

Elektronenbeugung an amorphem Kohlenstoff

Autor(en): **Mongan, Ch.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **5 (1932)**

Heft V

PDF erstellt am: **24.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-110174>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Elektronenbeugung an amorphem Kohlenstoff

von Ch. Mongan.

(6. X. 32.)

Inhalt. Es wird eine Apparatur beschrieben, welche Elektronenbeugungsversuche an Pulvern gestattet. Folgende Pulver wurden untersucht: Magnesiumoxyd, Graphit und amorpher Kohlenstoff. Es wird die Teilchengrösse von amorphem Kohlenstoff bestimmt.

1. Einleitung.

Interferenzversuche mit Elektronen sind, wie die analogen Experimente mit Röntgenstrahlen imstande, uns wertvolle Auskünfte über den Aufbau der Kristalle zu liefern. Während für schnelle Elektronen die Voraussagen der de-Broglie-Schrödingerschen Theorie über die Beugung am Kristallgitter genau eingetroffen sind, bestehen bei langsamen Elektronen immer noch nicht völlig geklärte Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment. Z. B. erfordert die Deutung des Diagrammes an Zn halbzahlige Indizes und sehr hohes, nicht eindeutiges inneres Gitterpotential¹⁾.

Ein Punkt, der weiterer experimenteller Klärung bedarf, ist die Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Grösse der beugenden Kriställchen und der Breite der Elektroneninterferenzen. Wir haben diese Frage im Falle des Graphits und des amorphen Kohlenstoffs zu klären versucht, wo die entsprechenden Untersuchungen mittels Röntgenstrahlen öfters durchgeführt worden sind²⁾. Das Resultat der vorliegenden Arbeit zeigt, dass die experimentell gefundene Halbwertsbreite der Elektroneninterferenzen in genau derselben Weise mit der Grösse der Kolloidteilchen zusammenhängt, wie die theoretische Formel³⁾ dies verlangt. Das Resultat steht im Widerspruch zu einigen Bemerkungen in der Literatur⁴⁾.

¹⁾ RUPP, Ann. d. Phys. **11**, 611, 1931. Siehe auch BÜHL, Naturwissenschaften **20**, 317 1932, und **20**, 511, 577, 1932.

²⁾ P. DEBYE und P. SCHERRER, Phys. Z. **18**, 291, 1917. — KOCH-HOLM, Wiss. Ver. a/d. Siemens Konzern VI, 188, 1927. — HOFMANN, Zeitschr. für phys. Chem. B. **18**, 401 (1932).

³⁾ P. SCHERRER, ZSIGMONDY, Kolloid chem. III. Aufl. — M. v. LAUE, Z. f. Krist. **64**, 115, 1926. — BRILL, ZS. f. Krist. **68**, 387, 1928.

⁴⁾ TRENDELENBURG, Naturwissenschaften **20**, 655, 1932.

2. Struktur des Graphits.

Aus den Arbeiten von DEBYE und SCHERRER, von HULL, von HASSEL und MARK, von BERNAL und ferner von OTT kennen wir die Gitterstruktur des Graphits. Der Graphitkristall besteht aus äquidistant übereinander liegenden ebenen Schichten. Jede Atomebene ist aus regulären Kohlenstoffsechsecken aufgebaut. Jede dritte Ebene hat dieselbe Lage wie die erste, so dass in ihr die entsprechenden C-Atome genau über denjenigen der ersten Ebene liegen. Die zweite Ebene weist genau dieselbe Sechseckanordnung der Atome auf, ist aber um 180° verdreht. Die genaue Kristallstruktur ist folgendermassen zu beschreiben:

Hexagonale Zelle:

$$a = 2,47 \text{ \AA} \quad c = 6,79 \text{ \AA} \quad Z = 4$$

$$\text{Atomlagen: } 000, 00\frac{1}{2}, \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}.$$

Diese Struktur scheint den beobachteten Linien und Intensitäten der Röntgenaufnahmen exakt zu entsprechen. Sie hat indessen die bemerkenswerte Eigenschaft, dass nicht alle Kohlenstoffatome im Gitter gleichwertig sind. Der Unterschied zwischen den zwei Atomarten, den man bei keinem anderen Element findet, ist jedoch nicht gross und scheint in Anbetracht der ungewöhnlichen Eigenschaften des Graphits durchaus möglich.

