

Verformungszwillinge in dünnen Goldschichten

Von H. SCHLÖTTERER

Aus dem Physikalischen Laboratorium Mosbach/Baden *
(Z. Naturforsch. 17 a, 335–338 [1962]; eingegangen am 17. Februar 1962)

Bei der Durchstrahlung von dünn geschlagenen Goldfolien (Blattgold) im Elektronenmikroskop werden dunkle Bänder gefunden, die sich trotz ähnlichen Kontrastes von Stapelfehlern unterscheiden. Mit Hilfe von Elektronenbeugungs-Diagrammen und Dunkelfeldaufnahmen im Lichte definierter Beugungsreflexe wird gezeigt, daß es sich bei den vorliegenden Erscheinungen um Zwillinge handelt, und zwar um Verformungszwillinge, welche durch die plastische Deformation bei der Herstellung der Folien erzeugt wurden. Die angewandten Methoden erlauben im Gegensatz zu Hellfeldaufnahmen eine Unterscheidung von Stapelfehlern und dünnen Zwillinglamellen. Entsprechend der Möglichkeit verschiedener $\{111\}$ -Zwillingsebenen finden sich häufig nebeneinander Zwillinge verschiedener Richtungen.

Plastisch verformte Metalle enthalten je nach Größe der bei der Verformung angelegten Schubspannung eine mehr oder minder große Anzahl von Gitterfehlern, wie z. B. Versetzungen und Stapelfehler. Diese können, wie in den letzten Jahren an vielen Beispielen gezeigt wurde, bei dünnen Schichten dank des mit ihnen verbundenen Beugungskontrastes im Elektronenmikroskop unter bestimmten Voraussetzungen sichtbar gemacht und abgebildet werden.

Bei der Durchstrahlung von Blattgold, also einer mechanisch auf 500–1000 Å Dicke geschlagenen Goldfolie, finden sich solche Gitterfehler in großer Anzahl¹. Abb. 1 ** zeigt in verschiedenen Reihen hintereinander mehrere Versetzungen, die teilweise in Partialversetzungen aufgespalten sind, welche wiederum zwischen sich Stapelfehler bilden. Beim Durchgang durch die Kristallschicht erleidet die Elektronenwelle an der Stelle des schräg durch die Folie laufenden Stapelfehlers eine Phasenverschiebung von $\pm 120^\circ$ oder von 0° je nach Orientierung der Folie zum Elektronenstrahl. Nach den Berechnungen von WHELAN und HIRSCH^{2,3} hat dies für $\alpha = \pm 120^\circ$ zur Folge, daß in dem Gebiet, in dem sich die zwei Teile des Kristalls auf beiden Seiten des Stapelfehlers überlappen, Streifen wechselnder Intensität auftreten. Gemäß der EWALDSchen Pendelösung entsprechen (bei Vernachlässigung der Absorption) dunkle Streifen im elektronenmikroskopischen Hellfeldbild hellen Streifen im Dunkelfeldbild desjenigen Beugungsreflexes, dessen zugehörige Netzebenen sich an dieser Stelle gerade in

Reflexionsstellung befinden. Unter den Spannungen, die von Temperaturgradienten in der Kristallschicht herrührend während der Elektronenbestrahlung auftreten, können Versetzungen und Stapelfehler auf $\{111\}$ -Ebenen wandern.

Verformungszwillinge und ihre Identifizierung

Daneben finden sich bei Blattgold auch Strukturen, die in ihrem Aussehen und Kontrast sehr den durch Aufspaltung von Versetzungen entstandenen Stapelfehlern ähneln, sich aber von den genannten Gitterfehlern in ihrem Verhalten unterscheiden (Abb. 2 a). Auch bei stärkerer Bestrahlung scheinen sie nämlich relativ stabil zu sein.

Man könnte nun die Stabilität der Strukturen zunächst durch die Annahme zu erklären versuchen, daß es sich hierbei um Stapelfehler handle, die von FRANKSchen unvollständigen Versetzungen begrenzt sind, von Versetzungen also, bei denen Gleitebene und Stapelfehler nicht wie beim SHOCKLEYSchen Typ zusammenfallen.

