

- [74] K. Jonas, *Angew. Chem.* 87, 809 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 752 (1975).
- [75] P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis, I. Ugi, *Angew. Chem.* 83, 691 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 687 (1971); E. L. Muttieties, R. A. Schunn, *Q. Rev. Chem. Soc.* 20, 245 (1966).
- [76] M. R. Churchill, S. A. Bezman, *Inorg. Chem.* 11, 2243 (1972); M. R. Churchill, K. K. G. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 76 (1974); J. R. Shapley, J. A. Osborn, *Acc. Chem. Res.* 6, 305 (1973).
- [77] K. R. Pörschke, Dissertation, Universität Bochum 1975.
- [78] K. Blum, Dissertation, Universität Bochum 1978.
- [79] a) D. J. Brauer, C. Krüger, J. C. Sekutowski, *J. Organomet. Chem.* 178, 249 (1979); b) R. Goddard, E. D. Jemmis, R. Hoffmann, noch unveröffentlicht.
- [80] R. Benn, K. Blum, K. Jonas, unveröffentlicht.
- [81] T. E. G. Daenen, K. Jonas, unveröffentlicht.
- [82] a) K. Ziegler, *Angew. Chem.* 64, 323 (1952); *Brennst.-Chem.* 33, 193 (1952); b) K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Martin, K. Nagel, I. Schneider, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 589, 91 (1954).
- [83] P. L. Timms, T. W. Turney, *Adv. Organomet. Chem.* 15, 53 (1977); P. S. Skell, M. J. McGlinchey, *Angew. Chem.* 87, 215 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 195 (1975); P. L. Timms, *ibid.* 87, 295 (1975) bzw. 14, 273 (1975); E. A. Koerner von Gustorf, O. Jaenicke, O. Wolfbeis, C. R. Eady, *ibid.* 87, 300 (1975) bzw. 14, 278 (1975); J. R. Blackborow, D. Young: *Reactivity and Structure*. Vol. 9. Springer, Berlin 1979.
- [84] D. W. Slocum, T. R. Engelmann, C. Ernst, C. A. Jennings, W. Jones, B. Koonsvitsky, J. Lewis, P. Shenkin, *J. Chem. Educ.* 46, 144 (1969); D. E. Bubltz, K. L. Rinehart, *Org. React.* 17, 1 (1969).
- [85] A. N. Nesmeianov, E. G. Perevalova, Z. A. Beinoravichute, *Proc. Acad. Sci. USSR* 112, 439 (1957); M. Walczak, K. Walczak, R. Mink, M. D. Rausch, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 6382 (1978).
- [86] H. Werner, *Fortschr. Chem. Forsch.* 28, 141 (1972).
- [87] D. S. Trifan, L. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2746 (1957); G. W. Watt, L. J. Baye, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 2099 (1964); J. M. Osgerby, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* 1961, 4604; A. N. Nesmeianov, E. V. Leonova, N. S. Kochetkova, L. Ya. Golovleva, *Dokl. Chem.* 191, 285 (1970); H. P. Fritz, L. Schäfer, *Chem. Ber.* 97, 1829 (1964).
- [88] K. Jonas, R. Mynott, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 88, 808 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 767 (1976).
- [89] E. Deffense, K. Jonas, unveröffentlicht.
- [90] K. Jonas, L. Schieferstein, *Angew. Chem.* 91, 590 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 549 (1979).
- [91] K. Jonas, L. Schieferstein, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 91, 590 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 550 (1979).
- [92] K. Jonas, DOS 2724111 (1979), Studiengesellschaft Kohle; *Chem. Abstr.* 90, 121804 (1979).
- [93] D. Habermann, K. Jonas, unveröffentlicht.
- [94] A. Nakamura, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 33, 425 (1960); 34, 452 (1961); R. L. Pruett, W. R. Myers, US-Pat. 3159659; *Chem. Abstr.* 62, 7800 (1965).
- [95] G. Koepe, K. Jonas, unveröffentlicht.
- [96] J. F. Cordes, *Chem. Ber.* 95, 3084 (1962).
- [97] S. Otsuka, M. Rossi, *J. Chem. Soc. A* 1968, 2630; L. W. Gosser, M. A. Cushing, *Inorg. Synth.* 17, 112 (1977).
- [98] H. Lehmkuhl, W. Leuchte, E. Janssen, *J. Organomet. Chem.* 30, 407 (1971).
- [99] Ch. Grard, Dissertation, Universität Bochum 1967; G. Wilke, *Chem. Chem. Ind. (Japan)* 20, 1308 (1967).
- [100] H. Bönemann, K. Jonas, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [101] W. E. Geiger, Jr., *Proc. VI. Int. Conf. Organomet. Chem.* 1973, 250; *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2632 (1974); J. D. L. Holloway, W. E. Geiger, Jr., *ibid.* 101, 2038 (1979).
- [102] N. El Murr, R. Dabard, E. Laviron, *J. Organomet. Chem.* 47, C 13 (1973); N. El Murr, *ibid.* 112, 189 (1976).
- [103] G. E. Herberich, J. Schwarzer, *Angew. Chem.* 82, 883 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 897 (1970).
- [104] K. Jonas, G. Koepe, C. Krüger, unveröffentlicht.
- [105] W. F. Edgell, J. Lyford IV, A. Barbetta, C. I. Jose, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6403 (1971); W. F. Edgell, J. Lyford IV, *ibid.* 93, 6407 (1971); W. F. Edgell, M. T. Yang, N. Koizumi, *ibid.* 87, 2563 (1965).
- [106] N. Rösch, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 13, 2656 (1974).
- [107] E. O. Fischer, R. Bottcher, *Z. Naturforsch. B* 10, 600 (1955); R. D. Fischer, A. Vogler, K. Noack, *J. Organomet. Chem.* 7, 135 (1967).
- [108] K. Jonas, L. Schieferstein, unveröffentlicht.

Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie – eine noch junge Untersuchungsmethode der Festkörperchemie

Von Reginald Gruehn und Wilhelm Mertin^[*]

Mit der Transmissionselektronenmikroskopie können bei kristallisierten Feststoffen kleine Baugruppen aus wenigen Koordinationspolyedern mit nahezu atomarer Auflösung direkt abgebildet werden („lattice imaging“). Genauere Kenntnisse der Voraussetzungen für die Direktabbildung sowie Verbesserungen an den Elektronenmikroskopen ermöglichen es heute, sehr kleine Defektbereiche (Mikrodomänen), Fehler in der Abfolge von Baugruppen oder Atomschichten (planare bzw. Wadsley-Defekte) sowie vereinzelte Baufehler in eng begrenzten Bereichen zu untersuchen, die kleiner als eine Elementarzelle sein können. Das Strukturprinzip kleinster geordneter Bereiche läßt sich auch dann noch bestimmen, wenn die Röntgen-Strukturanalyse versagt. Als Modelle zur Erprobung und Weiterentwicklung der Hochauflösungsmethode sind „Blockstrukturen“ besonders geeignet; an ihnen wurde der Nachweis dreidimensionaler, zweidimensionaler und eindimensionaler Defekte studiert.

1. Einleitung

Der Aufbau fester Stoffe ist heute recht weitgehend bekannt; insbesondere von kristallisierten Feststoffen kennt man bereits eine nahezu unüberschaubare Anzahl von Kristallstrukturen. Die Lageparameter einzelner Atome, Ionen

oder Baugruppen (komplexe Ionen, Moleküle, „Cluster“) im Kristallverband lassen sich besonders mit Beugungsmethoden bestimmen, in erster Linie durch Röntgen-Strukturanalyse, ergänzt durch Neutronen- und Elektronenbeugung. Ein Optimum an Informationen vermögen diese Beugungsmethoden^[1] aber nur dann zu liefern, wenn eine hinreichende Anzahl von Bauelementen („Elementarzellen“) geordnet aneinandergereiht ist, d. h. wenn ein Strukturprinzip in größeren Bereichen eines festen Stoffes periodisch wiederkehrt (Abschnitt 3.7). Ist diese Voraussetzung, wie bei zahlreichen

[*] Prof. Dr. R. Gruehn, Dr. W. Mertin
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

kristallisierten Stoffen, weitgehend erfüllt, kann man die Röntgenbeugung an Einkristallen als zur Zeit leistungsfähigste Methode der Strukturuntersuchung betrachten.

Für die Röntgen-Strukturanalyse ist ein einheitlich aufgebauter Kristallbereich (mit z. B. 1000 Å Ausdehnung in allen Richtungen) erforderlich; daraus folgt, daß man ein über eine große Zahl von Elementarzellen „gemitteltes“ Bild der Kristallstruktur erhält. Detailinformationen über strukturelle Abweichungen in eng begrenzten Bereichen sind auf diesem Wege nicht oder nur mit außergewöhnlichem Aufwand zu erlangen, weil der Röntgenstrahl ungeordnete Abweichungen von der Periodizität schlecht „sieht“. Baufehler von der Größe einer Elementarzelle oder gar einzelner Atome waren bis vor kurzem nur indirekt mit physikalischen Messungen nachzuweisen. In besonders günstigen Fällen (an den Metallen W, Pt und Au) ließen sich Punktdefekte durch Feldionenmikroskopie (E. W. Müller 1956) unmittelbar sichtbar machen^[2-4].

Die Direktabbildung von Baufehlern^[7] fand breitere Anwendung, nachdem es Wadsley zusammen mit Allpress und Sanders 1967 gelungen war^[6], dünne, geeignet orientierte Kristallbruchstücke mit der Transmissionselektronenmikroskopie zu untersuchen. Seitdem erweitert die Direktabbildung das Methodenrepertoire des Festkörperchemikers und ebenso des Mineralogen und Kristallographen.

Festkörper-Untersuchungen mit einer Auflösung von ca. 3–4 Å werden inzwischen in mehreren Laboratorien^[7-13] durchgeführt. In speziellen Fällen, in denen vor allem methodische Fragen im Vordergrund standen, konnten (z. B. an Au^[14], Si^[15] oder Ge^[16]) auch höhere Auflösungen (1–2 Å) erreicht werden; dies ist demnach prinzipiell möglich, erfordert jedoch im allgemeinen eine besondere Präparation der Proben.

2. Entwicklungslinien der letzten 15 Jahre

2.1. Vorangehende Entwicklungen

Die Transmissionselektronenmikroskopie, auch Elektronenmikroskopie^[**] im Durchstrahlungsverfahren („Transmission Electron Microscopy“, TEM) genannt, geht auf E. Ruska (1932) zurück^[17]. Diese Methode ist seit etwa 1965 durch die Raster- („Scanning“-) Elektronenmikroskopie (SEM) ergänzt und zum Teil verdrängt worden^[18]. Rastermethoden, kombiniert mit der analytischen Auswertung der entstehenden Röntgenstrahlung, sind nicht auf die Untersuchung von Oberflächenstrukturen beschränkt; das Transmissions-Raster- („Scanning Transmission“-) Verfahren (STEM) ermöglicht es vielmehr, auch Informationen aus der Tiefe des Untersuchungsobjektes zu gewinnen. Auf einem neuen Anwendungsgebiet, der Untersuchung des atomaren Aufbaus kristallisierter fester Stoffe durch Hochauflösungs-Direktabbildung („lattice imaging“), ist allerdings die Transmissionselektronenmikroskopie derzeit allen anderen Methoden überlegen.

[*] Zum Gedenken an A. D. Wadsley (1918–1969) schlug Andersson [5] die Bezeichnung „Wadsley-intergrowth-defects“ vor (Abschnitt 4.3).

[**] Die Bezeichnung Elektronenmikroskop wurde erstmals von E. Brüche [16a] benutzt.

Einen ersten entscheidenden Schritt auf diesem Wege tat bereits Menter (Cambridge), der Kupfer- und Platin-phthalocyanin um 1956 mit einem Siemens-Elmiskop 1 untersuchte. Durch die großen Bauelemente dieser Feststoffe begünstigt gelang es, Netzebenenabstände von 10.3 bzw. 12.0 Å abzubilden. Vorausschauend schrieb Menter hierzu: „It is suggested that this method may be extended to the study of crystals of even smaller lattice dimensions than the phthalocyanines, making possible the direct study of imperfections in a wide range of materials in relation to properties known to be affected by them such as strength, plastic flow and fracture“^[19]. Von Bedeutung war hier auch die Stabilität der untersuchten Kristalle gegenüber dem Elektronenstrahl. Organische Molekülverbindungen halten im allgemeinen der Strahlenbelastung bei höchsten Vergrößerungen nicht stand; neue Impulse gingen jedoch von der Erforschung hochschmelzender anorganischer Kristalle aus.

2.2. Blockstrukturen als Denkanstoß

Erst ein Jahrzehnt nach Menter's Erfolg führten Untersuchungen an Nb₂O₅ und Nb₂O₅-reichen ternären Oxiden methodisch ein größeres Stück weiter. Günstig sind die zweidimensional ausgedehnten Elementarzellen mit großen Bauelementen („Blöcken“) aus Nb-O-Oktaedern (Abb. 1), einem außerordentlich variationsfähigen Bauprinzip (Abb. 2) in Systemen wie NbO₂-Nb₂O₅, TiO₂-Nb₂O₅ sowie im Nb₂O₅-reichen Teil der Systeme Nb₂O₅-WO₃ und Nb₂O₅-NbO₂F^[20-22].

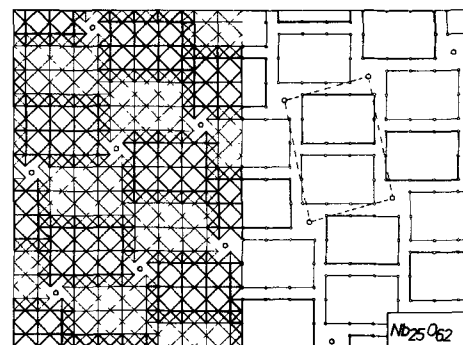


Abb. 1. Idealstruktur von Nb₂₅O₆₂ als Beispiel einer Blockstruktur [20]. Niob ist oktaedrisch von Sauerstoff umgeben; Niobatome auf Tetraederplätzen zwischen den Blöcken sind als Kreise eingezeichnet. Die linke Bildhälfte zeigt die idealisierten Oktaeder, die als Doppelpyramide mit quadratischer Basisfläche betrachtet werden, wobei man von einer Spitze auf die Basisfläche blickt. Die Oktaeder-spitze erscheint in der Projektion als Kreuzungspunkt der eingezeichneten Diagonalen. Im Innern der Blöcke sind die Oktaeder in allen Richtungen über Spitzen verknüpft; wo die Blöcke aneinandergrenzen, sind die Oktaeder über Kanten miteinander verbunden. Die rechte Bildhälfte zeigt die Umriss der Blöcke in übersichtlicherer Darstellung; zur Verknüpfung der [3 × 4]-Blöcke siehe Abb. 2a und 2b. Die unterschiedliche „Höhe“ der Blöcke in Richtung der kurzen b-Achse (senkrecht zur Bildebene) ist durch unterschiedliche Strichstärke wiedergegeben; die Elementarzelle ist gestrichelt.

