

Zur Auswertung von im Übermikroskop aufgenommenen Elektronenbeugungsdiagrammen

Von

E. Koberstein*

Aus der Forschungsstelle für Elektronenmikroskopie der
Technischen Hochschule Graz

Mit 2 Abbildungen

(Eingelangt am 19. Dezember 1955)

Es wird ein Überblick über Fehlermöglichkeiten bei der Beugungsanalyse pulverförmiger Präparate im Übermikroskop gegeben. Die Netzebenenabstände können bei Anwendung eines geeigneten Simultanbeugungsverfahrens relativ rasch und sicher auf $\pm 1\%$ genau bestimmt werden. Einfache Beugungsaufnahmen hingegen lassen kaum eine exakte Auswertung zu. Die relativen Intensitäten der einzelnen Interferenzen können im allgemeinen zur Identifizierung nur bedingt verwendet werden. Die geringe Eindringtiefe der Elektronenstrahlen im Vergleich zur Teilchengröße bzw. Massendicke der gegebenen Präparate bringt eine Beschränkung des Verfahrens in der praktischen Anwendung mit sich. Bei der Ausdeutung der Diagramme treten unter Umständen Schwierigkeiten auf, die bei nicht genügend kritischer Behandlung zu Fehlschlüssen führen können. Werden die Grenzen des Verfahrens im Auge behalten, so stellt die dauernde Heranziehung der Beugungsanalyse, die bei den modernen Geräten ohne jeden zusätzlichen Aufwand in rascher Folge möglich ist, bei übermikroskopischen Untersuchungen an anorganischen Objekten ein recht nützliches Hilfsmittel dar.

I. Einleitung

Die Möglichkeit der beugungsanalytischen Untersuchung im Übermikroskop stellt besonders für die Anwendung dieses Gerätes auf dem Gebiete der anorganischen Kolloid- und Festkörperchemie eine sehr

* Derzeitige Adresse: (17b) Konstanz a. B., Reichenaustr. 13—19.

wertvolle Ergänzung dar. Es ist bekannt, daß bei der Auswertung solcher Elektronenbeugungsaufnahmen gewisse Vorsichtsmaßregeln beachtet werden müssen, um zu verwertbaren Ergebnissen zu kommen.

Der Zweck dieser Arbeit soll es sein, die bei Aufnahme und Auswertung auftretenden Fehler abzuschätzen sowie — soweit vorhanden — die Möglichkeiten zu ihrer Behebung unter dem Gesichtspunkt der praktischen Anwendung auf anorganisch-kolloidchemische und -technologische Probleme zusammenzufassen. Neben eigenen Ergebnissen aus Untersuchungen im Übermikroskop wird von der Literatur über spezielle Elektronenbeugung in dem Maße Gebrauch gemacht, wie es die zusammenhängende Darstellung der hier interessierenden Einzelheiten erfordert. Von referierenden Arbeiten seien die von *G. I. Finch* und Mitarbeitern¹, *F. Kirchner*², *M. v. Laue*³ und *H. Raether*⁴ genannt; zur kurzen Einführung für den Chemiker dürften die Arbeiten von *Th. Schoon*⁵ und *H. Stahl*⁶ besonders geeignet sein. Letztere enthält eine ausführliche Literaturzusammenstellung bis 1951.

Auf die Möglichkeiten einer engen Kombination zwischen Abbildung und Beugung im Übermikroskop sowie auf die Abgrenzung dieser Arbeitsmethode gegenüber Elektronenbeugungsuntersuchungen in speziellen Elektronen-Diffraktographen wurde bereits an anderer Stelle eingegangen⁷. Der Schwerpunkt bei derartigen kombinierten Untersuchungen, und nur von diesen soll hier die Rede sein, liegt nicht so sehr auf einer Ausnutzung der speziellen Möglichkeiten, die die Elektronenbeugung bietet — hierfür sind die besonderen Elektronenbeugungsapparaturen und ihre Methoden zuständig —, sondern diese wird als leicht zugängliche, zur Abbildung zusätzliche Möglichkeit einer exakteren Objekterfassung angesehen. Von diesem, sich aus der praktischen Arbeit ergebenden, Gesichtspunkt aus wollen die folgenden Ausführungen verstanden sein. Sie beziehen sich in erster Linie auf Arbeiten mit dem Siemens-Gerät ÜM 100; die nachstehenden Angaben, Abmessungen usw. gelten für dieses Gerät und die Untersuchungsmöglichkeiten mit demselben.

Zu der Art der Präparate ist folgendes zu bemerken: Es werden hier in erster Linie solche betrachtet, die durch Aufbringen feiner Teilchen

¹ *G. I. Finch* und *H. Wilman*, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **16**, 353 (1936). — *G. I. Finch*, *A. G. Quarrel* und *H. Wilman*, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 1051 (1935).

² *F. Kirchner*, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **11**, 64 (1932).

³ *M. v. Laue*, *Materiewellen und ihre Interferenzen*. Leipzig: Akadem. Verlagsges. Becker & Erler. 1944.

⁴ *H. Raether*, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **24**, 54 (1951).

⁵ *Th. Schoon*, *Angew. Chem.* **52**, 245, 260 (1939).

⁶ *H. A. Stahl*, *Chem.-Ztg.* **76**, 136, 164 (1952); *Z. angew. Physik* **3**, 349, 382 (1951).

⁷ *E. Koberstein*, *Mh. Chem.* **86**, 1 (1955).

auf die Objektträgerfolie (z. B. durch Aufstäuben, Suspendieren aus dem aufgesetzten Tropfen usw.) hergestellt werden, im Gegensatz zu aufgedampften Schichten. Während letztere hauptsächlich für das grundlegende Studium der Eigenschaften dünnster Schichten bzw. für Modellreaktionen hergestellt werden, interessieren die zuerst angeführten Präparate in diesem Zusammenhang mehr, da der Großteil der bei kolloidchemischen und anorganisch-technologischen Untersuchungen auftretenden Proben eine derartige Präparation erfordert. Außerdem wurde über Aufdampfschichten mehrmals eingehend berichtet^{8, 6}, während dies für den zweiten Fall nicht im gleichen Maße zutrifft.

Bei den meisten der hier besprochenen Untersuchungen wird die Auswertung der Beugungsdiagramme zum Zwecke der strukturellen Identifizierung vorgenommen. Dies geschieht in bekannter Weise analog wie bei Röntgenaufnahmen, in dem man die gefundenen d_{hkl} -Werte und Interferenzintensitäten mit solchen aus Eichaufnahmen oder den Angaben einer Röntgenkartei (z. B. der ASTM-Kartei⁹) vergleicht. Wie die vergleichsweise Bestimmung der Netzebenenabstände auf elektronischem und röntgenographischem Wege zeigt^{10, 11}, läßt sich eine Röntgenkartei im allgemeinen ohne weiteres verwenden.

Wir haben uns also mit der Ermittlung der d_{hkl} -Werte aus im Übermikroskop aufgenommenen Beugungsdiagrammen und der Frage nach den Interferenzintensitäten zu befassen. Im letzten Abschnitt wird kurz auf Objektschädigungen bei anorganischen Präparaten hingewiesen, da diese bei der Deutung der Diagramme in Betracht zu ziehen sind.

II. Ermittlung der d_{hkl} -Werte

Die Berechnung der d_{hkl} -Werte aus den hier hauptsächlich in Betracht kommenden *Debye-Scherrer*-Ringdiagrammen erfordert die möglichst genaue Feststellung der folgenden Größen:

1. der Wellenlänge λ der verwendeten Elektronenstrahlung,
2. des Abstandes Objekt — photographische Platte L ,
3. der Durchmesser der einzelnen Interferenzringe auf der Platte $2R$.

Auf die Bestimmung dieser Werte im Übermikroskop und die hierbei auftretenden Fehlermöglichkeiten soll nun zunächst eingegangen werden.

⁸ G. Hass, Kolloid-Z. **100**, 230 (1942). — A. Boettcher, Kolloid-Z. **100**, 229 (1942). — H. König, Naturwiss. **33**, 71 (1946) u. a.

⁹ Amer. Soc. Testing Materials, Philadelphia/Pa. „X-Ray Diffraction Data Index“, 1950.

¹⁰ E. Koberstein, Dissertation Techn. Hochschule Graz (1954).

¹¹ F. Trendelenburg und O. Wieland, Veröffentl. Siemenskonz. **XIII**, 3, 31 (1934) u. a.

