

Zur Struktur dünner Oxydschichten auf einkristallinen Eisenschichten

Von OSWALD HAASE

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforschg. **11a**, 46–54 [1956]; eingegangen am 31. August 1955)

Durch Aufdampfen von Eisen im Vakuum auf erwärmte Lithiumfluoridspaltflächen werden einkristalline Eisenschichten hergestellt und mit ihnen die Oxydbildung unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Es zeigt sich, daß sich im allgemeinen eine einkristalline Spinellschicht (Fe_3O_4) bildet, die zum Eisen in der Berührungsfläche um 45 Grad gedreht ist, so daß die (001)-Ebene des Spinells parallel zur (001)-Ebene des Eisens liegt und die [100]-Richtung im Spinell parallel zur [110]-Richtung im Eisen ist. Im Interferenzbild treten verbotene Reflexe und Drittelpunkte auf, die durch Mehrfachstreuung bzw. Zwillingsbildung des Spinells erklärt werden können. Während des Erwärmens auf 350°C im Vakuum von 10^{-5} Torr wandelt sich die etwa 10^2 Å dicke Spinellschicht in FeO um, eine Transformation, die im kompakten Material bei 570°C vor sich geht. Die Orientierung bleibt dabei erhalten. In sehr dünnen (etwa 10 Å) Oxydschichten, die im Vakuum von 10^{-5} Torr bei 200°C hergestellt werden, treten Abweichungen in der Struktur des Spinells auf, die auf Grund der Veränderung in den Intensitäten der Spinellreflexe diskutiert werden.

Die Untersuchung von Oxydschichten auf Metalloberflächen hinsichtlich ihrer Struktur und Orientierung, insbesondere in ihren ersten Bildungsstadien, ist ein aussichtsreiches Anwendungsgebiet der Elektroneninterferenzen. Hierbei ist die Verwendung von Metalleinkristallen von besonderem Wert, da erst das Einkristallbild eine eindeutige Identifizierung des Oxyds, eine Aussage über seine Orientierung und u. U. die Feststellung von Abweichungen von der Normalstruktur ermöglicht. Die Untersuchung solcher Oxydschichten muß in Reflexion durchgeführt werden, um die hohe Empfindlichkeit der Methode auszunutzen, da eine Schicht, die in Reflexion Oxydbildung zeigt, in Durchstrahlung oxydfrei erscheinen kann. Die bisher erhaltenen Ergebnisse an Oxydschichten von Zink, Aluminium und anderen Einkristalloberflächen lassen das eben Gesagte erkennen^{1,2}.

Im folgenden werden die Oxydschichten untersucht, die sich auf einkristallinen Eisenflächen bei verschiedenen Drucken und Temperaturen bilden. In dem ersten, experimentellen Teil wird die Herstellung der Eisenunterlagen beschrieben, sowie die Anordnung zur Untersuchung der Oberflächen bei verschiedenen Temperaturen durch Reflexion von Elektronenwellen. In dem zweiten Teil werden die erhaltenen Ergebnisse und ihre Folgerungen mitgeteilt.

I. Experimentelles

Die Interferenzbilder wurden mit einer im Institut gebauten Elektronenbeugungsanlage aufgenommen. Von

den Einzelheiten dieser Apparatur sei an dieser Stelle der Kristallhalter hervorgehoben, der eine Beobachtung eines Objektes bei Temperaturen bis zu etwa 600°C erlaubt und wegen seiner Konstruktion bemerkenswert ist. Er ermöglicht es, das Interferenzbild während des Erwärmens des Objektes laufend zu betrachten, um z. B. die Veränderungen des Interferenzdiagrammes des Oxyds während des Erwärmens zu verfolgen. Zur Erläuterung der verwendeten Anordnung ist die Abb. 1 angefügt.

Der Ofen (12) besteht aus keramischem Material und hat Zylinderform. Er besitzt in der Mitte eine axiale Bohrung (13) für die Aufnahme des Kristallhalterkopfes (10) und eine weitere, dazu senkrechte (14) für den Durchtritt des Elektronenstrahls (15). In weiteren sechs, engeren und parallel zur Achse verlaufenden Bohrungen (16) liegen Heizspiralen, deren Windungssinn von Bohrung zu Bohrung wechselt. Der Ofen wird mit Gleichstrom von 10–20 Volt und 2–4 Ampere betrieben. Bei der Beobachtung auf dem Leuchtschirm wurde der Elektronenstrahl von der Heizwicklung nicht störend beeinflußt. Bei Aufnahmen wurde der Ofen vorsichtshalber abgeschaltet. Reflektierende Bleche, die den Ofen umgeben, setzen die Wärmestrahlung auf andere Teile der Apparatur herab. Der Ofen wird so justiert, daß der Elektronenstrahl ungehindert durch die vorgesehene Bohrung hindurchtritt.

Auf dem Kristallhalterkopf (10) aus Kupfer wird der zu erwärmende Kristall (11) von drei Klauen (9) festgehalten, die auf der Rückseite von einem Konus (8), gegen den eine Spiralfeder (7) drückt, auseinandergetrieben werden. Befestigt wird der Kristallhalterkopf an einem 40 mm langen Keramikrörchen (6), welches über ein kleines Kreuzgelenk (5) mit einem zweiten solchen Rörchen (4) verbunden ist, welches seinerseits in die Einspannvorrichtung (2) eines Objekträgers eingespannt ist. Dieser Objekträger erlaubt es, mit Hilfe von Drehdurchführungen (über Simmer-Ringe) fol-

¹ H. Raether, *Ergebn. exakt. Naturw.* **24**, 126 [1951], s. a. *Z. Naturforschg.* **4a**, 582 [1949].

² H. Ehlers, *Z. Phys.* **136**, 379 [1953].



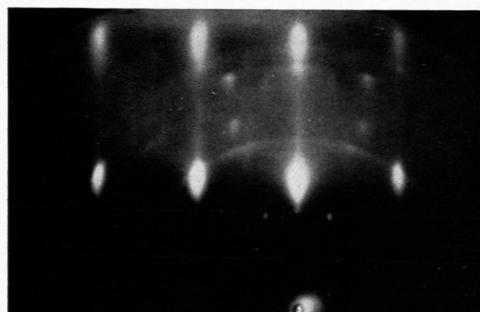


Abb. 2. Reflexionsbild einer Eisenschicht im 110-Azimut. Drittelpunkte auf 112-Richtungen weisen auf Zwillingsbildung des kubisch-raumzentrierten Eisengitters nach 112 hin. Zusätzliche Drittelpunkte, die im Diagramm Abb. 2 a nicht enthalten sind, entstehen aus Zwillingsreflexen durch Mehrfachstreuung.

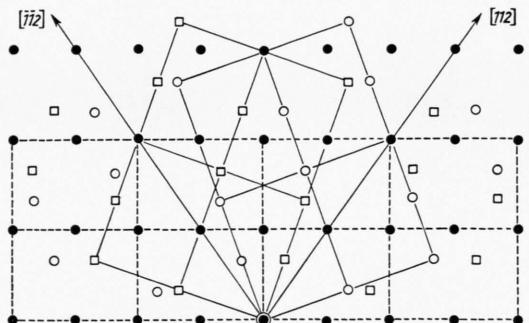


Abb. 2 a. Konstruktion des Interferenzdiagrammes Abb. 2. Schwarze Kreise: Hauptorientierung (110-Azimut), weiße Kreise: Zwillingsbildung nach 112, Quadrate: Zwillingsbildung nach $[\bar{1}\bar{1}2]$.

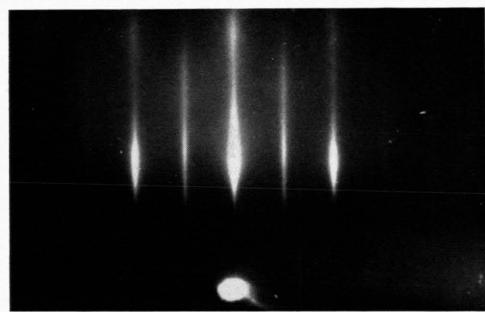


Abb. 3 a.

Abb. 3. Reflexionsaufnahme einer aufgedampften Eisenschicht. a) 110-Azimut, b) 100-Azimut. Das Interferenzbild ist überlagert von einem System von Linien, die nicht als Schwärzung von Eisenreflexen zu verstehen sind. Sie werden erklärt durch Annahme einer zweidimensionalen Anordnung von Streuzentren (noch unbekannter Herkunft) auf der Oberfläche (Würfelfläche) des Eisens.

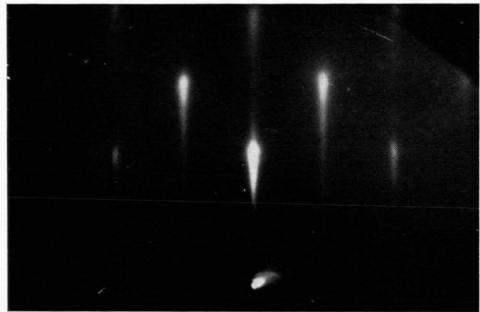


Abb. 3 b.



Abb. 4. Durchstrahlungsdiagramm einer einkristallinen Eisenfolie. Einstrahlrichtung 100. Die Schicht wurde durch Aufdampfen von Eisen auf eine NaCl-Unterlage bei 450°C hergestellt. Sie zeigt im Gegensatz zu den Reflexionsaufnahmen Abb. 6 und 8, bei der die Eisenoberfläche etwa gleichen Oxydationsbedingungen ausgesetzt war, kein Oxyd.