Die Kenntnis dieses Konzepts verdanken wir röntgenographischen Strukturuntersuchungen, besonders von Wadsley et al.^[20, 23]. Näher verwandte Strukturen lassen sich zu „Familien“ oder „Reihen“ zusammenfassen, deren Glieder sich in der Ausdehnung der Blöcke (meist in Längsrichtung, vgl. Abb. 1) aufgrund der Anzahl n der Oktaederschichten unterscheiden. Mit der Blockgröße ändert sich die chemische Zusammensetzung (Verhältnis Anionen/Kationen) der Phasen

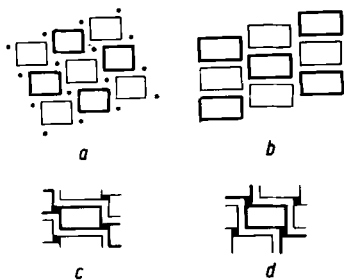


Abb. 2. Verknüpfungsweisen bei Blockstrukturen [21]. a) Blöcke sind allseitig von (4/4) Tetraederplätzen umgeben, Beispiel $W_{4/4}Nb_{12}O_{33}$; b) Blöcke sind ausschließlich (an beiden kurzen Kanten) über die Kanten verknüpft, Beispiel $MgNb_{14}O_{35}F_2$; c) Hervorhebung der Verknüpfung über die kurzen Blockkanten (vgl. b); d) Verknüpfung wie b und c, jedoch über die langen Kanten (in strukturell einheitlichen Kristallen bisher unbekannt).

ebenfalls schritt- oder stufenweise, dazwischen liegen Zweiphasengebiete. Wie das Beispiel einiger Phasen des Systems $Nb_2O_5-WO_3$ (Tabelle 1) zeigt, scheint dieses Konzept weder

Tabelle 1. Bauprinzip einiger strukturverwandter ternärer Oxide des Systems $Nb_2O_5-WO_3$. In der Reihe $M_{4n+1}O_{11n}$ unterscheidet sich die Blockgröße benachbarter Strukturen durch eine Oktaederschicht (ganzzahliges n). Die Blöcke sind allseitig über Tetraederplätze ($W_{4/4}$) verknüpft (vgl. Abb. 2a). Die Blockgröße entspricht der Zahl der Koordinationspolyeder.

| n | $Nb_2O_5:WO_3$ | Bauprinzip [20] | Blockgröße | $O/\sum M$ ($M = Nb, W$) |
|---|----------------|---------------------------|----------------|-------------------------------|
| 3 | 6:1 | $W_{4/4}Nb_{12}O_{33}$ | $[4 \times 3]$ | 2.538 |
| 4 | 7:3 | $W_{4/4}Nb_{14}W_2O_{44}$ | $[4 \times 4]$ | 2.589 |
| 5 | 8:5 | $W_{4/4}Nb_{16}W_4O_{55}$ | $[4 \times 5]$ | 2.619 |

„Zwischenphasen“ noch Phasenbreiten zuzulassen. Daher überraschte zunächst der Nachweis eines weiteren ternären Oxids der Zusammensetzung $Nb_2O_5:WO_3 = 13:4$ zwischen der 6:1- und der 7:3-Phase in diesem System^[24]. In weiteren

gesamt vier zusätzliche Zwischenphasen nachzuweisen (Abb. 3)^[25-27]. Wie eine wegen der großen Elementarzelle sehr aufwendige Röntgen-Strukturanalyse zeigte^[28], enthält die 13:4-Zwischenphase periodisch abwechselnd die Bauelemente der beiden Nachbarphasen, so daß Reihen („Schichten“, vgl. Abschnitt 4.3) von Blöcken der Größen $[4 \times 3]$ und $[4 \times 4]$ aufeinanderfolgen.

Dieser erste Nachweis, daß Blöcke unterschiedlicher Größe sich kohärent („Intergrowth“^[23]) zu einer neuen Struktur („Hybridphase“^[21]) kombinieren lassen, dürfte ebenso wie die Existenz weiterer Zwischenphasen, die strukturell nicht zu deutenden Phasenbreiten, die beobachteten Abweichungen schmaler Phasen von der Zusammensetzung der Idealstruktur (Abb. 3) sowie die eingehende gemeinsame Diskussion dieser Fragen in Münster (Westf.)^[5] dazu geführt haben, daß Wadsley mit Allpress und Sanders 1967^[6] begann, die Transmissionselektronenmikroskopie auf diesem Gebiet anzuwenden. Damit gaben sie zugleich den Anstoß zur Entwicklung einer neuen Untersuchungsmethode.

2.3. Auf dem Wege zur atomaren Auflösung

Wadsleys Arbeitsgruppe verwendete zunächst wie Menter^[19] eine eindimensionale^[29] Aufnahmetechnik, d. h. es wurden durch Auswahl entsprechender Beugungsreflexe die Netzebenen einer kristallographischen Richtung abgebildet. Netzebenenabstände von z. B. 21, 14 und sogar 10.5 Å ließen sich unterscheiden, eine Auflösung unter 8–10 Å war jedoch mit dem verwendeten Elektronenmikroskop EM 200 mit seitlich zugänglichen („side entry“-Goniometer nicht zu erreichen; dies beruht zum großen Teil auf der Benutzung eines Goniometers (Abschnitt 3.6), auf die aber nicht verzichtet werden kann. Bald danach berichtete Allpress^[29] über zweidimensionale Aufnahmen, die gleichzeitig Informatio-

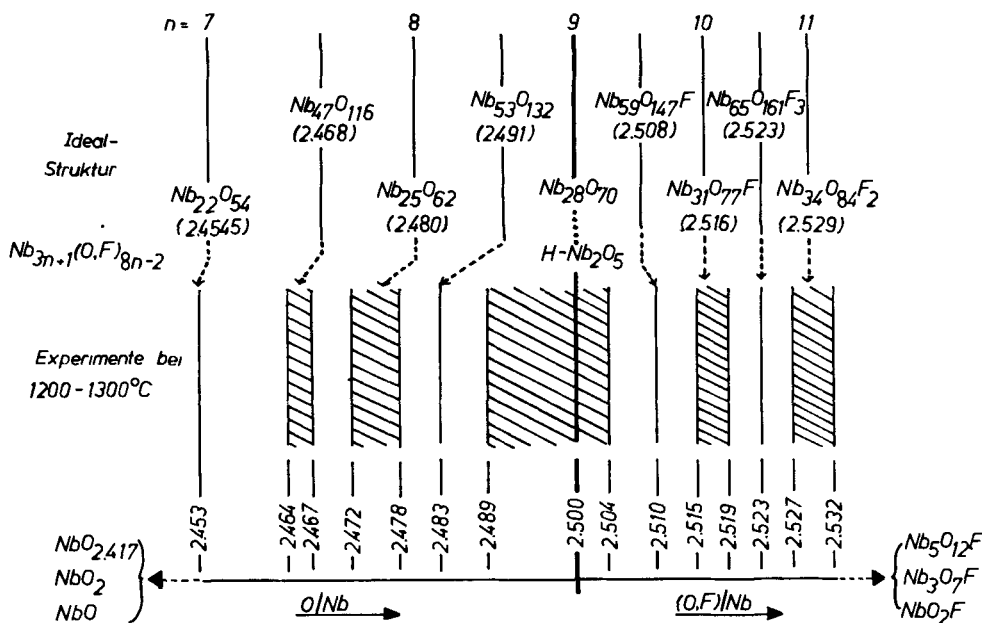


Abb. 3. Systeme $NbO_2-Nb_2O_5$ und $Nb_2O_5-NbO_2F$ bei hoher Temperatur [22]. In der nicht maßstäblichen Darstellung der Nb_2O_5 -reichen Teilsysteme wurde $Nb_{12}O_{29}$ als Glied der Reihe $Nb_{3n}O_{8n-3}$ ($n=4$) weggelassen. Man beachte die sehr kleinen, gesicherten Unterschiede zwischen den experimentell bestimmten Zusammensetzungen und den Idealstrukturen.

Systemen waren zwischen den Gliedern der Reihe $M_{3n+1}X_{8n-2}$ ($7 \leq n \leq 11$ mit $M = Nb$ und $X = O, F$) sogar ins-

nen über Netzebenen verschiedener kristallographischer Richtungen liefern. Zur Bildentstehung tragen dann nicht

nur Beugungsreflexe einer Richtung bei, z. B. $h00$ - oder $00l$ -Reflexe (Durchstrahlungsrichtung längs der b -Achse) wie bei eindimensionalen Aufnahmen, sondern Reflexe $h0l$, wodurch auch die Anzahl der an der Bildentstehung beteiligten Reflexe vergrößert wurde (Abschnitt 3.5). Mit zunehmendem Erfahrungsmaterial wuchs zögernd auch das Zutrauen, daß hierbei keine „Artefakte“, sondern Merkmale der vorhandenen Kristallstruktur abgebildet werden. Es wurde erkannt, daß man einer Direktabbildung („1:1-Wiedergabe“) der in eine Ebene projizierten Kristallstruktur nahe kommen kann; dies wurde theoretisch begründet^[1] und konnte auch rechnerisch nachvollzogen werden^[30,31].

Verbesserte Auflösung führte alsbald zu weiteren Fortschritten der Direktabbildung („lattice imaging“) von Kristallstrukturen; mehrere Arbeitsgruppen konnten besondere Erfolge durch Verwendung von Elektronenmikroskopen mit zentral angebrachtem („top entry“-)Goniometer erzielen^[8,9,32]. Bereits ab 1971 ist Iijima^[32] in der Arbeitsgruppe von Cowley führend hinsichtlich des Auflösungsvermögens (ca. 3 Å). Den in knapp fünf Jahren erreichten Fortschritt zeigt Abbildung 4 am Beispiel von WO_3 , dessen ReO_3 -analoge Struktur (spitzenverknüpfte W-O-Oktäeder) in Abbildung 4c in der Projektion längs einer Oktaederdiagonalen dargestellt ist. Bei geringer Sauerstoffabspaltung (Reduktion) entsprechend einer Zusammensetzung WO_{3-x} können Kantenverknüpfungen zwischen den Koordinationsoktaedern auftreten; kantenverknüpfte Oktaeder sind in Ebenen einer bestimmten kristallographischen Richtung („shear planes“, siehe Abb. 4c) angeordnet. „Shear planes“ können bei nur geringem Sauerstoffdefizit x nichtperiodisch aufeinanderfolgen (vgl. Abschnitt 4.3); bei periodischer Abfolge sind sie ein wichtiges Bauelement zahlreicher Kristallstrukturen, z. B. der Blockstrukturen (Abb. 1). Wie Abbildung 4a zeigt, lassen sich auch nichtperiodische „shear planes“ bereits mit der eindimensionalen Abbildungsweise sichtbar machen^[33], ihre Struktur ist hierbei aber noch nicht zu erkennen. Bei zweidimensionaler Hochauflösung (Abb. 4b) sind die Koordinationspolyeder (d. h. ihre am stärksten streuenden W-Zentren) einzeln mit ihrer jeweiligen Verknüpfung erkennbar^[34].

3. Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie

3.1. Prinzipieller Aufbau des Mikroskops

Bei allen Transmissions-(Durchstrahlungs-)Elektronenmikroskopen ist die Mikroskopsäule im Prinzip ähnlich aufgebaut (Abb. 5). Sie enthält im obersten Teil die Elektronenquelle, darunter die Anode, das Kondensorsystem (zwei Linsen) und die Objektivlinse mit der Probenkammer. Unterhalb der Objektivlinse befindet sich ein Projektorsystem aus drei bis vier Linsen, die das durch die Objektivlinse erzeugte Bild zur unmittelbaren Beobachtung auf einen Leuchtschirm im untersten Teil der Säule abbilden. Die heutigen Elektronenmikroskope haben spezielle magnetische Linsen^[35]. Bei den meisten Geräten lassen sich die Bilder auf Kleinbildfilm, Planfilm oder Photoplatten registrieren, ebenso gibt es Anschlußmöglichkeiten für eine Fernseh- oder 70mm-Filmkamera. Der Raum der Elektronenquelle, das Innere der Mikroskopsäule, die Probenkammer und die Beobachtungs-

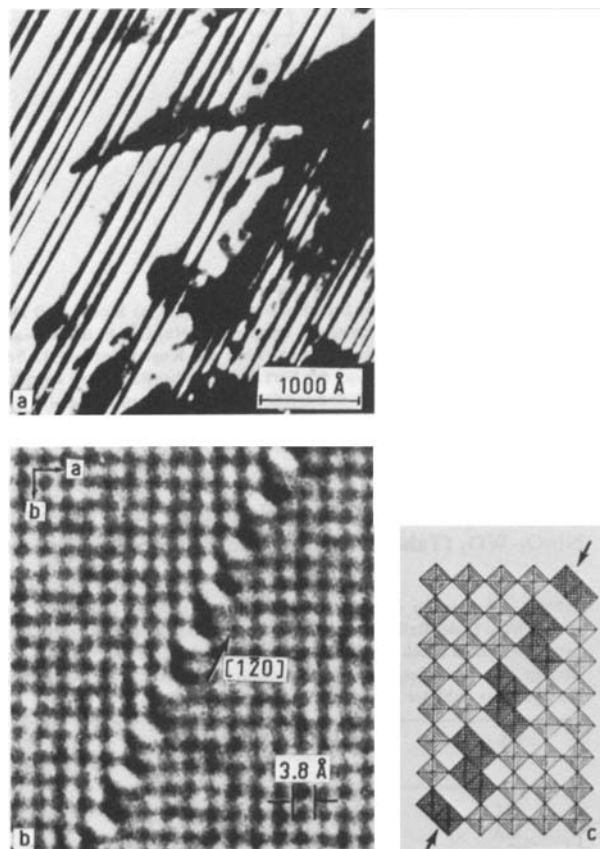


Abb. 4. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von anreduziertem Wolframtrioxid (WO_{3-x}) mit sogenannten planaren Defekten. a) „Eindimensionale“ Aufnahme [33] mit nichtperiodischen shear planes in $[120]$ -Richtung; b) hochauflösende „zweidimensionale“ Aufnahme [34]; die Zentren der W-O-Oktäeder sowie charakteristische Einzelheiten der Oktaederverknüpfung (vgl. c) einer $[120]$ -shear plane sind erkennbar; c) idealisiertes Modell der Struktur von WO_3 mit spitzenverknüpften W-O-Oktäedern. Eine $[120]$ -shear plane mit charakteristischer Kantenverknüpfung der Oktaeder ist eingezeichnet.

