

# Ein Beitrag zur elektronenmikroskopischen Darstellung der Oberflächen kleiner Teilchen.

Von  
E. Koberstein\*.

Aus der Forschungsstelle für Elektronenmikroskopie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 28. September 1954.)

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von „Mikroabdrücken“ beschrieben, das sich besonders für die elektronenmikroskopische Darstellung der Oberflächen kleiner Teilchen in der Größenordnung zwischen  $0,5$  und  $50 \mu$  eignet. Das Verfahren ist sehr einfach durchzuführen und benötigt außer dem Übermikroskop keine zusätzlichen Vakuum- und Hochspannungsgeräte.

Als Anwendungsbeispiel wird über eine Untersuchung der Mikromorphologie und der Alterungsvorgänge an Teilchen verschiedener Karbonat- und Sulfatfällungen berichtet.

## 1. Einleitung.

Der Einsatz des Übermikroskops auf den verschiedensten Arbeitsgebieten brachte in den letzten Jahren die Entwicklung einer größeren Anzahl von elektronenmikroskopischen Präparationsmethoden mit sich<sup>1</sup>. Diese gestatten es, auf dem Umweg über den „Abdruck“ sub-lichtmikroskopische Strukturen an Proben größerer Ausdehnung zu erkennen. Auch bei kleinen Teilchen, die aber bei direkter Betrachtung auf Grund ihrer Massendicke lediglich als „Schattenrisse“ abgebildet werden, vermitteln entsprechende Präparationsmethoden wesentlich detailliertere Einblicke.

Die einzelnen Präparationsmethoden haben meist bestimmte Anwendungsgebiete, wo sie sich vorteilhaft einsetzen lassen, manche wurden

\* Derzeitige Adresse: Konstanz a. Bodensee, Reichenaustr. 13—19.

<sup>1</sup> Zusammenfassende Darstellung: *H. König*, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **27**, 188 (1953).

auch nur für ganz spezielle Fragestellungen entwickelt. Die meisten dieser Verfahren werden wohl dazu benutzt, um übermikroskopisch kleine Strukturen an Gebilden makroskopischer Ausdehnung sichtbar zu machen, also zum Beispiel Mikrostrukturen von keramischen Formkörpern, Metallschliffen, Glas- und Kristallflächen usw.

Hier soll jedoch nur von Verfahren die Rede sein, die es erlauben, Abdrücke von Teilchen des kolloiden und des daran unmittelbar anschließenden grobdispersen Größenbereiches (zirka  $10^{-5}$  bis  $10^{-2}$  cm) herzustellen, deren Teilchengröße entweder bereits so hoch liegt, daß eine Durchstrahlung nicht mehr möglich ist, oder die auf Grund ihrer hohen Masse auch bei sehr kleinen Teilchengrößen nicht mehr durchstrahlbar sind. Für diesen speziellen Zweck sind in der Literatur einige Verfahren vorgeschlagen worden. So vor allem die Umhüllung mit Kohlenstoff und Silizium-Monoxyd in dünnsten Schichten<sup>1, 2, 3</sup>, sowie das Einbetten der kolloiden Substanz in dünne Lackfolien und Betrachtung dieser „Abdrücke“ nach dem Herauslösen bzw. Ablösen der eigentlichen Probe.

Alle diese Verfahren haben ihre Vor- und Nachteile und es hängt in erster Linie von der Zielsetzung der Untersuchung sowie von der Natur der Probesubstanz ab, welche Methode am zweckmäßigsten eingesetzt wird.

So erlaubt zum Beispiel das Lackabdruckverfahren, das ähnlich wie bei Lackabdrücken an makroskopischen Flächen gehandhabt wird, nicht, die eigentliche Probesubstanz vorher in natura zu betrachten, das Elektronenbeugungsbild aufzunehmen usw. Außerdem bestehen auch noch erhebliche präparative Schwierigkeiten.

Das Kohlenstoffumhüllungsverfahren hat in bezug auf die Teilchengröße ein ganz bestimmtes Anwendungsgebiet, wo es ausgezeichnete Ergebnisse liefert. An größeren Teilchen, bei denen es meist darum geht, feinste Oberflächenstrukturen kenntlich zu machen, reicht aber die mechanische Stabilität auch guter Kohlehüllen oft nicht mehr aus. Durch Aufplatzen der Hüllen bzw. Einfaltungen wird dann die eigentliche Struktur manchmal mehr verdeckt als herausgestellt.

