

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 Δ 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, Fe_{1-x}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 langsamelektronen 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 (α , β , 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 Heliumkühlbauteil¹ in leicht veränderter Ausführung. Die thermische Isolation des Heliumbehälters wurde verbessert und seine Halterung gleichzeitig stabiler ausgelegt. Dadurch wurde die thermische Drift des Präparathalters 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 Präparatsträger, eine 100 μ -Mehrlöchlende 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.

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



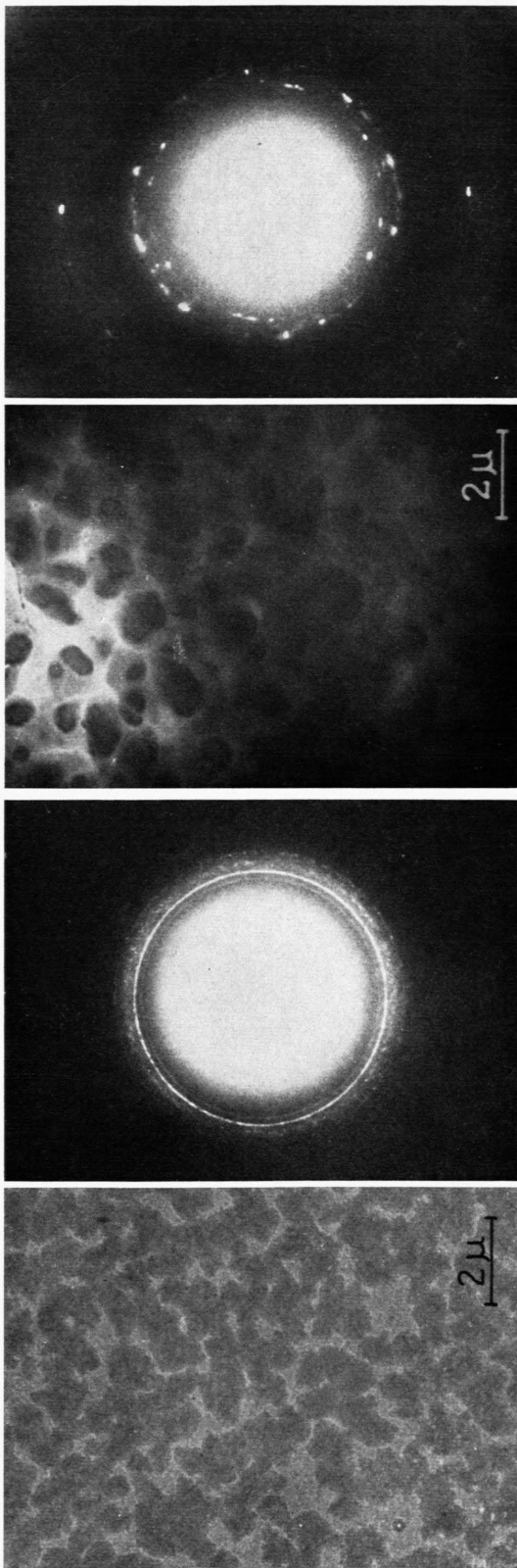


Abb. 4 a, b. Hexagonale Wasserstoffkristalle mit Beugungsbild.

Abb. 2 a, b. Elektronenmikroskopische Abbildung von kubischen Wasserstoffkristallen auf einer Formvar-Trägerfolie mit Elektronenbeugungsbild.

