

Über die Bestimmung von Gitterkonstanten mittels Elektroneninterferenzen

Von KLAUS MEYERHOFF

Aus dem Institut für angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 12 a, 23—27 [1957]; eingegangen am 15. November 1956)

Mit Hilfe einer Interferenzapparatur hoher Auflösung¹ wurden verschiedene Substanzen hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit als Eichnormal für Präzisions-Gitterkonstantenmessungen geprüft. Durch die Verwendung von Doppelschichten, die in der Apparatur gleichzeitig durchstrahlt wurden, konnte in der Gitterkonstantenbestimmung eine Meßgenauigkeit von $\pm 0,01\%$ erreicht werden. Verschiedene Fehlerquellen der Messung werden diskutiert. Wie die Versuche an TiCl (zuerst von BOSWELL² verwendet) zeigen, können TiCl -Schichten bezüglich ihrer Gitterkonstanten reproduzierbar hergestellt werden; legt man für die Gitterkonstante von TiCl den RÖNTGEN-Wert zugrunde, so stimmt auch die Gitterkonstante getempelter Ag-Schichten mit dem RÖNTGEN-Wert überein, wie ein Vergleich der beiden Schichten zeigt. — Bei der Verdampfung von Alkalihalogeniden von Metallschiffchen löst die Schmelze die Metalle an, wie die Untersuchung von LiF , von Molybdän verdampft, ergab. Das LiF -Gitter wird aufgeweitet, wenn die Schmelze eine längere Zeit mit dem Mo-Schiffchen in Berührung bleibt. — Aus der Reihe der Metalloxyde werden die Interferenzaufnahmen von MgO und Molybdän-oxyd diskutiert.

Es ist das Ziel der vorliegenden Untersuchungen, die von verschiedenen Autoren angegebenen Eichsubstanzen hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit für Präzisions-Gitterkonstantenmessungen mittels Elektroneninterferenzen zu prüfen. Eine solche Eichsubstanz muß als wichtigste Forderung erfüllen, daß die Gitterkonstante nicht von den Herstellungsbedingungen der Schichten abhängig ist; verglichen mit einer anderen geeigneten Substanz müssen die mit Elektronen- und mit RÖNTGEN-Strahlen bestimmten Gitterkonstantenverhältnisse übereinstimmen. Zudem ist es für die Auswertung der Interferenzdiagramme vorteilhaft, wenn die Eichsubstanz Aufnahmen mit zahlreichen scharfen Pulverringen liefert. Als in diesem Sinne geeignet erwiesen sich TiCl (von BOSWELL empfohlen) und getemperte Silberschichten. Vergleicht man LiF , KCl und Al -Schichten mit TiCl als Eichnormal, so hängen bei diesen Substanzen die Gitterkonstanten in charakteristischer Weise von den Herstellungsbedingungen der Schichten ab.

A. Zu den Experimenten

Die Untersuchungen wurden in einer hochauflösenden Interferenzapparatur¹ ausgeführt, die mit Hilfe von zwei magnetischen Linsen auf der Photoplate einen Primärfleckdurchmesser von etwa $2\ \mu$ erreicht. Der Vergleich der Gitterkonstanten einer

unbekannten Substanz mit einer Eichsubstanz wurde in der folgenden Weise ausgeführt. Beide Substanzen wurden nacheinander auf einen gemeinsamen Trägerfilm gedampft und dann gleichzeitig in der Interferenzapparatur durchstrahlt. Die Verdampfung der beiden Substanzen wurde in der Interferenzapparatur ausgeführt, um durch geeignete Wahl der Schichtdicken Interferenzaufnahmen zu erhalten, bei denen zwei nahe benachbarte Ringe fast die gleiche Intensität besitzen. Die Durchmesser D und $D + \Delta D$ dieser beiden Ringe wurden mit einem Mikrophotometer der Firma Kipp, Zonen, bestimmt. Für die Gitterkonstante a_x der unbekannten Substanz folgt dann aus der BRAGGSchen Gleichung

$$a_x = A a \frac{D + \Delta D}{D} \quad (1)$$

Die Konstante A enthält die Indizes der betrachteten Netzebenen (siehe Anm.⁹). a ist die Gitterkonstante der Eichschicht.

Durch die Auswertung nahe benachbarter Ringe konnte in der Gitterkonstantenbestimmung eine Meßgenauigkeit von $\pm 0,01$ bis $0,02\%$ erreicht werden, d. h. eine Gitterkonstante von $5\ \text{\AA}$ kann auf $\pm 0,0005$ bis $0,001\ \text{\AA}$ genau bestimmt werden, bei einer Kristallgröße über $50\ \text{\AA}$.

