

selben Verfahren, welches schon früher bei der Bestimmung von CI- und NI-Übergangswahrscheinlichkeiten im Vakuum-UV-Bereich mit Erfolg angewendet wurde, wie die befriedigende Übereinstimmung unserer CI- und NI-Übergangswahrscheinlichkeiten mit den Werten von LAWRENCE und SAVAGE zeigt. Wenn wir die Richtigkeit der CI- und NI-Äquivalentbreiten voraussetzen, so erscheint uns eine Korrektur der OI-Äquivalentbreiten in dem Ausmaß, wie sie notwendig wäre, um Übereinstimmung mit den Lebensdauermessungen auch im vorliegenden Falle zu erreichen, undiskutabel.

Ferner haben wir zur Kontrolle unserer Teilchendichtebestimmung die Gesamtintensität der optisch dünnen OI-Linie bei  $\lambda = 4368 \text{ \AA}$  absolut gemessen und daraus unter Benutzung der bis auf etwa 25% genau bekannten Übergangswahrscheinlichkeit dieser Linie<sup>5</sup> die OI-Teilchendichte berechnet. Dieses etwas ungenauere Verfahren der Teilchendichtebestimmung liefert für die OI-Teilchendichte in der

Bogenachse einen Wert, der nur um den Faktor 1,5 von den ursprünglich ermittelten Werten abweicht, so daß auch von der Teilchendichtebestimmung her eine Erklärung der Diskrepanz zwischen den OI-Übergangswahrscheinlichkeiten offensichtlich nicht möglich ist.

Wir sehen uns deshalb außerstande, in unseren Messungen eine Ursache für die Abweichung unseres Ergebnisses von dem von LAWRENCE und SAVAGE zu finden.

Bezüglich weiterer Messungen und Rechnungen, bei denen auch schon im Falle der CI- und NI-Übergangswahrscheinlichkeiten Abweichungen von unseren Ergebnissen vorhanden sind, verweisen wir auf die kritische Zusammenstellung Atomarer Übergangswahrscheinlichkeiten von WIESE, SMITH und GLENNON<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> W. L. WIESE, M. W. SMITH u. B. M. GLENNON, Atomic Transition Probabilities Vol. I NSRDS-NBS 4 [1966].

## Beugung langsamer Elektronen an Oktaederflächen von Magnetit

R. SZOSTAK \* und K. MOLIÈRE

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1615—1620 [1967]; eingegangen am 21. Juni 1967)

A (111) face of a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  crystal, after heating to  $800^\circ\text{C}$  and cooling down in the ultra-high vacuum of the LEED apparatus, gives a pattern in which the stronger reflection spots of the magnetite structure are surrounded by weak satellites, arranged in a narrow hexagonal network. These may be interpreted as due to multiple diffraction on the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -substrate and a very thin (111) layer of a different cubic structure extended epitaxially on the magnetite surface. The lattice constant of the layer would be approximately 53.5% of that of the substrate. — If oxygen ( $100 \cdot 10^{-6}$  Torr·sec) at room temperature is given into the apparatus the satellites disappear and only the magnetic spots are to be seen in the LEED pattern. — The two patterns may be reproduced alternately by heating and oxidizing in the described manner as often as one likes to repeat the cycle.

The surface layer produced by heating in the UHV may be tentatively attributed to a (111) film of a cubic structure similar to that of  $\text{FeO}$ , having an anomalous lattice parameter parallel to the surface, expanded by 4.5% in comparison with a (111) netplane of a bulk  $\text{FeO}$  crystal.

Die strukturellen Orientierungsbeziehungen (Epitaxien) zwischen dem  $\alpha$ -Eisen und den auf seiner Oberfläche unter verschiedenen Bedingungen aufgewachsenen Oxidschichten sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, die mit Hilfe der Beu-

gung von RÖNTGEN-Strahlen<sup>1</sup> oder schnellen Elektronen<sup>2–5</sup> und mit elektronenmikroskopischen Methoden<sup>6</sup> durchgeführt worden sind. Was die Würfel- und die durch Reaktion mit Sauerstoff auf dieser abgeschiedenen Oxide von ku-

\* Adresse z.Zt.: Department of Engineering Physics, Cornell University.

<sup>1</sup> R. F. MEHL, E. L. McCANDLESS u. F. H. RHINES, *Nature* **137**, 702 [1936].

<sup>2</sup> H. R. NELSON, *J. Chem. Phys.* **6**, 606 [1938].

<sup>3</sup> E. A. GULBRANSON, W. R. McMILLAN u. K. F. ANDREW, *J. Metals Trans. AIME* **6**, 1027 [1954].

<sup>4</sup> O. HAASE, *Z. Naturforsch.* **11 a**, 46 [1956].

<sup>5</sup> P. B. SEWELL u. M. COHEN, *J. Electrochem. Soc.* **111**, 508 [1964].