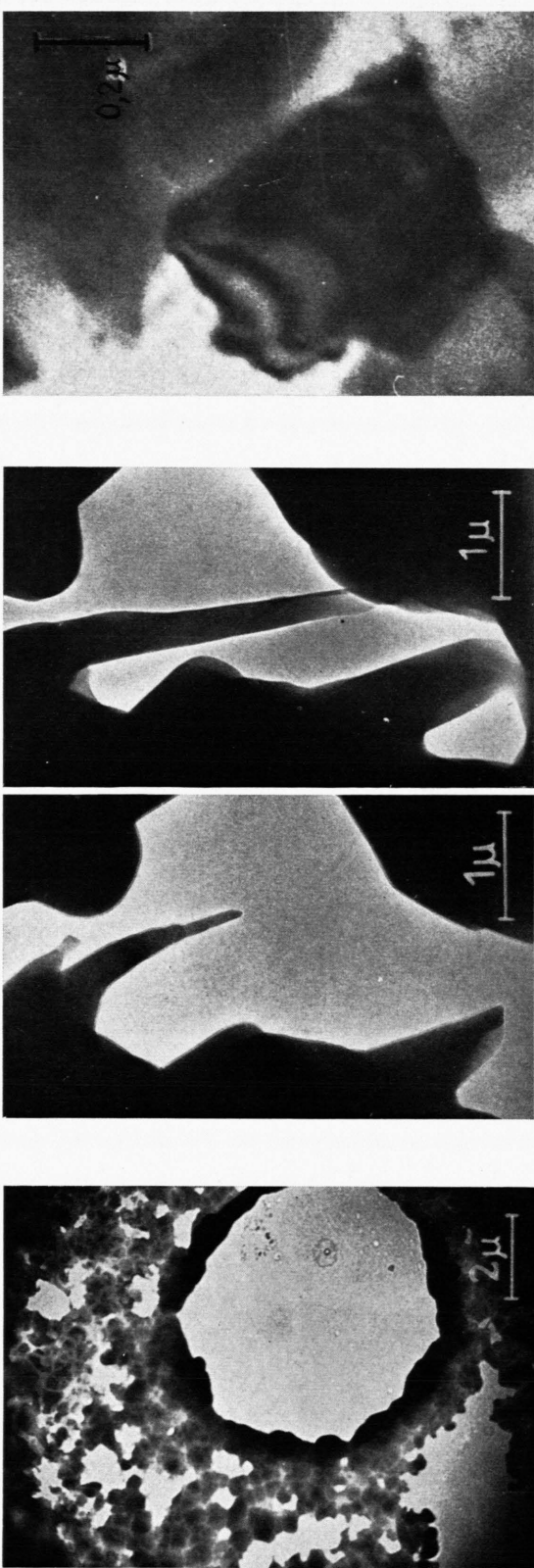


Abb. 7. Flacher α -Stickstoffkristall mit Extinktionslinien (20 °K).

Abb. 5. Wasserstoff-Whisker in zwei Wachstumsstadien.

Abb. 3. Mit dem Elektronenstrahl lokal sublimierte Wasserstoffschicht.

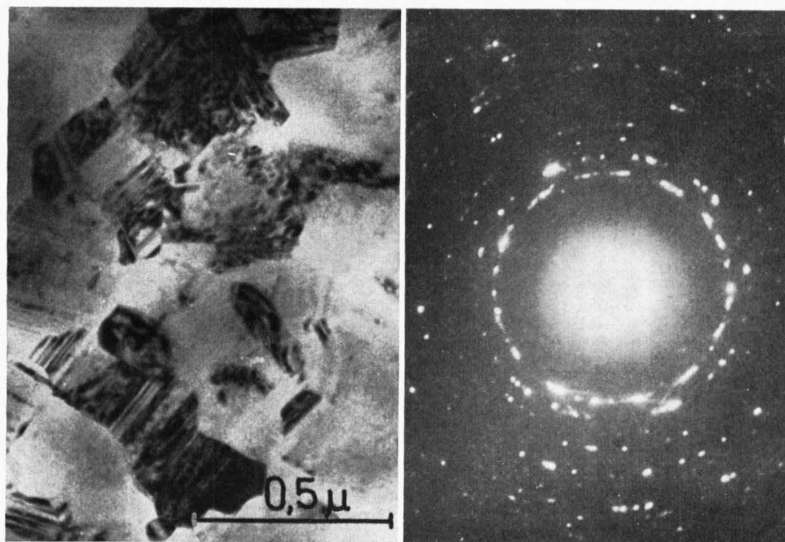


Abb. 6 a, b. α -Stickstoffschicht mit Beugungsbild bei ca. 23°K .

