

Messung des Mittleren Inneren Potentials von Natriumchlorid, Kaliumbromid und Kupfer mittels Elektronenbeugung

SIEGFRIED STEEB und HANS F. BÜHNER

Institut für Sondermetalle am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1990—1993 [1967]; eingegangen am 11. August 1967)

Electron diffraction patterns were taken from plain surfaces of sodium chloride, potassium bromide and copper in reflection. Displacements of the spots compared with the BRAGG position were observed. From these displacements the mean inner potential (MIP) of NaCl, KBr and Cu was obtained to 8.24, 9.05 and 19.00 Volts, respectively. During these experiments heat treated surfaces and cleavage surfaces of NaCl revealed the same value of the MIP. With KBr, cleavage surfaces were used.

By investigation of electropolished (100) or (111) surfaces of copper single crystals always the same value of the MIP was obtained.

Für die Auswertung von Elektronenbeugungsaufnahmen und für die Berechnung der Feinstruktur von RÖNTGEN-Absorptionspektren¹ ist die Kenntnis des „Mittleren Inneren Potentials“ (MIP) wichtig. Das MIP eines Kristalls ist definiert als das elektrostatische Potential pro Volumeneinheit gegenüber einem Punkt, der sich unendlich weit vom Kristall entfernt befindet und den Potentialwert Null besitzt. Nach² kann das MIP aus Elektronen-Reflexionsbeugungsaufnahmen an einkristallinen Oberflächen ermittelt werden. Die bei Reflexion in den Kristall eindringenden Elektronenstrahlen erfahren nämlich durch das MIP eine zusätzliche Beschleunigung, wodurch der Winkel, unter dem die Beugungspunkte auftreten, kleiner ist, als er sich nach der BRAGGSchen Gleichung ergeben würde. Aus der entsprechenden Winkeldifferenz kann der Wert des MIP berechnet werden.

Bei der Bestimmung des MIP mit Hilfe der Beugung schneller Elektronen ergaben sich teilweise sehr große Differenzen, vor allem bei Metallen, bei denen es nach³ sehr schwierig ist, einkristalline Oberflächen der erforderlichen Güte herzustellen. Bis herige Messungen — mit Ausnahme derjenigen von TULL³, der das MIP an Silber- und Gold-Aufdampfschichten bestimmte — wurden an leicht spaltbarem Material mit Oberflächen definierter Orientierung durchgeführt. Eine Zusammenstellung von Meßwerten findet sich in².

In der vorliegenden Arbeit wird die Messung des MIP an Spaltflächen von KBr und an elektropolierten Cu-Oberflächen beschrieben. Zusätzlich wurde am Steinsalz der MIP-Wert gemessen, um die in der Literatur vorliegenden Ergebnisse^{2, 3} zu überprüfen.

1. Versuchsaufbau und -durchführung

Die Versuche wurden an einem Elektronenbeugungsgerät⁴ bei einer Beschleunigungsspannung von 50 bis 60 kV durchgeführt. Das Präparat wurde zur Verhinderung von störenden Aufladungen⁵ noch zusätzlich mit langsamem Elektronen beschossen.

Für die Messungen wurden Einkristalloberflächen definierter Orientierung benötigt. Da bei der verwendeten Meßmethode die Elektronen unter streifendem Einfall auf die Kristalle treffen, mußten die Oberflächen in ganz extremem Maße eben sein, d. h. es durften keine noch so kleinen Vorsprünge vorhanden sein, die ja von den Elektronen durchstrahlt würden. Die Methoden, diese Oberflächen herzustellen, sollen nachfolgend bei der Behandlung der einzelnen Stoffe besprochen werden.

Die Proben wurden im Beugungsgerät neben einer im Gerät starr angebrachten Meßmarke befestigt, die auf derjenigen Achse lag, um die der Präparathalter für die Einstellung der verschiedenen Einfallswinkel gedreht werden konnte. Die untere Kante des Kristalls wurde auf die Höhe der Meßmarke eingestellt, so daß die Kameralänge L sehr genau bestimmt werden konnte. Das Wandern des Auftreffpunktes auf der Kristalloberfläche konnte beim Natriumchlorid und beim Kaliumbromid infolge des durch den Elektronenstrahl

¹ A. J. KOZLENKOV, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz. **27**, 364 [1963].

² Z. G. PINSKER, Electron Diffraction, Butterworth Scientific Publications, London 1953.

³ V. F. G. TULL, Proc. Roy. Soc. London **A 206**, 219 [1951].

⁴ Elektronendiffraktograph KD3m der Firma Gerätebauanstalt Balzers.