Es sollen jetzt im einzelnen die verschiedenen Einflüsse diskutiert werden, die die Meßgenauigkeit beschränken.

a) Eine Änderung der Strahlspannung U um den Betrag δU liefert eine Änderung der Ringdurchmesser D um den Betrag $\delta D = D \cdot \delta U / 2U$. Während der

¹ H. EHLERS, Z. Naturforsch. 11 a, 359 [1956].

² F.W.C. BOSWELL, Proc. Phys. Soc., Lond. A 64, 465 [1951].



Belichtungszeit war die Bedingung $\delta U/U \leq 10^{-4}$ immer erfüllt; für $D=30$ mm ist dann $\delta D \leq 1,5 \mu$. Eine Spannungsänderung der angegebenen Größe hat keinen Einfluß auf das Meßergebnis, wie die Abschätzung unter f) zeigt; besonders dann nicht, wenn nahe benachbarte Ringe ausgewertet werden.

b) Die *Interferenzdoppelbrechung* führt bei kleinen Kristallen zu einer beiderseitigen Verbreiterung der DEBYE-SCHERRER-Ringe und hat daher keinen Einfluß auf den Ringdurchmesser. Bei DEBYE-SCHERRER-Ringen, die schon in einzelne Punkte aufgelöst sind, müssen die Mittelpunkte der Feinstrukturfiguren vermessen werden, siehe MgO.

c) Durch *Aufladungen* elektrisch nichtleitender Trägerfilme (z. B. Kollodium) wird die Richtung des Primärstrahles vor dem Präparat geändert; auf den Interferenzaufnahmen liegen dann die einzelnen Reflexe nicht genau auf gemeinsamen Kreisen, siehe Abb. 1*. Um diesen Effekt zu zeigen, wurden in einer Bedampfung gleichzeitig eine KCl-Aufdampfschicht auf Kollodium und daneben eine gleiche KCl-Schicht auf einem Trägerfilm aus einer Be-Al-Legierung³ hergestellt. In der Interferenzapparatur war der Be-Al-Film geerdet und zeigte zur Kathode. Die Abb. 1a (Be-Al-Film) zeigt, daß alle KCl-Kristalle die gleiche Gitterkonstante besitzen, während man aus den Streuungen der Reflexe in der Abb. 1b (Kollodiumfilm) schließen würde, daß sich die einzelnen Kristalle in ihren Gitterkonstanten unterscheiden. Um diese Fehlschlüsse zu vermeiden, wurden für alle Untersuchungen ausschließlich Kohle-⁴ oder Metallfilme verwendet.

d) Eine *Temperaturerhöhung* der Schichten führt zu einer Vergrößerung der Atomabstände; die makroskopisch und mittels Elektroneninterferenzen bestimmten linearen Ausdehnungskoeffizienten stimmen überein, wie Versuche von EHLERS⁵ ergaben. Da im allgemeinen die beiden gleichzeitig durchstrahlten Substanzen verschiedene Ausdehnungskoeffizienten besitzen, würden bei einer Erwärmung der Schichten Fehler in der Gitterkonstantenmessung entstehen. Nach Rechnungen und Messungen von WINKELMANN⁶ können diese Fehler bei der verwendeten Stromdichte von etwa $5 \cdot 10^{-8}$ Amp/cm² vernachlässigt werden. (Bei einer Stromdichte von $1 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm² erwärmt sich eine Metallschicht um etwa $0,1^\circ$ C, die Zunahme der Gitterkonstanten würde etwa $1 \cdot 10^{-5}$ Å betragen.)

e) *Aufladungen der Photoplatte* führen zu einer Vergrößerung der Ringdurchmesser, von der besonders die inneren Ringe betroffen werden, wie Versuche mit verschiedenen Platten ergaben. Bei einer Aufladung nehmen die $(\lambda L)_{hkl}$ -Werte⁹ nach außen hin ab. Im allgemeinen trat dieser Effekt bei der Verwendung von Perutz-Dia-Platten nicht auf, siehe Tab. 1, alle $(\lambda L)_{hkl}$ -Werte stimmen bis auf $\pm 0,01\%$ im Mittel überein. In jedem Fall kann der Einfluß von Aufladungen der Photoplatte vernachlässigt werden, wenn jeweils nur nahe benachbarte Ringe ausgewertet werden.

f) Es soll abgeschätzt werden, mit welcher Genauigkeit die *Mikrophotometermessung* ausgeführt werden muß, um eine Gitterkonstante auf $\pm 0,01\%$ genau zu messen. Der Fehler δa_x der zu messenden Gitterkonstanten a_x setzt sich aus dem Fehler δD des Durchmessers und dem Fehler $\delta(\Delta D)$ des doppelten Abstandes der Ringe zusammen. Aus Gl. (1) folgt:

$$\left| \frac{\delta a_x}{a_x} \right| \approx \left| \frac{\delta(\Delta D)}{D} \right| + \left| \frac{\Delta D}{D^2} \cdot \delta D \right|. \quad (2)$$