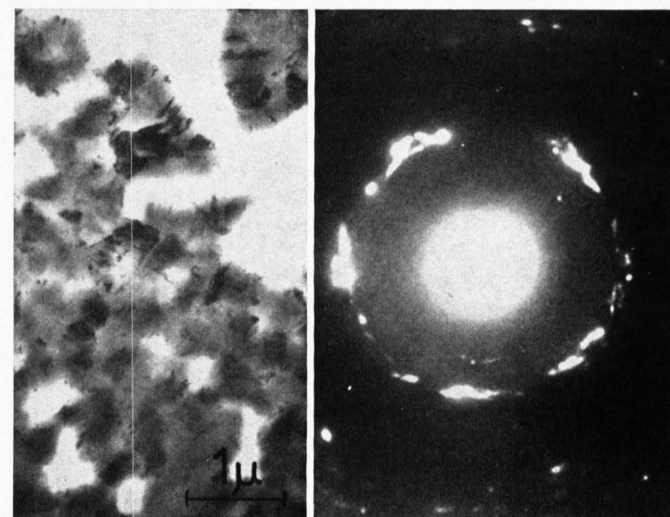


Abb. 8 a, b. β -Sauerstoffschicht auf Formvar mit Beugungsbild bei ca. 28°K .

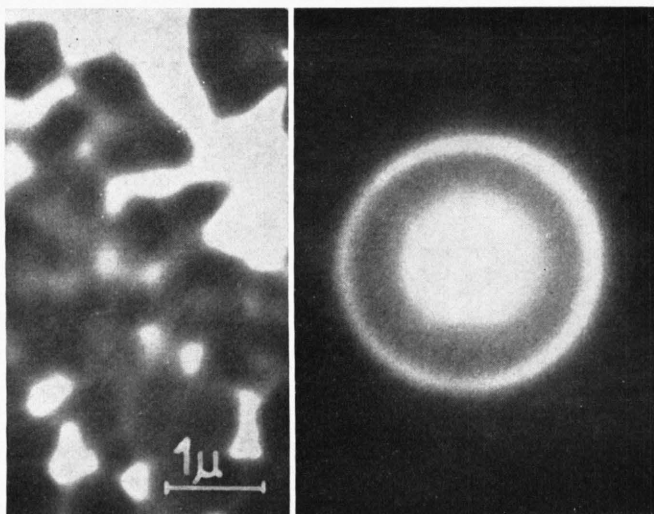


Abb. 9a, b. Die in Abb. 8 gezeigte Schicht mit Beugungsbild bei ca. 10°K nach vollendeter Umwandlung kristallin \rightarrow „amorph“. Die durch den kristallinen Aufbau bedingten Extinktionskontraste sind verschwunden, die vorliegenden Kontraste werden lediglich durch Dickenunterschiede hervorgerufen.

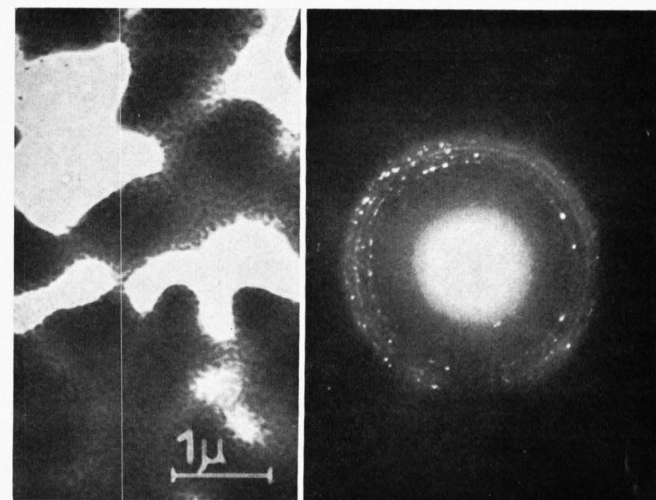


Abb. 10 a, b. α -Sauerstoffschicht mit Beugungsbild bei ca. 20°K .