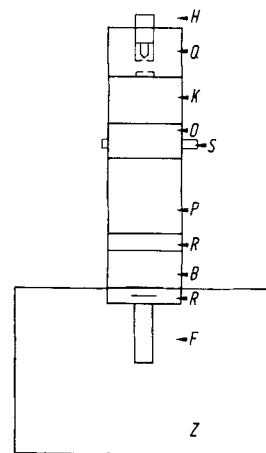


Abb. 5. Transmissionselektronenmikroskop mit seitlich zugänglichem („side entry“) Goniometer, schematisch. H Hochspannungszuführung, Q Elektronenquelle (siehe Abb. 6), K Kondensorsystem, O Objektivlinse mit Probenkammer (siehe Abb. 7), S Präparatschleuse des Goniometers, P Projektorsystem, R registrierende Kamera (35mm-Film), B Beobachtungskammer mit Leuchtschirm, R Planfilm- oder Plattenkamera, F Fernsehkamera, Z Elektronik, Pumpen usw.

kammer mit Leuchtschirm und Plattenkamera müssen evakuiert werden. Hochspannungserzeugung, Regelelektronik und Vakuumpumpen befinden sich bei den meisten Geräten in einer tischhohen Konsole unter der Säule.

3.2. Elektronenerzeugung

Um möglichst kohärente Elektronen zu erzeugen und genügend Lichtintensität für die Beobachtung und Registrierung zu erreichen, wurden mehrere Typen von Elektronenquellen entwickelt. Bei der Transmissionselektronenmikroskopie werden die Elektronen üblicherweise durch Glühemission aus einer Haarnadelkathode (etwa 0.1 mm dicker Wolframdraht) erzeugt, die zur Regulierung der Elektronenemission von einer Metallkappe (Wehnelt-Zylinder) umgeben ist; an diese wird ein geringes negatives Potential (ca. -100 V) gelegt (Abb. 6). Die Blendenöffnung des Wehnelt-Zylinders liegt der haarnadelförmig gebogenen Spitze des Heizfilaments gegenüber.

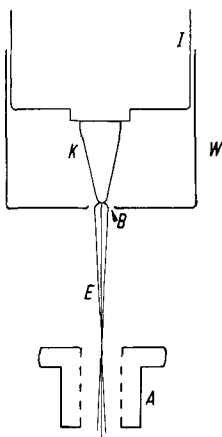


Abb. 6. Elektronenquelle, schematisch. I Isolator mit Hochspannungsdurchführung, K Haarnadelkathode, W Wehnelt-Zylinder, B Wehnelt-Blende, E Elektronenstrahl, A Anode.

Neben der einfachen Haarnadelkathode gibt es unterschiedlich geformte Spitzenkathoden, die bisher meist für die Rasterelektronenmikroskopie benutzt wurden. Als Spitzenkathode werden z. B. Haarnadelkathoden mit möglichst kleinem Krümmungsradius bezeichnet, oder Haarnadelkathoden, deren gekrümmter Teil als Spitze ausgebildet ist^[35]. Größere Helligkeit kann mit LaB₆-Kathoden^[36] erreicht werden, die aber schwieriger herzustellen sind als Haarnadelkathoden. Ebenso stehen seit einigen Jahren Feldemissions-Elektronenquellen für die routinemäßige Benutzung zur Verfügung. Sie erzeugen Elektronen mit hoher Kohärenz und haben einen hohen Richtstrahlwert, aber nur eine sehr kleine Emissionsfläche^[37] und sind deshalb besonders für die Rasterelektronenmikroskopie in Transmission (STEM) und zur Oberflächenabbildung (SEM) geeignet. Alle genannten Elektronenquellen spezieller Bauart dürften für die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie zunehmend an Bedeutung gewinnen.

3.3. Wirkungsweise des Mikroskops

Die Elektronen, die aus der Spitze der Haarnadelkathode austreten, werden zur Anode hin beschleunigt. Bei den meisten handelsüblichen Elektronenmikroskopen kann man Beschleunigungsspannungen bis etwa 100 kV einstellen. Die Wellenlänge der beschleunigten Elektronen ist mit der de

Brogieschen Beziehung zu berechnen^[35] (Tabelle 2). Die Elektronenstrahlung ist erheblich kürzerwellig als die üblicherweise bei Kristallstrukturuntersuchungen benutzte Röntgenstrahlung (z. B. $\text{Cu K}\alpha = 1.5418\text{ \AA}$).

Tabelle 2. Wellenlängen beschleunigter Elektronen.

| | | | | | | |
|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| U [kV] | 80 | 100 | 120 | 200 | 500 | 1000 |
| λ [Å] | 0.041 ₇ | 0.037 ₆ | 0.033 ₅ | 0.025 ₁ | 0.014 ₂ | 0.008 ₇ |

Die beschleunigten Elektronen, die sich nahe der optischen Achse befinden, gelangen durch die in Strahlrichtung durchbohrte Anode (Abb. 6) in das Kondensorsystem. Mit dem Kondensorsystem kann der Strahldurchmesser eingestellt und die Konvergenz des auf die Probe fallenden Strahlenbündels variiert werden.

Die Probe wird durch die Objektivlinse abgebildet (Abb. 7), die damit die wichtigste Linse eines Elektronenmikroskops ist; ihre Eigenschaften bestimmen wesentlich die Leistungsfähigkeit des Gerätes. Der Ort der Linsenwirkung der zur Objektivlinse gehörenden Spulen liegt zwischen den Polschuhen der Linsenspulen. Die Größe des Probenraumes zwischen den Polschuhen wird deshalb durch die Geometrie der Spulen und der Polschuhe bestimmt. Einerseits wird ein möglichst großer Polschuhabstand angestrebt, um die notwendige Mechanik unterbringen zu können. Beispielsweise müssen der Probenhalter, Blenden und eine Kühlfalle Platz haben; bei den hier beschriebenen Untersuchungen soll sogar über ein Goniometer eine Höhenverstellung und Kippung der Probe möglich sein. Andererseits muß der Polschuhabstand möglichst klein sein, um die Linsenfehler (insbesondere den Öffnungsfehler) gering zu halten.

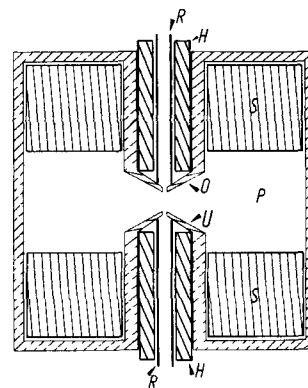


Abb. 7. Objektivlinse, schematisch. R evakuiertes Innenrohr der Mikroskopsäule, H Hilfsspulen, S Spulen, O oberer Polschuh, U unterer Polschuh, P Probenkammer.

Nach der Objektivlinse durchlaufen die Elektronen im Projektorsystem die Beugungslinse, die Zwischenlinse(n) und die Projektorlinse(n). Die Variation der Bildvergrößerung oder das Umschalten vom Abbildungs- auf den Beugungsmodus (vgl. Abb. 8) wird dadurch erreicht, daß man die Linsenströme und damit die Brennweiten der Linsen ändert bzw. Linsen an- oder abschaltet. Da die Elektronen auf spiralartigen Bahnen die Magnetfelder der Linsen durchlaufen^[35], ist das Bild gegenüber dem Objekt gedreht. Die Drehachse liegt dabei in der Richtung der optischen Achse. Die Größe der Drehung hängt von der Erregung der Linsen des Vergrößerungssystems ab.

3.4. Kristallographische Justierung der Probe

Die Lage der kristallinen Probe wird am Beugungsbild des Kristalls erkannt; dazu wird die Methode der Feinbereichsbeugung^[38,39] (Abschnitt 3.5) angewendet. Falls das Gerät mit einem Goniometer ausgestattet ist, kann die Lage des Kristalls verändert werden, bis das benötigte Beugungsbild zu beobachten ist. Der Elektronenstrahl ist dann senkrecht zur gewünschten Ebene des reziproken Gitters des Kristalls orientiert (Abschnitt 3.6 und 3.9). Bei einem euzentrischen Goniometer bleibt das Bild des Kristalls während der Kippung oder Drehung innerhalb der Beugungsblende.

3.5. Feinbereichsbeugung

Bei niedriger Vergrößerung (z. B. 20000fach) wird durch Präparatverschiebung das Bild des geeignet erscheinenden Kristallbereichs, der durch Beugung geprüft werden soll, in die auf dem Leuchtschirm erkennbare Öffnung der Beugungsblende gebracht, die vorher in der Bildmitte zentriert worden ist. Die Beugungsblende ist so in der Mikroskopsäule angeordnet, daß sie in der Bildebene der Objektivlinse liegt und auch von der Beugungslinse scharf abgebildet werden kann (Abb. 8). Bei scharf abgebildeter Beugungsblende wird das Bild des Kristalls in der Ebene der Beugungsblende fokussiert, d. h. sowohl Blende als auch Kristall sind auf dem Beobachtungsschirm scharf abgebildet. Dann wird das Mikroskop auf den Beugungsmodus umgeschaltet. Diese Art der Beugung nennt man Feinbereichsbeugung („selected area diffraction“)^[38,39].

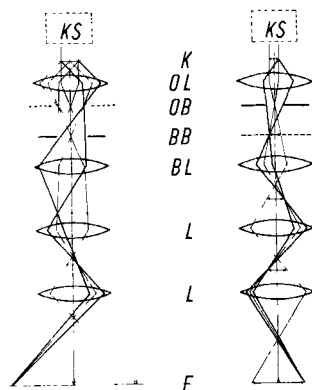


Abb. 8. Strahlengang des Elektronenmikroskops, vereinfacht. Links: Feinbereichsbeugung, rechts: Abbildungsmodus. KS Kondensorsystem, K kristalline Probe, OL Objektivlinse, OB Objektivblende, BB Beugungsblende, BL Beugungslinse, L weitere Linsen des Projektorsystems, F Filmebene.

Da die Wellenlänge der Elektronen sehr klein ist, sind die Beugungswinkel θ klein, etwa bis 3° . Man erkennt dies unmittelbar aus der Braggschen Gleichung

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

(n Beugungsordnung, λ Wellenlänge, d Netzebenenabstand; θ Winkel zwischen Netzebene und abgebeugtem Strahl). Die Kristalle müssen in der Durchstrahlungsrichtung sehr dünn sein (Phasenobjekt, vgl. Abschnitt 3.6)^[1,7]. Die Anzahl der den Strahl beugenden Motive ist unter diesen Bedingungen klein, und demzufolge sind die Beugungsmaxima in dieser Richtung nicht sehr scharf. Die Beugungsreflexe haben

in dieser Richtung eine stachelförmige Ausdehnung. Wenn der Elektronenstrahl einen rechten Winkel mit einer Ebene des reziproken Gitters eines Kristalls bildet, ergibt sich eine Situation wie in Abbildung 9. Obwohl keiner der Reflexe genau mit seinem Mittelpunkt auf der Oberfläche der Ewald-Kugel liegt, d. h. für keinen der Punkte die Braggsche Bedingung genau erfüllt ist, durchstechen oder berühren sehr viele der stachelförmigen Reflexe die Kugel. Damit ist die Ausgangssituation für die spätere hochauflösende Abbildung (Abschnitt 3.6) gegeben.

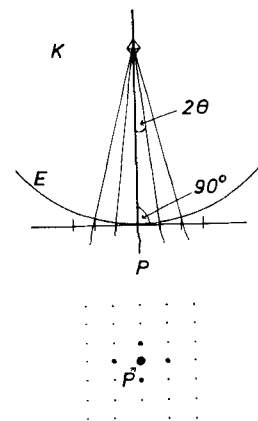


Abb. 9. Schnittzeichnung durch die Ewald-Kugel und Vielstrahlfall. Oben: Zustandekommen eines Vielstrahlfalls [39]; für die Hochauflösung erforderliche Kristallorientierung. Unten: zugehöriges Beugungsdiagramm, schematisch. K Kristall, E Ewald-Kugel, P Primärstrahl, θ Glanzwinkel.

Das Beugungsdiagramm eines Objektes wird durch die Objektivlinse in ihrer hinteren Brennebene scharf abgebildet^[35]. In dieser Brennebene liegt ebenfalls die als Objektivblende bezeichnete Lochblende (Abb. 8). Die Beugungslinse ist im Beugungsmodus so eingestellt, daß sie ein scharfes Bild der Erscheinungen der hinteren Brennebene der Objektivlinse erzeugen kann. Dieses Bild wird durch die nachfolgende Zwischenlinse und Projektorlinse auf dem Beobachtungsschirm oder auf einem Film abgebildet. Das Diagramm des richtig justierten Kristalls, das hier wegen der stachelförmigen (stäbchenförmigen) Intensitätsverteilung der Reflexintensität bei unbewegtem Kristall gewonnen wird (Abb. 9), sieht wie eine mit Röntgenstrahlen hergestellte Buerger-Präzessionsaufnahme aus. Die Reflexintensitäten können allerdings nicht ohne weiteres benutzt werden, doch kann die Aufnahme hinsichtlich der Reflexabstände und der Winkel zwischen Reflexreihen wie eine Präzessionsaufnahme ausgewertet werden^[39,40].

$$a^* = \frac{A}{\lambda \cdot L}$$

(a^* Abstand zweier Reflexe im reziproken Gitter, A Abstand zweier Punkte auf dem Film, L Kameralänge, d. h. scheinbarer Abstand zwischen Kristall und Film). Bei rechtwinkligen Kristallsystemen ergibt sich daraus der Netzebenenabstand r im realen Gitter zu $r = 1/a^*$ ^[41]. Bei schiefwinkligen Kristallsystemen ist die Berechnung komplizierter^[41]. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei einer Präzessionskamera kann man beim Elektronenmikroskop die Kameralänge und damit den Abbildungsmaßstab leicht in weiten Grenzen variieren. Die

Kameralänge kann für verschiedene Einstellungen des Gerätes mit einer bekannten Substanz geeicht werden.

3.6. Hochauflösung („lattice imaging“)^[1, 7]

Die Lage des Kristalls zum Elektronenstrahl muß bis auf etwa 0.1–0.2° genau sein, da sonst Kontraständerungen und Verzerrungen im Bild auftreten. Nachdem der Kristall justiert worden ist (Abschnitt 3.4), begrenzt man mit der gut zentrierten Objektivblende in der hinteren Brennebene der Objektivlinse die Anzahl der Beugungsreflexe, die zum Bild beitragen sollen.

Weiter vom Primärstrahl entfernte Reflexe, wie sie von einer zu großen Blende durchgelassen würden, sind aufgrund der Linsenfehler mit zusätzlichen Phasenänderungen behaftet und führen zu Kontrastverfälschungen und falschen Bild-details. Alle diese Faktoren gehen in das Auflösungsvermögen des Gerätes ein. Aufgrund dieser Gesichtspunkte muß man entscheiden, welche Reflexe sinnvollerweise zum Bild beitragen sollen, d. h. welche Objektivblendengröße man wählen muß (z. B. etwa 50 µm bei einer der genannten Blockstrukturen).