Die Forderung $|\delta a_x/a_x| \leq 1 \cdot 10^{-4}$ liefert dann die Bedingungen $\delta(\Delta D) \leq 1,5 \mu$ und $\delta D \leq 20 \mu$; d. h. der Abstand der nahe benachbarten Ringe muß (in diesem Beispiel) auf etwa $\pm 1 \mu$ bekannt sein, der Durchmesser D nur auf etwa $\pm 20 \mu$. Durch mehrfache Messung des Ringabstandes an verschiedenen Stellen konnte die Bedingung $\delta(\Delta D) \leq 1,5 \mu$ gut erfüllt werden. Alle durch die Mikrophotometermessung entstehenden systematischen Fehler wurden korrigiert. Der Einfluß des Plattenuntergrundes, der Ringkrümmung und der Spaltlänge am Photometer wurde durch die von RYMER und BUTLER⁷ angegebenen Korrekturen berücksichtigt.

B. Thalliumchlorid

Es ist das Ergebnis dieser Untersuchungen, daß TlCl (kub.-raumzent. Gitter, RÖNTGEN-Gitterkonstante $3,8340 \text{ Å}$ ⁸) die in der Einleitung genannten Forderungen sehr gut erfüllt. TlCl unterscheidet sich in zwei Eigenschaften von anderen Eichsubstanzen wie z. B. LiF.

a) TlCl kann schon bei einer Temperatur von etwa 200° C verdampft werden. Bei dieser niedrigen Temperatur ist die chemische Wechselwirkung zwischen TlCl und dem Metall der Aufdampfschicht wesentlich geringer als etwa bei der Verdampfung von LiF, da in diesem Fall die Aufdampfschicht eine Temperatur von etwa 900° C haben muß.

b) Die TlCl-Kristalle besitzen unmittelbar nach dem Aufdampfen eine mittlere Größe von etwa 300 Å . Es tritt also schon bei Zimmertemperatur eine Sammelkristallisation ein, die sicher mit einer Ausheilung vorhandener Gitterfehler verbunden ist. Nach einigen Stunden haben die TlCl-Kristalle eine Größe von über 500 Å . Die DEBYE-SCHERRER-Ringe zeigen z. Tl. einzelne scharfe Punkte, siehe Abb. 2.

Es konnte nachgewiesen werden, daß bei TlCl-Aufdampfschichten, bei denen das TlCl von einer auf 200° C geheizten Wolframnadel verdampft wurde, die aus der BRAGGSchen Gleichung berechneten

* Abb. 1 bis 6 auf Tafel S. 26 a, b.

³ W. KAYE, J. Appl. Phys. **20**, 1209 [1949].

⁴ D. E. BRADLEY, Brit. J. Appl. Phys. **5**, 65, 96 [1954].

⁵ H. EHLERS, Z. Naturforsch. **11a**, 367 [1956].

⁶ A. WINKELMANN, Z. angew. Phys. **7**, 296 [1955]; **8**, 218 [1956].

⁷ T. B. RYMER u. C. C. BUTLER, Phil. Mag. **36**, 515 [1945].

⁸ A. JEVINS u. K. KARLSONS, Z. Phys. Chem. B **42**, 143 [1939].

$(\lambda L)_{hkl}$ -Werte⁹ untereinander bis auf $\pm 0,01\%$ im Mittel übereinstimmen. Die Tab. 1 zeigt als Beispiel die Auswertung einer TlCl-Interferenzaufnahme für die 12 Ringe (110) bis (321).

$h\ k\ l$	$\frac{(\lambda L)_{hkl}}{(\lambda L)_{\text{Mittelwert}}}$
1 1 0	überbelichtet
1 1 1	1,00012
2 0 0	0,99984
2 1 0	0,99991
2 1 1	0,99981
2 2 0	0,99984
2 2 1	1,00023
3 1 0	0,99988
3 1 1	1,00005
2 2 2	1,00005
3 2 0	1,00019
3 2 1	1,00014

Tab. 1. Auswertung einer TlCl-Aufnahme.

In einer weiteren Untersuchung wurde nachgewiesen, daß bei TlCl die Gitterkonstante der Schichten nicht mit dem Alter der Verdampfungsnadel zunimmt, wie es z. B. bei LiF der Fall ist. Eine TlCl-Schicht, die mehrere Tage in der Apparatur aufbewahrt worden war, wurde nochmals mit TlCl bedampft, und zwar wurde dieselbe W-Nadel benutzt, die in der Zwischenzeit mehrfach für die Herstellung anderer TlCl-Schichten verwendet worden war. Die

Abb. 2 zeigt eine Ausschnittsvergrößerung einer solchen Doppelschicht. Alle Kristallite besitzen die gleiche Gitterkonstante.

