

einfallende Strahl für bestimmte Orientierungen eines Kristalls mit einer Netzebenenschar einen Winkel in der Größenordnung des BRAGGSchen Winkels bildet, ist daher groß. Da die abgebeugten Strahlen wegen der kleinen Objektiv-Aperturlblende nicht mehr auf den Leuchtschirm gelangen, entsprechen die dunklen Flächen Kristalliten in reflexionsfähiger Stellung. Dies zeigen auch die Abb. 17 a und b, auf denen eine identische Stelle eines Ni-Films bei verschiedener Neigung gegen den Elektronenstrahl abgebildet wurde. Bei fast allen Kristalliten ändern sich durch das Kippen um 10° die Kontrastverhältnisse.

⁷ R. SUHRMANN, G. WEDLER, H.-G. WILKE u. G. REUSMANN, Z. phys. Chem. N. F. **26**, 85 [1960].

5. Kristallitgröße

Aus den bei verschiedenen dicken Filmen erhaltenen Abdruck- und Durchstrahlungsaufnahmen wurden die mittleren Kristallitgrößen \bar{D} bestimmt und in Abb. 18 als Funktion der Temperungstemperatur (T.T.) aufgetragen. Man erkennt nun quantitativ, daß \bar{D} bei den dickeren Filmen (18 a) erst bei einer T.T. von über 500°K stärker zunimmt, während sich die Kristallite der dünneren Filme (18 b) schon von 373°K ab in stärkerem Maße vergrößern. Der Verlauf der elektronenmikroskopisch gewonnenen \bar{D} -Werte in Abb. 18 b stimmt überein mit dem röntgenographisch früher erhaltenen⁷.

Die Verfasser danken dem Ministerium für wissenschaftliche Forschung, das die vorliegenden Untersuchungen in großzügiger Weise unterstützte.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an aufgedampften Nickelfilmen

II. Oberflächenrauhigkeit und Orientierung der Filme

Von R. SUHRMANN, R. GERDES * und G. WEDLER

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover
(Z. Naturforsch. **18a**, 1211–1214 [1963]; eingegangen am 20. August 1963)

Die Ausmessung von Stereoaufnahmen der Oberflächenabdrücke von Ni-Filmen führt zu Rauheitsfaktoren in der Größe der aus Adsorptionsmessungen erhaltenen. Die aus Elektronen-Beugungsaufnahmen der Filme berechnete Gitterkonstante verringert sich mit abnehmender Temperungstemperatur. Die Filme zeigen eine mit zunehmender Temperungstemperatur stärker hervortretende [111]-Orientierung. Filme von etwa 60 Å Schichtdicke lassen keine Textur erkennen. Bei höher getemperten Filmen von ca. 3 μ Dicke werden Kristallite mit {001}-, {011}-, {111}- und {112}-Flächen parallel zur Unterlage nachgewiesen.

1. Oberflächenrauhigkeit

Die Oberflächenrauhigkeit f_r von aufgedampften Filmen lässt sich im allgemeinen nach der BET-Methode nur schwer bestimmen, da die insgesamt zur Verfügung stehende Oberfläche im Verhältnis zur Oberfläche von Pulvern nur sehr klein ist.

Eine Methode zur Ermittlung von f_r liefert zwar die Änderung des elektrischen Widerstands ΔR oder des Austrittspotentials $\Delta \Phi$ des Films bei der Adsorption von Fremdmolekülen, falls keine stärkere Bindung der adsorbierten Molekel an einzelne Ober-

flächenatome vorliegt und der Flächenbedarf der adsorbierten Molekülen bekannt ist, z. B. bei der Adsorption von Kohlendioxid¹ (bei 195°K) oder Benzol² (bei 77°K) an Nickelfilmen. Auch die Film-dickenabhängigkeit der adsorbierten Menge und der Widerstandsänderung kann zur Bestimmung von f_r herangezogen werden^{3, 4}.

Es erschien jedoch wünschenswert, das Ergebnis dieser indirekten Methoden elektronenmikroskopisch nachzuprüfen. Hierzu konnten die in der vorangehenden I. Mitteilung erhaltenen Abdrücke von Filmen verwendet werden, soweit Stereoaufnahmen vor-

* Vgl. R. GERDES, Dissertation, Hannover 1963.

¹ R. SUHRMANN, G. SCHWANDT u. G. WEDLER, Z. phys. Chem. N. F. **35**, 47 [1962].

² R. SUHRMANN, G. KRÜGER u. G. WEDLER, Z. phys. Chem. N. F. **30**, 1 [1961].

³ MAHMOUD FOUD, Dissertation, Hannover 1963.

⁴ U. RICHTER, unveröffentlicht.



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 digitized 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.

lagen, die von der gleichen Objektstelle vor und nach dem Kippen des Präparates um den Konvergenzwinkel φ gemacht wurden. Zur Ausmessung der Aufnahmen diente ein Stereotop der Firma Zeiss-Aerotopograph *, bei dem eine Meßmarke auf die verschiedenen Höhenpunkte der auf dem Bildpaar dargestellten Oberfläche eingestellt wird. Die Parallaxe wird an der Parallaxenschraube abgelesen.

