

Fehlordnungserscheinungen in Elektronenbeugungsdiagrammen. (Zur Deutung der kontinuierlichen Streifen und der Zwillingsreflexe)

VON HANS GÖTTSCHE

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg, Deutschland

(Eingegangen am 30. September 1955)

In electron-diffraction diagrams of thin plates of cubic face-centred metals prominent continuous streaks are observed along the directions of body diagonals of the reciprocal lattice in addition to the interference effects due to twinned crystals. The application of Jagodzinski's theory of diffraction by a disordered lattice leads to a satisfactory interpretation of the streaks and of the twin reflexions, since the twin formation can be treated as one-dimensional disorder.

1. Einleitung

Bei Strukturuntersuchungen mit Röntgeninterferenzen fanden Edwards & Lipson (1942) an Kobaltschichten, Jagodzinski (1949a) an SiC- und ZnS-Kristallen und Halla, Jagodzinski & Ruston (1953) an Dodecahydrotriphenylen 'diffuse Streifen' im Röntgenbeugungsdiagramm, die nach theoretischen Arbeiten von Wilson (1942) und Jagodzinski (1949b, c, d) als Folge einer eindimensionalen Fehlordnung von 111-Ebenen eines kubischen, bzw. von 0001-Ebenen eines hexagonalen Kristalls dichtester Kugelpackung gedeutet wurden.

Eine eindimensionale Fehlordnung in Kristallen wird auch als Lagen oder Schichtungsfehlordnung bezeichnet. In zwei Achsenrichtungen des Kristalls herrscht völlige Ordnung, nur in der dritten Richtung ist die periodische Anordnung der Netzebenen gestört. (Engl.: *stacking fault*, d.h. Stapelfehler oder Schichtungsfehler.)

Elektroneninterferenzdiagramme insbesondere von kubischflächenzentrierten Metallen in Form dünner Schichten zeigen ebenfalls häufig Streifen kontinuierlicher Intensität längs parallelen 111-Gittergeraden des reziproken Gitters (Cochrane, 1936; Kirchner & Rüdiger, 1937; Göttische, 1953). Diese Streifen sind besonders dann zu beobachten, wenn das Beugungsdiagramm von einer Schicht stammt, die eine Zwillingsbildung nach 111-Ebenen aufweist.

Ähnliche Streifen kontinuierlicher Intensität, die die scharfen Reflexe in bestimmten Richtungen miteinander verbinden, wurden auch bei Beugung an dünnen Schichten einkristalliner Legierungen, z.B. AuCu und AgAu, beobachtet (Raether, 1952).

Im folgenden soll nun die Zwillingsbildung nach 111-Ebenen bei kubisch-flächenzentrierten Metallen auf eine eindimensionale Fehlordnung zurückgeführt und damit zugleich das Auftreten der Streifen erklärt werden.

2. Zwillingsbildung und Fehlordnung

Während in einem ungestörten einheitlichen Kristall der kubisch dichtesten Kugelpackung die Ebenenfolge längs einer 111-Richtung

... *A B C A B C A B C A B C A B C* ...

lautet, so wird bei einer Zwillingsbildung die Reihenfolge der *A*-, *B*- und *C*-Ebenen umgekehrt, also z.B.

... *A B C A B C A B C B A C B A C B A* ...

Der ganze Kristall besitzt in der unterstrichenen *C*-Ebene eine Spiegelebene, die auch als Zwillingslebene bezeichnet wird.

Man kann nun einen Fehlordnungsgrad β' definieren, der die Wahrscheinlichkeit angibt, in einem Kristall der kubisch dichtesten Kugelpackung eine fehlgeordnete Ebene anzutreffen. Ist z.B. im Mittel jede 10. Ebene fehlgeordnet, so ist $\beta' = \frac{1}{10}$. Um diese Definition den Jagodzinski'schen Rechnungen anzugleichen, setzen wir $\beta = 1 - \beta'$ und bezeichnen im folgenden β als Fehlordnungsgrad. (Jagodzinski geht von einem Kristall der hexagonalen dichtesten Kugelpackung aus, für den er $\beta = 0$ setzt.) Für einen Kristall der kubisch dichtesten Kugelpackung ohne Fehlordnung ist daher $\beta = 1$. In der kubischen Packung tritt eine fehlgeordnete Ebene bei einer Zwillingsbildung auf. Ein Kristall mit Zwillingsbildung nach (im Mittel) jeder 10. Ebene z.B. besitzt dann einen Fehlordnungsgrad $\beta = 0,9$. Eine Zwillingsbildung nach jeder zweiten Ebene hat einen Fehlordnungsgrad $\beta = \frac{1}{2}$ zur Folge. Findet nach jeder Ebene Zwillingsbildung statt, so ist dieser Fall gleichbedeutend mit einem Kristall der hexagonalen dichtesten Kugelpackung ($\beta = 0$). Man kann daher die Zwillingsbildung als eindimensionale Fehlordnung ansprechen.

