenige μm in die Ebene der Bezugsfläche gebracht wird, kann der Fehler des Höhentriebs vernachlässigt werden. Eine Unsicherheit auf Grund der Präparatwelligkeit braucht ebenfalls nicht berücksichtigt zu werden. Das gleiche gilt für die Unsicherheit auf Grund der geringfügigen Neigung des Präparatträgers zur Bezugsfläche.

6. Messung des Abstands Bezugsfläche – Photoplatte

Die Messung wird mit einem Innenmikrometer mit Kugelendkappen ausgeführt. Da die Photoplatte nicht völlig parallel zur Bezugsfläche liegt, wird der Abstand zur Photoplatte in zwei zum Präparat symmetrisch liegenden Punkten der Bezugsfläche bestimmt und die Meßwerte gemittelt. (Bei der Messung unter dem Mikroskop wird auf dieselben Punkte fokussiert.) Der Fehler des Mikrometers beträgt laut Eichschein der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt $\pm 3\text{ }\mu\text{m}$. Die Unsicherheit bei der Einstellung des Mikrometers ist höchstens $\pm 1\text{ }\mu\text{m}$.

Die Messung mit dem Innenmikrometer braucht nicht an der für die Interferenzaufnahme bestimmten Photoplatte ausgeführt zu werden. Es genügt, den Abstand im Anschluß an die Aufnahmen an anderen Platten zu bestimmen, da eine Meßreihe an hundert Photoplatten zeigte, daß bei achtzig Platten der Abstand zur Bezugsfläche innerhalb $\pm 3\text{ }\mu\text{m}$ um den Mittelwert lag. Die größte Abweichung betrug $5\text{ }\mu\text{m}$. Diese Streuung ist im wesentlichen dadurch bedingt, daß die Oberfläche der photographischen Schicht nicht völlig plan ist.

7. Korrektur der systematischen Fehler

7.1 Dejustierung des Präparat- und Plattenhalters: Trifft der ungebeugte Elektronenstrahl nicht genau senkrecht auf die Photoplatte, so werden die Interferenzringe zu Ellipsen ausgezogen und der Abstand Präparat – Primärfleck gegenüber der gemessenen Länge L etwas vergrößert. Bei einer Dejustierung des Halters gegenüber dem Elektronenstrahl um den Winkel $\alpha \ll 1$ beträgt die Längenänderung $\Delta L/L = +\frac{1}{2}\alpha^2$ und die maximale Änderung der Ringdurchmesser $\Delta D/D = +\frac{1}{2}\alpha^2$. Durch lichteoptische Autokollimation konnte der Halter in der Interferenzapparatur bis auf $\alpha = 3 \cdot 10^{-3}$ rad ausgerichtet werden. Dem entspricht $\Delta L/L = \Delta D/D = 5 \cdot 10^{-6}$. Bei $L = 332\text{ mm}$ beträgt dann die Korrektur $\Delta L = (1 \pm 1)\text{ }\mu\text{m}$.

7.2 Einfluß der Temperatur: Weicht die Temperatur während der Messung nur wenig von 20°C ab, so kann der Temperatureinfluß mit einem Fehler von $\pm 1\text{ }\mu\text{m}$ bestimmt werden, da die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Halters (Messing) und des Innen-

mikrometers (Eisen) gut bekannt sind. Die Temperatur des Halters wird während der Interferenzaufnahme durch ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement auf $0,1^\circ\text{C}$ genau gemessen. Bei der Innenmikrometermessung wird das Temperaturgleichgewicht des Halters mit der Umgebung abgewartet. Dabei ist durch Meßreihen sichergestellt, daß die Körperwärme des Beobachters die Meßwerte um höchstens $2\text{ }\mu\text{m}$ verschiebt. Die hierdurch bedingte Korrektur beträgt also $\Delta L = (1 \pm 1)\text{ }\mu\text{m}$.

7.3 Ausdehnung des Halters im Vakuum: Die Länge des Halters im Vakuum unterscheidet sich von der Länge unter Atmosphärendruck um $\Delta L/L = \frac{1}{3}\%$. Darin ist $\alpha = 1 \cdot 10^{-6}/\text{Atm}$ die Kompressibilität von Messing. Die Längenänderung beträgt damit $\Delta L/L = 3 \cdot 10^{-7}$.

7.4 Einfluß des Vakuums auf die photographische Schicht: Im Vakuum wird der photographischen Schicht in dem zur Belichtung offen liegenden Bereich Wasser entzogen. Hierdurch wird ihre Schichtdicke verringert, so daß der Abstand L im Vakuum etwas größer wird. Mikrometermessungen an jeweils derselben Platte vor und nach der Interferenzaufnahme ergaben als Längenzunahme $(5 \pm 1)\text{ }\mu\text{m}$.

7.5 Lage des Schwärzungsmaximums: Die Längenmessungen erfassen den Abstand zwischen Präparat und Oberfläche der photographischen Schicht. Nach Untersuchungen von KOWALSKI⁸ liegt aber bei 50 keV Elektronen das Schwärzungsmaximum des Interferenzbildes etwa $6\text{ }\mu\text{m}$ unter der Oberfläche. Kontrollmessungen unter dem Höhenmikroskop an den verwendeten Perutz-Diapositiv-Platten ergaben $(7 \pm 3)\text{ }\mu\text{m}$.

8. Gesamtfehler bei der Bestimmung der Länge L

Tab. 1 zeigt die Fehler, die bei der Abstandsmessung berücksichtigt wurden. Als systematischer Fehler

Fehlerquelle	Fehler		Fehler-quadrat	
	system. (μm)	zufällig (μm)	system. (μm) ²	zufällig (μm) ²
Abstand Bezugsfläche- Präparat	—	± 2	—	4
Abstand Bezugsfläche- Photoplatte	—	—	—	—
Innenmikrometermess.	± 3	± 1	9	1
Plattenstreuung	—	± 3	—	9
Korrekturen infolge Dejustierung des Halters	± 1	—	1	—
Temperatureinfluß	± 1	± 1	1	1
Vakuumeinfluß	± 1	—	1	—
Lage des Schwärzungs- maximums	± 3	—	9	—
Summe der Fehler- quadrate:			21	15

Tab. 1.

⁸ H. KOWALSKI, Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälisches Institut für Übermikroskopie, Düsseldorf 1957.

ler wird hier und im folgenden derjenige Fehleranteil bezeichnet, der durch eine Wiederholung der Messung nicht reduziert werden kann. Der daneben aufgeführte zufällige Fehler bezeichnet die Streuung der Einzelmessung.

Bezogen auf die Länge $L = 332\text{ mm}$ ergibt sich daher als systematischer Fehler der Abstandsmessung $\Delta L/L = \pm 1,4 \cdot 10^{-5}$. Der zufällige Fehler der Einzelmessung beträgt $\Delta L/L = \pm 1,2 \cdot 10^{-5}$.

Bestimmung der Ringdurchmesser D

Zur Auswertung des Interferenzdiagramms wird der Verlauf der Streuintensität in radialer Richtung mit einem Mikrophotometer registriert und daraus die Lage der Ringmaxima bestimmt (Abschnitt 9). Die daraus gewonnenen Ringdurchmesser können jedoch nicht unmittelbar in die BRAGGSche Gleichung (2) eingesetzt werden, da die Ringmaxima prinzipiell verschoben sind durch die gegenüber dem Gitterfaktor langsam veränderlichen Intensitätsfaktoren sowie durch die Neigung des kontinuierlichen Streuuntergrunds. Eine weitere Verschiebung der Maxima entsteht durch die endliche Ausdehnung des Photometerspalts. Die hierdurch notwendigen Korrekturen werden in Abschnitt 10 behandelt. Ferner wird der Einfluß des Magnetfelds (Abschnitt 11) sowie eine Reihe weiterer systematischer Fehler (Abschnitt 12) berücksichtigt.

9. Die Mikrophotometermessung

9.1 Beschreibung des Photometers: Verwendet wurde ein von der Fa. Kipp und Zonen, Holland, hergestelltes registrierendes Mikrophotometer nach MOLL. Zur Registrierung befindet sich die Photoplatte auf einem Schlitten, der durch eine Spindel senkrecht zur optischen Achse des Geräts bewegt werden kann. Die Spindelachse treibt gleichzeitig über ein Getriebe eine Trommel mit photographischem Registrierpapier. Um den Schwärzungsverlauf auf der Photoplatte abzutasten, wird die Platte in einem kleinen, durch das optisch verkleinerte Bild eines scharfen Spalts begrenzten Bereich beleuchtet. Die durchgelassene Intensität fällt auf ein Thermoelement, dessen Thermospannung mit Hilfe eines Lichtzeiger-Galvanometers auf dem Registrierpapier aufgezeichnet wird. Die Zuordnung von Schlittenvorschub und Registrierpapiervorschub wird durch Eichmarken hergestellt, die im Abstand von einer Zehntel-Spindelumdrehung, entsprechend $0,1\text{ mm}$ Schlittenvorschub, aufbelichtet werden.

