

Nioboxidfluoride mit Blockstrukturen — Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahmen und ihre Simulation

29. Mitteilung über „Beiträge zur Untersuchung anorganischer nichtstöchiometrischer Verbindungen“¹

Birgit Langenbach-Kuttert, Ronald Roß und Reginald Gruehn*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Justus-Liebig-Universität
Gießen, D-6300 Gießen, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 18. Februar 1985. Angenommen 28. Februar 1985)

Niobiumoxidefluorides with Blockstructures—High Resolution Electron Microscopical Images and Their Simulation

Niobiumoxidefluorides $\text{Nb}_{59}\text{O}_{147}\text{F}$, $\text{Nb}_{31}\text{O}_{77}\text{F}$, $\text{Nb}_{65}\text{O}_{161}\text{F}_3$ and $\text{Nb}_{34}\text{O}_{84}\text{F}_2$ were prepared by reaction of Nb_2O_5 and $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ at 1 270 °C. These niobiumoxidefluorides have blockstructures which were examined by high resolution electron microscopy. The observed images of the crystal structures were compared with computer simulated images.

(*Keywords: Niobiumoxidefluoride; Blockstructure; High resolution electron microscopy; Image simulation*)

Einleitung

$\text{H-Nb}_2\text{O}_5$, die Hochtemperaturform des Niobpentoxids, widerstand ebenso wie die strukturverwandten Nb_2O_5 -reichen ternären Oxide und Oxidfluoride^{2,3} lange Zeit der röntgenographischen Strukturaufklärung, die durch die Größe der Elementarzellen und durch eine häufige polysynthetische Verzwilligung der Kristallindividuen behindert wurde. Erst 1961 gelang es *A. D. Wadsley*, das dieser Stoffklasse zugrundeliegende Konzept der „Blockstruktur“ mit der röntgenographischen Untersuchung von $\text{Ti}_3\text{Nb}_6\text{O}_{21}$ zu entschlüsseln⁴. Als bald folgte die Aufklärung weiterer Blockstrukturen, insbesondere auch von $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ (1964)⁵. Nur wenig später (1968) konnten *Wadsley* et al. auch die Realstrukturen dieser Festkörper mit Hilfe der Durchstrahlungselektronenmikroskopie erst-

mals sichtbar machen⁶. H-Nb₂O₅ sowie die damit strukturverwandten Verbindungen erwiesen sich auf Grund ihrer Elementarzellen mit einer kurzen Achse (3,8 Å) als besonders gut geeignet für die elektronenmikroskopische Untersuchung, so daß sie auch als Testsubstanzen für die hochauflösende Durchstrahlungselektronenmikroskopie herangezogen werden⁷.

Die Untersuchung von Kristallen mit Röntgenstrahlen [z. B. (CuK α_1) = 1,54051 Å] liefert normalerweise eine Art „gemittelter Struktur“ (Idealstruktur), da die Information aus einem größeren Kristallbereich stammt, der sehr viele Elementarzellen umfaßt. Demgegenüber liegt ein Vorteil der elektronenmikroskopischen Arbeitsmethode in der wesentlich kleineren Wellenlänge der verwendeten Elektronenstrahlen (z. B. 0,037 Å bei 100 kV Beschleunigungsspannung); deshalb können besonders nichtperiodische Merkmale der Realstruktur, die mit der röntgenographischen Methode nicht zu erkennen sind, auf diesem Wege identifiziert werden. Beispiele sind Baufehler in der Größenordnung der Elementarzelle oder das Auftreten von Mikroheterogenitäten, d. h. Mikrodomänen einer Phase in der Matrix einer anderen Phase^{8,9}. Auch die Strukturuntersuchung von M-Nb₂O₅ (Lit.¹⁰) und von kompliziert zusammengesetzten Nb—Ti-Oxiden (Lit.¹¹) stieß an die Grenzen der Leistungsfähigkeit röntgenographischer Methoden. Ihre Strukturen, die durch eine charakteristische Fehlordnung gekennzeichnet sind, wurden erst mit Hilfe der hochauflösenden Durchstrahlungselektronenmikroskopie zugänglich. Ein besonderer Vorteil der Methode ist, daß sich mikrokristalline, pulverförmige Substanzen untersuchen lassen, wobei die Realstruktur mit der hochauflösenden Durchstrahlungselektronenmikroskopie bereits an sehr kleinen Kristallbereichen aufgeklärt werden kann^{1,8}. Für die Bestimmung genauer Lageparameter sind derzeit noch die röntgenographischen Methoden leistungsfähiger.

Abbildungen (Projektionen) von Kristallstrukturen, die einer direkten Interpretation zugänglich sind, lassen sich mit der hochauflösenden Durchstrahlungselektronenmikroskopie nur bei Einhaltung spezieller Randbedingungen erhalten^{8,9}. Eine willkommene Hilfe ist daher ein Vergleich der experimentell gewonnenen Aufnahmen mit Kontrastbildern, die durch rechnerische Simulation mit geeigneten Computerprogrammen auf der Grundlage von Strukturmodellen erzeugt werden können.

Blockstrukturen

Im F-armen Teil des Systems Nb₂O₅/NbO₂F treten vier mit H-Nb₂O₅ strukturverwandte Phasen der Zusammensetzungen $2,5 < X/M \leq 2,532$ [$X = O, F$; $M = Nb(V)$] auf (Tab. 1). Sie besitzen, wie zahlreiche andere Nb₂O₅-reiche Phasen², Blockstrukturen³.

Dieses Bauprinzip läßt sich leicht von der ReO₃-Struktur herleiten, die aus allseitig eckenverknüpften MO₆-Oktaedern besteht. Die Koordinationszahl der M-Teilchen ist 6, die des Sauerstoffs 2; so ergibt sich die Zusammensetzung MO_{6/2} = MO₃. Die Bauelemente der Blockstrukturen, die sog. Blöcke, sind wie ReO₃ aus eckenverknüpften Oktaedern aufgebaut. In zwei senkrecht aufeinander

stehenden Richtungen, die mit den kristallographischen Achsen nicht übereinstimmen müssen, sind die Blöcke durch zusätzlich über Kanten verknüpfte Oktaeder begrenzt, die in Ebenen („crystallographic shear planes“¹⁴) parallel zur kurzen kristallographischen Achse (Wachstumsrichtung, hier $[0\ 1\ 0]$) angeordnet sind. Bei den genannten Oxidfluoriden (andere Verbindungen vgl. Lit.^{2,3}) belegen die Metallteilchen auch noch Tetraederplätze, die Kanäle parallel zur Wachstumsrichtung bilden; in der Regel ist jeder zweite Tetraederplatz besetzt. Aus der Kombination von Blöcken, die sich auf Grund der Eckenverknüpfung in ihrer „Höhe“ in Richtung der kurzen Achse unterscheiden, resultieren relativ große Elementarzellen mit zwei langen Achsen, die dritte „kurze“ Achse (parallel zur Wachstumsrichtung) besitzt normalerweise die Länge einer Oktaederdiagonalen (3.83 Å).