<sup>6</sup> J. V. LAUKONIS u. R. V. COLEMAN, *J. Appl. Phys.* **30**, 1364 [1959].



bisher Struktur betrifft ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), so läßt sich diese Epitaxie kurz folgendermaßen beschreiben:

$$(100)_{\text{Oxid}} \parallel (100)_{\alpha\text{-Fe}}, \quad [011]_{\text{Oxid}} \parallel [001]_{\alpha\text{-Fe}}.$$

Die gegenseitigen Gitterbeziehungen der kubischen Oxidphasen sind damit implicite ebenfalls angegeben: Bei Übergängen zwischen diesen Phasen ändert sich nur die Verteilung der Eisenionen in der festliegenden kubischen Dichtpackung der Sauerstoffionen, so daß die Richtungen der kubischen Achsen erhalten bleiben. — Beugungsexperimente mit langsamen Elektronen<sup>7, 8</sup> bestätigten dieses Epitaxie-Gesetz für den Fall des Aufwachsens von  $\text{FeO}$  und wahrscheinlich auch von Spinellschichten auf der Würfelfläche von  $\alpha$ -Eisen.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sind hierbei nicht zu unterscheiden.

Die LEED-Methode (= Low Energy Electron Diffraction) hat einerseits den Vorzug großer Empfindlichkeit und ist deshalb geeignet, die ersten Stadien der Epitaxie beobachtbar zu machen. Andererseits erlaubt sie auch Aussagen über den Verteilungszustand der aufgewachsenen Substanzen. Man kann nämlich unterscheiden, ob es sich um dünne (d. h. nur wenige Gitterkonstanten dicke) Schichtkristalle handelt, die auf größeren Bereichen der Substratfläche ausgebreitet sind, oder um einzelne, aus dreidimensionalen Keimen ausgewachsene Kristallite, die auf der Substratfläche inselartig angeordnet sind. Im letzteren Falle behalten, wenn nur wenige Keime der aufwachsenden Substanz auf der Oberfläche gebildet werden, die Reflexe des Substratgitters etwa gleiche Intensitäten, während sich die Reflexe der aufwachsenden Substanz allmählich aus dem zunächst diffusen Untergrund hervorheben (meist erst nach einer Aktivierung durch höhere Temperatur). Von dieser Art waren die Beobachtungen bei der Oxidabscheidung auf Eisenoberflächen<sup>7, 8</sup>. — Bei den ersten Stadien des Aufwachsens von ausgebreiteten Schichtkristallen beobachtet man dagegen, falls ihre laterale Gitterkonstante sich von der des Substrates unterscheidet, daß außer den nur wenig geschwächten Reflexen des Substrates und den sofort erscheinenden Reflexen der aufwachsenden Schicht Nebenreflexe (Satelliten) auftreten, die

durch mehrfach aufeinander folgende Beugung an beiden Gittern zu erklären sind<sup>9, 10</sup>. Die den Satelliten zuzuordnenden Vektoren im reziproken Gitter können (auf vielfache Weise) als Summen je zweier Vektoren der reziproken Gitter des Substrates und der aufwachsenden Substanz dargestellt werden.

Damit die Mehrfachbeugung deutlich sichtbar werden kann, muß die Oberflächenschicht so dünn sein, daß der Primärstrahl und die in der Schicht vorwärts gestreuten Elektronen merklich in das Substrat eindringen können, und die von dort zurück gestreuten Elektronen in der Oberflächenschicht nicht zu stark absorbiert werden.

Auf Veranlassung von Prof. R. BRILL sollte nun auch ein komplementärer Vorgang, und zwar die Reduktion von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Kristallen mit Wasserstoff, untersucht werden. Die sich dabei an der Kristalloberfläche abspielenden Vorgänge sollten durch Beugung langsamer Elektronen verfolgt werden. Zwar waren die Versuche, eine Abscheidung von monokristallinem  $\alpha$ -Eisen auf der Magnetit-Oberfläche zu erreichen, bisher nicht von Erfolg. Es zeigten sich aber bemerkenswerte Effekte bei Beugungsversuchen an den Oktaederflächen von Magnetit, die nach dem Erwärmen im Ultrahochvakuum und nach anschließender Sauerstoffzugabe auftraten. Die nach dem Erhitzen des Magnetits beobachteten Beugungsbilder demonstrieren sehr deutlich den oben erwähnten Mehrfachbeugungseffekt.

## Experimente

Einkristalle von Magnetit erhält man bekanntlich, indem man, wie bei der technischen Herstellung von Katalysatoren für die  $\text{NH}_3$ -Synthese, eine durch Verbrennen von Carbonyleisen im Sauerstoffstrom entstandene Schmelze langsam abkühlen läßt. Solche Kristalle wurden uns vom Ammoniak-Laboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik freundlicherweise zur Verfügung gestellt<sup>11</sup>.