Während aber – nach theoretischen Erwartungen – dann im Lichte des entsprechenden Beugungsreflexes ein größerer Teil des Kristalls hell aufleuchten und am Orte des Stapelfehlers von schwarzen Streifen durchzogen werden sollte, ist es bei den vorliegenden Erscheinungen möglich, mit Hilfe eines ausgewählten Reflexes nur die Fehlergebiete im Dunkelfeld aufleuchten zu lassen (Abb. 2 b).

* Angeschlossen der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (V. 82/62).

** Abb. 1 bis 4 auf Tafel S. 336 a, b.

¹ K.-J. SCHULZE, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe 1960.

² M. J. WHELAN u. P. B. HIRSCH, Phil. Mag. 2, 1121, 1303 [1957].

³ M. J. WHELAN, J. Inst. Met. 87, 392 [1959].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Das dazugehörige Feinbereichs-Beugungsbild weist auch Reflexe auf, die zunächst nicht zu der vorliegenden Kristallorientierung (Richtung des einfallenden Elektronenstrahles parallel zur [051]-Richtung) zu passen scheinen (Abb. 2 c). Da die im Dunkelfeld hell leuchtenden Bänder einem eigenen Reflex angehören, besitzen sie zwangsläufig auch eine andere Orientierung als das Grundmaterial.

Als nächstliegende Möglichkeit bietet sich die Annahme an, daß sich die Bänder in bezug auf den übrigen Kristall in Zwillingsorientierung befinden. Das Beugungsdiagramm soll sich also aus reziproken Gitter-Vektoren des Ausgangsgitters (Matrix) und solchen des Zwillings zusammensetzen. Da die Zwillingsebene nicht senkrecht zur Folieebene steht, sondern die Blattgold-Schicht schräg durchläuft, ist der Zusammenhang beider Gruppen von Translationsvektoren nicht ohne weiteres dem Beugungsbild (das als Projektion einer Ebene des reziproken Gitters aufgefaßt werden kann) zu entnehmen. Um die beiden Gruppen aufeinander beziehen zu können, drücken wir die reziproken Zwillingsvektoren in Indizes der Matrix aus; dies geschieht mit Hilfe einer Transformationsgleichung für die Vektoren des reziproken Gitters bzw. für deren Indizes:

$$(hkl)_T = (hkl)_{Zw} - \frac{2(h_{Zw}H + k_{Zw}K + l_{Zw}L)}{H^2 + K^2 + L^2} (HKL);$$

dabei sind $(hkl)_{Zw}$ die Indizes eines Zwillingsvektors, bezogen auf das Zwillingsgitter; $(hkl)_T$ die Indizes eines Zwillingsvektors, bezogen auf die Matrix, und (HKL) die Indizes der Zwillingsebene.

Nimmt man also die Existenz einer (111)-Zwillingsebene an, so wird $(111)_{Zw}$ in $\frac{1}{3}(11\bar{5})_T$ übergeführt, wodurch sich der entsprechende Zusatzreflex indizieren läßt. Hieraus errechnet sich als Winkel zwischen der (100)-Ebene des Grundkristalls und der (111)-Ebene des Zwillings ein solcher von 79° , was gut mit der Messung im Beugungsbild (Abb. 2 c) übereinstimmt.

Weitere zusätzliche Reflexe, die sich nicht mit Hilfe der obigen Transformationsgleichung indizieren lassen, können leicht durch Doppelreflexion erklärt werden, also durch Reflexion sowohl am Zwilling als auch an der Matrix. Die Spur der (111)-Zwillingsebene in der Folieebene fällt mit der Richtung der Zwillingsbänder zusammen.

Im Lichte eines Matrixreflexes (Abb. 2 d) heben sich Zwillinge nur durch die periodischen Intensitätsschwankungen von der Umgebung ab. Die Richtung des Zwillings spielt dabei keine Rolle.

Unsere Annahme hat sich also bestätigt, daß es sich bei den auftretenden Bänderstrukturen um Zwillingslamellen handelt, und zwar sind es sogenannte mechanische oder Verformungszwillinge, die durch den Verformungsprozeß beim mechanischen Dünnschlagen des Goldes entstanden sind.