1. Wellenlänge

Nach den von *de Broglie* aufgefundenen Zusammenhängen wird die Wellenlänge einer Elektronenstrahlung durch die auf S. 302 angegebene Formel als Funktion der Beschleunigungsspannung ausgedrückt. Beim Siemens-Gerät kann man vier Festspannungen von 40, 60, 80 und 100 kV einstellen. Das heißt also, man hat für die Diffraktionsuntersuchung theoretisch vier Wellenlängen von 0,06014 AE, 0,04865 AE, 0,04175 AE und 0,03700 AE zur Verfügung.

Welche Spannung man wählt, hängt von dem jeweiligen Untersuchungsobjekt und -zweck ab. Es sind folgende Gesichtspunkte maßgebend: Bei höherer Spannung ist die Eindringtiefe der Elektronenstrahlen in das Präparat größer, man bekommt gewöhnlich deutlichere Diagramme. Auch ist im allgemeinen die Präparatschädigung bei Spannungen über 60 kV geringer. Außerdem sind die Beugungswinkel entsprechend der kürzeren Wellenlänge kleiner, wodurch mehr Interferenzringe in das Gesichtsfeld kommen. Niedrige Spannung und damit größere Wellenlänge erlaubt hingegen die Untersuchung dünnerer Oberflächenschichten, außerdem rückt das Diagramm weiter auseinander, so daß man innere Linien mit größerer Sicherheit ausmessen kann. Bei Simultanbeugungsaufnahmen, bei denen die absoluten Ringdurchmesser keine Rolle spielen, kann man letzteres auch dadurch erreichen, daß man durch Einschalten der Projektivdurchflutung¹² den inneren Teil des Diagramms nachvergrößert.

Wie unten näher ausgeführt wird, ist es jedoch im allgemeinen nicht zulässig, je nach der eingestellten Spannungsstufe mit einer der oben angegebenen Wellenlängen und dem in der Maßskizze angegebenen Abstand Objekt — Platte zu rechnen.

Die experimentellen Untersuchungen an zwei verschiedenen Geräten vom Typ UM 100 b zeigten, daß eine derartige Handhabung fehlerhafte Ergebnisse liefern kann. Hierauf wurde auch bereits von anderer Seite hingewiesen¹³. Vergleicht man z. B. die röntgenographisch und elektronisch festgestellten d_{hkl} -Werte von aufgerauchtem MgO (Tabelle 1), so findet man beträchtliche Unterschiede. Diese sind so groß (in Tabelle 1 z. B. 6 bis 7%), daß auch qualitative Aussagen schwierig und fragwürdig werden. Diese Unterschiede können nur durch Abweichungen der Wellenlänge λ bzw. der Spannung U von dem jeweils eingestellten Sollwert¹⁴ oder durch Verzerrungen des Strahlenganges hervorgerufen werden, denn Simultanbeugungsaufnahmen, bei denen sich diese Fehler zum größten Teil aufheben, zeigen bei demselben Präparat recht gute

¹² *E. Ruska*, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Werken, Werkstoff-Sonderheft, S. 372, Berlin 1940.

¹³ *H. König*, Naturwiss. **33**, 343 (1946).

¹⁴ Über die Messung der Beschleunigungsspannung im Übermikroskop siehe *F. Lenz* und *M. Hahn*¹⁵.

¹⁵ *F. Lenz* und *M. Hahn*, Z. wiss. Mikroskopie **62**, 224 (1955).

Übereinstimmung der Netzebenenabstände. (Bezüglich Abweichungen des Abstandes Objekt — Platte L siehe unten.)

In Tabelle 2 sind z. B. für dasselbe Magnesiumoxyd die d_{hkl} -Werte aus einer Simultanbeugungsaufnahme mit KCl als Eichsubstanz angeführt. (Bei dem verwendeten KCl handelte es sich um ein Präparat höchster Reinheit, das auch als Eichsubstanz für Röntgenaufnahmen verwendet wurde.)

Wodurch die in Tabelle 1 gezeigten Abweichungen verursacht werden, soll in diesem Zusammenhang nicht näher untersucht werden.

Es kommen hierfür in Frage:

1. Abweichungen der Trafoeinstellung von den Soll-Werten,
2. nicht mehr ausgeregelte, langsam verlaufende Netzschwankungen,
3. Restwirkungen der abgeschalteten Linsen oder Aufladungserscheinungen (Aufnahmen bei 14 kV im Übermikroskop — fremde Spannungsquelle — zeigten z. B. stark „deformierte“ Beugungsringe; siehe hierzu S. 302).

Tabelle 1. Magnesiumoxyd

Nr.	Indizes	d_{hkl} (AE) berechnet $a = 4,203$	Röntgenaufnahme		Elektronenbeugung		
			Intensität	d_{hkl} (AE)	Intensität	d_{hkl} (AE) $L = 563$ $U = 80$ kV	Q
1	111	2,427	m.	2,44	st.	2,58	1,065
2	200	2,102	s. st.	2,11	s. st.	2,24	1,065
3	220	1,486	s. st.	1,49	s. st.	1,59	1,070
4	311	1,267	m.	1,27	schw.	1,36	1,070
5	222	1,213	st.	1,22	st.	1,30	1,070
6	400	1,051	m.	1,06	m.	1,12	1,065
7	331	0,964	schw.	0,966	s. schw.	1,04	1,080
8	420	0,940	st.	0,951	st.	1,00	1,065
9	422	0,858	st.	0,858	st.	0,918	1,070

Auswertung photometrisch

Es genügt, für den vorgesehenen Zweck ihr Vorhandensein zur Kenntnis zu nehmen und festzuhalten, daß sich die oben angeführten Schwierigkeiten relativ einfach und vollständig beseitigen lassen, wenn man ein entsprechendes Simultanbeugungsverfahren anwendet^{13, 7}.

Will man dies aus dem einen oder anderen Grunde nicht tun, so läßt sich in manchen Fällen eine Identifizierung aus dem einfachen Beugungsbild auf folgende Weise durchführen: Die Überprüfung einer Reihe von Aufnahmen ergab, daß sich in erster Näherung die Abweichungen fast stets durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor für sämtliche Ringe korrigieren lassen. Wenn man, wie dies häufig der Fall ist, bereits eine Vermutung über die Natur der Probesubstanz hat, so vergleicht man mit den theoretischen d_{hkl} -Werten (z. B. aus einer Röntgen-

Tabelle 2. Simultanbeugung KCl—MgO

KCl				MgO				
Nr.	Indizes	$2 R_0$ mm	d_{hkl} ber. $a = 6,278$ (ÅE)	Nr.	Indizes	$2 R_0$ mm	d_{hkl} gef. (ÅE)	d_{hkl} ber. $a = 4,203$ (ÅE)
1	220	22,30	2,220	1	200	23,55	2,101 ₅	2,102
2	222	27,30	1,812	2	220	33,30	1,486	1,486
3	400	31,55	1,569	3	400	47,05	1,052	1,051
4	420	35,25	1,404	4	420	52,70	0,9391	0,9397
5	422	38,60	1,282	5	422	57,65	0,8585	0,8579

$\lg(\lambda \cdot L) = \text{konst.} = 0,69452$; Auswertung photometrisch

kartei), die dann alle gegenüber den gefundenen Werten entweder zu hoch oder zu tief liegen, und versucht, jeweils zwei sich entsprechende Werte herauszufinden. Dividiert man nun diese Werte, so erhält man als Quotienten eine Zahl, die im Falle der Übereinstimmung für alle Wertepaare innerhalb der Fehlergrenzen gleich sein muß. Auf diese Weise läßt sich die Vermutung überprüfen, bzw. bestätigen. In Tabelle 1 ist dies z. B. durchgeführt und der Quotient Q in der letzten Spalte angegeben. Bei komplizierten Diagrammen oder auch bei völlig unbekanntem Substanzen ist es jedoch kaum mehr möglich, die entsprechenden theoretischen d_{hkl} -Werte aufzufinden und zuzuordnen¹⁶. Eine Änderung der Gitterkonstanten kann natürlich auf diesem Wege nicht festgestellt werden, da diese ja mitkompensiert würde. Ebenso ist es unmöglich, Stoffe desselben Gittertyps zu identifizieren, die sich lediglich durch ihre Gitterkonstante unterscheiden. Man muß dann doch auf ein Simultanbeugungsverfahren zurückkommen.