C. Silber

Ein Vergleich der Gitterkonstanten von TlCl mit getemperten Silberschichten ergab, daß die Gitterkonstante dieser Ag-Schichten mit dem Röntgen-Wert übereinstimmt, wobei für TlCl der Röntgen-Wert zugrunde gelegt wird. Bei einem Vakuum von etwa $1 \cdot 10^{-5}$ Torr wurde Silber direkt von einem Silberdraht (Reinheitsgrad 999,99^{0/00}) auf Kohlefilme gedampft. Die Silberschichten wurden 1 Stunde lang bei 300° C in einem Ofen (aus Mo-Bleichen) getempert ($1 \cdot 10^{-5}$ Torr). Nachher wurden die Silberschichten im Vakuum mit TlCl bedampft.

$$^9 \ 2(\lambda L)_{hkl} = \frac{D \cdot a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \left[1 + \frac{3}{32} \left(\frac{D}{L} \right)^2 \right]}$$

L = Abstand Präparat – Platte.

¹⁰ Aus R. GLOCKER, Materialprüfung mit Röntgen-Strahlen, Springer 1949.

¹¹ H. KÖNIG, Naturw. 34, 375 [1947].

¹² J. S. HALLIDAY, T. B. RYMER u. K. H. R. WRIGHT, Proc. Roy. Soc., Lond. A 225, 548 [1954].

¹³ A. JEVINS, M. STRAUMANIS u. K. KARLSONS, Z. Phys. Chem. B 40, 143 [1939].

Schicht 1

Mittlere Kristallitgröße etwa 75 Å,

(111) Ag verglichen mit (111) TlCl $a_{Ag} = 4,0783$ Å

(111) Ag verglichen mit (200) TlCl $= 4,0766$ Å

(111) Ag verglichen mit (210) TlCl $= 4,0765$ Å

(311) Ag verglichen mit (310) TlCl $= 4,0780$ Å

Mittelwert $a_{Ag} = 4,0774$
 $\pm 0,0005$ Å.

Schicht 2

Mittlere Kristallitgröße etwa 50 Å. Diese Schicht wurde nur 15 min lang getempert, um den Einfluß der Kristallitgröße zu erkennen.

Mittelwert $a_{Ag} = 4,0764$
 $\pm 0,0008$ Å.

Der RÖNTGEN-Wert ist $a_{Ag} = 4,0778$ Å¹⁰. Die Gitterkonstante der Schicht 1 stimmt mit diesem Wert sehr gut überein. Bei der Schicht 2 liegt die Gitterkonstante etwa 0,03% unter dem Röntgen-Wert; es deutet sich an, daß mit abnehmender Kristallitgröße auch die Gitterkonstante abnimmt.

D. Lithiumfluorid

LiF besitzt auf Grund seiner sehr geringen Wasserlöslichkeit eine große Beständigkeit gegen Luftfeuchtigkeit und wurde daher von KÖNIG¹¹ als Eichnormal verwendet. Von RYMER¹² und Mitarbb. wurden aber an LiF-Schichten, bei denen das LiF von Molybdänschiffchen verdampft worden war, Abweichungen in den $(\lambda L)_{hkl}$ -Werten innerhalb einer Schicht festgestellt, die bis zu 0,1% betragen. Da hierdurch die Verwendung von LiF-Aufdampfschichten für Eichzwecke in Frage gestellt wird, wurden in eigenen Untersuchungen Gitterkonstantenmessungen an verschiedenen LiF-Schichten ausgeführt, bei denen TlCl als Eichnormal diente.

1. An Aufdampfschichten, bei denen das LiF von W-Nadeln verdampft worden war, wurden unterschiedliche Gitterkonstanten gemessen. Kristallitgröße etwa 100 Å.

Schicht 1, $a_{LiF} = 4,0186 \pm 0,0008$ Å,

Schicht 2, $a_{LiF} = 4,0183 \pm 0,0004$ Å,

Schicht 3, $a_{LiF} = 4,0210 \pm 0,0008$ Å.

Alle Schichten zeigen eine Aufweitung des Gitters. (Röntgen-Wert¹³ $a_{LiF} = 4,017 \pm 0,001$ Å.) Eine Erklärung für diese Aufweitungen geben die folgen-

den Untersuchungen. Es zeigt sich, daß Molybdän-schiffchen von einer LiF-Schmelze angelöst werden.

