

# Struktur und thermisches Verhalten von Wachstumszwillingen in dünnen kubisch flächenzentrierten Metallschichten \*

H. SCHLÖTTERER \*\*

Physikalisches Laboratorium Mosbach \*\*\*

(Z. Naturforschg. 20 a, 1201—1207 [1965]; eingegangen am 24. Juni 1965)

Single crystal films prepared by evaporation of silver, gold, copper, and nickel on heated cleaved rocksalt crystals and polycrystalline films of silver, gold, copper, platinum, aluminum, and nickel have been studied by transmission electron microscopy and electron diffraction. By means of electron microscope dark-field image and selected area diffraction technique the existence of small growth twins in the films is shown. Extra spots observed in the electron diffraction diagram can be explained partly as spots of the four twin orientations, partly as arising from double diffraction of the (100) matrix orientation and of a twin orientation. In the case of polycrystalline films the double diffraction mechanism results in additional diffraction rings seeming not to belong to the normal face-centred cubic lattice. The assumption of an hexagonal phase or of stacking faults or of periodic lattice defects cannot explain all the extra spots and additional rings.

The changing diffraction contrast of thick and thin microtwins obviously depends on the different reflection conditions in the electron microscope. It is shown that it is very complicated to distinguish stacking faults from microtwins, but some criteria of distinction are given.

By means of a heating stage the single crystals have been heated in the electron microscope up to more than 1000 °C. The thermal behaviour of the twins has been studied in detail. It can be observed that up to 95% of the twins become invisible by transformation from the twin orientation to the (100) matrix orientation. It is concluded from the experiments that the transformation nucleates at the top or bottom of the thin films. Nevertheless more than  $10^{13}$  twins and stacking faults per  $\text{cm}^3$  remain unchanged in spite of heating to temperatures near the melting point of the bulk metal.

Die Existenz von dünnen Zwillingen in auf Steinsalz aufgedampften Silberschichten ist bekannt, seit MENZER<sup>3</sup> die Beugungsdiagramme von BRÜCK<sup>4</sup> durch die Annahme von Gittern in Zwillingsorientierung erklären konnte. Eine weitere Bestätigung fand diese Annahme von Zwillingen durch den direkten Nachweis im Elektronenmikroskop<sup>5</sup>. Trotzdem geben bis heute die zusätzlichen Reflexe in den Einkristalldiagrammen bzw. die zusätzlichen DEBYE-SCHERRER-Ringe von dünnen Schichten kubisch flächenzentrierter (KFZ) Metalle und der elektronenmikroskopische Kontrast von Zwillingen Anlaß zu unterschiedlichen Deutungen. Durch die Kombination von elektronenmikroskopischer Hellfeldabbildung mit der Dunkelfeldabbildung im Lichte defini-

nierter Gitterreflexe<sup>1, 6-8</sup> können jedoch die gefundenen Strukturen eindeutig als Zwillinge identifiziert und die scheinbar nicht zum KFZ-Gitter passenden Zusatz-Reflexe bzw. -Ringe zwanglos durch einen bereits von THIRSK und WHITMORE<sup>9</sup> vorgeschlagenen Doppelreflexionsmechanismus erklärt werden. Die Annahme einer hexagonalen Phase dichtester Packung zur Deutung erweist sich nicht nur als überflüssig, sondern sogar als unrichtig.

In der vorliegenden Arbeit werden die Zwillingsstrukturen mehrerer kubisch flächenzentrierter Metallschichten untersucht und gedeutet. Das Verhalten der Zwillinge beim Erhitzen im Elektronenmikroskop gibt weitere Aufschlüsse über die Stabilität dieser Strukturen.

\* Über einzelne Fragen war auszugswise bereits auf elektronenmikroskopischen Tagungen berichtet worden<sup>1, 2</sup>.

\*\* Jetzige Anschrift: Siemens & Halske AG., Forschungslaboratorium, 8 München 8, Balanstr. 73.

\*\*\* Angeschlossen der Technischen Hochschule Karlsruhe und der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen. — V 107/65.

<sup>1</sup> H. SCHLÖTTERER, Proc. 5th Intern. Congr. Electron Microscopy, Philadelphia 1962, DD 5.

<sup>2</sup> H. SCHLÖTTERER, Tagung für Elektronenmikroskopie, Zürich 1963, D 5.

<sup>3</sup> G. MENZER, Z. Krist. **99**, 410 [1938].

<sup>4</sup> L. BRÜCK, Ann. Phys. **26**, 233 [1936].

<sup>5</sup> S. OGAWA, D. WATANABE u. F. FUJITA, J. Phys. Soc. Japan **10**, 429 [1955].

<sup>6</sup> L. REIMER, Optik **16**, 30 [1959].

<sup>7</sup> H. SCHLÖTTERER, Z. Naturforschg. **17 a**, 335 [1962].

<sup>8</sup> D. W. PASHLEY u. M. J. STOWELL, Phil. Mag. **8**, 1605 [1963].

<sup>9</sup> H. R. THIRSK u. E. J. WHITMORE, Trans. Faraday Soc. **36**, 565 [1940].



## 1. Experimentelle Methoden

### 1.1. Herstellung der Schichten

Durch Aufdampfen im Hochvakuum oder elektrolitische Abscheidung wurden etwa 500–1000 Å dicke Schichten kubisch flächenzentrierter Metalle hergestellt.

#### 1.1.1. Einkristallfilme

Dünne Einkristallfilme wurden im Hochvakuum bei Unterlagentemperaturen von 200–400 °C durch Aufdampfen auf an Luft gespaltene Steinsalzkristalle<sup>9a</sup> erzeugt. Bei Silber, Gold, Kupfer und Nickel wurden gut orientierte zusammenhängende Schichten erzielt.

#### 1.1.2. Polykristalline Filme

Durch Aufdampfen von Platin, Gold, Silber, Kupfer, Aluminium und Nickel bei Zimmertemperatur und im Hochvakuum auf Glas sowie auf Steinsalz- und Glimmerspaltflächen wie auch durch elektrolitische Abscheidung von Silber, Nickel und Platin auf polykristallinen Kupferkathoden entstanden zusammenhängende Schichten mit beliebiger Orientierung der kleinen Einzelkristalle.

### 1.2. Untersuchung der Schichten

Nach Ablösen von den jeweiligen Unterlagen wurden die Filme auf Trägernetze oder -Blenden aufgesicht und im Elektronenmikroskop (Siemens Elmiskop 1) mit Elektronenbeugung sowie mit Hell- und

Dunkelfeld-Abbildung untersucht. Mit Hilfe der Stereopatrone konnten die Schichten verkippt und so in verschiedene Reflexionsstellungen gebracht werden.

