

Über die Abbildungen von Versetzungen durch Abdampfstrukturen auf NaCl-Kristallen *

Von H. BETHGE und W. KELLER

Institut für experimentelle Physik der Universität Halle
(Z. Naturforsch. 15 a, 271—272 [1960]; eingegangen am 8. Februar 1960)

In zwei vor kurzem erschienenen Mitteilungen ¹ konnte gezeigt werden, daß durch Aufdampfung von z. B. NaCl auf eine NaCl-Spaltfläche die Durchstoßpunkte von Versetzungen für den Zweck der elektronenmikroskopischen Beobachtung zur Abbildung gebracht werden können. Es wird in beiden Arbeiten auch darauf hingewiesen, daß die im Verlauf dieser Untersuchungen elektronenmikroskopisch beobachteten und durch Sublimation im Hochvakuum entstandenen Abdampfstrukturen sehr viel mehr Einzelheiten zeigen, als die von KERN und PICK ² und AMELINCKX und VOTAVA ³ beschriebenen, bei Temperaturen dicht unter dem Schmelzpunkt in freier Atmosphäre erzielten. Diese im Hochvakuum erhaltenen Abdampfstrukturen wurden inzwischen näher untersucht **. Es zeigte sich, daß auch hierdurch Versetzungen außerordentlich eindrucksvoll elektronenmikroskopisch abbildbar sind. Durch die Beobachtung der um den Durchstoßpunkt herum ausgebildeten Abdampfstrukturen von atomarer Höhe werden für den Fall der Schraubenversetzungen Aussagen zur Größe des BURGERS-Vektors ermöglicht. Untersucht wurden die Abdampfstrukturen auf Würfelspaltflächen.

Zur experimentellen Durchführung sei folgendes bemerkt. Bei einem Ausgangsvakuum von etwa 10^{-5} Torr werden die Kristalle auf eine Temperatur von 450 bis 550 °C erwärmt. Hierzu werden die Kristalle durch einen im Vakuumrezipienten untergebrachten und in einer Richtung offenen Röhrenofen aus Kupfer mit verchromter Oberfläche gehalten. Nach erfolgter Abdampfung und anschließender Abkühlung auf 100 °C erfolgt unmittelbar die Präparation des Abdruckfilmes. Um auch Abdampfstrukturen in Höhe von Netzebenenabständen zur elektronenmikroskopischen Abbildung zu bringen, wurde die von BASSETT ⁴ angegebene Methode der Golddekoration verwendet. Dieses Verfahren hat sich auch bei anderen Arbeiten unseres Laboratoriums zur Sichtbarmachung feinsten Oberflächenstrukturen ausgezeichnet bewährt. Es wird hierzu zunächst auf die Kristalloberfläche sehr dünn Gold aufgedampft. Die auftretenden Goldatome bilden keine homogene Schicht, sondern durch Sammelkristallisation Kriställchen von wenigen 10 Å Durchmesser. Auf ungestörten Kristall-

bereichen sind die Kriställchen statistisch verteilt; an Kanten und Stufen jedoch sind sie entlang diesen angeordnet. Ein nachfolgend aufgedampfter Kohlenstofffilm hüllt die Goldkriställchen genügend ein, so daß diese im vom Kristall entfernten Kohlenstofffilm eingebettet sind. Bei der elektronenmikroskopischen Durchstrahlung eines so hergestellten Abdruckes wird aus der abgebildeten Anordnung der Goldkriställchen die ursprünglich auf dem Kristall vorliegende Struktur erkennbar. Es ist genügend gesichert, daß durch dieses Präparationsverfahren Stufen abzubilden sind, deren Höhe nur einen Netzebenenabstand beträgt. Selbstverständlich muß in diesem Fall die Ausdehnung der Stufe ein Vielfaches des mittleren Abstandes der Goldkriställchen betragen.

Nachfolgend sollen die als typisch zu bezeichnenden Abdampfstrukturen beschrieben werden.