2. Abstand Objekt—Platte

Die Messung des Abstandes Objekt—Platte wurde mittels eines Stabes durchgeführt, der bei geöffnetem Gerät durch das Linsensystem hindurch senkrecht auf eine in Expositionsstellung befindliche Platte aufgestellt wurde. Der Abstand ergab sich in unserem Falle zu $563 \pm 1,5$ mm.

¹⁶ Zur raschen Ermittlung des Gittertyps (nur kubisches, tetragonales und hexagonales System) lassen sich vorteilhaft die Tafeln von *K. Frevel* et al. verwenden. Auf dem Suchstreifen werden die Werte von $\log(d_{hkl} + \text{Konst.})$ aufgetragen¹⁷.

¹⁷ *K. Frevel*, J. Appl. Physics **13**, 109 (1942); Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **14**, 687 (1942). — *K. Frevel*, *W. Rinn* und *C. Anderson*, ibid. **18**, 83 (1946).

¹⁸ Über andere Ausmeßmethoden siehe z. B. *A. H. Gregg*¹⁹.

¹⁹ *A. H. Gregg* et al., Trans. Faraday Soc. **33**, 861 (1937).

Bei den in Tabelle 1 angegebenen Werten wurde mit dem auf der Maßskizze angegebenen Abstand von 566 mm gerechnet. Der Fehler, der hierdurch bei der Bestimmung der d_{hkl} -Werte verursacht wird (etwa 0,5%), fällt jedoch bei weitem nicht so sehr ins Gewicht, daß er die vorhin beschriebenen Abweichungen bedingen könnte. Auch die Ungenauigkeiten in der Bestimmung von L fallen bei Simultanbeugungsaufnahmen heraus und lassen sich so vollständig vermeiden.

3. Bestimmung der Ringdurchmesser $2R$

Das Ausmessen von Elektronenbeugungsdiagrammen auf den $6\frac{1}{2} \times 9$ cm-Platten läßt sich nicht mehr gut in der Weise wie bei Röntgenfilmen durchführen, da die Ringabstände viel kleiner sind und daher die Meßgenauigkeit auch für durchschnittliche Ansprüche zu gering ist. Es wurden mehrere Methoden zur Behebung dieser Schwierigkeit überprüft, die nun im einzelnen besprochen werden sollen¹⁸.

a) Mittelpunktsbestimmung

Um tatsächlich Durchmesser und nicht Sehnen zu messen, muß der Ringmittelpunkt bekannt sein. Da der Primärfleck jedoch meist in der um diesen liegenden, starken Schwärzung nicht mehr zu erkennen ist, ergeben sich Schwierigkeiten. In vielen Fällen kann man sich noch dadurch helfen, daß man unter flachem Winkel auf die Platte blickt. Man sieht dann eine kleine Delle, wo die Gelatine durch den Primärstrahl zerstört wurde, die dessen Durchstoßpunkt mit der Platte markiert. Wenn dies nicht möglich ist, und ebenso bei genauester Auswertung von Simultanbeugungsaufnahmen (die beiden Primärstrahlen fallen meist nicht genau zusammen), müssen die Mittelpunkte durch Konstruktion ermittelt werden. Es wurde hierbei so vorgegangen, daß von mehreren Ringen je drei Punkte auf ein auf die Platte gelegtes, durchsichtiges Papier eingezeichnet wurden. Auf diesem Papier wurde sodann nach Entfernen der Platte die übliche Mittelpunktskonstruktion durchgeführt, das Papier wieder entsprechend auf die Platte gelegt und der Mittelpunkt mit einer Nadelspitze durchgestochen. In dieser Weise findet man leicht den Mittelpunkt mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ mm, was — wie die nachstehende Berechnung zeigt — völlig ausreicht:

$$x^2 + y^2 = R^2, \quad y = m x + a, \quad R = 8 \text{ mm}; \quad y = 1 \text{ mm}: \Delta R = 0,063 \text{ mm}; \\ m = 0; \quad y = a, \quad \Delta R \equiv R - x, \quad R = 20 \text{ mm}; \quad y = 1 \text{ mm}: \Delta R = 0,025 \text{ mm}.$$

Selbst bei einer Abweichung vom Mittelpunkt von 1 mm normal zur Ausmeßrichtung ist der auftretende Fehler bei den durchschnittlich gefundenen $2R$ -Werten noch sehr klein ($\Delta d_{hkl} \sim 1^0/_{00}$).

b) Ausmessen an photographischen Vergrößerungen

Das Ausmessen an Vergrößerungen wäre an und für sich die einfachste und bequemste Methode. Sie ist jedoch bei Verwendung von gewöhnlichem Vergrößerungspapier völlig unbrauchbar, da sich dasselbe beim Entwickeln, Fixieren und Trocknen ziemlich stark und unregelmäßig verzieht, wodurch das Bild verzerrt wird. So zeigte z. B. die Vergrößerung eines Kreises von 52 mm Durchmesser auf das 1,8fache eine Abweichung der Kreisdurchmesser infolge Papierverzerrung um zirka 1,3 mm, das sind etwa 1,4%. Außerdem kommt noch ein eventueller Fehler in der Vergrößerungsbestimmung hinzu. Eine Ausnahme bilden Simultanbeugungsaufnahmen, da hierbei eng beieinander liegende Interferenzlinien von Eich- und Probesubstanz in etwa derselben Art verzerrt werden und die Kenntnis der Vergrößerung nicht nötig ist.

Eine Bemerkung ist noch zur Herstellung der Vergrößerungen zu machen. Wenn man versucht, nach den üblichen Verfahren Elektronenbeugungsaufnahmen zu kopieren oder zu vergrößern, so stößt man dabei auf die Schwierigkeit, daß bei einer Belichtungszeit und Verwendung einer Papiersorte stets nur ein Teil des Diagramms auf dem Kontaktabzug oder der Vergrößerung erscheint. Der Rest ist nach innen zu unterbelichtet bzw. nach außen zu überstrahlt. Es rührt dies von der Untergrundschwärzung auf der Platte her, die vom Primärstrahl nach außen sehr stark abfällt. In der Literatur sind mehrere Verfahren angegeben worden, die Abhilfe schaffen sollen^{20, 21, 22}. Sie erfordern jedoch größeren Aufwand oder sind bei dem besprochenen Gerät nicht anwendbar.

Von uns wurde das einfache „Lochblendenverfahren“ benutzt, das für den vorliegenden Zweck vollkommen ausreicht. Bei diesem wird eine Lochblende, die durch Einschneiden einer runden Öffnung in einen starken Karton angefertigt wird, in den oberen Teil des aus dem Objektiv des Vergrößerungsapparates austretenden Strahlenkegels während der Belichtung eingebracht und langsam abgesenkt. So wird ebenfalls eine teilweise Kompensation des Schwärzungsabfalles erreicht. Bei einiger Übung gelingt es, auf Anhieb wenigstens sämtliche Interferenzringe eines Diagramms auf die Vergrößerung zu bringen. Dies ist bei dem früher⁷ beschriebenen Simultanbeugungsverfahren von Bedeutung, da hierbei die Möglichkeit besteht, auf der Vergrößerung direkt auszumessen, wobei natürlich möglichst *alle* Beugungsringe eines Diagramms auf *einer* Vergrößerung zu sehen sein sollen.

c) Ausmessen an dem projizierten Bild

Das Beugungsdiagramm wird mittels des Vergrößerungsapparates auf ein Blatt Papier projiziert und dort ausgemessen. Auch dieses Verfahren führte nicht zu befriedigenden Resultaten: erstens ist es unbequem, direkt am Vergrößerungsgerät zu messen, und zweitens können bei nicht

²⁰ F. Trendelenburg, Z. techn. Physik **14**, 489 (1933).

²¹ H. Boersch, Naturwiss. **35**, 26 (1948).

