

Elektronenmikroskopische Nachprüfung der röntgenographisch durch Reflexformanalyse bestimmten 'Mittleren Teilchengröße' eines feindispersen MgO-Rauches

VON P. ROYEN, W. TOLKSDORF, F. GRANZER UND H. SCHUSTER

Institut für anorganische Chemie der Universität, 6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Strasse 7-9, Deutschland

(Eingegangen am 19. Juli 1963 und wiedereingereicht am 2. Januar 1964)

The mean particle size of fine grained MgO smoke has been determined by application of the method of Warren & Averbach, using the 002 reflexion. In spite of the fact that the first Fourier coefficients and the line width of 002 and 004 reflexions gave no indication of lattice distortions, the mean particle size calculated by evaluating electron-microscope pictures is large in comparison with that obtained with the aid of diffraction data. It is suggested that these deviations are due to dislocations.

1. Einführung

Bei röntgenographischen Untersuchungen der Realstruktur von Festkörpern bedient man sich seit etwa 10 Jahren in zunehmendem Masse der von Warren & Averbach (1950, 1952; vergl. auch Warren, 1959) entwickelten Reflexformanalyse. Man erwartet, durch die Aufnahme des gesamten Reflexverlaufs mehr Informationen über die Eigenschaften der untersuchten Substanz zu erhalten als mit Hilfe von Halbwerts- bzw. Integralbreitemessungen, für die lediglich die Kenntnis einiger Reflexpunkte und der Integralintensität erforderlich sind.

In der Tat liefert die Fourieranalyse der Intensitätsverteilung eines in mehreren Ordnungen auftretenden Reflexes neben der mittleren Grösse der kohärent streuenden Gitterbereiche (der sog. mittleren Teilchengrösse) und der mittleren Gitterverzerrung auch noch die Verteilungsfunktionen der beiden Grössen.

Ein weiterer Vorteil dieser Methode gegenüber den gewöhnlichen Integral- und Halbwertsbreitemessungen zeigt sich bei der Abspaltung von Dublett- und Geräteinflüssen. Allen Korrekturverfahren, die die gemessene Breite eines Reflexes auf die wahre, nur durch die Präparateigenschaften bedingte Breite zurückführen, liegen bestimmte Annahmen über die Form des Reflexes zugrunde, von denen die wahre Integral- bzw. Halbwertsbreite und damit auch die daraus berechnete mittlere Teilchengrösse und Gitterverzerrung abhängen werden. (Zusammenstellung der Korrekturverfahren bei: Schoening, van Niekerk & Haul, 1952).

Die aus Reflexbreitemessungen gewonnenen Mittelwerte sind also relativ und ihre Angabe zu Vergleichszwecken ist daher nur sinnvoll unter Hinweis auf das benutzte Korrekturverfahren.

Wird dagegen der gesamte Reflexverlauf durch eine Fourierreihe dargestellt, dann können, ohne dass hierzu spezielle Annahmen über die Reflexform nötig

wären, sämtliche apparativen Einflüsse mit Hilfe des Verfahrens von Stokes (1948) — Anwendung eines der Faltungssätze — eliminiert werden. Dies ist mit ein Grund, weshalb die Reflexformanalyse vielfach den Ruf einer Absolutmethode genießt.

Neuerdings haben Eastabrook & Wilson (1952), Williamson & Smallman (1954), Hauk & Hummel (1956), Kochendörfer & Wolfstieg (1957) sowie Pines & Sirenko (1962) den Aussagewert und die Genauigkeit der Warren-Averbach-Methode einer kritischen Prüfung unterzogen. Es konnte gezeigt werden, dass einerseits auch bei dieser Methode von gewissen vereinfachenden Voraussetzungen ausgegangen wird, andererseits Annahmen über die Verteilungsfunktion der Gitterverzerrungen notwendig sind, wenn nur eine oder zwei Ordnungen des auszuwertenden Reflexes auftreten.

Ferner entnimmt man den in diesen Arbeiten durchgeführten Fehlerabschätzungen, dass die Zuverlässigkeit der Ergebnisse weniger durch Messfehler bei der Aufnahme des Reflexprofils als vielmehr durch methodische Fehler gefährdet ist. Dies geht besonders deutlich aus einer neueren Arbeit von Kukul (1962) hervor, in der er sich mit der Problematik des sogenannten Hook-Effekts auseinandersetzt.

Durch das Abschneiden der Reflexausläufer, das sich praktisch nie ganz vermeiden lässt, sind gerade die für die Auswertung einer Reflexformanalyse entscheidenden ersten Fourierkoeffizienten mit einer grossen Unsicherheit behaftet. Dies gilt insbesondere für den Koeffizienten nullter Ordnung, der zur Fläche des Reflexes proportional ist und deshalb bei Vernachlässigung der Reflexausläufer im Vergleich zu den Koeffizienten höherer Ordnung zu klein gefunden wird. Die Folge ist ein — auch bei Abwesenheit von Gitterverzerrungen — zur n -Achse konkaver Verlauf der Funktion $F(n)$. Kukul beweist am Modell eines durch eine Cauchy-Funktion $\alpha(1+Kx^2)^{-1}$ dargestellten Reflexes, dass ein endliches Integrationsintervall zwangsläufig zu einem lokalen Maximum der ent-