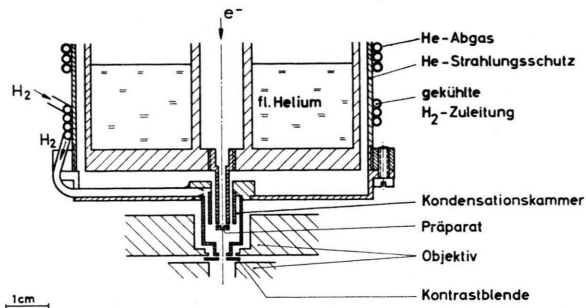


Abb. 1. Anordnung zur Vorkühlung und Kondensation von Wasserstoff im Elektronenmikroskop.

1. Wasserstoff

Wegen seines hohen Dampfdrucks sublimierte der Wasserstoff im Elektronenmikroskop schon bei Temperaturen über $4,5^\circ K$. Da Keimbildungsschwierigkeiten bei der Kondensation auftraten, waren zum Kondensieren sogar Temperaturen um $3^\circ K$ erforderlich. Die kondensierten Wasserstoffschichten waren außerdem sehr empfindlich gegen Erwärmung durch den Elektronenstrahl. Deshalb durfte die Strahlstromdichte in der Präparatebene $2 \dots 6 \cdot 10^{-5} A/cm^2$ nicht überschreiten, um Sublimation oder Umkristallisation zu vermeiden.

Abbildung 2 a* zeigt eine frisch kondensierte, dünne Wasserstoffschicht auf einer Formvarfolie. Wegen Keimbildungsschwierigkeiten entstanden spontan ausgedehnte aber dünne Kristallitinseln, die sich beim Erwärmen auf der Unterlage bewegten und bei Berührung zusammenwuchsen. Die Streuabsorption des Wasserstoffs ist so gering, daß Einzelheiten der darunterliegenden Trägerfolie zu erkennen sind. Die Kontraste sind lediglich durch unterschiedliche Dicke und nicht durch Extinktionseffekte infolge des kristallinen Aufbaues bedingt. Den kristallinen Aufbau der Schicht beweist andererseits das Elektronenbeugungsdiagramm (Abb. 2 b), wonach es sich um ein kubisch-flächenzentriertes Gitter handelt². Die wegen der niedrigen Kernladungszahl äußerst schwache Streuung in die Reflexe erklärt die Kontrastarmut der Abb. 2 a. Der hohe Streuuntergrund im Beugungsbild wird durch die intensive unelastische Streuung und die starke Temperaturbewegung der leichten H_2 -Moleküle im Kristall hervorgerufen.

² O. BOSTANJOGLO, Z. Phys. **187**, 444 [1965].

³ O. BOSTANJOGLO u. R. KLEINSCHMIDT, J. Chem. Phys. **46**, 2004 [1967].

⁴ M. RUHEMANN, Z. Phys. **76**, 368 [1932]. — E. M. HÖRL u. L. MARTON, Acta Cryst. **14**, 11 [1961].

Abb. 3 zeigt eine dickere Wasserstoffschicht, die durch kontrolliertes Aufheizen mit dem Elektronenstrahl lokal abgetragen wurde. Ein Teil der verbleibenden Kristallite wurde dabei getempert. Das Tempern bewirkte ein Wachstum der Kristallitgröße sowie die erwartete Umwandlung der dicht gepackten kubischen Phase in die dicht gepackte hexagonale Phase³. Der Abstand nächster Nachbarn im Kristall und damit die Dichte blieb bei dieser Umwandlung im Rahmen der Meßgenauigkeit erhalten.

In Abb. 4 a ist eine getemperte Schicht gezeigt, bei der einige relativ große hexagonale Kristalle in verschiedenen Orientierungen zu erkennen sind. Abb. 4 b zeigt das dazugehörige Beugungsbild. Wegen der großen Ausdehnung der Kristalle liegt hier fast ein Punktdiagramm vor.