9.2 Bestimmung der Ringmaxima auf den Photometerstreifen: Abb. 3 zeigt einen Registrierstreifen, der im Photometer von einem Interferenzdiagramm einer

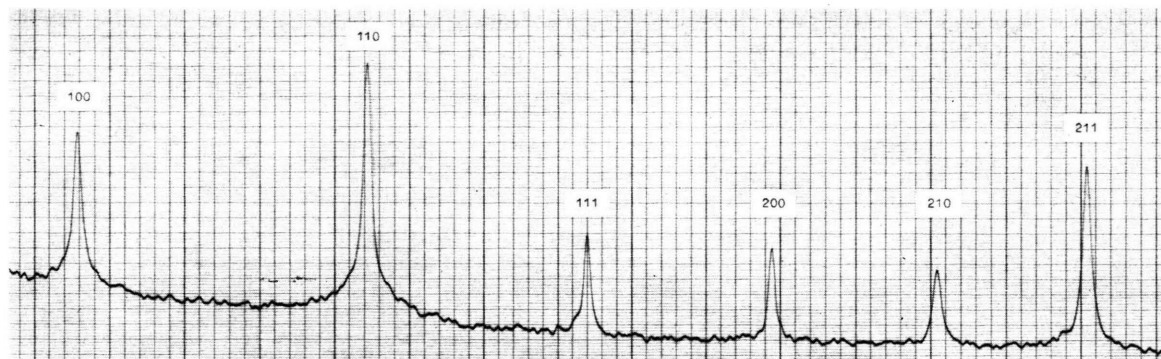


Abb. 3. Photometer-Registrierstreifen einer TlCl-Interferenzaufnahme.

TlCl-Aufdampfschicht (Kristallitgröße etwa 750 \AA) erhalten wurde. Der Abstand zwischen den $0,1 \text{ mm}$ Eichmarken beträgt 5 mm , alle Längen auf dem Streifen sind also gegenüber den entsprechenden Längen auf der Photoplatte fünfzigfach gedehnt.

Die Auswertung der Registrierstreifen geschieht mit einem Koinzidenzmaßstab nach HOFFROGGE⁹, indem der Abstand der Ringmaxima von der benachbarten Eichmarke bestimmt wird. Der Fehler des Maßstabs liegt unter $\pm 0,005 \text{ mm}$, solange nur Strecken von wenigen Millimeter Länge ausgemessen werden. Auf die Photoplatte bezogen entsteht dadurch ein Fehler von $\pm 0,1 \text{ \mu m}$. Die Einstellgenauigkeit eines Teilstrichs auf eine Eichmarke ist ebenfalls $\pm 0,005 \text{ mm}$ ($\pm 0,1 \text{ \mu m}$). Die Einstellgenauigkeit auf das Ringmaximum beträgt bei Ringen, wie sie Abb. 3 zeigt, $\pm 0,01 \text{ mm}$ ($\pm 0,2 \text{ \mu m}$).

9.3 Fehler durch den mechanischen Teil des Photometers: Die Genauigkeit bei der Übertragung des Schlittenvorschubs auf das Registrierpapier ist begrenzt durch mangelnde Reproduzierbarkeit, durch den periodischen Fehler der Spindel, den Ganghöhenfehler der Spindel und durch den Fehler des Getriebes zwischen Spindel und Registriertrommel.

Die Reproduzierbarkeit wurde durch wiederholtes Photometrieren eines Glasmaßstabs bestimmt. Als Streuung der Einzelmessung ergab sich einschließlich der Streuung durch den Koinzidenzmaßstab $\pm 0,3 \text{ \mu m}$. Ein Fehler durch Schrumpfen des Registrierpapiers konnte bei dem verwendeten wasserfesten Umkehrpapier der Fa. Gevaert nicht festgestellt werden.

Der periodische Spindelfehler wurde bei sechs verschiedenen Schlittenstellungen durch Photometrieren eines bezüglich seiner relativen Genauigkeit geprüften Glasmaßstabs mit $0,01 \text{ mm}$ -Teilung bestimmt. Auf Grund dieser Messungen konnte eine Korrekturtabelle mit einem Fehler von $\pm 0,2 \text{ \mu m}$ angefertigt werden.

Der Ganghöhenfehler der Spindel einschließlich des Getriebefehlers wurde durch Photometrieren eines in der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt geeichten 100 mm -Glasmaßstabs (Leitz) bestimmt. Die Prüfung ergab, daß die mit dem Photometer bestimmten Län-

genwerte um $4,2 \cdot 10^{-4}$ ihres Werts reduziert werden müssen (s. auch Anm.³). Der systematische Fehler der Prüfung beträgt $\pm 0,4 \text{ \mu m}$ (Genauigkeit des Maßstabs), der zufällige $\pm 0,2 \text{ \mu m}$.

9.4 Fehler durch den optischen Teil des Photometers: Um die Rauschamplitude der Photometerkurve zu reduzieren, muß die Länge des Photometerspalts verhältnismäßig groß gewählt werden. Der dadurch bei der Bestimmung der Ringdurchmesser entstehende Fehler kann in einfacher Weise nur berechnet werden (Abschnitt 10.1), wenn der Spalt über seine gesamte Länge gleichmäßig zur Registrierung beiträgt. Diese Forderung war bei dem benutzten Gerät nicht erfüllt, da das Thermoelement wegen seiner sehr kleinen Abmessungen nicht die gesamte durchgelassene Intensität empfangen konnte. Das Thermoelement wurde daher durch ein großflächiges Selen-Photoelement ersetzt. Ferner wurde die Optik so geändert, daß jedes von der Photoplatte durchgelassene Strahlenbündel dasselbe Gebiet auf dem Photoelement ausleuchtet. Auf diese Weise wurde eine nahezu rechteckförmige Spaltcharakteristik erreicht, so daß die effektive Länge l des Spaltbildes mit einem Fehler $\Delta l = \pm 5 \text{ \mu m}$ bestimmt werden kann. Bei $l = 0,5 \text{ mm}$ entspricht dies $\Delta l/l = \pm 1 \cdot 10^{-2}$.

9.5 Fehler bei der Bestimmung der Ring- und Untergrundintensität: Für die Schwärzung S einer mit Elektronen bestrahlten photographischen Schicht gilt¹⁰

$$S = S_{\max} \cdot (1 - e^{-cI}). \quad (3)$$

Darin ist S_{\max} die maximal erreichbare Schwärzung, c eine Konstante und I die Zahl der pro Flächeneinheit eingeschossenen Elektronen. Andererseits ist der Galvanometeraussschlag A proportional zur Lichtmenge, die auf das Photoelement fällt und damit proportional zur Transparenz $T = 10^{-S}$ der Photoplatte. Für $S \ll S_{\max}$ ergibt sich daher mit C als Konstante

$$A = C \cdot e^{-I}. \quad (4)$$

Da das Reziprozitätsgesetz für Elektronenbestrahlung gut erfüllt ist¹¹, wurde Gl. (4) durch schrittweise Steigerung der Belichtungszeit geprüft. Bei den verwen-

⁹ C. HOFFROGGE u. H. WEYERER, Z. Angew. Phys. **6**, 419 [1954].

¹⁰ H. FRIESER u. E. KLEIN, Z. Angew. Phys. **10**, 337 [1958].

¹¹ B. v. BORRIES, Phys. Z. **43**, 190 [1942].

deten Photoplatten ergab sich, daß Gl. (4) bis zur Schwärzung $S=1,3$ benutzt werden darf, wenn ein Fehler $\Delta I/I = \pm 3 \cdot 10^{-2}$ zugelassen wird. Dieser Fehler erhöht sich aber bei intensitätsschwachen Ringen wegen des Rauschens der Photometerkurve sowie wegen der Unsicherheit im Verlauf des Streuuntergrunds unterhalb der Interferenzringe.

9.6 Streuung der Ringdurchmesser: Der zufällige Fehler bei der Messung der Ringdurchmesser ist in der Regel beträchtlich größer als die mit Hilfe des Glasmaßstabs bestimmte Streuung von $\pm 0,3 \mu\text{m}$ (Abschnitt 9.3). Die Ursache ist im wesentlichen das Rauschen der Photometerkurve auf Grund der Photoplaten-Körnigkeit und der statistischen Verteilung der registrierten Elektronen. Ferner führt das Magnetfeld innerhalb der Interferenzapparatur zu azimutalen Schwankungen der Ringdurchmesser. Eine zusätzliche Streuung tritt bei Ringen auf, die in einzelne Reflexe aufgelöst sind.

Abb. 4 zeigt die typische Streuung der Durchmesser am Beispiel von drei TiCl_3 -Interferenzringen. Die Ringe wurden in jeweils acht Richtungen mit einem $0,03 \text{ mm}$ breiten und $0,5 \text{ mm}$ langen Spalt photometriert. Die

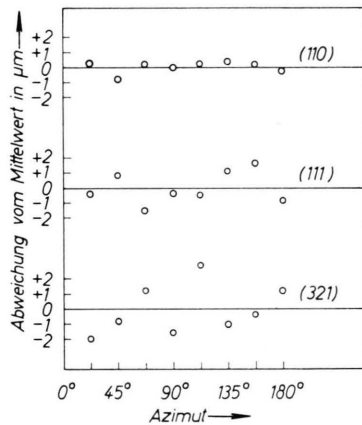


Abb. 4. Streuung der Ringdurchmesser, ermittelt durch Photometrieren der Ringe in verschiedenen Richtungen.