Von einem flachen Mo-Schiffchen, das mit Cr_2O_3 auf der Ober- und Unterseite poliert worden war, wurden 15 mg LiF im Vakuum ($1 \cdot 10^{-5}$ Torr) verdampft. Das Mo-Schiffchen wurde nur so hoch erhitzt, daß die gesamte Kristallsubstanz in etwa 30 sec verdampfte. Nachher wurden von der Ober- und Unterseite Lackabdrücke hergestellt, die nach einer Uranbeschattung in einem Elektronenmikroskop untersucht wurden. Die Abb. 3a zeigt die Blechoberseite, die von der LiF-Schmelze angeätzt wurde. Die Abb. 3b zeigt die Unterseite des Bleches, die mit der Schmelze nicht in Berührung kam. Diese Unterseite zeigt weder eine Ätzstruktur, noch kann man Korngrenzen erkennen.

2. Durch Gitterkonstantenmessungen konnte nachgewiesen werden, daß Molybdän in das LiF-Gitter aufgenommen wird. Ein neues Mo-Schiffchen wurde mit einer etwas größeren LiF-Menge gefüllt. Für die Herstellung der Schicht I wurde nur die zuerst verdampfende Kristallsubstanz verwendet; für die Schicht II nur die zuletzt verdampfende Substanz. Gegen Ende der Verdampfung ist mit einem erhöhten Mo-Gehalt in der Schmelze zu rechnen. Die Schichten unterscheiden sich tatsächlich nicht nur in ihren Gitterkonstanten, sondern auch in ihrer Kristallitgröße und in ihrer Orientierung zur Unterlage.

Schicht I (auf einem Kohlefilm),
mittlere Kristallitgröße etwa 75 Å,
(220)LiF verglichen mit (211)TiCl,
 $a_{\text{LiF}} = 4,0145 \pm 0,0004$ Å,
bevorzugt liegen (100)-Ebenen parallel zur Unterlage,

Schicht II (auf einem Kohlefilm),
mittlere Kristallitgröße etwa 100 Å,
(220)LiF verglichen mit (211)TiCl,
 $a_{\text{LiF}} = 4,0195 \pm 0,0004$ Å,
bevorzugt liegen (111)-Ebenen parallel zur Unterlage.

Diese beiden Schichten zeigen, daß die Gitterkonstanten durch die Kristallitgröße und durch die Mo-Aufnahme beeinflusst werden. Die Gitterkonstante der Schicht I ist kleiner als der RÖNTGEN-Wert ($4,017 \pm 0,001$ Å), bedingt durch die geringe Kri-

stallgröße. Die Schicht II besitzt größere Kristalle, die Gitterkonstante stimmt aber nicht mit dem RÖNTGEN-Wert überein, wie man erwarten würde, wenn nur die Kristallitgröße die Gitterkonstante beeinflusst; die Gitterkonstante der Schicht II liegt um fast 0,1% über dem RÖNTGEN-Wert. Hieraus ist zu schließen, daß Molybdän in das LiF-Gitter aufgenommen wurde.

3. LiF aus der Lösung kristallisiert. — Auf Grund der sehr geringen Wasserlöslichkeit von LiF ist es möglich, LiF-Kristalle geeigneter Größe aus der Lösung herzustellen. Läßt man einen Tropfen einer gesättigten LiF-Lösung auf einer Trägerfolie eintrocknen, so erhält man zahlreiche etwa 1000 Å große Kristallite. Die Interferenzaufnahmen zeigen, daß einzelne Kristalle (sicher durch Verunreinigungen) aufgeweitet sind; die Vergrößerung der Gitterkonstanten beträgt bis zu 0,2%. Die in dieser Weise hergestellten LiF-Schichten können daher nicht als Eichnormal verwendet werden. Von KATO¹⁴ wurden an KCl-Kristallen, die aus der Lösung kristallisiert wurden, ebenfalls Gitteraufweitungen ähnlicher Größe gemessen.

E. Kaliumchlorid

In neueren Arbeiten¹⁵ wurden an KCl-Aufdampfschichten Gitteraufweitungen von etwa 0,15% beobachtet (Kristallitgröße über 100 Å, Eichnormal TiCl, Meßgenauigkeit $\pm 0,01\%$); während BOSWELL² an 150 Å großen KCl-Kristallen die RÖNTGEN-Gitterkonstante gemessen hat (gegen TiCl, Meßgenauigkeit $\pm 0,05\%$). Bei Untersuchungen von EHLERS⁵ wurden an KCl-Aufdampfschichten innerhalb einer Schicht Gitterkonstantenänderungen von etwa 0,4% beobachtet (Kristallitgröße über 500 Å, nach Sammelkristallisation an Luft). Doch wurde bei diesen Untersuchungen Kollodium als Trägerfolie verwendet, wodurch Fehler in der Gitterkonstantenbestimmung entstehen können, siehe Abb. 1.

In eigenen Untersuchungen wurden an KCl-Aufdampfschichten (auf Kohlefilmen) Gitteraufweitungen von 0,15–0,2% gemessen. Es ist sicher, daß KCl genau wie LiF während der Verdampfung eine Metallnadel anlöst; man kann daher vermuten, daß hierdurch eine Aufweitung des Gitters entsteht*.