Dies kann nach dem unten beschriebenen Verfahren vermieden werden, das hier besonders für Reihenuntersuchungen bei Vorliegen größerer Teilchen (etwa  $500\text{ m}\mu$  bis  $50\mu$ ) vorgeschlagen werden soll. Solche Aufgabenstellungen ergeben sich häufig bei Anwendung des Übermikroskopes auf dem Gebiete der anorganischen Festkörperchemie und -physik. In Analogie zu den Abdruckverfahren an makroskopischen Flächen wird das Verfahren im folgenden „Mikroabdruckverfahren“ genannt.

<sup>2</sup> H. König und G. Helwig, Z. Physik **129**, 491 (1951).

## 2. Beschreibung des Mikroabdruckverfahrens.

Die Präparate werden, wie sonst üblich, durch Aufstäuben, Sedimentieren usw. auf die mit einer Kollodium- oder Formvar-Folie belegte Objektträgerblende gebracht. Hierauf setzt man mittels einer Kapillare einen Tropfen der wäßrigen Lösung einer organischen Substanz (bei den vorliegenden Beispielen wurde Dextrin bzw. Tylose verwendet) in entsprechender Konzentration (hier zirka 0,5%) auf die Objektträgerblende und läßt diese eintrocknen. Ob sich andere Stoffe besser bewahren, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. (Möglicherweise könnten Substanzen mit kleinerem Molekül ein höheres Auflösungsvermögen ergeben.) Bei wasserlöslichen Proben muß natürlich ein anderes Lösungsmittel für die Abdrucksubstanz gewählt werden.

Die Umwandlung der organischen Abdrucksubstanzen in unlöslichen Kohlenstoff geschieht durch kurzzeitige Elektronenbestrahlung. Dies

kann bei einer großen Anzahl von Präparaten in einer besonderen Vakuumlöcke ausgeführt werden; hat man aber nur wenige Präparate, so kann die Graphitierung im Elektronenmikroskop vorgenommen werden. Das Verfahren benötigt dann also keine zusätzlichen Vakuum- und Hochspannungsapparaturen. Nach der Graphitierung, die in unserem Falle in einem 2 bis 3 Min. dauernden Bestrahlen mit 60 kV Elektronen im Übermikroskop bestand, wird nun das eigentliche Präparat ebenso wie bei den Umhüllungsverfahren mit einem geeigneten Lösungsmittel herausgelöst. Bei der Betrachtung der Abdrücke sind aus Gründen der Durchdringungsfähigkeit hohe Strahlenspannungen (hier 80 und 100 kV) von Vorteil.

Organische Substanzen, die in Kohlenstoff übergeführt werden, sind für Abdrücke an Stoffen geeignet, welche sowohl in alkalischen als auch in sauren, reduzierenden oder neutralen, aber nicht in stark oxydierenden Medien gelöst werden können.



Abb. 1. Wasserglasabdruck von Kupferpulver. El.-opt. Vergr.: 1200  $\times$ , ges. Vergr.: zirka 4000  $\times$ .

Um auch saure, oxydierende Lösungsmittel anwenden zu können, wurde versucht, die Abdruckschichten auf der Objektträgerfolie aus Wasserglas herzustellen. (In alkalischen Medien verändern sich  $\text{SiO}_2$ -Schichten völlig und sind daher nicht brauchbar.) Es konnten auf diese Weise Abdrücke von Teilchen eines Kupferpulvers, die mittels konz. Salpetersäure herausgelöst wurden, gewonnen werden (Abb. 1). Ein vorhergehendes Bestrahlen mit Elektronen ist in diesem Falle nicht nötig. Es muß aber gesagt werden, daß solche Abdrücke sowohl in bezug

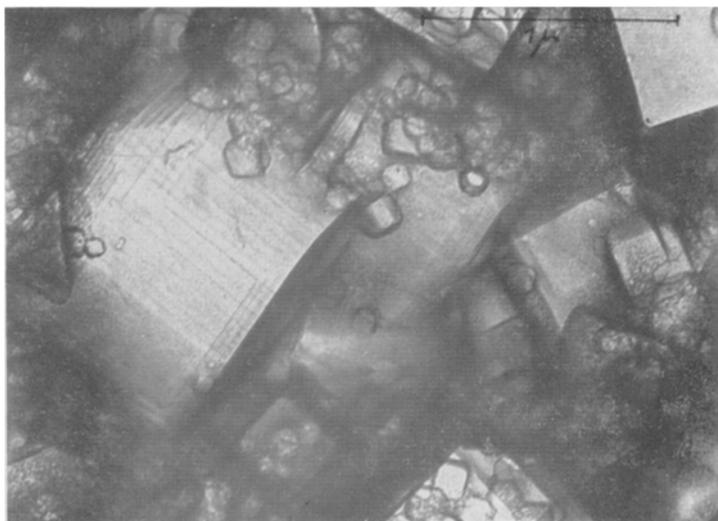


Abb. 2. Kohleabdruck von Magnesiumoxydrauch.  
El.-opt. Vergr.: 22.000  $\times$ , ges. Vergr.: zirka 34.000  $\times$ .