Die Größe der Blöcke wird im allgemeinen durch die Anzahl $[n \times m]$ der beteiligten Oktaeder angegeben, wobei n die kürzere und m die längere Blockkante bezeichnet. Wenn in einer Struktur mehrere Blockgrößen vorkommen, stimmen die beteiligten Blöcke im allgemeinen in der Länge der kurzen Kanten (n) überein, wobei die längeren Kanten durch die Bezeichnung m_1, m_2 etc. unterschieden werden können. Anordnungen dieser Art sind charakteristisch für die bisher bekannten thermodynamisch stabilen Phasen mit Blockstruktur¹⁵; eine interessante Ausnahme ist $V_8Nb_5O_{29}$ mit einem Aufbau aus $[2 \times 2]$ - und $[3 \times 3]$ -Blöcken¹.

Verbindungen mit Blockstrukturen lassen sich zu strukturverwandten Reihen zusammenfassen. $H-Nb_2O_5$ ($Nb_{28}O_{70}$) gehört mit den Oxidfluoriden $Nb_{31}O_{77}F$ und $Nb_{34}O_{84}F_2$ der Reihe $Nb_{3a+1}X_{8a-2}$ ($X = O, F$; $a = m_1 + m_2$) an (Lit.¹⁶). Darüber hinaus findet man zwischen den Zusammensetzungen dieser sogenannten „Basisstrukturen“ noch die komplizierter aufgebauten „Hybridstrukturen“ $Nb_{59}O_{147}F$ und $Nb_{65}O_{161}F_3$ (Lit.^{2,17,18}), die man sich aus ihren Nachbarphasen im Verhältnis 1 : 1 zusammengesetzt denken kann. Mit $H-Nb_2O_5$ und den vier genannten Oxidfluoriden läßt sich so eine strukturverwandte Reihe $Nb_{3b+2}X_{8b-4}$ (Lit.¹²) formulieren (vgl. Tab. 1).

Experimenteller Teil

Präparative Experimente

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an die Angaben bei Lit.¹⁷.

$H-Nb_2O_5$

Erhitzen von käuflichem Nb_2O_5 (Fluka, puriss.; T- und H-Modifikation) an der Luft (24 h, 1 200 °C) gab guinierreines $H-Nb_2O_5$.

NbO_2F

NbO_2F wurde aus Nb_2O_5 durch Umsetzung mit 40%iger wäßriger HF, Eindampfen der Lösung und zweitägigem Erhitzen des Evaporates bei 300 °C erhalten.

Tabelle 1. Im System Nb_2O_5/NbO_2F beobachtete Phasen mit Blockstrukturen ($2.5 \leq X/M \leq 2.532$; mit $X = O, F; M = Nb$)

Phase (Lit. ¹⁸)	Experimentell gefundene Zusammensetzung X/M	Zusammensetzung	Idealstruktur	Bauprinzip ^a
[G]	2.489 ^b — 2.504	$Nb_{28}O_{70}$	$[3 \times 4] + [3 \times 5] + 4/4 T$ (Lit. ⁵)	$[3 \times 4] + [3 \times 5] + 4/4 T$ (Lit. ¹²)
[J]	2.510	$Nb_{59}O_{147}F$	$[3 \times 4] + 3 [3 \times 5] + 2 \cdot 4/4 T$ (Lit. ¹²)	$[3 \times 5] + [3 \times 5] + 4/4 T$ (Lit. ¹³)
[K]	2.515 — 2.519	$Nb_{31}O_{77}F$	$[3 \times 5] + [3 \times 5] + 4/4 T$ (Lit. ¹³)	$[3 \times 6] + 3 [3 \times 5] + 2 \cdot 4/4 T$ (Lit. ¹²)
[L]	2.523	$Nb_{65}O_{161}F_3$	$[3 \times 6] + 3 [3 \times 5] + 4/4 T$ (Lit. ¹³)	
[M]	2.527 — 2.532	$Nb_{34}O_{84}F_2$	$[3 \times 6] + [3 \times 5] + 4/4 T$ (Lit. ¹³)	

^a Anzahl der Blöcke je Formeleinheit; T bezeichnet hier tetraedrisch koordinierte M-Teilchen.

^b Die Hochtemperaturmodifikation H-Nb₂O₅ (Nb₂₈O₇₀) besitzt im System NbO₂/Nb₂O₅ eine Phasenbreite bis O/Nb = 2.489 (Lit.²).

Nb_3O_7F

Zur Darstellung von Nb_3O_7F wurden Nb_2O_5 und NbO_2F [3% Überschuß gegenüber dem Verhältnis 1:1 (Lit.¹⁹)] durch Mörsern gut gemischt und in einseitig verschlossene Platinrohre von 50 bis 60 mm Länge und 6 mm Außendurchmesser eingefüllt. Nach dem Ausheizen bei 300 °C wurden die Ampullen gasdicht zugeschmolzen, wobei über dem Substanzgemenge ein Luftpolster blieb, um eine Sauerstoffabspaltung bei der Erhitzung (800 °C) zu unterdrücken. Die so vorbereiteten Platinampullen wurden in Quarzglasrohre eingeschmolzen, um ein Aufplatzen infolge des steigenden Innendrucks zu vermeiden.

Oxidfluoride mit Blockstrukturen

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von Nb_3O_7F , jedoch bei höherer Temperatur. Als F-haltige Komponente wurde zweckmäßig Nb_3O_7F gewählt¹⁷. Die Pt-Ampullen wurden zum Schutz (Erhitzung bei 1270 °C) in besonders dickwandigem Quarzglasrohr (2.5 mm Wandstärke) eingeschmolzen. Die Quarzampulle wurde in ein Pt-Blech gewickelt, um ein Aufblähen und Festhalten (Erweichung des Quarzglases) am Pythagorasrohr des Silitstabofens zu verhindern. Zu den Bedingungen der Erhitzung vgl. Tab. 2. Die Präparate wurden anhand ihrer *Guinier*-aufnahmen ($CuK\alpha_1$ -Strahlung) identifiziert und auf Vollständigkeit der Umsetzung geprüft.