²² W. Kast und E. Z. Ziegler, Verh. dtsh. physik. Ges. **21**, 25 (1941).

ganz einwandfreier Optik zusätzliche Verzerrungen und vor allem durch die Vergrößerungsbestimmung neue Fehlerquellen auftreten.

d) Ausmessen unter dem Mikroskop

Dieses Verfahren liefert relativ gute Werte. Beim Messen ist auf einen etwaigen toten Gang des Triebes zu achten. Da die Linien etwas vergrößert erscheinen, läßt sich auch bei verbreiterten Interferenzen recht gut auf deren Mitte einstellen. Schwache Linien sind allerdings nur mehr schwer zu erkennen, so daß meist nur einige wenige Ringe eines Diagramms ausgemessen werden können.

e) Photometrische Ausmessung

Recht gut lassen sich Elektronenbeugungsdiagramme mit Hilfe eines Photometers auswerten (z. B. Mikrophotometer der Fa. Kipp & Zonen, Delft, Holland). Das Photometer wird hierbei nur benutzt, um die Ringdurchmesser $2R$ genau zu ermitteln, da Intensitätsmessungen aus den in Abschnitt III angeführten Gründen für unsere Zwecke kaum in Betracht kommen. Die Genauigkeit der Ausmessung läßt sich erhöhen, wenn man an die Rasterteilung des Photometerstreifens ein Lineal mit 0,5 mm-Teilung anlegt. Ein Teilstrich entspricht dann 0,125 mm auf der Photoplatte, 0,05 mm können noch leicht geschätzt werden.

Bei Präparaten mit gut ausgebildeten Mikrokristallen einer bestimmten Größenordnung (z. B. aufgerauchtes MgO) ist auf die durch den hierbei auftretenden Brechungseffekt gegebenen Fehlermöglichkeiten beim Photometrieren hinzuweisen. Infolge der durch die Brechung verursachten Feinstruktur der Reflexe kann es vorkommen, daß auf der Linie, längs der man photometriert, zufällig zwei innere oder zwei äußere Reflexspaltanteile liegen, so daß $2R$ etwas zu groß oder zu klein ausfällt. Der Fehler kann jedoch nur bei stark „gekörnten“ Linien auftreten und bei MgO zum Beispiel zirka 0,5% betragen.

Eine weitere Schwierigkeit tritt beim Photometrieren von Elektronenbeugungsdiagrammen auf, wenn die Untergrundschwärzung sehr stark wird. Das Photometer zeigt dann die Linien nicht mehr eindeutig an, obwohl sie für das Auge noch zu erkennen sind. Es empfiehlt sich, solche Diagramme unterzubelichten, da sich flauere Platten besser photometrieren lassen.

Auch durch Umkopieren der Platten nach dem Sektorkopierverfahren läßt sich die starke Untergrundschwärzung beseitigen²⁰. Von R. M. Fisher und D. S. Miller wurde ein selbstregistrierendes Mikrophotometer beschrieben, das nur auf Schwärzungsdifferenzen zwischen Interferenzring und Untergrund anspricht²³.

²³ R. M. Fisher und D. S. Miller, Rev. Sci. Instruments 21, 938 (1950).

Schließlich kann es vorkommen, daß die Ringe bei Elektronenbeugungsdiagrammen wegen der zu geringen Anzahl an beugenden Zentren nicht mehr geschlossen, sondern mehr oder weniger „gekörnt“ sind. Dadurch wird es schwierig, bzw. bei linienreichen Diagrammen unmöglich, die Interferenzen auf der linken und rechten Seite des Photometerstreifens einander zuzuordnen. In einem solchen Falle muß man eine Ausmeßmethode anwenden, bei der während des Ausmessens der gesamte Interferenzring zu sehen ist (bei Simultanbeugung = Ausmessen auf der photographischen Vergrößerung, bei einfacher Beugung = Ausmessen an der Projektion).

f) Meßgenauigkeit

In der folgenden Tabelle 3 sind beispielsweise einige $2R$ -Werte zusammengestellt, die an einem Diagramm, jedoch nach den verschiedenen Ausmeßverfahren erhalten wurden, um die Genauigkeit der einzelnen Methoden zu kennzeichnen. Hierbei handelt es sich um eine Beugungsaufnahme von Aluminiumpulver mit relativ scharfen Linien.

Tabelle 3

	$2R$ auf der Platte gemessen	$2R$ an der Vergrößerung gemessen	$2R$ an der Projektion gemessen	$2R$ unter dem Mikroskop gemessen	$2R$ mittels Photometer gemessen
1	16,6	16,95	16,65	16,70	16,69
2	19,2	19,67	19,38	19,31	19,33
3	27,2	27,80	27,44	27,30	27,28
4	31,9	32,60	32,08	32,05	32,01
7	42,0	42,75	42,11	—	42,05
8	43,2	44,00	43,33	—	43,09

Die Tabelle 4 gibt einen Überblick darüber, welche Ausmeßgenauigkeit zu fordern ist, um eine bestimmte Genauigkeit in den d_{hkl} -Werten bei den bei der Beugung im Übermikroskop bestehenden Verhältnissen zu erreichen. Es wurde eine Strahlspannung von 80 kV und ein Objekt-Abstand von 566 mm angenommen, dazu zwei fiktive Ringdurchmesser von 13 und 38 mm. Der Durchmesser von 13 mm entspricht etwa den innersten noch auswertbaren Ringen eines Diagrammes. Der Durchmesser von 38 mm liegt in der Größenordnung der Ringdurchmesser, die meistens für eine genaue Ausmessung herangezogen werden.

Wie man sieht, sind bei den innersten Ringen die Fehlermöglichkeiten wesentlich größer als bei den weiter außen liegenden. Um bei den d_{hkl} -Werten auf $\pm 1\%$ Genauigkeit zu kommen, muß also die Ausmessung der Ringe mittlerer Abstände auf etwa 0,05 mm genau erfolgen. Wie

Tabelle 4

$2R$ (mm)	Ab- weichung in mm	d_{hkl} (ÅE)	Fehler in $\frac{\%}{\text{bzw. } \frac{\%}{\text{1000}}}$	$2R$ (mm)	Ab- weichung in mm	d_{hkl} (ÅE)	Fehler in $\frac{\%}{\text{bzw. } \frac{\%}{\text{1000}}}$
13,00	0,00	3,6350	0,0 $\frac{\%}{\text{0}}$	38,00	0,00	1,2437	0,0 $\frac{\%}{\text{0}}$
13,01	0,01	3,6327	0,8 $\frac{\%}{\text{00}}$	38,01	0,01	1,2434	0,25 $\frac{\%}{\text{00}}$
13,10	0,10	3,6077	8 $\frac{\%}{\text{00}}$	38,10	0,10	1,2405	2,5 $\frac{\%}{\text{00}}$
14,00	1,00	3,3759	8 $\frac{\%}{\text{0}}$	39,00	1,00	1,2119	2,5 $\frac{\%}{\text{0}}$

Tabelle 3 zeigt, ist dies mittels Photometer oder Meßmikroskop zu erreichen, wenn die Interferenzringe entsprechend scharf sind.

Für Identifizierungszwecke reicht in den meisten Fällen die Genauigkeit aus, die man beim Ausmessen von Simultanbeugungsaufnahmen auf der photographischen Vergrößerung erreicht. Die Auswertung ist hierbei sehr einfach und rasch durchzuführen und daher für die praktische Anwendung zu empfehlen.

g) Abweichungen der Beugungsringe von der Kreisgestalt

Alle im vorhergehenden angeführten Betrachtungen haben zur Voraussetzung, daß die Beugungsringe tatsächlich Kreisgestalt besitzen. Es ist jedoch eine häufig auftretende Schwierigkeit, daß diese Bedingung nicht völlig erfüllt ist. Schon mit bloßem Auge kann man an solchen Beugungsdiagrammen erkennen, daß sie mehr oder weniger „unrund“ sind. Die photometrische Ausmessung eines Diagramms mit recht scharfen Linien (Al) nach zwei um 90° verschiedenen Richtungen ergab im Mittel einen Unterschied von 0,25 mm bei den $2R$ -Werten. Der Mittelpunkt war in diesem Falle durch den Primärstrahl deutlich markiert.

Der durch diese Abweichung bedingte Unterschied in den d_{hkl} -Werten beträgt für mittlere Ringdurchmesser zirka 0,6%.

Wodurch diese Ringdeformationen, die häufig einen ellipsenähnlichen Eindruck machen, verursacht werden, bedarf einer eingehenderen Untersuchung.

Als naheliegendste Möglichkeit ist meines Erachtens die Anwesenheit nicht rotationssymmetrischer, magnetischer oder elektrischer (infolge von Aufladungen) Felder entlang des Weges der gebeugten Strahlen zu berücksichtigen. Auch Aufladungen des Präparates selbst müssen in Betracht gezogen werden. Es sei hier nochmals auf die Aufnahmen bei 14 kV verwiesen. Wegen der niedrigen Beschleunigungsspannung müssen sich die eben angeführten Effekte viel stärker auswirken, und tatsächlich beträgt der Unterschied in den $2R$ -Werten nach zwei ungefähr in Richtung der scheinbaren Ellipsenachsen gelegten Geraden für die (111) Interferenz des Aluminiums zirka 3 mm! ($2R \cong 50$ mm).