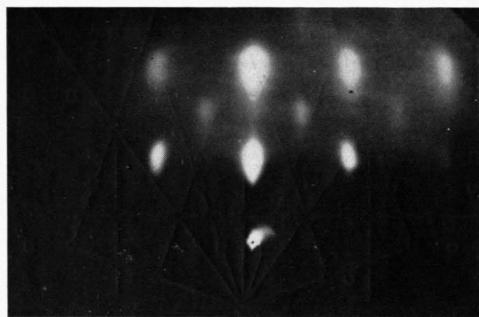


Abb. 7 a.

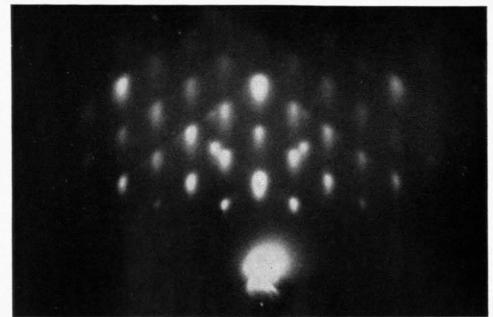


Abb. 7 b.

Abb. 7. Während der Oxydation im Vakuum von 10^{-4} Torr bei 300°C verzwilligte Spinellschicht. a) 100-Azimut b) 110-Azimut. Besonders deutlich sind die auch theoretisch als besonders intensiv zu erwarten den Reflexe zu erkennen (vgl. Abb. 7c). Das Auftreten der verbotenen Reflexe 006 usw. in Abb. 7b ist durch Mehrfachstreuung bedingt.

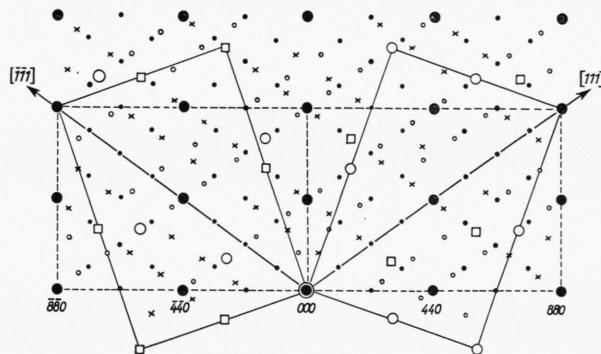


Abb. 7 c. Konstruktion des Interferenzbildes eines nach 111 verzwilligten Spinellgitters zur Erklärung der Drittelpunkte in Abb. 7 b. ●, ● = starke bzw. schwache Intensitäten des Grundgitters, ○, ○ des Zwillingsgitters nach 111 und □, x des nach $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$.

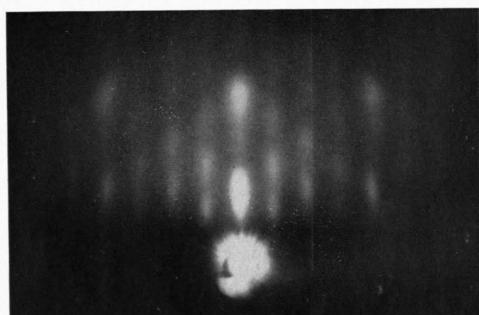


Abb. 8. Interferenzbild einer bei Raumtemperatur oxydier ten Eisenoberfläche nach Erwärmung auf 120°C im Vakuum von 10^{-5} Torr: Spinell. 110-Azimut.

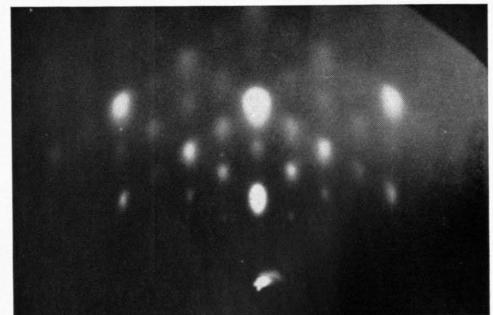


Abb. 9. Die gleiche Eisenoberfläche nach weiterem Erwärmen auf 230°C . Es fällt auf, daß der 226-Reflex entgegen der theoretisch geforderten Intensität stärker als der 115-Reflex ist. Auf diesen Punkt wird im 4. Versuch näher eingegangen.

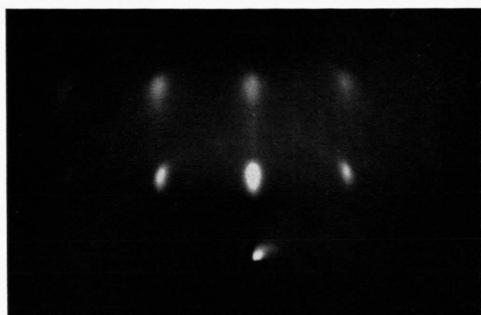


Abb. 10 a.



Abb. 10 b.

Abb. 10. Interferenzbild der Abb. 9 nach weiterem Erhitzen auf 350° C : FeO. a) 100-Azimut. b) 110-Azimut. Beide Oxydgitter bleiben während der Umwandlung des Spinells in FeO kantenparallel zueinander orientiert.

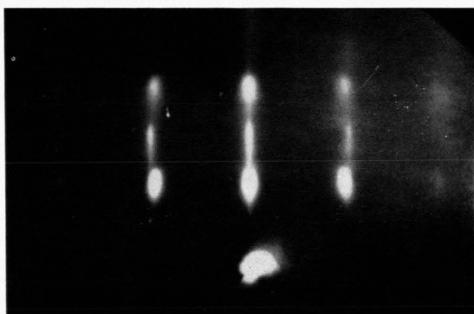


Abb. 11 a.

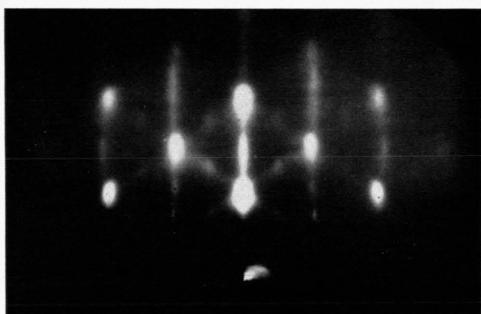


Abb. 11 b.

Abb. 11. Interferenzbild einer etwa 10 \AA dicken Oxydschicht, die sich nach zweistündiger Oxydation im Vakuum von 10^{-5} Torr bei 200° C auf einer Eisenoberfläche bildete. a) 100-Azimut. b) 110-Azimut. Auffällig ist die starke Intensität des 226-Reflexes gegenüber dem 115-Reflex (vgl. die Photometerkurve Abb. 12), der theoretisch intensiver sein sollte (226 = 3%, 115 = 16%).

Es wird eine Abweichung von der Spinellstruktur vermutet. Die Eisenreflexe sind noch erkennbar.

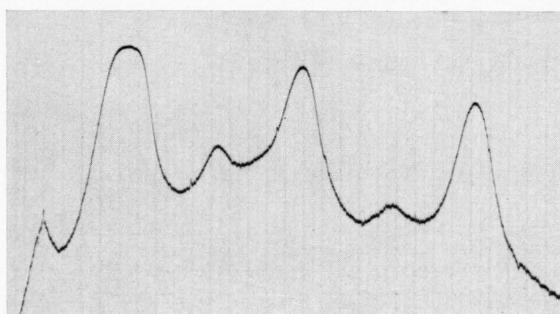


Abb. 12. Photometerkurve zu Abb. 11 b durch die Reflexe 113, 004, 115, 226, 337, 448. Sie zeigt die Umkehrung des beim Spinell zu erwartenden Intensitätsverhältnisses des 226-Reflexes und des 115-Reflexes, der intensiver sein sollte.

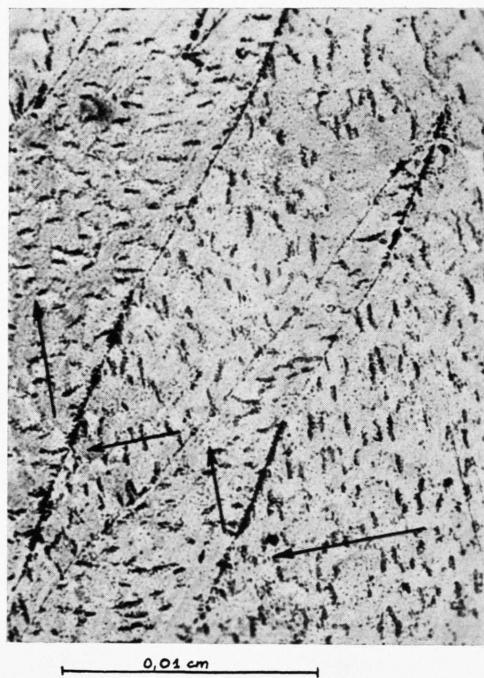


Abb. 1. Größere Weißche Bezirke in einer Eisenschicht.
Schichtdicke: 1000 Å.

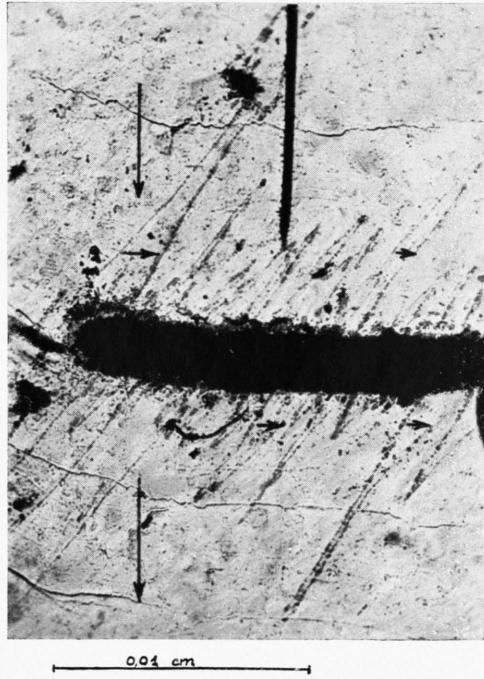


Abb. 2. Weißche Bezirke an Rissen in einer Eisenschicht.
Schichtdicke: 850 Å.