Tabelle 2. Zur Darstellung von Nioboxidfluoriden; für die Herstellung wurde jeweils von 2—2.8 mMol Nb_2O_5 ausgegangen

Oxidfluorid	Ausgangszusammensetzung	Reaktionsbedingungen	
		Dauer (h)	Temp. °C
Nb_3O_7F	1 Nb_2O_5 : 1.03 NbO_2F	270	800
$Nb_{34}O_{84}F_2$	28 Nb_2O_5 : 4 Nb_3O_7F	48	1270
$Nb_{65}O_{161}F_3$	28 Nb_2O_5 : 3 Nb_2O_7F	42.5	1270
$Nb_{31}O_{77}F$	28 Nb_2O_5 : 2 Nb_3O_7F	48	1270
$Nb_{59}O_{147}F$	28 Nb_2O_5 : 1.2 Nb_3O_7F (vgl. Abb. 3 bei Lit. ¹⁷)	48	1270

Abb. 1 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Oxidfluoride mit der für Blockstrukturen charakteristischen Streifung parallel zur Wachstumsrichtung.

Elektronenmikroskopische Arbeitsmethode

Für die Strukturuntersuchungen an den Kristallen wurde ein Durchstrahlungselektronenmikroskop Philips EM 400 verwendet, dessen „side entry“-Goniometer HMG eine Kippung der Probe um +/− 25 Grad gestattet. Bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV liegt die Primärvergrößerung zwischen $1.05 \cdot 10^5$ und $4.4 \cdot 10^5$; die abgebildeten Aufnahmen wurden photographisch nachvergrößert.

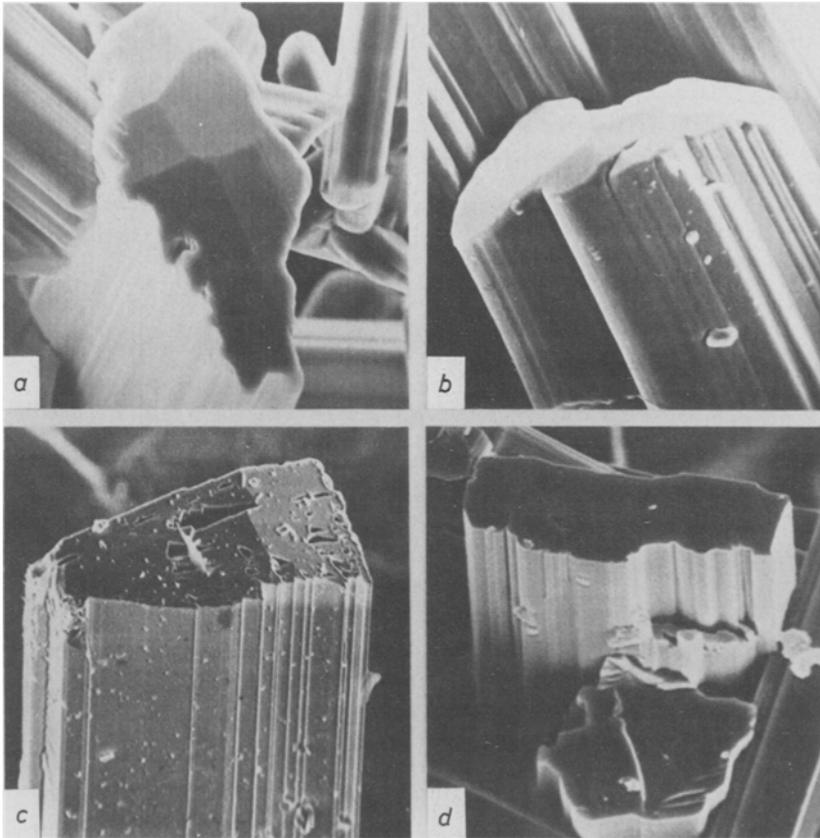


Abb. 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von: *a* $\text{Nb}_{59}\text{O}_{147}\text{F}$ (Vergrößerung 480fach); *b* $\text{Nb}_{31}\text{O}_{77}\text{F}$ (Vergrößerung 1 600fach); *c* $\text{Nb}_{65}\text{O}_{161}\text{F}_3$ (Vergrößerung 120fach); *d* $\text{Nb}_{34}\text{O}_{84}\text{F}_2$ (Vergrößerung 650fach); aufgenommen mit dem REM Cambridge Scientific Instruments Ltd. S4 des Strahlencentrums Gießen

Die leicht gemörserten Präparate werden durch Aufschlännen in Wasser auf Cu-Netzchen gebracht, die zuvor mit einer Lochfolie versehen und mit Kohlenstoff bedampft worden sind. Zur Identifizierung der Beobachtungsrichtung und zum Einstufen der Kristallbruchstücke mit $[0\ 1\ 0]$ parallel zum Elektronenstrahl dienen Elektronenbeugungsaufnahmen. Anschließend werden hinreichend dünne Kristallkanten (30—100 Å) im Abbildungsmodus in Hochauflösung untersucht. Zur Arbeitsweise vgl. Lit.^{8,9}.

Die Abbildung entspricht einer Projektion der dreidimensionalen Struktur auf die Ebene $(0\ 1\ 0)$, die wegen der kurzen Identitätsperiode (*b*-Achse) noch relativ einfach zu interpretieren ist. An den dunklen Linien erkennt man die Begrenzungen der Blöcke. Dort besitzen die Metallteilchen in den Oktaederzentren durch die Kantenverknüpfungen einen kürzeren Abstand als im Inneren der Blöcke. Die

dunklen Kontraste innerhalb der Blöcke entsprechen eckenverknüpften NbX_6 -Oktaedern, die hellen Stellen den „Perowskitlücken“ der ReO_3 -Substruktur.

Die zeichnerische Darstellung der Blockstrukturen kann vereinfacht so erfolgen, daß die Mittelpunkte der die Blöcke begrenzenden Oktaeder verbunden werden. Blöcke unterschiedlicher „Höhe“, d. h. mit M auf $y = 0$ oder $y = 1/2$, werden mit unterschiedlicher Strichstärke gekennzeichnet.

Ergebnisse und Diskussion

Elektronenbeugungsaufnahmen

Elektronenbeugungsaufnahmen von Kristalliten der vier Präparate zeigt Abb. 2. Aus gemittelten Meßwerten von je drei Aufnahmen wurden die Gitterkonstanten a , c und β berechnet [$\lambda(100 \text{ kV}) = 0.037 \text{ \AA}$]. Einen Vergleich der Daten aus Elektronenbeugungs- und *Guinier*-Aufnahmen bringt die Tabelle 3.