Intensitätsverhältnisse des (110)- und des (111)-Rings können aus Abb. 3 entnommen werden. Der (321)-Ring besaß die Hälfte der Intensität des (111)-Rings und zeigte deutlich Reflexstruktur. Als Streuung der Einzelmessung entnimmt man der Abb. 4 für die drei Ringe $\pm 0,4$; $\pm 1,0$ und $\pm 1,7 \mu\text{m}$. Die mittleren Fehler der entsprechenden Mittelwerte sind $\pm 0,2$; $\pm 0,4$ und $\pm 0,6 \mu\text{m}$.

10. Einfluß der langsam veränderlichen Intensitätsfaktoren und Einfluß des Photometerspalts

10.1 Berechnung der Korrekturen: Nach der kinematischen Gitterinterferenztheorie ist das Intensitäts-

profil $I(H)$ eines DEBYE-SCHERRER-Rings gegeben durch¹²

$$I(H) = H^{-2} \cdot F^2(H) \cdot \int G^2 d\Omega. \quad (5)$$

Darin ist $H = |\mathbf{h}| = 2 \sin(\frac{1}{2} \vartheta / \lambda)$, G^2 der Gitterfaktor und

$$F^2(H) = H^{-4} \cdot \sum_n (Z - f_{R0})_n \cdot \exp \{2 \pi i (\mathbf{h}, \mathbf{r}_n)\} \cdot e^{-2M(H)}$$

der temperaturkorrigierte Strukturfaktor ($e^{-2M(H)} = \text{DEBYE-WALLER-Faktor}$ für unkorrelierte Wärmeschwingungen, Z = Kernladung, f_{R0} = Atomformfaktor für RÖNTGEN-Strahlen und \mathbf{r}_n = Radiusvektor des n -ten Basisatoms). Gegenüber dem Integral in Gl. (5) sind die übrigen Intensitätsfaktoren langsam veränderliche Funktionen von H . Das Integral bestimmt daher im wesentlichen das Ringprofil, das in der Nähe des Maximums $H = H_0$ in guter Näherung durch ein GAUSS-Profil

$\exp \{-(H - H_0)^2 / 2 k w^2\}$ mit $k = 1 / (8 \log 2) = 0,18$ und w als Halbwertsbreite beschrieben werden kann¹³. Mit $H - H_0 = h$ ist dann

$$I(H) = H^{-2} \cdot F^2(H) \cdot \exp \{-h^2 / 2 k w^2\}. \quad (6)$$

Beschränkt man sich auf die Umgebung $|h| \ll w$ um das Ringmaximum und entwickelt die Faktoren nach Potenzen von h , so ergibt sich als Intensitätsverlauf

$$I(H) = I(H_0) \cdot \left(1 - \alpha(H_0) \frac{h}{H_0} - \frac{h^2}{2 k w^2}\right). \quad (7)$$

Darin ist zur Abkürzung

$$\alpha(H_0) = 2 - 2 H_0 \cdot \left(\frac{dF/dH}{F}\right)_{H=H_0} \quad (8)$$

gesetzt.

Der Intensitätsverlauf $I(R)$ auf der Photoplatte ergibt sich wegen $H = 2 \sin(\frac{1}{2} \vartheta / \lambda) \approx R / (\lambda L)$ durch den Übergang

$$H_0 \rightarrow \frac{R_0}{\lambda L}; \quad h \rightarrow \frac{r}{\lambda L}; \quad w \rightarrow \frac{W}{\lambda L}; \quad I(H_0) \rightarrow I_m.$$

Damit wird aus (7)

$$I(R) = I_m \left(1 - \alpha \frac{r}{R_0} - \frac{r^2}{2 k W^2}\right). \quad (9)$$

Hierzu muß noch der als linear angenommene Verlauf $I_u(R)$ des kontinuierlichen Streuuntergrunds hinzugefügt werden. Wird der Zuwachs der Untergrundintensität, gemessen über die Halbwertsbreite des Rings, mit δI bezeichnet, so ist

$$I_u(R) = I_u(R_0) - \delta I / (r W). \quad (10)$$

Der Verlauf der Gesamtintensität auf der Photoplatte ist damit

$$I_{\text{ges}}(R) = I_u(R_0) + I_m \left[1 - \left(\frac{\delta I}{I_m W} + \frac{\alpha}{R_0}\right) r - \frac{r^2}{2 k W^2}\right]. \quad (11)$$

¹² Siehe z. B. M. v. LAUE, Materiewellen und ihre Interferenzen, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1944.

¹³ C. C. MURDOCK, Phys. Rev. **35**, 8 [1930].

Im Photometer wird $I_{\text{ges}}(R)$ mit einem ausgedehnten Spalt abgetastet. Das Maximum der Registrierkurve wird dadurch gegenüber dem von $I_{\text{ges}}(R)$ etwas verschoben. Der Einfluß des Photometerspalts auf ein Ringprofil

$$I = 1 - \frac{\delta I}{I_m W} r - \frac{r^2}{2 k W^2} \quad (12)$$

ist von RYMER und BUTLER¹⁴ für einen sehr schmalen Spalt der Länge l berechnet worden. Sie erhielten für die Verschiebung des Ringmaximums

$$R_{\text{max}} - R_0 = -k \frac{\delta I}{I_m} W - \frac{1}{24} \cdot \frac{l^2}{R_0}. \quad (13)$$

Wendet man dieselbe Rechnung auf Gl. (11) an, so ergibt sich statt Gl. (13)

$$R_{\text{max}} - R_0 = -k \frac{\delta I}{I_m} W - \frac{k \alpha}{R_0} W^2 - \frac{1}{24} \cdot \frac{l^2}{R_0}, \quad (14)$$

wie der Vergleich der Gl. (11) und Gl. (13) unmittelbar zeigt.

Damit müssen an den aus der Photometerkurve bestimmten Ringdurchmessern die folgenden Korrekturen angebracht werden:

$$K_1 = +0,36 (\delta I / I_m) W \quad (15)$$

wegen der Neigung des Untergrunds,

$$K_2 = +\frac{1}{6} l^2 / D \quad (16)$$

wegen der endlichen Länge des Photometerspalts und

$$K_3 = +0,72 \alpha W^2 / D \quad (17)$$

wegen der langsam veränderlichen Intensitätsfaktoren in der Streuformel. Diese Korrektur schließt eine von RYMER und BUTLER¹⁴ angegebene Korrektur, die die Krümmung der Interferenzringe berücksichtigt, mit ein¹⁵.

10.2 Fehler in der Korrektur K_1 : Bei dem in Abb. 3 gezeigten, für TlCl-Aufdampfschichten typischen Intensitätsverlauf beträgt K_1 etwa $0,3 \mu\text{m}$. Der Fehler der Korrektur kann in diesem Fall vernachlässigt werden. Mit zunehmender Halbwertsbreite steigt der Fehler aber annähernd mit W^2 .

10.3 Fehler in der Korrektur K_2 : Gl. (11) gilt nur für $r \ll W$, da zur Berechnung der Korrekturen die rasch veränderliche GAUSS-Funktion entwickelt werden mußte. Desgleichen ist der Einfluß des Photometerspalts nur für geringe Spaltbreiten $b \ll W$ berücksichtigt. Zur Kontrolle wurde daher die Korrektur K_2 für ein genaues GAUSS-Profil und für den speziellen Fall $W = 40 \mu\text{m}$, $b = 30 \mu\text{m}$, $l = 0,6 \text{ mm}$ und $D = 10 \text{ mm}$ elektronisch berechnet¹⁶. Gegenüber dem aus Gl. (16) berechneten Wert von $+6,0 \mu\text{m}$ ergibt die Rechnung

eine Abweichung von $-0,3 \mu\text{m}$. Wird dieses Ergebnis bei der Bestimmung von K_2 berücksichtigt, so ist die Unsicherheit in der Korrektur höchstens $\pm 0,1 \mu\text{m}$. Der Fehler auf Grund der Unsicherheit in der Spaltlänge (Abschnitt 9.4) beträgt ebenfalls höchstens $\pm 0,1 \mu\text{m}$.

10.4 Fehler in der Korrektur K_3 : Für die Berechnung von K_3 wurde die Gültigkeit der kinematischen Theorie vorausgesetzt. Bei den untersuchten TlCl-Aufdampfschichten müssen aber wegen der großen Kristallausdehnungen dynamische Extinktionseffekte berücksichtigt werden. Um ihren Einfluß abzuschätzen, wird die Korrektur für den Zweistrahlfall der dynamischen Theorie berechnet: Nach BLACKMAN¹⁷ ist in diesem Fall der Strukturfaktor F^2 in Gl. (5) durch F zu ersetzen. Damit erhält man statt Gl. (8)

$$\alpha_{\text{dyn}} = 2 - H_0 \left(\frac{dF/dH}{F} \right)_{H=H_0} \quad (18)$$

und statt Gl. (17)

$$K_3^{\text{dyn}} = +0,72 \alpha_{\text{dyn}} W^2 / D. \quad (19)$$

Bei den auswertbaren Ringen eines TlCl-Interferenzdiagramms ergeben sich für den Ausdruck

$$H_0 \left(\frac{dF/dH}{F} \right)_{H=H_0}$$

Werte zwischen $-0,6$ und $-1,8$. Dabei ist zur Berechnung des Temperaturfaktors als DEBYE-Temperatur $\Theta_{\text{TlCl}} = 174^\circ$ angenommen worden¹⁸. Die Atomformfaktoren wurden den Tabellen von IBERS und VAINSHTEIN¹⁹ für Tl und DAWSON²⁰ für Cl entnommen. Nimmt man zum Vergleich den Wert $-1,2$, so erhält man bei einer Halbwertsbreite $W = 50 \mu\text{m}$ und bei einem mittleren Ringdurchmesser $D = 20 \text{ mm}$ im kinematischen Fall $K_3^{\text{kin}} = +0,40 \mu\text{m}$ und im dynamischen Fall $K_3^{\text{dyn}} = +0,29 \mu\text{m}$. Die Unsicherheit in der Korrektur beträgt damit weniger als $\pm 0,1 \mu\text{m}$. Mit zunehmender Ringbreite wächst aber der Fehler wie bei K_1 mit W^2 .