$h/\sqrt{e m_0}$ verwendet. Obgleich diese Substanzen von Mo-Schiffchen verdampft wurden, und daher Gitteraufweitungen zeigen, hat wider Erwarten die $h/\sqrt{e m_0}$ -Messung mit den verschiedenen Substanzen zu keinen Widersprüchen geführt.

¹⁴ N. KATO, J. Phys. Soc., Japan **6**, 502 [1951].

¹⁵ Y. FUKANO, J. Phys. Soc., Japan **10**, 420 [1955].

* Zusatz b. d. Korr.: Von RYMER (Proc. Roy. Soc., Lond. A **215**, 550 [1951]) wurden NaCl-, KCl- und CsJ-Schichten als Eichsubstanzen (unter Zugrundelegung der RÖNTGEN-Gitterkonstanten) zu Präzisionsmessungen von

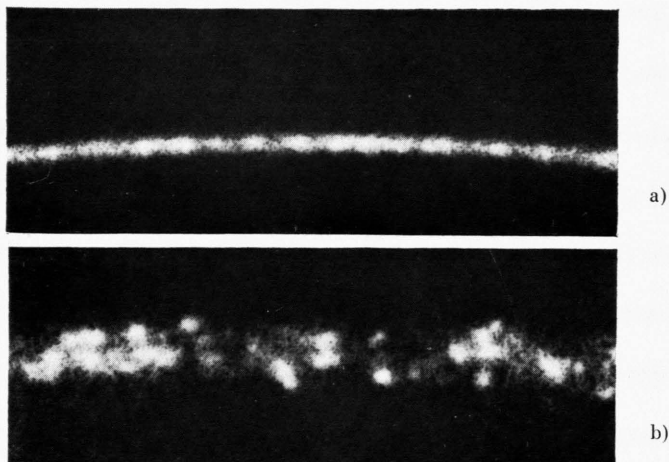


Abb. 1. (200) KCl-Ringe, etwa 100-fach vergrößert. Die Schichten wurden in einer gemeinsamen Bedampfung hergestellt, a) auf einem Be—Al-Trägerfilm, b) auf einem Kollodiumfilm, der sich in der Interferenzapparatur aufgeladen hat.

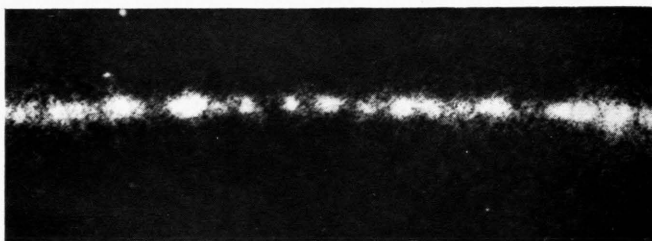
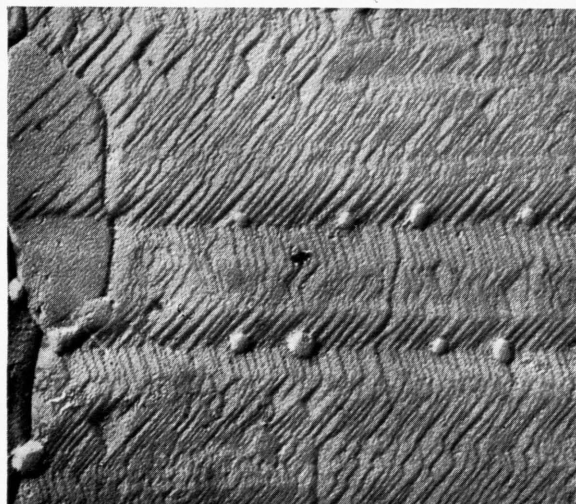
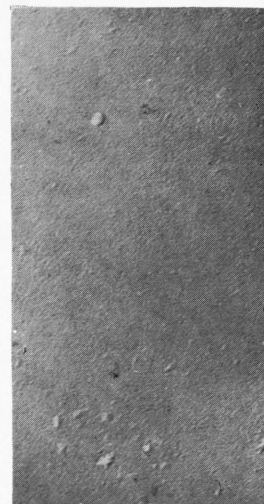


Abb. 2. (111) TiCl-Ring. Das TiCl wurde von einer neuen und z. Tl. von einer alten W-Nadel verdampft. In der Abb. würde einer Lagenänderung der Reflexe um 1 mm in radialer Richtung eine Gitterkonstantenänderung von etwa 0,1% entsprechen.



a)



b)

Abb. 3. a) Oberseite eines Molybdänbleches, von dem LiF verdampft wurde; b) Unterseite des Bleches, die mit der Schmelze nicht in Berührung kam. Vergrößerung in beiden Aufnahmen 40 000-mal.