sprechenden Fouriertransformierten an der Stelle $n=0$ führt, während bekanntlich bei unendlich ausgedehntem Integrationsintervall die Fouriertransformierte der Cauchy-Funktion gemäss e^{-n} dauernd konvex zur n -Achse verläuft. Kukul folgert daraus, dass die Nichtberücksichtigung der Reflexausläufer stets das Verschwinden der ersten Ableitung der Fourierkoeffizienten an der Stelle $n=0$

$$\left(\frac{dF(n)}{dn}\right)_{n=0} = 0$$

zur Folge haben müsste. Dadurch aber würden stets Gitterverzerrungen vorgetäuscht werden, denn die Annahme verzerrungsfreier Gitterbereiche würde in diesem Fall auf unendlich grosse Teilchen führen.

Die bisher gemachten Ausführungen lassen erkennen, dass die Warren-Averbachsche Reflexformanalyse als Absolutmethode zur Bestimmung von mittlerer Teilchengrösse und anderen die Realstruktur von Festkörpern kennzeichnenden Parametern noch stark umstritten ist. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, die von einer Reflexformanalyse gelieferten Werte durch andere, möglichst nicht röntgenographische Methoden nachzuprüfen.

In mehreren an unserem Institut durchgeführten Arbeiten wurde deshalb die mittlere Grösse der kohärent streuenden Bereiche eines feindispersen MgO-Rauches

- (a) röntgenographisch nach der Warren-Averbach-Methode und aus Integralbreitemessungen
- (b) durch elektronenmikroskopische Auszählung
- (c) nach der BET-Methode

bestimmt. Im folgenden soll über den Vergleich der nach den Methoden (a) und (b) erhaltenen Ergebnisse berichtet werden. Eine Gegenüberstellung mit den nach (c) gewonnenen Werten erfolgt an anderer Stelle.

2. Grundvoraussetzungen für einen Vergleich zwischen röntgenographisch und elektronenmikroskopisch bestimmter mittlerer Teilchengrösse

Eine elektronenmikroskopische Nachprüfung der aus röntgenographischen Messungen erhaltenen Werte für die mittlere Teilchengrösse einer feindispersen Substanz wurde u. a. von Birks & Friedman (1946), Hauk & Hummel (1956), Rosauer & Handy (1961), Anderson & Livey (1961) sowie Adams, Benes, Curtis & Meisenheimer (1962) vorgenommen. Dabei zeigte sich, dass die aus Integral- und Halbwertsbreitemessungen gewonnene mittlere Teilchengrösse mit der elektronenmikroskopisch bestimmten mehr oder weniger gut übereinstimmte. Dagegen ergab die Reflexformanalyse nach Warren-Averbach — sie wurde lediglich von Hauk & Hummel (1956) an einem feindispersen Ag-Kolloid vorgenommen — einen um

den Faktor 10 grösseren Wert für die mittlere Teilchengrösse als die elektronenmikroskopische Auszählung.

Aus den erwähnten Arbeiten ist nicht immer klar zu ersehen, ob die aufgrund elektronenmikroskopischer Messungen vorgenommene Mittelwertbildung nach den gleichen Vorschriften erfolgte, wie bei den einzelnen röntgenographischen Verfahren. Die Nichtbeachtung dieser für einen Vergleich von nach verschiedenen Methoden gewonnenen Mittelwerten unerlässlichen Voraussetzung, also die Ausserachtlassung der Tatsache, dass der Begriff 'Mittlere Teilchengrösse' in den einzelnen Methoden verschieden definiert ist, kann mit ein Grund dafür sein, dass zwischen elektronenmikroskopisch und röntgenographisch bestimmter mittlerer Teilchengrösse grosse Unterschiede auftreten.

Die theoretische Herleitung der sog. Streuleistung (diffraction power) eines Kristallpulvers zeigt, dass sich die innerhalb eines Reflexes (hkl) gestreute Intensität additiv aus der Streuintensität sämtlicher senkrecht zur reflektierenden Netzebene stehenden Gittergeraden zusammensetzt (Bertaut, 1950). Das arithmetische Längenmittel dieser inkohärent streuenden Gittergeraden, die sog. mittlere Säulenlänge \bar{S} , entspricht der mittleren Teilchengrösse in der Warren-Averbach-Methode. Sie ist also definiert durch:

$$\bar{S}_{hkl} = d_{hkl} \frac{\iint N_{hkl}(x, y) dx dy}{\iint dx dy} \quad (1)$$

Hierin ist $N_{hkl}(xy)$ die Zellenzahl (Zahl der Gitterpunkte) der Säule (Gittergeraden) an der Stelle xy senkrecht zur reflektierenden Netzebene (hkl) und d_{hkl} der Netzebenenabstand. Die Integration ist über eine Fläche zu erstrecken, die man durch Projektion der in Reflexionsstellung befindlichen kohärenten Bereiche in eine Ebene parallel (hkl) erhält.