11. Einfluß des Magnetfeldes

Magnetische Gleich- und Wechselfelder zwischen Präparat und Photoplate können das Interferenzdiagramm merklich stören. In der Interferenzapparatur ist daher der Kameraraum durch zwei zum Elektronenstrahl coaxial angeordnete Rohre aus Mu-Metall magnetisch abgeschirmt. Störungen durch Wechselfelder konnten auf diese Weise völlig ausgeschaltet werden. Dagegen ergab eine Messung mit einem FÖRSTERSchen Oerstedmeter, daß das zeitlich konstante Magnetfeld innerhalb der Abschirmung nur bis auf etwa 1 mOe reduziert ist. Das Restfeld wird hauptsächlich durch die starken Streufelder der magnetischen Linsen ver-

¹⁴ T. B. RYMER u. C. C. BUTLER, Phil. Mag. **36**, 515 [1945].

¹⁵ Ich danke Herrn Dr. J. UNGELEK für die Anregung, die Korrektur K_3 in der angegebenen Weise durchzuführen.

¹⁶ Ich danke Herrn H. KIENDL für die Programmierung und Durchführung der Rechnung.

¹⁷ M. BLACKMAN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **173**, 68 [1939].

¹⁸ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Syst. Nr. 38, S. 264, Verlag Chemie, Berlin 1940.

¹⁹ J. A. IBERS u. B. K. VAINSHTEIN, Soviet Phys.-Cryst. **4**, 601 [1959].

²⁰ B. DAWSON, Acta Cryst. **14**, 1120 [1961].

ursacht und verläuft nahezu parallel zum Elektronenstrahl. Trotz seiner Größe ist daher nur ein geringer Einfluß auf das Streudiagramm zu erwarten.

Um den Betrag der Störung abzuschätzen, wird das Magnetfeld \mathfrak{H} in einem Zylinder-Koordinatensystem mit der Apparaturachse als z -Achse beschrieben. Der \mathfrak{H} -Vektor erhält damit die drei Komponenten

$$\begin{aligned} H_z &= \mathfrak{H} \cdot \mathfrak{z}_0 = \text{axiale Komponente,} \\ H_r &= \mathfrak{H} \cdot \mathfrak{r}_0 = \text{radiale Komponente,} \\ H_\varphi &= \mathfrak{H} \cdot \mathfrak{s}_0 = \text{azimutale Komponente} \end{aligned}$$

mit $\mathfrak{s}_0 = [\mathfrak{z}_0, \mathfrak{r}_0]$. Durch H_r ist eine Änderung der Ringdurchmesser nicht möglich. Es genügt daher, den Einfluß von H_z und H_φ zu untersuchen.

11.1 Einfluß der axialen Komponente: Wirkt über die gesamte Kameralänge das Feld H_z , so durchläuft jedes Elektron eine Schraubenbahn mit dem Bahnkreisradius

$$\varrho = \frac{mv}{eH_z} \sin \vartheta = 3,37 \frac{\sqrt{U}}{H_z} \sin \vartheta \quad [\text{cm}]. \quad (20)$$

Darin ist m die Masse der Elektronen, v ihre Geschwindigkeit, e die Elementarladung, ϑ der BRAGGSche Winkel und U die Beschleunigungsspannung. Da H_z weder den Betrag der Elektronengeschwindigkeit noch ihre Komponente v_z in z -Richtung ändert, braucht nur die Projektion der Elektronenbahnen auf die Ebene der Photoplate betrachtet zu werden. Nach Abb. 5 ist der Radius R_H eines DEBYE-SCHERRER-Rings bei einem Magnetfeld $H_z \neq 0$

$$R_H = 2 \varrho \sin \frac{1}{2} \delta = \varrho \delta - \frac{1}{24} \varrho \delta^3 + \dots$$

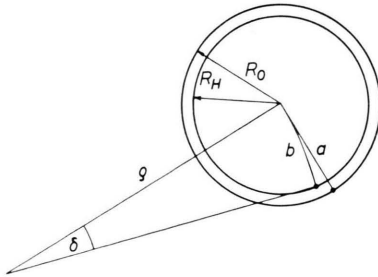


Abb. 5. Zum Einfluß der axialen Magnetfeldkomponente. Projektion der Elektronenbahnen in die Ebene der Photoplate: a = Bahnprojektion bei $H_z = 0$, b = Bahnprojektion bei $H_z \neq 0$.

Für $H_z = 0$ ergibt sich als Ringradius

$$R_0 = L \tan \vartheta = \varrho \delta,$$

da beide Bahnprojektionen dieselbe Länge haben (L = Abstand Präparat – Photoplate). Die Radiusänderung beträgt damit

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_0 - R_H}{R_0} = \frac{\delta^2}{24} = \frac{1}{24} \cdot \frac{L^2 \tan^2 \vartheta}{\varrho^2} = \frac{1}{273} \cdot \frac{L^2 H_z^2}{U \cos^2 \vartheta}. \quad (21)$$

Bei einer Feldstärke $H_z = 1$ mOe und für $L = 332$ mm, $U = 50$ kV und $\vartheta \ll 1$ ergibt sich daraus $\Delta R/R \approx 1 \cdot 10^{-10}$. Der Einfluß von H_z ist daher völlig zu vernachlässigen.

11.2 Einfluß der azimutalen Komponente: Wirkt zwischen Präparat und Photoplate das Feld H_φ , so beschreiben die Elektronen Kreisbahnen senkrecht zur Richtung von H_φ mit einem Radius

$$\varrho = \frac{mv}{eH_\varphi} = 3,37 \frac{\sqrt{U}}{H_\varphi} [\text{cm}].$$

Am Ort der Photoplate beträgt dann die Abweichung ΔR von der geraden Bahn in guter Näherung $\Delta R = L^2/2 \varrho$. Leitet sich H_φ aus einem homogenen Magnetfeld ab, so führt diese Abweichung nur zu einem sehr geringen Fehler, da in diesem Fall das gesamte Streudiagramm um nahezu denselben Betrag verschoben wird. Ein inhomogenes Magnetfeld verschiebt dagegen die einzelnen Bereiche des Streudiagramms um unterschiedliche Beträge, so daß im ungünstigsten Fall die relativen Änderungen der Ringdurchmesser

$$\Delta D/D = \Delta R/R = L/(2 \varrho \tan \vartheta) \quad (22)$$

betragen. Läßt man einen Fehler $\Delta D/D = 1 \cdot 10^{-5}$ zu, so muß H_φ bei $L = 332$ mm $\vartheta = 0,03$ rad und $U = 50$ kV kleiner als $1 \cdot 10^{-5}$ Oe sein, damit die Störung durch das Magnetfeld unberücksichtigt bleiben kann.

Da diese Forderung bisher nicht erfüllt werden konnte, mußte der Einfluß des Magnetfelds durch wiederholtes Photometrieren der Interferenzdiagramme unter verschiedenen Azimuten reduziert werden. Dies ist möglich, da nach Abschnitt 11.1 der Einfluß der axialen Komponente vernachlässigt werden darf. In radialer Richtung wirkt daher auf die Elektronen die Kraft

$$\begin{aligned} \mathfrak{K} \cdot \mathfrak{r}_0 &= -e[v, \mu_0 H_\varphi \mathfrak{s}_0] \mathfrak{r}_0 = -e v \mu_0 H_\varphi [v_0, \mathfrak{s}_0] \mathfrak{r}_0 \\ &= e v \mu_0 H_\varphi \cos \vartheta. \end{aligned} \quad (23)$$

Mittelt man $\mathfrak{K} \cdot \mathfrak{r}_0$ über alle Azimute, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \overline{\mathfrak{K} \cdot \mathfrak{r}_0} &= \frac{1}{2\pi} \oint \mathfrak{K} \cdot \mathfrak{r}_0 d\varphi \sim \frac{1}{2\pi} \oint \mathfrak{H} \cdot \mathfrak{s}_0 d\varphi \\ &= \frac{1}{\pi D} \oint \mathfrak{H} \cdot \mathfrak{s} ds = 0, \end{aligned} \quad (24)$$

da der Integrationsweg außer dem Elektronenstrahl keine Ströme umschließt und der Strom des Elektronenstrahl hierbei vernachlässigt werden kann. Der mittlere Ringdurchmesser wird daher durch das Magnetfeld nicht geändert, kann also durch wiederholtes Photometrieren unter verschiedenen Azimuten genau bestimmt werden.