⁵ D. G. BRUBAKER u. M. L. FULLER, J. Appl. Phys. **16**, 128 [1945].



auf diesen Kristallen erzeugten Fluoreszenzlichtes ständig verfolgt werden. Nun wurde der Einfallswinkel des Elektronenstrahles so variiert, daß sich nacheinander die Maxima verschiedener Ordnungen (n) einstellten, die von Netzebenen parallel der Oberfläche herrührten. Auf dem Film erschien so eine Reihe von Punkten. Am Schluß der Messung wurde das Präparat aus dem Strahlengang herausgefahren und der unveränderte Primärfeleck markiert. Außerdem wurde noch auf jeder Aufnahme zusätzlich das Beugungsbild einer Eichsubstanz festgehalten (vgl. Abb. 1 bis 3 *). Durch das Ausmessen des Abstandes der einzelnen Punkte vom Primärfeleck konnte sodann der Winkel φ für jedes Maximum ermittelt werden.

Zu jedem Winkel φ wurde ein Wert des MIP berechnet, der sich aus folgender Gleichung ergibt (vgl. ²)

$$\Phi = V \left[\frac{n^2 \lambda^2 / (4 d^2) - \sin^2 \varphi}{1 + e V / (2 m_0 c^2 + e V)} \right] \quad (1)$$

mit

m_0 = Ruhemasse des Elektrons,
 c = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,
 e = Elementarladung,
 V = Beschleunigungsspannung,
 Φ = Mittleres Inneres Potential (MIP),
 d = Netzebenenabstand der reflektierenden Ebenen,
 λ = Wellenlänge der einfallenden Elektronenstrahlen im Vakuum.

Die Wellenlänge λ wurde indirekt bestimmt, d. h. es wurde die Apparatekonstante $\lambda \cdot L$ aus einem von einer Eichsubstanz erhaltenen Beugungsbild ermittelt. Die dafür notwendigen Aufnahmen wurden teilweise in Transmission, teilweise in Reflexion hergestellt.

2. Ergebnisse

2.1 Natriumchlorid

Die Untersuchungen an Natriumchlorid wurden an zwei verschiedenen behandelten Oberflächen durchgeführt:

a) An reinen Spaltflächen (100), die von künstlichen Einkristallen mit Hilfe scharfer Rasierklingen abgespalten wurden. Es zeigte sich, daß diese Methode bei kleinen Kristalldimensionen, wie sie bei diesen Versuchen benötigt wurden, besonders gleichmäßige Spaltflächen lieferte.

b) An relativ unebenen Oberflächen, die auf eine (100)-Oberfläche abgeschliffen und nach dem in ⁶ angegebenen Verfahren behandelt worden waren.

Vom Steinsalz wurden insgesamt sechs Kristalle durchgemessen. Das Beispiel einer Aufnahme wird in Abb. 1 gegeben. Auf die Herstellung von Oberflächen anderer Orientierungen als (100) wurde

verzichtet, da nach ³ für verschiedene Orientierungen kein Unterschied im Wert des MIP gefunden werden konnte.

Der nach Gl. (1) zur Berechnung des MIP noch benötigte d -Wert wurde der ASTM-Kartei (Karte Nr. 5-628) zu $d_{200} = 2,821 \text{ \AA}$ entnommen.

Für die Steinsalzproben I bis VI wird das Ergebnis der Ausrechnung des MIP Φ in Tab. 1 gezeigt. Wie ersichtlich, steigen die Potentialwerte einer jeden Probe mit steigender Ordnung n des zugehörigen

Probe Nr.	n						Mittelwert
	1	2	3	4	5	6	
I	—	4,296	7,152	7,834	8,196	8,427	8,146
II	—	2,066	6,570	8,347	8,149	8,579	8,358
III	—	7,496	7,199	7,936	8,196	8,219	8,117
IV	—	6,507	7,129	8,472	8,667	8,219	8,453
V	—	7,496	7,490	8,236	8,709	7,798	8,248
VI	—	—	7,032	8,236	8,149	8,006	8,135
							= 8,24

Tab. 1. Aus sechs verschiedenen Proben für die Ordnungen $n=1$ bis 6 errechnete Werte des MIP von Natriumchlorid in Volt.

gen Reflexes an, um einen nahezu konstanten Wert zu erreichen. Die niedrigen Werte des MIP wurden bei der Bestimmung des Durchschnittswertes nicht berücksichtigt, da diese Abweichung von einem Oberflächeneffekt herrührt, der in Abschnitt 3 noch erläutert werden soll. Es wurden daher zur Mittelwertbildung nur die Potentialwerte der drei höchsten Ordnungen herangezogen. Als Endwert des MIP von NaCl ergab sich nach Tab. 1:

$$\bar{\Phi} = 8,24 \text{ Volt.}$$

Zu bemerken ist, daß sich in den Beugungsbildern der Spaltflächen und der wärmebehandelten Oberflächen kein Unterschied ergab. Bei den geschliffenen und polierten Kristallen, die vor der Wärmebehandlung polykristalline Oberflächen hatten, wurden beim Erhitzen durch Verdampfen Zacken und Spitzen abgetragen und damit die Oberfläche eingeebnet. Parallel dazu verlief eine Rekristallisation des Gefüges.