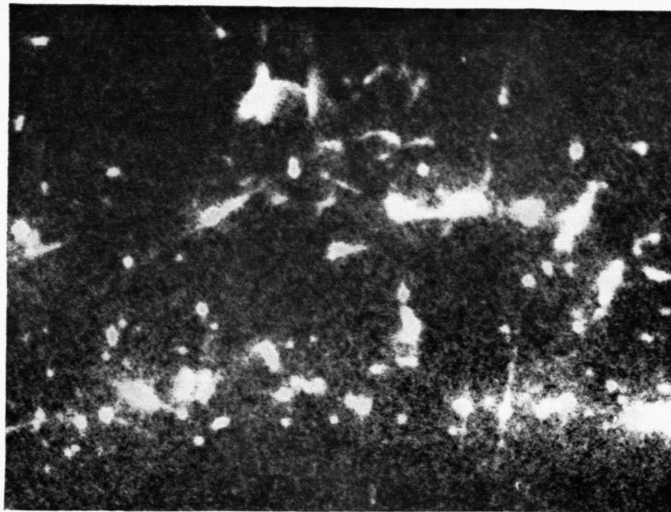


Abb. 4. 40-fache Ausschnittsvergrößerung der inneren Ringe einer Molybdänoxid-Interferenzaufnahme. Für die Deutung dieser Aufnahme müssen die folgenden Effekte betrachtet werden: Gitterkonstantenänderungen durch unvollständige Oxydation, Aufspaltungen der Reflexe durch Doppelbrechung und „gekrümmte Folien“, strichartige Fortsätze der Reflexe durch elastische Spannungen und Versetzungen der Reflexe durch Aufladungen der Kristalle.

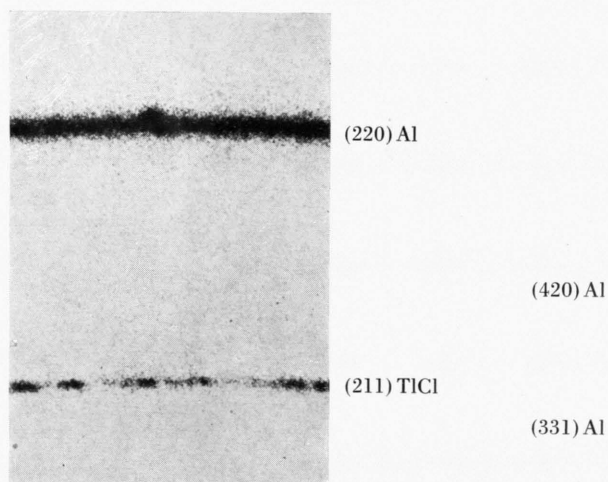


Abb. 5. 40-fache Ausschnittsvergrößerung aus dem Interferenzdiagramm einer 15 min bei 500°C getemperten Aluminiumschicht. Außerhalb des (220) Al-Ringes liegt ein scharfer Reflex eines Al-Sammelkristalles. Dieser Sammelkristall besitzt die Röntgengitterkonstante, die Kristalle des (220) Al-Ringes sind um etwa 0,3% aufgeweitet, gemessen gegen (211) TiCl.

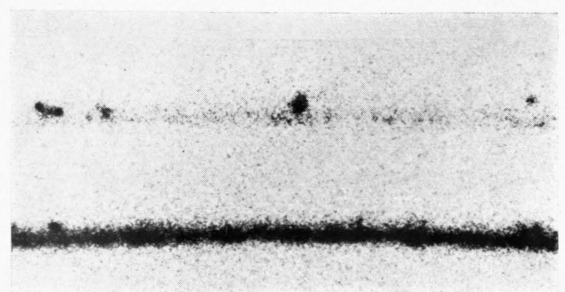


Abb. 6. Diese Al-Schicht wurde wie die Schicht der Abb. 5 hergestellt; aber 30 min im Vakuum bei 500°C getempert. Man erkennt die scharfen Reflexe von Sammelkristallen mit verschiedenen Gitterkonstanten. Vergrößerung 40-mal.

F. Magnesiumoxyd

MgO-Kristalle, die in der Regel durch Verbrennen von Mg-Band an Luft hergestellt werden, liefern ein Interferenzdiagramm, in dem zahlreiche Reflexe eine Feinstruktur durch Interferenzdoppelbrechung zeigen. Für eine Gitterkonstantenbestimmung eignen sich besonders die Ringe mit den Indizes (h00), da hier nur eine Aufspaltung der einzelnen Reflexe in tangentialer Richtung auftritt; aber auch bei diesen Ringen schwankt die Lage der Reflexe in radialer Richtung. Die auf den Radius bezogenen Lageänderungen betragen etwa 1%¹⁶, z. Tl. bis zu 3% [im (200)-Ring]. MgO kann also nicht als Eichnormal verwendet werden. Eine genauere Diskussion eigener MgO-Aufnahmen zeigt, wie hier nicht näher ausgeführt werden soll, daß die Lageänderungen der Reflexe in radialer Richtung nicht allein durch verschiedene Gitterkonstanten entstehen [die Schwankungen der Reflexe sind im (200)-Ring stärker als im (400)-Ring], sondern auch durch Aufladungen der Kristalle.