Die Unterschiede sind in erster Linie auf die relativ hohen Fehlergrenzen bei dem Ausmessen der Abstände auf dem Film, der Festlegung der Kameralänge und bei der Nachvergrößerung zurückzuführen. Da diese Fehler bei der Ermittlung des Winkels β nicht eingehen, läßt sich dieser wesentlich genauer als a und c bestimmen.

Die Indizierung der Beugungsaufnahmen der Basisstrukturen erfolgte nach *A. Åstroem* gemäß der Raumgruppe C2 für $\text{Nb}_{31}\text{O}_{77}\text{F}$ und P2 für $\text{Nb}_{34}\text{O}_{84}\text{F}_2$ (Lit.¹³). Bei den Hybridphasen $\text{Nb}_{59}\text{O}_{147}\text{F}$ und $\text{Nb}_{65}\text{O}_{161}\text{F}_3$, für die noch keine Bestimmung der Raumgruppen existiert, sprechen die erhaltenen Durchstrahlungsaufnahmen in beiden Fällen für die Raumgruppe C2. Die Indizierung der a^* -Achse erfolgte dementsprechend gemäß der Auslöschungsbedingung $h = 2n + 1$.

Kontrastberechnung von Durchstrahlungsaufnahmen

Das von uns verwendete Programm SEMB (Simulation elektronenmikroskopischer Bilder) entstand in Anlehnung an ein Programm von *A. J. Skarnulis*²¹. Eine Neufassung desselben war notwendig, da nur die Kristallstruktur des orthorhombischen $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ richtig simuliert wurde. Abgesehen von programmtechnischen Mängeln, die hier nicht explizit aufgezeigt werden können, gehen wir auf die wesentlichen Änderungen im folgenden ein.

SEMB ermöglicht es, Durchstrahlungsaufnahmen bekannter Kristallstrukturen oder geeigneter Strukturmodelle aller Kristallsysteme für eine gewählte Blickrichtung und verschiedene Kristalldicken unter Berücksichtigung gerätespezifischer Daten zu simulieren.

Im ersten Teil des Programms, welches den Vorgang der Bildentstehung im Elektronenmikroskop nachvollzieht, werden die Strukturamplituden für bestimmte Beugungsrichtungen und die zugehörigen *Fourier-*

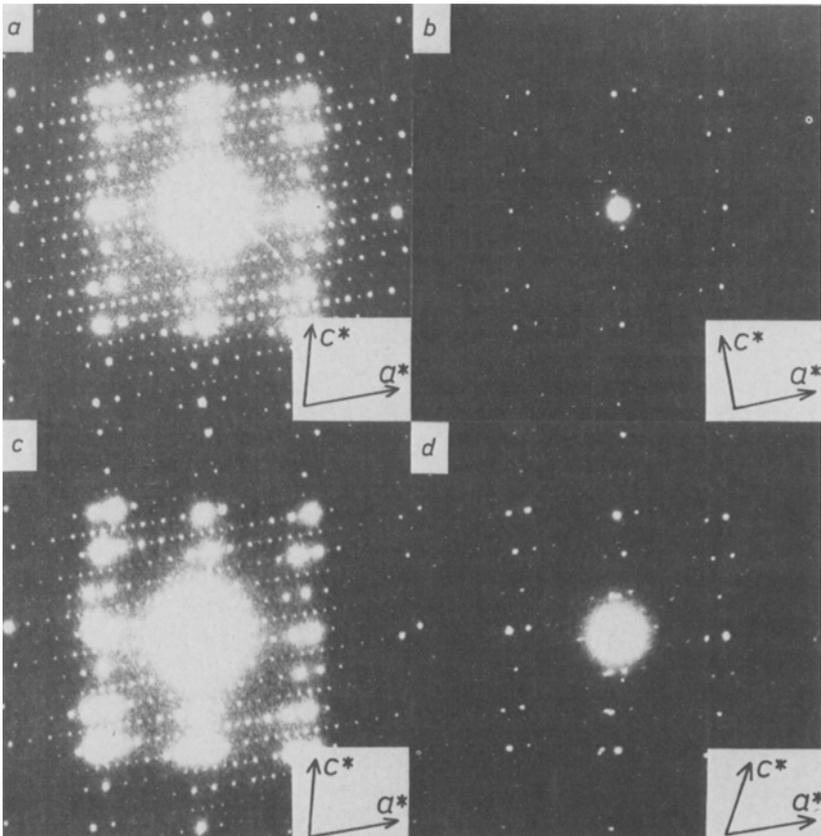


Abb. 2. Elektronenbeugungsaufnahmen von: *a* $\text{Nb}_{59}\text{O}_{147}\text{F}$; *b* $\text{Nb}_{31}\text{O}_{77}\text{F}$; *c* $\text{Nb}_{65}\text{O}_{161}\text{F}_3$; *d* $\text{Nb}_{34}\text{O}_{84}\text{F}_2$; die Beobachtungsrichtung ist $[0\ 1\ 0]$; die Richtung der reziproken Achsen a^* und c^* ist angegeben

Tabelle 3. Gitterkonstanten der Phasen [J], [K], [L], [M] (Tab. 1) aus Guinierdaten (G) und Elektronenbeugungsaufnahmen (E)

Phase		a [Å]	b [Å]	c_3 [Å]	β [°]	Zitat
[J] $\cong \text{Nb}_{59}\text{O}_{147}\text{F}$	(G)	73.29	3.828	21.17	104.29	Lit. ¹²
	(E)	76.4	—	21.9	104.2	Lit. ¹⁸
[K] $\cong \text{Nb}_{31}\text{O}_{77}\text{F}$	(G)	37.54	3.832	21.18	91.92	Lit. ²⁰
	(E)	39.0	—	21.8	91.9	diese Arbeit
[L] $\cong \text{Nb}_{65}\text{O}_{161}\text{F}_3$	(G)	81.16	3.829	21.15	103.97	Lit. ¹²
	(E)	81.3	—	21.6	104.0	Lit. ¹⁸
[M] $\cong \text{Nb}_{34}\text{O}_{84}\text{F}_2$	(G)	21.09	3.827	23.02	116.22	Lit. ²⁰
	(E)	21.8	—	23.8	116.3	diese Arbeit

koeffizienten des Kristallpotentials berechnet. Dazu sind eine geeignete Blickrichtung, die Gitterparameter, die relativen Atompositionen und die zur jeweiligen Raumgruppe gehörenden Symmetriecoperatoren einzugeben.