Abb. 1 ** ist die Stereoaufnahme der Abb. 5 in der I. Mitteilung. Die Geraden S_1 bis S_4 geben die Schnitte an, auf denen der Oberflächenabdruck ver-

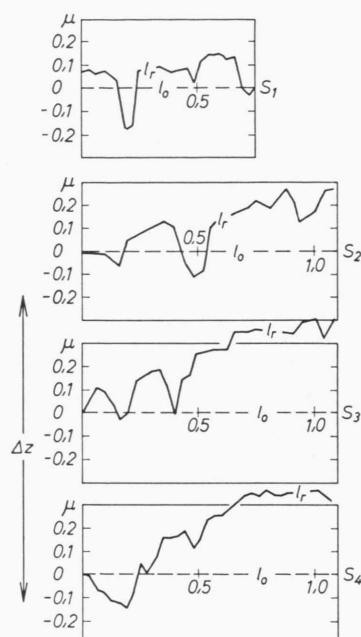


Abb. 2. Oberflächenprofile der Schnitte S_1 bis S_4 in Abb. 1. Δz = Änderung der Objekthöhe in Abhängigkeit von der scheinbaren Schnittlänge l_0 , l_r wahre Schnittlänge in μ .

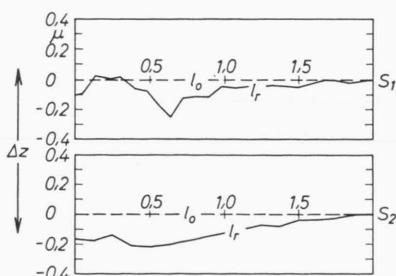


Abb. 4. Oberflächenprofile der Schnitte S_1 und S_2 in Abb. 3.

* Herrn Prof. Dr. LEHMANN, Direktor des Instituts für Photogrammetrie der Technischen Hochschule Hannover, und Herrn Dr. WUNDERLICH danken wir sehr für ihre Unterstützung bei der Durchführung dieser Messungen.

** Abb. 1, 3, 5, 6, 10–14 auf Tafel S. 1212 a–d.

gemessen wurde. Die Schnittpulse in Abb. 2 zeigen bei diesem $3,1 \mu$ dicken und nicht getemperten Film Höhenunterschiede bis zu $0,5 \mu$. Der bei 673°K getemperte $2,0 \mu$ dicke Film in Abb. 3 und 4 hingegen weist einen maximalen Höhenunterschied von nur $0,28 \mu$ auf, der noch dazu durch eine Unebenheit der Glasunterlage hervorgerufen wird. Die großen flachen Kristalle zeigen Höhenunterschiede von nur $0,1 \mu$.

In Tab. 1 sind die aus dem Verhältnis l_r/l_0 (vgl. Abb. 2 und 4) ermittelten Rauigkeitsfaktoren $f_r = (l_r/l_0)^2$ für verschiedene Schichtdicken und Temperungstemperaturen zusammengestellt:

| Schichtdicke in μ | Aufdampf- temperatur | Temperungs- temperatur | $(l_r/l_0)^2$ |
|--------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------|
| 3,1 | 293°K | nicht getempert | 2,69 2,92 2,07 |
| | | | 3,73 |
| 2,0 | 77°K | 673°K | 1,30 1,12 |
| | | | 1,32 |
| 2,4 | 77°K | 673°K | 1,32 |
| 1,6 | 77°K | 673°K | 1,37 |
| 1,5 | 293°K | nicht getempert | 1,37 |

Tab. 1.

Werte von 2 bis 4 für f_r haben nur die dickeren ungetemperten Filme. Mit abnehmender Filmdicke und höherer Temperungstemperatur nehmen die Rauigkeitsfaktoren ab. Die nach den oben genannten Adsorptions-Methoden ermittelten Rauigkeitsfaktoren liegen bei Ni-Filmen von etwa 100 \AA in der Größe von 1,4 (CO_2 auf Ni)¹ und 1,3 (N_2 auf Ni)⁴.

Um zu prüfen, ob Korngrenzen nach der Temperung an der Unterseite des Films auftreten, wurde ein bei 77°K aufgedampfter und bei 673°K getempelter Ni-Film von $2,0 \mu$ Dicke mit einer Pinzette von der Zellenwand abgezogen und ein Abdruck der Rückseite hergestellt. Wie Abb. 5 zeigt, treten keine Korngrenzen auf; der Ni-Film paßt sich vielmehr auch nach der Temperung den Unebenheiten des Glases vollständig an (vgl. Abb. 1 und 2 der I. Mitteilung).