Beim Erstarren der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schmelze entsteht eine polykristalline Masse, aus der einzelne, größere Kristallite pyramidenförmig herausragen. Die treppenartig abgestuften Pyramidenflächen bilden miteinander Winkel von  $70,5^\circ$  und zeigen im Beugungs-

<sup>7</sup> A. J. PIGNOCCO u. G. E. PELISSIER, J. Electrochem. Soc. **112**, 1188 [1965].

<sup>8</sup> R. SZOSTAK u. K. MOLIÈRE, Basic Problems of Thin Film Physics, Ed. R. NIEDERMAYER u. H. MAYER, Göttingen 1966, S. 10.

<sup>9</sup> C. W. TUCKER JR., J. Appl. Phys. **35**, 1897 [1964].

<sup>10</sup> N. J. TAYLOR, Surface Sci. **4**, 161 [1966].

<sup>11</sup> Hierfür sei Herrn Prof. Dr. T. H. TOEPEL bestens bedankt.

bild die Symmetrie von (111)-Flächen des kubischen Systems. Es dürfte sich also um Magnetit-Einkristalle handeln.

Einzelne dieser Kristalle wurden, jeweils zusammen mit einem Stück des polykristallinen Schmelzkuchens, aus der Kristallmasse herausgesägt und am Objektmanipulator der Beugungsapparatur (LEED-Apparatur der Firma V a r i a n) zwischen federnden Molybdänbändern eingeklemmt. Die Präparate wurden so orientiert, daß durch Drehbewegungen des Manipulators jeweils zwei gut ausgebildete Pyramidenflächen wahlweise annähernd senkrecht zum Primärstrahl eingestellt werden konnten. Die feinere Justierung des Primärstrahles relativ zum Kristall erfolgte in der früher beschriebenen Weise<sup>8</sup>. — Das Präparat wurde durch Stromdurchgang geheizt, wobei sich im wesentlichen nur das halbleitende  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  erwärmte; allerdings erhitzen sich auch die Molybdänzuleitungen etwas durch Wärmeleitung.

Nach dem Evakuieren und Ausheizen der LEED-Apparatur ist zunächst nur eine diffuse Beugung an den  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Flächen zu beobachten. Erst nach Erhitzen auf mindestens  $500^\circ\text{C}$  werden Beugungsreflexe sichtbar. Sie sind in einem hexagonalen Muster angeordnet, wie es bei der Beugung an der (111)-Fläche eines kubischen Kristalls zu erwarten ist. Diese Reflexe sollen zunächst als „Grundreflexe“ bezeichnet und im folgenden hexagonal indiziert werden. Erhitzt man stärker ( $800 - 900^\circ\text{C}$ ), so erscheinen nach dem Abkühlen Gruppen von zusätzlichen Reflexen, die in Abb. 1 \* in der Nachbarschaft einiger der Grundreflexe des äußeren Sechsecks besonders deutlich sichtbar sind. Sie bilden ein engmaschiges, hexagonales Netz, dessen Achsen denen des Netzes der Grundreflexe parallel sind.

Setzt man nun das Präparat nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur einer Sauerstoffdosis von etwa 100 L ( $1\text{ L} = 1\text{ Langmuir} = 10^{-6}\text{ Torr}\cdot\text{sec}$ ) aus, so verschwinden alle Zusatzreflexe, und es bleiben nur die Grundreflexe übrig (Abb. 2). Nach Abpumpen des Sauerstoffs und anschließendem Erhitzen auf  $800 - 900^\circ\text{C}$  erscheinen die Zusatzreflexe wieder. Die beiden Typen von Beugungsbildern lassen sich durch abwechselndes Oxidieren bei Raumtemperatur und Erhitzen im Ultrahochvakuum beliebig oft reproduzieren.

Abb. 3 zeigt, daß sich eine Gruppe von besonders starken Zusatzreflexen in der Umgebung des 00-

Strahles befindet; sie können ebenfalls durch Sauerstoffeinwirkung zum Verschwinden gebracht werden (siehe Abb. 4, bei Abb. 3 und 4 ist die Fläche etwas aus der zum Primärstrahl senkrechten Stellung herausgedreht).

### Deutung der Beugungsbilder

Es ist fast selbstverständlich, daß die nur die Grundreflexe zeigenden Beugungsbilder vom Typ der Abb. 2 und 4, die nach Sauerstoffeinwirkung beobachtet werden, einer (111)-Oberfläche des Magnetitgitters zuzuordnen sind. Die Lagen der Grundreflexe bestätigen diese Annahme (im Rahmen der Genauigkeit, mit der sich mit der vorhandenen Apparatur die Beugungswinkel bestimmen lassen). Wahrscheinlich ist die oberste Atomlage eine hexagonal dicht-gepackte Sauerstoff-Netzebene. In welcher Weise darunter die Eisen-Ionen in der kubischen Dichtpackung der Sauerstoff-Ionen über die Plätze mit tetraedrischer und oktaedrischer Koordination verteilt sind, sollte im Prinzip aus den Intensitäten der Grundreflexe zu berechnen sein. Zur Zeit fehlt aber für diese Berechnung eine adäquate (dynamische) Theorie.