auf die Einfachheit der Herstellung als auch hinsichtlich ihrer Qualität nicht an die Kohlenstoffabdrücke heranreichen, doch lassen auch sie bereits wesentlich mehr Einzelheiten erkennen als das bloße „Schattenrißbild“. Eine Schwierigkeit besteht auch insofern, als man diese Kieselsäureschichten elektronisch nicht so stark belasten kann, wie zum Beispiel Kohlenstoffschichten, da sie sonst zu schmelzen beginnen.

Der Bildkontrast kommt durch Änderungen der Abdruckschichtdicke, die wiederum durch die auf der Trägerfolie liegenden Teilchen bedingt werden, zustande. Die Teilchen können völlig von der Abdrucksubstanz umhüllt gewesen sein, so daß nach dem Herauslösen Hohlräume in der Kohle- bzw.  $\text{SiO}_2$ -Schicht übrig bleiben. In diesem Falle werden die Aufnahmen durch die starke Streuwirkung der Schicht etwas unscharf. Besser sind daher Abdrücke von Teilchen, die nur zum Teil eingebettet waren. Meistens zerreißen die äußerst dünnen Schichten, die auch

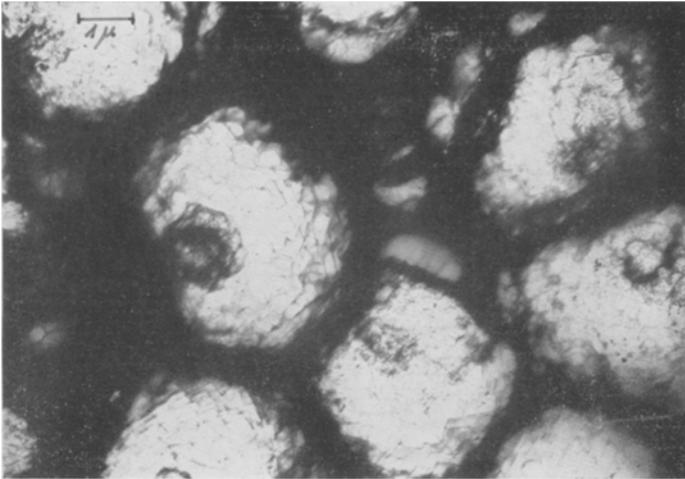


Abb. 3. Kohleabdruck von Kalziumkarbonat, aus kalter konz.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  gefällt. El.-opt. Vergr.:  $6200\times$ , ges. Vergr.: zirka  $7500\times$ .

hierbei das Teilchen auf seinen aus der Einbettung herausragenden Flächen bedecken, bei der Bestrahlung. Ist dies manchmal nicht der Fall, so lassen sich eventuell durch Einfaltung dieser Häutchen hervor-

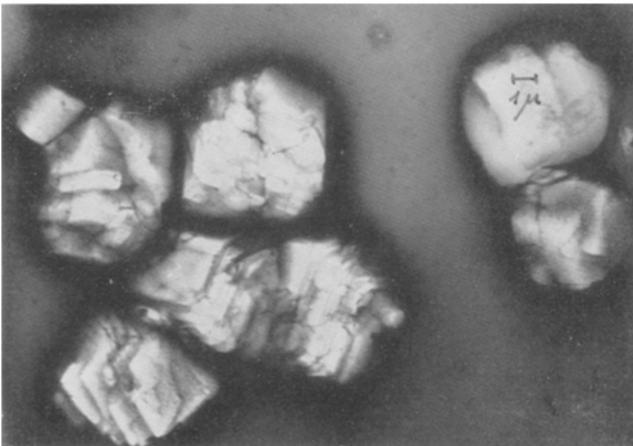


Abb. 4. Kohleabdruck von Kalziumkarbonat, aus heißer verd.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  gefällt. El.-opt. Vergr.:  $1200\times$ , ges. Vergr.: zirka  $3000\times$ .

gerufene Artefakte jedoch leicht von dem eigentlichen Abdruck unterscheiden (siehe z. B. Abb. 6). Die Dicke der aufgebrauchten Schicht kann durch die Konzentration der Lösung reguliert und so dem jeweiligen Präparat angepaßt werden. Vermindert man die Konzentration immer

weiter, so bekommt man schließlich wiederum Hüllen, diesmal aber durch Adsorption der Abdrucksubstanzen aus Lösungen. Ein derartiges Verfahren zur Herstellung von Kohlehüllen ist von *F. Grasenick* und *R. Haefer* bereits angegeben worden<sup>3</sup>.