Gitterkonstante dünner Ni-Filme

Die röntgenographische Untersuchung von Ni-Filmen, die bei 90°K aufgedampft und bei 373°K getempert wurden, hatte ergeben, daß die Gitterkonstante a dieser Filme mit abnehmender Schichtdicke

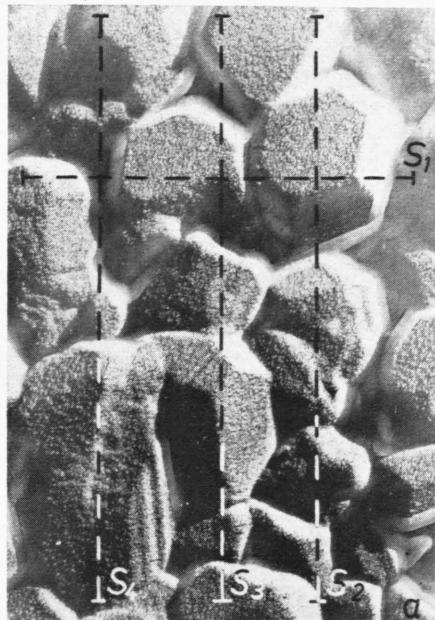


Abb. 1. Stereoaufnahmen des Oberflächenabdrucks eines $3,1 \mu$ dicken Ni-Films; bei 293°K aufgedampft, nicht getempert; $U=80\text{ kV}$; $I=7\text{ } \mu\text{A}$; $\alpha=20^{\circ}$.

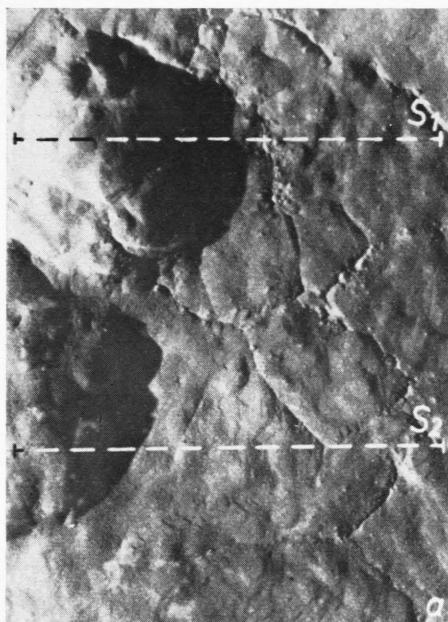


Abb. 3. Stereoaufnahmen des Oberflächenabdrucks eines $2,0 \mu$ dicken Ni-Films bei 77°K aufgedampft; vor dem Herstellen des Abdrucks 10 Stunden bei 673°K getempert; $U=80\text{ kV}$; $I=5\text{ } \mu\text{A}$; $\alpha=20^{\circ}$.

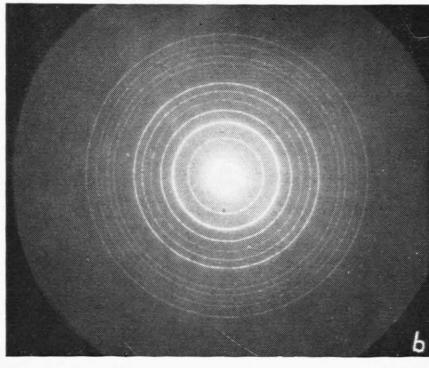
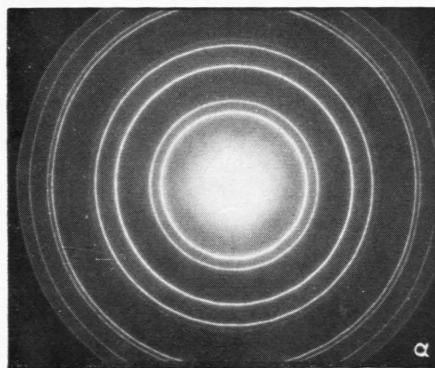


Abb. 6. Elektronenbeugungsdiagramm a) eines 260 \AA dicken Ni-Films, bei 77°K aufgedampft, bei 373°K getempert; b) eines auf Kohlenstoff bei 293°K aufgedampften TiCl_3 -Films; $U=80\text{ kV}$; $I=1\text{ } \mu\text{A}$.