Stapelfehler

Lamellen, die von wandernden Versetzungen und Stapelfehlern herrühren, unterscheiden sich von Zwillingsbändern nur wenig (Abb. 3 a). Allerdings läßt sich bei genauerer Betrachtung die Aufspaltungs- und Bewegungs-Neigung der Versetzungen deutlich erkennen. Eine eindeutige Unterscheidung von Zwillingen und Stapelfehlern erlaubt jedoch erst das Feinbereichs-Beugungsbild. Sind, wie in Abb. 3 c, außer den Reflexen des Matrix-Gitters keine zusätzlichen Beugungspunkte vorhanden und treten auch bei beliebigem Verkippen keine auf, so muß es sich um Stapelfehler-Bänder handeln. Deshalb ist es auch nicht möglich, im Lichte eines eigenen Reflexes die Lamellen isoliert und für sich allein leuchten zu lassen. Vielmehr erscheint im Dunkelfeld des (200)-Reflexes ein größerer Bereich hell, der am Orte der Stapelfehler von einer Streifung durchzogen wird, welche zu der im Hellfeld teilweise komplementär zu sein scheint (Abb. 3 b). Allerdings ist diese Komplementarität nicht vollständig, sondern nur auf der einen Seite des Stapelfehlers erfüllt; dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der neueren Kontrasttheorie von HOWIE und WHELAN^{3a}, bei der die Absorption der Elektronenwellen im Kristall berücksichtigt wird, und welche die obige Erscheinung im elektronenmikroskopischen Dunkelfeldbild vorhersagt.

Nur wenn man die erwähnten Eigenschaften der Stapelfehler, nämlich trotz ausgeprägten Kontrastes keinen zusätzlichen Beugungspunkt zu liefern und auch im Dunkelfeld in keiner Stellung isoliert aufzuleuchten, beachtet, kann man sie eindeutig von ähnlich aussehenden Zwillingslamellen trennen. Andernfalls kommt es, wofür es in der Literatur Beispiele gibt, zu Verwechslungen. So sind wohl auch die von PHILLIPS^{4, 5} an aufgedampften Silberschichten ge-

^{3a} H. HASHIMOTO, A. HOWIE u. M. J. WHELAN, *Phil. Mag.* **5**, 967 [1960]; A. HOWIE u. M. J. WHELAN, *Proc. Roy. Soc., Lond. A* **263**, 217 [1961].

⁴ V. A. PHILLIPS, *Phil. Mag.* **5**, 571 [1960].

⁵ V. A. PHILLIPS, *Proc. Eur. Reg. Conf. on Electron Microscopy Delft*, 413 [1960].

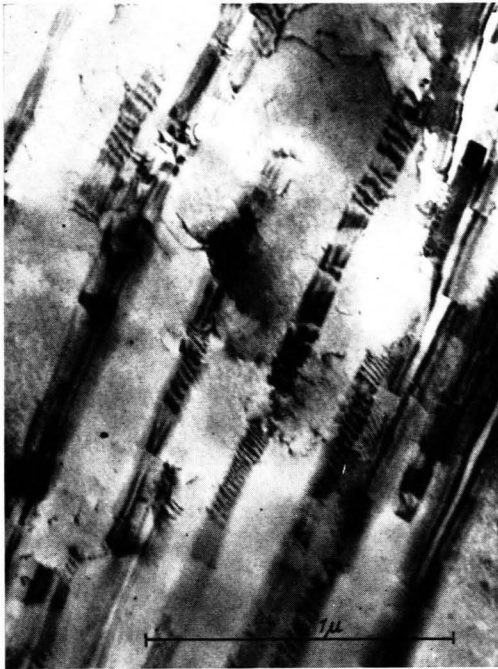


Abb. 1. Versetzungen und Stapelfehler in Blattgold (Aufnahme K.-J. SCHULZE).