Reflexe, die weit vom Primärstrahl abgelenkt sind, stammen von Gitterebenen, die einen sehr kleinen Abstand voneinander haben. Der kleinste mit einem Elektronenmikroskop auflösende Abstand zwischen zwei Objektpunkten kann mit der folgenden Beziehung ermittelt werden^[1]:

$$\Delta x \approx 0.6 \cdot C_s^{1/4} \cdot \lambda^{3/4}$$

(Δx kleinster auflösender Abstand; C_s Fehlerkonstante des Öffnungsfehlers, d. h. Fehlerkonstante der sphärischen Aberration).

Wenn nach Auswahl der Reflexe in den Abbildungsmodus geschaltet wird, bildet das Projektorsystem das „normale“ Bild ab, das die Objektivlinse etwa in der Ebene der Beugungsblende entwirft (Abb. 8). Es ist empfehlenswert, das Bild scharf zu stellen, indem an einer Kristallkante oder an einem Loch der Trägerfolie (Abschnitt 3.8) die Fresnel-Säume vollständig zum Verschwinden gebracht werden oder indem die Trägerfolie (Kohlefolie) im Minimum des Kontrasts abgebildet wird. Damit der Astigmatismus des Gerätes möglichst weitgehend korrigiert werden kann, muß die Primärvergrößerung auf mindestens 400 000- bis 500 000fach erhöht werden. Der Bildkontrast wird gerade bei der Hochauflösung durch den Astigmatismus sehr stark beeinflusst; dieser muß deshalb äußerst genau korrigiert werden. Die Betrachtung eines Bildausschnittes mit einer Fernsehkette hat sich bei uns dabei als sehr nützlich erwiesen. Der Fokus wird anschließend in möglichst kleinen Schritten geändert. Mit einem gewissen Unterfokus (500–1000 Å) tritt der richtige Bildkontrast am klarsten hervor^[1, 7, 35]; Phasenänderungen der Elektronenwellen durch die Linsenfehler werden dadurch ungefähr ausgeglichen. Es ist sinnvoll, jeden Fokusschritt im Bild festzuhalten („Durchfokussierung“) und später das beste Bild auszuwählen. Der Kristallausschnitt, der bei sehr hoher Vergrößerung abgebildet werden soll, muß in Strahlrichtung sehr dünn sein, um als Phasenobjekt zu wirken (ca. 100 Å; geeignet sind Kanten der Kristallbruchstücke)^[1, 7]. Unter dieser Voraussetzung ist es erlaubt, den Kontrasterscheinungen des Bildes unmittelbar Strukturelemente des Kristalls zuzuordnen.

Die Belichtungszeit sollte 2–3 s nicht überschreiten, da sonst vor allem mechanische Instabilitäten des Gerätes zu unscharfen Bildern führen. Es kann schwierig sein, eine genügend große Lichtintensität bei sehr hoher Vergrößerung zu erhalten, denn um die Strahldivergenz nicht zu groß werden zu lassen ($< 0.05^\circ$)^[7], sollte man in der zweiten Kondensorlinse eine Blendengröße von etwa 100 µm wählen. Die gesamte Zeit für die Beobachtung eines Kristalls kann Stunden betragen. Gutes Vakuum im Elektronenmikroskop ist dabei wichtig, um die Abscheidung kohlenstoffreicher Verunreinigungen (Kontrastverminderung) zu verhindern.

In diesem Beitrag wiedergegebene eigene transmissions-elektronenmikroskopische Aufnahmen wurden mit dem Philips-Elektronenmikroskop EM 400 mit Hochauflösungs-side entry-Goniometer HMG angefertigt; die Beschleunigungsspannung betrug 120 kV. Für dieses Gerät, das über ein sehr gutes Vakuum verfügt (Ionengetterpumpen), wurde ein weitgehend erschütterungsfreier Standort gewählt.

3.7. Vergleich von röntgenographischer und elektronenmikroskopischer Methode

An dieser Stelle sei auf einen wesentlichen Unterschied beider Strukturaufklärungsmethoden hingewiesen^[1]. Da Röntgenstrahlen nicht so beeinflusst werden können, daß sie einer Linsenwirkung zu unterliegen scheinen, ist es nicht möglich, aus den mit der Information der Phase behafteten Beugungsreflexen auf „röntgenoptischem“ Wege ein Bild zu erzeugen. Stattdessen muß für eine spätere rechnerische Bilderzeugung die Intensität der Beugungserscheinung gemessen werden. Dabei geht die Phaseninformation verloren. Üblicherweise wird die Intensität nur punktuell an Stellen bestimmt, die durch ganzzahlige Indices beschrieben werden können. Röntgenstrahlen werden weniger stark gestreut als Elektronen, so daß sich für Röntgenuntersuchungen nur relativ große Kristalle (Mosaikkristalle) eignen. Demzufolge sind die erhaltenen Intensitäten gemittelte Werte, die keinen Rückschluß auf einzelne Fehlstellen ermöglichen^[1].

Dagegen können die Strahlen im Elektronenmikroskop nach dem Beugungsvorgang am Kristall ununterbrochen, d. h. mit den zugehörigen Phasenverhältnissen, weitergeführt werden, so daß sich ein Bild der Kristallstruktur erzeugen läßt. Welche Einzelheiten erkennbar sind, hängt von der Auflösung und von der Kristallstruktur ab (Abschnitt 3.10). Dabei tragen nicht nur die Intensitäten von ausgezeichneten Stellen der Beugungserscheinung zum Bild bei, sondern die gesamte Information der Beugung kann genutzt werden, sofern die Elektronen durch die ausgewählte Objektivblende fallen (Strukturaufklärung durch Elektronenbeugung)^[42, 43].

3.8. Probenvorbereitung

Die kristallinen Substanzen werden auf Trägernetzchen (Durchmesser 2 oder 3 mm) gegeben, die üblicherweise aus Kupfer bestehen und mit einer Kohle-Lochfolie beschichtet sind (Abb. 10). Die Lochfolie sorgt auch für die Ableitung von Elektronen. Die Herstellungsbedingungen für Lochfolien (siehe z. B. ^[44]) sind schwierig zu reproduzieren; deshalb benutzen wir ein eigenes Verfahren. Der zu untersuchende Kristallbereich sollte sich über einem Loch der Folie befinden.

den, damit Kontrastverluste durch einen Bilduntergrund gering werden.

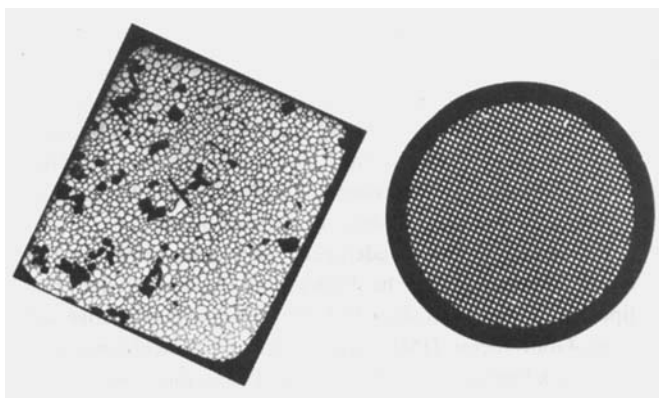


Abb. 10. Trägernetzen. Links: Kupfernetzen (3 mm Durchmesser); rechts: einzelne Masche (etwa $0.04 \times 0.04 \text{ mm}^2$) dieses Netzchens mit Kohle-Lochfolie und Kristallen.

Um möglichst viele dünne (Abschnitt 3.6) Kristallkanten zu erhalten, wird die Probe in einer Reibschale vorsichtig zerdrückt. Die zerkleinerte Substanz wird mit einer Flüssigkeit (Chloroform, Alkohol, Wasser) aufgeschlämmt und auf das Trägernetzen gebracht. Auch trockenes Kristallpulver bleibt oft in ausreichender Menge an der Folie haften.

Man versucht bei der Probenzerkleinerung zu vermeiden, daß Strukturveränderungen wie etwa beim Mahlen in mechanischen Mühlen^[45] auftreten. Bei den hier besprochenen Untersuchungen (Abschnitt 4) wurde beobachtet, daß die Art der Defekte von den Bedingungen der chemischen Herstellung (z. B. Kristallwachstum aus der Gasphase) abhängt. Durch Variation der Herstellungsbedingungen konnten neben stark gestörten Kristallen gezielt auch solche gewonnen werden, die frei von einer bestimmten Art von Defekten waren oder nur eine äußerst geringe Konzentration an Baufehlern aufwiesen. Daraus geht hervor, daß unsere Art der Probenzerkleinerung und auch die Strahlenbelastung im Mikroskop keine erkennbaren Strukturveränderungen hervorgerufen hatten.

In speziellen Fällen wird es auch möglich sein, auf andere Weise dünne, für die direkte Abbildung geeignete Bereiche der Präparate zu erhalten, z. B. durch chemisches Ätzen oder durch Schleifen und Ionenätzen der Proben^[46].

Der Aufwand für die Probenvorbereitung entfällt oder ist geringer, wenn der kristalline Festkörper als Folie hergestellt wird; ob Befunde an dünnen Folien auf kompakte Kristalle übertragbar sind, muß im Einzelfall geprüft werden^[13].

3.9. Halterung der Probe im Mikroskop

Das Netzchen wird auf einem Präparatehalter befestigt und in das Elektronenmikroskop eingeführt. In Geräten ohne Goniometer ist die Lagerung des Präparats prinzipiell mechanisch stabiler als bei der Anordnung in einem Goniometer. Dementsprechend wurden höchste Auflösungen mit Mikroskopen bisher ohne Goniometer erreicht^[14–16]; solche Geräte haben aber den entscheidenden Nachteil, daß die Neigung des Präparats zum Elektronenstrahl nicht zu verändern ist. Man kann deshalb auf diese Weise nur genau vor-

orientierte kristalline Bereiche (z. B. ^[14–16]) oder zufällig richtig liegende Kristallbruchstücke^[47,48] untersuchen.

Wer ein Goniometer benötigt, hat die Wahl zwischen „top entry“- und „side entry“-Ausführung. „Top entry“-Systeme sind mechanisch recht stabil, aber bisher nicht als euzentrische Goniometer ausgebildet. Das in einem kleinen Halterungskörper befestigte Netzchen wird von oben in die Bohrung der Objektivlinse eingeführt und schließlich in einen Aufhängungsmechanismus zwischen den Polschuhen der Linse gebracht^[13].

Die zur Zeit käuflichen „side entry“-Goniometer sind als einachsige euzentrische Goniometer ausgebildet, d. h. der Präparatehalter ist senkrecht zur Längsrichtung so zu verschieben, daß die Drehachse des Goniometers durch die beobachtete Stelle des Präparats verläuft. Deshalb sind sie bequem zu bedienen. Das Netzchen ist im vordersten Teil des stabförmigen Präparatehalters angeordnet; bei Doppelkipp- oder Drehkipphaltern befindet sich am anderen Ende ein Elektromotor. Die Halter werden durch eine meist vorevakuierbare Schleuse in die Elektronenmikroskopsäule geschoben; sie sind etwa 30 cm lang und nahe der Mitte auf einem Dichtungsring gelagert. Wegen der Art der Lagerung und ihrer Länge sind diese Halter sehr empfindlich gegen mechanische Schwingungen.

3.10. Anforderungen an die Probe

Die bisher übliche Vorbereitungsweise (Abschnitt 3.8) für Substanzen, die im Elektronenmikroskop bei sehr hoher Auflösung untersucht werden sollen, setzt Feuchtigkeitsunempfindlichkeit voraus, denn gerade die dünnen, für eine Abbildung geeigneten Kristallbereiche sind durch Feuchtigkeitsangriff zerstörbar. Die Kristalle müssen auch gegenüber der Bestrahlung im Elektronenmikroskop stabil sein. Unerwünschte Phasenumwandlungen oder sonstige Veränderungen an der Kristallstruktur dürfen nicht eintreten; ebenso dürfen die Kristalle nicht schmelzen, verdampfen oder sich zersetzen. Für luft- und feuchtigkeitsempfindliche Stoffe kann eine Beobachtung *in situ* Vorteile bieten^[13,49].

Die Hochauflöstechnik („lattice imaging“) ist besonders dann eine aussichtsreiche Möglichkeit der Strukturuntersuchung, wenn die dreidimensionale Struktur der zu untersuchenden Substanz sich gut in eine Ebene projizieren läßt, so daß möglichst starke Kontraste, d. h. strukturelle Einzelheiten wahrnehmbar sind. Es ist vorteilhaft, wenn die Durchstrahlung in Richtung einer kurzen Achse erfolgen kann; besonders günstig ist eine extrem kleine Identitätsperiode von z. B. etwa 4 Å (entsprechend einer Polyederschicht bei den von uns untersuchten Oxiden). Die störende Überlappung der Projektion struktureller Informationen aus verschiedenen Bereichen der Elementarzelle wird dadurch minimal. Deshalb lassen sich z. B. Baufehler optimal erkennen, wenn sie sich in der Durchstrahlungsrichtung über die gesamte Tiefe des Probekristalls erstrecken.

4. Ein breites Anwendungsgebiet: Baufehler

4.1. Überblick

Die Richtung der Untersuchungen mit der Hochauflöstechnik ist entscheidend^[50–52] durch die Frage nach

dem Aufbau „nichtstöchiometrischer“ Verbindungen^[53] geprägt worden. Diese und ähnliche, sprachlich allerdings wenig geglückten Bezeichnungen^[50,52,53] sagen aus, daß die beobachtete Zusammensetzung des festen Stoffes, z. B. das Verhältnis Anionen/Kationen, nicht durch kleine ganze Zahlen wiederzugeben ist. Insbesondere variable Zusammensetzungen (Phasenbreiten), die wie in Nb₂O₅-reichen Systemen (Abb. 3) weder mit einer einfachen, periodisch wiederkehrenden Elementarzelle noch mit einer statistischen Besetzung von Gitterplätzen zu beschreiben sind, regen zur elektronenmikroskopischen Untersuchung nichtperiodischer „Abweichungen“ von der Matrixstruktur (Baufehler) an (Abschnitt 2.2).

Die elektronenmikroskopisch beobachteten Baufehler sind außerordentlich verschiedenartig. Prinzipiell existieren besonders zahlreiche Möglichkeiten zur Entstehung unterschiedlicher Baufehler, wenn bereits die Matrixstruktur sehr variabel ist, so z. B. bei „Blockstrukturen“^[20,21], „Bronzen“^[10,51,54,55], Varianten der WO₃-^[34,51] und Rutilstruktur^[9,51] sowie bei vielen Silicaten^[56,57]. Hier können Bereiche unterschiedlicher Struktur kohärent, d. h. ohne ungewöhnliche Deformation ihrer Koordinationspolyeder, miteinander verknüpft sein; diese Möglichkeit erstreckt sich bis zur Kombination des Bauprinzips von „Bronzen“ mit der WO₃-Struktur^[10,51,55]. Wir können in den folgenden Abschnitten jedoch nur auf die Verhältnisse bei Blockstrukturen eingehen. Variabilität und Kohärenz der Verknüpfungsweisen beruhen bei Blockstrukturen, Bronzen und WO₃-Varianten auf der vorwiegenden Spitzen- und Kantenverknüpfung der Koordinationsoktaeder sowie bei den Rutil-Varianten auf der zusätzlichen Flächenverknüpfung. Darüber hinaus sind auch Baufehler mit nicht-kohärenter Anordnung der Bauelemente bekannt^[7].