Durch Kondensation auf Träger, bestehend aus „Lochfolien“ oder Ni-Netzen gelang es sogar, freitragende Wasserstoffschichten herzustellen. Da sie am Rand schwach keilförmige Struktur besaßen, konnten in einigen Fällen, vor allem im Dunkelfeld, diffuse, breite Extinktionslinien beobachtet werden. Auch Whisker traten auf, wenn auch sehr selten. Abb. 5 zeigt einen solchen H_2 -Whisker in zwei Stadien seines Wachstums. Die anfänglich tropfenförmige Struktur des Whiskers ist wahrscheinlich durch unterschiedliche Dicke bedingt.

Bei Deuterium waren die Kondensationsvorgänge ähnlich.

2. Stickstoff

Stickstoff sublimierte im Elektronenmikroskop bei ca. $26^\circ K$. Es konnte also lediglich seine α -Phase, die unterhalb von $35,5^\circ K$ stabil ist, unmittelbar untersucht werden. Abb. 6 a, b zeigt eine Abbildung mit Beugungsbild einer bei $23^\circ K$ kondensierten Stickstoffschicht.

Im Gegensatz zu dem äußerst schwach streuenden Wasserstoff treten bei Stickstoff, bedingt durch die kristalline Struktur, starke Kontraste auf. Es liegt hier die α -Phase vor. Die Stickstoffmoleküle bilden⁴ ein Molekülgitter vom Typ T_h ⁶. Die Abbildung der Schicht weist zahlreiche parallele Kontrastlinien auf, die durch Stapelfehler, Zwillingsbildung und Versetzungen bedingt sind⁵. Im Beugungsbild werden diffuse Streifen z. T. mit Maxima der Intensität be-

⁵ vgl. z. B. P. B. HIRSCH, A. HOWIE, R. B. NICHOLSON, D. W. PASHLEY u. M. J. WHELAN, Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworths, London 1965.

* Abbildungen 2–10 auf Tafel S. 1620 a, b.

obachtet. Diese Streifen werden entweder durch Stapelfehler in der [111]-Richtung⁶ des kubischen Kristalls hervorgerufen oder durch dünne, gebogene Kristall-Lamellen. Abb. 7 zeigt einen flachen, getemperten Stickstoff-Kristall mit einigen gewellten Extinktionslinien. Der Kristall ist entweder in zwei Richtungen gekrümmt oder aber keilförmig, wobei der Keilwinkel längs der zu den Extinktionslinien parallelen Kante variiert.

Bei Abkühlung der Schichten von 23 °K auf 2,8 °K wurden Kontraständerungen oder Phasenumwandlungen nicht beobachtet.

3. Sauerstoff

Fester Sauerstoff tritt in drei kristallinen Modifikationen auf: einer γ -Modifikation, stabil zwischen dem Schmelzpunkt bei 54,4 °K und 43,6 °K, einer β -Phase, stabil zwischen 43,6 °K und 23,9 °K und in einer α -Phase unter 23,9 °K. Durch abschreckende Kondensation bei 7 °K bildet sich eine amorphe Phase⁷. Im Elektronenmikroskop kann die γ -Phase wegen des hohen Dampfdruckes ($P > 10^{-2}$ Torr bei $T > 40$ °K) kaum untersucht werden, wohl aber die β - und α -Phase.

Abb. 8 a, b zeigt eine bei 28 °K kondensierte β -Sauerstoffschicht⁸ auf einer Formvarfolie mit dem Beugungsbild. Die gewellten Kontrastlinien in Abb. 8 a sind durch Versetzungen hervorgerufen. Verschmierte und versetzte Reflexe im Beugungsbild deuten auf ein stark gestörtes Kristallgitter. Die Gitterfehler ließen sich durch Tempern mit dem Elektronenstrahl selbst bis zur teilweisen Sublimation der Schicht, die bei ca. 32 °K eintrat, nicht ausheilen. Bei Abkühlung der Sauerstoffschicht unter 24 °K bis hinab zu ca. 17 °K konnte die erwartete Umwandlung in die α -Phase nicht beobachtet werden. Vermutlich erfolgte die Abkühlung zu schnell, so daß die β -Phase eingefroren wurde. Bei weiterer Abkühlung unter ca. 17 °K ging jedoch überraschenderweise die β -Phase in eine „amorphe“ Phase über (Abb. 9 a, b). Die „amorphe“ Phase war bis 2,8 °K stabil. Wurde sie wieder auf 17 °K... 24 °K erwärmt, so trat nach Abb. 10 a, b Rekristallisation ein. Die Rekristallisation macht sich in der Abbildung durch feine Strukturierung und im Beugungs-