Röntgenaufnahmen an amorphem Kohlenstoff von verschiedenen Beobachtern¹⁾ ergaben sehr breite verwaschene Linien, welche sehr geringer Teilchengrösse entsprechen. Berechnung der Teilchengrösse aus der Breite der Ringe lieferte Werte zwischen 10 und 200 Å Kantlänge. Weil die Linien dieselben Lagen haben, wie diejenigen von Graphit, besitzt der amorphe Kohlenstoff Graphitstruktur.

3. Versuchsanordnung.

Die Beugungsapparatur (siehe Fig. 1) ist zum Teil ähnlich derjenigen von LEBEDEFER gebaut²⁾. Sie besteht aus einer Glühkathodenröhre aus Glas und einer Vakuumkamera aus Metall. Der Elektronen emittierende Oxydfleck bildet eine ebene Fläche von $\frac{1}{2}$ mm Durchmesser. Dem Glühfleck gegenüber befindet sich in 12 mm Abstand eine scharfe Spitze, die ein Loch von 0,1 mm

¹⁾ Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens Konzern — KOCH-HOLM VI, 188, 1927.

²⁾ LEBEDEFER, Nature **128**, 491, 1931.

Bohrung trägt. Dieses Loch bildet die Eintrittsblende für die Elektronen. Die Feldverteilung zwischen der emittierenden Fläche und der Spitze ist bei dieser Anordnung sehr günstig, so dass eine grosse Zahl von Elektronen durch die Blende eintreten und auf der Seite der Kamera einen intensiven Strahl bilden. Um die Glühkathode und um die Spitze sind metallische Schutzzyylinder angebracht.

Das Wesentliche an der Anordnung ist, dass kein Wert auf Parallelität des Elektronenstrahles gelegt wird. Das leicht divergente Strahlenbündel wird vielmehr durch eine magnetische Sammellinse konvergent gemacht, so dass die kleine Blendenöffnung auf der photographischen Platte resp. dem Fluoreszenz-

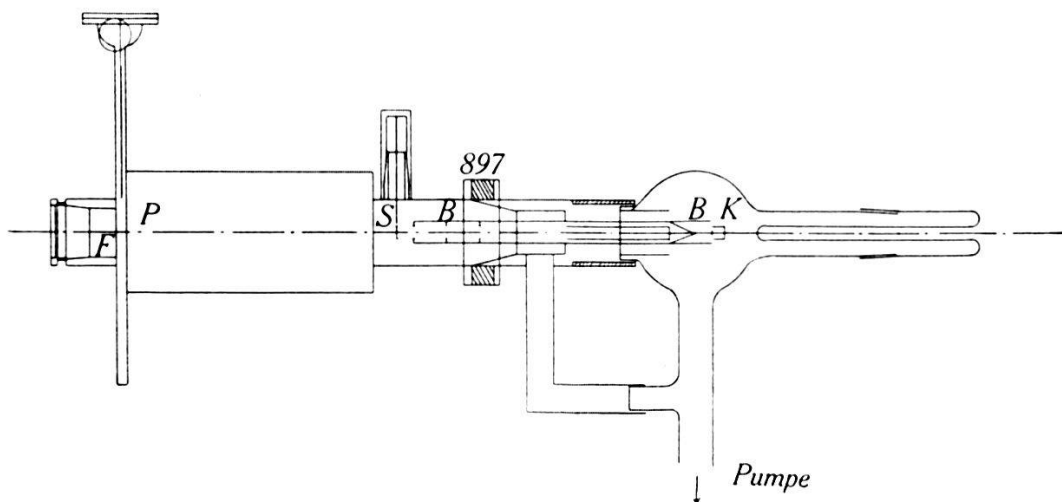


Fig. 1.