Abb. 1 * zeigt die an einer größeren Spaltstufe zu beobachtenden Strukturen. Eine solche Spaltstufe ist in der Regel terrassenartig aus zahlreichen Einzelstufen aufgebaut. Von diesen geht im Bereich der Spaltstufe der Kristallabbau aus. Über die Höhe der Kanten der so entstehenden Lamellen kann vorerst nichts ausgesagt werden, vor allem deswegen, weil diese sicherlich eine Feinstruktur besitzen, die unterhalb des Auflösungsvermögens liegt. Bei den in der Umgebung der Spaltstufe zu sehenden konzentrischen, ringförmigen Lamellen sollte es sich — wenn auch nicht in sehr ausgeprägter Form — um Abdampfstrukturen an durch die Oberfläche hindurchstoßende Stufenversetzungen handeln (s. u.).

Abb. 2 zeigt die um Schraubenversetzungen herum ausgebildeten Abdampfstrukturen. Diese sind in Übereinstimmung mit den von FRANK ⁵ gegebenen Vorstellungen. Die erste Abdampfung beginnt an der auf der Spaltfläche vorliegenden, vom Durchstoßpunkt der Schraubenversetzung ausgehenden Stufe, deren Höhe durch den BURGERS-Vektor gegeben ist. Da der Anfangsort der Stufe festliegt, windet sich diese im weiteren Verlauf der Abdampfung zu einer Spirale auf. Es ergibt sich eine einfache Spirale (s. Abb. 2 unten und Abb. 3), wenn die Schraubenversetzung einen BURGERS-Vektor von einem Netzebenenabstand ($a/2$) hat. Die obere Figur der Abb. 2 gibt ein Beispiel für die weniger häufig aufzufindenden Doppelspiralen. Diese sind durch einen BURGERS-Vektor der Größe a zu erklären ⁶. Der einfachste Zusammenhang ist durch die Aufspaltung der Versetzung $a[100] \rightarrow a/2[101] + a/2[101]$ in einem Kristallbereich unmittelbar an der Oberfläche gegeben. Eine einfache Spirale, für die aus der Wechselwirkung

* Über die hier mitgeteilten Ergebnisse wurde auf der 9. Tagung der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie in Freiburg (Okt. 1959) vorgetragen. Phys. Verh. 10, 205 [1959].

¹ H. BETHGE, in Ber. 4. Internat. Kongreß für Elektronenmikroskopie, Springer-Verlag, Berlin (z. Zt. im Druck).
² H. BETHGE u. V. SCHMIDT, Z. Naturforsch. 14 a, 307 [1959].
³ E. KERN u. H. PICK, Z. Phys. 134, 610 [1953].

⁴ S. AMELINCKX u. E. VOTAVA, Naturwiss. 41, 422 [1954].

** Erwähnt sei, daß in einer Untersuchung zur Verdampfungsgeschwindigkeit von O. KNACKE, R. SCHMOLKE und I. N.

STRANSKI (Z. Krist. 109, 184 [1957]) die Abdampfstrukturen auf KCl elektronenmikroskopisch beobachtet wurden. Die Ergebnisse sind mit den hier mitgeteilten nicht vergleichbar.

⁴ G. A. BASSETT, Phil. Mag. 3, 1042 [1958].

* Abb. 1 bis 7 auf Tafel S. 272 a, b.

⁵ F. C. FRANK, Disc. Faraday Soc. 5, 48 [1949].

⁶ BURGERS-Vektoren für Schraubenversetzungen von der Größe der Gitterkonstanten sind durch Rechnungen von H. B. HUNTINGTON et al. (Phys. Rev. 100, 1117 [1955]) wahrscheinlich gemacht.



mit benachbarten Abdampfstrukturen (s. nachfolgende Diskussion) auf eine Stufenhöhe von a zu schließen ist, wurde nur wenige Male gefunden.

Abb. 3 zeigt, wie sich zwei Spiralen, die an Schraubenversetzungen mit entgegengesetztem Vorzeichen entstanden sind, zu ringförmigen Lamellen vereinigen; der Abstand der Versetzungen beträgt $0,7 \mu$.