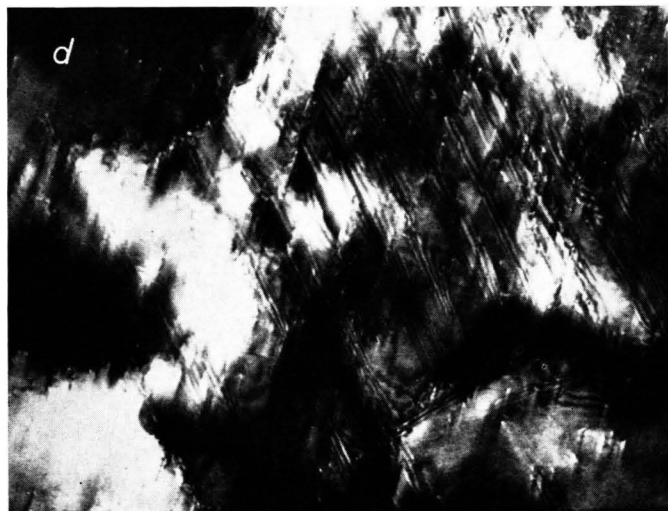
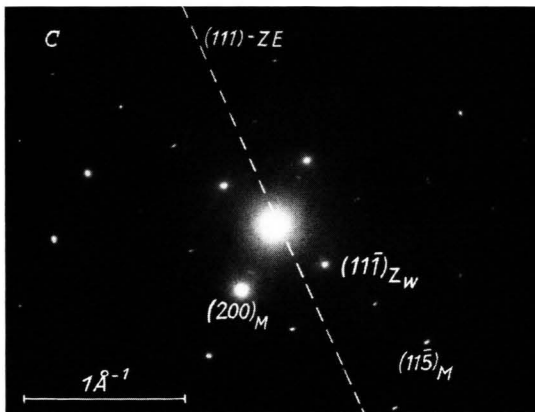
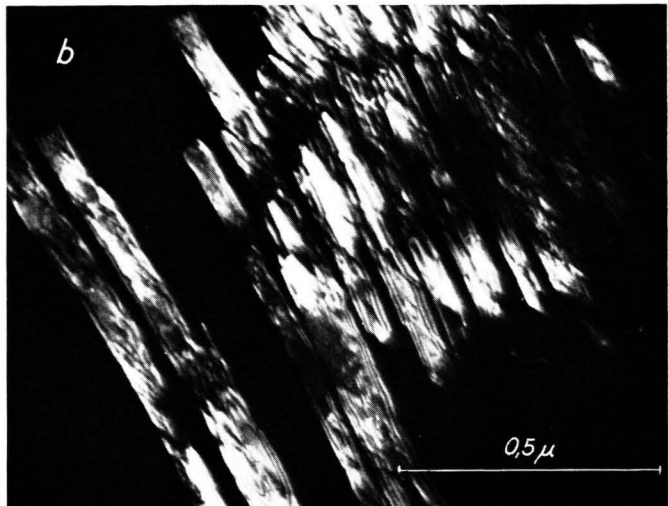


Abb. 2. Verformungszwillinge in Blattgold; Elektronenstrahl parallel [051].

- a) Hellfeld-Aufnahme, b) Dunkelfeld-Aufnahme im Lichte des (111)-Zwillings-Reflexes, c) Feinbereichs-Beugungsdiagramm; ausgeblendeter Bereich $0.85 \mu \phi$; M = Matrix-Reflex; Zw = Zwillings-Reflex; ZE = Zwillingssebene, d) Dunkelfeld-Aufnahme im Lichte des (200)-Matrix-Reflexes.

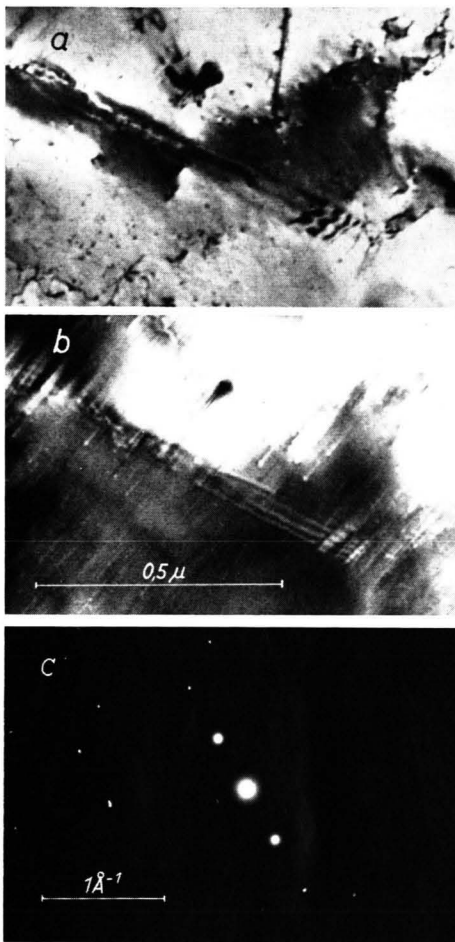


Abb. 3. Stapelfehler in Blattgold.
a) Hellfeld-Aufnahme, b) Dunkelfeld im Lichte des (200)-Reflexes, c) Feinbereichs-Beugungsdiagramm; Bereichsdurchmesser $0,85 \mu$.