### 1.3. Aufheizen im Elektronenmikroskop

Die als Zusatzeinrichtung zum Elmiskop 1 gelieferte Siemens-Heizpatrone<sup>10</sup> gestattet es, die dünnen Metallschichten im Elektronenmikroskop bis etwa 1050 °C aufzuheizen. Soweit mit Hilfe der Schmelzpunkte geeigneter Substanzen durch uns festgestellt werden konnte, betragen die Abweichungen der Schichttemperatur von der nach Werkskurven eingestellten Temperatur weniger als 5%.

Durch Überschreiten der normalen Grenzheizleistung von 8 W (~1020 °C) um etwa 10% gelang es, Goldfilme teilweise zur Sublimation zu bringen, also Temperaturen von mehr als 1050 °C zu erreichen.

## 2. Deutung der Elektronenbeugungsdiagramme

### 2.1. Einkristall-Schichten

Bei der elektronenmikroskopischen Hellfeldabbildung von Silberfilmen zeigen sich (Abb. 1\*) dunkle oft gestreifte Zwillingsstrukturen, zu denen komplizierte Feinbereichsbeugungsbilder gehören (Abb. 2a und 2b). Ein Teil der Reflexe, die nicht zur (100)-Orientierung der Matrix gehören, konnten als Reflexe von Orientierungen identifiziert werden<sup>3,7</sup>, die

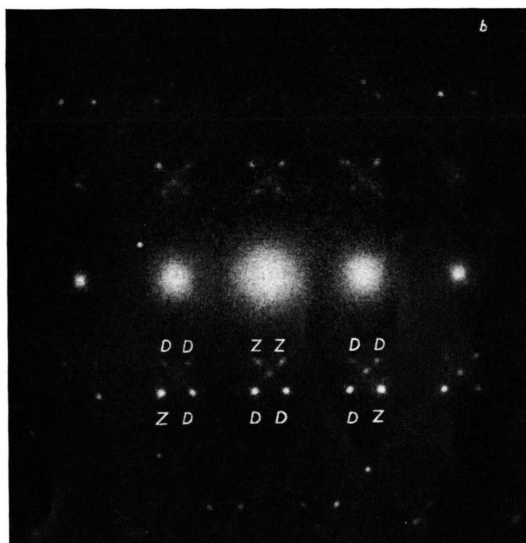
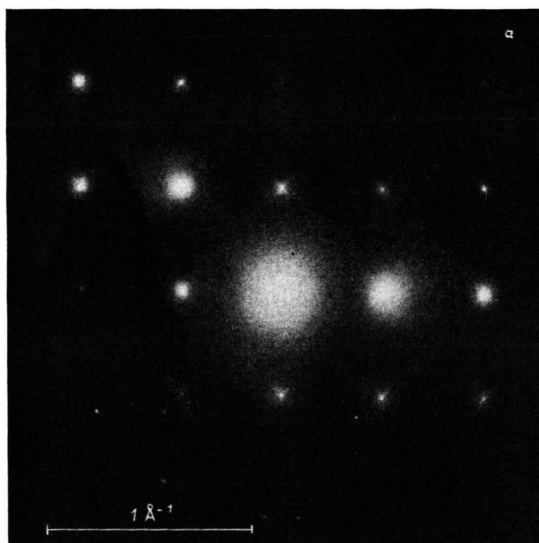


Abb. 2. Feinbereichs-Elektronenbeugungsdiagramm einer Silberschicht mit Wachstumszwillingen. Folienebene: (100). a) Elektronenstrahl etwa parallel [100]; Zwillingsreflexe nur sehr schwach; Matrix in Reflexionsstellung. b) Folie leicht um die [010]-Richtung verkippt; Elektronenstrahl etwa parallel [50 $\bar{1}$ ]; starke Zwillings- (Z) und Doppelreflexionspunkte (D), da Zwillinge in Reflexionsstellung.

<sup>9a</sup> Der Direktion der Saline Bad Friedrichshall sei für die Überlassung von Steinsalzkristallen gedankt.

<sup>10</sup> W. LOEBE, O. SCHOTT u. F. WILKE, Proc. Europ. Reg. Conf. Electron Microscopy, Delft 1960, Bd. I, p. 134.

\* Abb. 1, 3, 5 auf Tafel S. 1204 a, b.

sich in bezug auf die (100)-Orientierung in Zwillingstellung befinden. Spiegelungs- (= Zwillings-) Ebenen sind die vier {111}-Ebenen des KFZ-Gitters. Mit Hilfe einer Transformationsformel<sup>7</sup> lassen

$$(hkl)_T = \frac{1}{3} (h_{Zw} - 2k_{Zw} - 2l_{Zw}, -2h_{Zw} + k_{Zw} - 2l_{Zw}, -2h_{Zw} - 2k_{Zw} + l_{Zw}),$$

wobei  $(hkl)_{Zw}$  die ursprünglichen Indizes im Zwillingsgitter bedeuten.

So gehen z. B. ineinander über:

$$\begin{aligned} (111)_{Zw} &\rightarrow \frac{1}{3} (\bar{5}11)_T, \\ (200)_{Zw} &\rightarrow \frac{1}{3} (\bar{2}\bar{4}\bar{4})_T, \\ (220)_{Zw} &\rightarrow \frac{1}{3} (\bar{2}\bar{2}\bar{8})_T. \end{aligned}$$

Durch die Transformation bleiben die Abstände der reziproken Gitterpunkte vom Ursprung des reziproken Gitters erhalten, die transformierten Punkte liegen also alle auf den DEBYE-SCHERRER-Ringen von Silber bzw. des jeweiligen KFZ-Metalls. Ein Teil der Punkte liegt dagegen nicht auf diesen Ringen, gehört also scheinbar *nicht* zum KFZ-Gitter. Als Ursache solcher zusätzlichen (anormalen) Beugungspunkte bei Silber und anderen KFZ-Metallen wurden periodische Gitterfehler<sup>3, 5, 11</sup>, hexagonale Phasen<sup>12-16</sup> und Doppelreflexion<sup>1, 2, 7-9, 17-20</sup> an Zwilling- und Matrixgitter angegeben.