Ähnliche Fehlordnungen treten auch bei Kristallgittern vom Spinelltyp auf, z.B. bei Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Hier bilden die Sauerstoffatome ein Gitter dichtester Kugelpackung, in dem die Metallatome in oktaedrischen und tetraedrischen Lücken sitzen. Tritt nun eine eindimensionale Fehlordnung der Sauerstoff-111-Ebenen auf, so teilt sich dieser Schichtungsfehler auch den eingelagerten Metallatomen mit. Elektronenbeugungsversuche von Cowley (1953) an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Einkristallen und Haase (1956) an Fe_3O_4 -Einkristallen zeigen Zwillingsreflexe und Streifen kontinuierlicher

Intensität in Richtung der Raumdiagonalen des reziproken Gitters.

3. Die Beugung an fehlgeordneten Gittern

Die Berechnung der Elektronenbeugung an verzwillingten Kristallen kann, wie es bisher stets geschah, durch Superposition der reziproken Gitter von jedem einzelnen Zwillingsindividuum geschehen, falls nur die einzelnen Kristalle genügend gross sind (Jahrreiss, 1954). Die Berechnung der gebeugten Intensitäten mit Hilfe der Beugungstheorie an eindimensional fehlgeordneten Gittern ist jedoch sehr viel allgemeiner und gibt mehr Einzelheiten wieder als eine Superposition der reziproken Gitter.

Die Streuintensitäten an eindimensional fehlgeordneten Gittern berechnete zuerst Wilson (1942). Durch die Berücksichtigung einer statistischen eindimensionalen Lagenfehlordnung wird die Laue-Funktion, die die Form der Intensitätsbereiche im reziproken Gitter beschreibt, durch ein Zusatzglied modifiziert. Dies ist für das Auftreten von Streifen verantwortlich.

Jagodzinski (1949b, c, d) führte ebenfalls Intensitätsberechnungen an statistisch fehlgeordneten Gittern durch. Er berücksichtigte eine Wechselwirkung der fehlgeordneten Ebenen untereinander bis zum dritten Nachbarn, so dass die Jagodzinski'sche Theorie die Wilson'schen Rechnungen als Spezialfall enthält.

Jagodzinski erhält für die Gesamtstreuintensität

$$I = |F|^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_1 A_1 \cdot \sin^2 \frac{1}{2} N_2 A_2}{\sin^2 \frac{1}{2} A_1 \cdot \sin^2 \frac{1}{2} A_2} \times \left\{ \frac{1+2Q}{3} \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3} + (1-Q) \sum_{v=2}^5 \frac{K_v N_3 (1-\kappa_v^2)}{1-2\kappa_v \cos A_3 + \kappa_v^2} \right\}. \quad (1)$$

Hier

I = Gesamtintensität;

F = Atomformfaktor;

N_1, N_2, N_3 = Anzahl der Ebenen in den drei Achsen des Kristalls;

$Q = \cos 2\pi(h-k)/3$

= +1 für $h-k \equiv 0 \pmod{3}$

= $-\frac{1}{2}$ für $h-k \not\equiv 0 \pmod{3}$;

h, k, l = Miller'sche Indizes eines hexagonalen Gitters;

$K_2, K_3, K_4, K_5 = \left. \begin{array}{l} \text{Funktionen des Fehlordnungs-} \\ \text{grades;} \end{array} \right\}$

$\kappa_2, \kappa_3, \kappa_4, \kappa_5 = \left. \begin{array}{l} \text{Koordinaten des reziproken Gitters} \\ \times 2\pi. \end{array} \right\}$