Einen Abdruck, der von Magnesiumoxyd als Testsubstanz (Vergleiche mit Kohlehüllen von diesem Oxyd<sup>1, 3</sup>) hergestellt wurde, zeigt Abb. 2. Man sieht an der Geradlinigkeit der Teilchenbegrenzungen und an der Winkelrichtigkeit, daß keine Verzerrungen aufgetreten sind. Das Auflösungsvermögen dürfte bei zirka 10  $m\mu$  liegen, also etwa in der Mitte zwischen dem der üblichen Lackabdrücke und dem der besten Kohlehüllen. Der Vorteil des Verfahrens liegt in der sehr einfachen Handhabung und der Tatsache, daß die Ausbeute an verwendbaren Präparaten wesentlich höher als bei den in der Glimmentladung hergestellten Kohlehüllen liegt.

Da praktisch keine Verzerrungen oder Einfaltungen auftreten, eignet sich die Methode besonders dann, wenn man an den Kriställchen oder deren Oberflächenstrukturen Winkel ausmessen will, um so Anhaltspunkte für eine mikrokristallographische Charakterisierung zu bekommen.

Des weiteren sind die Abdrücke wesentlich besser auf der Folie verankert und erlauben daher, ohne daß sie ihre gegenseitige Lage verändern, ein mehrmaliges, aufeinanderfolgendes Lösen mit verschiedenen Lösungsmitteln. Auf diese Weise konnte zum Beispiel an einem Pulvergemisch aus Kalziumkarbonat, Magnesiumoxyd, Quarz und Bariumsulfat durch sukzessives Herauslösen eine „Übermikroanalyse“ (Teilchenmassen zwischen  $10^{-11}$  und  $10^{-17}$  g!) zur Identifizierung der einzelnen Substanzen durchgeführt werden<sup>4</sup>.

### 3. Anwendungsbeispiele.

Als Anwendungsbeispiele werden vier Aufnahmen aus einer Untersuchung über Karbonat- und Sulfatfällungen angeführt<sup>4</sup>. Wie sich aus diesen Untersuchungen ergab, zeigen die unter verschiedenen Bedingungen gefällten Kalziumkarbonate zunächst beträchtliche Unterschiede, sowohl in der Größe als auch in der Form und Ausbildung der Einzelteilchen des Niederschlages.

Die hier gezeigten Bilder stellen Teilchen von Niederschlägen dar, welche durch Einleiten von Kohlendioxyd in Kalziumnitratlösungen hergestellt wurden; und zwar wurde im ersten Falle (Abb. 3 und 5) rasch in eine kalte, konzentrierte Lösung eingeleitet, im zweiten Falle (Abb. 4) langsam in eine siedendheiße und verdünnte Lösung. Abb. 6 stellt ein typisches Teilchen aus dem bereits in Abb. 3 und Abb. 5 gezeigten Niederschlag dar, nachdem dieser einen Monat lang unter Wasser bei Zimmertemperatur gestanden hatte. Abb. 3 und Abb. 5 zeigen die Teilchen desselben Niederschlages gleich nach der Fällung.

<sup>3</sup> *F. Grasenick* und *R. Haefer*, Mh. Chem. **83**, 1069 (1952).

<sup>4</sup> *E. Koberstein*, Dissertation Techn. Hochschule Graz (1954).

Im Gegensatz zu der stäbchenförmigen Ausbildung vieler anderer Kalziumkarbonatfällungen erkennt man auf den Abb. 3 und 5 kugelförmige Teilchen, die aus lauter verwachsenen Lamellen bestehen. Eigenartig sind die dunklen Zentren, die bei allen Teilchen dieses Präparates auftreten. Man kann diese Erscheinung vielleicht so deuten: Es besteht zunächst auf Grund der hohen Konzentration eine große Keimbildungsgeschwindigkeit, so daß sich rasch Zusammenballungen von vielen sehr aktiven kleinsten Kalziteilchen bilden. Diese adsorbieren wegen ihrer hohen Aktivität Verunreini-



Abb. 5. Kohleabdruck von Kalziumkarbonat (frisch gefällt). El.-opt. Vergr.: 6200  $\times$ , ges. Vergr.: zirka 13.000  $\times$ .