Die Lage der zusätzlichen Beugungspunkte erhält man durch Linearkombination von reziproken Gittervektoren des Matrix- und des Zwillingsgitters<sup>7, 19</sup>. Diese Linearkombination entspricht einer Doppelreflexion in der Art, daß der am Zwillingsgitter gebeugte Elektronenstrahl als Primärstrahl für das Matrixgitter wirkt und an einer Matrix-Netzebene nochmals reflektiert wird, oder dies auch in umgekehrter Reihenfolge geschieht. Diese Erklärung wird unterstützt durch die Dunkelfeldaufnahme im Lichte eines Zusatzreflexes<sup>8</sup>, bei der nur Gebiete hell aufleuchten, an denen Zwilling und Matrix überlappen; die Überlappung ermöglicht die Doppelreflexion. Da andererseits die Lage der zusätzlichen Punkte nicht völlig durch die Annahme einer hexa-

gonalen Phase erklärt werden kann<sup>8</sup>, periodische Gitterfehler dagegen aus Intensitätsgründen ausschließen<sup>20</sup>, darf Doppelreflexion als einzige Ursache dieser nicht auf DEBYE-SCHERRER-Ringen liegenden Punkte als gesichert angesehen werden. Die zunächst an Silber gewonnenen Ergebnisse wurden durch weitere Untersuchungen an Gold, Kupfer und Nickel ergänzt und bestätigt.

### 2.2. Polykristalline Schichten

Daß man durch Drehung von Einkristalldiagrammen mit Zusatzreflexen der erwähnten Art auch zusätzliche Beugungsringe erhält, die scheinbar nicht mit der KFZ-Struktur verträglich sind, scheint trivial (Abb. 3 b). Trotzdem wurden die Zusatzringe häufig einer hexagonalen Phase<sup>21-23a</sup> (meist in Verbindung mit Stapelfehlern) zugeschrieben. Wie bereits gezeigt wurde<sup>2, 8</sup> und auch der Tab. 1 zu entnehmen ist, können einige beobachtete Ringe hexagonal *nicht* erklärt werden; dagegen können andere Ringe, die bei einer hexagonalen Struktur auftreten sollten, nicht beobachtet werden. Durch Doppelreflexion an Gittern in Matrix- und Zwillingorientierung lassen sich die experimentell gefundenen Zusatzringe zwanglos deuten. Es soll deshalb hier nur noch ergänzend gezeigt werden, warum es bei oberflächlicher Auswertung leicht zu hexagonaler Deutung kommen kann:

Punkte auf Zusatzringen sind nach folgendem Schema „indizierbar“:

$$\begin{aligned} (hkl)_{\text{Matrix}} + \frac{1}{3} (hkl)_T &= \frac{1}{3} (h'k'l') \\ \text{z. B. } (202) + \frac{1}{3} (\bar{4}\bar{2}\bar{2})_T &= \frac{1}{3} (224). \end{aligned}$$

<sup>11</sup> H. GÖTTSCHE, Z. Phys. **134**, 517 [1953].

<sup>12</sup> H. BECKER, Phys. Verh. **3**, 40 [1952].

<sup>13</sup> H. JAHREISS, Ann. Phys. **14**, 319 [1954].

<sup>14</sup> L. YANG, J. Electrochem. Soc. **97**, 241 [1950].

<sup>15</sup> K. M. GORBUNOVA u. N. A. SCHISCHAKOW, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. **17**, 242 [1953].

<sup>16</sup> A. PANDE, J. Sci. Ind. Res. India **17 B**, 1 [1958].

<sup>17</sup> H. GÖTTSCHE, Z. Naturforsch. **11 a**, 55 [1956].

<sup>18</sup> R. D. BURBANK u. R. D. HEIDENREICH, Phil. Mag. **5**, 373 [1960].

<sup>19</sup> M. GILLET u. É. GILLET, C. R. Acad. Sci., Paris **252**, 2200 [1961].

<sup>20</sup> H. SCHLÖTTERER, Z. Krist. **119**, 321 [1964].

<sup>21</sup> P. B. HIRSCH, A. KELLY u. J. W. MENTER, Proc. Phys. Soc., Lond. B **68**, 1132 [1955].

<sup>22</sup> K. BAHADUR u. P. V. SASTRY, Proc. Phys. Soc., Lond. **78**, 594 [1961].

<sup>23</sup> K. BAHADUR, P. V. SASTRY u. G. L. MALHOTRA, J. Phys. Soc. Japan **17**, 1637 [1962].

<sup>23a</sup> J. E. DAVEY u. R. H. DEITER, J. Appl. Phys. **36**, 284 [1965].

Beobachtete Ringe $3 \Sigma$ $= 3r^2 \cdot a^2 \cdot C'$	Berechnete Quadratsummen $3 \Sigma'$	Indizierung			
		im KFZ-Gitter	durch Doppelreflexion: Addition von 2 Vektoren	im hexagonalen Gitter	
8,02 ± 0,01 9,000	1	(111)	$(\bar{1}11) + \frac{1}{3}(2\bar{4}\bar{4})_T$	(10 $\bar{1}$ 0)	
	4		$(022) + \frac{1}{3}(2\bar{4}\bar{4})_T$		
	8		$(020) + \frac{1}{3}(2\bar{4}\bar{4})_T$		
12,000	9	(200)	$(\bar{2}00) + \frac{1}{3}(2\bar{4}\bar{4})_T$	(0002)	
	10,25				(11 $\bar{2}$ 0)
	12				
17,06 ± 0,07 24,000	16	(220)	$(\bar{1}\bar{1}1) + \frac{1}{3}(2\bar{4}\bar{4})_T$	(10 $\bar{1}$ 2)	
	17		(11 $\bar{2}$ 0)		
	24				
*25,02 ± 0,03 28,1 ± 0,1	25	(311)	$(1\bar{1}1) + \frac{1}{3}(2\bar{4}\bar{4})_T$	(10 $\bar{1}$ 3)	
	28		(20 $\bar{2}$ 0)		
	28,25				
32,0 ± 0,1 33,000	32	(222)	$(200) + \frac{1}{3}(2\bar{4}\bar{4})_T$	(11 $\bar{2}$ 2)	
	33		(20 $\bar{2}$ 1)		
	34,25				
36,000	36	(400)	$(0\bar{2}0) + \frac{1}{3}(2\bar{4}\bar{4})_T$	(0004)	
	*39,9 ± 0,2		(20 $\bar{2}$ 2)		
	41,2 ± 0,2				
48,000	41	(420)	$(\bar{2}\bar{2}0) + \frac{1}{3}(2\bar{4}\bar{4})_T$	(10 $\bar{1}$ 4)	
	44		(20 $\bar{2}$ 3)		
	48				
56,1 ± 0,1 57,000	49	(331)	$(331) + \frac{1}{3}(2\bar{4}\bar{4})_T$	(21 $\bar{3}$ 0)	
	52,25		(21 $\bar{3}$ 1)		
	56				
60,000	57	(420)	$(22\bar{2}) + \frac{1}{3}(2\bar{4}\bar{4})_T$	(11 $\bar{2}$ 4)	
	58,25		(10 $\bar{1}$ 5)		
	60				
67,3 ± 0,4 72,000	64	(422)	$(244) + \frac{1}{3}(2\bar{4}\bar{4})_T$	(21 $\bar{3}$ 2)	
	64,25		(20 $\bar{2}$ 4)		
	65,00				
76,1 ± 0,3	68	(422)	$(\bar{1}\bar{3}\bar{3}) + \frac{1}{3}(2\bar{4}\bar{4})_T$	(30 $\bar{3}$ 0)	
	72		(21 $\bar{3}$ 3)		
	73				
	76		$(\bar{2}06) + \frac{1}{3}(2\bar{4}\bar{4})_T$		
	76,25				