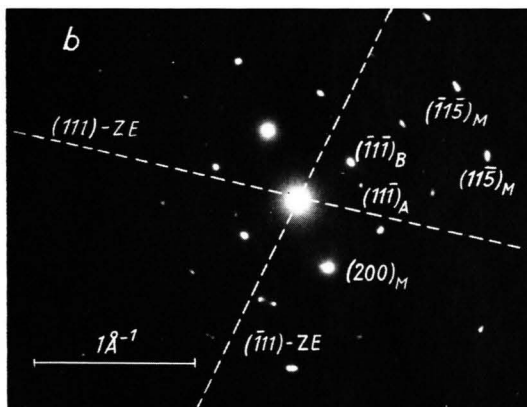
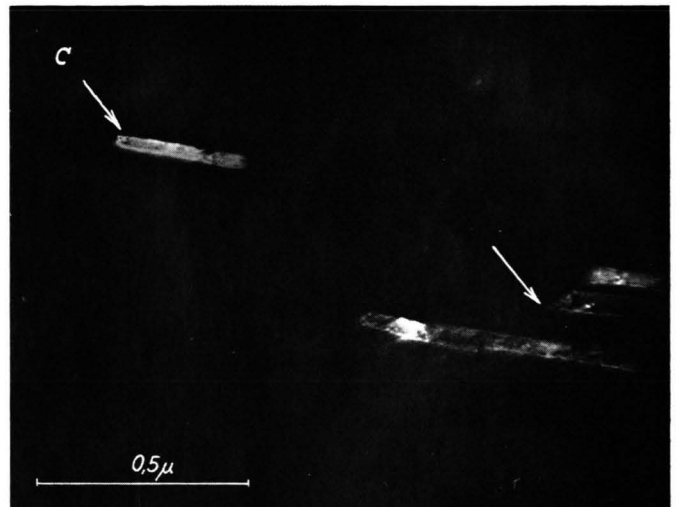
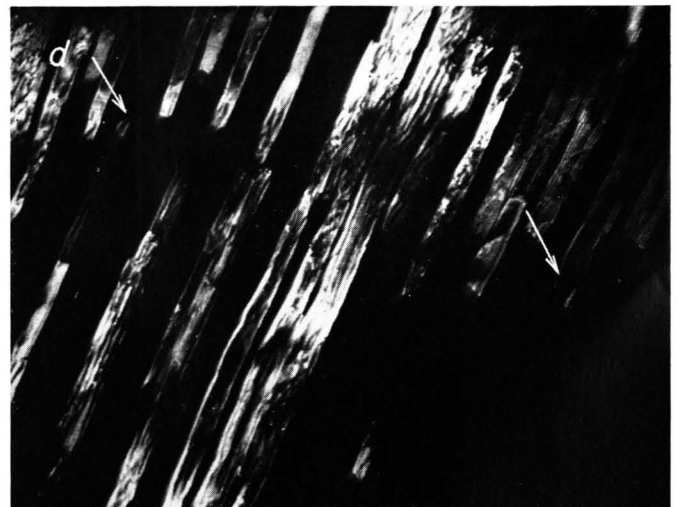


Abb. 4. Verformungszwillinge in verschiedenen Richtungen; Elektronenstrahl parallel [051].
a) Hellfeld-Aufnahme, b) Beugungsdiagramm; Bereichsdurchmesser $0,85 \mu$; M = Matrix-Reflex; ZE = Zwillings-Ebene.
c) Dunkelfeld, (111)-Reflex der Zwillingsgruppe A ($= \frac{1}{3}(115)_T$), Zwillings-Ebene: (111),
d) Dunkelfeld, (111)-Reflex der Zwillingsgruppe B ($= \frac{1}{3}(115)_T$), Zwillings-Ebene: (111).



zeigten, im Dunkelfeld hell erscheinenden Bänderstrukturen in Übereinstimmung mit dem Beugungsbild nicht als Stapelfehler, sondern als Wachstumszwillinge zu deuten.