Molybdänoxyd, das im elektrischen Lichtbogen hergestellt wurde, zeigt im Interferenzbild ein ähnliches Verhalten wie MgO, siehe hierzu die Abb. 4.

G. Aluminium

Durch Untersuchungen von KÖNIG¹⁷ ist bekannt, daß Al-Schichten nach der Aufnahme von Wolfram in das Gitter eine verkleinerte Gitterkonstante besitzen, während durch die Aufnahme von Sauerstoff (besonders bei höheren Temperaturen) das Al-Gitter aufgeweitet wird.

EHLERS⁵ beobachtete an getemperten Al-Schichten, bei denen das Aluminium von einer W-Nadel verdampft worden war, daß verschiedene Kristalle einer Schicht verschiedene Gitterkonstanten besitzen. Die Gitterkonstantenänderungen betrugen etwa 0,2%. Die Entstehung der verschiedenen Al-Kristalle, die sich hinsichtlich ihrer Gitterkonstanten unterscheiden, konnte in der folgenden Weise geklärt werden.

Wie bei den von EHLERS ausgeführten Untersuchungen wurde das Aluminium im Vakuum von einer neuen W-Nadel auf Steinsalzunterlagen gedampft; die Schichten wurden abgelöst und 15 min

im Vakuum ($1 \cdot 10^{-5}$ Torr) auf 500° C erhitzt. Vor dem Tempern betrug die Kristallitgröße dieser Schichten etwa 100 Å, nach dem Tempern z. Tl. über 1000 Å; es liegen bevorzugt (111)-Ebenen in der Schichtebene. Die Gitterkonstante dieser Schichten zeigt das folgende Verhalten.

Vor dem Tempern besitzen alle Kristalle die RÖNTGEN-Gitterkonstante, da nur sehr wenig Wolfram in das Gitter aufgenommen wurde [gemessen gegen TiCl(211)]. Bei der Erwärmung der Schicht bilden sich sofort einige Sammelkristalle. Diese zuerst entstehenden Sammelkristalle besitzen die RÖNTGEN-Gitterkonstante. Gleichzeitig nehmen die kleineren Kristalle bei der erhöhten Temperatur Sauerstoff in das Gitter auf. Die Abb. 5 zeigt diese Phase. Wird eine längere Zeit getempert, so behalten die zuerst entstandenen Sammelkristalle ihre RÖNTGEN-Gitterkonstante, da sie wegen ihrer Größe kaum Sauerstoff aufnehmen. Die schon durch Sauerstoff aufgeweiteten kleinen Kristalle bilden dann auch Sammelkristalle mit einer vergrößerten Gitterkonstanten. Es entstehen also letzten Endes Sammelkristalle verschiedener Gitterkonstanten. Die Abb. 6 zeigt einen Ausschnitt aus dem Interferenzbild einer Al-Schicht, die etwa 30 min lang auf 500° C erhitzt worden war. Das Interferenzbild zeigt die einzelnen scharfen Reflexe der verschieden stark aufgeweiteten Sammelkristalle.

In Parallelversuchen zeigten Al-Schichten, bei denen das Aluminium aus einem Al₂O₃-Tiegel verdampft worden war, nicht die ausgeprägte Sammelkristallisation, die Kristallitgröße blieb nach dem Tempern etwa 100 Å; die Schichten zeigten auch keine Vorzugsorientierungen. Das Al-Gitter wird allein durch die Aufnahme von Sauerstoff aufgeweitet. Die oben beobachtete Erniedrigung der Rekristallisationstemperatur durch geringe Fremdstoffzusätze ist bekannt¹⁸. Eine Erklärung für die durch W-Einschlüsse bedingte Orientierung steht noch aus; LiF-Schichten mit Mo-Einschlüssen zeigen den gleichen Effekt.

Herrn Prof. Dr. H. RAETHER danke ich für die Anregung und Unterstützung der Arbeit. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat in dankenswerter Weise verschiedene Geräte bereitgestellt.

¹⁶ A. L. G. REES u. I. A. SPINK, *Nature*, Lond. **165**, 645 [1950].

¹⁷ H. KÖNIG, *Naturw.* **33**, 367 [1946].

¹⁸ E. WIDMANN, *Z. Phys.* **45**, 320 [1927].