Tab. 1. Zur Deutung der Zusatzringe auf den DEBYE-SCHERRER-Diagrammen kubisch flächenzentrierter Metalle. Es sind die Mittelwerte mehrerer Messungen der Durchmesser von Beugungsringen (ausgedrückt durch die von der jeweiligen KFZ-Gitterkonstanten unabhängige Quadratsumme  $\Sigma$ ), die berechneten  $\Sigma'$ , sowie die verschiedene Indizierung der DEBYE-SCHERRER-Ringe im KFZ- und im hexagonalen Gitter bzw. die Erklärungen durch Doppelreflexion aufgeführt. Die Durchmesser der normalen KFZ-Ringe wurden als Bezugswerte für die genaue Messung der zusätzlichen Ringe verwendet. Eine weitere Gruppe zusätzlicher Ringe, die durch Doppelreflexion an zwei verschiedenen Zwillingsorientierungen zustande kommen (Überlappen von zwei Zwillingen nicht identischer Orientierung), bleibt aus Gründen geringer Intensität unberücksichtigt, darf aber bei vollständiger Deutung nicht unerwähnt bleiben. Die Vektoraddition in der Spalte der Doppelreflexionsindizierung gibt jeweils nur ein Beispiel für viele Möglichkeiten mit gleicher Quadratsumme. Es sind dabei verschiedene reziproke Gittervektoren der Matrix mit dem gleichen (200)-Vektor eines (111)-Zwillings  $[\frac{1}{3}(2\bar{4}\bar{4})_T]$  kombiniert. Die mit \* bezeichneten Ringe liegen weit entfernt von hexagonal indizierbaren und können deshalb als eindeutiger Beweis für die Doppelreflexions-Theorie dienen.

<sup>24</sup> Die Konstante enthält die Apparaturkonstanten einschließlich der Beugungswellenlänge.

Für die Abstände der Punkte vom Primärstrahl, d. h. für den Radius der Ringe, gilt <sup>24</sup>

$$r_{\text{KFZ}}^2 = \text{const}(1/d^2) = \text{const}(1/a^2)(h^2 + k^2 + l^2) = \text{const}(1/a^2) \Sigma.$$

Die Quadratsumme  $\Sigma$  ist für die durch Doppelreflexion hervorgerufenen Zusatzringe nicht ganzzahlig, sondern erst  $3 \Sigma$  wird ganzzahlig. Im obigen Beispiel ergibt sich  $\Sigma(\frac{1}{3} \cdot 224) = \frac{8}{3}$ ; der Ring besitzt also im Verhältnis zum Abstand des (111)-Ringes den Abstand  $\sqrt{\frac{8}{9}}$  vom Durchstoßpunkt des Primärstrahls.

Für die Ringe einer hexagonal dichtesten Kugelpackung mit

$$a_{\text{hex}} = a_{\text{KFZ}}/\sqrt{2} \quad \text{und} \quad c_{\text{hex}} = 2 a_{\text{KFZ}}/\sqrt{3}$$

gilt

$$r_{\text{hex}}^2 = \text{const}(1/d_{\text{hex}}^2) = \text{const}(1/a_{\text{KFZ}}^2) [\frac{8}{3}(h^2 + k^2 + kh) + \frac{3}{4}l^2] = \text{const}(1/a_{\text{KFZ}}^2) \Sigma'.$$

Bei beliebigen  $h$ ,  $k$  und für  $l = 2N$  ( $N = 0, 1, 2, \dots$ ) ergeben sich ähnliche Quadratsummen wie bei den Doppelreflexionsringen (s. Tab. 1). Für  $l = 2N + 1$  berechnet man jedoch Summen, die nicht mit einfachen kubischen Ringen und auch nicht mit Doppelreflexionsringen zusammenfallen.

Das genaue Zusammenfallen der hexagonalen Ringe mit  $l = 2N$  mit kubischen Doppelreflexionsringen führte zu der unrichtigen hexagonalen Indizierung der Zusatzringe. Obwohl die Zusatzringe von uns außer bei Silber auch bei aufgedampften bzw. elektrolytischen (s. Abschnitt 1.1.2) Platin-, Gold-, Kupfer- und Nickel-Schichten beobachtet wurden, soll in Abb. 3 c und 3 d gezeigt werden, daß es sich bei den Zusatzringen im Silberbeugungsdiagramm nicht um Ringe der Silbersulfid-Struktur handelt (siehe auch <sup>25</sup>). Die Ringe der monoklinen Akanthit-Struktur des Silbersulfids liegen an anderen Stellen und sind auch viel zahlreicher als die Zusatzringe.

DAVEY und DEITER <sup>23a</sup> haben neben vier zusätzlichen Ringen, die im Rahmen der Meßgenauigkeit bei  $3 \Sigma = 8, 17, 28$  und  $41$  liegen, einen weiteren mit  $3 \Sigma \approx 6$  beobachtet, der durch Doppelreflexion an Matrix und Zwilling nicht erklärt werden kann und von ihnen als verbotener (110)-Ring gedeutet

<sup>25</sup> H. SCHLÖTTERER, phys. stat. sol. **11**, 219 [1965].