Abb. 6 zeigt die azimutalen Durchmesserschwankungen, die beim Photometrieren von (200)- und (211)-TiCl-Interferenzringen erhalten wurden. Die Kreise stellen jeweils den Mittelwert aus fünf Messungen an verschiedenen Aufnahmen dar, so daß die Streuung der Meßpunkte durch andere Einflüsse stark verringert ist. Zur Kontrolle dieser Messungen wurde das Magnetfeld über den gesamten Kamerarum genau ausgemessen und sein Einfluß auf den Ringdurchmesser auf der Basis der Gl. (22) berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 6 als durchgezeichnete Kurve eingetragen. Aus der guten Übereinstimmung darf geschlossen werden, daß die beobachteten Durchmesserschwankungen tat-

sächlich durch das Magnetfeld verursacht werden und daher in der angegebenen Weise behandelt werden dürfen.

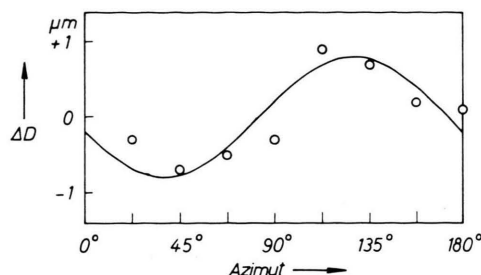


Abb. 6. Azimutale Schwankungen ΔD des Ringdurchmessers. Meßpunkte: Erhalten durch Photometrieren von (200)- und (211)-TiCl-Interferenzringen. Die Durchmesser der Ringe betragen 18,6 und 22,8 mm. Kurve: Berechnet aus der Magnetfeldmessung für einen Ringdurchmesser $D=20$ mm.

12. Weitere systematische Fehler

12.1 Einfluß der Vorzugsorientierung: Von ARCHARD²¹ ist darauf hingewiesen worden, daß bei polykristallinen Präparaten eine Vorzugsorientierung zu einem Fehler bei der Bestimmung der BRAGGSchen Winkel aus den Ringmaxima führen kann. Eine genauere Abschätzung zeigt jedoch, daß dieser Fehler bei Präparaten mit einer Kristallitgröße über 100 Å und bei nicht extrem ausgeprägter Faserstruktur unter $1 \cdot 10^{-5}$ des Meßwerts liegt und daher vernachlässigt werden kann.

12.2 Dejustierung der Photoplatte im Photometer: Wird die photographische Schicht durch den Schlittenvorschub nicht genau in ihrer Ebene verschoben, so erscheinen auf dem Registrierstreifen alle Durchmesser D um $\Delta D = \alpha^2/2D$ verkürzt, wenn $\frac{1}{2}\pi - \alpha$ der Winkel zwischen Vorschubrichtung und Plattennormale ist. Ein weiterer Fehler $\Delta D = -2q^2/D$ entsteht durch die Unsicherheit q in der Lage des Primärflecks auf der Photoplatte, da dessen Umgebung in der Regel stark überstrahlt ist. Beide Fehler konnten stets vernachlässigbar klein gehalten werden.

12.3 Aufladung der Photoplatte: Eine hohe Intensität des Primärstrahls führt zu Aufladungen der Photoplatte, die mit einer annähernd zu $1/D$ proportionalen Ringaufweitung verbunden sind. Die Aufladungen können vermieden werden, wenn die Photoplatte eine große Emulsionsschichtdicke besitzt und die Emulsion im Hochvakuum der Apparatur nicht ausgetrocknet wird. Bei den verwendeten Diapositiv-Platten, die nur zwanzig Minuten im Vakuum gehalten wurden, konnte bei einem Strom von 10^{-13} A im Primärstrahl ein Fehler durch Aufladungen nicht festgestellt werden.

12.4 Schrumpfen der photographischen Schicht: Zur Prüfung dieses Effekts wurde ein photographisch hergestelltes Negativ des 100 mm-Glasmaßstabs (Abschnitt 9.3) auf eine Photoplatte lichtoptisch umkopiert. An-

schließend wurde die Platte mit dem latenten Maßstabsbild in der Interferenzapparatur gleichmäßig mit Elektronen belichtet und in der üblichen Weise entwickelt und getrocknet. Der Vergleich der beiden Maßstabskopien im Photometer ergab, daß alle Abstände auf der zweiten, mit Elektronen bestrahlten Platte etwa $2 \cdot 10^{-5}$ zu kleine Werte hatten. Die Ringdurchmesser sind daher um den Betrag $\Delta D = +2 \cdot 10^{-5} \cdot D$ zu korrigieren.

12.5 Einfluß benachbarter Ringe: Liegt das Maximum eines Interferenzrings auf der Flanke eines zweiten Ringes, so ist eine gegenseitige Verschiebung der Ringmaxima zu erwarten. Außerdem kann die Lage der Maxima durch Entwicklereffekte, insbesondere durch EBERHARD-Effekt geändert werden. Beide Fehler können bei TiCl-Interferenzdiagrammen wegen der durchweg großen Ringabstände (Abb. 3) vernachlässigt werden.

12.6 Einfluß der Temperatur: Die Temperatur des Präparat- und Photoplatthalters wird während der Interferenzaufnahme bis auf $0,1^\circ\text{C}$ genau gemessen. Die Photoplatte besitzt einen guten Wärmeübergang zum Halter, so daß sich Temperaturdifferenzen nach dem Einlegen der Platte rasch ausgleichen können. Die Temperaturerhöhung des Präparats durch den Elektronenstrahl liegt nach WINKELMANN²² bei einer Strahlstromdichte von $1 \cdot 10^{-8}$ A/cm² unter $0,001^\circ\text{C}$. Bei nicht zu großer Abweichung der Temperatur des Halters von 20°C kann daher der Temperatureinfluß aus den thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit zu vernachlässigendem Fehler korrigiert werden. Das gleiche gilt für den Temperatureinfluß bei der Photometermessung.

12.7 Ausdehnung im Vakuum: Die Kompressibilität κ von TiCl beträgt $4,8 \cdot 10^{-6}$ /Atm, die der Photoplatte etwa $2 \cdot 10^{-6}$ /Atm. Die relativen Änderungen der Gitterkonstanten und der Ringdurchmesser betragen $\frac{1}{3}\kappa$, können also vernachlässigt werden.

13. Gesamtfehler bei der Bestimmung der Ringdurchmesser

Tab. 2 zeigt die Fehler, die bei der Durchmesserbestimmung berücksichtigt wurden. Die zufälligen Fehler durch den Koinzidenzmaßstab, durch mangelnde Reproduzierbarkeit des Photometers und durch den Einfluß des Magnetfelds sind in dem Wert für die Streuung der Ringdurchmesser enthalten.

Bei einem mittleren Durchmesser der Interferenzringe von $D=20$ mm, entsprechend einem BRAGGSchen Winkel $\vartheta=0,03$ rad, ergibt sich daraus für den systematischen Fehler $\Delta D/D = \pm 2,2 \cdot 10^{-5}$. Der zufällige Fehler der Einzelmessung beträgt

$$\Delta D/D = \pm 2,5 \cdot 10^{-5}.$$

²¹ G. D. ARCHARD, Brit. J. Appl. Phys. **7**, 367 [1956].

²² A. WINKELMANN, Z. Angew. Phys. **8**, 218 [1956].

Fehlerquelle	Fehler		Fehler- quadrat	
	sy- stem. (μm)	zu- fällig (μm)	sy- stem. (μm) ²	zu- fällig (μm) ²
Photometer				
Ganghöhenfehler	$\pm 0,4$	$\pm 0,2$	0,16	0,04
periodischer Fehler	—	$\pm 0,2$	—	0,04
Koinzidenzmaßstab	$\pm 0,1$	—	0,01	—
Ringkorrektur K_2	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	0,01	0,01
Ringkorrektur K_3	$\pm 0,1$	—	0,01	—
Streuung der über acht				
Azimute gemittelten				
Ringdurchmesser	—	$\pm 0,4$	—	0,16
Summe der Fehler- quadrate:			0,19	0,25

Tab. 2.

Bestimmung der Elektronenwellenlänge λ

Die Grundlage für die Bestimmung der Elektronenwellenlänge λ bildet die DE BROGLIESche Beziehung

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{e m_0}} \cdot \frac{1}{\sqrt{(2 + e U / m_0 c^2) U / c}} \quad (25)$$

Darin ist h das Wirkungsquantum, m_0 die Ruhemasse der Elektronen, e die Elementarladung in elektrostatischen Einheiten, U die Beschleunigungsspannung in elektromagnetischen Einheiten und c die Lichtgeschwindigkeit.