Dezentrierung (Kippung) des Zentralstrahles gegen die Geräteachse — die Schnittfigur eines schiefen Kegels mit der Platte ist elliptisch — kann für die beobachteten Abweichungen kaum als Ursache in Betracht gezogen

werden, da die hierdurch hervorgerufenen Fehler wesentlich kleiner sind. Einer Kippung um 1° (der Primärstrahlffleck wandert hierbei um zirka 10 mm in der Plattenebene) entspricht zum Beispiel ein Achsenunterschied von $1,2 R \cong 0,01$ mm.

Auch diese, durch Ringverzerrungen verursachten, Fehlermöglichkeiten werden bei Anwendung eines Simultanbeugungsverfahrens weitgehend aufgehoben. Man wird allerdings bei stark deformierten Diagrammen nicht das Mittel von $\lambda \cdot L = \text{konst.}$ aus sämtlichen Ringen des Eichdiagrammes berechnen, sondern immer möglichst eng benachbarte Linien der Eich- und Probesubstanz aufeinander beziehen.

4. Berechnungen*

Die Berechnung der d_{hkl} -Werte im vorliegenden Falle geschieht zweckmäßigerweise nach der in der Literatur^{5, 6} angegebenen, abgekürzten Formel:

$$d_{hkl(AE)} = \lambda_{(AE)} \cdot \frac{2 L \text{ (cm)}}{2 R \text{ (cm)}}.$$

Diese Vereinfachung, die ein recht rasches Rechnen ermöglicht, gibt erst bei Ringdurchmessern von etwa 60 mm einen um 1% zu kleinen Näherungswert. Es handelt sich also um die äußersten auftretenden Ringe, die meist sowieso nicht mehr vermessen werden können. Bezüglich der Korrekturen für genauere Werte siehe *H. Boochs*^{23a}.

Die Wellenlänge λ errechnet sich exakt als Funktion der Beschleunigungsspannung³:

$$\lambda \text{ (cm)} = \frac{1,2261 \cdot 10^{-7}}{\sqrt{U} \cdot \sqrt{1 + 9,7880 \cdot 10^{-7} \cdot U}}.$$

Als Näherung wird

$$\lambda_{(AE)} = \sqrt{\frac{150}{U}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + 10^{-6} \cdot U}}$$

angegeben. U bedeutet die Beschleunigungsspannung in Volt.

Bei Vorliegen von Simultanbeugungsaufnahmen wird aus der Kenntnis von d_0 und den gemessenen Ringdurchmessern $2 R_0$ der Eichsubstanz das Produkt $L \cdot \lambda$ berechnet, ohne daß die absoluten Werte von L und λ bekannt sind.

$$2 R_0 \cdot d_0 = \lambda \cdot 2 L = \text{konst.}$$

Für die gesuchten Netzebenenabstände folgt:

$$d_{hkl} = \frac{\text{Konst.}}{2 R}$$

* Eine graphische Auswertetafel ist z. Z. in Vorbereitung.

^{23a} *H. Boochs*, Ann. Physik, 35, 333 (1939).

III. Intensitätsfragen

1. Allgemeines

Im Sinne der eingangs skizzierten Problemstellung interessieren hier die Intensitäten der einzelnen Interferenzen analog wie bei der röntgenographischen Identifizierung. Bekanntlich stellt die Übereinstimmung der Intensitäten (neben der Übereinstimmung der d_{hkl} -Werte) ein zusätzliches Hilfsmittel nur den Nachweis der Identität einer Substanz dar.

Es muß nun gleich zu Anfang betont werden, daß im Falle der Elektronenbeugungsdiagramme die Verhältnisse in dieser Hinsicht sehr viel komplizierter liegen. In manchen Fällen stimmen die Intensitätsfolgen mit den berechneten bzw. mit den röntgenographisch ermittelten etwa überein. In anderen Fällen trifft dies jedoch ganz und gar nicht zu. Dies bedeutet, daß ein Hilfsmittel für die Identifizierung wegfällt oder nur in sehr eingeschränktem Maße Verwendung finden kann. Um so wichtiger ist es daher, daß die d_{hkl} -Werte recht genau ermittelt werden können.

Die Abweichungen der Intensitäten kommen vor allem daher, daß die mehr oder weniger *zufälligen* Teilchengrößen und Teilchenbegrenzungen sowie die Lagen der Teilchen auf der Objektträgerfolie im Zusammenhang mit der Eindringtiefe der Elektronenstrahlen eine entscheidende Rolle für die Intensitäten der einzelnen Interferenzen spielen. Diese sind also nicht wie bei der Röntgenbeugung hauptsächlich von Material und Struktur bestimmt, sondern daneben auch noch von den angeführten, schwer kontrollierbaren Faktoren abhängig^{1, 24}. Des weiteren treten infolge des andersgearteten Beugungsmechanismus Effekte auf (Mehrfachstreuung, Brechung usw.), die ebenfalls zu unübersichtlichen Änderungen der Interferenzintensitäten führen können⁴.

Gerade bei den hier betrachteten Präparaten spielen derartige Erscheinungen eine große Rolle. Im folgenden wird darauf näher eingegangen. Vielfach handelt es sich dabei gar nicht so sehr um die relativen Intensitäten eines Diagrammes, sondern um die Frage, ob die einzelnen Interferenzen überhaupt genügend intensiv sind, um sich gegen die starke Untergrundschwärzung deutlich genug abzuheben.

2. Geringe Eindringtiefe der Elektronenstrahlen

Es kommt häufig vor, daß aufgestäubte oder durch Sedimentieren aufgebrauchte Präparate kein Elektronenbeugungsdiagramm oder nur einige wenige, schlecht erkennbare und im Untergrund verschwindende Ringe ergeben, obwohl sich genügend gut kristallisiertes Probematerial auf der Objektträgerfolie befindet. Wirklich scharfe Ringe bei geringer Untergrundschwärzung bekommt man bei Elektronenbeugungsversuchen

²⁴ L. O. Brockway, Physical Methods in Chemical Analysis I. S. 167. Academic Press Inc. 1950.

an aufgestäubten Präparaten nur in seltenen Fällen (z. B. aufgerauchtes MgO, Aluminiumpulver), bei denen zufällig die Teilchengrößen bzw. Massendicken im Verhältnis zur Eindringtiefe der Elektronenstrahlen von Natur aus günstig liegen. Anders ist dies bei speziell hergestellten Präparaten, wie dünn aufgedampften Metall- oder Salzsichten u. dgl., bei denen dieses Verhältnis entsprechend gewählt werden kann. Wir wollen uns hier aber, wie bereits in der Einleitung näher ausgeführt, nur auf erstere beschränken.

Die Tatsache, daß in manchen Fällen von einer gegebenen kristallisierten Probesubstanz kein auswertbares Diagramm zu bekommen ist, stellt vielleicht die *Hauptschwierigkeit* bei der Beugungsanalyse im Übermikroskop dar. Dagegen kann wenig getan werden, ohne daß das Präparat verändert wird.

Zur Klärung dieses Sachverhaltes können wir auf die Erfahrungen, die an speziellen Elektronenbeugungsapparaturen gewonnen wurden, zurückgreifen. Danach rühren scharfe Elektronenbeugungsinterferenzen stets nur von kleinsten und dünnsten Bezirken (einige 100 AE) her¹. Häufig treten bei den hier betrachteten übermikroskopischen Präparaten jedoch wesentlich größere Teilchen auf. Es wirkt also dann, bedingt durch die geringe Eindringtiefe der Elektronenstrahlen, nicht das gesamte Teilchen als Beugungsgitter, sondern aus der Oberfläche vorspringende Ecken und Kanten, bzw. dünnste Oberflächenschichten am Umfang, stellen die eigentlichen Beugungszentren dar. Wir bekommen daher im Elektronenbeugungsdiagramm auch nur Aussagen über diese beugenden Zentren. Das ist sowohl bei Rückschlüssen auf die Strukturchemie des Gesamtteilchens als auch bei Teilchengrößenbestimmungen aus der Linienverbreiterung stets zu berücksichtigen. Ebenso ist hier in Betracht zu ziehen, daß gerade diese für das Beugungsbild entscheidenden, dünnen Oberflächenschichten beim Evakuieren und Bestrahlen verändert werden können (siehe Abschnitt IV).