Die beobachtbaren (Abschnitt 3.10) Baufehler sind im wesentlichen „ausgedehnte“ („extended“) Defekte, wobei man dreidimensionale, zweidimensionale (planare) und eindimensionale Defekte unterscheidet^[52]. Als dreidimensionale Defekte sind besonders Mikrodomänen (Abschnitt 4.2) zu nennen; ferner spielen auch nichtperiodische Cluster oder Defekt-Cluster eine Rolle. Als Mikrodomänen sind im allgemeinen kleine Bereiche innerhalb einer kristallinen Matrix anzusehen, die eine eigene (periodische) Struktur besitzen; stimmt diese mit der Struktur einer der Nachbarphasen des Systems überein, so kann man von einer „Mikroheterogenität“ sprechen, besonders wenn die einheitlichen Bereiche relativ groß sind. Einige Autoren betrachten kleinere *geordnete* Bereiche innerhalb einer *ungeordneten* Matrix ebenfalls als Mikrodomänen^[58].

Die genannten Baufehler unterscheiden sich im allgemeinen auch in der chemischen Zusammensetzung (Verhältnis Anionen/Kationen) vom umgebenden Kristallbereich; seltener beobachtet man Baufehler, die sich nicht durch ihre Zusammensetzung abheben, z. B. Mikrodomänen einer anderen Modifikation, Stapelfehler, Zwillings Ebenen und Antiphasengrenzen^[50,51]. Das Verhältnis Anionen/Kationen in eng begrenzten Defektbereichen der Blockstrukturen läßt sich in vielen Fällen aus der elektronenmikroskopisch beobachteten Struktur erschließen^[48,59], insbesondere wenn die Bauelemente des gestörten Bereichs (z. B. die Koordinationspolyeder und ihre Verknüpfungsweisen) aus der röntgenographischen Untersuchung der ungestörten Matrix oder einer anderen verwandten Struktur gut bekannt sind und an-

zunehmen ist, daß eine „vollbesetzte“ Kristallstruktur vorliegt. Einzelne Punktdefekte, die mit der Transmissionselektronenmikroskopie nicht nachweisbar sind, lassen sich bei dieser Berechnungsweise nicht berücksichtigen. Die – trotz der Bezeichnung „extended defects“ – sehr geringe Größe der Mikrodomänen und anderer Defektbereiche, die in vielen Fällen auch für eine Feinbereichsbeugung (Abschnitt 3.5) noch nicht ausreicht, hat bisher eine unmittelbare chemisch-analytische Bestimmung ihrer Zusammensetzung verhindert.

4.2. Mikroheterogenität, Mikrodomänen

Untersucht man die Phasenverhältnisse in einem Mehrstoffsystem, so wird die Antwort auf die Frage, ob eine Probe noch als homogen anzusehen oder bereits als heterogen einzustufen ist, außer durch eine strukturelle Ähnlichkeit besonders durch die Teilchengröße der nachzuweisenden Fremdphase beeinflusst. So ist die Guinier-Methode, die eine röntgenographische Untersuchung polykristalliner oder pulverförmiger Proben mit hoher Empfindlichkeit ermöglicht, um so *weniger* empfindlich, je ähnlicher die Diagramme werden. Das heißt: je größer die strukturelle Verwandtschaft der Phasen ist^[22], um so ungenauer wird die Festlegung der Zusammensetzung von Phasengrenzen in einem Mehrstoffsystem. So ist z. B. im System TiO₂-Nb₂O₅ noch 1% der Verbindung (Ti,Nb)O_{2.33} neben Rutil nachweisbar, während die relative Nachweisempfindlichkeit für (Ti,Nb)O_{2.483} neben (Ti,Nb)O_{2.489} mit 17% bereits um eine Größenordnung geringer ist, da sich die Diagramme dieser Phasen nur noch in sehr schwachen Reflexen unterscheiden. Der röntgenographische Nachweis der Phasenreinheit wird in Frage gestellt, wenn die Teilchen oder die einheitlichen Bereiche einer nachzuweisenden Fremdphase für diese Methode zu klein sind („Mikroheterogenität“), was z. B. durch Entmischung bedingt sein kann. Bei der röntgenographischen Untersuchung von „Einkristallen“ (Mosaikkristallen) ist in Betracht zu ziehen, daß eine scheinbar wohlgeordnete Matrixstruktur stellenweise kohärent eingefügte Bereiche („Mikrodomänen“) einer oder mehrerer Nachbarphasen aufweisen kann, ohne daß derartige Baufehler röntgenographisch identifizierbar wären (Abschnitt 3.7).

Elektronenmikroskopisch ließ sich oftmals in röntgenographisch (Guinier-Methode) einheitlich erscheinenden Präparaten Mikroheterogenität nachweisen. So fand *Allpress*^[60] in Guinier-reinem (Ti,Nb)O_{2.483}, dessen Bauprinzip durch die davon verschiedene Zusammensetzung TiNb₅₂O₁₃₂ (wie Nb₅₃O₁₃₂; Abb. 3) zu beschreiben ist, Mikrodomänen der niedrigeren Nachbarphase TiNb₂₄O₆₂ und der bisher unbekannten Verbindung Ti₂Nb₇₆O₁₉₄ (TiNb₃₈O₉₇). Die elektronenmikroskopisch beobachtete Inhomogenität eines Präparats wie (Ti,Nb)O_{2.483} scheint uns jedoch für eine Einstufung in einem Zweiphasengebiet des Systems nicht auszureichen. Würde man z. B. in diesem Fall der reinen Phase eine Zusammensetzung oberhalb von (Ti,Nb)O_{2.483} zuschreiben, so wäre unverständlich, weshalb die Zusammensetzung (Ti,Nb)O_{2.485} bereits röntgenographisch heterogen ist, wie das Vorliegen der höheren Nachbarphase (Ti,Nb)O_{2.489} mit H-Nb₂O₅-Struktur zeigt. Analoge Verhältnisse im System NbO₂-Nb₂O₅ (Abb. 3) stützen die Überlegungen zur Abgrenzung der vorliegenden Phasen^[22]. Da eine Entmischung beim Abkühlen der Proben wegen der beobachteten Reaktionsträgheit dieser Oxide auszuschließen ist, scheint hier die

Gleichgewichtseinstellung innerhalb des festen Stoffes noch nicht vollständig zu sein. Dafür sprechen auch Beobachtungen im System $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ ^[61], wo im selben Kristallbruchstück elektronenmikroskopisch sowohl Bereiche der niedrigeren als auch der höheren Nachbaphase gefunden wurden.

Bemerkenswert ist, daß sich vor Erreichen des Endzustandes Mikrodomänen der Verbindung $\text{Ti}_2\text{Nb}_{76}\text{O}_{194}$ bilden konnten. Diese Verbindung wurde im stabilen System $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ nicht beobachtet und ist möglicherweise metastabil. Zwischen der Matrix $\text{TiNb}_{52}\text{O}_{132}$ und den Mikrodomänen von $\text{Ti}_2\text{Nb}_{76}\text{O}_{194}$ besteht eine enge Strukturverwandtschaft. $\text{TiNb}_{52}\text{O}_{132}$ ist als 1:1-Hybridphase^[21] der Strukturen $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ und $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70}$ ($\text{H-Nb}_2\text{O}_5$) aufzufassen, $\text{Ti}_2\text{Nb}_{76}\text{O}_{194}$ als 2:1-Hybridphase mit den gleichen Bauelementen. In beiden Strukturen ist deshalb auch das Verknüpfungsprinzip der Bauelemente gleich.

Mikrodomänen, die sich im Verknüpfungsprinzip und in der Größe der Bauelemente (Blöcke) von der Matrix grundlegend unterscheiden, wurden kürzlich im System $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}$

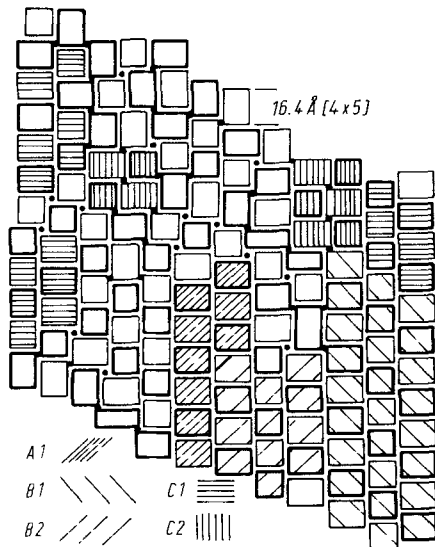
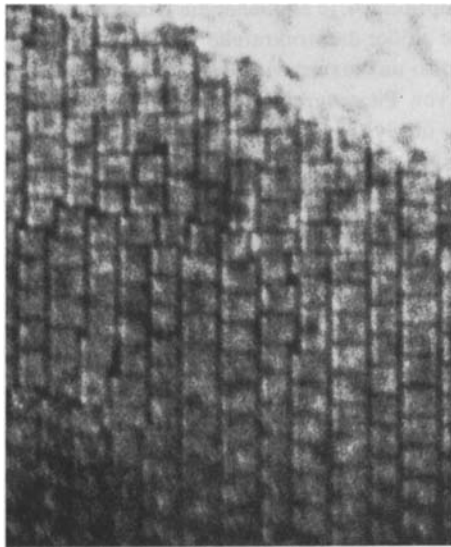


Abb. 11. a) Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme und b) Interpretation eines stark gestörten Kristallbereichs. Präparatzusammensetzung $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:WO}_3 \approx 6:1$, Abscheidungstemperatur 780°C . Mikrodomänen von fünf Strukturvarianten (Tabelle 3) sind durch unterschiedliche Strichelung hervorgehoben. Von den Kantenverknüpfungen ist nur die ungewöhnliche Verknüpfung über die längere Blockkante (wie in Abb. 2d) gekennzeichnet.

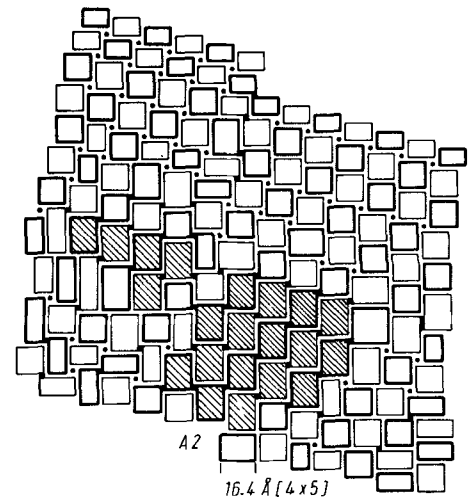
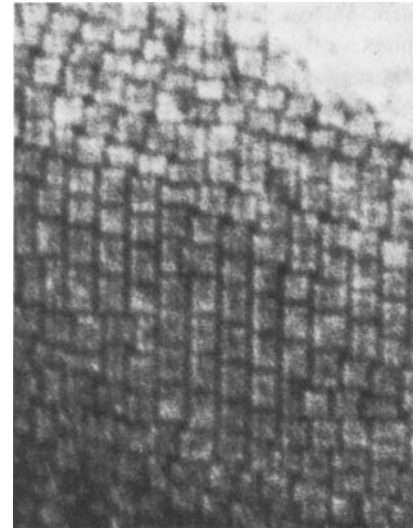


Abb. 12. a) Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme und b) Interpretation eines zweiten Kristallbereichs aus dem Präparat von Abb. 11. Die ungewöhnliche Verknüpfung über die längere Kante der $[4 \times 5]$ -Blöcke ist besonders hervorgehoben.

WO_3 an Kristallen der ungefähren Zusammensetzung $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:WO}_3 \approx 6:1$ gefunden^[62]. Unter gleichgewichtsnahen Bedingungen kristallisierende 6:1-Präparate sind einheitlich aus (3×4) -Blöcken aufgebaut und wie in Abbildung 2a verknüpft^[20]. Werden die Kristalle jedoch bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur von $\approx 780^\circ\text{C}$ über eine chemische Transportreaktion^[63] aus der Gasphase abgeschieden, so ist ihr Aufbau stark gestört. Wie aus den Abbildungen 11–13 hervorgeht, lassen sich bereits in *einem* Kristallbruchstück zahlreiche Mikrodomänen mit unterschiedlicher Struktur nachweisen^[62]. Von besonderem Interesse sind die Kantenverknüpfungen; sie verbinden in einer im System $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ bisher nicht beobachteten Weise (Abb. 2b–d) die Blöcke, die eine für diese Verknüpfungsart bisher unbekannte Größe von $[4 \times 5]$ Oktaedern besitzen. Unerwartet ist auch die Verknüpfung über die längere Blockkante (Abb. 2d) in den Bereichen A2 und C2. Eine Zusammenstellung der als Mikrodomänen beobachteten ungewöhnlichen Strukturen bringt Tabelle 3 (zur Berechnung der Zusammensetzung vgl. ^[48,59]). Makroskopisch einheitliche Präparate mit einer der genannten Strukturen ließen sich bisher nicht herstellen. Zweifellos haben bei der verhältnismäßig niedrigen Tempe-

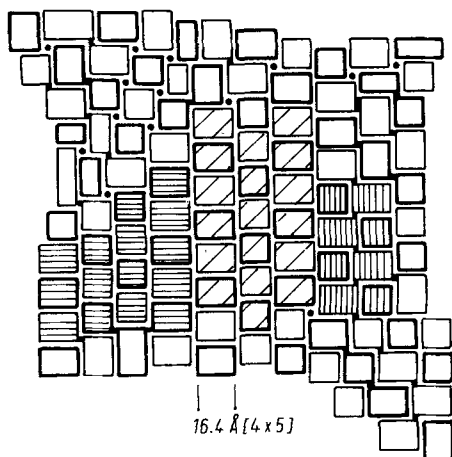
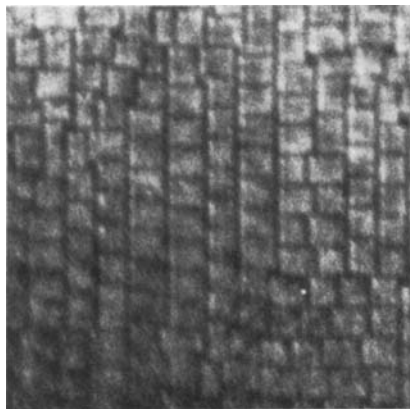


Abb. 13. a) Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme und b) Interpretation eines dritten Kristallbereichs aus dem Präparat von Abb. 11. Mikrodomänen von C1 und C2 (mit reißverschlußartiger Verknüpfung) sowie von B2 sind deutlich ausgebildet. Daneben erkennt man wie in Abb. 12 einzelne Blöcke von abweichender Größe (z. B. $[3 \times 6]$) und mit ungewöhnlichen Verknüpfungsweisen (z. B. rechts oben), vgl. Abschnitt 4.4.