bild durch Reflexe bemerkbar. Es handelt sich hier um die α -Phase⁸ des Sauerstoffs, die bei Abkühlung nicht auftrat. Wurde die α -Phase über ca. 24 °K erwärmt, so bildete sich allmählich die ursprüngliche β -Phase.

Die Umwandlung der kristallinen β -Phase in die „amorphe“ Phase wurde nur an solchen Stellen der Schicht beobachtet, die bei oder nach der Abkühlung unter ca. 17 °K von dem Elektronenstrahl getroffen wurden. Eine Strahlstromdichte von nur $2 \cdot 10^{-3}$ A/cm² bei einer Bestrahlungsdauer von wenigen Sekunden war für die Umwandlung ausreichend. Unbestrahlte Stellen behielten die Kristallstruktur der β -Phase bis hinab zu 4 °K. Auch diese Stellen wurden durch Bestrahlung mit Elektronen „amorph“, solange die Temperatur ca. 17 °K nicht überschritt. Bei Verwendung einer Trägerfolie aus Aluminiumoxyd konnte eine Umwandlung in die „amorphe“ Phase erst bei Strahlstromdichten von mehr als 10^{-2} A/cm² und bei einer Bestrahlungsdauer bis zu einigen Minuten beobachtet werden, wobei noch kristalline Reste erhalten blieben.

Die Umwandlung in die „amorphe“ Phase wurde erleichtert durch Zusätze von Methan, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd, nicht aber durch Wasser⁹. Bei Sauerstoff-Kohlenmonoxydgemischen entstand durch Elektronenbestrahlung Kohlendioxyd in der kondensierten Schicht¹⁰. Wie die Phasenumwandlung durch die Fremdmoleküle oder deren Reaktionsprodukte mit Sauerstoff bewirkt bzw. erleichtert wird, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Diese Untersuchungen zeigen, daß mit Hilfe der entwickelten Tiefkühleinrichtung hochempfindliche Objekte bis herab zu Temperaturen des flüssigen Heliums elektronenmikroskopisch bei hoher Auflösung beobachtet werden können. Auch bei diesen tiefen Temperaturen sind Kondensationsvorgänge, Kristallwachstum, Kristallaufbau, Phasenumwandlungen, chemische Reaktionen der Beobachtung zugänglich gemacht worden.

Herrn Prof. Dr. H. BOERSCH sind die Verfasser für zahlreiche Anregungen und die Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. — Der Senator für Wirtschaft unterstützte diese Arbeit durch Bereitstellung von ERP-Mitteln.

⁶ M. S. PATERSON, J. Appl. Phys. **23**, 805 [1952].

⁷ A. E. CURZON u. A. T. PAWLOWICZ, Proc. Phys. Soc. London **85**, 375 [1965].

⁸ E. HÖRL, Acta Cryst. **15**, 845 [1962]. — R. A. ALIKHANOV, Soviet Phys.-JETP **18**, 556 [1964].

⁹ CH. GOERTZ, Physikal. Übungen VI, 1967, I. Physikal. Institut der Technischen Universität Berlin.

¹⁰ Reines Kohlenmonoxyd kann durch Elektronenbestrahlung bei Temperaturen bis hinab zu 4 °K ebenfalls in CO₂ umgewandelt werden, vermutlich nach der Reaktionsgleichung $2 CO \rightarrow C + CO_2$. Die Umsetzung ist jedoch erheblich geringer als im Gemisch mit Sauerstoff.