In entsprechender Weise ist die aus Integralbreitemessungen gewonnene mittlere Teilchengrösse, die sog. 'scheinbare' Teilchengrösse, definiert durch:

$$\bar{T}_{hkl} = d_{hkl} \frac{\iint N_{hkl}^2(x, y) dx dy}{\iint N_{hkl}(x, y) dx dy} \quad (2)$$

oder in der Schreibweise von Stokes & Wilson (1942):

$$\bar{T}_{hkl} = \frac{\int T_{hkl} dV_S}{\int dV_S} \quad (3)$$

wo T_{hkl} die Säulenlänge senkrecht zur reflektierenden Netzebene und dV_S das zugehörige Säulenvolumen bedeuten. Wird die in der Scherrer-Gleichung:

$$\beta_{\text{int}} = \frac{\lambda \cdot K}{\Lambda \cdot \cos \theta} \quad (4)$$

auftretende mittlere Teilchengrösse Λ gemäss (3) definiert, dann hat der Formfaktor K den Wert 1.

Es ist ferner stets $\bar{S}_{hkl} \leq \bar{T}_{hkl}$, wobei das Gleichheitszeichen nur für den Spezialfall einer konstanten Säulenlänge senkrecht zu (hkl) gilt (z. B. planparallele Einkristallplatte und dergl.).

Im Gegensatz zu den erwähnten röntgenographischen Methoden liefert eine elektronenmikroskopische Auszählung von Teilchen primär den Mittelwert ihrer Linearabmessung, also z. B. einen mittleren Durchmesser bei kugelförmigen oder eine mittlere Kantenlänge bei würfelförmigen Teilchen. Ein Vergleich dieser Mittelwerte mit den durch (1) und (2) definierten röntgenographischen Mittelwerten ist jedoch unzulässig.

Man muss sich vielmehr, falls das Präparat wie in dem vorliegenden Fall aus kubischen MgO-Teilchen besteht, und der 002-Reflex ausgewertet wird, jeden Würfel in Säulen senkrecht zur Grundfläche zerlegt denken und dann nach den Vorschriften (1) und (2) das entsprechende elektronenmikroskopische Säulengemittel \bar{S}_{e1} und \bar{T}_{e1} bilden.

Für die praktische Berechnung von \bar{S}_{e1} muss also die durch statistische Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen gewonnene Kantenlängenverteilung $p(ma)$ (Zahl der Würfel mit der Kantenlänge ma , a = Gitterkonstante, $m = 1, 2, 3, \dots$) mit der Grundfläche der Würfel, also dem Quadrat der Kantenlängen, $(ma)^2$, gewichtet werden. (Moment zweiter Ordnung.) Es gilt somit:

$$\bar{S}_{e1} = \frac{\sum p(m.a) \cdot (m.a)^2 \cdot (m.a)}{\sum_m p(m.a) \cdot (m.a)^2} \quad (5)$$

Entsprechend erhält man den elektronenmikroskopischen Mittelwert \bar{T}_{e1} , der also einer aus Integralbreitemessungen gewonnenen mittleren Teilchengröße entspricht, durch Wichtung der Kantenlängenverteilung $p(ma)$ mit dem Volumen der Würfel (Moment dritter Ordnung):

$$\bar{T}_{e1} = \frac{\sum p(m.a) \cdot (m.a)^3 \cdot (m.a)}{\sum_m p(m.a) \cdot (m.a)^3} \quad (6)$$

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass eine elektronenmikroskopische Nachprüfung der röntgenographisch bestimmten mittleren Teilchengröße überhaupt nur dann möglich ist, wenn jedes der im elektronenmikroskopischen Bild sichtbaren Teilchen ein einziger kohärent streuender Bereich ist. Bei den untersuchten MgO-Rauchteilchen konnte diese Bedingung aufgrund der ausgeprägt kubischen Teilchenformen und elektronenmikroskopischer Dunkelfeldaufnahmen weitgehend als erfüllt angesehen werden.

3. Versuchsdurchführung

(a) Herstellung der Präparate

Das untersuchte MgO-Rauchpräparat MgO-S7 wurde durch Verbrennen eines Magnesiumbandes in

einer Argon-Sauerstoff-Atmosphäre (Mischverhältnis: 4 Teile Ar : 1 Teil O₂) unter vermindertem Druck hergestellt. Die Probenentnahme für die elektronenmikroskopische Auszählung erfolgte an verschiedenen Stellen des Verbrennungsrohres. Die aus der Gesamtheit der so gewonnenen Einzelproben bestimmte Teilchengrößenverteilung konnte als repräsentativ für das röntgenographische Präparat angesehen werden. Als Eichpräparat fand ein bei 1600 °C getempertes MgO Verwendung, dessen Eignung durch Vergleich mit anderen Eichpräparaten sichergestellt war.