Tabelle 3. Struktur von Mikrodomänen in Abb. 11–13. Verknüpfung der Blöcke über die kürzere (k) bzw. längere (l) Blockkante (vgl. Abb. 2c bzw. d); monokline Abfolge der Blockreihen = (m); orthorhombische Abfolge = (o).

| Bereich | Zusammensetzung | $O/\sum M$ ($M = Nb, W$) | Größe und Verknüpfung der Blöcke |
|---------|---------------------|-------------------------------|----------------------------------------|
| A1 | $W_2Nb_{18}O_{51}$ | 2.55 | $[4 \times 5]$ (k, m) |
| A2 | $W_2Nb_{18}O_{51}$ | 2.55 | $[4 \times 5]$ (l, m) |
| B1 | $W_4Nb_{52}O_{142}$ | 2.536 | $[4 \times 4] + 2 [4 \times 5]$ (k, m) |
| B2 | $W_4Nb_{52}O_{142}$ | 2.536 | $[4 \times 4] + 2 [4 \times 5]$ (k, o) |
| C1 | $W_2Nb_{34}O_{91}$ | 2.528 | $[4 \times 4] + [4 \times 5]$ (k) |
| C2 | $W_2Nb_{34}O_{91}$ | 2.528 | $[4 \times 4] + [4 \times 5]$ (l) |

ratur, bei der diese Kristalle unter Mitwirkung der Gasphase gewachsen sind, Ungleichgewichte eine Rolle spielt.

4.3. Planare Defekte, Wadsley-Defekte

Wie röntgenographische Strukturuntersuchungen gezeigt haben^[64,65], sind für die gesetzmäßige Abfolge eng benachbarter strukturverwandter Hägg-Magnéli-Phasen^[22] (z. B. Abb. 3, Tabelle 1 sowie Systeme MoO_2 - MoO_3 , WO_2 - WO_3 , Ti_2O_3 - TiO_2 , V_2O_3 - VO_2 u. a.^[64–67]) besondere Strukturelemente, die „shear planes“, charakteristisch^[50]. Diese lassen sich durch Ebenen beschreiben, in denen die Koordinationsoktaeder (über ihre Kanten oder Flächen) besonders eng miteinander verknüpft sind (Abb. 4c); die weniger dichte „Matrix“-Struktur (z. B. vom ReO_3 - oder Rutiltyp) erscheint

dadurch periodisch in „Schichten“ oder „Blöcke“ aufgeteilt. Der Abstand der Verknüpfungsebenen voneinander kann schrittweise variieren (strukturverwandte Reihen, z. B. Tabelle 1) wie auch ihre kristallographische Richtung; beides wurde durch elektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigt^[9,51,61].

Kommt die Zusammensetzung eines Kristalls sehr nahe an die der Matrixstruktur (z. B. WO_3 mit ReO_3 -ähnlichem Aufbau in Abb. 4) heran, so wird der Abstand der „shear planes“ voneinander für eine geordnete Verteilung zu groß. „Shear planes“ sind daher bei hinreichender Verdünnung (siehe Abb. 4a)^[33,34] als nichtperiodische Baufehler, mit zunehmender Annäherung dagegen als Bauelemente geordneter Kristallstrukturen (Hägg-Magnéli-Phasen) anzusehen. Diese Betrachtungsweise gilt vorzugsweise für Systeme oder strukturverwandte Reihen, die nach oben durch eine Phase mit der Matrixstruktur (WO_3 , TiO_2 , VO_2) begrenzt werden; sie versagt z. B. bei Nb_2O_5 -reichen Systemen mit den senkrecht zueinander verlaufenden Verknüpfungsebenen (Abb. 1) der Blockstrukturen. Hier ist ein Übergang in eine denkbare Matrixstruktur, die durch das systemfremde ReO_3 (bzw. NbO_2F oder WO_3) repräsentiert wird, und eine damit verbundene weitgehende Verdünnung der „shear planes“ chemisch nicht zu erreichen (ReO_3), oder es treten bei der Annäherung an die Grenzzusammensetzung (NbO_2F , WO_3) „fremde“ Strukturen auf. Bei diesen Stoffen erscheint es sinnvoller, „Blöcke“ oder „Blockreihen“ als Bauelemente anzusehen. Beide können nichtperiodisch als Baufehler auftreten, da sie sich kohärent in die Strukturmatrix einfügen lassen (zu vereinzelt Blöcken als Baufehler vgl. Abschnitt 4.4).

Blockreihen mit abweichender Größe der Blöcke, sog. Wadsley-Defekte (Abschnitt 1), wurden bei zahlreichen elektronenmikroskopischen Untersuchungen^[5,60,61,68] als Baufehler in Blockstrukturen nachgewiesen; Abbildung 14 zeigt die Aufnahme eines Präparats von $W_3Nb_{14}O_{44}$ mit zwei abweichenden Blockreihen^[62]. Man sieht eine Reihe von $[4 \times 3]$ -Blöcken, wie sie die Verbindung $WNb_{12}O_{33}$ aufbauen, und eine Reihe von $[4 \times 6]$ -Blöcken; eine aus dieser Blocksorte einheitlich aufgebaute Verbindung $W_7Nb_{18}O_{66}$ ist bisher nicht bekannt. Das durch die $[4 \times 3]$ -Blöcke verursachte WO_3 -Defizit (Erniedrigung von $O/\sum M$) wird durch die $[4 \times 6]$ -Blöcke überkompensiert, so daß dem Defektbereich das Verhältnis $O/\sum M = 2.605$ zukommt, während für die Matrix $W_3Nb_{14}O_{44}$ $O/\sum M = 2.588$ gilt^[62]. Kompensieren sich ihre Zusammensetzungen teilweise oder vollständig, so können Wadsley-Defekte durch Tempern ausheilen^[61]. Nichtperiodisch angeordnete „shear planes“ (z. B. in WO_{3-x}) werden unter diesen Bedingungen eine Ordnung zu erreichen suchen, können jedoch ohne Änderung der Bruttozusammensetzung eines Präparats nicht verschwinden.

Die im elektronenmikroskopischen Bild in der Projektion erkennbaren Blockreihen sind dreidimensionale „Schichten“. Ihre Schichtdicke ist senkrecht zur Blickrichtung durch die Blockgröße bedingt; die gesamte Ausdehnung eines Baufehlers ergibt sich aus der Anzahl der dazugehörenden Blockreihen, d. h. sie beträgt für die beiden Reihen in Abbildung 14 zusammen ca. 30 Å. Wegen ihrer dreidimensionalen Ausdehnung lassen sich diese Baufehler kaum noch als „planare Defekte“ ansprechen – wir bevorzugen deshalb den Begriff Wadsley-Defekt. Wie man am Oktaedermodell erkennt (Abb. 4c), haben auch einzelne „shear planes“, z. B. in einer

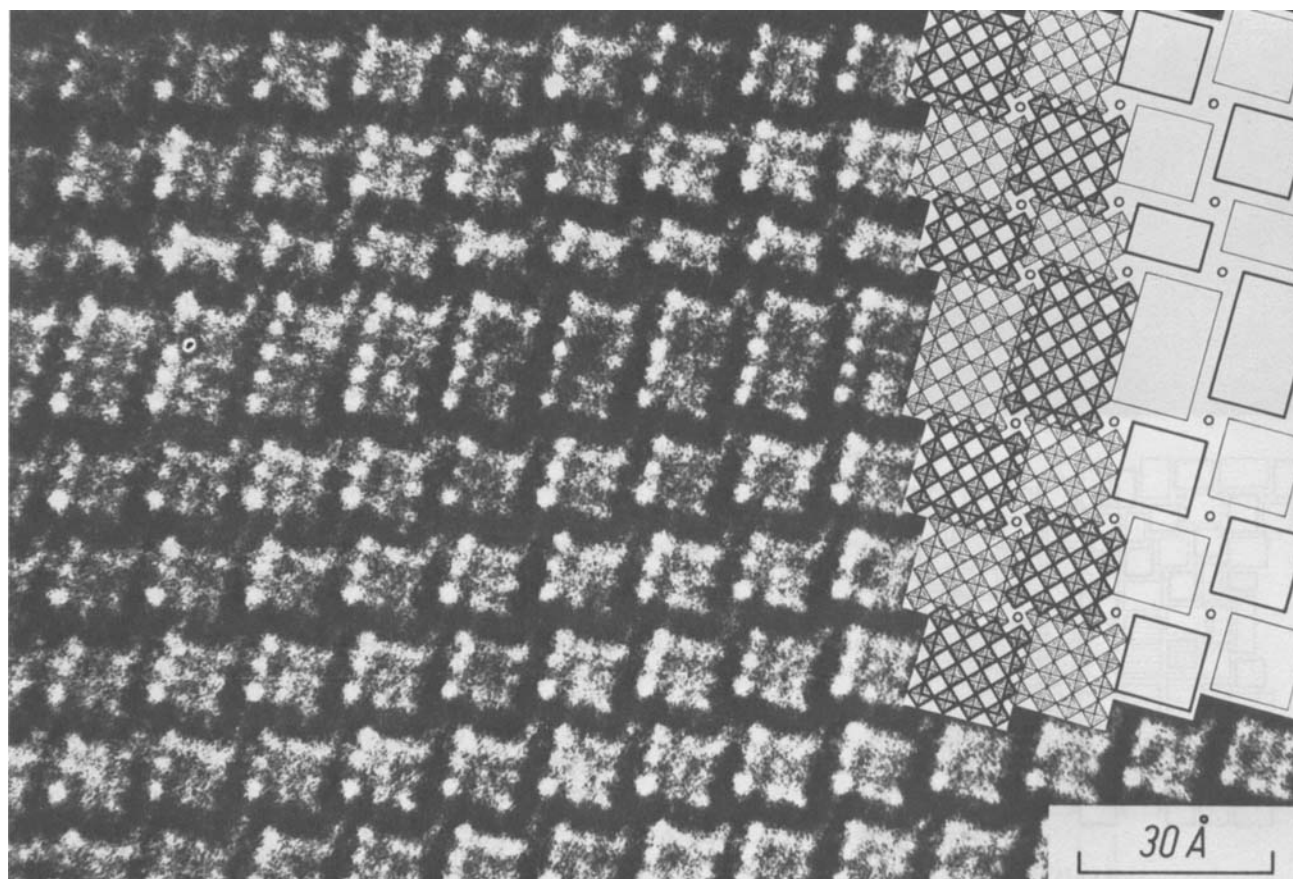


Abb. 14. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines Präparats von $W_3Nb_{14}O_{44}$ mit Wadsley-Defekten. Die Interpretationsweise (vgl. Abb. 1 und 2a) ist angegeben. Die hellen Punkte entsprechen den in der Durchstrahlungsrichtung liegenden Zwischenräumen (Perowskitlücken) in den Oktaederblöcken.

WO_3 -Matrix, eine räumliche Ausdehnung und sind deshalb nicht streng als zweidimensionale Defekte anzusehen.

Folgen mehrere Blockreihen abweichender Blocksorten *geordnet* aufeinander, so ist nicht zu entscheiden, ob ein solcher Bereich ein (breiter) Wadsley-Defekt oder eine (schmale) Mikrodomäne (ggf. mit einer eigenen neuen Struktur) ist; wir sprechen von Mikrodomänen (Abschnitt 4.2), wenn zwei oder mehr Blockreihen *geordnet* aufeinanderfolgen^[62]. In allen genannten Fällen trifft die Bezeichnung „extended defect“ zu. Wie viele periodisch angeordnete Schichten nötig sind, damit im thermodynamischen Sinn von einer Phase gesprochen werden kann, ist für die vorliegenden Stoffe noch nicht bekannt.

Das Auftreten von „shear planes“ und Wadsley-Defekten ist nicht auf Strukturen beschränkt, die überwiegend aus Koordinationsoktaedern aufgebaut sind. Beispiele für die Anwendbarkeit dieser Betrachtungsweise auf Strukturen mit tetraedrischen Bauelementen bietet die große Stoffgruppe der Silicate^[69].

4.4. Vom makroskopischen zum eng begrenzten Defekt

Durch chemischen Transport^[63] aus der Gasphase abgeschiedene Kristalle^[48,62] zeigten rasterelektronenmikroskopisch^[7] in vielen Fällen Unregelmäßigkeiten oder „makroskopische“ Baufehler, die sich als Kanäle oder Röhren erwiesen, die den Kristall in Wachstumsrichtung durchzie-

hen^[70,71]. Das Kristallindividuum des ternären Oxids $Nb_2O_5:WO_3=8:5$ (Abb. 15) ist ein Beispiel^[71]. Um Vergleichsmaterial zum „Mitwachsen“ von Baufehlern während des Längenwachstums solcher nadel- oder stäbchenförmiger Kristalle zu gewinnen, wurden Kristallbruchstücke dieses Präparats mit der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie untersucht^[72]. Neben größeren Röhrenöffnungen, auf deren Wiedergabe hier verzichtet wurde, beobachtet man Baufehler dieser Art bis zur Größenordnung der Elementarzellen hinab (Abb. 16). Die hier erkennbaren extrem kleinen Röhrenöffnungen, die eine geringere Ausdehnung als z. B. Wadsley-Defekte haben, könnten bereits als „eng begrenzte“ Defekte angesehen werden. Die Beobachtungen sprechen dafür, daß die Vorgänge bei der Entstehung und dem „Mitwachsen“ von Röhrenöffnungen und Baufehlern offenbar nicht prinzipiell voneinander verschieden sind, soweit es die vorliegenden Blockstrukturen betrifft. Anders dürfte die Situation bei flächenhaft ausgedehnt wachsenden Kristallen wie MoO_3 sein, die in seltenen Fällen ebenfalls „Löcher“ (Durchmesser ca. 1000 Å) haben^[13].

Eng begrenzte Defekte verschiedener Art werden besonders in Präparaten beobachtet, die bei Ungleichgewichts-Bedingungen gewonnen wurden. So ergab auch die Abscheidung durch chemischen Transport bei niedriger Temperatur besonders stark gestörte Kristalle, z. B. im System $Fe_2O_3-Nb_2O_5$ ^[47] oder $Nb_2O_5-WO_3$ ^[48,62]. Wie die Abbildungen 11–13 zeigen, kommen Wadsley-Defekte (Abschnitt 4.3) bei der hier gewählten Abscheidungstemperatur von 780 °C praktisch nicht vor; außer unterschiedlichen Mikrodomänen (Abschnitt 4.2) sind *einzelne* Blöcke zu erkennen, die sich durch

[*] Die Aufnahmen wurden im Strahlencentrum der Universität Gießen angefertigt.