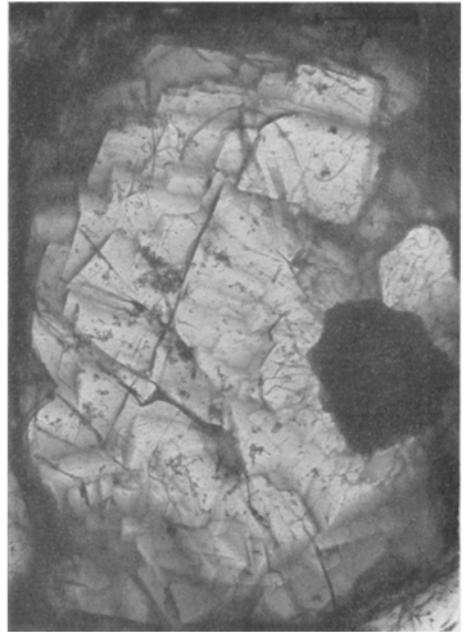


Abb. 6. Kohleabdruck von Kalziumkarbonat (gealtert). El.-opt. Vergr.: 6200  $\times$ , ges. Vergr.: zirka 13.000  $\times$ .

gungen, die später nicht herausgelöst werden, so daß diese Stellen im elektronenmikroskopischen Bild dunkel erscheinen.

Von diesen Zentren geht bei abnehmender Konzentration und nunmehr die Keimbildungsgeschwindigkeit übersteigender Kristallisationsgeschwindigkeit das Wachstum der einzelnen Kristallitblättchen aus.

Beim Stehen „altern“ die Teilchen dieses Niederschlages deutlich (siehe Abb. 6), die blättchenförmigen Lamellen werden größer und gehen in eine block- bzw. tafelförmige Struktur über, die Ähnlichkeit mit den block- und tafelförmigen Strukturen der aus der heißen, verdünnten Lösung kristallisierten Teilchen (Abb. 4) zeigt.

Ähnliche Ergebnisse zeitigte die Untersuchung einer Reihe von Sulfaten, die durch Eintropfen von verdünnter Schwefelsäure in heiße, verdünnte Lösungen der entsprechenden Nitrats hergestellt wurden. Erwartungsgemäß veränderte sich die Mikromorphologie der Teilchen beim „Altern“ (Be-

dingungen wie oben angeführt) mit fallender Löslichkeit immer weniger. So zeigte Bariumsulfat praktisch keine Veränderungen mehr, während diese bei Gips zum Beispiel noch recht ausgeprägt waren. Der Gipsniederschlag bestand zunächst aus Teilchen, bei denen blättchenförmige und faserige Aggregate überwogen. Die einzelnen Nadeln dieser Faserbündel hatten häufig einen Durchmesser von weniger als  $50\text{ m}\mu$ . Nach dem „Altern“ waren die nadelartigen Gebilde völlig verschwunden, der Niederschlag bestand nun ausschließlich aus wesentlich größeren (zirka 20 bis  $50\ \mu$ ) monoklinen Plättchen, die, soweit man dies aus dem Abdruck beurteilen kann, eine glatte Oberfläche besaßen.

Bei dem nach obigen Angaben hergestellten Bleisulfatniederschlag fiel auf, daß er sich aus x-förmigen Teilchen in der Art von Durchkreuzungszwillingen zusammensetzte, da in der makroskopischen Mineralogie Zwillinge von Anglesit nicht bekannt sind<sup>5</sup>. Die einzelnen Teilchen zeigten ferner deutlich eine Querstreifung, die durch aneinandergereihte Pakete von rhombischen Lamellen (möglicherweise nach der Ebene 001) hervorgerufen wird.

Derartige Lamellenstrukturen mit Lamellendicken in der Größenordnung zwischen 10 und  $100\text{ m}\mu$  konnten auch an den Kristalliten einiger anderer Substanzen, die auf ganz verschiedene Art hergestellt worden waren, beobachtet werden. Die Parallele mit den Kombinations- und Zwillingsstreifungen makroskopischer Kristalle ist augenfällig.

<sup>5</sup> *Klockmann-Ramdohr*, Lehrbuch der Mineralogie. Verlag F. Enke. 1942.