Die Magnetisierung verläuft außerhalb der Bezirke von oben nach unten und innerhalb der Bezirke von links nach rechts.

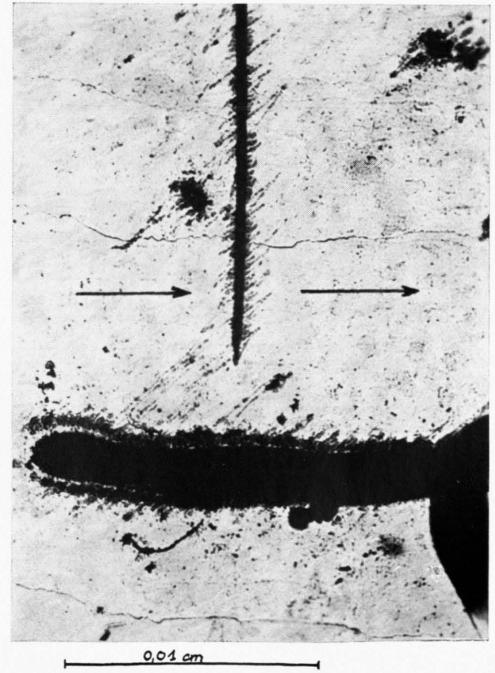


Abb. 3. Weißche Bezirke an Rissen in einer Eisenschicht.
Schichtdicke: 850 Å.

Die Magnetisierung verläuft außerhalb der Bezirke von links nach rechts und innerhalb der Bezirke von oben nach unten.

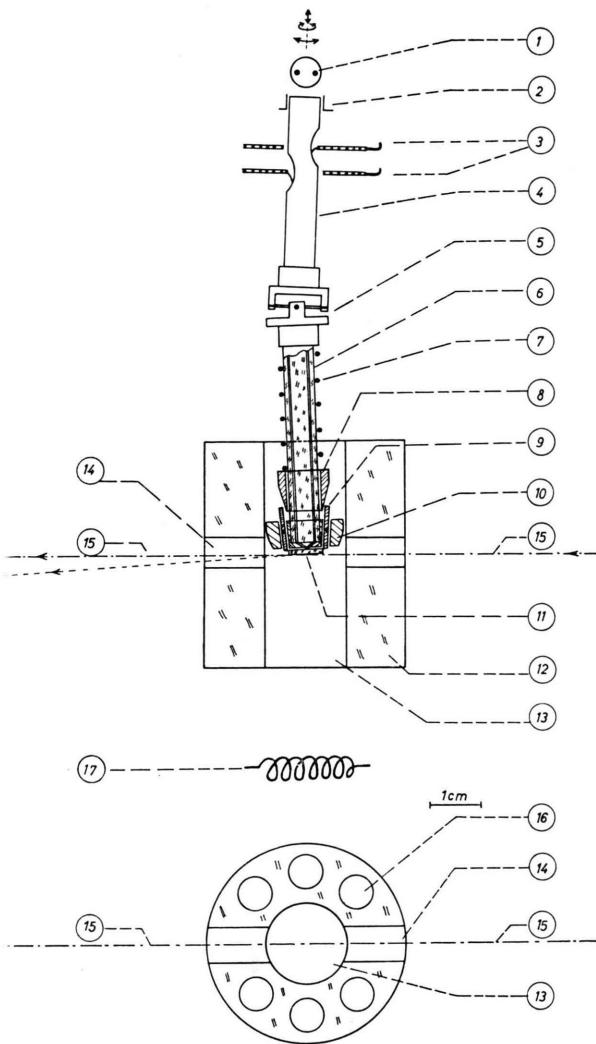


Abb. 1. Kristallhalter. (1) Querschnitt durch das keramische Rohr (4) mit den Bohrungen für die Zuleitungen des Thermoelementes. (2) Einspannvorrichtung des Objektträgers der Apparatur. (3) Thermoelementzuleitungen, unruhefederartig aufgewickelt; Kerben im Keramikröhren zur Einführung der Zuleitungen. (4) Keramikröhren. (5) Kreuzgelenk. (6) Keramikröhren. (7) Spannfeder. (8) Konus. (9) Klauen. (10) Kristallhalterkopf. (11) Kristall; auf seiner Rückseite befindet sich die Lötstelle des Thermoelementes. (12) Kristallheizofen (Keramik). (13) Axiale Bohrung des Ofens für Kristallhalterkopf. (14) Radiale Ofenbohrung für Elektronenstrahl. (15) Elektronenstrahl. (16) Bohrungen für Heizspiralen. (17) Verdampfungsofen (eisenumwickelte Wolframspirale).

gende Bewegungen des Kristalls auszuführen: 1. Heben und Senken; dabei wird der Kristallhalterkopf in der Ofenbohrung geführt. 2. Neigen des Kristalls um eine horizontale Achse, die senkrecht zum Elektronenstrahl steht; der Kristallhalterkopf ist kugelförmig abgerundet, damit er nicht in der Ofenbohrung klemmt. 3. Dre-

hen um eine senkrechte Achse; die Bewegung wird vom Kreuzgelenk übertragen. Zum Einsetzen eines Kristalls wird der Kristallhalter (1–11) auf dem Ofen herausgezogen. Der Ofen selbst wird in der Apparatur mechanisch gehalten und bleibt dort fest justiert.

Die Temperatur wird mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement gemessen. Die Lötstelle befindet sich auf der Rückseite des Kristalls. Die Keramikröhren und das Kreuzgelenk enthalten Bohrungen für die Eisen- und Konstantan-Zuleitungen. Dicht am Objektträger ist das Röhren zweimal seitlich angeschliffen. An dieser Stelle treten die Zuleitungsdrähte aus dem Röhren aus. Sie sind um das Röhren herum in zwei gegensinnigen, unruhefederartigen Spiralen (3) aufgewickelt, damit sie die Bewegung nicht behindern. Die Enden der Drähte sind durch Glasperlen hindurch aus der Apparatur vakuumdicht herausgeführt.

Zum Verdampfen des Eisens wurden spiralförmig aufgewickelte Wolframdrähte von 0,4 mm Durchmesser verwendet, auf die etwa in 0,2 mm Abstand Eisendraht von 0,2 mm Durchmesser (Klavierdraht der Firma Merck) gewickelt war. Die Spirale befand sich unterhalb der axialen Ofenbohrung in etwa 50 mm Abstand von der Kristalloberfläche, auf der sich ein Teil des verdampften Eisens niederschlug.

II. Herstellung der Eisenschichten

Die Eisenschichten wurden innerhalb der Elektronenbeugungsapparatur durch Aufdampfen auf erwärmte Lithiumfluoridspaltflächen hergestellt. Um möglichst saubere Bedingungen zu erhalten, wurde vor Beginn des Versuchs der Kristallheizofen eine Stunde lang im Vakuum auf 350°C erhitzt und währenddessen die Aufdampfspirale für einige Sekunden ausgeglüht, um sie von den Herstellungsrückständen zu befreien. Nach Abkühlen des Ofens im Vakuum wurde die Apparatur kurzzeitig geöffnet, eine frische Lithiumfluorid-Spaltfläche eingesetzt, auf 10^{-5} Torr evakuiert und der Kristall auf eine Temperatur von 350°C erwärmt, auf der er sich mindestens eine halbe Stunde lang befand. Die Kontrollaufnahme der Lithiumfluoridunterlage deutete auf einwandfreie Oberflächen. Aufgedampft wurde möglichst innerhalb weniger Sekunden, wobei darauf geachtet wurde, daß die Wolframspirale nicht durchbrannte. Der Druck in der Apparatur betrug während des Aufdampfens einige 10^{-4} Torr, danach 2 bis $5 \cdot 10^{-5}$ Torr.

Die Interferenzbilder in Reflexion zeigen die gleiche Orientierung wie auf einer Steinsalzunterlage³, d. h. die Flächendiagonale des raumzentrierten α -Eisens liegt parallel zur Würfelkante des flächenzentrierten Lithiumfluorids. Die Gitterabmessungen in der Berührungsfläche stimmen fast völlig überein, da $a_{\text{LiF}} = 4,02 \text{ \AA}$ und $\sqrt{2} a_{\text{Fe}} = 4,04 \text{ \AA}$ ist. Kikuchi-Linien fehlen, da offenbar die gut zueinander aus-

³ L. Brück, Ann. Phys., Lpz. 86, 233 [1936].

gerichteten Kriställchen der Schicht etwas (1 Grad) gegeneinander verwackelt sind. Aus dem gleichen Grunde sind häufig die Einkristallreflexe senkrecht zur reflektierenden Oberfläche strichartig auseinandergezogen. Auf einigen Eisenaufnahmen (Abb. 2*) traten im 110-Azimut Drittelpunkte auf 112-Richtungen auf, obwohl keine Abweichung des Interferenzbildes der LiF-Unterlage vorher erkennbar war. Diese Zusatzreflexe lassen sich durch Annahme einer weiteren Orientierung von Eisenkristalliten erklären, die zur Hauptorientierung in Zwillingsstellung nach 112 stehen. Abb. 2 a zeigt die Übereinstimmung mit den theoretisch zu erwartenden Reflexen. Eingezeichnet ist nur die Zwillingsbildung an der 112- und 112-Fläche. Die rechnerische Behandlung ergibt, daß durch Zwillingsbildung an den übrigen 10 112-Flächen keine weiteren Interferenzpunkte entstehen. Im 100-Azimut sind Zusatzpunkte nicht zu erwarten und wurden auch nicht beobachtet. Einige auf der Aufnahme noch sichtbare schwächere Drittelpunkte entstehen aus Zwillingsreflexen durch Mehrfachstreuung⁴.