Mit Hilfe der tabellierten *Cromer-Waber*-Streukoeffizienten für die in der betreffenden Struktur auftretenden Atomsorten werden die Atomformamplituden für Röntgenstrahlen berechnet. Ihre Temperaturabhängigkeit wird durch einen allgemeinen isotropen *Debye-Waller*-Temperaturfaktor berücksichtigt. Da die Elektronenstrahlen nicht an der Elektronenhülle, sondern am Kern gestreut werden, ist es notwendig, die Atomformamplituden für Röntgenstrahlen mit Hilfe der *Mott*-Formel in Atomformamplituden für Elektronenstrahlen umzurechnen²². Daraus lassen sich dann die *Fourier*koeffizienten des Kristallpotentials bestimmen.

Im ursprünglichen Programm wurden die dreidimensionalen Indizes der *Fourier*koeffizienten in zweidimensionale Indizes transformiert, die Umindizierung war jedoch fehlerhaft. Deshalb wurde ein Unterprogramm erstellt, welches die Transformation so ausführt, daß während der Rechnung die Blickrichtung stets mit *c* bezeichnet wird.

Dem zweiten Teil des Programmes, der Bildsimulation, liegt die von *J. M. Cowley*²³ und von *P. Goodman* und *A. F. Moodie*²⁴ entwickelte „Multi-Slice-Methode“ zugrunde. Sie dient dazu, die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit dem Kristall rechnerisch zu erfassen.

Da die Gitterkonstante bei den von uns bearbeiteten Strukturen in einer kristallographischen Richtung mit etwa 3.8 Å besonders kurz ist, wurde diese als Blickrichtung gewählt. In der Modellrechnung wird der Kristall senkrecht zu dieser Richtung in 3.8 Å dicke, identische Schichten zerlegt. Damit liegen in Blickrichtung gleiche Strukturelemente hintereinander.

Der Kristall wird als Phasenobjekt betrachtet, d. h. es treten Phasenunterschiede zwischen den gebeugten Strahlen und dem Primärstrahl auf, die Gesamtintensität wird jedoch beim Durchgang durch das Objekt nicht geschwächt. Das Verfahren wird dadurch vereinfacht, daß das Kristallpotential in jeder Schicht entlang der Einfallrichtung des Elektronenstrahls (Blickrichtung) auf eine Ebene senkrecht zur Blickrichtung projiziert wird.

Die Phasenänderung der Elektronenwelle in einer Schicht wird als Änderung in einer Ebene betrachtet und durch die Transmissionsfunktion $q(x, y)$ beschrieben:

$$q(x, y) = \exp[-i \sigma \varphi_p(x, y)]$$

$$\text{mit} \quad \varphi_p(x, y) = \int_0^{\Delta z} \varphi(x, y, z) dz$$

[$\varphi(x, y, z)$ Kristallpotential, σ Wechselwirkungskonstante (abhängig von der Beschleunigungsspannung), Δz Schichtdicke].

Die Transmissionsfunktion gibt die Phasenänderung in einer einzelnen Ebene wieder. Deshalb muß auch dem Fortschreiten der Elektronenwelle zur nächsten Schicht Rechnung getragen werden. Diese Ausbreitung (Propagation) der Elektronenwelle, die eine gekrümmte Ausbreitungsfreie hat, wird getrennt von der Transmissionsfunktion behandelt und für den orthogonalen Fall mit der Propagationsfunktion

$$p(x, y) = i/(\lambda \cdot \Delta z) \cdot \exp[-i\pi/\lambda \cdot \Delta z(x^2 + y^2)]$$

beschrieben. Der Transmissions- und der Propagationsvorgang werden so oft rechnerisch wiederholt, bis alle Schichten durchlaufen sind. Somit wird die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit dem Kristall dargestellt durch eine iterativ definierte Wellenfunktionsgleichung, die sog. „Multi-Slice-Gleichung“. Unter der Voraussetzung, daß die Amplitude der einfallenden Welle $\psi_0 = 1$ ist, kann man die Welle an der Austrittsfläche der n -ten Schicht durch die Funktion

$$\psi_n(x, y) = [\psi_{n-1}(x, y)^* p(x, y)] \cdot q(x, y)$$

beschreiben. Im reziproken Raum erhält man die Wellenfunktionsgleichung $\tilde{\psi}_n(h, k)$ durch

$$\tilde{\psi}_n(h, k) = [\tilde{\psi}_{n-1}(h, k) \cdot \tilde{p}(h, k)]^* \tilde{q}(h, k)$$

wobei $\tilde{q}(h, k)$ die *Fouriertransformierte* von $q(x, y)$ und

$$\tilde{p}(h, k) = \exp[i \cdot \pi \cdot \lambda \cdot \Delta z (h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2})]$$

die *Fouriertransformierte* von $p(x, y)$ ist; a^* und b^* sind die reziproken Längen der Achsenvektoren \tilde{a} und \tilde{b} , die die Projektionsebene aufspannen.

Im nächsten Schritt muß die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit dem Linsensystem mit Hilfe der Kontrasttransferfunktion berücksichtigt werden, welche die elektronenoptischen Parameter der Objektivlinse und die Parameter, die das Beleuchtungssystem beschreiben, enthält. Diese sind der Betrag des Defokus (ε), die Objektivblendengröße (R), die sphärische Aberrationskonstante der Linse (C_s), die elektronische Stabilität des Gerätes (chromatische Aberration), die Divergenz des Elektronenstrahls ($\alpha =$ halber Strahlendivergenzwinkel) und ein eventuell auftretender Winkel zwischen Elektronenstrahl und optischer Achse.

Die Transferfunktion läßt sich als Produkt von zwei Faktoren beschreiben, wobei der eine Faktor die Transferfunktion für den Fall einer kohärenten Beleuchtung bezeichnet (Pupillenfunktion) und der andere Faktor die Envelopenfunktion beschreibt, die den Einfluß von partiell kohärenter Beleuchtung, bedingt durch Strahlendivergenz und chromatische Aberration, auf den Kontrast berücksichtigt. In unserem Programm SEMB wird die Strahlendivergenz mit einem von der Originalversion abweichenden Envelopenterm berücksichtigt.