Ein Beispiel soll dies illustrieren: Die Abb. 1a, 1b und 1c zeigen das Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagramm sowie die elektronenmikroskopische Abbildung eines Mg-Pulvers. Das Elektronenbeugungsdiagramm zeigt bis auf die Linie *a* nur Interferenzen des Periklasdiagramms. Im Röntgendiagramm treten neben den Linien des metallischen Magnesiums einige zusätzliche, mit *x* bezeichnete Interferenzen auf. Letztere decken sich gut mit den stärksten Linien des Brucits. Der Ring *a* entspricht der zweitstärksten Magnesiuminterferenz (100). Da die stärkste Mg-Linie (101) bei $d = 2,45$ AE nahezu mit der (111)-Interferenz des MgO bei 2,43 AE zusammenfällt und die restlichen Mg-Linien relativ schwach sind, ist es verständlich, daß nur die eine Mg-Linie *a*, als „letzte Linie“, im Elektronenbeugungsdiagramm erkennbar ist.

Auf anderen Diagrammen, die von derselben Substanz aufgenommen wurden, war diese Interferenz auch nicht mehr zu erkennen, so daß dann nur das reine Periklasdiagramm vorlag.

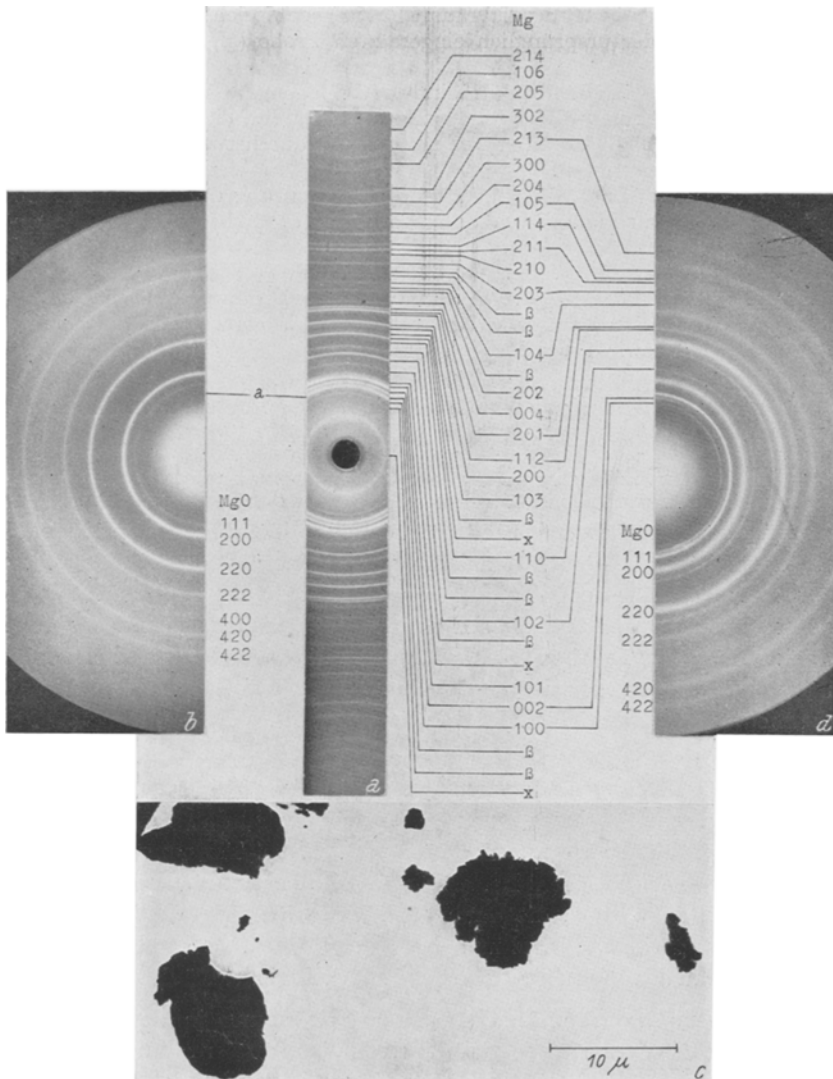


Abb. 1a Röntgen-, 1b und 1d Elektronenbeugung an Mg-Pulver. Erklärungen im Text.
 Abb. 1c. Mg-Pulver. El.-opt. Vergr. 1200×; Gesamtvergr. 1700×

Das Oxyd muß sich entweder schon beim Evakuieren oder sofort bei der Bestrahlung gebildet haben, da das erste erkennbare Diagramm bereits nur mehr Oxydinterferenzen zeigte²⁵.

²⁵ Über die Möglichkeit einer Oxydbildung im Übermikroskop siehe Abschnitt IV.

Das Elektronenbeugungsdiagramm (MgO) entspricht in diesem Falle also keineswegs der ursprünglich eingesetzten Probe (Mg, oberflächlich mit Brucit bedeckt).

Bei einem untersuchten Aluminiumpulver lagen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Hier zeigte sich nur das Metalldiagramm, da die zweifellos vorhandene Oxydschicht zu dünn war, um bei „durchstrahlender Beugung“ in Erscheinung zu treten.

Dieses Beispiel zeigt, daß auch bei der Ausdeutung der Diagramme eine gewisse Vorsicht am Platz ist und daß stets die Natur des Präparates (Substanz, Teilchengröße, Oberflächengestaltung usw.) mit berücksichtigt werden muß, um Fehlschlüsse zu vermeiden. Vor allem ist zu beurteilen, ob das Diagramm nur von *einem Teil des Präparates* stammt, und ob bei empfindlichen Objekten durch das Evakuieren und die Bestrahlung nicht bereits *strukturchemische Veränderungen* bewirkt wurden.

Wenn die Zahl der beugenden Zentren infolge entsprechend ungünstiger Oberflächengestaltung der einzelnen Partikel zurückgeht, so bekommt man keine oder nur mehr undeutliche Diagramme. Das gleiche gilt, wenn eventuell auftretende Zacken auf Grund der Kristallstruktur eine klobige Beschaffenheit zeigen. Hierdurch wird die Untergrundschwärzung erhöht und die Linien verschmieren sich bis zur Unkenntlichkeit¹. In ähnlicher Weise wirken Aufladungserscheinungen im Präparat. Liegen hingegen Substanzen vor, die auf Grund ihrer Struktur leicht annähernd zweidimensionale Teilchen bzw. Teilchenbegrenzungen bilden, so bekommt man eine größere Anzahl von scharf beugenden Zentren und damit deutlichere Diagramme (z. B. Brucit, Graphit, plättchenförmiges Al-Pulver usw.).

Eine etwas rigorose Möglichkeit, undeutliche Diagramme schärfer zu machen, besteht bei vielen Präparaten darin, daß man sie durch starke Bestrahlung erhitzt. So konnten z. B. bei Titanoxyd durch Erhöhen der elektronischen Belastung wesentlich deutlichere Beugungsbilder erhalten werden, die dann auch nach dem Zurückgehen auf die anfängliche geringe Bestrahlung bestehen blieben. Über die Ursachen dieser Erscheinung lassen sich verschiedene Ansichten äußern.

Möglicherweise treten bei stärkerer Erwärmung in den äußersten Randpartien Veränderungen auf, die eine höhere Gitterordnung bewirken (Dehydratation, Rekristallisation). In vielen Fällen handelt es sich aber sicher um das Aufsublimieren von Substanz auf die kühlere Kollodiumfolie, wodurch entsprechend dünne Schichten entstehen, die bessere Beugungszentren abgeben. Bei dieser Gewaltmaßnahme muß natürlich stets die Möglichkeit einer strukturchemischen Veränderung im Auge behalten werden (siehe Abschnitt IV).

Viele Schwermetallverbindungen zeigen nach starker Bestrahlung das entsprechend Metalldiagramm (z. B. Ni-, Cu-, Ag-Verbindungen), es läßt sich dann wenigstens das Kation feststellen.