Abb. 15. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines $W_5Nb_{16}O_{55}$ -Kristalls mit röhrenartigen Hohlräumen in Wachstumsrichtung. Durchmesser des nadelförmigen Kristalls etwa 0.1 mm.

eine ungewöhnliche Verknüpfung um einen hellen Punkt zu erkennen. Abbildung 18 gibt die Anordnung der Blöcke wieder, verzichtet jedoch auf die Interpretation der Verknüpfung in diesem Bereich. Wenn man berücksichtigt, daß eine Anordnung mit mehreren terminalen O-Teilchen (Oktaeder-

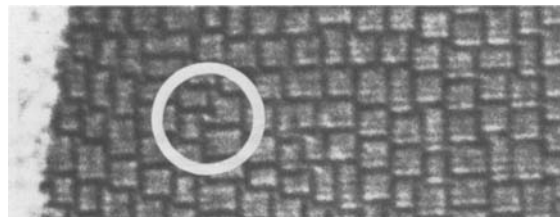


Abb. 17. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines $W_3Nb_{14}O_{44}$ -Präparats mit eng begrenztem Defekt (eingekreist). Der helle Punkt deutet auf eine Lücke hin (vgl. Abb. 18 und 19).

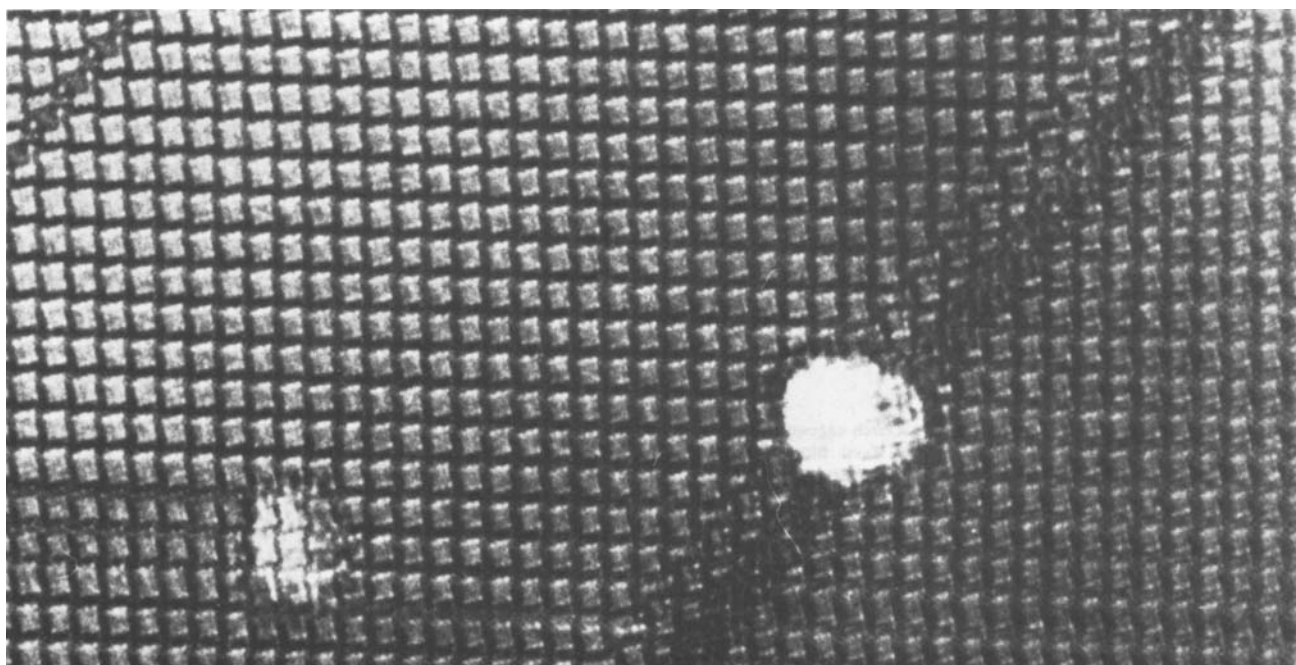


Abb. 16. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines Bruchstücks des Kristalls von Abb. 15. Durchstrahlungsrichtung längs der kurzen kristallographischen Achse (Wachstumsrichtung). In einer Matrix von $[4 \times 5]$ -Blöcken sind neben anderen Baufehlern zwei nicht vollständig durchgehende Röhren im Querschnitt zu erkennen (Durchmesser ca. 50–60 Å). Die dunklen diagonalen „Bänder“ sind Defekte in b-Richtung (Abschnitt 6).

Größe und Verknüpfungsart sowie durch das Verhältnis Anionen/Kationen^[48,59] von ihrer Umgebung abheben und ebenso wie einzelne außergewöhnliche Verknüpfungen als eng begrenzte Baufehler angesehen werden können.

Ob die aus Kristallstrukturbestimmungen bekannten Verknüpfungen (Abb. 2a–c) vorliegen oder ob ungewöhnliche Verknüpfungen (z. B. Abb. 2d) beteiligt sind, läßt sich aus der Lage der Blöcke zueinander und den beobachteten Kontrastverhältnissen beurteilen. In dieser Weise konnten vereinzelt auftretende besondere Verknüpfungen und „Lücken“ im Polyedergerüst auch dann noch erschlossen werden, wenn die Grenze des elektronenmikroskopischen Auflösungsvermögens erreicht war^[48].

Abbildung 17 zeigt einen stark gestörten Bereich eines Kristalls mit der Zusammensetzung $Nb_2O_5:WO_3 \approx 7:3$ (Abscheidungs-temperatur 800 °C); im eingekreisten Bereich ist

spitzen) unwahrscheinlich ist^[48], gelangt man zur Anordnung der R1-Typ-Lücke (zur Benennung vgl. ^[48]) in Abbildung 19. In dieser Abbildung ist eine Auswahl weiterer Lücken wiedergegeben; zwischen den beiden Interpretationsmöglichkeiten für die S-Typ-Lücke kann aufgrund der zur Zeit erreichbaren Auflösung noch nicht entschieden werden^[48]. Außer der R-Typ-Lücke, die ein Strukturelement der Verbindung $NaNb_{13}O_{33}$ ^[73] ist, wurden alle bisher bekannten Lücken ausschließlich als Baufehler gefunden. Wegen ihrer außerordentlich geringen Ausdehnung in der Beobachtungsebene dürfte hier die Bezeichnung „eng begrenzter Defekt“ am besten zutreffen.

5. Bestimmung der Kristallstruktur

Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie ermöglicht es in günstigen Fällen, die Kristallstruktur in äu-

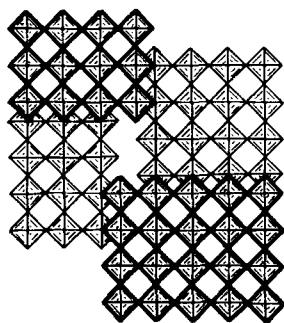


Abb. 18. Interpretation des eng begrenzten Defekts in Abb. 17. Die Anordnung der Blöcke läßt sich aus der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahme und den kristallographischen Daten ableiten; die Situation im Zentrum der Verknüpfung ist offen gelassen (vgl. Text).

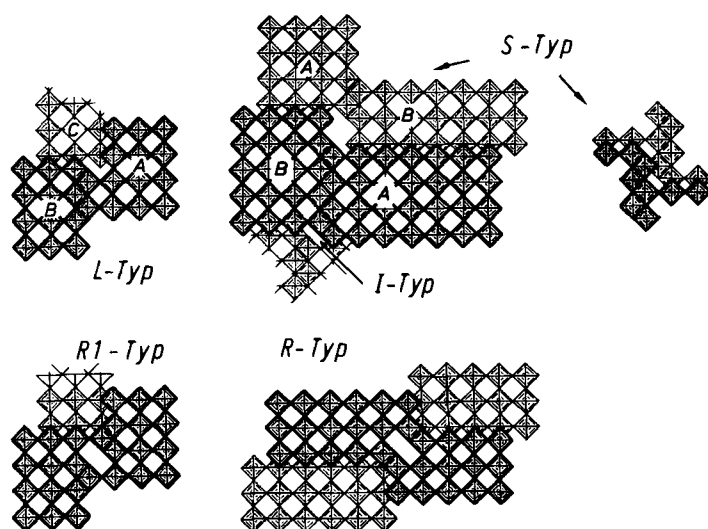


Abb. 19. Modelle für einige eng begrenzte Defekte. Durch ungewöhnliche Verknüpfungen der Blöcke ergeben sich „Lücken“ (vgl. Text). Blöcke, deren O/ Σ M-Werte in unterschiedlicher Weise berechnet werden müssen [48], sind A, B, C gekennzeichnet.

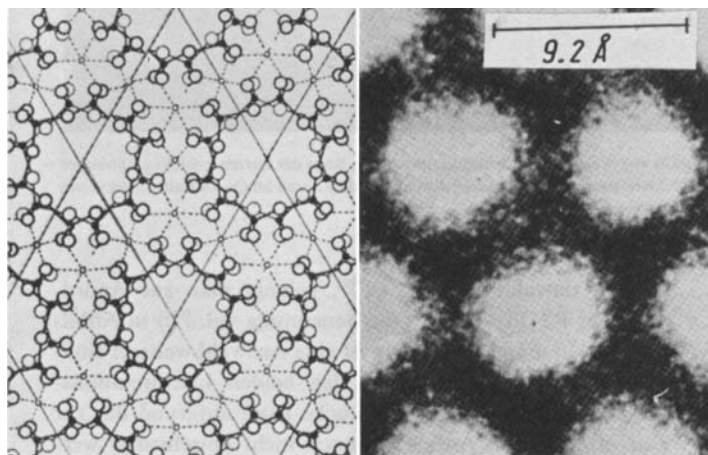


Abb. 20. Rechts: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Beryll [74]. Die Beobachtungsrichtung längs der hexagonalen c-Achse ermöglicht es, das Bauprinzip (Ringe aus SiO₄-Tetraedern) deutlich zu erkennen. Links: Idealstruktur von Beryll (Al₂Be₃Si₆O₁₈) im gleichen Maßstab.

ßerst kleinen Proben direkt zu ermitteln; die Bestimmung genauer Lageparameter bleibt allerdings zunächst noch den röntgenographischen Methoden vorbehalten^[42]. Die Elektronenmikroskopie liefert neben den Informationen der Feinbeugung mit der Transmissionsaufnahme eine Projektion der Kristallstruktur in der gewählten, günstigen Rich-

tung (vgl. Abschnitt 3.10). Die Abbildung kann grundsätzlich auch zur Strukturaufklärung, zumindest hinsichtlich des Prinzips, ausgenutzt werden. Um Fehlinterpretationen zu vermeiden, ist jedoch eine gewisse Kenntnis des zu erwartenden Bildkontrastes unerlässlich (Abschnitt 6). Weiterhin nimmt die Sicherheit der Interpretation elektronenmikroskopischer Aufnahmen zu, wenn man weiß, wie verwandte, gut bekannte Strukturen bei Hochauflösung abgebildet werden; dies ist im allgemeinen bei den hier besprochenen Arbeiten der Fall. Untersuchungen auf dem Silicatgebiet^[57,74] – zunächst ohne solches Vergleichsmaterial – geben einen Eindruck von der Leistungsfähigkeit der Methode. Ein anschauliches Beispiel für eine elektronenmikroskopische Strukturabbildung ist die Aufnahme von Beryll (Abb. 20)^[74], dessen Kristallstruktur man schon lange aus röntgenographischen Untersuchungen kennt.

Wie bereits frühzeitig erkannt wurde (Abschnitt 2.2), ist das Elektronenmikroskop bei der Strukturaufklärung von Nutzen, wenn die Anwendung anderer Beugungsmethoden durch folgende Gegebenheiten erschwert oder verhindert wird:

- Bei besonders großen Elementarzellen, z. B. Überstrukturen oder den in Abschnitt 2.2 genannten Hybridphasen^[21], bei Stapelvarianten wie Barium-ferriten^[75] oder hexagonalen Polytypen von perowskit-verwandten Strukturen^[76,77].
- Bei Strukturen, die nicht als einheitliche Kristalle zugänglich sind, d. h. die nur in sehr kleinen Bereichen existieren. Dies gilt besonders für die Strukturbestimmung von Mikrodomänen, die mitunter nur wenige Elementarzellen umfassen (vgl. Abschnitt 4.2).

Darüber hinaus kann eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme wie etwa Abbildung 20 sehr schnell einen Eindruck vom Bauprinzip vermitteln und damit wertvolle Hinweise für eine detaillierte röntgenographische Strukturuntersuchung liefern.

Im allgemeinen treffen bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen die Gegebenheiten a) und b) zusammen; dies war z. B. bei der Untersuchung Nb₂O₅-reicher Systeme mit Blockstrukturen der Fall. Die in den Abbildungen 11–13 erkennbaren neuen Strukturvarianten, die bisher ausnahmslos nur in sehr kleinen Bereichen (Mikrodomänen, vgl. Abschnitt 4.2) nachgewiesen werden konnten, sind zum überwiegenden Teil Hybridphasen (B1, B2, C1, C2 in Tabelle 3); weitere Strukturvarianten des Systems Nb₂O₅-WO₃ sind bekannt^[62,78] oder werden zur Zeit untersucht^[72]. Ein Beispiel zum System TiO₂-Nb₂O₅^[60] wurde in Abschnitt 4.2 erwähnt.

Metastabile Feststoffe sind oft nicht oder nur sehr schwierig als gutkristallisierte Präparate zu erhalten, oder es stehen nur äußerst geringe Probemengen zur Verfügung; dies geht auch aus den genannten Beobachtungen an Mikrodomänen hervor. Auch in diesem Fall (b) können elektronenmikroskopische Untersuchungen weiterführen; Beispiele sind eine neue, metastabile Modifikation von FeNbO₄^[79] oder die Oxidationsprodukte von Nb₁₂O₂₉ und weitere Phasen zwischen Nb₁₂O₂₉ und Nb₂O₅^[80,81].

6. Ausblick

Im vorliegenden Fortschrittsbericht wurden Anwendungen der hochauflösenden Transmissionselektronenmikrosko-

pie am Beispiel der Nioboxide und nioboxidhaltigen Systeme besprochen; die Methode ist auch auf andere Feststoffe angewendet worden (z. B. [9, 10, 12, 13, 33, 34, 54–57, 74–77]). Blockstrukturen gaben nicht nur den Anstoß für diese Arbeitsrichtung (Abschnitt 2.2), sondern sind, da sie längs einer kurzen kristallographischen Achse durchstrahlt werden können (Abschnitt 3.10), auch hervorragende Modelle zum Studium von Baufehlern und zur Erprobung und Weiterentwicklung der Untersuchungsmethoden.