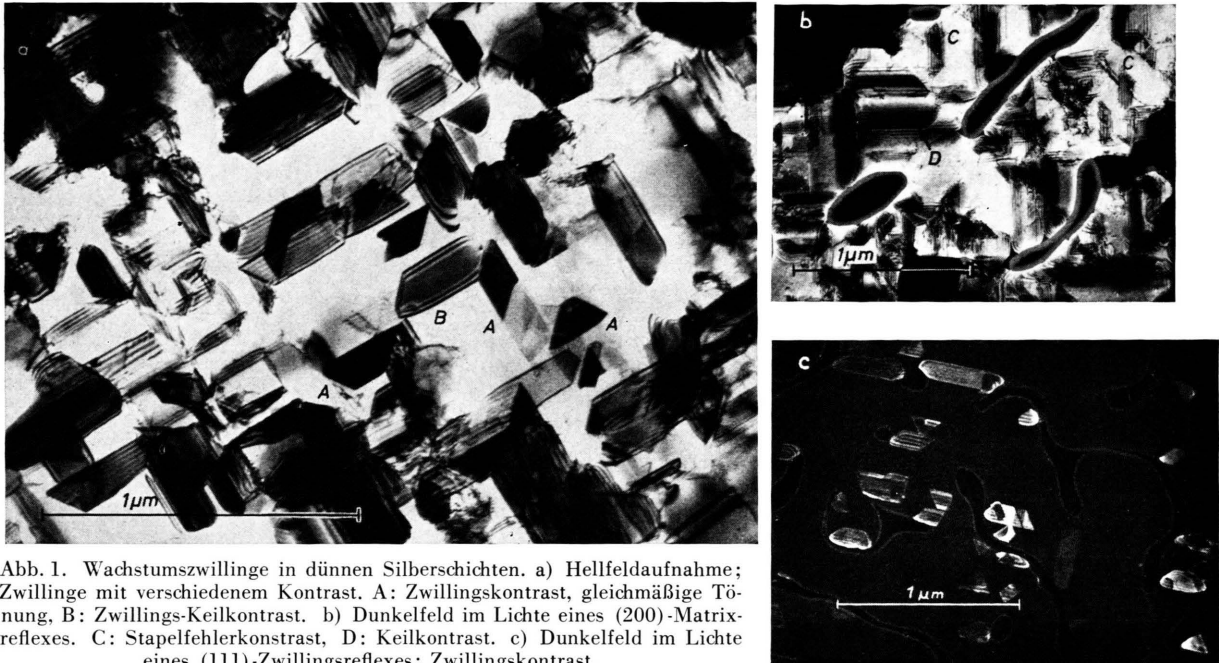


Abb. 1. Wachstumswillinge in dünnen Silberschichten. a) Hellfeldaufnahme; Zwillinge mit verschiedenem Kontrast, A: Zwillingskontrast, gleichmäßige Tönung, B: Zwillings-Keilkontrast. b) Dunkelfeld im Lichte eines (200)-Matrixreflexes. C: Stapelfehlerkontrast, D: Keilkontrast. c) Dunkelfeld im Lichte eines (111)-Zwillingsreflexes: Zwillingskontrast.

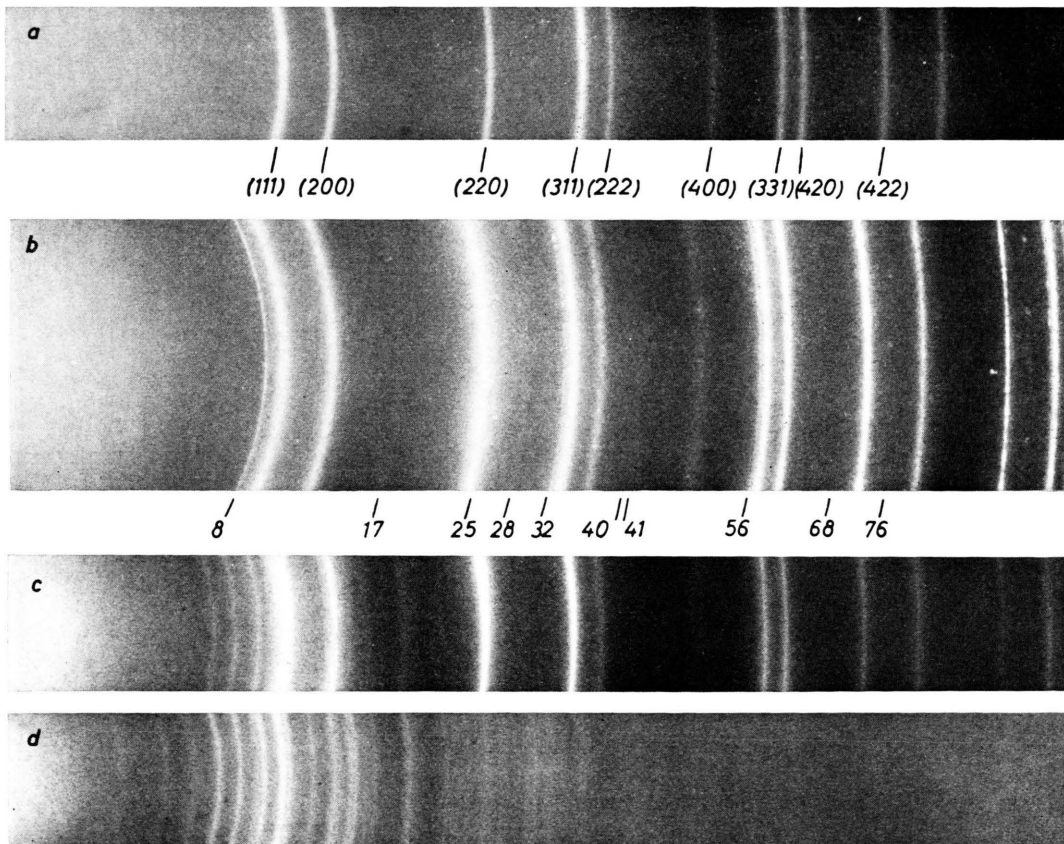


Abb. 3. Ausschnitte aus Elektronenbeugungsdiagrammen polykristalliner Materialien. a) Aluminium-Aufdampfschicht, b) Silberaufdampfschicht mit zusätzlichen Ringen (Doppelreflexionsringe mit der dreifachen Quadratsumme bezeichnet: 8, 17, 25...), c) Teilweise sulfidierte Silberschicht, d) Reine Silbersulfidschicht ( $\text{Ag}_2\text{S}$ , Acanthit).