(b) Röntgenographische Untersuchungen

Alle röntgenographischen Messungen wurden mit eisengefilterter Co-K α -Strahlung an einem Zählrohr-goniometer der Fa. Siemens durchgeführt. Der Winkelbereich, in dem die Intensitätsverteilung $h(x)$ des 002-Reflexes vom Präparat MgO-S7 schrittweise unter Berücksichtigung der Quantenstatistik aufgenommen wurde, betrug $\Delta 2\theta = 120'$. Bei einer Schrittbreite von $\Delta x = 1'$ entspricht dies 120 Messpunkten. Die realen ($H_r(n)$) und imaginären Fourierkoeffizienten ($H_i(n)$) des gemessenen Reflexes wurden nach der Vorschrift:

$$H_r(n) = \frac{1}{120} \sum_{x=-60}^{+60} h(x) \cos \frac{2\pi nx}{120};$$

$$H_i(n) = \frac{1}{120} \sum_{x=-60}^{+60} h(x) \sin \frac{2\pi nx}{120}$$

bis zur Ordnung $n=30$ mit Hilfe von Beever-Lipson-Streifen berechnet.*

In entsprechender Weise erhält man aus dem Reflexverlauf $g(x)$ des Eichpräparats die Fourierkoeffizienten $G_r(n)$ und $G_i(n)$.

Nach Stokes (1948) sind dann die Fourierkoeffizienten des von apparativen Einflüssen befreiten wahren Reflexes bis auf konstante Faktoren gegeben durch:

$$F_r(n) = \frac{H_r(n) \cdot G_r(n) + H_i(n) \cdot G_i(n)}{G_r^2(n) + G_i^2(n)};$$

$$F_i(n) = \frac{H_i(n) \cdot G_r(n) - H_r(n) \cdot G_i(n)}{G_r^2(n) + G_i^2(n)}$$

und sein Verlauf kann durch die Fourierreihe:

$$f(x) = F_r(0) + 2 \left[\sum_{n=1}^{30} F_r(n) \cos \frac{2\pi nx}{120} + \sum_{n=1}^{30} F_i(n) \sin \frac{2\pi nx}{120} \right] \quad (7)$$

dargestellt werden.

Hierbei zeigte sich, dass zumindest bei den höheren Ordnungen $n > 20$ die für den asymmetrischen Funktionsverlauf verantwortlichen Koeffizienten $F_i(n)$ neben den realen $F_r(n)$ nicht mehr vernachlässigbar sind. Die bei der Untersuchung metallischer Proben

* Herrn cand. phys. H. Hinkel sei für die numerische Berechnung der Fourierkoeffizienten an dieser Stelle gedankt.

i. a. übliche und durch Messungen von Warren (1959), Brasse & Möller (1958), Williamson & Smallman (1954) u. a. bestätigte Annahme einer symmetrischen Verzerrungsverteilung scheint also bei Ionenkristallen nicht ohne weiteres gerechtfertigt zu sein.

Andererseits ergaben jedoch Integralbreitemessungen des 002- und 004-Reflexes des gleichen Präparats keinerlei Hinweise auf Gitterverzerrungen, und auch der Verlauf der noch Teilchengrösseneinflüsse ($F_r^T(n)$) und Verzerrungseinflüsse ($F_r^D(n)$) enthaltenden Funktion $F_r(n) = F_r^T(n) \cdot F_r^D(n)$ im Gebiet kleiner n -Werte scheint infolge des nur schwach ausgeprägten Hook-Effekts darauf hinzudeuten, dass (siehe auch Fig. 2)

1. Gitterstörungen kaum vorhanden sind,
2. die Reflexausläufer mit hinreichender Genauigkeit vermessen worden sind.

Es wurde daher so gerechnet, als wären keinerlei Gitterstörungen vorhanden, also $F_i(n) = 0$ und $F_r^D(n) = 1$ gesetzt. Die Durchführung und Auswertung der Reflexformanalyse wird dann besonders einfach und übersichtlich, da man sich mit der Ausmessung eines einzigen Reflexes, in unserem Falle des 002-Reflexes, begnügen kann. Bei der Diskussion der Ergebnisse, die sehr gut reproduzierbar waren, muss jedoch dieser Vereinfachung unbedingt Rechnung getragen werden.

(c) *Elektronenmikroskopische Untersuchungen*

Die elektronenmikroskopische Aufnahme (Fig. 1) lässt das für sämtliche MgO-Rauchpräparate typische und die Auszählung sehr vieler Teilchen erfordernde breite Verteilungsspektrum (50-ca. 4000 Å) der Teil-

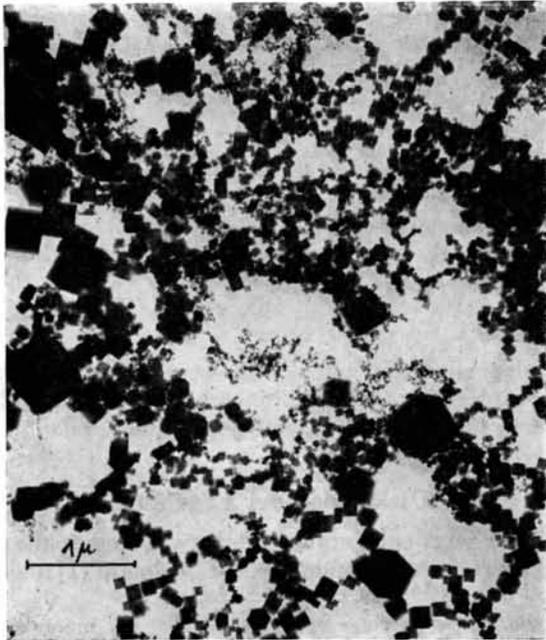


Fig. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines typischen MgO-Rauchpräparats (15,000 ×).