Eine andere Möglichkeit, diese Schwierigkeit, allerdings auch unter Zerstörung der Probe, zu umgehen, besteht darin, daß man mikrochemische Reaktionen im aufgesetzten Tropfen vornimmt und auf diese Weise feindisperse Niederschläge herstellt, die deutliche Beugungsbilder geben. Im Falle einer Silberverbindung wurde z. B. so vorgegangen¹⁰: Auf den Objektträgerfeldern befanden sich zunächst zirka 1 bis $2\ \mu$ große Teilchen, die bei vorsichtiger Bestrahlung kein Beugungsbild ergaben. Es wurde nun ein Tropfen verdünnter Salpetersäure auf die Objektträgerblende aufgesetzt und das Präparat in eine Feuchtkammer gestellt, durch die H_2S geleitet wurde. [Soll nach der Fällung die ursprüngliche Teilchengestalt noch zu erkennen sein, so muß das Präparat vorher mit einer entsprechenden Hülle (Kohlenstoff, SiO_2 usw.) umgeben werden.] Nach dem Eintrocknen befand sich auf der Folie ein im elektronenoptischen Bild sehr fein und gut verteilt erscheinender Niederschlag, der auch ein deutliches Beugungsbild (rhombische Tieftemperaturmodifikation des Ag_2S) ergab.

3. Beugungsanalyse

Mit den oben geschilderten Erscheinungen hängt eine wesentliche Schwierigkeit beim beugungsanalytischen Arbeiten im engeren Sinne (Identifizierung mehrerer verschiedener Substanzen in einem Gemisch) zusammen. Es ist nämlich im allgemeinen bei den hier besprochenen Präparaten *unmöglich*, bei Stoffgemischen auf Grund der Diagramme mengenmäßige Abschätzungen vorzunehmen, wie das in der Röntgenanalyse üblich ist, da oftmals nur geringe Teile der Probesubstanz auf Grund ihrer besonderen Oberflächenausbildung oder Teilchengröße das Beugungsdiagramm bestimmen. So zeigte z. B. das Diagramm eines Gemisches, das zirka 15% Kochsalz neben anderen Stoffen (CaCO_3 , BaSO_4 , SiO_2) enthielt, lediglich das Kochsalzdiagramm. Daß sich neben dem Natriumchlorid tatsächlich noch größere Mengen der anderen Substanzen auf der Objektträgerfolie befanden, wurde durch Bekohlen des Präparates und sukzessives Herauslösen der einzelnen Komponenten aus dem Kohlenstoffabdruck nachgewiesen. Nach dem Entfernen des NaCl gab der mengenmäßig weit größere Rest überhaupt kein Beugungsdiagramm mehr¹⁰. Von sämtlichen Pulvern wurden vor dem Zusammenmischen gute Röntgendiagramme erhalten. Ebenso wurde bemerkt, daß im Fall eines Gemisches aus 20% Glimmer und zirka 80% Quarz nur Glimmerinterferenzen auftraten²⁶.

Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Methoden der Fällung auf der Objektträgerblende oder des Aufsublimierens einer dünnen Schicht auf die Folie durch starkes Bestrahlen lassen sich natürlich auch bei einem Gemisch anwenden. Allerdings ist man auch dabei nie sicher,

²⁶ E. Neuwirth, Graz, private Mitteilung.

sämtliche, einen gewissen Prozentsatz des Gemisches ausmachende, Substanzen erfaßt zu haben.

Wenn die Anwendung der Elektronenbeugung kein Ergebnis liefert, so lassen sich mit Hilfe der Methode des sukzessiven Herauslösens (Umhüllen des Präparates und Lösen der einzelnen Substanzen mit einer Folge verschiedener Lösungsmittel), auf die hier nur hingewiesen werden soll, noch analytische Aussagen erhalten.

4. Verunreinigungen

Eine weitere Fehlerquelle, die man bei der Auswertung von Elektronenbeugungsdiagrammen zu beachten hat, sind Verunreinigungen. Sie sind die hauptsächliche Ursache für das Auftreten von Extraringen¹, die sich bei der Auswertung der Diagramme recht störend bemerkbar machen können. Im Gegensatz zur Röntgenbeugung bewirken hier schon minimale Mengen, die entweder bei der Präparation eingeschleppt werden oder aus Inhomogenitäten der ursprünglichen Probe stammen können, derartige Effekte. Man muß sich vor Augen halten, wie außerordentlich gering die Mengen sind, die sich auf der Objektträgerfolie befinden (Größenordnung zirka 10^{-10} g), von denen die Verunreinigungen bloß einige Prozent auszumachen brauchen. Weiters ist aber noch zu bedenken, daß das Verhältnis der beugenden Zentren der Probesubstanz zu den beugenden Zentren der Verunreinigung keineswegs symbath mit dem Mengenverhältnis laufen muß, so daß unter Umständen die Verunreinigung allein das Diagramm bestimmen kann!

Eine manchmal zu beobachtende Störung dieser Art besteht darin, daß nach starker Bestrahlung plötzlich ein kubisches Pulverdiagramm auftritt, welches von aus der Trägerblende stammendem und auf die Folie aufgedampftem Metall herrühren dürfte. (Bei Trägerblenden, die bereits längere Zeit benutzt wurden, entstehen durch das Präparieren und Reinigen an den Lochrändern kleine Zacken, die unter Umständen verdampft werden können.)

IV. Objektschädigung

In Abschnitt III/2 wurde gezeigt, daß von dem ursprünglich vorhandenen, röntgenographisch festgestellten Brucit im Elektronenbeugungsdiagramm nichts mehr zu erkennen war. Es trat lediglich das Magnesiumoxyddiagramm auf. Auf derartige Objektveränderungen, die durch das Evakuieren (z. B. bei Hydraten usw.), die Erwärmung, chemische Einflüsse (Restgas, Verunreinigungen im Präparat) oder durch eine spezifische Wirkung der Elektronen hervorgerufen werden und die relativ häufig auch bei anorganischen Verbindungen auftreten, wurde bereits vielfach hingewiesen⁶. Diese Tatsachen müssen bei der

Deutung von im Übermikroskop aufgenommenen Elektronenbeugungsdiagrammen besonders beachtet werden, da im Verlauf der kombinierten Untersuchung meist wesentlich höhere Bestrahlungsstärken als bei speziellen Elektronenbeugungsapparaturen zur Anwendung kommen²⁴.

Andererseits ist gerade deswegen die Möglichkeit der Aufnahme von Elektronenbeugungsdiagrammen recht angenehm, da man sich bei bekannter Substanz durch die Beugung stets vergewissern kann, ob

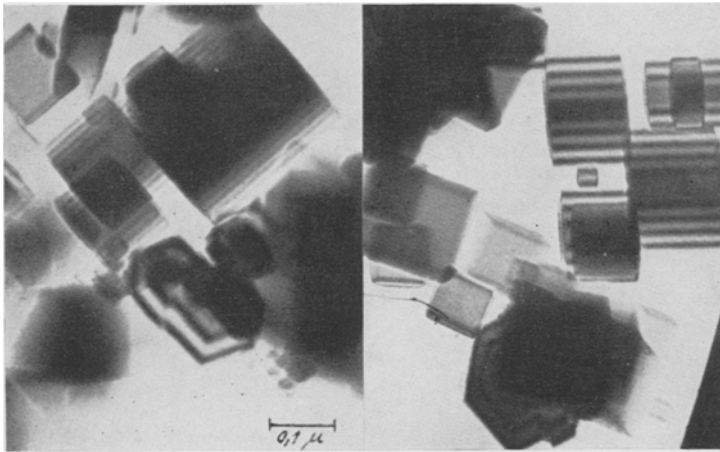


Abb. 2. Scheinstrukturen an aufgerauchtem MgO; Würfelgruppen in paralleler Anordnung. El.-opt. Vergr. 12500 \times ; Gesamtvergr. 86000 \times

das elektronenmikroskopisch betrachtete Präparat noch identisch mit dem ursprünglich eingesetzten ist.

Bei der Beobachtung derartiger Umwandlungen (z. B. Aragonit \rightarrow \rightarrow Calcit und Gips \rightarrow Anhydrit¹⁰) ist es häufig schwierig, im übermikroskopischen Bild überhaupt eine Veränderung zu erkennen. Auf dem Beugungsbild dagegen ist eine solche eindeutig feststellbar. In manchen Fällen (z. B. Anhydritbildung) zeigen die Teilchen nach der Umwandlung teilweise eine körnige Struktur. Die ursprüngliche Teilchengestalt bleibt völlig erhalten, es handelt sich um echte Pseudomorphosen.