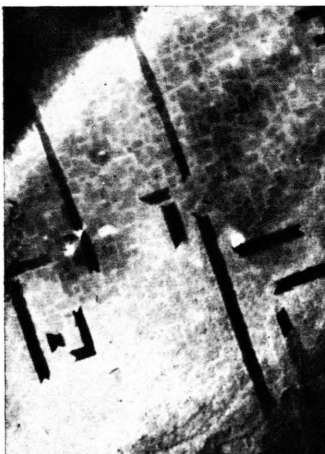
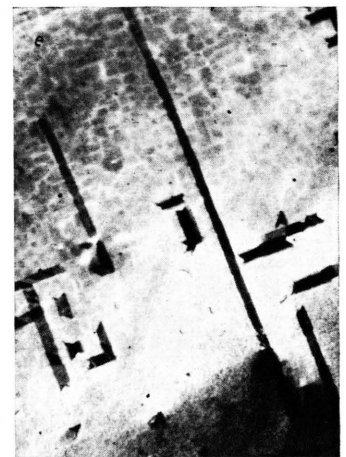
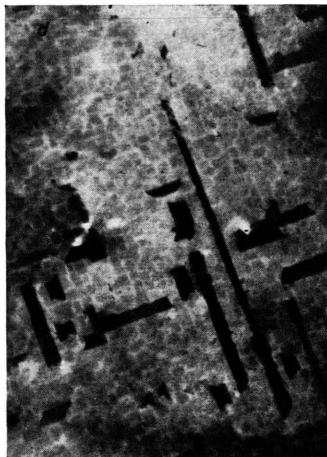
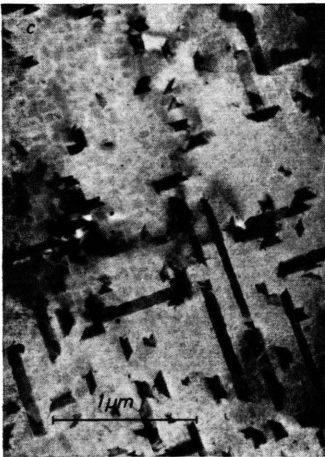
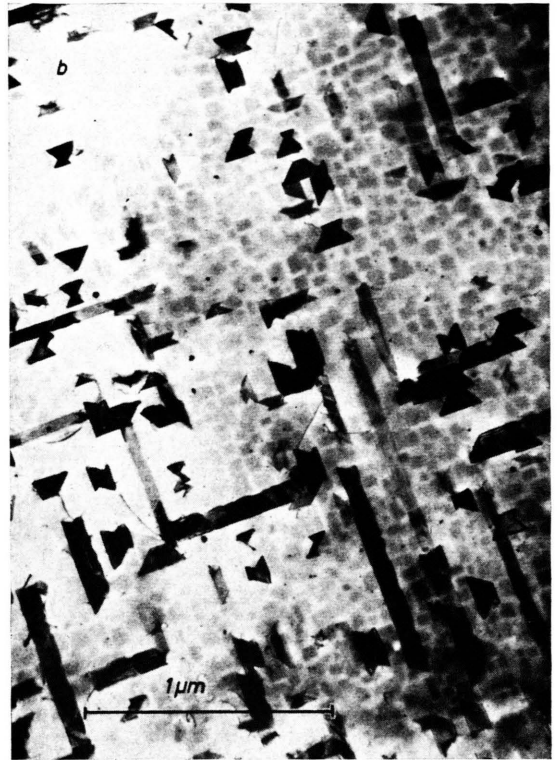


Abb. 5. Veränderung von Wachstumszwillingen in einer Gold-Einkristallschicht beim Aufheizen im Elektronenmikroskop. Durch die Verbiegung der Folie bei höherer Temperatur können die einzelnen Zwillinge auf den einzelnen Bildern teilweise mit verschiedenem Kontrast beobachtet werden.

a) Ungetemperte Folie; b) 1 Std. lang bei 500 °C getempert; c) wie b), aber 1 weitere Stunde bei 700 °C getempert; d) wie c), aber zusätzlich noch 3,5 Std. bei 900 °C getempert; e) wie d), aber noch 1 Std. bei 1000 °C getempert; f) wie e), aber noch 10' bei  $T \sim 1050$  °C getempert; g) gleiche Temperaturbehandlung wie f), aber vorher *nicht* mit Elektronen bestrahlt.

wird. Auch bei unseren polykristallinen Schichten war gelegentlich ein solcher Ring bei  $3\Sigma \approx 6,0$  bis  $6,5$  zu finden. Da man durch Annahme einer Doppelreflexion an zwei verschiedenen Zwillingen (siehe auch Erklärung zu Tab. 1!) nach dem Schema

$$\frac{1}{3}(\bar{5}75)_{T'} + \frac{1}{3}(2\bar{4}\bar{4}) = \frac{1}{3}(\bar{3}31),$$

$T', T$  = Zwillingstransformation nach  $(11\bar{1})$  bzw.  $(111)$ , zu einer Quadratsumme  $3\Sigma = 6,33$  kommt, möchten wir auch für diesen Ring die Doppelreflexion als einfachste Erklärung vorschlagen.

Bei Goldschichten, die bei Zimmertemperatur aufgedampft worden waren, zeigten sich im Gegensatz zu *BAHADUR* u. a.<sup>23</sup> ebenfalls die Zusatzringe der Doppelreflexion.

Im Unterschied zu den erwähnten Metallen enthalten dünne Aluminiumschichten wegen der hohen Stapelfehlerenergie von Aluminium keine Zwillinge; wegen der daher fehlenden Doppelreflexion sind auf Abb. 3 a auch keine zusätzlichen Ringe zu beobachten.

### 3. Kontrast von Zwillingen im Elektronenmikroskop<sup>26</sup>

Die Sichtbarkeit von Zwillingslamellen im Elektronenmikroskop beruht auf dem Auftreten von unterschiedlichem Beugungskontrast zwischen Matrix und Zwillingen. Die Art des Kontrastes im Einzelfall hängt deshalb von der Ausdehnung des Zwillings in Richtung der Normalen der Zwillingssebene, von der Dicke der Einkristallfolie und der Lage von Zwilling und Matrix in bezug auf die Richtung des einfallenden Elektronenstrahls ab. Auf Abb. 4 sind schematisch die Kontrastverhältnisse für je einen dünnen und dicken Zwilling dargestellt, wobei dick bedeuten soll, daß sich die Projektionen der Zwillings-Matrix-Grenzen nicht mehr überlappen (Abb. 4 a). Im folgenden wird diskutiert, welcher Hellfeld-Kontrast zu den verschiedenen Reflexionsstellungen gehört.