Für grosse Werte des Fehlordnungsgrades (β ungefähr 1) vernachlässigt man unter dem Summenzeichen die ersten beiden Glieder. Die beiden übrigen werden umgeformt in

$$I_{\kappa_4 \kappa_5} = AN_3 \left[\frac{1-\varrho^2}{1-2\varrho \cos(A_3+\varphi)+\varrho^2} + \frac{1-\varrho^2}{1-2\varrho \cos(A_3-\varphi)+\varrho^2} \right] - 4BN_3 \varrho \sin \varphi \times \frac{(1+\varrho^2) \cos A_3 - 2\varrho \cos \varphi}{[1-2\varrho \cos(A_3+\varphi)+\varrho^2][1-2\varrho \cos(A_3-\varphi)+\varrho^2]}, \quad (2)$$

wo gesetzt ist:

$$\kappa_4 = \varrho e^{i\varphi}, \quad \kappa_5 = \varrho e^{-i\varphi}, \quad K_4 = A + Bi, \quad K_5 = A - Bi.$$

Die Werte K_4, K_5 und ϱ sind Funktionen des Fehlordnungsgrades β , die aus der Arbeit von Jagodzinski zu entnehmen sind. Die beste Übereinstimmung des theoretischen Intensitätsverlaufs mit den Beugungsaufnahmen erhält man, wenn man einen Fehlordnungsgrad $\beta = 0,9$ annimmt. Das entspricht einer Zwillingsbildung im Mittel nach jeder 10. Ebene. Der Intensitätsverlauf für $\beta = 0,9$ nach Formel (2) ist in Fig. 1

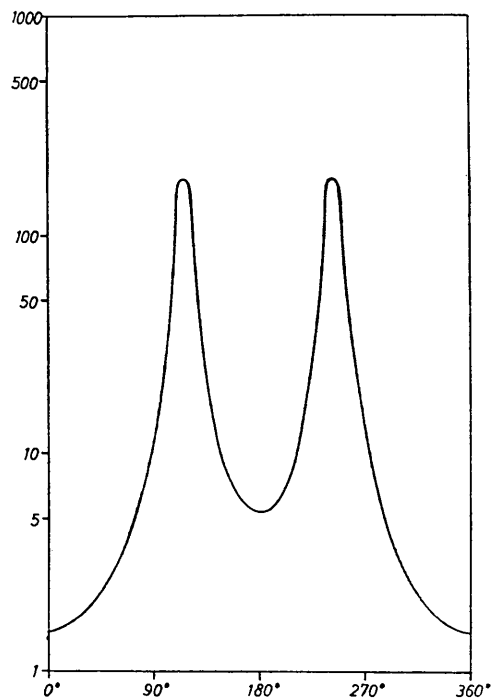


Fig. 1. Intensitätsverlauf längs einer 0001-Richtung des reziproken Gitters. Ordinate: Intensität in willkürlichen Einheiten; Abszisse: Strecke zwischen einem hki - und einem $hki(l+1)$ -Gitterpunkt eines hexagonal indizierten reziproken Gitters in Winkleinheiten.

$$h+k+i = 0, \quad h-k \not\equiv 0 \pmod{3}.$$

Für $h-k \equiv 1 \pmod{3}$ liegt der Normalreflex links, der Zwillingsreflex rechts; für $h-k \equiv 2 \pmod{3}$ umgekehrt.

dargestellt. Für $\varphi = \pm 120^\circ$ ergeben sich Maxima, die den normalen kubischen Interferenzen und ihren Zwillingspunkten zugeordnet werden können. Das sind dieselben Interferenzpunkte, die man auch durch Superposition von Interferenzen der Grund- und Zwillingskristalle erhält.

Für kleinere Werte von β rücken die Maxima in Fig. 1 weiter auseinander. Für $\beta = 0,1$ ist $\varphi = \pm 90^\circ$. Der kontinuierliche Intensitätsverlauf entlang der reziproken Gittergeraden wird für $\beta \approx 0,5$ relativ zur Intensität der Maxima höher, um dann für kleinere Werte von β wieder abzunehmen.

Die Beugungsaufnahmen zeigen besonders deutlich

die relativ hohe kontinuierliche Intensität zwischen Normalreflex und Zwillingsreflex, gemäss Fig. 1, während die Streifen auf den übrigen Teilstrecken der reziproken Gittergeraden geringere Intensität aufweisen.

Nach Formel (1) darf aber nur auf solchen Gittergeraden kontinuierliche Intensität auftreten, für die (in hexagonaler Indizierung) $h-k \equiv 0 \pmod{3}$ ist. Für $h-k \equiv 0 \pmod{3}$ verschwindet der kontinuierliche Anteil gemäss der Formel. Auf den Beugungsaufnahmen wird auch nur auf diesen Gittergeraden des reziproken Gitters das Auftreten von Streifen beobachtet.