Da die rekristallisierten und damit spannungs-freien Kristalle die gleichen Ergebnisse lieferten wie Spaltflächen, kann der mögliche Einwand, bei der Spaltung der Einkristalle seien Deformationen der Oberflächenschichten eingetreten, die einen falschen Wert des MIP verursachen könnten, ebenfalls ausgeschlossen werden.

* Abb. 1–3 auf Tafel S. 1986 b.

⁶ H. RAETHER, Optik 1, 296 [1946].

2.2 Kaliumbromid

Im Falle des Kaliumbromids wurden aus der Schmelze gezogene Einkristalle verwendet. Wie beim NaCl konnten auch diese Kristalle mit Rasierklingen leicht gespalten werden. Ein an KBr erhaltenes Beugungsbild wird in Abb. 2 gezeigt.

Die Ergebnisse von 13 untersuchten (100)-Oberflächen ergaben einen Mittelwert von $\bar{\Phi} = 9,05$ Volt, wobei wie im Falle von NaCl auch nur die höchsten Potentialwerte benutzt wurden.

2.3 Kupfer

Es wurden Versuche unternommen, das Aufdampfverfahren, das in³ erfolgreich auf Gold und Silber angewandt worden war, auch auf Kupfer auszudehnen, doch ergaben sich keine Oberflächen mit der erforderlichen Güte.

Obwohl YOSHIDA⁷ an elektropolierten Cu-Oberflächen keine reproduzierbaren Potentialwerte Φ gefunden hatte, wurde dieses Verfahren für die vorliegenden Messungen angewendet, wobei als Ausgangsmaterial beliebig orientierte, zylinderförmige Kupfereinkristalle (Durchmesser 4 mm, Länge 40 bis 80 mm) dienten, welche zur Vermeidung plastischer Verformung in Araldit eingebettet wurden. Nachdem röntgenographisch die Orientierung der Stirnfläche der Einkristallzyylinder ermittelt war, wurden diese so zersägt, daß die erforderlichen (100)- bzw. (111)-Ebenen parallel zur Oberfläche waren. Die so hergestellten Oberflächen wurden anschließend auf der Schleifmaschine nacheinander mit Schleifpapieren verschiedener Körnungen behandelt und dann sofort in 150 ml Orthophosphorsäure (spez. Gewicht 1,67) und 35 ml Wasser bei einer Temperatur von 10 bis 15 °C elektropoliert, wobei der Einkristall als Anode und ein Kupferblech als Kathode geschaltet war.

Die Polierzeit betrug etwa acht Minuten, und die Proben mußten, um ein Anätzen zu verhindern, unter Spannung in den Elektrolyt hinein- bzw. herausgebracht werden.

Ein Beugungsbild von Kupfer wird in Abb. 3 gezeigt. Aus den Messungen an den (100)-Oberflächen wurde ein Mittelwert für das MIP von 19,05 Volt erhalten, für die (111)-Oberflächen ergab sich ein Wert von 19,00 Volt. Diese Werte können als übereinstimmend bezeichnet werden.

⁷ S. YOSHIDA, J. Phys. Soc. Japan **11**, 129 [1956].

⁸ T. YAMAGUTI, Proc. Phys. Math. Soc. Japan **23**, 443 [1941].

3. Diskussion

3.1 NaCl und KBr

Der an NaCl erhaltene Wert von 8,24 Volt stimmt gut mit denen anderer Autoren (8,48 Volt⁸ bzw. 8,56 Volt⁹) überein. Wie sich aus² ergibt, ist der hier erstmals gemessene Wert für KBr mit 9,05 Volt etwa so groß wie der für die anderen Alkalihalogenide.