Die Beugungsbilder der Abb. 1 und 3, die nach Erhitzen der Präparate im UHV erscheinen, können gedeutet werden durch die Annahme von Mehrfachbeugungen an der Magnetit-(111)-Fläche und einer darauf in achsenparalleler Orientierung ausgebreiteten sehr dünnen Schicht mit ebenfalls hexagonaler Flächenstruktur. Die Reflexe erster Ordnung dieser Schicht liegen in Abb. 1 innerhalb der sechs Grundreflexe zweiter Ordnung, und zwar diesen unmittelbar benachbart; es sind jeweils die intensivsten in den Gruppen von Mehrfachbeugungsreflexen, die sehr deutlich in der Nachbarschaft der Grundreflexe  $20$ ,  $\bar{2}2$  und  $0\bar{2}$ , etwas schwächer bei den Grundreflexen  $02$ ,  $\bar{2}0$  und  $2\bar{2}$  zu sehen sind. Der Umstand, daß in der Umgebung von  $10$ ,  $01$  usw. keine starken Mehrfachbeugungsreflexe auftreten, läßt sich qualitativ durch Diskussion einer höheren Näherung der kinematischen Theorie erklären. Die Gitterkonstante der durch Erhitzen im UHV auf der Oberfläche entstehenden, hexagonalen Schicht ist um etwa 7% größer als die Hälfte der hexagonalen Gitterkonstante der Magnetit-(111)-Fläche. Setzt man für das Magnetgitter die normale kubische Gitterkonstante voraus ( $8,39\text{ \AA}$ ), so erhält man für den entsprechenden Abstand in der 111-Fläche den Wert

\* Abb. 1—4 auf Tafel S. 1618 a.



$8,39 \cdot \sqrt{2}/4$  oder  $2,97 \text{ \AA}$ . Dann ergibt sich für die Oberflächenschicht eine hexagonale Gitterkonstante von  $3,17 \text{ \AA}$ .

### Diskussion

Beim Erhitzen der Präparate auf  $800 - 900^\circ \text{C}$  beträgt der Restgasdruck im Edelstahl-Rezipienten der LEED-Apparatur etwa  $10^{-8}$  Torr. Nach massenspektroskopischen Erfahrungen hat in Apparaturen dieser Art bei Anwesenheit geheizter Kathoden der CO-Partialdruck oft die gleiche Größenordnung wie der Partialdruck des Sauerstoffs. Eine Bildung von Carbonylverbindungen dürfte allerdings unter den vorliegenden Bedingungen (hohe Temperatur, sehr niedriger Druck) unmöglich sein. Es käme allenfalls eine Adsorption von Kohlenmonoxid in Frage. Bis zur deutlichen Sichtbarkeit der Zusatzreflexe vergehen nämlich nach dem Abschalten des Heizstromes einige Minuten, so daß eine hinreichende Bedeckung mit CO nach dem Heizen möglich erscheint. Durch eine Zugabe von CO mit Drucken von etwa  $10^{-4}$  Torr konnte aber die Geschwindigkeit der Ausbildung der Zusatzreflexe nicht merklich beeinflusst werden. Auch das Beugungsbild der oxidierten Struktur (Abb. 2) wurde durch derartige CO-Mengen nicht verändert. Eine CO-Adsorption kann somit als ausgeschlossen gelten.

Man kann von der Annahme ausgehen, daß die beim Heizen entstehende Oberflächenschicht nur Eisen und Sauerstoff enthält. Da sie bei Zugabe von Sauerstoff die Struktur der darunter liegenden  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Phase annimmt, müßte das Atomverhältnis  $\text{Fe}:\text{O}$  in der Schicht größer sein als im Magnetit. Es ist die Frage zu diskutieren, wie an der Oberfläche des Magnetits unter den angegebenen experimentellen Bedingungen ein Überschuß an Eisenionen entstehen kann, so daß es zur Ausbildung einer Oberflächenphase von besonderer Struktur kommt. Zunächst aber ist zu fragen, welche Aussagen man auf Grund der Beugungsbilder über diese Struktur machen kann.