In nicht reproduzierbarer Weise traten im Reflexionsbild häufig Linien senkrecht zur reflektierenden Oberfläche auf, wie sie in Abb. 3 wiedergegeben sind. Einige dieser Linien, wie z. B. im 110-Azimut des Eisens (Abb. 3 a), gehen nicht durch Eisenreflexe hindurch, gehören also nicht zum Reflexionsystem des Eisens. Legt man eine quadratisch-zentrierte Anordnung von Streuzentren mit der doppelten Gitterkonstanten des Eisens, $2 \cdot 2,86 \text{ \AA} = 5,72 \text{ \AA}$, zugrunde, welches kantenparallel auf der Eisenunterlage liegt, so kann man mit Hilfe dieser zweidimensionalen Schicht das dem Eisendiagramm überlagerte Liniensystem erklären. Aufnahmen im 210- und 310-Azimut bestätigen diese Vorstellung. Aus welcher Substanz diese möglicherweise monomolekularen Schichten bestehen, konnte noch nicht ermittelt werden⁵.

Abb. 4 gibt die Durchstrahlungsaufnahme einer Eisenschicht wieder, die durch Aufdampfen von Eisen auf eine NaCl-Spaltfläche bei 450°C hergestellt wurde. Zur Durchstrahlung wurde die Eisenschicht von der Unterlage durch Auflösen des NaCl

* Abb. 2, 2a, 3a, 3b, 4, 7a-c, 8, 9, 10a, 10b, 11a, 11b, 12 auf Tafel S. 48 a-c.

⁴ H. Götsche, Z. Naturforschg. **11a**, 55 [1956].

⁵ Linien ähnlicher Art wurden auf elektrolytisch polierten Kupferoberflächen beobachtet (unveröffentlicht) sowie auf PbS-Spaltflächen, die in wäßrigen Lösungen organischer Substanzen getaucht waren; s. H. Hagi hara u. H. Uchi koshi, Nature, Lond. **174**, 80 [1954].

in Wasser abgelöst. Beim Herausnehmen aus der Apparatur kam die Schicht in Berührung mit der atmosphärischen Luft. Die hierbei gebildete Oxydschicht ist sehr dünn. Da die Elektronen beim Durchlaufen der Schicht nur eine kurze Strecke im Oxyd verlaufen, sind die Oxydreflexe nicht sichtbar. Für die Untersuchung dieser dünnen Oxydschichten wird im folgenden die Reflexionsmethode verwendet, da die Elektronen bei streifendem Einfall einen großen Weg in der oberflächennahen Schicht zurücklegen, und daher das Oxyd deutlich sichtbar wird, wie man an Hand der Abb. 6 und 8 feststellt, bei denen die Eisenoberfläche den gleichen Oxydationsbedingungen ausgesetzt war.

III. Kurze Erläuterung der Eisenoxyde

Bevor die erhaltenen Ergebnisse besprochen werden, sollen die Strukturen der auftretenden Oxyde des kubisch-raumzentrierten Eisens ($a = 2,86 \text{ \AA}$), FeO und Fe_3O_4 kurz beschrieben werden^{6,7}.

FeO, Steinsalztyp NaCl , kubisch, $a = 4,28 \text{ \AA}$: Das Gitter des FeO wird aufgebaut durch eine kubisch dichteste Kugelpackung von Sauerstoffionen (Ionenradius $r = 1,32 \text{ \AA}$), deren oktaedrische Lücken mit zweiwertigen Eisenionen ($r = 0,87 \text{ \AA}$) besetzt sind. Da die Eisenionen größer sind als die Lücken ($1,32 \text{ \AA} \cdot 0,41 = 0,54 \text{ \AA}$), wird die Sauerstoffkugelpackung aufgeweitet.

Fe_3O_4 , Spinelltyp Al_2MgO_4 , kubisch, $a = 8,40 \text{ \AA}$ ⁸: Das Spinellgitter ist mit dem oben beschriebenen FeO-Gitter eng verwandt. Dies wird deutlich, wenn man acht Elementarzellen des FeO zu einer Elementarzelle mit der doppelten Gitterkonstanten ($8,56 \text{ \AA}$) zusammenstellt. Das Spinellgitter besitzt die gleiche dichteste Kugelpackung der Sauerstoffionen wie FeO, jedoch ist die Periode in der Anordnung der Eisenionen doppelt so groß. Die von den 32 Sauerstoffionen der Elementarzelle gebildeten 32 oktaedrischen Lücken sind im Spinell nur zur Hälfte besetzt, und zwar mit dreiwertigen Eisenionen. Von den 64 vorhandenen tetraedrischen Lücken sind 8 mit zweiwertigen Eisenionen besetzt.

⁶ R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Springer, 1949.

⁷ R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Interscience Publishers Inc., N. Y. 1948.

⁸ Die Gitterstruktur des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, kubisch, $a = 8,32 \text{ \AA}$, läßt sich mit Elektroneninterferenzen nicht von dem Spinellgitter des Fe_3O_4 unterscheiden.

Die Interferenzdiagramme: Der großen Verwandtschaft der Kristallgitter des FeO und des Spinell entspricht die weitgehende Ähnlichkeit der Interferenzdiagramme. Das schematische Interferenzdiagramm (Abb. 5) gilt für beide Strukturen, jedoch

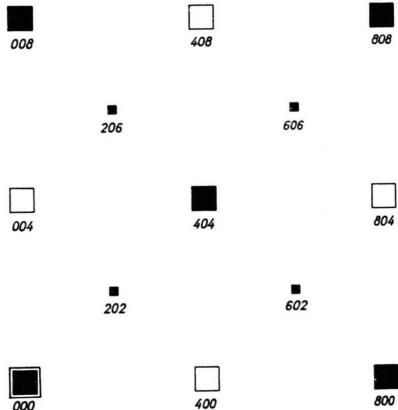


Abb. 5 a.

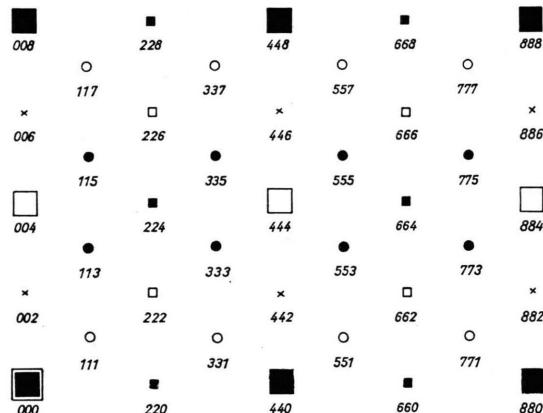


Abb. 5 b.

Abb. 5. Reflexsystem des Spinells (Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und des FeO. a) 100-Azimut. b) 110-Azimut. Das Interferenzdiagramm ist für beide Gitter das gleiche, nur die Intensitäten sind verschieden. Sie sind in Tab. 1 angegeben.

sind die Intensitäten verschieden. Für FeO sind es die vom NaCl-Typ bekannten, für den Spinell berechnen sie sich auf folgende Weise: Man faßt das Spinellgitter als Ineinandersetzung mehrerer kongruenter flächenzentrierter Teilgitter mit der Gitterkonstanten des Spinells auf. 8 Teilgitter sind mit Sauerstoffionen besetzt, 4 mit Eisenionen in oktaedrischen Lücken des Sauerstoffgerüstes, 2 mit Eisenionen in tetraedrischen Lücken. Die Anfangspunkte dieser Teilgitter sind gegen den Nullpunkt der Elementarzelle verschoben und haben gegenüber diesem die folgenden Koordinaten:

1. Eisenionen in oktaedrischen Lücken:

$$\begin{aligned} & (5/8, 5/8, 5/8) \\ & (5/8, 7/8, 7/8) \\ & (7/8, 5/8, 7/8) \\ & (7/8, 7/8, 5/8) \end{aligned}$$

3. Sauerstoffionen:

$$\begin{aligned} & (-1/8, -1/8, -1/8) & (-3/8, 3/8, 3/8) \\ & (-1/8, 5/8, 5/8) & (-3/8, -3/8, -3/8) \\ & (5/8, -1/8, 5/8) & (-3/8, 3/8, -3/8) \\ & (5/8, 5/8, -1/8) & (-3/8, -3/8, 3/8) \end{aligned}$$

2. in tetraedrischen Lücken:

$$\begin{aligned} & (0, 0, 0) \\ & (1/4, 1/4, 1/4) \end{aligned}$$

Die Strukturamplitude lautet dann bis auf einen Faktor, der, da die Teilgitter flächenzentriert sind, für gemischte Indizes Null, für ungemischte 4 ist,

$$S = f^{\text{Fe}} \sum_{m=1}^4 e^{2\pi i(\mathbf{r}_m \cdot \mathbf{b})} + f^{\text{Fe}} \sum_{n=1}^2 e^{2\pi i(\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{b})} + f^0 \sum_{p=1}^8 e^{2\pi i(\mathbf{r}_p \cdot \mathbf{b})},$$

wo f der Atomformfaktor und \mathbf{r} die oben angegebenen Koordinaten der Teilgitter bedeuten. Für die Berechnung der Strukturamplitude wurden die Reflexe in der Form

$h = 4a + 2r + u, \quad k = 4b + 2s + v, \quad l = 4c + 2t + w$ geschrieben, wo a, b, c beliebig und $r, s, t, u, v, w = 0$ oder 1. Die berechneten Strukturamplituden des Spinells Fe_3O_4 und einer mit „Spinell“ bezeichneten Struktur, die im 4. Versuch für die Erklärung von Intensitätsabweichungen herangezogen wird, sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Da in allen Fällen die Teilgitter flächenzentriert und gemischte Indizes folglich verboten sind, muß $u = v = w = 0$ oder 1. Reflexe mit $u + v + w = 1$ oder 2 treten in der Tabelle nicht auf; ihre Intensität ist Null. Um für den Vergleich der Intensitäten eine einfache Bezeichnungsweise der Reflexe zu haben, wurde für das FeO-Gitter eine Elementarzelle mit $a = 8,56 \text{ \AA}$ zugrunde gelegt.