Röhre für Elektronenbeugung.

schirm scharf abgebildet wird. Die magnetische Sammellinse¹⁾ besteht in unserem Fall aus einer Spule mit 897 Windungen, die einige cm hinter der Blende fest angebracht ist. Wie weiter unten gezeigt wird, lässt sich die Stromstärke, die nötig ist, um die Blende scharf zu fokussieren, direkt als Mass für die Geschwindigkeit der Elektronen, das heisst für die an der Röhre liegende Spannung benützen.

Natürlich eignet sich diese Apparatur wegen des nicht parallelen Strahlenganges nur für Pulveraufnahmen, hier hat sie aber den Vorteil, dass ein relativ sehr grosses Präparat dem Elektronenstrahl ausgesetzt werden kann. An der Stelle grösster Breite des Elektronenstrahles wird das Präparat, in unserem Falle das

¹⁾ Siehe z. B. BUSCH, Ann. der Phys. **81**, 914, 1926. — KNOLL und RÜSKA, Arch. für Elektr. **18**, 583, 1927; Ann. der Phys. **12**, 607, 1932.

Kohlenstoff-Pulver, auf ein feinmaschiges Cu-Draht-Netz aufgestäubt. Das Netz besteht aus Drähten von 0,04 mm Durchmesser und es hat 64 Maschen pro mm^2 . Versuche haben gezeigt, dass ein feinmaschiges Seidennetz (Beuteltuch) auch brauchbar ist. Ebenfalls sehr gute Resultate ergab eine Anordnung, bei der die Substanz auf einem dünnen schneidenförmigen Träger dem Strahl ausgesetzt wurde. Der Abstand Präparat-Leuchtschirm beträgt 260 mm. Der Elektronenstrahl hat an der Stelle des Präparates etwa 10 mm^2 Fläche. Die Diagramme können zur genauen Justierung des Magnetfeldes der Sammellinse auf einem Zn-S-Leuchtschirm aufgefangen und dann photographisch aufgenommen werden. Die photographische Platte ist in der Vakuum-Kassette beweglich. Während der Justierung des Apparates mit dem Leuchtschirm wird dieselbe in den gegen Licht und Elektronen geschützten Ansatz der Kamera hochgezogen. Die Apparatur wird mit einer drei-stufigen Gaedepumpe mit Hg-falle durch sehr weites Pumprohr auf Hochvakuum gebracht. Die Spannung zur Beschleunigung der Elektronen wird einer selbstgebauten Gleichrichteranordnung in Greinacherschaltung entnommen. Die Welligkeit der Spannung ist bei den kleinen benützten Belastungen unter 1%.

Die *Eichung der Apparatur*, respektive die Bestimmung der jeweils benützten Wellenlänge der Elektronenwellen ist sehr einfach. Der Abstand vom Präparatträger bis zum Leuchtschirm resp. der photographischen Platte wird ein für allemal ausgemessen. Dann wird eine *bekannte* Substanz (in unserem Falle war es MgO) in die Apparatur gebracht. Bei konstantem Arbeiten des Gleichrichters wird nun der Strom in der Linsenspule so eingestellt, dass der zentrale Fleck des unabgelenkten Strahles möglichst scharf abgebildet wird und dann auf der Platte eine Aufnahme gemacht. Aus der Vermessung der Interferenzringe und dem Abstand Präparat-Platte ergeben sich die Beugungswinkel und damit bei bekannter Struktur der Substanz die benützte Wellenlänge. Wenn nun die Spannung an der Apparatur und damit die Wellenlänge der de Broglie-Wellen geändert wird, so braucht man eine andere Stromstärke in der Fokussierungsspule und zwar ist diese Stromstärke umgekehrt proportional zur Wellenlänge der benutzten Wellen; resp. diese Stromstärke ist ein Mass für die benützte Spannung.

Weil das Blendensystem, die Fokussierungsspule und die Leuchtschirm resp. Plattenkassette unveränderlich gegeneinander montiert sind, kann man ein für allemal die Wellenlängen-Spulenstrom-Eichung vornehmen, und eine direkte Messung der Hochspannung erübrigt sich. Diese Beziehung zwischen Wellenlänge

und Fokussierungsstromstärke ergibt sich durch folgende Überlegung:

Die „Brennweite“ einer magnetischen Spule ist nach Busch¹⁾ gleich:

$$f = \frac{4 m^2 v^2}{e^2 \int H_0^2(z) dz}$$

f = Brennweite, $\frac{e}{m}$ = spezifische Ladung der Elektronen.

v = Geschwindigkeit der Elektronen, $H_0(z)$ = Feldstärke längs der Spulenaxe.