Die Werte der Konstanten h , e , m_0 , c sind von COHEN und DuMOND^{23,24} aus allen Präzisionsmessungen, die diese Konstanten enthalten, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet worden. Aus ihren Werten ergibt sich

$$\begin{aligned} c &= (299\,793,0 \pm 0,3) \cdot 10^5 \text{ cm sec}^{-1}, \\ \frac{h}{\sqrt{e m_0}} &= (1,001\,66 \pm 0,000\,01) \cdot 10^{-8} \text{ erg sec g}^{-1/2} \\ &\quad \cdot (\text{esE})^{-1/2}. \end{aligned}$$

Die Elektronenwellenlänge ist daher auf Grund der Unsicherheit in der Kenntnis der Naturkonstanten mit einem Fehler $\Delta\lambda/\lambda = \pm 1 \cdot 10^{-5}$ behaftet.

14. Potentialschema der Interferenzapparatur

Abb. 7 zeigt schematisch die Potentiale, die von den Elektronen innerhalb der Interferenzapparatur durchlaufen werden. Kathode, Präparat und Photoplatte sind durch Kastenpotentiale beschrieben, deren Form will-

kürlich angedeutet ist. Da Präparat und Photoplatte leitend mit der Kamerawand verbunden sind, liegt das FERMI-Niveau des Kristalls und das der Photoplatte auf gleicher Höhe. Demgegenüber ist das FERMI-Niveau der Kathode um den Betrag der angelegten Hochspannung angehoben.

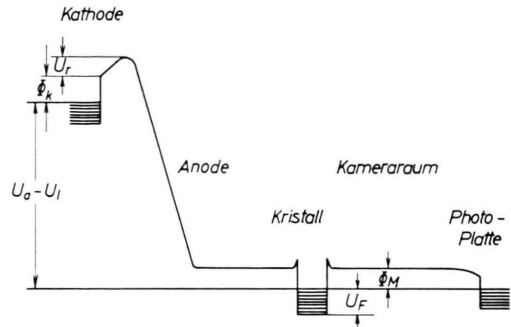


Abb. 7. Potentialschema der Interferenzapparatur. U_a = Ausgangsspannung der Hochspannungsanlage, U_1 = Spannungsabfall zwischen dem Ausgang der Hochspannungsanlage und der Kathoden-Heizfadenspitze, Φ_k = Austrittspotential des Kathoden-Heizfadens, U_r = Höhe des Potentialbergs durch Raumladung vor der Kathode, Φ_M = Austrittspotential der Kamerawand, U_F = FERMI-Potential des Kristalls.

In der BRAGG'schen Gleichung (2) bedeutet λ die Elektronenwellenlänge im Inneren des Kristalls. In Gl. (25) ist daher als Beschleunigungsspannung einzusetzen

$$U = U_a - U_1 + \Phi_k + U_r + U_F \quad (26)$$

(Bezeichnungen wie in Abb. 7). Hierin kann die Hochspannung U_a unmittelbar gemessen werden (Abschnitt 15). Die übrigen Potentialdifferenzen sind dagegen nur mit großem Aufwand zu bestimmen. Diese Schwierigkeit kann umgangen werden, wenn auf Grund der Form der Kristalle der Einfluß der Wellenlängenänderung beim Eintritt in den Kristall gerade durch den Brechungseffekt kompensiert wird (Abschnitt 17). In diesem Fall ist in Gl. (2) die Elektronenwellenlänge außerhalb des Kristalls einzusetzen. Diese ergibt sich aus der Beschleunigungsspannung

$$U = U_a + \Phi_k - \Phi_M + U_r - U_1, \quad (27)$$

wobei die Summe der Potentialdifferenzen $\Phi_k - \Phi_M + U_r - U_1 = U_z$ als Differenz zweier FERMI-Niveaus jetzt in einfacher Weise mit einer Gegenfeldanordnung gemessen werden kann (Abschnitt 16).

15. Messung der Hochspannung U_a

Die von außen an die Interferenzapparatur angelegte Hochspannung U_a wird von einer elektronisch stabilisierten Hochspannungsanlage mit einer Langzeitkonstanz $\delta U/U = \pm 1 \cdot 10^{-6}$ erzeugt²⁵. Für die Absolut-

²³ E. R. COHEN u. J. W. M. DuMOND, Handbuch der Physik XXXV, Verlag Springer, Berlin 1957.

²⁴ E. R. COHEN u. J. W. M. DuMOND, Phys. Rev. Letters **1**, 291 [1958].

²⁵ W. WITT, Z. Angew. Phys. **17**, 369 [1964].

messung der Ausgangsspannung der Anlage wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem Gleichspannungen von 50 kV mit einer Genauigkeit $\Delta U/U = \pm 1 \cdot 10^{-5}$ gemessen werden können. Das Verfahren ist bereits an anderer Stelle beschrieben worden²⁶. Gegenüber dem Fehler der Hochspannungsmessung können die Schwankungen der Hochspannungsanlage vernachlässigt werden. Der Gesamtfehler beträgt damit $\Delta U_a/U_a = \pm 1 \cdot 10^{-5}$.

16. Messung von U_z mit einer Gegenfeldanordnung

Durch geeigneten Aufbau des Kathoden-Heizkreises kann der Einfluß des Heizstroms auf den Spannungsabfall U_1 nahezu ausgeschaltet werden (Abb. 8). Trotzdem hängt der Wert von U_z stark von den Betriebsbedingungen der Kathode ab: Da das Austrittspotential der Wolfram-Kathode durch Fremdstoffbedeckung stark geändert wird²⁷, ist Φ_k unter anderem eine Funktion der Kathodentemperatur und des Drucks im Rezipienten. Ferner hängt U_r von der Potentialverteilung vor der Kathode ab. Der Präparat- und Photoplatenhalter wurde daher durch einen FARADAY-Käfig aus demselben Material (Messing) ersetzt und die Gegenfeldmessung innerhalb der Interferenzapparatur und unter denselben Bedingungen ausgeführt, die für die Interferenzaufnahmen gewählt wurden.

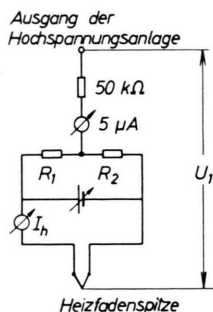


Abb. 8. Zum Spannungsabfall U_1 : Der Spannungsabfall durch den Heizstrom I_h wird durch den Spannungsabfall über R_1 und R_2 kompensiert. $R_1 = R_2 = 100 \Omega$.

Abb. 9 zeigt das Ergebnis der Gegenfeldmessung, das auch bei wiederholten Kontrollmessungen reproduzierbar erhalten wurde. Aufgetragen ist der Käfigstrom I_k , normiert auf seinen Maximalwert I_k^{\max} , als Funktion der Gegenspannung U_g und der Betriebsdauer des

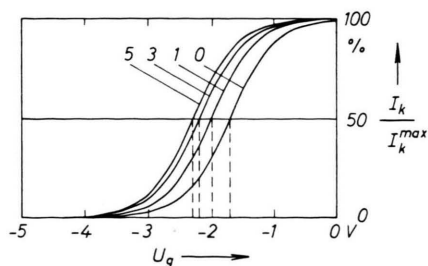


Abb. 9. Ergebnis der Gegenfeldmessung. Käfigstrom in Abhängigkeit von der Gegenspannung. Der Parameter ist die Betriebsdauer des Kathoden-Heizfadens in Stunden.

Kathodenheizfadens. Der Wert der Gegenspannung bei $I_k/I_k^{\max} = 50\%$ ist gleich der Potentialdifferenz U_z .

Die Abbildung zeigt einen deutlichen Gang der Kurven zu größeren Gegenspannungen, so daß für U_z nur ein mittlerer Wert angegeben werden kann. Bei fünfständiger Betriebszeit der Kathode entnimmt man der Abbildung $(-2,0 \pm 0,3)$ V. Der Meßfehler durch Sekundärelektronen und durch mangelhafte Justierung des Gegenfelds wird mit $(+0,5 \pm 0,5)$ V abgeschätzt. Damit ergibt sich $U_z = (-2,5 \pm 0,6)$ V. Der relative Fehler bei der Gegenfeldmessung beträgt also bei $U = 50$ kV: $\Delta U_z/U = \pm 1,2 \cdot 10^{-5}$.

17. Brechung und Wellenlängenänderung im Kristall

Ist das Potential im Kristall um den Betrag U_i gegenüber dem des umgebenden Vakuums abgesenkt (in Abb. 7 ist $U_i = U_F + \Phi_M$), so besitzt der Kristall für Elektronen der Energie eU den Brechungsindex

$$n = \lambda_{\text{Vakuum}}/\lambda_{\text{Kristall}} \approx 1 + U_i/2U.$$

Die Wellenlängenänderung beim Eintritt in den Kristall ist dann $\Delta\lambda/\lambda = -(n-1)$, so daß eine Änderung der BRAGGSchen Winkel $\Delta\theta/\theta = -(n-1)$ resultiert.