chengrößen erkennen. Zur Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden die Negativplatten (elektronenoptische Vergrößerung: 20,000 ×) auf eine Wand projiziert und die dann insgesamt 200,000-fach vergrößerten Teilchen mit einer Schablone gemessen und in Größenklassen von je 150 Å Breite eingeteilt. Es wurden insgesamt etwa 7000 Teilchen ausgezählt. Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen stand ein Elmiskop I der Fa. Siemens zu Verfügung.*

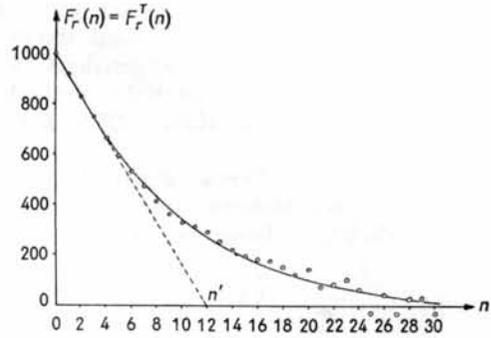


Fig. 2. Zur Bestimmung der mittleren Säulenlänge \bar{S} aus den Fourierkoeffizienten.

4. Versuchsergebnisse

Im Diagramm (Fig. 2) sind die Fourierkoeffizienten $F_r(n) = F_r^T(n)$, von denen also angenommen wird, dass sie jetzt nur den Teilchengrösseneinfluss enthalten, in Abhängigkeit von ihrer Ordnung n aufgetragen. Wie bei dieser Methode üblich, sind die Koeffizienten höherer Ordnung mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Nach Korrektur des kaum merkbaren Hook-Effekts durch Extrapolation des linearen Verlaufs der Funktion $F_r(n)$ bis $n=0$ wurde entsprechend der Bertautschen Vorschrift (1949)

$$\left(\frac{dF_r^T(n)}{dn}\right)_{n=0} = \frac{1}{n'}$$

der Schnittpunkt n' der im Punkt $n=0$ angelegten Tangente mit der n -Achse bestimmt.

Die mittlere Teilchengröße, genauer: die mittlere Säulenlänge \bar{S} erhält man dann durch Multiplikation von n' mit der sog. fiktiven Gitterkonstanten a' , die sich aus der für eine praktische Auswertung des Reflexverlaufs notwendigen Abszissentransformation

$$\frac{2a'}{\lambda} \left[\sin\left(\theta_0 + \frac{\Delta\theta}{2}\right) - \sin\theta_0 \right] = \frac{1}{2}$$

($2\theta_0 =$ Lage des Maximums, $\Delta 2\theta =$ Intervalllänge)

* Weitere Einzelheiten der Auszählmethode, der statistischen Auswertung und elektronenmikroskopischen Präparation können der Dissertation H. Schuster (1963) entnommen werden.

ergibt. Für das untersuchte MgO-Rauchpräparat MgO-S7 ergab die Warren-Averbachsche Reflexformanalyse den Wert

$$\bar{S} = n'a' = 700 \text{ \AA} .$$

Die am gleichen Präparat ausgeführten und nach der Scherrer-Gleichung (4) mit $K=1$ ausgewerteten Integralbreitemessungen ergaben eine mittlere 'scheinbare' Teilchengrösse von

$$\bar{T} = 920 \text{ \AA} .$$

Hierbei wurde die $\alpha_1\alpha_2$ -Aufspaltung nach Jones (1938) vorgenommen, wobei der Reflexverlauf durch eine quadratische Cauchy-Funktion angenähert wurde. Die apparativen Einflüsse sind nach der Methode von Schoening, van Niekerk & Haul (1952) korrigiert worden.

Zur Kontrolle dieses Wertes wurde die Integralbreite β_{int} des wahren Reflexes auch noch mit Hilfe der Fourierkoeffizienten berechnet. Es gilt:

$$\beta_{\text{int}}^0 = \frac{\int f(x) dx}{f(x)_{\text{max}}}$$

und wegen $f(x)_{\text{max}} = f(0)$ folgt nach (7):

$$\beta_{\text{int}}^0 = \frac{(\Delta 2\theta)^0 \cdot F_r^T(0)}{F_r^T(0) + 2 \sum_{n=1}^{30} F_r^T(n)} . \quad (8)$$

Einsetzen dieses Wertes in die Scherrer-Gleichung (4) ergab eine mittlere Teilchengrösse von

$$\bar{T}_F = 1020 \text{ \AA} ,$$

die mit dem aus direkten Integralbreitemessungen gewonnenen Wert $\bar{T} = 920 \text{ \AA}$ innerhalb der hier gegebenen Fehlergrenzen übereinstimmt.