Um nun eine bessere Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Bildern zu erhalten, ist es notwendig, in der Rechnung den nicht unbedingt parallelen Verlauf der Strahlen zur optischen Achse zu berücksichtigen. Dies geschieht in unserer Programmversion in der Kontrasttransferfunktion, da wir mit der ursprünglich im Programm vorgesehenen Möglichkeit einer rechnerischen Berücksichtigung der Präparatkippung nicht den gewünschten Effekt erhielten. Auch das Plotterprogramm mußte wegen Fehlern im Originalprogramm neu erstellt werden.

Hervorzuheben ist hier, daß die ursprünglich vorgesehene Anzahl der Reflexe von 500 für eine adäquate Simulation nicht in jedem Fall ausreicht. Bei manchen Kristallstrukturen ist mehr als das Vierfache notwendig. Zu den Einzelheiten vgl. Lit.^{25,26}.

Durchstrahlungsaufnahmen und ihre Interpretation

Wie die Durchstrahlungsaufnahme (Abb. 3 a) veranschaulicht, ist die Realstruktur von $\text{Nb}_{31}\text{O}_{77}\text{F}$ in dem weitgehend ungestörten Kristallbe-

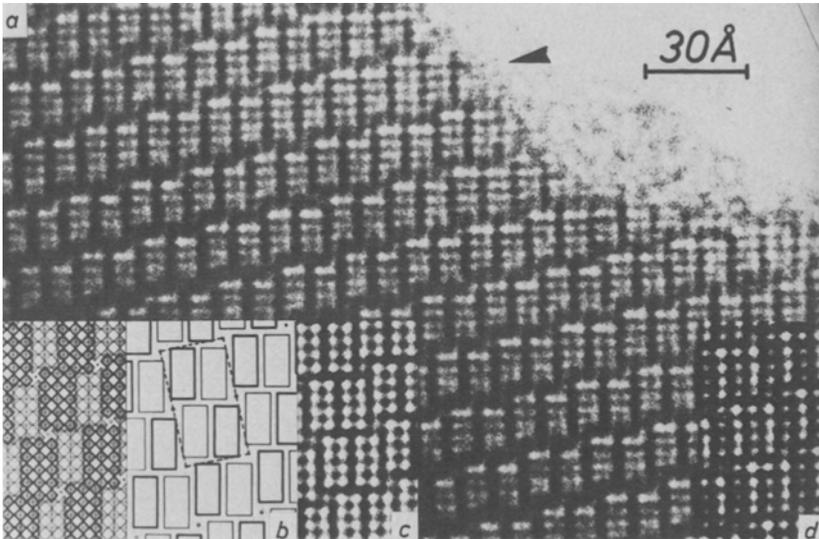


Abb. 3. *a* Durchstrahlungsaufnahme eines weitgehend ungestörten Kristallbereichs von $\text{Nb}_{31}\text{O}_{77}\text{F}$. Der Pfeil markiert einen Baufehler, der einer Blockreihe von $\text{Nb}_{34}\text{O}_{84}\text{F}_2$ entspricht. *b* Interpretation der Idealstruktur von $\text{Nb}_{31}\text{O}_{77}\text{F}$ auf der Grundlage von Abb. 3 a mit eingezeichneter Elementarzelle. *c* Simulation der Durchstrahlungsaufnahme; $C_s = 2.5 \text{ mm}$; $R = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$; $\epsilon = -950 \text{ \AA}$; $\alpha = 1 \cdot 10^{-3} \text{ rad}$; Anzahl der Schichten: 5. *d* Simulation der Durchstrahlungsaufnahme unter Berücksichtigung einer Strahlkipfung ($\approx 0.155^\circ$); weitere Parameter wie bei Abb. 3 c

reich in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der röntgenographischen Strukturanalyse¹³. Die zeichnerische Interpretation (Abb. 3 b) läßt die charakteristische regelmäßige Abfolge von Reihen aus $[3 \times 5]$ -Blöcken erkennen. Je zwei der nebeneinander liegenden Blöcke erscheinen als eine Einheit, umgeben von vier Tetraederkanälen. Wie bei den anderen Gliedern der strukturverwandten Reihe $\text{Nb}_{3b+2}\text{X}_{8b-4}$ sind auch hier

jedem Block $2/4$ besetzte Tetraederplätze zuzurechnen. Wie die mit dem Programm SEMB angefertigte Simulation für die vorliegende monokline Struktur (Abb. 3 c) zeigt, können mit SEMB auch Abbildungen für andere als orthorhombische Strukturen ($\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$) erzeugt werden.

Ferner kennzeichnet der Pfeil in Abb. 3 a einen Baufehler, eine nichtperiodische Abweichung von der Idealstruktur. An dieser Stelle ist eine „falsche“ Reihe eingebaut, die der Phase $\text{Nb}_{34}\text{O}_{84}\text{F}_2$ entspricht.

In mehreren Kristallbereichen beobachten wir die regelmäßige Abfolge von je zwei Reihen aus $[3 \times 5]$ -Blöcken und einer Reihe aus $[3 \times 4]$ - und $[3 \times 5]$ -Blöcken (Abb. 4 a). Man kann solche Bereiche als Mikrodo-

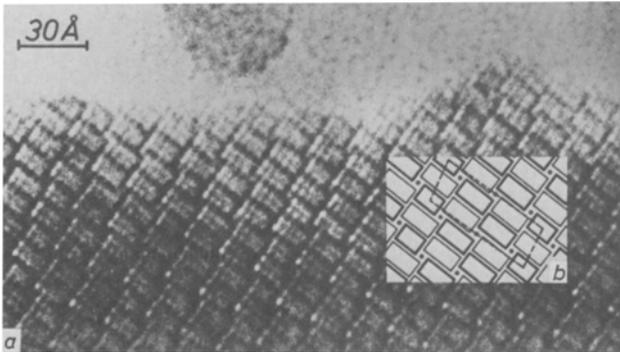


Abb. 4. a Durchstrahlungsaufnahme einer Mikrodomäne der 2:1-Hybridphase $\text{Nb}_{90}\text{O}_{224}\text{F}_2$. b Interpretation der Idealstruktur von $\text{Nb}_{90}\text{O}_{224}\text{F}_2$ auf der Grundlage von Abb. 4 a

mänen einer neuen, bisher noch nicht in Substanz faßbaren 2:1-Hybridphase zwischen $\text{Nb}_{31}\text{O}_{77}\text{F}$ und $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70}$ ($\text{H-Nb}_2\text{O}_5$) mit der Zusammensetzung $\text{Nb}_{90}\text{O}_{224}\text{F}_2$ ($X/M = 2.511$) auffassen. Die Ausdehnung der in Abb. 4 a gezeigten Mikrodomäne ist in einer Richtung beträchtlich (etwa 500 \AA), in der anderen Richtung ist sie wegen der schnell zunehmenden Kristalldicke nicht zu bestimmen. Die Interpretation (Abb. 4 b) von Abb. 4 a zeigt die Idealstruktur von $\text{Nb}_{90}\text{O}_{224}\text{F}_2$. Die Anordnung der Bauelemente entspricht der Raumgruppe P 2.