Daß bei auf NaCl aufgedampften Silberschichten im Beugungsbild Zusatzreflexe auftreten, die durch Zwillingbildung erklärt werden können, ist schon seit langem bekannt^{6, 7}. Es ist zusätzlich noch gezeigt worden, daß man durch Ausblenden eines Zusatzreflexes bestimmte Gebiete (Zwillinge) im elektronenmikroskopischen Dunkelfeld für sich allein aufleuchten lassen kann⁸.

Weitere Zwillingstrukturen

Da es im kubisch-flächenzentrierten (KFZ) Gitter 4 verschiedene $\{111\}$ -Ebenen gibt, kann jede von ihnen als Symmetrieebene zwischen Grund-Kristall und Zwilling dienen, also als Zwillingsebene. Allerdings sind bei einer bestimmten angelegten Verformungskraft Größe und Wirkung der Schubspannung auf die jeweilige $\{111\}$ -Ebene verschieden, so daß nicht alle Zwillingsebenen gleichzeitig auftreten. Jedoch finden sich häufig Orte, an denen mechanische Zwillinge in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen (Abb. 4 a). Wie angedeutet, läßt sich dies durch die Annahme leicht verstehen, daß hier Zwillingbildung nach zwei verschiedenen $\{111\}$ -Ebenen vorliegt, und zwar im dargestellten Fall, wie man aus dem Beugungsbild mit Hilfe der Transformationsgleichung ermitteln kann, mit der (111) - und der $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Ebene als Spiegelungsebene.

Das dazugehörige Feinbereichs-Beugungsbild (Abb. 4 b) enthält drei Gruppen von Beugungspunkten; es setzt sich sozusagen durch die Überlagerung der zugehörigen Punkte der reziproken Gitter des Mutterkristalls und der beiden Zwillingarten zusammen.

Weitere Beugungspunkte ergeben sich wieder durch Doppelreflexion, nämlich durch Reflexion am Grundkristall und an einem Zwilling.

Da zu den beiden Zwillingarten auch *verschiedene* Beugungsreflexe gehören, ist es möglich, je nach Wahl des Reflexes die eine (Abb. 4 c) oder die andere (Abb. 4 d) Zwillingrichtung getrennt aufleuchten zu lassen.

Nur scheinbar ist dies im Widerspruch zu Dunkelfeldbildern von PHILLIPS^{4, 5}, auf denen zwei Zwillinggruppen unterschiedlicher Richtung *gleichzeitig* aufleuchten. Erklärung dafür ist nämlich, daß hier wohl die Zwillingreflexe beider Richtungen im Beugungsbild eng benachbart liegen und somit von einer großen Kontrastblende gemeinsam ausgeblendet werden können. Ist dies der Fall, so wird das Bild im Lichte beider Reflexe erscheinen.

Die Pfeile in Abb. 4 weisen auf eine Struktur, die dadurch gebildet wird, daß hier zwei Zwillinge verschiedener Richtung zusammenstoßen. Ähnliches findet sich an Aufdampfschichten bei MATTHEWS⁹, der allerdings die dort auftretenden Formen als in verschiedenen $\{111\}$ -Ebenen liegende Stapelfehler (*bent stacking faults*) deutet.

Kontrast von Deformationszwillingen

Bei vielen Zwillingen sieht man eine Streifung, die der früher erwähnten von Stapelfehlern sehr ähnlich ist. Allerdings erscheint sie nicht so klar, sondern komplizierter als die Streifung, die nur durch die Phasenverschiebung beim Durchgang der Elektronenwelle durch den Stapelfehler hervorgerufen wird.

Wie bei letzteren kann man allerdings auch bei Zwillingen durch Verkippen der Folie im Elektronenmikroskop den Kontrast und auch die Streifen völlig verändern, so daß sich in bestimmten Fällen der Zwilling vom Grundkristall nicht mehr abhebt. Dies weist also darauf hin, daß es sich bei der Streifung und dem ganzen Aussehen eindeutig um sogenannten Beugungskontrast handeln muß.

Zwei Teile des Kristalls, die durch eine dünne Zwillingsschicht voneinander getrennt sind, besitzen zwar gleiche Orientierung, können aber gegeneinander — wie im Falle eines Stapelfehlers — um den Vektor $R = \frac{1}{6} \langle 112 \rangle$ verschoben sein. Im Bereich der Überlappung muß dann die gleiche periodische Intensitätsschwankung (Streifung) auftreten, wie sie für Stapelfehler von WHELAN und HIRSCH² berechnet wurde. Zusätzlich können die keilförmigen Ränder des Zwillingskristalls gemäß der EWALDSchen Pendellösung zu Interferenzen gleicher Dicke Anlaß geben. Wahrscheinlich tritt eine Überlagerung dieser beiden und u. U. auch noch weiterer Effekte auf,

⁶ H. LASSEN, Phys. Z. **35**, 172 [1934].