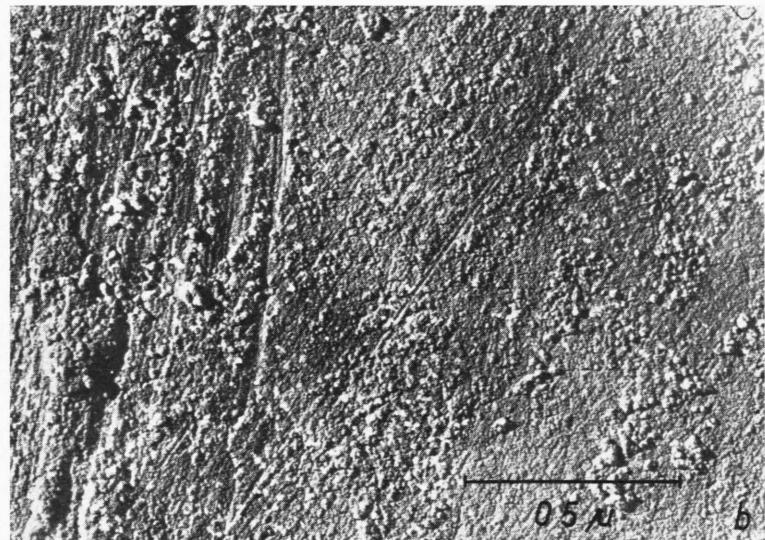
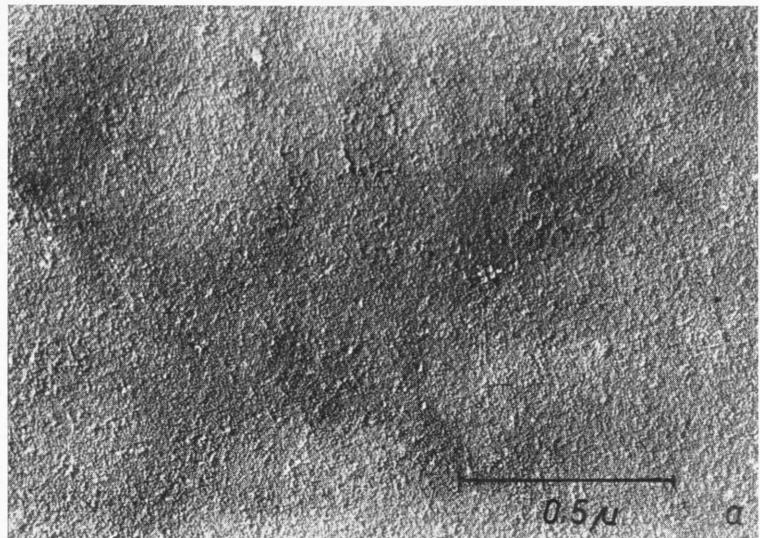


Abb. 5. Oberflächenabdrucke a und b der Rückseite eines $2,0 \mu$ dicken Ni-Films; bei 77°K aufgedampft; bei 673°K getempert; $U=80 \text{ kV}$; $I=10 \mu\text{A}$; $\alpha=20^{\circ}$.

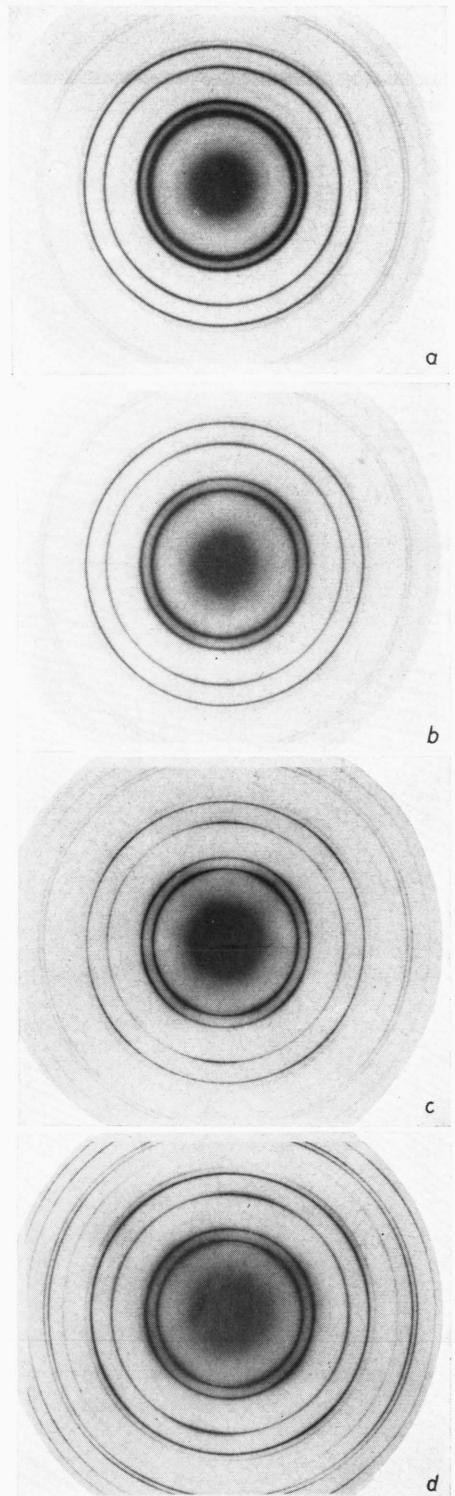


Abb. 10 a-d

Abb. 10. Beugungsringe verschiedener Nickelfilme, die um $\beta=44^{\circ} 11'$ gegen den Elektronenstrahl geneigt durchstrahlt wurden. a) 120 \AA dick, bei 293°K aufgedampft, nicht getempert; b) 250 \AA dick, bei 77°K aufgedampft, bei 293°K getempert; c) 260 \AA dick, bei 77°K aufgedampft, bei 373°K getempert; d) 170 \AA dick, bei 77°K aufgedampft, bei 673°K getempert. $U=80 \text{ kV}$; $I=1 \mu\text{A}$.