Auch die Realstruktur von $\text{Nb}_{34}\text{O}_{84}\text{F}_2$ ist im Einklang mit dem von A. *Åstroem*¹³ aus röntgenographischen Daten abgeleitete Strukturprinzip, wie die Durchstrahlungsaufnahme (Abb. 5 a) und ihre Simulation (Abb. 5 c) bestätigen. Die Interpretation (Abb. 5 b) läßt die regelmäßige Abfolge der Reihen aus $[3 \times 5]$ - und $[3 \times 6]$ -Blöcken deutlich erkennen. Im Unterschied zu den anderen Oxidfluoriden ist hier die Elementarzelle primitiv.

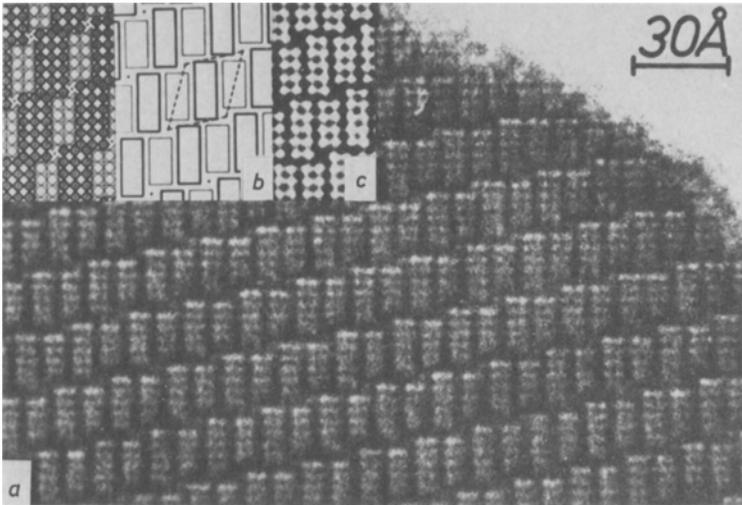


Abb. 5. *a* Durchstrahlungsaufnahme eines ungestörten Kristallbereichs von $\text{Nb}_{34}\text{O}_{84}\text{F}_2$. *b* Interpretation der Idealstruktur von $\text{Nb}_{34}\text{O}_{84}\text{F}_2$ auf der Grundlage von Abb. 5 *a*. *c* Simulation der Durchstrahlungsaufnahme; $\varepsilon = -1050 \text{ \AA}$; übrige Parameter wie Abb. 3 *c*

Die in vielen Aufnahmen sehr auffälligen Intensitätsunterschiede zwischen den „Perowskitlücken“ innerhalb eines Blockes werden durch eine leichte Kippung des Elektronenstrahls gegenüber der optischen Achse des EM bewirkt, nachdem er die Probe durchlaufen hat (nähere Angaben in Lit.²⁶). Dieser Effekt, der z. B. auch in der Durchstrahlungsaufnahme Abb. 3 *a* erkennbar ist, wurde bei der Simulation in Abb. 3 *c* zunächst nicht berücksichtigt. Die Auswirkung der Kippung läßt sich durch die Simulation darstellen (Abb. 3 *d*), wie der Vergleich mit der Durchstrahlungsaufnahme (Abb. 3 *a*) zeigt.

Die Kristalle der beiden Hybridphasen $\text{Nb}_{59}\text{O}_{147}\text{F}$ und $\text{Nb}_{65}\text{O}_{161}\text{F}_3$ weisen (trotz der großen Elementarzellen) einen hohen Ordnungsgrad auf¹⁸. Die Interpretation (Abb. 6 *b*) der Durchstrahlungsaufnahme (Abb. 6 *a*) eines Kristallbereichs von $\text{Nb}_{59}\text{O}_{147}\text{F}$ läßt deutlich erkennen, daß Reihen aus $[3 \times 5]$ -Blöcken mit Reihen aus $[3 \times 5]$ - und $[3 \times 4]$ -Blöcken periodisch abwechseln. Erwartungsgemäß ist die Hybridphase im Verhältnis 1 : 1 aus den Strukturen ihrer Nachbarphasen $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70}$ ($[3 \times 4]$ - und $[3 \times 5]$ -Blöcke) und $\text{Nb}_{31}\text{O}_{77}\text{F}$ ($[3 \times 5]$ -Blöcke) aufgebaut.

Auch die Durchstrahlungsaufnahme (Abb. 7 *a*) von $\text{Nb}_{65}\text{O}_{161}\text{F}_3$ zeigt überwiegend eine gut geordnete Realstruktur. Reihen aus $[3 \times 5]$ -Blöcken wechseln mit Reihen aus $[3 \times 5]$ - und $[3 \times 6]$ -Blöcken periodisch ab, wie die vereinfachte Interpretation (Abb. 7 *b*) verdeutlicht. Eine

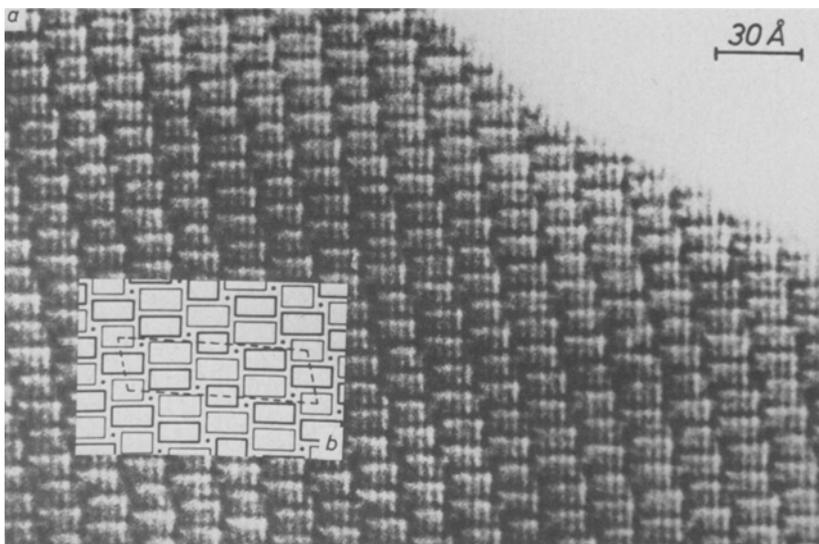


Abb. 6. *a* Durchstrahlungsaufnahme eines Kristallbereichs von $\text{Nb}_{59}\text{O}_{147}\text{F}$. *b* Interpretation der Idealstruktur von $\text{Nb}_{59}\text{O}_{147}\text{F}$ auf Grund von Abb. 6 *a*