3.2 Kupfer

Nach YOSHIDA⁷ ist es nicht möglich, das MIP an elektropolierten Oberflächen genau zu messen, vielmehr wiesen jene Proben ein wellenförmiges Profil auf, wodurch die Bestimmung des MIP nur auf Umwegen und sehr ungenau möglich war. In vorliegender Arbeit gelang es, durch Elektropolieren Kupferoberflächen der erforderlichen Güte herzustellen. Die Elektroden wurden zur Ausschaltung von Schwereeffekten horizontal gehalten und die Proben sehr kurzzeitig poliert. Dabei wurde von mechanisch geschliffenen, jedoch nicht mechanisch polierten Proben ausgegangen. Der letztgenannte Punkt ist deshalb von Bedeutung, weil nach TEGART⁹ eine optimale Rauigkeit vorliegen muß, bei der der günstigste Poliereffekt beim Elektropolieren erzielt wird. Die Rauigkeit wird bei Verwendung der geschliffenen Proben eher erreicht, und es kann daher der Elektropolierprozeß schon zu einem Zeitpunkt abgebrochen werden, bei dem sich noch keine wellenförmige Oberfläche ausgebildet hat.

Mittels eines elektronenoptischen Biprisma-Interferometers wurde von KELLER¹⁰ das MIP an polykristallinen Kupferaufdampfschichten bestimmt. Dabei ergab sich ein Wert von $(23,5 \pm 0,6)$ Volt. Sieht man von der Tatsache ab, daß bei diesen Messungen polykristallines Material verwendet worden ist, dann läßt sich der Unterschied zu den hier ermittelten Werten eventuell darauf zurückführen, daß bei Aufdampfschichten andere Packungsdichten² und andere Oberflächenbeschaffenheit vorliegt als im kompakten Material. Diese Vermutung wird dadurch noch gestützt, daß der erwähnte Autor¹⁰ bei anderen Messungen an Gold und Silber eine sehr starke Abhängigkeit des MIP von der Aufdampfgeschwindigkeit feststellen konnte.

⁹ W. J. Mc. G. TEGART, The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals, Pergamon Press Ltd., London 1951.

¹⁰ M. KELLER, Z. Phys. **164**, 274 [1961].

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß in einer sich anschließenden Arbeit¹¹ die Berechnung des MIP der hier gemessenen Substanzen angegeben wird.

3.3 Allgemeines

a) *Fehlerrechnung:* Eine Aufschlüsselung der Fehler wird in¹² gegeben. Insgesamt ergibt sich für die Bestimmung des MIP eine mögliche Abweichung von $\pm 1,2$ Volt.

b) *Eindringtiefe:* Um über die Oberflächenbeschaffenheit Aussagen machen zu können, wurde für Kupfer nach¹³ für 60 kV-Elektronen und den Reflex (555) die Eindringtiefe zu 22 Å berechnet. Diese Zahl gibt einen Anhaltspunkt für die große Sorgfalt, die bei der Probenherstellung aufzuwenden ist.

c) *Abhängigkeit des MIP von der Beugungsordnung:* Für kleine Ordnungen zeigen die MIP-Werte Abweichungen, die schon mehrmals beobachtet werden konnten^{3, 8} und in² gedeutet wurden. Abschließend sollen diese Abweichungen plausibel gemacht werden.

Das MIP stellt eine Summe der Potentialbeiträge einzelner Grundbausteine des Kristalls dar. Erst die Summe aller um einen Punkt herumliegenden Grundbausteine ergibt den vollen Potentialwert.

Da gegen den Rand des Kristalls hin die Potentialbeiträge der räumlich außerhalb des Kristalls gelegenen Gebiete fehlen, erfolgt ein Abfall des MIP zur Kristalloberfläche hin. Der volle MIP-Wert ist theoretisch nur innerhalb eines unendlich ausgedehnten Kristalles vorhanden. Die Messung zeigt jedoch, daß schon ab $n = 4$ die MIP-Werte konstant bleiben, der volle Potentialwert also im Rahmen der Meßgenauigkeit schon erreicht ist.

4. Zusammenfassung

Mit 50 kV-Elektronen wurden an ebenen Oberflächen von Natriumchlorid, Kaliumbromid und Kupfer Reflexionsaufnahmen hergestellt und Reflexverschiebungen gegenüber den BRAGG-Reflexlagen beobachtet. Aus diesen Verschiebungen folgt das Mittlere Innere Potential von Natriumchlorid, Kaliumbromid und Kupfer zu 8,24, 9,05 bzw. 19,00 Volt. Dabei wurden beim Natriumchlorid für wärmebehandelte Oberflächen und für Spaltflächen die gleichen Ergebnisse gefunden. Beim Kaliumbromid wurden die Untersuchungen an Spaltflächen durchgeführt, beim Kupfer ergaben sich sowohl an elektropolierten (100)- als auch an (111)-Oberflächen von Einkristallen jeweils dieselben Werte.

¹¹ H. F. BÜHNER u. S. STEEB, Z. Naturforsch. **22 a**, 1994 [1967].

¹² H. F. BÜHNER, Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart 1966.

¹³ H. RAETHER, Z. Naturforsch. **4 a**, 582 [1949].