Aus LEED-Aufnahmen lassen sich sichere Schlüsse nur ziehen bezüglich der lateralen Symmetrien und Identitätsperioden des Oberflächennetzes; es ist zur Zeit noch nicht möglich, die Verteilung der Streuzentren in der Grundzelle aus Intensitätsdaten zu ermitteln. Aus dem Auftreten von Mehrfachbeugung läßt sich zusätzlich die qualitative Feststellung ableiten, daß es sich um eine sehr dünne Schicht han-

delt; ihre Dicke dürfte höchstens (der Größenordnung nach) einer 111-Identitätsperiode des Magnetitgitters entsprechen. Da sich die Gitterkonstante der Oberflächenstruktur als etwa halb so groß ergibt wie die hexagonale Gitterkonstante der Magnetit-Oberfläche, läßt sich vermuten, daß die Struktur der Oberflächenschicht einfacher ist als die des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Substrates. Die LEED-Methode hat zwar in zahlreichen Fällen gezeigt, daß Oberflächenphasen in ihren Strukturen durchaus nicht mit den Strukturen von entsprechenden Netzebenen bekannter Raumgitter übereinzustimmen brauchen. Trotzdem ist es naheliegend und üblich, daß man sich an bekannten Raumgitterstrukturen zu orientieren versucht.

Die Bildung einer epitaktischen Eisenschicht mit metallischem Bindungscharakter auf der Oberfläche des im UHV erhitzten Magnetits erscheint ausgeschlossen, da die festgestellte, hexagonale Gitterkonstante der Schicht ( $3,17 \text{ \AA}$ ) sich zu sehr von den entsprechenden Gitterparametern der metallischen Eisenphasen unterscheidet. Dagegen liegt die hexagonale Gitterkonstante einer (111)-Netzebene des FeO ( $4,28\sqrt{2}$  oder  $3,03 \text{ \AA}$ ) von dem genannten Wert nicht allzuweit entfernt. An der Oberfläche überschüssig auftretende Eisenionen könnten sich mit den die (111)-Oberfläche des Magnetits bildenden Sauerstoffionen in der Weise arrangieren, daß eine der Oktaederfläche des Wüstits entsprechende Schichtstruktur entsteht. Es ist allerdings nicht leicht zu verstehen, weshalb die laterale Gitterkonstante dieser FeO-Oberflächenschicht um etwa 4,5% größer sein könnte, als die Gitterkonstante entsprechender Netzebenen im kompakten FeO-Kristall. Eine Tendenz zur lateralen Ausdehnung erscheint für eine nach (111) orientierte, dünne Schicht eines Iongitters vom NaCl-Typ wegen der elektrostatischen Abstoßung der Ionen plausibel. Entsprechendes sollte natürlich auch für eine (111)-Schicht des Magnetitgitters gelten; hier dürften aber an der Bindung kovalente Kräfte in stärkerem Maße beteiligt sein als beim FeO, wofür der Umstand spricht, daß die (111)-Fläche beim Magnetit offenbar als Wachstumsfläche auftritt. Es läßt sich zur Zeit aber kein plausibler Grund dafür angeben, weshalb die Dehnung der hypothetischen FeO-Schicht gegenüber der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Unterlage gerade 4,5% betragen sollte.

Bei der Diskussion der Frage, wie die beobachtete Strukturabweichung zustande kommen kann, erscheint es zunächst vernünftig, von der Annahme auszugehen,

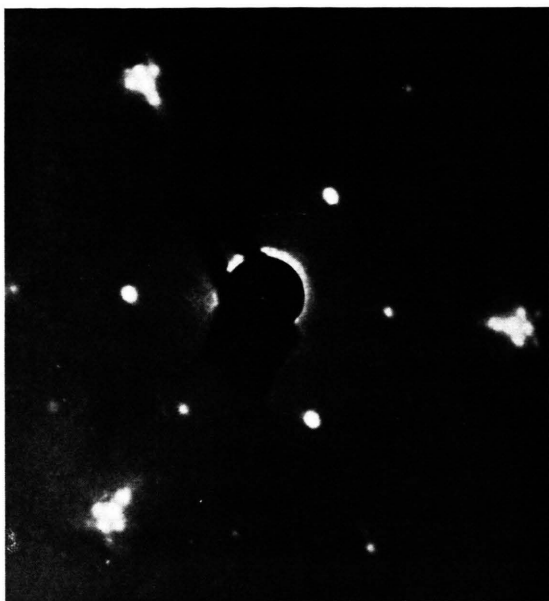


Abb. 1. Elektronenbeugung an einer (111)-Fläche von Magnetit nach Erhitzen auf ca. 850 °C im Ultrahochvakuum, 70 V.



Abb. 2. Beugung an derselben Fläche nach Einwirkung von  $10^{-4}$  Torr·sec Sauerstoff, 70 V, bei Raumtemperatur.