Wegen der de Broglie-Beziehung $mv = \frac{h}{\lambda}$ ist f auch gleich

$$f = \frac{4 h^2}{\lambda^2 e^2 \int H_0^2(z) dz} .$$

Das durch die Spule hervorgerufene Feld $H_0(z)$ bleibt bei Änderung des Stromes geometrisch ähnlich. Es ändert sich nur an jeder Stelle die Intensität des Feldes proportional der Stromstärke J in der Spule. Man kann also für $H_0(z)$ den Ausdruck $K_0 \cdot J$ setzen, wo K nur noch von den geometrischen Verhältnissen der Apparatur, nicht aber von der Stromstärke abhängt.

$$f = \frac{4 h^2}{e^2 \lambda^2 J^2 \int K_0(z) dz} .$$

Wenn für verschieden schnelle Elektronen, d. h. für verschiedene λ die scharfe Abbildung der Blende auf die photographische Platte erreicht werden soll, so muss offenbar f immer denselben Wert haben, denn Bildweite und Gegenstandsweite sind ja durch die Abmessungen der Apparatur gegeben. $f = \text{konst.}$ erfordert aber bei gleicher geometrischer Anordnung $\lambda \cdot J = \text{konst.}$, d. h. es besteht umgekehrte Proportionalität zwischen λ und J .

$$\lambda = \frac{\text{const.}}{J} .$$

Es handelt sich nur darum, die Const. in dieser Formel für unsere Apparatur ein für allemal zu bestimmen.

Meist wurde mit einer Totalemission des Glühdrahtes von 0,1—0,3 MA und Spannungen von 20—50 KV gearbeitet. Bei Benützung von Gevaert Diapositiv-Platten, die sehr unempfindlich sind, aber völlig schleierfrei arbeiten, sind Belichtungszeiten von 1 Sek. — 3 Min. nötig.

¹⁾ BUSCH, Ann. d. Phys. (4) **81**, 974, 1926; Arch. für Elektr. **18**, 583, 1927.

Amorpher Kohlenstoff lässt sich sehr leicht auf das Kupfernetz bringen, indem das Kupfernetz einigemal in grösserem Abstand über einer russenden Terpentin- oder Acetylenflamme hin und her bewegt wird.

4. Die Messungen.

a) Zusammenhang Fokussierungsstrom-Wellenlänge.

Als Gitter für die Wellenlängenmessung wurde MgO benützt. Dieses kristallisiert kubisch (Na-Cl-Typ) und hat eine Gitterkonstante von $4,21 \text{ \AA}^1$.

In der untenstehenden Tabelle I sind die auf der Aufnahme gemessenen Interferenzen in mm, in $\sin \frac{\Theta}{2}$ und daneben die Indizierung des Diagramms gegeben. Alle Linien mit ungeraden Indizes, deren Intensität theoretisch sehr klein ist, sind in unserem Diagramm nicht vorhanden.

Tabelle I.

Magnesiumoxyd.

IV. D in mm	$\sin \frac{\Theta}{2}$	berech. $\sin \frac{\Theta}{2}$	h^2	Index	Intens.
			3	(111)	—
13,9	0,0138	0,0137	4	(002)	st.
19,3	0,0191	0,0193	8	(022)	st.
23,9	0,0237	0,0236	12	(222)	st.
27,8	0,0275	0,0274	16	(004)	schw.
31,0	0,0307	0,0306	20	(024)	st.
33,9	0,0336	0,0335	24	(224)	st.
39,1	0,0388	0,0387	32	(044)	schw.
41,5	0,0411	0,0410	36	(006) (244)	m. st.
43,7	0,0433	0,0433	40	(026)	schw.
45,9	0,0455	0,0454	44	(226)	schw.
49,5	0,0495	0,0493	52	(046)	schw.
51,8	0,0513	0,0512	56	(246)	schw.
57,0	0,0565	0,0565	68	(028)	s. schw.
58,9	0,0589	0,0581	72	(228)	s. schw.