#### 3.1. Das Ausgangsgitter (Matrix) ist in Reflexionsstellung (Abb. 4 b und 1 b)

##### 3.1.1. Dünner Zwilling; Stapelfehlerkontrast

Der Kontrast hängt hier<sup>1,7</sup> wesentlich von der Anzahl der  $\{111\}$ -Ebenen des Zwillings ab, den

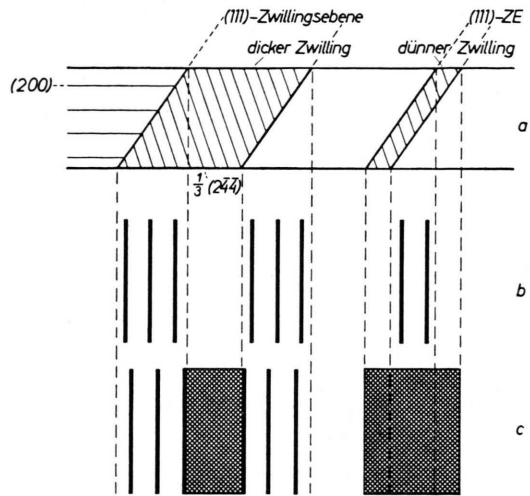


Abb. 4. Schematische Darstellung des Kontrastes dünner und dicker Zwillinge in einer Matrixschicht mit  $(200)$  als Folien- und  $(111)$  als Zwillingssebene. a) Schnitt senkrecht zur Folien- und  $(111)$  als Zwillingssebene. b) Kontrast der Zwillinge, wenn die Matrix in Reflexionsstellung ist; Streifung in der Bildebene (parallel zur Folien- und  $(111)$  als Zwillingssebene). c) Die Zwillinge sind in Reflexionsstellung; Bildebene etwa parallel zur Folien- und  $(111)$  als Zwillingssebene.

man sich ja aus übereinanderliegenden Stapelfehlern aufgebaut denken kann. Ist die Zahl der Stapelfehler  $(3N \pm 1)$  – wobei  $N = 0, 1, 2, \dots$  ist –, so befinden sich die beiden Hälften der Matrix (die Absorption durch die Zwillingssebene sei vernachlässigt) in Stapelfehlerstellung zueinander, es tritt also die von Stapelfehlern<sup>27</sup> her bekannte Streifung auf, die oft zu einer Verwechslung der dünnen Zwillinge mit Stapelfehlern führt<sup>1</sup>. Bei  $3N$  übereinanderliegenden Stapelfehlern tritt kein Stapelfehlerkontrast auf, jedoch wurde von *PASHLEY*<sup>8</sup> aus dem Amplituden-Phasen-Diagramm abgeleitet, daß eine allerdings sehr kontrastarme Streifung auch in diesem Falle vorhanden sein müßte. Experimentell konnte diese Streifung wegen des sehr geringen Kontrastes nicht nachgewiesen werden.

##### 3.1.2. Dicker Zwilling: Keilkontrast<sup>28, 29</sup>

Zu beiden Seiten des Zwillings nimmt die Dicke der Matrix keilförmig ab. Die beiden Keile zeigen deshalb die ebenfalls lange bekannten Streifen gleicher Dicke<sup>30</sup> (*EWALD*sche Pendellösung).

<sup>26</sup> Diese wie die Überlegungen von Abschnitt 2 gelten in gleicher Weise auch für Verformungszwillinge<sup>7</sup>.

<sup>27</sup> *M. J. WHELAN* u. *P. B. HIRSCH*, *Phil. Mag.* **2**, 1121, 1303 [1957].

<sup>28</sup> *L. REIMER*, *J. FICKER* u. *T. PIEPER*, *Z. Metallk.* **52**, 753 [1961].

<sup>29</sup> *A. NAGASAWA* u. *S. OGAWA*, *J. Phys. Soc. Japan* **15**, 1421 [1960].

<sup>30</sup> *W. KOSSEL*, *Naturwiss.* **31**, 323 [1943].

### 3.2. Der Zwilling ist in Reflexionsstellung

(Abb. 4 c und Abb. 1 c)

#### 3.2.1. Dünner Zwilling; Zwillingkontrast<sup>1, 5, 6, 31</sup>

Da die Matrix nicht in Reflexionsstellung sein soll, erscheinen die Zwillinglamellen als gleichmäßig dunkel getönte Bänder.

#### 3.2.2. Dicker Zwilling; Keilkontrast<sup>1, 7</sup>

In gleicher Weise wie im Falle 3.1.2. zeigen die keilförmigen Ränder des Zwillings die Streifen gleicher Dicke.

### 3.3. Anregung eines gemeinsamen Reflexes

Ist die Kristallschicht so zum einfallenden Strahl orientiert, daß nur eine Ebene reflektiert, die den beiden Gittern von Zwilling und Matrix gemeinsam ist (also die Zwilling- $\{111\}$ -Ebene oder die dazu senkrecht stehende  $\{110\}$ -Ebene), so kann weder im Hellfeld noch im Dunkelfeld der Zwilling von seiner Umgebung unterschieden werden.

### 3.4. Kontraständerungen; Unterscheidung zwischen Zwilling und Stapelfehler

Während der Bestrahlung im Elektronenmikroskop tritt häufig – verursacht durch thermische Spannungen – eine Lageänderung der Einkristallfolie auf, die eine sprungartige Kontraständerung zur Folge hat. Auch Versetzungen, die sich durch den Zwilling oder in dessen Nähe bewegen, bewirken gelegentlich eine solche Kontraständerung. Diese meist sehr rasche Änderung der Beugungsbedingungen und damit des Kontrastes kann beim Beobachter einen ähnlichen Eindruck hervorrufen wie sich bewegende Partialversetzungen von Stapelfehlern. Wie diese verlängert oder verkürzt sich der Zwilling scheinbar; deutlich erkennbare Zwillinge können unsichtbar werden, andere vorher nicht wahrgenommene neu auftauchen.

Da auch Anfang und Ende der Zwillinge von Versetzungen begrenzt werden, wird die Ähnlichkeit zu einfachen Stapelfehlern noch größer, zumal bei beiden Strukturen bei geeigneten Reflexionsbedingungen Stapelfehlerkontrast auftreten kann.

Aus diesen Gründen kann weder der Kontrast noch die wirkliche oder scheinbare Bewegung von Strukturen zur Identifizierung herangezogen werden.

<sup>31</sup> A. ART u. A. PONSLET, J. Phys. Radium **21**, 134 A [1960].

<sup>32</sup> Durch Feinbereichsbeugung und Dunkelfeldaufnahmen konnte sichergestellt werden, daß es sich bei den meisten

Zur eindeutigen Unterscheidung<sup>1</sup> zwischen Zwillingen und einzelnen Stapelfehlern müssen vielmehr Feinbereichsbeugungsaufnahmen und Dunkelfeldbilder in verschiedenen Verkippungsstellungen der dünnen Schicht und im Lichte verschiedener Reflexe kombiniert werden. Stapelfehler sind daran zu erkennen, daß sie im Unterschied zu den Zwillingen in keiner Reflexionsstellung Zusatzreflexe liefern, und es deshalb auch nicht möglich ist, sie im Dunkelfeld für sich allein aufleuchten zu lassen.