In der Abb. 4 sind die um den Durchstoßpunkt einer Stufenversetzung entstandenen Abdampfstrukturen wiedergegeben. Da diese Aufnahme einen Ausschnitt aus einer über eine Länge von 70μ zu verfolgenden, längs einer Geraden wiederholten Anordnung gleicher Strukturen zeigt, ist hier mit guter Sicherheit von in einer Kleinwinkelkorngrenze (*tilt-boundary*) aufgereihten Stufenversetzungen zu sprechen. Die Entstehung des um eine Stufenversetzung herum zu beobachtenden ringförmigen Lamellensystems ist nicht so unmittelbar verständlich wie die Ausbildung der Abdampf lamelle um eine Schraubenversetzung. Es sollte sich hier um die von FRANK⁷ theoretisch geforderte Gleichgewichtsform der Oberfläche an einer Versetzung handeln. Es ist dazu notwendig, daß zu Beginn der Entstehung einer ringförmigen Lamelle zunächst ein Gitterbaustein im Bereich der Versetzung aus der abgeschlossen zu denkenden Netzebene entfernt wird. Von hier aus erfolgt dann entsprechend den Vorstellungen von KOSSEL und STRANSKI der weitere Abbau in „wiederholbaren Schritten“. Dieser Mechanismus muß für jede Lamelle jeweils neu ausgelöst werden. Ob aus einer gelegentlich zu beobachtenden, vornehmlich in einer Richtung ausgeprägten Asymmetrie der geschlossenen Lamellen auf die Orientierung der Stufenversetzung zu schließen ist, kann noch nicht entschieden werden.

Daß mit großer Wahrscheinlichkeit die Stufenhöhe der um Versetzungen herum ausgebildeten Lamellen nur einen Netzebenenabstand beträgt, kann aus mehreren Aussagen gefolgert werden. Wie vorstehend schon erwähnt, ist gesichert, daß Stufen atomarer Höhe abgebildet werden. Aus den Einzelheiten im Bereich des Zusammentreffens der von den zwei Schraubenversetzungen ausgelösten Lamellen in Abb. 2 geht hervor, daß die Stufenhöhe in beiden Lamellensystemen gleich ist. Wäre dies nicht der Fall, dann könnte nicht jeweils eine Lamellenkante mit gerade einer anderen zusammentreffen und eine gemeinsame Stufe bilden. Da aber Stufen mit einer vielfachen Höhe von $a/2$ und einer auf einen Netzebenenabstand gleichen Stufenhöhe wenig wahrscheinlich sind, sprechen die beobachteten Strukturen der Abb. 2 für die zur Erklärung der Einfach- und Doppelspirale gemachten Voraussetzungen der Abdampfung in monoatomaren Stufen. Ebenso lassen sich für die Stufenhöhen der ringförmigen Lamellen um Stufenversetzungen aus der Wechselwirkung mit Lamellen um Schraubenversetzungen Aussagen zur Stufenhöhe gewinnen. Das hierzu vorliegende Bildmaterial spricht ebenfalls für atomare Stufen. Erwähnt sei, daß auch aus der Beeinflussung der Lamellen durch während der Abdampfung bewegte Versetzungen die Stufenhöhen zu diskutieren sind. Hierauf soll an anderer Stelle eingegangen werden.

In der Abb. 5 ist eine Abdampfstruktur wiedergegeben, die unter den gleichen Bedingungen – aber mit einer merklich geringeren Häufigkeit – wie zu den Strukturen der Abb. 2 und 3 entsteht. Die Stufen in diesen pyramidenförmigen Gruben sind von unterschiedlicher Höhe. Ebenso sind die Lamellenbreiten stark schwankend. Gegenüber dem Abbau in der Ebene ist der Abbau in die Tiefe deutlich bevorzugt. Über die diese tieferen Gruben verursachenden Kristallstörungen sind Aussagen nur unter Vorbehalt möglich. Sollten auch hier Versetzungen der Anlaß sein, dann müßten diese gegenüber den die zuvor beschriebenen Strukturen hervorrufenden Versetzungen zu unterscheiden sein. Denkbar wäre, daß hier Verunreinigungen eine Rolle spielen.