Hat das Präparat die Form einer planparallelen Platte, so ist bekannt, daß der Einfluß der Wellenlängenänderung bei senkrechter Einstrahlung und bei kleinem Streuwinkel ϑ gerade durch den Einfluß der Brechung an der Austrittsfläche kompensiert wird. Dasselbe gilt aber auch weitgehend für polykristalline Präparate, denn da der Wert von $(n-1)$ in der Regel nur $1 \cdot 10^{-4}$ beträgt, brauchen an die Geometrie der Kristallite keine strengen Forderungen gestellt zu werden. Liegen insbesondere halbkugelförmige Kristallite vor, wie sie bei TlCl-Aufdampfschichten erhalten werden, so ist allein notwendig, daß die Austrittsfläche von den ebenen, auf der Unterlage ruhenden Kristallitflächen gebildet wird und daß die Folie senkrecht zum Elektronenstrahl steht. Durch die Brechung beim Eintritt in den Kristallit wird nur die Apertur, nicht aber die mittlere Richtung des Elektronenstrahlenbündels geändert. Im Interferenzbild entsteht daher lediglich eine symmetrische Reflexverbreiterung. Dasselbe gilt für regellos auftretende Abweichungen von der Halbkugelgestalt sowie für den Einfluß der Interferenz-Doppelbrechung. Die Brechung beim Durchgang der Elektronen durch die als planparallel zu betrachtende Unterlage führt ebenfalls zu keiner zusätzlichen Winkeländerung.

Die obige Forderung — Austrittsfläche senkrecht zum Elektronenstrahl — braucht nicht sehr genau erfüllt zu sein. Eine Rechnung zeigt, daß ein Neigungswinkel von 0,1 rad nur zu einer zusätzlichen Winkeländerung $\Delta 2\theta/2\theta = \Delta D/D = 1 \cdot 10^{-6}$ führt.

18. Einfluß der Energieverluste im Kristall

Beim Durchgang durch den Kristall erleidet ein Teil der Elektronen durch unelastischen Stoß einen für das

²⁶ W. WITT, Z. Angew. Phys. 17, 364 [1964].

²⁷ A. EBERHAGEN, Fortschr. Phys. 8, 245 [1960].

streuende Material charakteristischen Energieverlust. Erfolgt der Stoß vor dem elastischen Streuprozeß, so führt die Wellenlängenänderung auf Grund des Energieverlusts zu einer Vergrößerung der BRAGGSchen Winkel. Erfolgt der Stoß dagegen erst nach dem elastischen Prozeß, so braucht die Wellenlängenänderung nicht berücksichtigt zu werden. Die Winkelverteilung der unelastisch gestreuten Elektronen ist ferner gegenüber der Verteilung der rein elastisch gestreuten Elektronen verbreitert.

Unter der Annahme, daß elastische und unelastische Stöße voneinander sowie vom Ort im Streukörper unabhängig sind, ist es gleich wahrscheinlich, daß der elastische Stoß vor einem unelastischen oder umgekehrt stattfindet. Der Intensitätsverlauf I des Interferenzrings ergibt sich daher durch Überlagerung der elastischen Verteilung I_e mit zwei gleichen, ihr gegenüber verbreiterten unelastischen Verteilungen $\frac{1}{2} I_u$, von denen eine durch den Energieverlust gegenüber I_e verschoben ist. Liegt der Schwerpunkt des Energieverlusts bei $\Delta E = \Delta(eU)$, so beträgt die Verschiebung gegenüber dem genauen BRAGGSchen Winkel ϑ_0

$$\Delta\vartheta/\vartheta_0 = -\Delta E/2E_0 = -\delta,$$

wenn E_0 die Energie der elastisch gestreuten Elektronen ist. Die Ringintensität, aufgetragen über $z = \Delta\vartheta/\vartheta_0$, ist daher

$$I(z) = I_e(z) + \frac{1}{2} I_u(z) + \frac{1}{2} I_u(z - \delta). \quad (28)$$

Um die Verteilung $I_e(z)$ zu erhalten, ist der elastische Teil des differentiellen Energiespektrums dI^{\max}/dE , aufgenommen im Ringmaximum und aufgefaßt als Funktion von z , zu falten mit der Winkelverteilung Q_e der elastisch gestreuten Elektronen. Entsprechend entsteht I_u aus der Faltung des unelastischen Teils des Spektrums mit der Winkelverteilung Q_u der unelastisch gestreuten Elektronen. Sind die beiden Verteilungen sowie das Energiespektrum bekannt, so kann $I(z)$ und damit die Verschiebung des Ringmaximums gegenüber dem Maximum von $I_e(z)$ genau bestimmt werden.

Abb. 10 zeigt das Energiespektrum einer etwa 500 Å dicken TiCl-Schicht, aufgedampft auf Kohle als Trägerfolie. Das Spektrum ist im Maximum des (110)-Rings mit einer von LOHFF²⁸ beschriebenen Meßanordnung mit einem Winkelauflösungsvermögen von $1,8 \cdot 10^{-4}$ rad

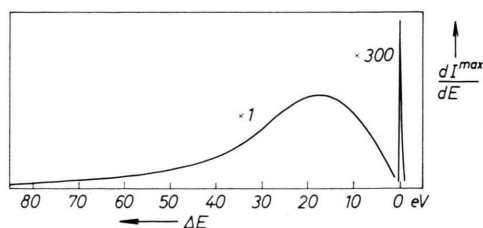


Abb. 10. Energiespektrum einer 500 Å dicken TiCl-Aufdampfschicht, aufgenommen im Maximum des (110)-Rings. Elektronenenergie $E_0 = 50$ keV; Energieauflösungsvermögen = 0,7 eV; Winkelauflösungsvermögen = $1,8 \cdot 10^{-4}$ rad.

²⁸ J. LOHFF, Z. Phys. **171**, 442 [1963].

aufgenommen. Die Kohleunterlage (Schichtdicke etwa 50 Å) hat auf das Spektrum keinen Einfluß, da eine Kontrollmessung an einer unbedampften Kohlefolie ergab, daß bei demselben Winkelauflösungsvermögen das Verhältnis der Amplituden des unelastischen und elastischen Teils des Kohlespektrums höchstens $1 : 10^5$ beträgt.

Mit derselben Meßanordnung konnten auch die Winkelverteilungen Q_e und Q_u aufgenommen werden. Die Messungen zeigten, daß die Verteilung der Elektronen mit einem Energieverlust $\Delta E = 20$ eV gegenüber der Verteilung der elastisch gestreuten Elektronen dreifach verbreitert ist.

Die Auswertung des TiCl-Spektrums zusammen mit den aufgenommenen Winkelverteilungen Q_e und Q_u ergab, daß das Ringmaximum gegenüber dem Maximum der elastischen Intensitätsverteilung um $\Delta\vartheta/\vartheta = +1,5 \cdot 10^{-6}$ verschoben ist. Der Fehler durch Energieverluste kann daher bei TiCl vernachlässigt werden.

19. Aufladungen des Präparats

Im Elektronenstrahl kann sich der Kristall gegenüber seiner Umgebung aufladen. Je nach Vorzeichen der Aufladung wird dadurch das Potential im Kristall angehoben oder abgesenkt. Die hierdurch bedingte Wellenlängenänderung wird ebenfalls durch den Brechungseffekt kompensiert (Abschnitt 17), da der Betrag von U_i für die Kompensation nur von untergeordneter Bedeutung ist. Demgegenüber kann aber das durch den Präparatteller verzerrte elektrostatische Feld der Ladung durch seine Linsenwirkung zu einer Strahlablenkung führen. Alle Interferenzaufnahmen wurden daher bei der sehr geringen Strahlstromdichte von $1 \cdot 10^{-8}$ A pro cm² am Ort des Präparats gemacht. Eine Kontrollaufnahme, die bei dreifacher Strahlstromdichte aufgenommen wurde, zeigte noch keine Änderung der BRAGGSchen Winkel. Der Fehler durch Aufladungen wird daher vernachlässigt.

20. Gesamtfehler bei der Bestimmung der Elektronenwellenlänge

Tab. 3 zeigt die Fehler, die bei der Wellenlängenmessung berücksichtigt wurden.

Fehlerquelle	$\frac{\Delta U}{U} \cdot 10^5$	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot 10^5$	$\left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot 10^5\right)^2$
Werte der Naturkonstanten	—	$\pm 1,0$	1,00
Hochspannung U_a	$\pm 1,0$	$\pm 0,5$	0,25
Potentialdifferenz U_z	$\pm 1,2$	$\pm 0,6$	0,36
Summe der Fehlerquadrate:			1,61

Tab. 3.

Der gesamte systematische Fehler bei der Bestimmung der Elektronenwellenlänge beträgt damit

$\Delta\lambda/\lambda = \pm 1,3 \cdot 10^{-5}$. Die zufälligen Fehler in der Messung von U_a und U_z sind wegen ihres geringen Betrags nicht einzeln aufgeführt, sondern in den systematischen Fehlern mitenthalten.

Ergebnis

21. Gesamtfehler bei der Bestimmung der Gitterkonstanten

Auf Grund der in den vorangehenden Abschnitten durchgeführten Fehlerdiskussionen ist der Absolutwert der Gitterkonstanten a mit den in Tab. 4 aufgeführten Unsicherheiten behaftet.

Fehlerquelle	$\Delta a/a$ systemat. Anteil	$\Delta a/a$ zufälliger Anteil
Abstand Präparat — Photoplatte	$\pm 1,4 \cdot 10^{-5}$	$\pm 1,2 \cdot 10^{-5}$
Durchmesser der Inter- ferenzringe (Fehler bei $\theta = 0,03$ rad)	$\pm 2,2 \cdot 10^{-5}$	$\pm 2,5 \cdot 10^{-5}$
Elektronenwellenlänge	$\pm 1,3 \cdot 10^{-5}$	—

Tab. 4.