L. BRÜCK, Ann. Phys., Lpz. **26**, 233 [1936].

⁷ G. MENZER, Z. Kristallographie **99**, 378, 410 [1938]. —

⁸ L. REIMER, Optik **16**, 30 [1959].

⁹ J. W. MATTHEWS, Phil. Mag. **4**, 1017 [1959].

die zur Folge hat, daß die beobachteten Strukturen komplizierter als die bekannten Stapelfehlerstreifungen erscheinen.

Theorien zur Entstehung von Verformungszwillingen im KFZ-Gitter

Bis vor wenigen Jahren hielt man noch die Existenz von Verformungszwillingen im KFZ-Gitter für ausgeschlossen und gab hierfür auch theoretische Gründe an¹⁰. Unterdessen wurde aber die mechanische Zwillingsbildung zunächst von BLEWITT, COLTMAN und REDMAN¹¹ lichtmikroskopisch und röntgenographisch bei Kupfer, später von anderen Autoren (s. Anm.¹²⁻¹⁷) auch bei weiteren KFZ-Metallen und -Legierungen gefunden.

Seitdem also die Existenz von mechanischen Zwillingen bei KFZ-Metallen experimentell gesichert ist, wurden von mehreren Seiten^{12, 14, 18, 19} Mechanismen angegeben, welche die Entstehung der Zwillingslamellen erklären sollen.

Strukturmäßig kann man sich einen Zwilling aus lückenlos übereinanderliegenden Stapelfehlern zu-

sammengesetzt denken. So benutzen auch einige Theorien einen Versetzungsmechanismus in Anlehnung an COTTRELL und BILBY¹⁰ wie auch an SEEGER (s. Anm.²⁰), einen Mechanismus also, der im wesentlichen darin besteht, daß eine Partialversetzung mit dem BURGERS-Vektor $\frac{1}{6} \langle 112 \rangle$ bei Entfernung von der anderen Partialversetzung einen Stapelfehler und damit eine Zwillingslage bildet. Läßt man die Versetzung um eine Polversetzung mit einem Schraubenanteil senkrecht zur Zwillingssebene rotieren, so wird pro Umlauf eine Netzebene in die Zwillingslage transformiert. Der Mechanismus von VENABLES¹⁹ unter Verwendung von „prismatischen Versetzungen“ scheint zur Zeit am besten in der Lage zu sein, die bei der Zugverformung experimentell gefundenen Orientierungsänderungen zu erklären, wie auch das Ergebnis, daß in bestimmten Bereichen des Orientierungsdreiecks auch bei höheren Schubspannungen keine Zwillingsbildung auftritt.

Wir danken der Arbeitsgemeinschaft für Elektronenoptik, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie den Wirtschaftsministerien des Bundes und des Landes Baden-Württemberg für Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁰ A. H. COTTRELL u. B. A. BILBY, Phil. Mag. **42**, 573 [1951].

¹¹ T. H. BLEWITT, R. R. COLTMAN u. J. K. REDMAN, J. Appl. Phys. **28**, 651 [1957].

¹² H. SUZUKI u. C. S. BARRETT, Acta Met. **6**, 156 [1958].

¹³ P. HAASEN, Phil. Mag. **3**, 384 [1958].

¹⁴ P. HAASEN u. A. KING, Z. Metallkde. **51**, 722 [1960].

¹⁵ A. CATLIN, W. P. WALKER u. K. R. LAWLESS, Acta Met. **8**, 734 [1960].

¹⁶ A. CATLIN u. W. P. WALKER, J. Appl. Phys. **31**, 2135 [1960].

¹⁷ J. A. VENABLES, Proc. Eur. Conf. on Electron Microscopy Delft, 443 [1960].

¹⁸ A. OOKAWA, J. Phys. Soc., Japan **12**, 825 [1957].

¹⁹ J. A. VENABLES, Phil. Mag. **6**, 379 [1961].

²⁰ A. SEEGER, Z. Metallkde. **47**, 654 [1956].