$$\text{berechnet } \lambda_{\epsilon} = 0,0576 \text{ \AA}$$

$$d = 4,205 \text{ \AA}$$

$$\sin \frac{\Theta}{2} = \frac{n \lambda}{2 d} = n \cdot 0,00684$$

$$\lambda_{\epsilon} = \frac{K}{I} \quad K = I \lambda_{\epsilon}$$

$$K = 0,0576 \times 1,41 = 0,0814$$

$$\lambda_{\epsilon} = \frac{0,0814}{I}$$

¹⁾ EWALD und HERMANN, Strukturberichte 1913—1928. Z. für Krist. Ergänzungsband 1931.

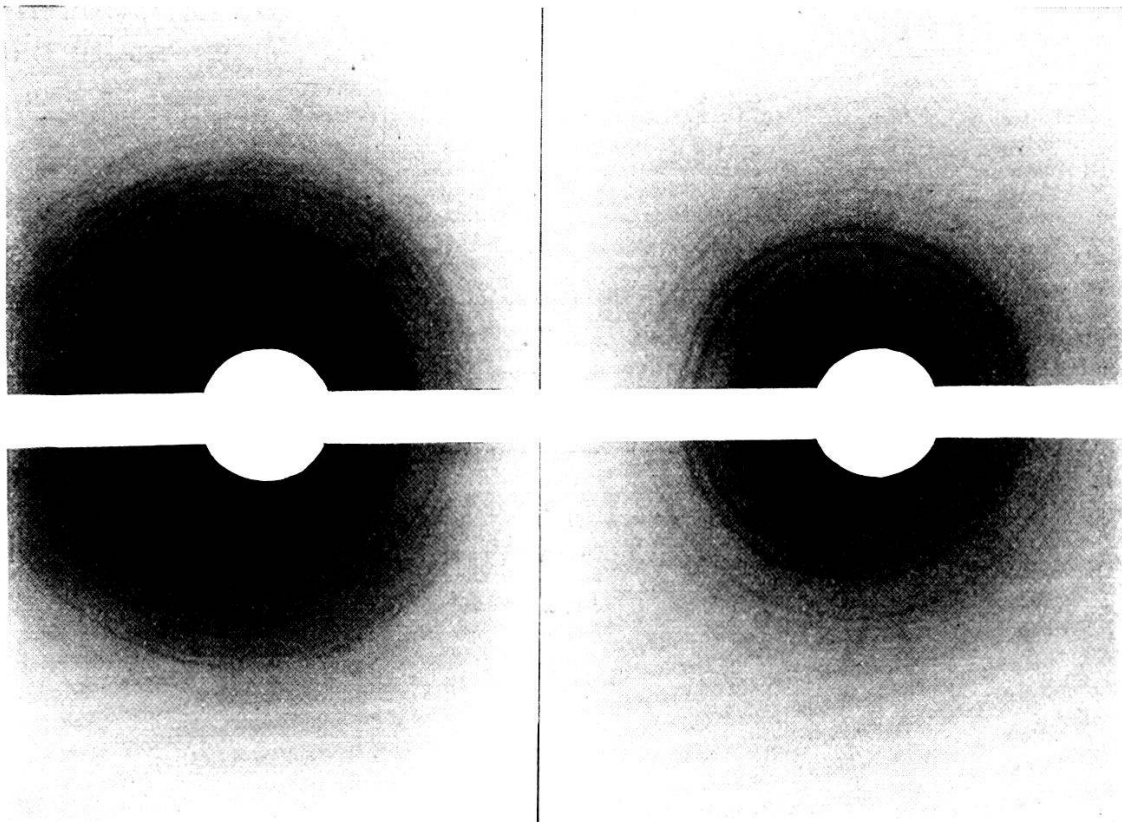


Fig. 2. M 90.