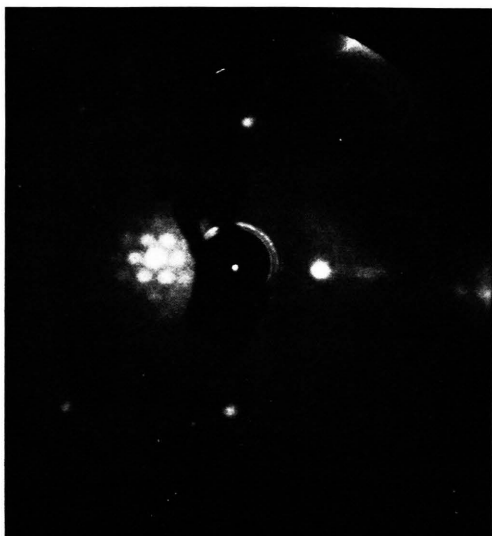


Abb. 3. Wie in Abb.1, jedoch 33 V. Kristall etwas gedreht, so daß Umgebung des 00-Reflexes sichtbar ist.

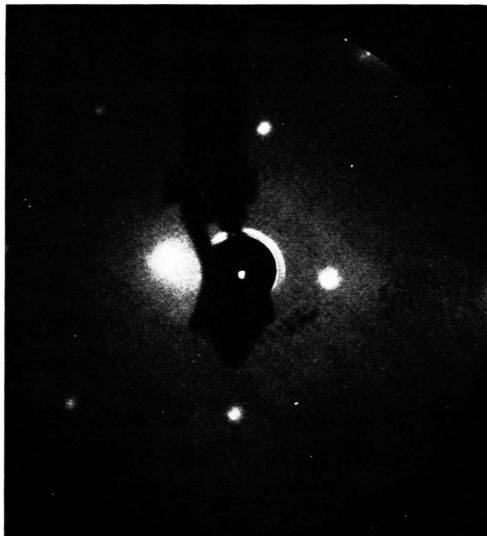


Abb. 4. Beugung an derselben Fläche unter den gleichen Bedingungen, wie in Abb. 3 nach Einwirkung von  $10^{-4}$  Torr·sec Sauerstoff.



daß das Sauerstoff-Teilgitter erhalten bleibt, daß es sich also um eine Änderung der Verteilung der Kationen über die Lücken in der dichtgepackten Sauerstoffstruktur handelt. GULBRANSEN und Mitarbeiter<sup>3</sup> sowie HAASE<sup>4</sup> haben gefunden, daß sich eine auf einer Eisen-(001)-Fläche epitaktisch aufgewachsene  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht in FeO umwandelt, wenn man das Präparat im Hochvakuum erhitzt; diese Umbildung geht unter Erhaltung der Kristallachsen vor sich und erfolgt schon ziemlich schnell bei Temperaturen, die weit unterhalb unserer Reaktionstemperatur von 800–900 °C liegen. Dabei wirkt die unter der Oxidschicht liegende Eisen-Grenzfläche als Quelle für zusätzliche Eisenionen, die sich offenbar leicht durch Diffusion in den Lücken des Teilgitters der Sauerstoffionen ausbreiten können. — HAASE<sup>4</sup> hat bei unvollständigen Umwandlungen dieser Art intermediäre Strukturen gefunden, die er auf Grund der Beugungsintensitäten in der Weise deutet, daß die ursprünglich im Spinell auf Tetraederplätzen angeordneten Kationen diese Plätze verlassen und sich über die freien Plätze mit oktaedrischer Koordination verteilt haben. Die Gitterkonstante dieser Struktur entspricht nach HAASE genau der des Magnetits. Für die hier zu diskutierende Schichtstruktur dürfte die HAASE'sche Deutung nicht in Frage kommen, da deren Gitterkonstanten sich von denen des Magnetits stark unterscheiden. — Übrigens existiert bei der von uns betrachteten Strukturänderung keine Quelle zusätzlicher Eisenionen, da unser Magnetit-Präparat kein metallisches Eisen enthalten dürfte.

Für die Diskussion unseres Problems dürften neuere Erkenntnisse über die Fehlordnung im Magnetit von Bedeutung sein<sup>12</sup>. Man weiß, daß es sich beim  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bei tieferen Temperaturen um einen Invers-Spinell handelt<sup>13</sup>; die Tetraederlücken im Sauerstoffgitter sind also von der Hälfte der dreiwertigen Eisenionen besetzt. Ferner ist bekannt, daß bei genügend großer Sauerstoff-Aktivität der Umgebung, mit welcher sich der Kristall im Gleichgewicht befindet, im Magnetit ein beträchtliches Kationen-Defizit bestehen kann. (Abweichungen von der Stöchiometrie in derselben Richtung, d.h. Leerstellen in den Teilgittern der Eisenionen, findet man übrigens bei allen Eisenoxiden.) Über die Abhängigkeit dieser Fehlordnung von Temperatur und Sauerstoff-Partialdruck der umgebenden Gasphase (bzw. der Natur der mit dem Magnetit im Gleichgewicht stehenden anderen Eisenoxid-Phasen) sind von DARKEN und GURRY<sup>14</sup> und von SMILTENS<sup>15</sup> Messungen bei hohen Temperaturen (1100–1600 °C) ausgeführt worden, welche zeigen, daß der Magnetit fast-stöchiometrische Zusammensetzung anstrebt, wenn man entweder bei konstanter Temperatur  $T$  zu sehr kleinen Sauerstoff-Partialdrücken  $p_{\text{O}_2}$  oder bei konstantem