In Fig. 3 gibt Kurve A die aus der elektronenmikroskopischen Auszählung gewonnene relative Häufigkeit der Kuben mit der Kantenlänge ma für das Präparat MgO-S7 wieder. Die Kurven B und C entsprechen den mit der Grundfläche bzw. dem Volumen der Würfel gewichteten Kantenlängenverteilungen bzw. den entsprechenden relativen Häufigkeiten. Die aus letzteren nach den Vorschriften (5) und (6) berechneten mittleren Säulenlängen \bar{S}_{el} und \bar{T}_{el} ergaben die Werte:

$$\bar{S}_{\text{el}} = 1140 \text{ \AA} , \bar{T}_{\text{el}} = 1540 \text{ \AA} .$$

Zur Kontrolle dieser Werte wurde für 7 verschiedene MgO-Rauchpräparate, darunter auch das Präparat MgO-S7, aufgrund der elektronenmikroskopisch-statistischen Auszählung jeweils die spezifische Oberfläche O_{EM} pro 1 g Substanz berechnet, was wegen der streng würfelförmig gebauten Teilchen relativ einfach war. Von den gleichen Präparaten wurde durch physikali-

sche Adsorption mit Stickstoff bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ und Auswertung nach der Methode von Brunauer, Emmet & Teller die spezifische Oberfläche O_{BET} bestimmt.

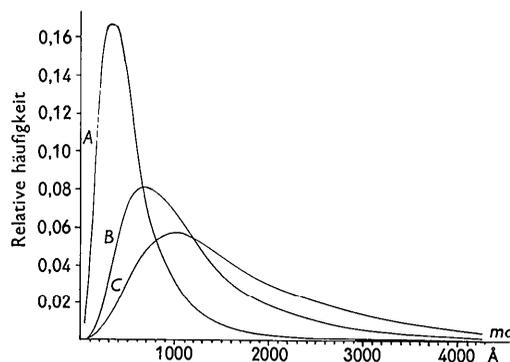


Fig. 3. A: Kantenlängenverteilung. $p(ma)/\sum p(ma)$.

B: Mit Würfelgröße gewichtete Kantenlängenverteilung. $p(ma)(ma)^2/\sum p(ma)(ma)^2$.

C: Mit Würfelvolumen gewichtete Kantenlängenverteilung. $p(ma)(ma)^3/\sum p(ma)(ma)^3$.

Das Verhältnis $O_{\text{BET}}/O_{\text{EM}}$, der sogenannte Rauigkeitsfaktor, lag im Mittel bei 1,18 und stützt damit recht gut die elektronenmikroskopisch gewonnenen Werte, deren relativer Fehler zwischen 10 und 15% lag. Der Rauigkeitsfaktor ist sinnvollerweise grösser als 1, da die Oberfläche der MgO-Kriställchen nicht im streng geometrischen Sinn als eben angesehen werden darf.

In der Tabelle 1 sind jeweils in einer Spalte die

Tabelle 1. Röntgenographische und elektronenmikroskopische Mittelwerte

Verfahren	Vergleichbare Werte	Vergleichbare Werte
Reflexformanalyse	$\bar{S} = 700 \text{ \AA}$	$\bar{T}_F = 1020 \text{ \AA}$
Integralbreite	—	$\bar{T} = 920$
Elektronenmikroskop.		
Auszählung	$\bar{S}_{\text{el}} = 1140$	$\bar{T}_{\text{el}} = 1540$
Zurückgerechneter Reflex	—	$\bar{T}_{\text{FZ}} = 1470$

einander entsprechenden und vergleichbaren röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Mittelwerte noch einmal zusammengestellt worden.*

5. Diskussion der Ergebnisse

Zunächst zeigt ein Vergleich der röntgenographischen Mittelwerte untereinander, dass die sich aus (1) und (2)

* Sie weichen infolge eines Fehlers bei der numerischen Berechnung der Fourierkoeffizienten in der Dissertation Tolksdorf (1960) von den dort angegebenen Werten ab.

für eine Teilchengrößenverteilung ergebende Forderung: $\bar{S} < \bar{T}$ erfüllt ist.

Auch die Übereinstimmung der direkt gemessenen und mit Hilfe der Fourierkoeffizienten berechneten Integralbreite ist, wie ein Vergleich von \bar{T} und \bar{T}_F zeigt, befriedigend.

Dagegen ergibt, wie Tabelle 1 zeigt, die elektronenmikroskopische Auszählung stets grössere Werte für die mittlere Teilchengrösse als die Reflexformanalyse und Integralbreitemessungen. Dieser Befund stimmt mit der bei Metallen gemachten Beobachtung überein, wonach die aus der Breite bzw. Form einer Röntgenlinie gewonnenen Werte für die mittlere Grösse der kohärenten Bereiche in der Regel kleiner ausfallen als die entsprechenden nach anderen Methoden (Mikrobeamtechnik, licht- und elektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen) bestimmten Werte, die der Grösse der sog. Subkörner entsprechen (Hirsch, 1956).

Man kann dies darauf zurückführen, dass die Grösse der z. B. bei der elektronenmikroskopischen Durchstrahlung dünner Metallfolien sichtbaren Subkörner gegeben ist durch den Abstand der sie umgebenden Versetzungswände, während andererseits nach Hall (1949) und Williamson & Smallman (1956) die aus Integralbreitemessungen gewonnene Kohärenzlänge dem mittleren Abstand zwischen den im Korninneren statistisch verteilten Versetzungen gleichgesetzt wird, eine Annahme, die in etwas abgewandelter Form auch von Kuznetsov & Terminasov (1961) gemacht wird.