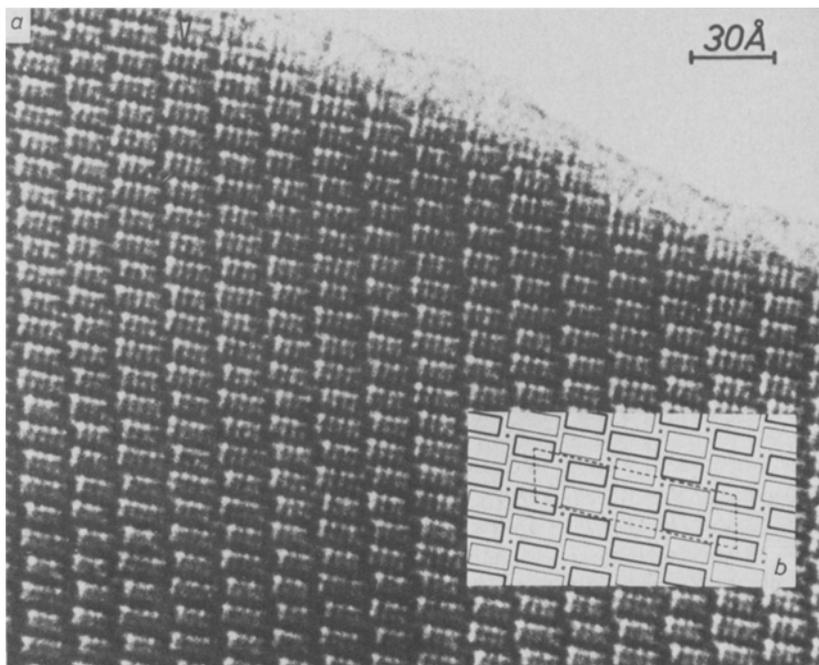


Abb. 7. *a* Durchstrahlungsaufnahme eines Kristallbereichs von $\text{Nb}_{65}\text{O}_{161}\text{F}_3$. Ein Baufehler ist gekennzeichnet. *b* Interpretation der Idealstruktur von $\text{Nb}_{65}\text{O}_{161}\text{F}_3$ auf Grund von Abb. 7 *a*

Störung, die als Substitution einer Reihe von $[3 \times 5]$ -Blöcken durch eine Reihe aus $[3 \times 5]$ - und $[3 \times 6]$ -Blöcken (entsprechend der Struktur von $\text{Nb}_{34}\text{O}_{84}\text{F}_2$) angesehen werden kann, ist in der Aufnahme gekennzeichnet.

Dank

Herrn Dr. *W. Mertin* danken wir für seinen Rat bei den EM-Untersuchungen, Frau *H. Geiss* für ihre Hilfe bei den graphischen Arbeiten und Herrn *M. Zahrt* für Arbeiten im Fotolabor. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen verdanken wir Herrn Dr. *G. Döll* vom Strahlencentrum Gießen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie — Fonds der chemischen Industrie — danken wir für ihre Unterstützung.

Literatur

- ¹ 28. Mitt.: *Reitz B., Gruehn R.*, Naturwissenschaften **71**, 474 (1984).
- ² *Gruehn R.*, NBS Spec. Publ. **364**, Solid State Chem., Proc. of 5th Mater. Res. Symp. July 1972.
- ³ *Wadsley A. D., Andersson S.*, in: Perspectives in Structural Chemistry, Vol. III, 1 (1970).
- ⁴ *Wadsley A. D.*, Acta Cryst. **14**, 660 (1961).
- ⁵ *Gatehouse B. M., Wadsley A. D.*, Acta Cryst. **17**, 1545 (1964).
- ⁶ *Allpress J. G., Sanders J. V., Wadsley A. D.*, Phys. Stat. Sol. **25**, 541 (1968).
- ⁷ *Mertin W.*, Philips Bulletin Electron Optics EM **112**, 1979/1.
- ⁸ *Gruehn R., Mertin W.*, Angew. Chem. **92**, 531 (1980).
- ⁹ *Gruehn R., Mertin W.*, Naturwissenschaften **69**, 53 (1982).
- ¹⁰ *Heurung G., Gruehn R.*, Z. anorg. allg. Chem. **491**, 101 (1982).
- ¹¹ *Allpress J. G.*, J. Solid State Chem. **1**, 66 (1969).
- ¹² *Norin J.*, Acta Chem. Scand. **25**, 347 (1971).
- ¹³ *Astroem A.*, Acta Chem. Scand. **20**, 969 (1966).
- ¹⁴ *Wadsley A. D.*, Rev. Pure Appl. Chem. (Australien) **5**, 165 (1965).
- ¹⁵ *Hibst H., Gruehn R.*, Z. Naturforsch. **33b**, 884 (1978).
- ¹⁶ *Roth R. S., Wadsley A. D.*, Acta Cryst. **18**, 724 (1965).
- ¹⁷ *Gruehn R.*, Z. anorg. allg. Chem. **395**, 181 (1973).
- ¹⁸ *Roß R., Gruehn R.*, Z. Naturforsch. **39b**, 19 (1984).
- ¹⁹ *Krämer E.*, Dissertation, Gießen 1976.
- ²⁰ *Andersson S.*, Acta Chem. Scand. **19**, 1401 (1965).
- ²¹ *Skarnulis A. J.*, Dissertation, Arizona State University 1976.
- ²² *Heidenreich R. D.*, Fundamentals of Transmission Electron Microscopy. New York: Interscience—Wiley. 1964.
- ²³ *Cowley J. M.*, Diffraction Physics. Amsterdam: North-Holland. 1975.
- ²⁴ *Goodman P., Moodie A. F.*, Acta Cryst. **A30**, 280 (1974).
- ²⁵ *Langenbach-Kuttert B., Mertin W.*, Z. Krist. **170**, 115 (1985).
- ²⁶ *Langenbach-Kuttert B., Mertin W., Gruehn R.*, in Vorbereitung.