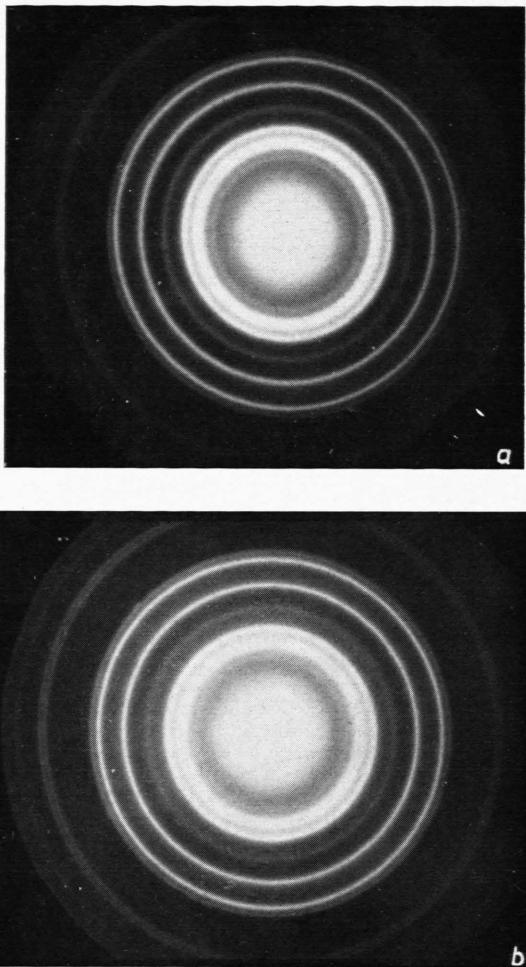
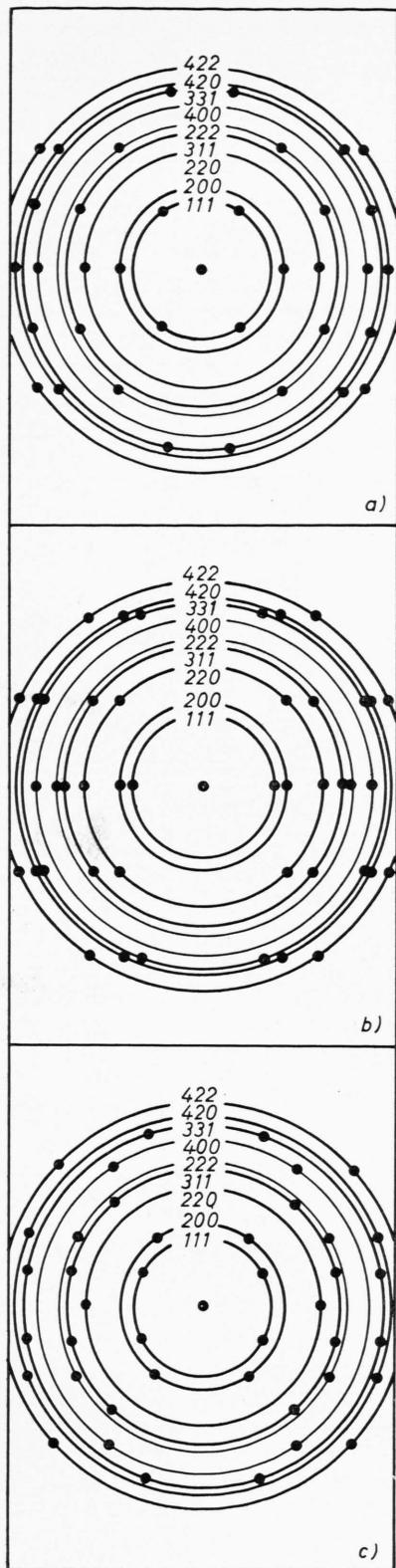


Abb. 12. Beugungsringe eines 60 Å dicken Ni-Films; bei 77 °K aufgedampft, nicht getempert; a) senkrecht durchstrahlt; b) um $\beta=45^\circ$ gegen den Elektronenstrahl geneigt durchstrahlt. $U=80$ kV; $I=1 \mu\text{A}$.

Abb. 11. Nach Gl. (3) berechnete verstärkte Schwärzungen der Beugungsringe eines kubisch flächenzentrierten Gitters bei verschiedenen Texturen. a) 100-Textur, b) 110-Textur, c) 111-Textur.