Die von Washburn, Kelly & Williamson (1960) an dünnen, gut durchstrahlbaren einkristallinen MgO-Platten durchgeführten elektronenmikroskopischen Untersuchungen legen es nahe, anzunehmen, dass auch die kubischen MgO-Rauchteilchen in dem untersuchten Präparat MgO-S7 nicht frei von Versetzungen sind. Deren Anwesenheit sollte in jedem Fall zu einer stärkeren Reflexverbreiterung führen, als die elektronenmikroskopische Auszählung erwarten lässt. Hierbei muss offenbleiben, ob diese zusätzliche Verbreiterung durch eine Herabsetzung der Kohärenzlänge oder durch die Spannungsfelder der Versetzungen hervorgerufen wird.

Einen Hinweis auf das Vorhandensein von Verzerrungen scheinen uns, wie bereits im Abschnitt 3 erwähnt wurde, die imaginären Fourierkoeffizienten $F_i(n)$ höherer Ordnung zu geben. Es ist jedoch nicht auszuschliessen, dass die darin zum Ausdruck kommende Reflexasymmetrie auf einen Teilchenformeffekt zurückgeht, der in den Näherungen von Warren-Averbach (1959) und Bertaut (1949) vernachlässigt wird. Auch die Integralbreitemessungen und der Verlauf von $F_r(n)$ im Bereich kleiner n -Werte liessen keinerlei Gitterverzerrungen erkennen. Wir möchten jedoch den Aussagen der Integralbreitemessungen nur eingeschränkten Wert beimessen, weil sich bei einer grösseren Zahl anderer MgO-Präparate unter vergleich-

baren Bedingungen Teilchengrößen- und Verzerrungseinflüsse aufgrund von Integralbreitemessungen der Reflexe 002 und 004 nicht mehr trennen liessen, wenn die mittlere Teilchengrösse ca. 500 Å überstieg (Royen & Trömel, 1963).

Es war jedoch noch notwendig, nachzuprüfen, ob der Unterschied zwischen \bar{S} und \bar{S}_{e1} vielleicht durch Mess- oder Rechenfehler bedingt sein könnte.

Zur Klärung dieser Frage wurde diejenige Intensitätsverteilung $h'(x)$ errechnet, die das gleiche Präparat MgO-S7 ergeben müsste, wenn

1. die Voraussetzung verzerrungsfreier Kristalle wirklich erfüllt,
2. die mittlere Säulenlänge \bar{S} gleich dem elektronenmikroskopisch gemessenen Wert $\bar{S}_{e1} = 1140 \text{ \AA}$ wäre.

Ausgehend von der elektronenmikroskopisch bestimmten Säulenlängenverteilung (Kurve B in Fig. 3) und der hieraus mit Hilfe der Beziehung $ma = na'$ (a' = fiktive Gitterkonstante) bestimmten Verteilungsfunktion $p(n)$ ergab eine zweimalige Integration der Bertautschen Gleichung

$$\frac{d^2 F_r'(n)}{dn^2} = \frac{1}{n} p(n)$$

die realen, nur noch den Teilchengrösseneinfluss enthaltenden Fourierkoeffizienten $F_r'(n) = F_r''(n)$. Unter Benutzung der aus dem Reflexverlauf des Eichpräparats gewonnenen Koeffizienten $G_r(n)$ und $G_i(n)$ konnten nach Stokes die Fourierkoeffizienten

$$H_r'(n) = F_r'(n) \cdot G_r(n) \quad \text{und} \quad H_i'(n) = F_r'(n) \cdot G_i(n)$$

berechnet und der Intensitätsverlauf $h'(x)$ rekonstruiert werden.

In Fig. 4 ist dieser zurückgerechnete Reflex $h'(x)$ neben dem direkt gemessenen Reflex $h(x)$ eingezeichnet. Man erkennt, dass bei Verwendung des

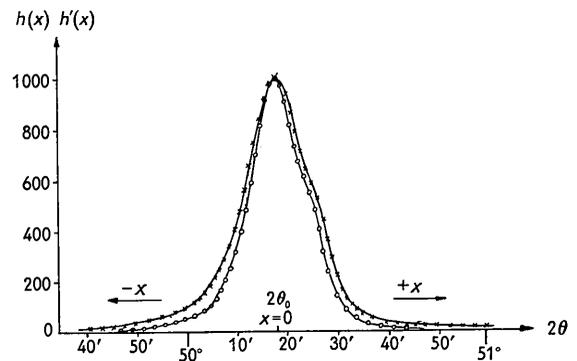


Fig. 4. Direkt gemessene und zurückgerechnete Intensitätsverteilung des 002-Reflexes.