Da Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fast genau die doppelte Gitterkonstante des FeO besitzen⁹, liegen die Reflexe des FeO und des Spinells fast aufeinander. Es ist bemerkenswert, daß das FeO keine Reflexe besitzt, die nicht mit Spinellreflexen zusammenfallen, wodurch der Nachweis des FeO neben Spinell sehr erschwert wird.

IV. Oxydationsversuche

Wie bei der Herstellung der Schichten bereits besprochen, wird auf die 350°C heiße LiF-Unterlage die Eisenschicht aufgedampft und sofort der Heizofen ab-

⁹ $2a_{\text{FeO}} = 8,56 \text{ \AA}$, $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 8,40 \text{ \AA}$ ($a_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} = 8,32 \text{ \AA}$).

$a+b+c$	$r+s+t$	$u+v+w$	Symbol	Spinell	Intensität	Spinell*	Intensität	FeO	Intensität
2 n	0	0	■	$4f_{\text{oxt}}^{\text{Fe}} + 2f_{\text{tetr}}^{\text{Fe}} + 8f^0$	100 %	$6f^{\text{Fe}} + 8f^0$	100 %	$8f^{\text{Fe}} + 8f^0$	100 %
2 n + 1	0	0	□	$-4f_{\text{oxt}}^{\text{Fe}} + 2f_{\text{tetr}}^{\text{Fe}} - 8f^0$	28 %	$-(6f^{\text{Fe}} + 8f^0)$	100 %	$-(8f^{\text{Fe}} + 8f^0)$	100 %
$\frac{2n}{2n+1}$	1	0	×	0	0 %	0	0 %	0	0 %
$\frac{2n}{2n+1}$	2	0	■	$2f_{\text{tetr}}^{\text{Fe}}$	6 %	0	0 %	0	0 %
$\frac{2n(+)}{2n+1(-)}$	3	0	□	$\pm(-4if_{\text{tetr}}^{\text{Fe}} + 8if^0)$	3 %	$\pm(-6if^{\text{Fe}} + 8if^0)$	18 %	$\pm(-8if^{\text{Fe}} + 8if^0)$	28 %
2 n	1; 3	3	●	$(1+i)(\sqrt{2}f_{\text{oxt}}^{\text{Fe}} + f_{\text{tetr}}^{\text{Fe}})$	16 %	$(1/\sqrt{2})(1-i)f^{\text{Fe}}$	1 %	0	0 %
2 n + 1	0; 2	3	●	$(1-i)(\sqrt{2}f_{\text{oxt}}^{\text{Fe}} + f_{\text{tetr}}^{\text{Fe}})$	16 %	$(1/\sqrt{2})(1+i)f^{\text{Fe}}$	1 %	0	0 %
2 n	0; 2	3	○	$-(1-i)(\sqrt{2}f_{\text{oxt}}^{\text{Fe}} - f_{\text{tetr}}^{\text{Fe}})$	0,5 %	$-(1/\sqrt{2})(1-i)f^{\text{Fe}}$	1 %	0	0 %
2 n + 1	1; 3	3	○	$-(1+i)(\sqrt{2}f_{\text{oxt}}^{\text{Fe}} - f_{\text{tetr}}^{\text{Fe}})$	0,5 %	$-(1/\sqrt{2})(1+i)f^{\text{Fe}}$	1 %	0	0 %

Tab. 1. Strukturamplituden und Intensitäten des Spinells Fe_3O_4 , des FeO und einer mit „Spinell **“ bezeichneten Struktur, die im 4. Versuch für die Erklärung von Intensitätsabweichungen herangezogen wird. Für die Reflexe wurden die Indizes $h=4a+2r+u$, $k=4b+2s+v$, $l=4c+2t+w$ gesetzt, wo a, b, c beliebig und $r, s, t, u, v, w = 0$ oder 1 sind. Die Indizes „oxt“ und „tetr“ in der Spalte „Spinell“ zeigen an, ob es sich um einen Beitrag der in oktaedrischen oder der in tetraedrischen Lücken befindlichen Eisenionen handelt. Zur Berechnung der Intensitäten wurde der Atomformfaktor $f = \text{Kernladungszahl}$ gesetzt, also $f^{\text{Fe}} = 26$ und $f^0 = 8$ und die Angabe in % der Intensität des jeweils stärksten Reflexes gemacht.

geschaltet, damit der Kristall abkühlt. Nach dem Abkühlen ($1/2$ Stde.) wird zur Kontrolle einer während des Abkühlens erfolgten Oxydation das Interferenzbild der Eisenoberfläche aufgenommen. Es ergab sich, daß nach Abkühlen des Kristalls bei einem Druck von 10^{-5} Torr im Interferenzbild keine Oxydation des Eisens festgestellt werden konnte. Mit diesen so hergestellten Flächen wurden folgende Versuche ausgeführt:

1. Oxydation bei Raumtemperatur und Drucken von etwa 1 Torr

Nach Aufbewahren der Eisenoberfläche während 10 Std. bei 1 Torr zeigte das Interferenzbild diffuse Reflexe des Spinells neben den scharfen Reflexen des Eisens. Abb. 6 zeigt schematisch das Interferenzbild. Längere Lagerung an trockener atmosphärischer Luft bewirkt ein Ansteigen der Intensität des diffusen Untergrundes. Das Interferenzbild ist das des Spinells. In Übereinstimmung mit den theoretisch geforderten Intensitäten (vgl. Abb. 5) treten im 110-Azimut die Reflexe 008, 448 (theoretisch 100%) und 004 und 444 (theoretisch 28%) besonders hervor. Die Reflexe 113 und 115 (theoretisch 16%) sind ebenfalls gut erkennbar, während der 226-Reflex (theoretisch 3%) entsprechend schwach ist. Ebenso tritt im 100-Azimut der 206-Reflex (6%) infolge seiner geringen Intensität und wegen des starken Untergrundes nur schwach aus dem Untergrund hervor.

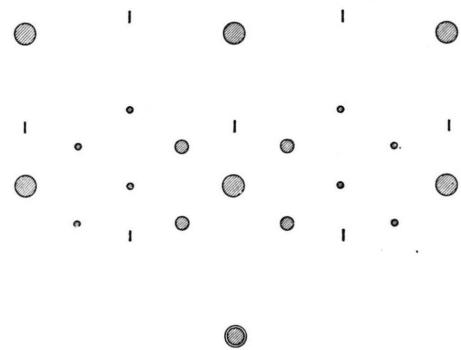


Abb. 6. Schematische Zeichnung des Interferenzdiagrammes, das nach Oxydation einer Eisenoberfläche bei Zimmertemperatur über 10 Stunden bei 1 Torr erhalten wurde. Die Oxydreflexe sind diffus und heben sich nur schwach vom diffusen Untergrund ab. Die Eisenreflexe dagegen sind scharf. Die Intensitäten sind in Übereinstimmung mit den theoretisch zu erwartenden Reflexen des Spinells (vgl. Abb. 5). Eisen- und Oxydgitter besitzen zueinander eine feste Orientierung.

Die Bildung von Spinell bei der Oxydation bei Raumtemperatur bestätigt Untersuchungen von Nelson¹⁰ an Eisenaufdampfschichten auf Glas. Die eben beschriebenen Versuche zeigen darüber hinaus, daß das Oxyd eine strenge Orientierung zur Eisenunterlage hat (siehe unten). Nach gravimetri-

¹⁰ H. R. Nelson, J. Chem. Phys. 5, 252 [1937].

schen Messungen¹¹ ist die Oxydschicht etwa 10^2 Å dick¹².

2. Oxydation bei erhöhter Temperatur und etwa 10^{-4} Torr

Wird die bei Zimmertemperatur oxydierte Schicht, deren Herstellung eben beschrieben worden ist, bei einem Vakuum von 10^{-4} Torr erhitzt, so treten die Spinellreflexe immer deutlicher hervor, während die Reflexe des Eisens und der diffuse Untergrund verschwinden. Bemerkenswert ist das Auftreten von Drittelpunkten auf 111-Richtungen. Diese lassen sich analog zum Fall des Silbers¹³ durch Zwillingsbildung nach 111 des flächenzentrierten Gitters der Sauerstoffionen im Spinell erklären. Bei dem Vergleich mit dem theoretisch zu erwartenden Interferenzbild (Abb. 7 c) fällt auf, daß im 110-Azimut (Abb. 7 b) die verbotenen Reflexe 002, 006 usw. auftreten, während sie (vgl. Abb. 7 a) im 100-Azimut fehlen. Diese Erscheinung kann durch Annahme von Mehrfachstreuung erklärt werden. So kann z. B. der 002-Reflex im 110-Azimut durch Reflexion an einer 111- und abermaliger Reflexion an einer 111-Ebene entstehen; im 100-Azimut besteht eine solche Kombination nicht.