Die verschiedenen Arten von Kontrast, wie sie vorstehend beschrieben wurden, konnten von uns außer in Silber- auch in Gold-, Kupfer- und Nickel-Schichten in (100)-Einkristallorientierung beobachtet werden.

## 4. Verhalten der Zwillinge bei Erhitzen im Elektronenmikroskop

### 4.1. Teilweises Verschwinden von Zwillingen bei höheren Temperaturen

Um das thermische Verhalten von Zwillingen in dünnen Schichten zu untersuchen, wurden mit der erwähnten Heizeinrichtung dünne Silber-, Gold- und Kupfer-Einkristallschichten auf Temperaturen über 1000 °C aufgeheizt. Bei allen drei Metallen ist bei Temperaturen über 500 °C festzustellen, daß ein Teil der anfangs vorhandenen Zwillinge (größenordnungsmäßig  $10^{14} - 10^{15}$  Einzelstrukturen/cm<sup>3</sup>) verschwindet und auch bei Änderung der Reflexionsbedingungen nicht mehr zu beobachten ist. Abb. 5 zeigt dieselbe Stelle vor und nach Erhitzen und längerem Verweilen bei höheren Temperaturen. Die Zahl der bei einer konstanten Temperatur pro Zeiteinheit verschwindenden Zwillinge<sup>32</sup> nimmt mit der Temperungsdauer ab; beim Übergang zu einer höheren Temperaturstufe ist wieder eine erhöhte Anzahl verschwindender Strukturen zu beobachten. Das Verschwinden beginnt meist mit einer Verkürzung des Zwillings; ob diese gleichzeitig mit einer abnehmenden Dicke des Zwillings verbunden ist, kann bei unseren Versuchen aus Kontrastgründen nicht eindeutig entschieden werden.

Beim Erhitzen bis in die Nähe des Schmelzpunktes des kompakten Metalls verschwinden etwa 50 bis 85% der im Gesichtsfeld beobachteten Strukturen. Außerhalb des bestrahlten Bereiches (Abb. 5 g) kann

Strukturen um Zwillinge handelt. Es ist jedoch möglich, daß vereinzelt auch Stapelfehler vorhanden sind.



man sogar gelegentlich nur noch 5% der ursprünglichen Zwillingszahl finden. Daraus kann man schließen – zu ähnlichen Folgerungen führten Schmelzpunktsbestimmungen an dünnen Schichten im Elektronenmikroskop –, daß der sich durch die Bestrahlung auf beiden Seiten der Metallschicht bildende Kohlefilm eine stabilisierende Wirkung ausübt und so das Verschwinden der Zwillinge erschwert.

Auch nach längerem Erhitzen in der Nähe des Schmelzpunktes des kompakten Metalles bleiben noch etwa  $1 \cdot 10^{13} - 5 \cdot 10^{14}$  Strukturen pro  $\text{cm}^3$  übrig, obwohl an manchen Stellen der Folie bei diesen Temperaturen bereits ein Absublimieren des Materials stattfindet. Dem Absublimieren geht keineswegs eine Umwandlung (Verschwinden des Zwillings) voraus; auch ein bevorzugter Abbau an Zwillings- oder Matrix wurde nicht gefunden.

Bei allen drei Metallen wurden nach längerem Verweilen in der Nähe der Schmelztemperatur noch Zwillinge gefunden, die im Beugungsbild deutliche Zwillingsreflexe lieferten. Das Ergebnis von BAHADUR u. a.<sup>23</sup>, daß bei Temperaturen über  $650^\circ\text{C}$  die Zusatzringe bei Gold verschwinden, kann deshalb nicht bestätigt werden.

#### 4.2. Zum Vorgang der Umwandlung von Zwillingsorientierung in die (100)-Matrix-Orientierung

Da am Orte des Verschwindens der Zwillinge keine Dickenänderung der Folie beobachtet wird, muß das Unsichtbarwerden dieser Strukturen als Umwandlungsvorgang zu deuten sein. Wir nehmen also an, daß an diesen Stellen die Matrixorientierung energetisch günstiger liegt (wegen des Verschwindens der Zwillingsgrenzen), und sich deshalb der Zwillings in die andere spiegelbildliche Orientierungslage umlagert. Der Vergleich von bestrahlten und unbestrahlten Stellen gibt Hinweise darauf, daß die Umwandlung nicht im Inneren, sondern an der Ober- oder Unterseite der Schicht ihren Ausgang nimmt.

Die Bildungswahrscheinlichkeit für die Umwandlungskeime und die Umwandlungsgeschwindigkeit selbst nimmt mit höherer Temperatur zu.

Der Arbeitsgemeinschaft für Elektronenoptik e. V. und den Wirtschaftsministerien des Bundes und des Landes Baden-Württemberg ist für die Unterstützung der Untersuchungen zu danken.

## Space-correlation Function Expression for the Real Part of the Electrical Conductivity

HELMUT GABRIEL

Institut für Theoretische Physik A der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. 20 a, 1207—1212 [1965]; received 5 June 1965)

The real part of the frequency and wave-vector dependent conductivity is expressed in terms of single-particle and pair correlation functions starting from a generalized KUBO formula. The result is an analogon to ZWANZIG's relation between the self-diffusion coefficient and the dynamical structure factor introduced by VAN HOVE in the theory of neutron scattering. As an application we calculate the real part of the mobility for the small polaron.

Recently, BAYM<sup>1</sup> and GREENE and KOHN<sup>2</sup> pointed out that the problem of electron-phonon interaction in solids and liquids can be completely described in terms of the dynamical structure factor

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi N_0} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \sum_{j,t} \exp\{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(0)\} \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)\} \rangle. \quad (1)$$

$\langle \dots \rangle$  represents a thermal average at temperature  $T$ ,  $\mathbf{R}_l(t)$  is the HEISENBERG operator for the position of the  $l$ -th ion at time  $t$ ,  $N_0$  the number of scattering centres and  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$  the difference of wave vectors in the initial and final electron states. The expression for the resistivity given in ref. <sup>1</sup> and <sup>2</sup> is valid in the BORN approximation for the electron-phonon scattering.

On the other hand, the information about the dynamics of the ions contained in  $S(\mathbf{q}, \omega)$  may also be used to study certain transport properties of the

<sup>1</sup> G. BAYM, Phys. Rev. 135, A 1691 [1964].

<sup>2</sup> M. P. GREENE and W. KOHN, Phys. Rev. 137, A 513 [1965].