Bei der Interpretation wurde zunächst davon ausgegangen, daß sich die abgebildeten Baufehler wie die umgebende ungestörte Struktur in der Durchstrahlungsrichtung ununterbrochen periodisch im Kristall fortsetzen. Dies gilt, wie wir inzwischen wissen, nicht uneingeschränkt; auf die (z. B. in Abbildung 16) zu beobachtenden „Defekte in b-Richtung“ (d. h. in der Durchstrahlungsrichtung)^[82] kann hier aber ebenso wie auf die „Punktdefekte“ nach Iijima^[83] nicht näher eingegangen werden. Abweichungen in der Besetzung der (ebenfalls in der Durchstrahlungsrichtung angeordneten) Tetraederplätze (Abb. 1 und 2a), wie sie an $\text{GeNb}_{18}\text{O}_{47}$ erstmals näher untersucht wurden^[84], sind von besonderem Interesse, denn mit ihnen lassen sich möglicherweise die in Abbildung 3 wiedergegebenen Unterschiede zwischen den Zusammensetzungen der idealen und realen Strukturen erklären^[21, 51]. Bei weiteren Arbeiten wird Fehlordnungen in der Durchstrahlungsrichtung besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden müssen.

Bei den hier besprochenen Untersuchungen haben wir darauf geachtet, keine „Artefakte“ zu beobachten, die durch die Vorbehandlung oder Strahlenbelastung der Präparate erzeugt (Abschnitt 3.8) oder durch falsche Kontrastverhältnisse vorgetäuscht werden können. Technische Weiterentwicklungen und systematische Arbeiten, die die folgenden Fragen auch für andere als die von uns untersuchten Stoffe beantworten, erscheinen uns dringend notwendig:

- 1) Erzeugt die mechanische oder andere Probenvorbehandlung oder -zerkleinerung bereits Baufehler? (Zu mechanisch-chemischen Reaktionen vgl. ^[45].)
- 2) Wie kann man die Strahlenbelastung verringern, oder wie kann man ausschließen, daß die Probenstruktur durch die Bestrahlung verändert wird? (Zur Erzeugung von Punktdefekten vgl. ^[13, 83].)

Darüber hinaus ist noch zu diskutieren, wie sich der Einfluß der Linsenfehler verringern läßt und wie die Kontrastverhältnisse richtig interpretiert werden können. Der Linsenfehler, der vom Benutzer beeinflußt werden kann, ist der Astigmatismus. Bei handelsüblichen Mikroskopen kann der Grundastigmatismus für die Durchführung der Hochauflösung zu groß sein, was eine sinnvolle Feinabstufung der Fokussierung verhindert.

Andere wünschenswerte technische Weiterentwicklungen betreffen die mechanische Stabilität, z. B. die Unterdrückung des „Kriechens“ der Probe während der Beobachtung. Die erforderliche Stabilität der Hochspannung ($\Delta E/E$) wird verbessert, wenn man z. B. vom 100 kV- auf ein allerdings technisch weit aufwendigeres 1000 kV-Mikroskop^[11] übergeht; hierbei erhöht sich die Strahlenbelastung der Präparate nicht in gleichem Maße. Organische Molekülverbindungen sind gegenüber einer solchen Belastung besonders empfind-

lich^[85]. Als relativ beständige Modellschubstanz hat sich chloriertes Kupfer-phthalocyanin erwiesen^[86].

Oxide und Oxidfluoride des Niobs und auch andere besonders stabile Verbindungen mit geeigneten, durch Röntgen-Strukturanalyse bekannten Strukturen sind in den letzten zehn Jahren von Physikern als Modellschubstanzen herangezogen worden, um die Theorie der rechnerischen Simulation von elektronenmikroskopischen Bildern zu vervollkommen. Heute werden unter anderem Rechenmethoden benutzt, bei denen man sich den Kristall aus Schichten aufgebaut denkt („multislice method“^[87]) und die es ermöglichen, auf der Grundlage der Theorie der dynamischen Elektronenbeugung die Intensitätsverhältnisse im Hochauflösungsmikroskop zu berechnen („dynamical n-beam multislice method“)^[30, 31, 88–90]. Der Effekt des Defokus, der sphärischen Aberration, der chromatischen Aberration, der Größe der Objektiveblende usw. kann berücksichtigt werden. Besonders wichtig ist, daß sich die Modellrechnung auch auf Strukturfehler, die Besetzung von Zwischengitterplätzen usw. anwenden läßt. Nur mit solchen Modellrechnungen ist es möglich, komplizierte Kontrastverhältnisse in elektronenmikroskopischen Bildern mit hinreichender Sicherheit zu interpretieren. Solche rechnerischen parallelen Untersuchungen sind um so notwendiger, je genauer reale Strukturen untersucht werden sollen.

Eigene Untersuchungen mit der neuen Methode wären ohne begeisterungsfähige Mitarbeiter nicht möglich gewesen; besonders ist dafür Dr. H. Brunner, Dipl.-Chem. G. Heurung, Dr. H. Hibst und Dipl.-Chem. B. Meyer zu danken. Für ihre technische Mitarbeit danken wir Frau H. Geiss und Herrn M. Zahrt. Unsere Arbeiten wurden vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft großzügig unterstützt.

Eingegangen am 26. Februar 1980 [A 325]

- [1] J. M. Cowley: Diffraction Physics. North-Holland, Amsterdam 1975.
- [2] M. K. Sinha, E. W. Müller, J. Appl. Phys. 35, 1256 (1964).
- [3] M. J. Attardo, J. M. Galligan, Phys. Rev. 161, 558 (1967).
- [4] D. G. Ast, D. N. Seidman, Appl. Phys. Lett. 13, 348 (1968).
- [5] S. Andersson, J. Solid State Chem. 1, v–vi (1970).
- [6] J. G. Allpress, J. V. Sanders, A. D. Wadsley, Phys. Status Solidi 25, 541 (1968).
- [7] J. M. Cowley, S. Iijima, Phys. Today 30, 32 (1977).
- [8] J. S. Anderson, J. L. Hutchison, F. J. Lincoln, Proc. R. Soc. A 352, 303 (1977).
- [9] L. A. Bursill, J. Solid State Chem. 10, 72 (1974).
- [10] A. Hussain, L. Kihlberg, Acta Crystallogr. A 32, 551 (1976).
- [11] S. Horiuchi, K. Muramatsu, Y. Matsui, Acta Crystallogr. A 34, 939 (1978).
- [12] L. Stenberg, S. Andersson, J. Solid State Chem. 28, 269 (1979).
- [13] J. R. Fryer: The Chemical Applications of Transmission Electron Microscopy. Academic Press, London 1979.
- [14] H. Hashimoto, H. Endoh, A. Kumao, Proc. 6th Eur. Congr. EM, Jerusalem, 1, 137 (1976).
- [15] K. Izui, S. Furuno, H. Otsu, JEOL (Jpn. Electron Opt. Lab.) News 15 E(2), 2 (1977).
- [16] A. Bourret, J. Desseaux, JEOL (Jpn. Electron Opt. Lab.) News 14 E(4), 12 (1977).
- [16a] E. Brüche, Naturwissenschaften 20, 353 (1932).
- [17] M. Knoll, E. Ruska, Ann. Phys. 12, 607 (1932).
- [18] L. Reimer, G. Pfeifferkorn: Rasterelektronenmikroskopie. Springer, Berlin 1977.
- [19] J. W. Menter, Proc. R. Soc. A 236, 119 (1956).
- [20] A. D. Wadsley, S. Andersson in J. D. Dunitz, J. A. Ibers: Perspectives in Structural Chemistry. Vol. III, 1. Wiley, New York 1969.
- [21] R. Gruehn, Nat. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ. 364, Sol. State Chem., Proc. of 5th Mater. Res. Symp., Juli 1972.
- [22] R. Gruehn, Habilitationsschrift, Universität Münster 1968.
- [23] A. D. Wadsley, Acta Crystallogr. 14, 664 (1961).
- [24] R. Gruehn, Monatsh. Chem. 96, 1789 (1965).

- [25] R. Gruehn, R. Norin, Z. Anorg. Allg. Chem. 355, 176 (1967).
- [26] R. Gruehn, R. Norin, Z. Anorg. Allg. Chem. 367, 209 (1969).
- [27] R. Gruehn, Naturwissenschaften 54, 645 (1967).
- [28] S. Andersson, W. G. Mumme, A. D. Wadsley, Acta Crystallogr. 21, 802 (1966).
- [29] J. G. Allpress, Mater. Res. Bull. 4, 707 (1969).
- [30] M. A. O'Keefe, J. V. Sanders, Acta Crystallogr. A 31, 307 (1975).
- [31] A. J. Skarnulis, E. Summerville, L. Eyring, J. Solid State Chem. 23, 59 (1978).
- [32] S. Iijima, J. Appl. Phys. 42, 5891 (1971).
- [33] J. G. Allpress, R. J. D. Tilley, M. J. Stenko, J. Solid State Chem. 3, 440 (1971).
- [34] S. Iijima, J. Solid State Chem. 14, 52 (1975).
- [35] L. Reimer: Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden. 2. Aufl. Springer, Berlin 1967.
- [36] H. Ahmed, Proc. 5th Eur. Congr. EM, Manchester, 10 (1972).
- [37] Y. Harada, T. Goto, T. Someya, 8th Int. Congr. EM, Canberra 1, 110 (1974).
- [38] P. B. Hirsch, A. Howle, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan: Elektron Microscopy of Thin Crystals. Butterworths, London 1971.
- [39] E. Hornbogen: Durchstrahlungselektronenmikroskopie fester Stoffe. Verlag Chemie, Weinheim 1971.
- [40] K. W. Andrews, D. J. Dyson, S. R. Keown: Interpretation of Electron Diffraction Patterns. Adam Hilger, London 1971.
- [41] International Tables for X-Ray Crystallography. Vol. I. Kynod Press, Birmingham 1969.
- [42] J. M. Cowley, Inst. Phys. Conf. Ser. 41, 156 (1978).
- [43] P. Goodman, Inst. Phys. Conf. Ser. 41, 116 (1978).
- [44] W. Baumeister, J. Seredynski, Micron 7, 49 (1976).
- [45] H. Hibst, R. Gruehn, Z. Anorg. Allg. Chem. 440, 137 (1978).
- [46] H. Bach, Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 12, 277 (1979).
- [47] H. Brunner, R. Gruehn, W. Martin, Z. Naturforsch. B 31, 549 (1976).
- [48] G. Heurung, R. Gruehn, H. Brunner, Z. Naturforsch. B 34, 553 (1979).
- [49] A. Maas, 8th Int. Congr. EM, Canberra 1, 524 (1974).
- [50] J. S. Anderson in M. W. Roberts, J. M. Thomas: Surface and Defect Properties of Solids. Vol. 1. The Chemical Society, London 1972.
- [51] J. S. Anderson in M. W. Roberts, J. M. Thomas: Surface and Defect Properties of Solids. Vol. 3. The Chemical Society, London 1974.
- [52] N. G. Hyde, L. A. Bursill in L. Eyring, M. O'Keefe: The Chemistry of Extended Defects in Non-metallic Solids. North Holland, Amsterdam 1970.
- [53] L. Mandelcorn: Non-stoichiometric Compounds. Academic Press, London 1964.
- [54] T. Ekström, R. J. D. Tilley, J. Solid State Chem. 24, 209 (1978).
- [55] S. Iijima, J. G. Allpress, Acta Crystallogr. A 30, 29 (1974).
- [56] H. R. Wenk: Electron Microscopy in Mineralogy. Springer, Berlin 1976.
- [57] M. Czank, F. Liebau, Fortschr. Mineral. 57, Beih. 1, 23 (1979).
- [58] J. M. Cowley in L. Eyring, M. O'Keefe: The Chemistry of Extended Defects in Nonmetallic Solids. North Holland, Amsterdam 1970.
- [59] H. Hibst, R. Gruehn, Z. Naturforsch. B 33, 884 (1978).
- [60] J. G. Allpress, J. Solid State Chem. 1, 66 (1969).
- [61] J. G. Allpress, R. S. Roth, J. Solid State Chem. 3, 209 (1971).
- [62] G. Heurung, R. Gruehn, Z. Naturforsch. B 34, 1377 (1979).
- [63] H. Schäfer: Chemische Transportreaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- [64] G. Hägg, A. Magnéli, Rev. Pure Appl. Chem. 4, 235 (1954).
- [65] S. Andersson, L. Jahnberg, Ark. Kemi 21, 413 (1963).
- [66] L. Kihlberg, Adv. Chem. Ser. 39, 37 (1963).
- [67] A. D. Wadsley, Helv. Chim. Acta, Fasc. Extraord. Alfred Werner - 1967.
- [68] J. G. Allpress, J. V. Sanders, A. D. Wadsley, Acta Crystallogr. B 25, 1156 (1969).
- [69] J. E. Chisholm in M. W. Roberts, J. M. Thomas: Surface and Defect Properties of Solids. Vol. 4. The Chemical Society, London 1975.
- [70] H. Reuter, D. Söthe, J. Sturm, unveröffentlicht.
- [71] G. Heurung, Diplomarbeit, Universität Gießen 1976.
- [72] G. Heurung, R. Gruehn, unveröffentlicht.
- [73] S. Andersson, Acta Chem. Scand. 19, 557 (1965).
- [74] P. R. Buseck, S. Iijima, Am. Mineral. 59, 1 (1974).
- [75] S. Amelinckx in J. A. Venables: Developments in Electron Microscopy and Analysis. Academic Press, London 1976.
- [76] J. L. Hutchison, A. J. Jacobson, J. Solid State Chem. 20, 417 (1977).
- [77] R. J. D. Tilley, J. Solid State Chem. 21, 293 (1977).
- [78] J. G. Allpress, A. D. Wadsley, J. Solid State Chem. 1, 28 (1969).
- [79] H. Brunner, R. Gruehn, Z. Naturforsch. B 31, 318 (1976).
- [80] H. Hibst, R. Gruehn, Z. Anorg. Allg. Chem. 442, 49 (1978).
- [81] B. Meyer, R. Gruehn, unveröffentlicht.
- [82] J. G. Allpress, J. Solid State Chem. 2, 78 (1970).
- [83] S. Iijima, Acta Crystallogr. A 31, 784 (1975).
- [84] A. J. Skarnulis, S. Iijima, J. M. Cowley, Acta Crystallogr. A 32, 799 (1976).
- [85] W. Hoppe, 8th Int. Congr. EM, Canberra, 1 (1974).
- [86] K. Kobayashi in J. A. Venables: Developments in Electron Microscopy and Analysis. Academic Press, London 1976.
- [87] J. M. Cowley, A. F. Moodie, Acta Crystallogr. 10, 609 (1957).
- [88] J. G. Allpress, E. A. Hewath, A. F. Moodie, J. V. Sanders, Acta Crystallogr. A 28, 528 (1972).
- [89] D. F. Lynch, M. A. O'Keefe, Acta Crystallogr. A 28, 536 (1972).
- [90] P. M. Fields, J. M. Cowley, Acta Crystallogr. A 34, 103 (1978).