Von Interesse ist der Einfluß von Temperatur und Abdampfzeit auf die Entwicklung der Strukturen. Für den Beginn des Abdampfens bei 450°C nach 10 min gibt die Abb. 6 zwei Beispiele. Gegenüber der Abb. 1 ist an einer auch hier in den Aufnahmen wiedergegebenen gröberen, terrassenartig aufgebauten Spaltstufe noch keine merklich ausgeprägte Abdampfung festzustellen. Es sind auch noch teilweise die für eine Spaltfläche typischen, von der gröberen Spaltstufe fortlaufenden einzelnen Spaltlamellen (Abb. 6 a, unten links) vorhanden. In der Abb. 6 b (s. Pfeil) ist das Anfangsstadium zur Entstehung der Abdampfstruktur um eine Schraubenversetzung zu erkennen. Die zahlreich zu beobachtenden einzelnen ringförmigen Abdampf lamellen haben überwiegend sicher nichts mit zur Oberfläche durchstoßenden Versetzungen zu tun, denn eine erneute Abdampfung in jeweils tiefer liegenden Ebenen erfolgt innerhalb dieser Strukturen. Bei einer längeren Abdampfzeit bei 450°C sind fast nur Spirallamellen aufzufinden. Die Strukturen an Stufenversetzungen sind hier so wenig entwickelt, daß sie zum großen Teil von den Spiralen überdeckt werden. Bei höheren Temperaturen ($500-550^\circ\text{C}$) tritt dieser Unterschied in der Ausbildung der beiden Strukturen zurück. Die gegenseitige Beeinflussung der Abdampfstrukturen ist allerdings jetzt sehr beträchtlich. Die Angabe der Versetzungsdichte verlangt deshalb eine sorgfältige Diskussion unter Berücksichtigung der jeweils vorliegenden Abdampfbedingungen. Keinesfalls ist eine Aussage aus der lichtmikroskopischen Aufnahme der Abdampfstrukturen erlaubt. So sind z. B. auf der Abb. 7 lediglich die quadratischen Strukturen eindeutig als die zuvor beschriebenen (Abb. 5) pyramidenförmigen Gruben anzusprechen.

Auf Einzelheiten der durch Temperatur und Abdampfzeit beeinflussten Strukturen, sowie auf die Abhängigkeit der bemerkenswert gut äquidistanten Ausbildung der Lamellen, soll an anderer Stelle ausführlich eingegangen werden.

Herrn Professor Dr. MESSERSCHMIDT danken wir für das unserer Arbeit entgegengebrachte Interesse.

⁷ F. C. FRANK, Acta Cryst. 4, 497 [1951].