Dieser feste Zusammenhalt der Kristallite der neugebildeten Phase läßt sich vielleicht mit einer anderen, bei aufgerauchten MgO-Präparaten beobachtbaren Erscheinung in Parallele setzen. Man bemerkt häufig (siehe Abb. 2), daß die bei diesem Präparat auftretenden Scheinstrukturen (Linien gleicher Dicke, die durch besondere Interferenzerscheinungen hervorgerufen werden²⁷) jeweils in kleinen Gruppen von Oxydwürfelchen parallel verlaufen.

²⁷ W. Kossel, Naturwiss. 31, 323 (1943). — C. E. Hall, J. Appl. Physics 19, 198 (1948).

Bei der Winkelempfindlichkeit dieser Erscheinung²⁸ weist dies auf eine strenge Orientierung der Würfel in den einzelnen Gruppen hin, die kaum durch zufällige Zusammenlagerung erklärt werden kann. Vielleicht sollte folgende Deutung einmal zur Diskussion gestellt werden:

Die Würfelgruppen stellen „verzweigte Kristalle“ dar, das heißt also, daß an den Berührungsstellen der Würfelkanten richtige Ionenbindungen vorliegen würden. Diese könnten die mechanische Festigkeit derartiger Gebilde erklären, die oft noch „große“ Kristallwürfel tragen, wie man auf Stereoaufnahmen deutlich erkennen kann.

Bei der Kleinheit der Teilchen und den vorliegenden Temperaturen wäre es denkbar, daß einzelne der entstehenden Keime zum Teil zusammenwachsen, bevor noch irgendwelche gitterfremden Zwischenschichten adsorbiert wurden. Allerdings wird dadurch nicht erklärt, warum sie dies im Falle des MgO vorzugsweise in paralleler Anordnung an den Kanten tun.

Wie stark die für die Beugung wesentlichen Oberflächenschichten bei mittlerer und starker Bestrahlung (z. B. bei der Betrachtung mit 6500facher Vergrößerung und üblicher Bildhelligkeit) in Bewegung sind, kann man bei kristallisierten Substanzen gut im Dunkelfeldbild erkennen. Die dauernden Veränderungen der die Interferenzen hervorrufenden Flächen erwecken den Eindruck einer Schaar durcheinanderschwirrender Leucht-käfer. Im Hellfeld kann man bei genauer Betrachtung dunkle Schatten über die Teilchen streichen sehen. Das Beugungsbild zeigt entsprechend ein dauerndes Verschwinden und Neuauftreten von Interferenzpunkten auf den einzelnen Ringen. Manchmal kann man auch beobachten, wie zwei Teilchen unter heftigem „Flimmern“ zusammenwachsen. Sie sind dabei sicherlich noch nicht geschmolzen. Erhöht man nämlich die Bestrahlungsintensität weiter (untersucht an TiO_2)¹⁰, so wird das „Flimmern“ immer rascher und hört schließlich schlagartig auf. Im Dunkelfeld leuchtet nun das gesamte Gesichtsfeld nur mehr matt, das Hellfeldbild zeigt dunkle, tropfenförmige Gebilde und das Beugungsbild ist verschwunden. Erst jetzt ist die Gitterordnung offenbar völlig zusammengebrochen.

Es existiert also ein ziemlich weiter Bestrahlungsbereich, innerhalb dessen die Teilchenoberflächen bereits in starker Bewegung sind, ohne daß im Bild wesentliche Veränderungen festgestellt werden können. Die Wirkungen der Bestrahlung können natürlich von Fall zu Fall verschieden sein, da sie von der Massendicke und anderen, durch die Eigenart des jeweiligen Präparates bestimmten, Faktoren stark abhängen.

Neben der thermischen und der Strahlungsschädigung der Präparate wird in der Literatur auch noch eine chemische, nämlich die Oxydation, angeführt^{6, 29}. (Das Hochvakuum stellt einen Gleichgewichtszustand zwischen den durch die vielen Durchführungen eindringenden Gasmengen und der von der Pumpe abgesaugten Gasmenge dar. Auf diese Weise

²⁸ R. D. Heidenreich und L. Sturkey, J. Appl. Physics 16, 97 (1945).

²⁹ R. W. Schmidt, Kolloid-Z. 102, 15 (1943).

soll ein „Luftstrom“ an das erwärmte Präparat gelangen und dieses oxydieren können.)

Bei Versuchen mit Wolframpulvern konnten im Gegensatz zu den Ergebnissen von *R. Schmidt*²⁹ weder im Bild noch im Beugungsdiagramm Anzeichen für eine Oxydbildung festgestellt werden, wenn oxydfreie, frisch reduzierte Proben verwendet wurden. Waren diese jedoch oxydhaltig oder wurde reines Wolframtrioxyd stärker bestrahlt, so traten jedesmal die in der obengenannten Arbeit abgebildeten, spiebartigen Kristalle auf. Bei schwach oxydhaltigen Pulvern nahm die Menge an Oxydkristallen nach längerer Bestrahlung nicht weiter zu, es traten im Gegenteil nach sehr starker Belastung sogar Linien des Wolframdiagramms auf.

Hierzu ist ferner zu bemerken, daß eine Reihe von durch die Bestrahlung hervorgerufenen Veränderungen als Temperaturdissoziationen oder auch als Reduktionen aufgefaßt werden können (zum Beispiel $\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}_4\text{O}_{11}$, $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$; $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$; $\text{NiS} \rightarrow \text{Ni}$ usw.). Ebenso verbrennen bei längerer Bestrahlung dünne Kohlehüllen auf den Präparaten nicht und dies müßte bei Vorhandensein einer Oxydationsmöglichkeit doch angenommen werden, zumindestens solange die Präparate noch nicht herausgelöst sind und die Hüllen mit diesen stark erhitzt werden.

Andererseits zeigten sich bei starker Bestrahlung des Magnesiumpräparats (siehe S. 304) folgende Veränderungen:

Das Präparat wurde so stark bestrahlt, daß aus den größeren Teilchen Metall auf die kühlere Trägerfolie aufdampfte. Unmittelbar darauf zeigte das Beugungsbild neben dem Oxyddiagramm auch aufgespaltene Mg-Linien (schwach orientierte Schicht, siehe Abb. 1d). Wurde nun länger bestrahlt, so verschwanden die Mg-Linien und es blieb schließlich das reine Periklasdiagramm übrig. Hier tritt offenbar eine Oxydation ein. Es kann aber zunächst nicht entschieden werden, ob der Sauerstoff aus dem „Luftstrom“, restlichen Nitrogruppen der Trägerfolie oder dem in der ursprünglichen Probe bereits als Verunreinigung enthaltenen Bruceit stammt. Mengenmäßig müßte jede der angeführten Quellen genügend Sauerstoff liefern können.

Die im Übermikroskop durch die Bestrahlung an anorganischen Präparaten³⁰ bewirkten strukturellen und chemischen Veränderungen lassen sich meines Erachtens kaum auf eine einzige Ursache zurückführen und daher auch nicht immer voraussehen. Es gibt eine Anzahl von Faktoren, die, je nachdem, welche von ihnen in dem jeweiligen Fall

³⁰ Von organischen Substanzen ist bekannt, daß sie durch die ionisierende Wirkung der Strahlung zu Kohlenstoff abgebaut werden³¹.

³¹ *A. Brookes, M. Knoch und H. König, Z. wiss. Mikroskopie* 62, 450 (1955).

überwiegen, die strukturchemische Veränderung in verschiedene Richtung steuern können. So befinden sich neben dem oxydierenden und nitrierenden „Luftstrom“ auch reduzierende Komponenten in der Restgasatmosphäre (H_2 bzw. H^*) aus organischen Substanzen, z. B. der Trägerfolie; C und H_2 aus Kohlenwasserstoffresten. Neben der chemischen Natur der Probe (Spannungsreihe) spielen sicherlich unter anderem die Art und der Zustand der Gasatmosphäre (Aktivierung infolge Radikal- und Ionenbildung), die Güte des Vakuums, die Leitfähigkeit der Trägerfolie, die Art der Auflage der Teilchen, die Aufladung des Präparats und die Tatsache, daß in unserem Falle die erhitzten Präparate gleichzeitig immer auch einem starken Elektronenbombardement ausgesetzt sind, eine Rolle.

Um diese Einflüsse genauer festlegen zu können, sind weitere Versuche nötig.