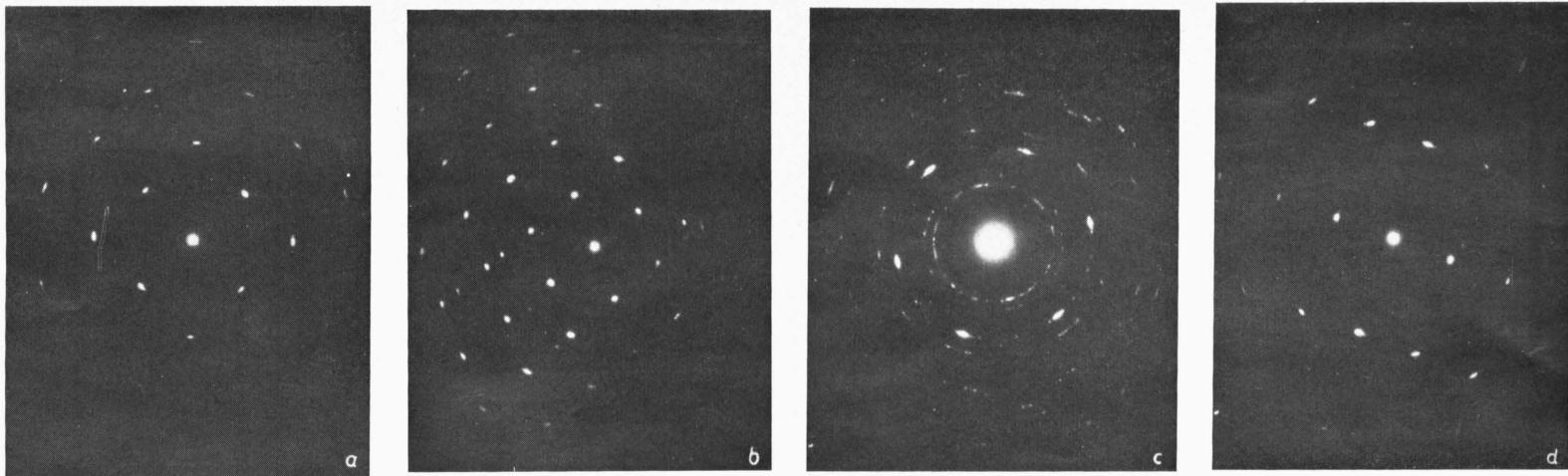


Abb. 13. Feinbereichsbeugungsaufnahmen bei Durchstrahlung einzelner Kristallite einer PlatinSchicht, die epitaxial auf einem $2,9 \mu$ dicken bei 77°K aufgedampften und bei 673°K getemperten Ni-Film aufgewachsen war. $U=80\text{ kV}$; $I=10$ bis $14\text{ }\mu\text{A}$.

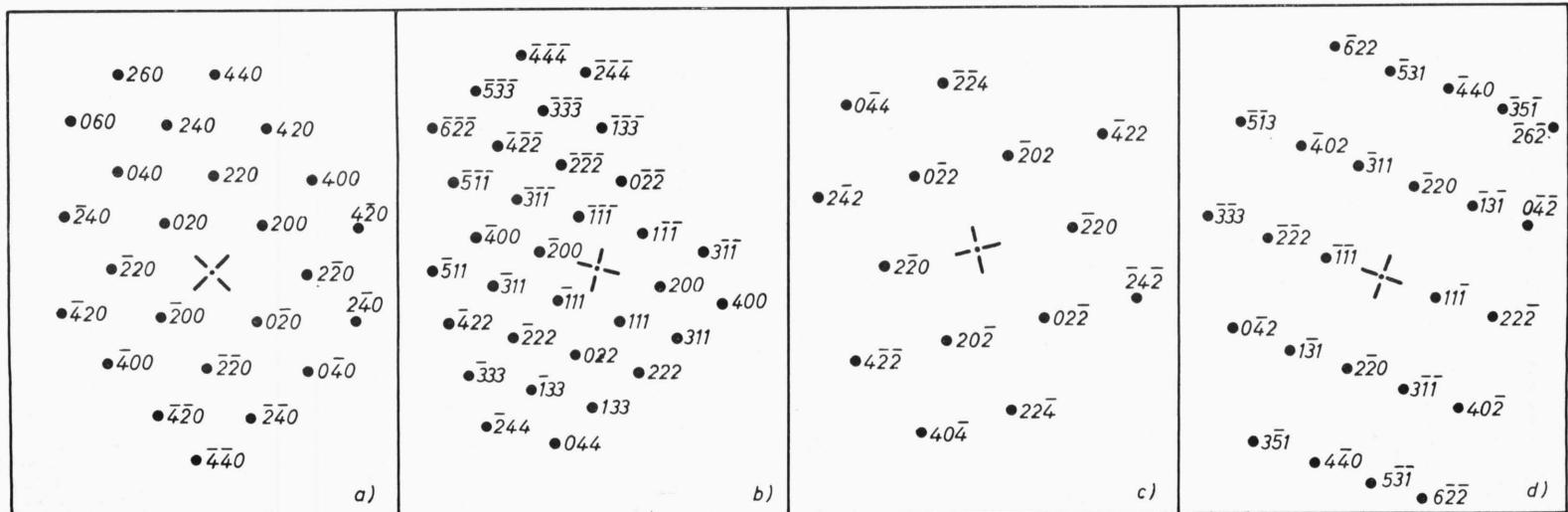


Abb. 14. Orientierung der in Abb. 13 durchstrahlten Kristallite. a) Zonenachse [001]; b) Zonenachse [01 $\bar{1}$]; c) Zonenachse [111]; d) Zonenachse [112].

(von 2150 bis 250 Å) von 3,5211 bis 3,5135 Å abnahm⁵. In der vorliegenden Arbeit wurde daher untersucht, ob auch die Höhe der Temperungstemperatur einen Einfluß auf die Größe von a hat.