$p_{\text{O}_2}$  zu sehr hohem  $T$  übergeht; fast-stöchiometrisch ist  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  auch, wenn es im Gleichgewicht mit FeO steht. Neuerdings haben SCHMALZRIED und TRETJAKOW<sup>16</sup> gezeigt, daß man die thermodynamischen Funktionen der Spinellphase (z. B. den Gleichgewichts-Partialdruck des Sauerstoffs) in einer die erwähnten Meßdaten sehr gut wiedergebenden, analytischen Form darstellen kann, und zwar in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  und einem Fehlordnungsparameter  $\Delta$ . Dieser Parameter bezeichnet das Kationendefizit im Sinne der Formel  $\text{Fe}_{3-\Delta}\text{O}_4$ , und es genügt, diesen Parameter als Konzentration der Lücken im Gitter der oktaedrisch gebundenen Eisenionen zu interpretieren. Die genannten Autoren kommen zu dieser Darstellung auf Grund einer Betrachtung einfacher Modellreaktionen (Ausbau des Gitters bei gleichzeitiger Bildung von Leerstellen unter Einwirkung des Sauerstoffs der Gasphase), durch Berücksichtigung von deren Platz- und Ladungsbilanz.

Gegen die Anwendung der theoretischen Vorstellungen von SCHMALZRIED und TRETJAKOW (im folgenden zur Abkürzung mit „ST“ bezeichnet) auf das hier zur Debatte stehende Problem ist folgendes einzuwenden: Erstens ist die ST-Formel bisher nur bei hohen Temperaturen (1100–1600 °C) erfolgreich experimentell geprüft worden. Gegen eine Extrapolation in das hier interessierende Gebiet zwischen 800 und 900 °C gibt es aber anscheinend keine ernstesten Bedenken. Zweitens beziehen sich die Betrachtungen von ST auf den unendlich ausgedehnten Kristall; in der als gesonderte Phase anzusehenden Grenzfläche könnte der Fehlordnungsgrad durchaus andere Werte haben, als im Innern des Kristalls. Drittens handelt es sich um eine thermodynamische Theorie, die nur die Gleichgewichtszustände in Betracht zieht. Die von uns durch die Beugung langsamer Elektronen charakterisierten Oberflächenzustände sind aber sicher keine Gleichgewichtszustände, und ihre Änderungen müßten mit einer kinetischen Theorie behandelt werden. Wegen der langsamen Diffusion im Kationengitter dürften merkliche Änderungen des Fehlordnungsgrades auf eine dünne, der Oberfläche benachbarte Schicht beschränkt sein. Die Thermodynamik kann natürlich Hinweise dafür liefern, in welcher Richtung unter gegebenen Umständen Änderungen in dieser Schicht verlaufen können.

Vermutlich hat in dem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Präparat gemäß den Bedingungen seiner Herstellung das Kationendefizit  $\Delta$  die Größenordnung  $10^{-2}$ . In diesem Zustand würde der Magnetit bei 800–900 °C mit einem  $\text{O}_2$ -Partialdruck von etwa  $10^{-6}$  Torr im Gleichgewicht stehen (das ergibt die Extrapolation der ST-Formel). Im UHV ( $p \ll 10^{-8}$  Torr) dürfte also das Präparat Sauerstoff

<sup>12</sup> Herr Prof. C. WAGNER hat (in einer Diskussion mit Herrn Prof. R. BRILL) freundlicherweise auf die entsprechenden Arbeiten hingewiesen, die von H. SCHMALZRIED und Mitarbeitern im Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie (Göttingen) ausgeführt worden sind. Die Verfasser danken Herrn Prof. SCHMALZRIED, Clausthal, herzlich für eine briefliche Diskussion.

<sup>13</sup> E. J. W. VERWEY u. J. H. DE BOER, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **55**, 531 [1936].

<sup>14</sup> L. S. DARKEN u. R. W. GURRY, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1398 [1945], **68**, 798 [1946].

<sup>15</sup> J. SMILTENS, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4877, 4881 [1957].