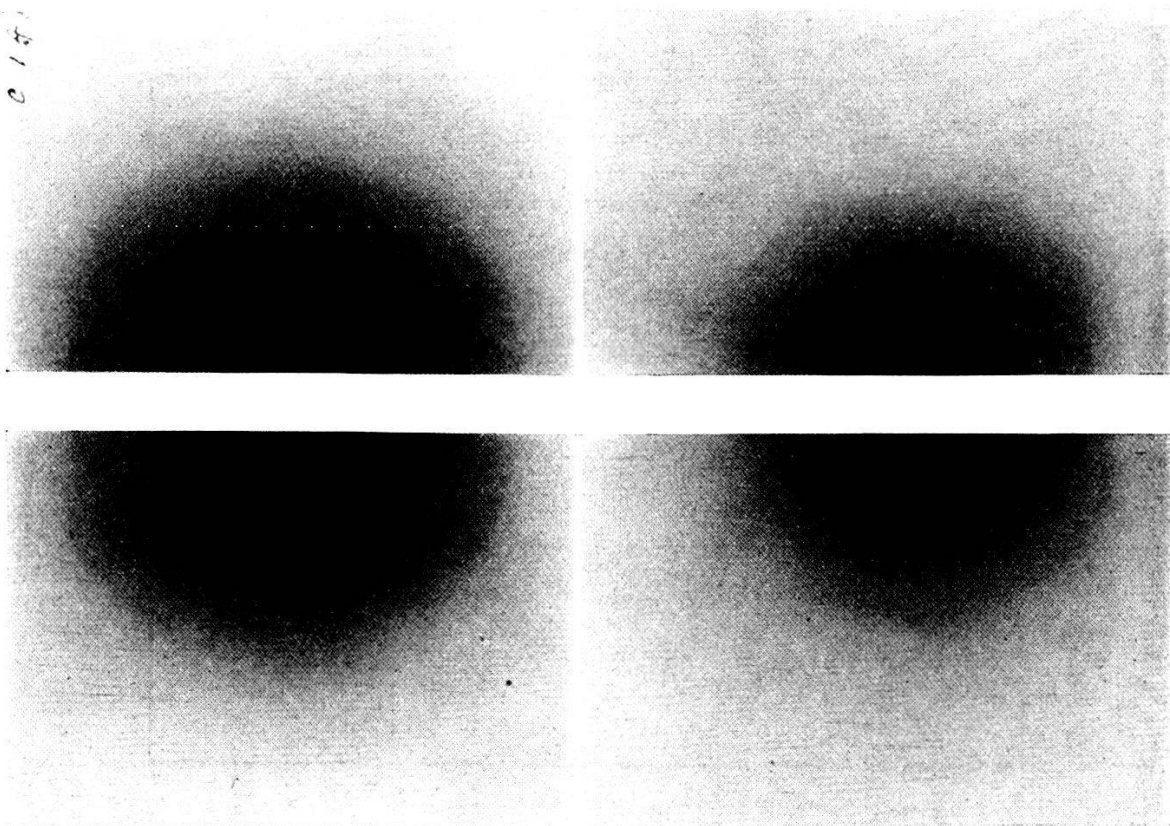


Fig. 3. Graphit.

Aus der bekannten Gitterkonstanten folgt eine Elektronenwellenlänge von $\lambda = 0,0576 \text{ \AA}$. Es sind in der vierten Spalte die mit dieser Wellenlänge berechneten $\sin \frac{\Theta}{2}$ -Werte angegeben. Sie stimmen mit den gemessenen innerhalb 1% überein.

Dieser Wellenlänge λ entspricht nach der de Broglie'schen Formel eine Spannung von $V = 45,1 \text{ KV}$.

Der zur Fokussierung nötige Spulenstrom betrug im Falle dieser Aufnahme $J = 1,410 \text{ Amp}$.

Weil die Wellenlänge der de Broglie-Wellen dem zur Fokussierung nötigen Spulenstrom umgekehrt proportional ist, haben wir die Proportion

$$\lambda_0 : J_0 = J : \lambda$$

oder wir können in Zukunft die Wellenlänge nach der Formel

$$\lambda = \frac{\lambda_0 J_0}{J} = \frac{1,410 \cdot 0,0570}{J} = \frac{0,0814}{J_{\text{Amp}}} \text{ \AA}$$

berechnen.

b) Aufnahme von Graphit:

Es wurden verschiedene Graphitsorten aufgenommen; alle geben übereinstimmende Diagramme. Wir geben hier die Zahlen für einen Graphit von Caran d'Ache. (Tabelle II).