Insgesamt ergibt sich damit als systematischer Fehler der Gitterkonstantenmessung

$$(\Delta a/a)_{\text{sys.}} = \pm 3 \cdot 10^{-5}$$

und als zufälliger Fehler der Einzelmessung

$$(\Delta a/a)_{\text{zuf.}} = \pm 3 \cdot 10^{-5}.$$

22. Ergebnis der Absolutmessung der Gitterkonstanten von TiCl

22.1 Herstellung der Präparate: Als Trägerfolien dienten etwa 50 Å dicke Kohleschichten, die nach dem von BRADLEY²⁹ angegebenen Verfahren hergestellt und auf Platin-Iridium-Einlochblenden mit 70 µm Lochdurchmesser aufgefangen wurden. Das Verdampfen des spektralreinen TiCl (Johnson, Matthey u. Co., London) geschah von vorher ausgeglühten Wolfram-Spiralen. Zwei der insgesamt fünf untersuchten Präparate wurden in einer Ultrahochvakuum-Aufdampfanlage bei einem Druck von weniger als $1 \cdot 10^{-8}$ Torr hergestellt. Die übrigen Schichten wurden in einer Interferenzapparatur in unmittelbarer Nähe des Elektronenstrahls bei einem Druck von etwa $3 \cdot 10^{-5}$ Torr aufgedampft.

22.2 Form der Kristallite: Die Ausdehnung t der Kristallite senkrecht zum Elektronenstrahl wurde aus elektronenmikroskopischen Hell- und Dunkelfeldaufnahmen bestimmt, die von den Präparaten im Anschluß an die Interferenzaufnahmen angefertigt wurden. Bei den beiden im Ultrahochvakuum hergestellten Präparaten ergab sich im Mittel $t = 750$ Å, bei den drei anderen Präparaten $t = 750$ Å, 1000 Å und 1500 Å. Die Streuung der Kristallitdurchmesser um den Mittelwert betrug bei allen Präparaten etwa 50% des Mittelwerts. Eine Aufnahme von einem schrägbeschatteten Präparat ergab ferner, daß die Kristallite eine annähernd halbkugelförmige Gestalt besitzen. Die mittlere Kristallitausdehnung in Strahlrichtung beträgt daher etwa 500 Å.

Im Gegensatz zum elektronenmikroskopischen Befund ergibt sich aber aus der Halbwertsbreite der Interferenzringe bei allen untersuchten Präparaten der Wert $t = 300$ Å. Diese Diskrepanz wird in der vorliegenden Arbeit nicht diskutiert.

22.3 Die Meßergebnisse: Die Auswertung der Messungen an den verschiedenen Präparaten ergab, daß eine Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Art der Präparation oder von der Kristallitgröße in dem untersuchten Bereich nicht besteht. Jedoch ergaben sich bei allen Präparaten übereinstimmend verschiedene Werte a_{hkl} für die Gitterkonstante, je nachdem, aus welchem Ring der Wert ermittelt wurde. Abb. 11 zeigt die Absolutwerte der a_{hkl} , gemittelt über alle fünf Präparate. Außerdem ist in der Abbildung der von SMAKULA und KALNAJS³⁰ röntgenographisch bestimmte Absolutwert der Gitterkonstanten von TiCl, umgerechnet auf 20 °C, eingetragen. Als thermischer Ausdehnungskoeffizient von TiCl wurde der Wert $54 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ benutzt. Der Fehler von $\pm 0,00015$ Å, mit dem der RÖNTGEN-Wert behaftet ist, wird durch die gestrichelten horizontalen Linien gekennzeichnet. In der Abbildung bedeuten ferner die durchgezeichneten Fehlerbalken den systematischen Fehleranteil der a_{hkl} . Dieser wurde gemäß der in der vorliegenden Arbeit gegebenen Fehlerdiskussion berechnet und führt vom (210)-Ring an zu dem im Abschnitt 21 angegebenen Wert $\Delta a/a = \pm 3 \cdot 10^{-5}$. [Der (222)-Ring ist wegen seiner geringen Intensität mit einem größeren Fehler behaftet.] Daneben ist als unterbrochen gezeichneter Fehlerbalken die Streuung der fünf einzelnen, den a_{hkl} zugrunde liegenden Meßwerten angegeben.

²⁹ D. E. BRADLEY, Brit. J. Appl. Phys. **5**, 65, 96 [1954].

³⁰ A. SMAKULA u. J. KALNAJS, Phys. Rev. **99**, 1737 [1955].

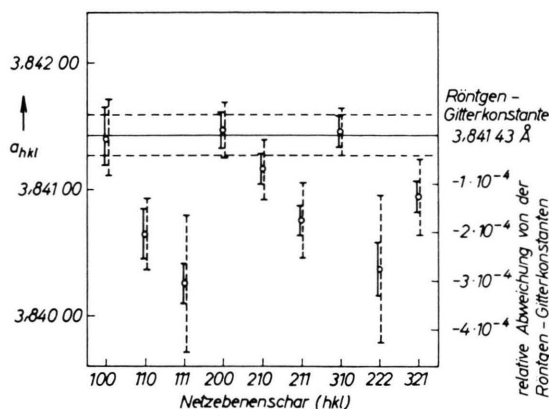


Abb. 11. Gitterkonstante a_{hkl} von TlCl-Aufdampfschichten bei 20 °C, berechnet aus verschiedenen Netzebenenabständen d_{hkl} . Jeder Wert a_{hkl} ist der Mittelwert aus fünf Messungen an verschiedenen Präparaten. Die durchgezeichneten Fehlerbalken geben den systematischen Fehler der Messung an, die unterbrochen gezeichneten die Streuung der den a_{hkl} zugrunde liegenden Einzelmessungen. Die horizontale durchgezeichnete Linie bezeichnet den Wert der RÖNTGEN-Gitterkonstanten (SMAKULA und KALNAJS³⁰), die beiden unterbrochen gezeichneten geben die Fehlergrenzen der RÖNTGEN-Strahlungsmessung an.

Man entnimmt der Abb. 11, daß die aus den (100)-, (200)- und (310)-Ringen ermittelten a_{hkl} -Werte innerhalb der Meßgenauigkeit mit der RÖNTGEN-Gitterkonstanten übereinstimmen. Die aus den übrigen Netzebenenabständen berechneten Werte weichen jedoch bis zu $-3 \cdot 10^{-4}$ der Gitterkonstanten vom RÖNTGEN-Wert ab. Die Abweichungen sind um so größer, je kleiner der Winkel zwischen Ebenennormale und [111]-Richtung ist. Dabei ist gleichzeitig eine zunehmende Streuung der Meßwerte von Präparat zu Präparat zu beobachten, erkenntlich aus der verschiedenen Größe der gestrichelten und durchgezeichneten Fehlerbalken, die nach Abschnitt 21 bei den vorliegenden experimentellen Bedingungen denselben Wert haben sollten.

Diese Abweichungen können wegen ihrer Systematik und ihres großen Betrags keinesfalls auf Meß- oder Auswertefehler zurückgeführt werden. Es muß daher geschlossen werden, daß ihre Ursache in elastischen Spannungen des Gitters oder in für TlCl typischen Gitterbaufehlern begründet ist.

Die vorliegenden Untersuchungen an TlCl führen damit zu folgendem Ergebnis: TlCl-Aufdampfschichten dürfen auf Grund der gefundenen Gitterfehler nicht vorbehaltlos als Eichnormal verwendet werden. Insbesondere besitzt der aus allen auswertbaren Netzebenenabständen berechnete Mittelwert der Gitterkonstanten keine physikalische Bedeutung. Gleichzeitig konnte aber gezeigt werden, daß die (100)-, (200)- und (310)-Netzebenenabstände des TlCl-Gitters innerhalb der Meßgenauigkeit reproduzierbar mit den aus RÖNTGEN-Strahlungsmessungen zu erwartenden Werten übereinstimmen. Diese Netzebenenabstände können daher als Normal für sehr genaue Relativmessungen mit Elektroneninterferenzen verwendet werden. Die aus ihnen berechnete Gitterkonstante beträgt bei 20 °C

$$a_{\text{TlCl}} = 3,841\,45\,\text{\AA}.$$

Dieser Wert ist mit einem systematischen Fehler von $\pm 0,000\,12\,\text{\AA}$, entsprechend $\Delta a/a = \pm 3 \cdot 10^{-5}$, behaftet. Der zufällige Fehler beträgt $\pm 0,000\,05\,\text{\AA}$.

Diese Arbeit wurde im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg ausgeführt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. H. RAETHER, danke ich sehr für die Anregung und ständige Förderung der Arbeit. Herrn Dr. K. MEYERHOFF danke ich gleichfalls für viele anregende Diskussionen. Ferner bin ich Herrn R. GEISTER (Tropeninstitut Hamburg, Abteilung für Virusforschung: Dr. PETERS) und Herrn Dipl.-Phys. M. HARSORFF für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen der TlCl-Präparate sowie Herrn Dipl.-Phys. M. CREUZBURG für die Messung des TlCl-Energieverlustspektrums sehr zu Dank verpflichtet.