3. Erwärmung der bei Raumtemperatur oxydierten Fläche bei etwa 10^{-5} Torr

Während im vorangehenden Versuch die bei Raumtemperatur oxydierte Oberfläche bei einem Druck von 10^{-4} Torr solange erwärmt wurde, daß sie durchoxydirt war, wird im vorliegenden Fall der Druck soweit erniedrigt, daß dies nicht eintreten kann, d. h. daß das Oxyd mit dem Eisen in Kontakt blieb. Die Aufnahmen ergaben im Gegensatz zum vorigen Versuch, daß die Interferenzbilder durch die Erwärmung nur wenig an Kontrast gewinnen, und daß während des Erhitzens eine Änderung der Reflexintensitäten eintritt, die bei 350° C zum Interferenzbild des FeO führt.

Auf der Photoplatte, die kurz vor Beendigung der Umwandlung aufgenommen wurde, sind die Interferenzbilder des Spinells und des FeO einander über-

lagert. An der Aufspaltung der beiden Gittern gemeinsamen Reflexe (z. B. 004, 008) läßt sich die Änderung der Gitterkonstanten des Fe_3O_4 in die des FeO verfolgen. Sie entspricht den zu erwartenden Werten. Vor Beginn der Aufspaltung, d. h. vor der Bildung von FeO, läßt sich bereits eine Änderung der Reflexintensitäten feststellen. In Abb. 8, die nach der Erwärmung der Schicht auf 120° C aufgenommen wurde, entsprechen die Intensitäten bis auf die intensitätsausgleichende Wirkung der Mehrfachstreuung durchaus den theoretischen; bei weiterer Erwärmung auf 230° C weichen sie merklich ab, so ist der 226-Reflex (theoretisch 3%) stärker als der 115-Reflex (16%) (Abb. 9). Auf diesen Punkt soll im 4. Versuch näher eingegangen werden.

Die Umwandlung vom Spinell in FeO bei 350° C kann als eine Besonderheit dünner, in Berührung mit der Eisenoberfläche befindlicher Oxydschichten aufgefaßt werden, da im kompakten Oxyd diese Umwandlung erst bei Temperaturen über 570° C möglich ist (Abb. 10). Damit bestätigt dieser Versuch die Ergebnisse von Gulbransen¹⁴, der bereits eine Erniedrigung des Umwandlungspunktes für dünne Schichten auf 450° C gefunden hat. Darüber hinaus zeigt sich, daß bei der Umwandlung des Spinells in FeO beide Gitter kantenparallel zueinander orientiert bleiben.

In einigen Versuchen wurde bei 200° C der Gasdruck in der Apparatur für die Dauer einiger Minuten auf 10^{-3} bis 10^{-2} Torr erhöht. Der eingeleitete Übergang vom Interferenzbild des Spinells zu dem des FeO ging dann sofort zurück, obwohl die Eisenoberfläche noch nicht durchoxydirt war. Bei Erhöhung des Gasdruckes auf 1 Torr wurden die Reflexe zu Dreiecken verzerrt. Eine weitere Erhöhung auf 1 Atmosphäre führte in einigen Fällen zur völligen Zerstörung der Orientierung.

4. Erzeugung sehr dünner Oxydschichten durch langsame Oxydation bei etwa 10^{-5} Torr

Um dünne Oxydschichten (Größenordnung 10 Å) zu untersuchen, wurden sehr ebene Eisenoberflächen nach dem Abkühlen von 350° C auf 230° C bei

bild mit diffusen Reflexen von Fe_3O_4 , wie es die Abb. 6 zeigt; s. a. O. Haase, Z. Phys. 143, 141 [1955], sowie A. Ladaage (im Erscheinen).

¹³ H. Götsche, Z. Phys. 134, 517 [1953].

¹⁴ E. A. Gulbransen, Rev. Métallurgie, Paris, 48, 336 [1951].

¹¹ U. R. Evans, An Introduction to Metallic Corrosion, Edward Arnold u. Co., London 1951.

¹² Versuche an elektrolytisch polierten Einkristallflächen von Eisen ergaben das Reflexsystem des Eisens. Eine Oxydation dieser durch die elektrolytische Politur passivierten Eisenoberfläche setzt nach Säuberung durch Kathodenerstreuung ein. Das entstehende Oxyd gibt das gleiche Interferenz-

dieser Temperatur im Vakuum von 10^{-5} Torr aufbewahrt. Nach etwa 2 Stdn. war das Interferenzbild des Oxyds deutlich zu erkennen. Die Interferenzaufnahme (Abb. 11) weist die gleiche Intensitätsabweichung auf, wie sie bei der im Versuch 3 beobachteten Umwandlung des Spinells in FeO gefunden wurde: Der 226-Reflex ist auch hier wieder stärker als der 115-Reflex. In Abb. 12 ist die Photometerkurve durch diese Reflexe wiedergegeben¹⁵. Diese Intensitätsfolge steht im Gegensatz zu den berechneten Intensitäten der Spinellstruktur, die für den 226-Reflex 3% und den 115-Reflex 16% verlangen*. Erfahrungsgemäß kann die Mehrfachstreuung Intensitäten ausgleichen, aber nicht das Intensitätsverhältnis umkehren¹⁶. Sie ist im übrigen im vorliegenden Fall gering, wie an dem Fehlen des 446-Reflexes, der wie der 006-Reflex bei Mehrfachstreuung auftreten müßte, feststellbar ist. Es ist also eine Abweichung von der normalen Spinellstruktur zu vermuten.

Um zu prüfen, ob die Gitterkonstante mit der des Spinells übereinstimmt, wurde sie gegen die des Eisens, dessen Reflexe auf der Aufnahme gleichzeitig sichtbar sind, bestimmt. Um den Einfluß der Brechung auszuschalten, wurden die waagerechten Abstände der Oxydreflexe (in Abb. 11 a) mit denen des Eisens, für das $a = 2,86 \text{ \AA}$ gesetzt wurde, verglichen. Die Genauigkeit der Messung ist eingeschränkt durch die (vermutlich infolge Verwacklung der Kristallite entstehende) ringförmige Krümmung der Oxydreflexe, die an allen dünnen, mit der Eisenoberfläche in Berührung befindlichen Oxydschichten beobachtet wurde, und die bei dieser Art der langsamem Oxidation noch am geringsten war. Wurden nur die Mitten der Reflexe zur Bestimmung der Gitterkonstanten herangezogen, so ergaben sich die Werte 8,43 Å, 8,43 Å, 8,39 Å und 8,36 Å. Entsprechende Messungen im 110-Azimut (Abb. 11 b) ergaben 8,42 Å, 8,38 Å, 8,42 Å, 8,42 Å, 8,38 Å und 8,35 Å. Der Mittelwert dieser Messungen ist $8,40 \pm 0,01 \text{ \AA}$ (Wurzel aus dem mittleren Fehlerquadrat), die vorliegende Struktur besitzt also die Gitterkonstante des normalen Spinells Fe_3O_4 .

Die Übereinstimmung der Gitterkonstanten mit der des Spinells und die Tatsache, daß die Reflexe nicht aufgespalten sind, obwohl sie verhältnismäßig

¹⁵ Daß der 226-Reflex ebenso stark erscheint wie der 004- und 448-Reflex liegt daran, daß an diesen Stellen die Photoplatte zu sehr geschwärzt ist, und die Schwärzung daher nicht mehr der Intensität proportional ist.

scharf sind, legen die Vermutung nahe, daß es sich nicht um eine bloße Mischung des Spinell- und des FeO-Gitters handelt, sondern um eine einheitliche Struktur. In der Tat läßt sich eine nur wenig abgewandelte Spinellstruktur angeben, die den beobachteten Intensitäten besser entspricht.

Ausgangspunkt war die Beobachtung, daß der 206-Reflex, der bei der starken Intensität der Oxydreflexe sichtbar sein müßte (vgl. Abb. 7 a), fehlt. Wie man aus der Tab. 1 ersieht, wird der 206-Reflex ausschließlich durch die auf Tetraederplätzen befindlichen Eisenionen hervorgerufen. Denkt man sie sich entfernt, so wäre sein Ausbleiben verständlich. Auch werden der 115- und der 117-Reflex gleich stark in Übereinstimmung mit der Interferenzaufnahme Abb. 11 b. Diese Struktur hat zwei Schwächen: erstens ist der 226- (jetzt 6%) immer noch schwächer als der 115-Reflex (jetzt 10%), zweitens ist das Gitter nicht elektrisch neutral. Die herausgenommenen Eisenionen müssen im Gitter untergebracht werden. Eine statistische Verteilung aller Eisenionen auf alle oktaedrischen Lücken entspricht nicht der Beobachtung, da dann der 115- und der 117-Reflex Null wären; in der Interferenzaufnahme sind sie aber deutlich zu erkennen. Es wurde daher zur Erklärung der Aufnahme 11 folgende Struktur herangezogen: Das Sauerstoffionengerüst bleibt erhalten; ebenso bleiben die dreiwertigen Eisenionen auf ihren bisherigen Oktaederplätzen. Von der Struktur des normalen Spinells unterscheidet sie sich nur dadurch, daß die zweiwertigen Eisenionen sich nicht auf Tetraederplätzen befinden, sondern sich statistisch auf die im Spinell noch freien Oktaederplätze verteilen. Die Intensitäten dieser abgewandelten Spinellstruktur sind in der zweiten Spalte „Spinell*“ der Tabelle angegeben. Wie man sieht, werden die Einzelheiten des Interferenzbildes richtig wiedergegeben: Das Fehlen des 206-Reflexes im 100-Azimut, die Gleichheit der Intensitäten der Reflexe 115 und 117 und insbesondere die beobachtete Intensitätsumkehr zwischen 115- und 226-Reflex.