Tabelle II.

Graphit von Caran d'Ache, Genève.

148 B D in mm	$\sin \frac{\Theta}{2}$ gefunden.	$\sin \frac{\Theta}{2}$ berech.	$\sin \frac{\Theta}{2}$ $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$	Index	Intens.
—	—	—	0,228	(002)	—
14,1	0,0140	0,0142	0,356	(110)	st.
15,6	0,0154	0,0149	0,373	(111)	st.
17,0	0,0168	0,0169	0,423	(202)	m. st.
—	—	—	0,451	(004)	—
20,5	0,0203	0,0197	0,492	(203)	m. st.
—	—	—	0,579	(204)	—
25,0	0,0247	0,0247	0,619	(310)	st.
26,7	0,0264	0,0265	0,662	(312)	m. st.
—	—	0,0270	0,675	(006)	m. st.
29,0	0,0287	0,0291	0,729	(400)	} m. st.
—	—	—	—	(401)	
31,2	0,0309	0,0309	0,773	(206)	} m. st.
—	—	—	—	(024)	
37,0	0,0366	0,0367	0,918	(008)	} m. st.
—	—	—	—	(405)	
38,0	0,0376	0,0372	0,931	(316)	m. st.

$$\lambda_\epsilon = 0,040 \times \lambda_{\text{cm}} = 0,040 \cdot 1,54 = 0,0616 \text{ \AA}$$

$$\text{berech. } \lambda_\epsilon = \frac{0,0814}{1,36} = \frac{K}{I} = 0,0619 \text{ \AA}$$

c) *Amorpher Kohlenstoff.*

Es wurde Russ aus Terpentin- und Acetylenflammen untersucht. Die Ringe von Russ sind sehr diffus, lassen sich aber zur Deckung bringen mit den stärksten Linien von Graphit, wenn man die zwei Aufnahmen übereinander legt. Daraus ist ersichtlich, dass die Ringe dieselbe Lage haben wie bei Graphit, was auf Graphitstruktur schliessen lässt. Gemessen wurden folgende Ringdurchmesser: I 9,0 mm; II 14,5 mm; III 24,5 mm. Die Interferenzen