Aus den Elektronenbeugungsdiagrammen (vgl. Abb. 6 a) wurde a nach Gl. (1)^{6,7}

$$a = \left(\frac{C}{r} + B r \right) \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}; \quad B \equiv \frac{3}{8} \cdot \frac{\lambda}{L}; \quad C \equiv L \lambda \quad (1)$$

berechnet, worin r den Radius der Beugungsringe, h , k , l die zugehörigen aus Abb. 8 zu ersehenden MILLERSchen Indizes, λ die Wellenlänge der Elektronenstrahlen und L (= 587 mm) den Abstand Präparat – photographische Platte im Elektronenmikroskop bedeuten. B wurde mittels L berechnet. Da der Einfluß von C/r den von $B r$ in Gl. (1) bei weitem überwiegt, wurde C aus Messungen am Beugungsdiagramm von TlCl (vgl. Abb. 6 b) ermittelt.

Abb. 7 zeigt, daß die mittels Elektronenbeugung bestimmte Gitterkonstante bei aufgedampften Ni-Filmen in ähnlicher Weise mit abnehmender Temperungstemperatur abnimmt, wie mit abnehmender Filmdicke. Der bei der höchsten Temperungstemperatur von 673 °K erreichte Wert $a = 3,5222$ liegt noch ein wenig unterhalb des für kristallines Material röntgenographisch gefundenen⁵ von $a = 3,5238_{\pm 6}$ Å.

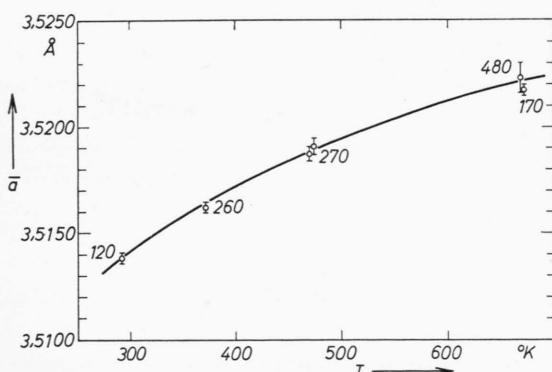


Abb. 7. Abhängigkeit der Gitterkonstanten a dünner Ni-Filme von der Temperungstemperatur T ; die Zahlen bei den Meßpunkten geben die Fildicke in Å an. Der 120 Å dicke Film wurde bei 293 °K aufgedampft und nicht getempert.

3. Orientierung der dünnen Ni-Filme

Vergleicht man die Intensitäten der {111}- und der {220}-Ringe in Abb. 8 und 9, so erkennt man,

dass bei dem schwach getemperten Ni-Film in Abb. 8 die {111}-Reflexe kräftiger erscheinen als die {220}-Reflexe, während bei dem stärker getemperten Film in Abb. 9 die {220}-Reflexe deutlicher hervortreten. Da die Intensität der {220}-Reflexe wegen der Intensitätsabnahme mit $1/\sin^4 \Theta$ und auf Grund des Flächenhäufigkeitsfaktors eher niedriger sein sollte als die der {111}-Reflexe, kann das Verhalten des hochgetemperten Films in Abb. 9 nur auf eine Textur des Films zurückgeführt werden.

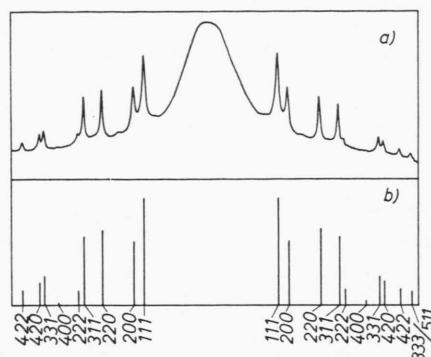


Abb. 8. Beugungsaufnahme eines 250 Å dicken Ni-Films; bei 77 °K aufgedampft, bei 293 °K getempert. a) Photometerkurve; b) Beugungsreflexe in relativen Elektronenintensitäten (nach Ermittlung der Schwärzungskurve in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit); $U = 80$ kV.

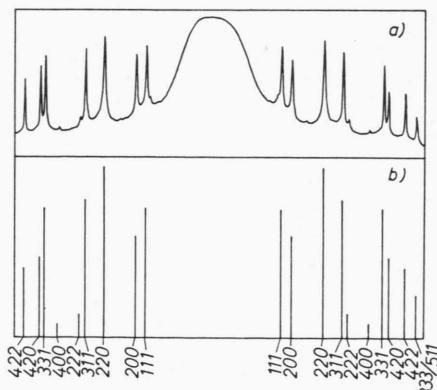


Abb. 9. Beugungsaufnahme eines 170 Å dicken Ni-Films; bei 77 °K aufgedampft, bei 673 °K getempert. a) Photometerkurve; b) Beugungsreflexe in relativen Elektronenintensitäten; $U = 80$ kV.

In Tab. 2 ist die Reihenfolge der Ringintensitäten für drei Orientierungen beim kubisch flächenzentriert-

⁵ R. SUHRMANN, G. WEDLER, H.-G. WILKE u. G. REUSMANN, Z. phys. Chem., N. F. **26**, 85 [1960].

⁶ M. v. LAUE, Materiewellen und ihre Interferenzen, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 2. Aufl., 1948.