- × Gemessener Reflex $h(x)$;
- Zurückgerechneter Reflex $h'(x)$.

gleichen Eichpräparats die unter den obigen Voraussetzungen zurückgerechnete Intensitätsverteilung $h'(x)$ einen schmalen Reflex ergibt. Die aus seiner Integralbreite mit Hilfe der zurückgerechneten Fourierkoeffizienten $F'_r(n)$ nach (8) berechnete mittlere Teilchengröße \bar{T}_{FZ} liegt mit 1470 Å entsprechend höher als der aus der Reflexformanalyse gewonnene Wert $\bar{T}_F=1020$ Å und stimmt, wie es sein muss, mit $\bar{T}_{e1}=1540$ Å im Rahmen der Fehlergrenzen überein.

Man wird daher für den Unterschied zwischen der elektronenmikroskopisch gemessenen mittleren Säulenlänge $\bar{S}_{e1}=1140$ Å und der nach der Warren-Averbach-Methode berechneten mittleren Säulenlänge $\bar{S}=700$ Å vor allem die in der Auswertung der Reflexformanalyse unberücksichtigt gebliebenen Gitterbaufehler in den MgO-Kriställchen verantwortlich machen müssen.

Der mit Hilfe des Elektronenmikroskops gemessene Wert von $\bar{S}_{e1}=1140$ Å stellt also eine obere Grenze für die aus der Reflexformanalyse eines einzigen Reflexes gewonnene mittlere Säulenlänge \bar{S} dar. Er würde nur dann erreicht werden können, wenn es gelänge, ein versetzungsfreies Vergleichspräparat herzustellen.

Somit kann also gesagt werden, dass die Warren-Averbach-Methode, gemessen an der an ihr geübten Kritik und unter Berücksichtigung der für die Auswertung nur eines einzigen Reflexes notwendigen, vereinfachenden Annahmen im Falle des MgO-Rauches recht brauchbare Werte geliefert hat.

Wir danken Herrn Dr. M. Trömel für wertvolle Diskussionsbeiträge und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemie (Verband der chemischen Industrie e.V.) für die zur Durchführung dieser Arbeit bereitgestellten Mittel und Geräte.

Literatur

ADAMS, C. R., BENESI, H. A., CURTIS, R. M. & MEISENHEIMER, R. G. (1962). *J. Catalysis*, **1**, 336.

- ANDERSON, P. J. & LIVEY, D. T. (1961). *Powder Metallurg.* **7**, 189.
- BERTAUT, E. F. (1949). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **228**, 187, 492.
- BERTAUT, E. F. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 14.
- BIRKS, L. S. & FRIEDMAN, H. (1946). *J. Appl. Phys.* **17**, 687.
- BRASSE, F. & MÖLLER, H. (1958). *Arch. Eisenhüttenw.* **29**, 757.
- EASTABROOK, J. N. & WILSON, A. J. C. (1952). *Proc. Phys. Soc. Lond. B*, **65**, 67.
- HALL, W. A. (1949). *Proc. Phys. Soc. Lond. A*, **62**, 741.
- HAUK, V. & HUMMEL, C. (1956). *Z. Metallk.* **47**, 254.
- HIRSCH, P. B. (1956). *Progr. Metal. Phys.* **6**, 236.
- JONES, F. W. (1938). *Proc. Roy. Soc. A*, **166**, 16.
- KOCHENDORFER, A. & WOLFSTIEG, U. (1957). *Z. Elektrochem.* **61**, 83.
- KUKOL, V. V. (1962). *Soviet Phys.-Solid State*, **4**, 528.
- KUZNETSOV, A. V. & TERMINASOV, YU. S. (1961). *Soviet Phys.-Cryst.* **6**, 141.
- PINES, B. YA. & SIRENKO, A. F. (1962). *Soviet Phys-Cryst.* **7**, 15.
- ROSAUER, E. A. & HANDY, R. L. (1961). *Proc. Iowa Acad. Sci.* **68**, 357.
- ROYEN, P. & TRÖMEL, M. (1963). *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* Im Druck.
- SCHOENING, F. R. L., VAN NIEKERK, J. N. & HAUL, R. A. W. (1952). *Proc. Phys. Soc. Lond. B*, **65**, 528.
- SCHUSTER, H. (1963). Dissertation Frankfurt am Main.
- STOKES, A. R. & WILSON, A. J. C. (1942). *Proc. Camb. Phil. Soc.* **38**, 313.
- STOKES, A. R. (1948). *Proc. Phys. Soc. Lond.* **61**, 382.
- TOLKSDORF, W. (1960). Dissertation Frankfurt am Main.
- WARREN, B. E. & AVERBACH, B. L. (1950). *J. Appl. Phys.* **21**, 595.
- WARREN, B. E. & AVERBACH, B. L. (1952). *J. Appl. Phys.* **23**, 497.
- WARREN, B. E. (1959). *Progr. Metal Phys.* **8**, 147.
- WASHBURN, J., KELLY, A. & WILLIAMSON, G. K. (1960). *Phil. Mag.* **5**, 192.
- WILLIAMSON, G. K. & SMALLMAN, R. E. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 574.
- WILLIAMSON, G. K. & SMALLMAN, R. E. (1955). *Proc. Phys. Soc. Lond. B*, **68**, 577.
- WILLIAMSON, G. K. & SMALLMAN, R. E. (1956). *Phil. Mag.* **1**, 34.