Solche Streifen fand zuerst Cochran (1936) bei Elektronenbeugungsaufnahmen von dünnen Nickelschichten, die er und später Kirchner & Rüdiger (1937) auf eine Flächengitterwirkung der 111-Ebenen im Kristall zurückführen. Diese Deutung ist aber nicht haltbar, da die 111-Ebenen zwar Spiegelungsebenen bei der Zwillingsbildung sind, aber vom beugungstheoretischen Standpunkt aus keine ausgezeichnete Rolle spielen. Die hier gegebene Deutung der Streifen durch Anwendung der Theorie von Jagodzinski gibt die Beobachtungen zwanglos wieder.

Diese Arbeit wurde im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg durchgeführt. Dem Leiter des Institutes, Herrn Professor Dr H. Raether, bin ich für die Förderung der Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

Literatur

- COCHRAN, W. (1936). *Proc. Phys. Soc.* **48**, 723.
 COWLEY, J. H. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 53.
 EDWARDS, O. S. & LIPSON, H. (1942). *Proc. Roy. Soc. A*, **180**, 268.
 GÖTTSCHE, H. (1953). *Z. Phys.* **134**, 517.
 HAASE, O. (1956). *Z. Naturforsch.* Im Druck.
 HALLA, F., JAGODZINSKI, H. & RUSTON, W. R. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 473.
 JAGODZINSKI, H. (1949a). *Fortschr. Min.* **28**, 95.
 JAGODZINSKI, H. (1949b). *Acta Cryst.* **2**, 201.
 JAGODZINSKI, H. (1949c). *Acta Cryst.* **2**, 208.
 JAGODZINSKI, H. (1949d). *Acta Cryst.* **2**, 298.
 JAHRREISS, H. (1954). *Ann. Phys., Lpz.* (6), **15**, 21.
 KIRCHNER, F. & RÜDIGER, O. (1937). *Ann. Phys., Lpz.* (5), **30**, 609.
 RAETHER, H. (1952). *Z. Naturforsch.* **7a**, 210.
 WILSON, A. J. C. (1942). *Proc. Roy. Soc. A*, **180**, 277.

Acta Cryst. (1956). **9**, 181

The Crystal Structure of Baveno Bazzite

By GIORGIO PEYRONEL

Istituto di Chimica Generale e Inorganica, Università di Bari, Italy

(Received 20 January 1955 and in revised form 17 June 1955)

The crystal structure of the silicate bazzite, of unknown quantitative composition, has been determined by using rotation and Weissenberg photographs (Fe $K\alpha$ radiation). Cell dimensions are: $a = 9.51$ and $c = 9.11$ Å; space group: D_{6h}^2-P6/mcc . Bazzite has a beryl-type structure with two (Si_6O_{18}) rings at $z = 0$ and $\frac{1}{2}$ and with cations distributed at $z = \frac{1}{4}$ and $\frac{3}{4}$ in three special positions (a), (c) and (f) respectively on 6-, 3- and 2-fold axes. From the observed interatomic distances and the total electron content of special positions, corrected for series termination, the probable distribution of qualitatively recognized cations is discussed and an average weight percentage for each special position is evaluated.

Introduction and structure analysis

Bazzite is a very rare, light blue, natural silicate discovered by E. Bazzi in the geodes of Baveno granite (Italy) and containing (Artini, 1915; Bertolani, 1948) principally Sc, Fe, Na, Y, Yb beside other elements. Since, owing to the rarity of the mineral, no quantitative or even partial chemical analysis has ever been made, it seemed of interest, both from the point of view of general method and of the crystal- and geochemistry of rare earth elements, to establish its chemical constitution by the non-destructive X-ray analysis of a very small quantity of the substance.

Bazzite has a fascicular habitus resulting from the sub-parallel association of very small hexagonal prisms, 2 mm. long and some tenths of a millimetre

thick. In order to obtain photographs without spurious spots, which might confuse the extinction conditions, a fragment of the mineral was carefully cut into a small, crystallographically homogeneous, specimen of about $0.2 \times 0.3 \times 0.5$ mm. weighing less than 0.1 mg. [00.1], [01.0], and [11.0] were used as the principal directions for Laue and rotating crystal photographs, and $hki0$, $hki1$, $h0\bar{h}l$, $h,h,2\bar{h}l$ Weissenberg photographs (Fe $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.9379$ Å)* were taken on this unique specimen and gave the following results:

* Fe radiation was used as no other X-ray tube was available for this research. Some photographs taken with Cu $K\alpha$ and Mo $K\alpha$ radiation, using an old ion-discharge Seemann tube, did not give any further information except the intense reflexion (0,0,12).