<sup>16</sup> H. SCHMALZRIED u. J. D. TRETJAKOW, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 180 [1966].

abgeben, bis an der Oberfläche das Kationendefizit auf einen sehr kleinen Wert (thermische Fehlordnung) abgesunken ist. (Im Massenspektrometer wurden beim Erhitzen in der Tat Ausbrüche bei der Massenzahl 32 registriert. Da aber die miterhitzten Molybdänblech-Zuleitungen ebenfalls Gas abgeben können, scheint uns das kein sicherer Beweis für eine Sauerstoffabgabe vom Magnetit her zu sein.) — Nach dem Abschalten des Heizstromes sinkt der Druck alsbald in den  $10^{-10}$  Torr-Bereich ab. Die Rückreaktion (Ausbau des Sauerstoffgitters unter Vergrößerung des Kationendefizits) kann also nicht merklich stattfinden. Es darf aber angenommen werden, daß bei absinkender Temperatur eine Tendenz zur Vergrößerung von  $\Delta$  vorhanden ist (Eindiffundieren von Kationenlücken aus der „Vakuumphase“). Unseres Erachtens könnten dabei die zur Strukturuntersuchung während des Abkühlungsvorganges dauernd eingestrahlt Elektronen eine wesentliche Rolle spielen, indem sie den Übergang dreiwertiger Eisenionen in zweiwertige ermöglichen und so den Aus-

gleich der Ladungsbilanz garantieren. Auf diese Weise könnte während der Abkühlung des Kristalls die Bildung einer Wüstit-ähnlichen Oberflächenphase (eventuell mit starker Fehlordnung,  $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ ) induziert werden.

Die mitgeteilten Gedanken sind zunächst nur Vermutungen, welche als Hinweise für die Planung weiterer Experimente gewertet werden sollten. Eine einwandfreie Erklärung der experimentellen Befunde wird vermutlich erst möglich sein, wenn eine adäquate Theorie der Intensitäten der Beugung langsamer Elektronen an Kristalloberflächen entwickelt sein wird.

Herrn Prof. Dr. R. BRILL sei für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele fördernde Diskussionen herzlich gedankt.

## Elektronenmikroskopische Untersuchungen am kondensierten Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff

O. BOSTANJOGLO und B. LISCHKE

I. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1620—1622 [1967]; eingegangen am 21. Juni 1967)

Thin layers of solid hydrogen, nitrogen and oxygen were investigated by means of electron microscopy and electron diffraction down to 3 °K. Crystal formation during deposition of the layers, growth of whiskers, phase transformation of hydrogen (fcc, hcp) and oxygen ( $\alpha$ ,  $\beta$ , amorphous), lattice defects (stacking faults, dislocations) in nitrogen and oxygen and chemical reactions in the solid phase were directly observed.

Die Permanentgase Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff sind im festen Zustand mit RÖNTGEN-, Neutronen- und Elektronenbeugung untersucht worden. Aus den Beugungsuntersuchungen lassen sich Angaben über Kristallstruktur, Gitterfehler, Kristallitgröße und bevorzugte Wachstumsrichtungen machen. Um außerdem Kondensations- und Wachstumsvorgänge in dünnen Schichten studieren zu können, erschien es wünschenswert, die Beugungsexperimente durch elektronenmikroskopische Abbildungen zu ergänzen.

Die Untersuchungen wurden im Siemens Elmiskop IA durchgeführt. Als Präparathalter diente ein früher beschriebenes Heliumkühlbauteil<sup>1</sup> in leicht veränderter Ausführung. Die thermische Isolation des Heliumbehälters wurde verbessert und seine Halterung gleichzeitig stabiler ausgelegt. Dadurch wurde die thermische Drift des Präparatalters so weit verringert,

daß eine Punktauflösung von 20 Å bei ca. 3 °K erzielt wurde. Außerdem konnte der Verbrauch auf 0,6 l/h flüssiges He bei 2,8 °K herabgesetzt werden. Diese Temperatur läßt sich für länger als 1 Std. ununterbrochen aufrechterhalten.

Um eine Erwärmung des Trägers durch das zu kondensierende Gas zu vermeiden, wurde dieses intensiv vorgekühlt. Dazu durchströmte es vor dem Auftreffen auf den tiefgeköhlten Träger zunächst eine Rohrspirale, die auf den Strahlungsschutz des He-Behälters gelötet war (Abb. 1). Außerdem wurden die Gase von Verunreinigungen, z. B. Wasser, die sie aus der Wandung der Zuleitung herauschlügen, befreit. Besonders bei Wasserstoff, dem schwächsten Streuer, war diese Maßnahme notwendig.

Der Präparatträger, eine 100  $\mu$ -Mehrlochblende aus Kupfer mit einer Formvar- oder Kohleschicht bespannt, befand sich in einer Kondensationskammer. Diese gestattete es, während der Kondensation einen hinreichend hohen Dampfdruck in Präparatnähe zu erzielen und dadurch Keimbildungsschwierigkeiten zu überwinden. Außerdem schützte sie das Präparat vor Restgaskondensation, vor allem Wasser, und Wärmestrahlung.

<sup>1</sup> H. BOERSCH, O. BOSTANJOGLO u. B. LISCHKE, Optik **24**, 460 [1966/67].