5. Die beobachtete Orientierung der Kristallgitter zueinander

In den vorstehend beschriebenen Versuchen weisen die Oxydkristallite eine bestimmte Orientierung zu-

¹⁶ J. M. Cowley, Acta Cryst. 6, 516 [1953].

* Auch wenn man die Winkelabhängigkeit der Atomstreuamplitude berücksichtigt, ergibt die Berechnung für den 226-Reflex eine viel geringere Intensität als für den 115-Reflex.

einander und zum Eisen auf. Sie ist bei allen Versuchen die gleiche und folgende: FeO und Spinell (und ebenso das unter der Eisenoberfläche liegende LiF) sind zueinander kantenparallel orientiert. Gegen diese Gitter ist das Eisen in der Berührungs ebene um 45 Grad gedreht, so daß die in dieser Ebene befindlichen Flächendiagonalen des Eisens parallel zu Würfelkanten der übrigen Gitter stehen (vgl. Abb. 13), d. h.

Ebene $(001)_{\text{Fe}} \parallel (001)_{\text{LiF, FeO, Spinell}}$

Richtung $[110]_{\text{Fe}} \parallel [100]_{\text{LiF, FeO, Spinell}}$.

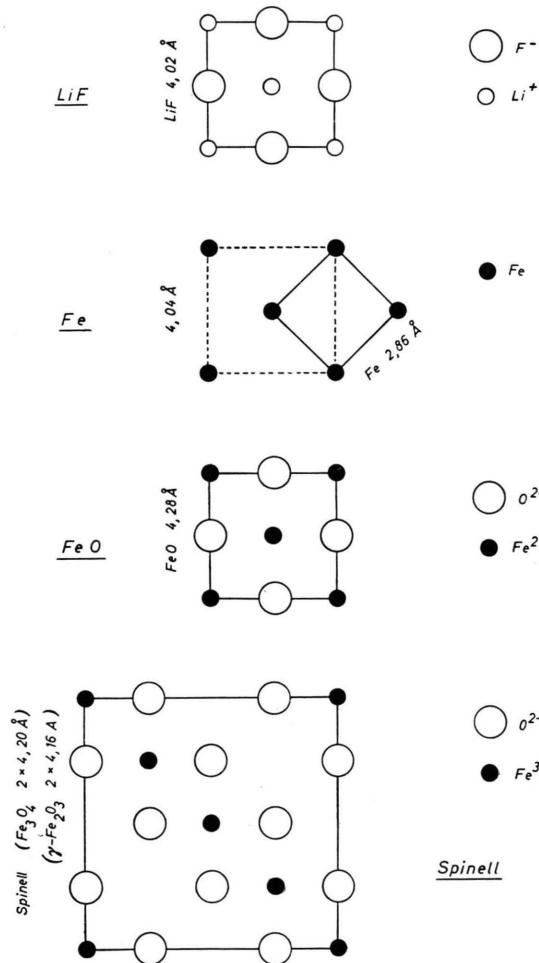


Abb. 13. Beobachtete Orientierung der Kristallgitter zueinander. Die Oxydgitter (und das LiF-Gitter) sind kantenparallel zueinander orientiert. Das Eisengitter ist gegen diese in der Oberfläche um 45 Grad gedreht. Die Gitterabmessungen in der Berührungs ebene (gleich Bildebene) stimmen fast völlig überein, da $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=8,40 \text{ \AA}$, $(a_{\gamma}-\text{Fe}_2\text{O}_3=8,32 \text{ \AA})$, $2a_{\text{FeO}}=8,56 \text{ \AA}$, $2\sqrt{2}a_{\text{Fe}}=8,08 \text{ \AA}$ ($2a_{\text{LiF}}=8,04 \text{ \AA}$).

Die Versuche bestätigen damit für niedrige Temperaturen bis Zimmertemperatur die Orientierungsbefunde von Mehl, McCandless und Rhines¹⁷, die die bei 700°C gebildeten dicken Eisenoxydschichten mit Röntgenstrahlen untersucht haben.

VI. Diskussion des Orientierungsvorganges (Modell)

1. FeO-Spinell

Die Kantenparallelität beider Gitter, die bei der Umwandlung des Spinells in FeO im dritten Versuch beobachtet wurde, läßt sich durch die Annahme erklären, daß das Gerüst der Sauerstoffionen, welches in beiden Gittern das gleiche ist, auch während der Umwandlung erhalten bleibt und dadurch die Orientierung bewahrt. Währenddessen können sich die verhältnismäßig kleinen Eisenionen in den Lücken dieser dichtesten Kugelpackung zum Spinellgitter umgruppieren. Der Unterschied in der chemischen Zusammensetzung beider Gitter wird etwa dadurch ausgeglichen, daß bei der Umwandlung von Spinell zu FeO Eisenionen von der Eisenoberfläche nachdiffundieren und bei der umgekehrten Umwandlung sich das Eisen an den Grenzen zwischen den Kristalliten sammelt oder bei genügendem Sauerstoffdruck zur Grenzfläche Oxyd – Gas diffundiert, wo es neues Oxyd bildet. Infolge der im FeO vorhandenen Eisenfehlstellen ist der Unterschied der chemischen Zusammensetzung geringer als die chemische Formel angibt¹⁸.

2. Oxyd auf Eisen

Um das Auftreten der beobachteten Orientierung der Oxyde auf der Eisenoberfläche zu veranschaulichen, ist in Abb. 14 das Eisen in einer tetragonal flächenzentrierten Elementarzelle

$$(a = b = 2,86 \cdot \sqrt{2} = 4,04 \text{ \AA}, c = 2,86 \text{ \AA})$$

dargestellt, welche zu der raumzentrierten um 45° gedreht und kantenparallel zu den Oxyden orientiert ist. Die c -Achse steht senkrecht zur Oberfläche. Zur Beschreibung des Orientierungsvorgangs wird nun die Annahme gemacht, daß sich der Sauerstoff in Form von Ionen an die in Abb. 14 mit großen, weit

¹⁷ R. F. Mehl, E. L. McCandless u. F. H. Rhines, Nature, Lond. **137**, 702 [1936].

¹⁸ E. R. Jette u. F. Foote, J. Chem. Phys. **1**, 29 [1933].

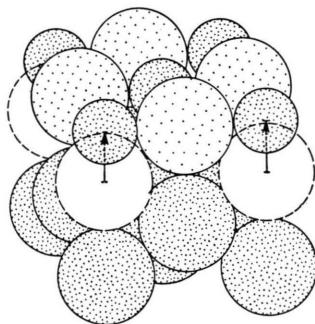


Abb. 14. Modell zur Übertragung der Orientierung des Eisenkristallgitters auf das Oxyd-Gitter bei der Oxydation einer Eisenoberfläche. Große, eng gepunktete Kugeln: Fe-Atome ($r=1,28 \text{ \AA}$), kleine gepunktete Kugeln: Fe^{2+} -Ionen ($r=0,87 \text{ \AA}$), große, weit gepunktete Kugeln: O-Ionen ($r=1,32 \text{ \AA}$), gestrichelte weiße Kugeln: ehemalige Plätze der Eisenatome, die sich nach der Ionisierung bei der Oxydbildung in Richtung des Pfeiles bewegt haben. Die dabei gebildete Fläche ist bereits eine FeO -Fläche, auf der dann das Oxyd weiterwächst. Wegen der Verwandtschaft zum Spinell kann sich die Schicht leicht in diesen umwandeln.

gepunkteten Kugeln bezeichneten Stellen legt, wo er in enge Berührung mit der Unterlage kommt. Die durch den Sauerstoff ionisierten Eisenatome, die sich vorher an den gestrichelt gezeichneten Plätzen befanden, haben jetzt als zweiwertige Ionen einen geringeren Radius ($0,87 \text{ \AA}$) und können nach Bewegung in Richtung des eingeziehenen Pfeiles zwischen die Sauerstoffionen treten. Die auf diese Weise entstandene neue Gitterebene ist gleichzeitig Würfelfläche des FeO . Wegen der Ähnlichkeit des FeO mit dem Spinell kann sich diese Schicht leicht dadurch in Spinell umwandeln, daß bestimmte Eisenionen dieser Schicht ihre Plätze verlassen. Das weitere Wachstum des Oxyds in der nunmehr durch die Sauerstoffionen festgelegten Orientierung findet an der Grenzfläche Gas – Oxyd statt, wohin die Eisenionen über Eisenfehlstellen des bereits gebildeten Oxyds gelangen.

¹⁹ Im FeO befinden sich in den 32 oktaedrischen Lücken der 32 Sauerstoffionen 32 zweiwertige Eisenionen. Bei der Umwandlung zu Spinell wandelt sich die Hälfte in drei-

Unter günstigen Bedingungen, wie im 3. Versuch, braucht diese FeO -Schicht nicht aus einer einzigen Gitterebene zu bestehen, sondern kann eine endliche, nachweisbare Dicke besitzen.