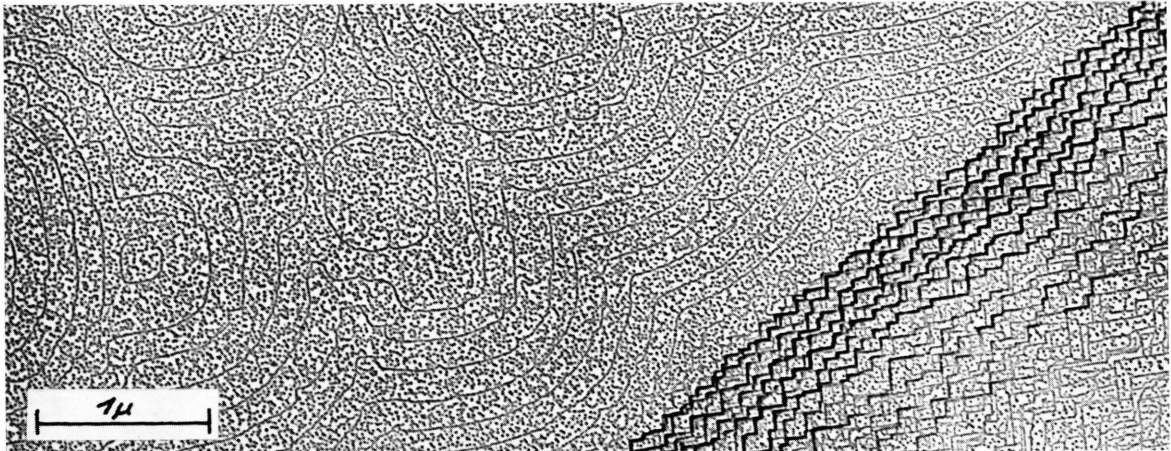


Abb. 1. Abdampfstrukturen im Bereich einer größeren Spaltstufe. Bedingungen: 500 °C, 30 min. Vergr.: 23 000-fach.

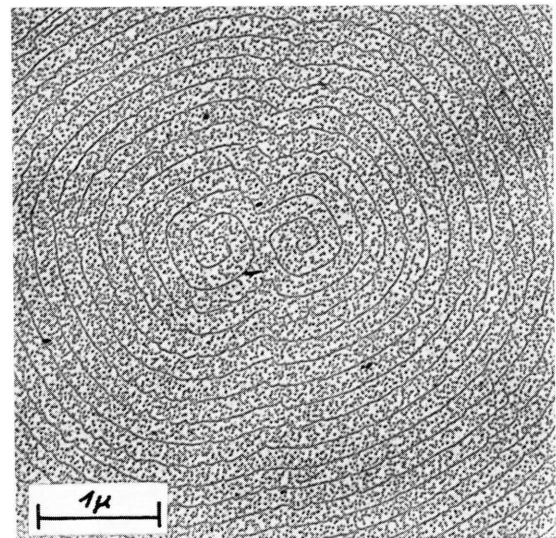


Abb. 3. Um zwei Schraubenversetzungen mit entgegengesetztem Vorzeichen herum ausgebildete Abdampfstrukturen. Bed.: 450 °C, 120 min. Vergr.: 16 000-fach.

Abb. 2 (links). Abdampfstrukturen um die Durchstoßpunkte von Schraubenversetzungen mit unterschiedlichem BURGERS-Vektor. Bed.: 450 °C, 120 min. Vergr.: 16 000-fach.

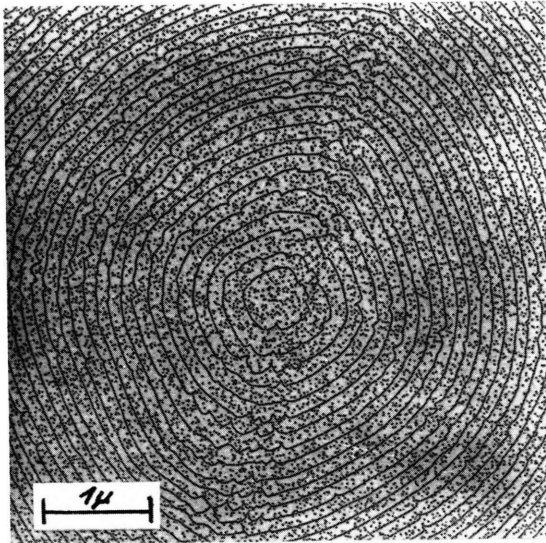


Abb. 4. Ringförmige Abdampfplamellen um den Durchstoßpunkt einer Stufenversetzung. Bed.: 550 °C, 10 min. Vergr.: 13 000-fach.