⁷ L. REIMER, Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden, Springer-Verlag, Berlin 1959.

ten Gitter angegeben, wenn der Elektronenstrahl parallel zur Texturachse einfällt.

| | |
|--------------------|---------------------------------------|
| Texturachse | Reihenfolge der Ringintensitäten |
| [001] | {200} oder {220}, {111} |
| [101] | {111}, {200}, {220} |
| [111] | {220}, {111}, {200} |
| keine Orientierung | {111}; {200}, {220} oder {220}, {200} |

Tab. 2.

Bei dem Film in Abb. 9 müßte also eine 111-Textur vorliegen. Diese Annahme wird bestätigt, wenn man die Präparate der verschieden hoch getemperten Filme nicht wie in Abb. 6 senkrecht durchstrahlt, sondern um den Winkel β gegen den Elektronenstrahl neigt*. Man erkennt in Abb. 10, wie bei den bei 77°K aufgedampften Filmen mit zunehmender Temperungstemperatur immer deutlicher charakteristische Verstärkungen in den Beugungsringen auftreten, also eine Textur hervortritt.

Für die Schwärzungsstellen der Ringe gilt⁷

$$\cos \varrho = \cos \beta \cdot \sin \Theta + \sin \beta \cdot \cos \Theta \cdot \cos \delta, \quad (2)$$

worin ϱ = Winkel zwischen der Faserachse (Indizes $u v w$) und der Normalen der reflektierenden Netzebene (Indizes $h k l$),

β = Neigungswinkel der Schichtnormalen gegen den Elektronenstrahl,

Θ = BRAGGScher Winkel,

δ = auf der Platte gemessener Azimut zwischen Schwärzungsstelle und Vorzugsrichtung.

Mit $\sin \Theta \rightarrow 0$ und $\cos \Theta \rightarrow 1$ erhält man

$$\cos \delta = \cos \varrho / 0,697;$$

wobei

$$\cos \varrho = \frac{u h + v k + w l}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2 - \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}}. \quad (3)$$

Die nach Gl. (3) berechneten verstärkten Schwärzungen der Ringe für die Texturen [100], [110] und [111] sind in Abb. 11 wiedergegeben. Man erkennt, daß in Abb. 10 eine [111]-Orientierung vorliegt. Tab. 3 gibt die berechneten (δ_R) und gemessenen (δ_M) Azimute wieder:

* β wurde an der Objektträgerfassung mit dem Universalmeßmikroskop der Firma Carl Zeiss bestimmt; im vorliegenden Fall war $\beta = 44^{\circ} 11'$.

| Netzebene | δ_R | δ_M |
|-----------|-------------|------------|
| 111 | 61,45 | 61 |
| 200 | 34,0 | 35 |
| 220 | 90 | 90 |
| 311 | 41,5; 75,53 | 41; 75 |
| 222 | 61,45 | 61 |
| 400 | 34,0 | 35 |

Tab. 3.

Bemerkenswerterweise läßt bereits der 250 \AA dicke, bei nur 293°K getemperte Film in Abb. 10 b trotz der niedrigen Temperungstemperatur eine Textur erkennen. Bei sehr dünnen Filmen (60 \AA) hingegen konnte keine Orientierung der Kristallite bemerkt werden, wie man aus Abb. 12 ersieht. Die Beugungsringe der sehr dünnen Filme sind wegen der sehr kleinen Kristallite weniger scharf als die der Filme von 100 \AA und mehr Schichtdicke.

4. Bestimmung der Kristallflächen an der Oberfläche verschiedener Kristallite eines $2,0 \mu$ dicken Ni-Films

Um die Art der einzelnen Kristallflächen an der Oberfläche eines bei 77°K aufgedampften und bei 673°K getemperten Ni-Films zu bestimmen, ließ man auf dem auf der Glasunterlage befindlichen Ni-Film (Abdruck wie in Abb. 3) *epitaxial* eine etwa 100 \AA dicke Platinschicht elektrolytisch⁸ aufwachsen⁹. Nach Auflösen des Nickels in verdünnter Salpetersäure wurde der Pt-Film abgehoben und im Elektronenmikroskop durchstrahlt. Die dabei erhaltenen *Feinbereichs*-Beugungsaufnahmen einzelner Kristallite zeigt Abb. 13, deren Auswertung¹⁰ nach Abb. 14 die Zonenachsen [001], [011], [111] und [112] erkennen läßt. Die entsprechenden Kristallflächen sollten also an der Oberfläche des Ni-Films vertreten sein. Das Vorhandensein von {001}- und {111}-Flächen an Ni-Filmen, die bei Raumtemperatur getempert waren, wurde auch durch das Abdruckverfahren nachgewiesen (vgl. Abb. 4, 5, und 6 der I. Mitteilung).

Die Verfasser danken dem Ministerium für wissenschaftliche Forschung für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

⁸ H. L. GRUBE, Metallocberfläche 4, 61 [1953].

⁹ H. SCHLÖTTERER, Naturwiss. 47, 103 [1960].

¹⁰ G. THOMAS, Transmission Electron Microscopy of Metals, John Wiley & Sons, Inc., New York—London 1962.