Die im 4. Versuch beobachtete abweichende Spinnellstruktur ist offenbar als Zwischenstadium bei der Umwandlung des FeO in Spinnell aufzufassen. Da bei dieser Umwandlung 16 der 32 Eisenionen in der Elementarzelle des FeO ($a=8,56 \text{ \AA}$) weiter auf ihren Oktaederplätzen bleiben¹⁹ und diese bei der Abwanderung der überzähligen 8 Eisenionen zur Erhaltung der Elektroneutralität in den dreiwertigen Zustand übergehen, darf man annehmen, daß die abwandernden 8 Eisenionen nicht aus diesen Plätzen stammen, sondern aus denjenigen, die im zukünftigen Spinnell frei werden. Man gelangt so zwangsläufig zu der vorgeschlagenen spinnellartigen Zwischenstruktur, da in diesem Stadium 8 zweiwertige Eisenionen auf den im Spinnell freien Oktaederplätzen statistisch verteilt zurückbleiben. Ganz entsprechend wird man bei der im 3. Versuch beobachteten Umwandlung des Spinnells in FeO annehmen, daß die auf Tetraederplätzen befindlichen Eisenionen als Vorbereitung der Umwandlung sich auf die noch freien Oktaederplätze verteilen, die dann bei der völligen Umwandlung zu FeO von den herandiffundierenden Eisenionen vollständig aufgefüllt werden.

Diese Untersuchungen wurden als Diplomarbeit im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg durchgeführt. Dem Leiter des Institutes, Herrn Prof. Dr. H. R a e t h e r, danke ich für die Anregung und Förderung der Arbeit.

Für die Unterstützung der Arbeiten durch Überlassung von Geräten danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Die Firma Leitz - Wetzlar stellte freundlicherweise das Kristallmaterial zur Verfügung.

wertige Eisenionen um und bleibt auf ihren Plätzen. 8 Eisenionen verlassen das Gitter, die übrigen 8 nehmen bestimmte tetraedrische Lücken in der Sauerstoffkugelpackung ein.

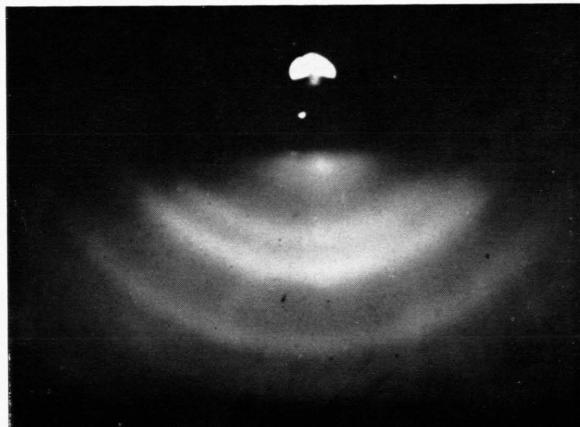


Abb. 2. Beugungsdiagramm einer bei Zimmertemperatur auf eine KCl-Spaltfläche aufgedampften Silberschicht.

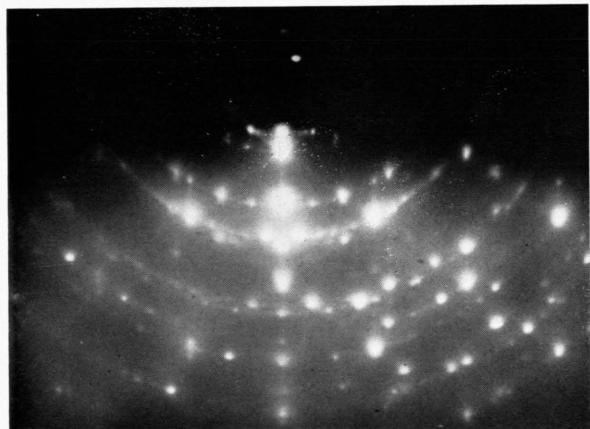


Abb. 3. Beispiel einer Beugungsaufnahme von einer getemperten Aufdampfschicht. Schicht der Abb. 2 10 Min. auf 300°C erhitzt.

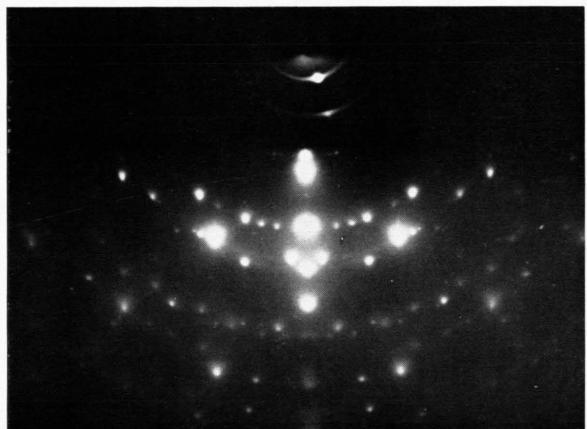


Abb. 4. Dieselbe Schicht auf 500°C erhitzt.

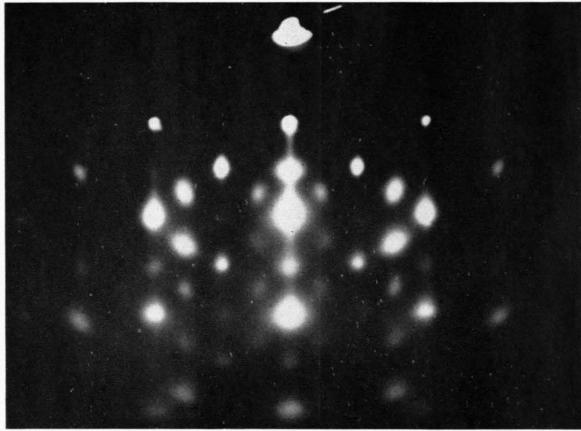


Abb. 9. Beugungsaufnahme mit Mehrfachstreuung von KCl-Unterlage mit Silber-Aufdampfschicht. 110-Azimut.

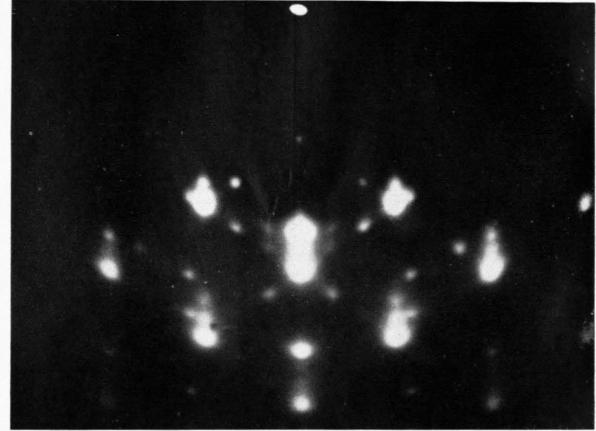


Abb. 11. Beugungsaufnahme mit Mehrfachstreuung zwischen Kristallen der 111- und 100-Orientierung.

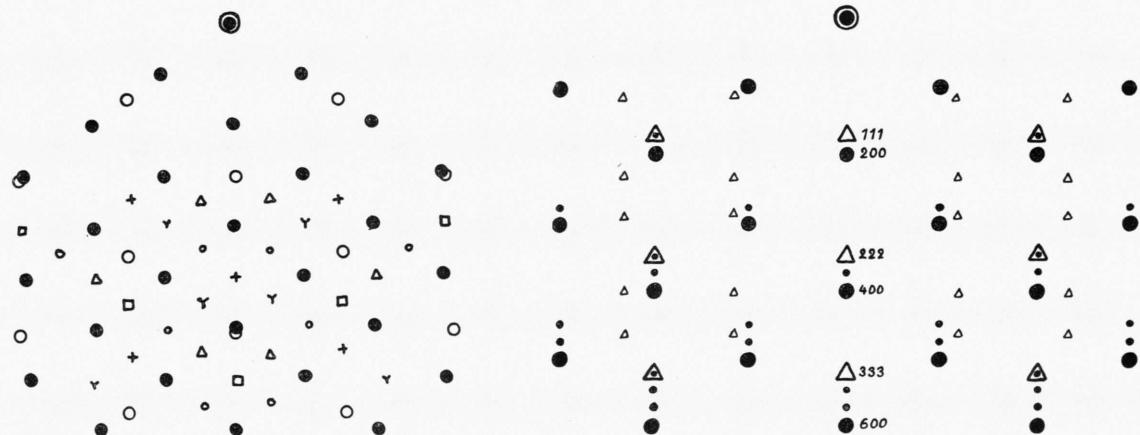


Abb. 10. Theoretisches Beugungsdiagramm mit Mehrfachstreuung wie in Abb. 9. \bigcirc = Silberreflex, \bullet = KCl-Reflex. Die Mehrfachstreuungsreflexe werden durch folgende KCl-Reflexe erzeugt: Y durch 111 und $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, Δ durch 222 und $\bar{2}\bar{2}\bar{2}$, $+$ durch 200, \square durch 400 und \circ durch 311 und $\bar{3}\bar{1}\bar{1}$. Es wurde hier angenommen, daß die zweite Reflexion in der Silberschicht stattfindet.

Abb. 12. Beugungsdiagramm der Abb. 11 theoretisch (ohne Berücksichtigung der Zwillingspunkte). \bullet = Reflexe von Kristallen mit Würfelfläche parallel zur Unterlage, Δ = Reflexe von Kristallen mit Oktaederfläche parallel zur Unterlage. Große Dreiecke: 112-Azimut (Abb. 5d), kleine Dreiecke 110-Azimut (Abb. 5a), \bullet = Mehrfachstreuungsreflexe.