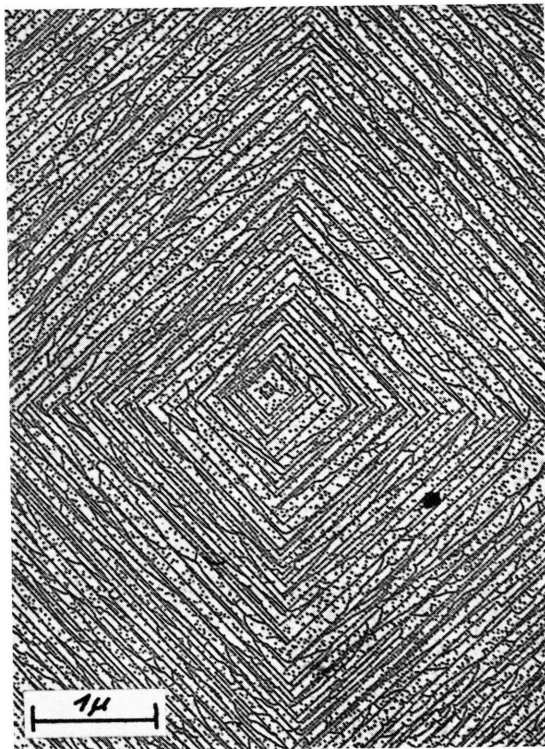


Abb. 5. Pyramidenförmige Gruben mit unregelmäßigen Abdampfplamellen. Bed.: 550 °C, 10 min. Vergr.: 16 000-fach.

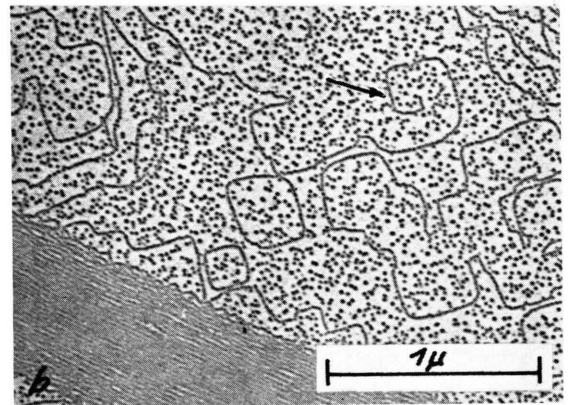
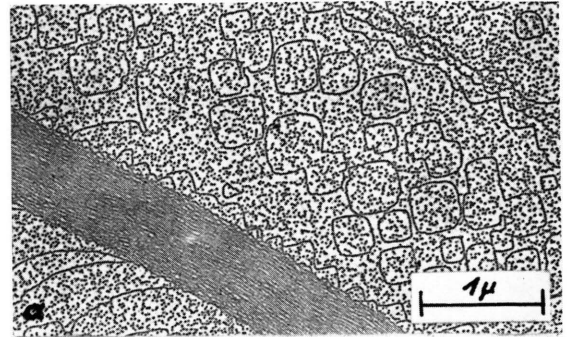


Abb. 6. Abdampfstrukturen zu Beginn der Abdampfung. Die Aufnahme b zeigt das Anfangsstadium einer Abdampfspirale. Bed.: 450 °C, 10 min. Vergr.: a) 16 000-fach, b) 28 000-fach.

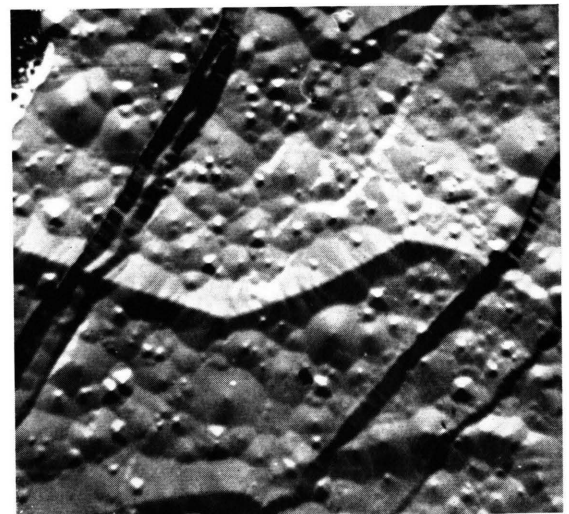


Abb. 7. Lichtmikroskopische Aufnahme der Abdampfstrukturen. Bed.: 550 °C, 30 min. Vergr.: 67-fach.