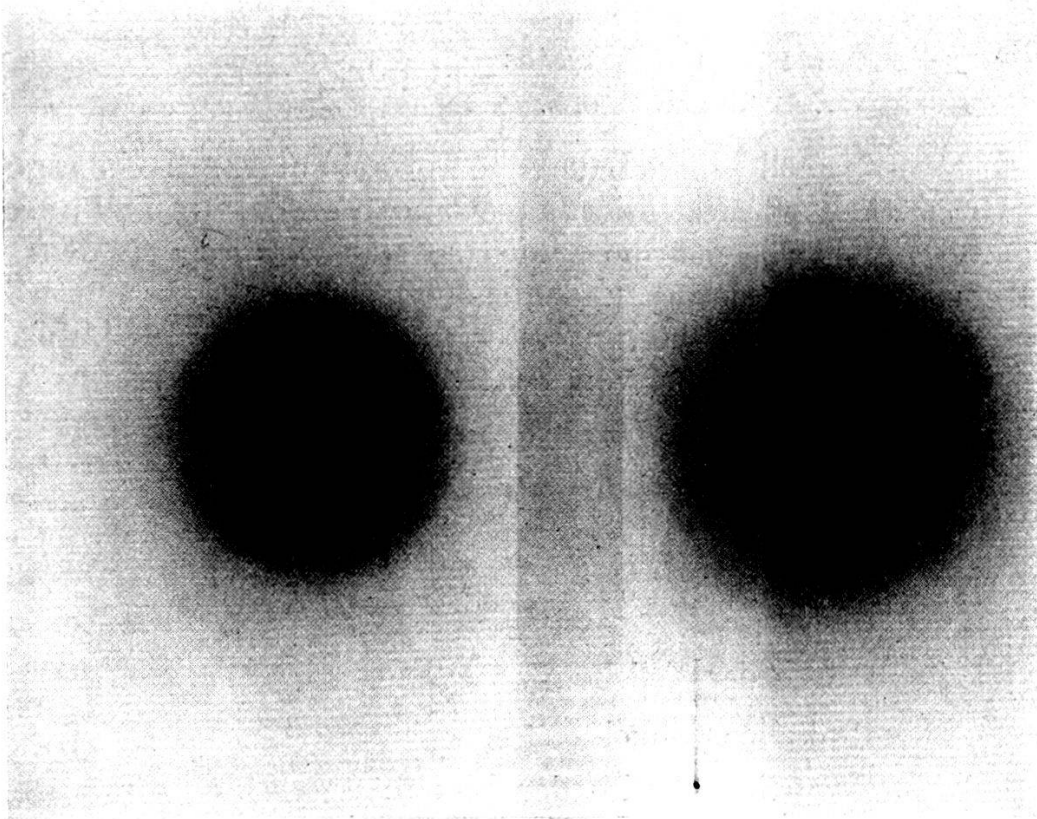


Fig. 4. Amorpher Kohlenstoff.

besitzen von blossem Auge geschätzt eine Breite von ungefähr 0,8 mm. Durch Ausphotometrieren der Platte und Ausmessen der Intensitätskurve ergibt sich ebenfalls eine Halbwertsbreite der Ringe von ungefähr ein Millimeter. Eine sehr genaue Ausmessung der Halbwertsbreite ist wegen des starken Untergrundes unmöglich. Die drei Interferenzringe zeigen ziemlich genau dieselbe Breite.

Die Teilchengrösse eines streuenden Kriställchens wird, nach VON LAUE¹⁾, durch eine Masszahl η gegeben:

$$\eta_{(h_1, h_2, h_3)} = \frac{1}{2K} \sqrt{\sum \left(\frac{b_i}{m_i} \right)^2}$$

¹⁾ M. v. LAUE, l. c.

$h_1 h_2 h_3$ sind die Indizes der betrachteten Interferenz. Die m_i geben die Ausdehnung des Kriställchens in Richtung der Axen an, in Einheiten der drei Grundvektoren. Für ein zylindrisches Präparat hängt η mit der Halbwertsbreite B' der Linie in folgender Weise zusammen:

$$\eta_{(h_1 h_2 h_3)} = 0,0884 \left(B' \cos \Theta - \frac{1}{B'} \left(\frac{\pi r}{R} \right)^2 \cos^3 \Theta \right)$$

wo B' = Halbwertsbreite
 $\frac{\Theta}{2}$ = Reflexionswinkel
 r = Radius des Präparates
 R = „ der Kamera.

Eigentlich sollte diese Laue'sche Formel nun für den hexagonalen Graphitkristall spezialisiert angewandt werden. Im Fall unsere Diagramme sind jedoch die Linien so stark verbreitert, dass sie sich zum Teil überdecken und nicht einzeln ausgemessen werden können. Es genügt daher, in erster Annäherung die für kubische Kristalle richtige Formel von Scherrer anzuwenden:¹⁾

$$B_n = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\lambda}{\Lambda} \cdot \frac{1}{\cos \frac{\Theta}{2}} + b_n$$

wo B_n = Halbwertsbreite
 λ = Wellenlänge
 Λ = Länge der Teilchen
 $\frac{\Theta}{2}$ = Reflexionswinkel
 b_n = Natürliche Breite der Linien.

Auf die oben angegebenen Messungen angewandt, ergibt sich so für Terpentintruss eine Teilchengrösse von 30 Å. Die Messung an Acetyltruss ergibt einen kleineren Wert für den Teilchendurchmesser. Es zeigt sich also, dass sich Elektroneninterferenzen, ebenso wie Röntgeninterferenzen, zur Bestimmung von Teilchengrösse eignen.

Herrn Prof. SCHERRER, möchte ich für sein stetes Interesse meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Physikalisches Institut der E. T. H. Zürich.

¹⁾ Die Lauesche Formel geht für sehr breite Interferenzen in die obige über.