

Über ein vereinfachtes Simultanbeugungsverfahren und seine Anwendung im Übermikroskop.

Von
E. Koberstein*.

Aus der Forschungsstelle für Elektronenmikroskopie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 28. September 1954.)

Es wird über ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von Simultanbeugungsaufnahmen im Übermikroskop berichtet, welches gestattet, das Bild der eigentlichen Probe ohne jegliche Störung bei allen verfügbaren Vergrößerungen aufzunehmen und in enger Kombination hiermit das Beugungsbild derselben zusammen mit einem Eichdiagramm zu erhalten.

Dies wird durch eine getrennte Belegung der Objektfelder mit der Eich- und der Probesubstanz erreicht. Die Möglichkeit der Herstellung derartiger Doppelbeugungsbilder wird an Hand eines Beispieles als Folge der Nichtparallelität des einfallenden Bündels sowie von Ausblendeffekten an der Zentrierblende gedeutet.

1. Einleitung.

Die meisten modernen Übermikroskope lassen sich auch als Elektronenbeugungsapparaturen verwenden. Die Handgriffe, die erforderlich sind, um vom Bild zum Beugungsdiagramm und umgekehrt zu kommen, sind weitgehend vereinfacht worden, so daß die Umschaltung in kürzester Zeit vorgenommen werden kann. Es bedeutet daher wirklich keinen Aufwand mehr, bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen die Elektronenbeugung laufend als Hilfsmittel heranzuziehen.

Beim Siemens-Gerät ÜM 100, auf das sich diese Ausführungen im engeren Sinne beziehen, braucht z. B. nur die Linsendurchflutung ab-

* Derzeitige Adresse: Konstanz a. Bodensee, Reichenaustr. 13—19.

geschaltet und die Kontrastblende entfernt zu werden, Manipulationen, die in einigen Sekunden zu bewerkstelligen sind. Bei den früher gebauten Typen mußte zum gleichen Zwecke der Tubus geöffnet und damit das Vakuum unterbrochen werden, so daß dies eigentlich Geräte waren, die Übermikroskopie und Elektronenbeugung für sich gesondert in einem Apparat verwirklichen sollten. Aus verschiedenen Gründen sind diese Beugungsanordnungen jedoch den nur zum Zwecke der Elektronenbeugung gebauten Geräten stets unterlegen. Anders liegt der Fall bei den zuerst erwähnten neuen Typen. Hier ist ein wesentlicher Vorteil in der engen Kombinationsmöglichkeit beider Verfahren als besondere Untersuchungsmethode gegeben, worauf im folgenden näher eingegangen werden soll.

2. Problemstellung.

Bei kolloidchemischen Untersuchungen im Übermikroskop, bei denen zusätzlich zur elektronenoptischen Abbildung die Beugung herangezogen wird, geschieht dies hauptsächlich zum Zwecke der strukturremischen Identifizierung der Substanzen. Sei es, daß über die Natur nicht eindeutig bekannter Proben Auskunft gewünscht wird, sei es, daß die strukturremischen Veränderungen des Präparates während der Bestrahlung festgestellt werden sollen (ein praktisch recht wichtiger Fall!) oder daß sich der Vergleich von Abbildung und Beugungsdiagramm bei verschiedenartigen Einwirkungen (z. B. Wärme, chemische Agenzien und so weiter) auf das Präparat als aufschlußreich erweist. Im Gebiete der anorganischen Kolloide, das wir hier in erster Linie betrachten wollen, kommt in der Regel die Aufnahme und Auswertung von *Debye-Scherrer*-Diagrammen in Frage. Die Auswertung dieser Diagramme geschieht im wesentlichen analog wie bei der Röntgenfeinstrukturanalyse¹. Vorteilhaft läßt sich die bei *Th. Schoon*² und *H. A. Stahl*³ angegebene abgekürzte Formel

$$d_{hkl(AE)} = \lambda_{(AE)} \frac{2L \text{ (cm)}}{2R \text{ (cm)}}$$

verwenden, die für Identifizierungszwecke meist völlig ausreicht⁴. Hierbei bedeutet d_{hkl} den Netzebenenabstand der „reflektierenden“ Ebenen,

¹ Natürlich läßt sich in speziellen Fällen auch aus den durch die besondere Natur der Elektronenstrahlen gegebenen Aussagemöglichkeiten (Struktur dünner Schichten, Primärteilchengrößen usw.) ein Nutzen ziehen, doch scheinen derartige Problemstellungen eher der Untersuchung in speziellen Elektronenbeugungsapparaten vorbehalten zu sein. Im Regelfalle treten bei der kombinierten Untersuchung im Übermikroskop Fragen in den Vordergrund, wie sie vorhin kurz skizziert wurden.

² *Th. Schoon*, Angew. Chem. **52**, 245, 260 (1939).

³ *H. A. Stahl*, Chem.-Ztg. **76**, 136, 164 (1952).

⁴ Bezüglich der Korrekturen für genaueste Bestimmungen siehe: *H. Boochs*, Ann. Physik **35**, 333 (1939).

λ die Wellenlänge, R den Ringhalbmesser und L den Abstand Objekt-Platte.

Die Berechnung der für die Identifizierung nötigen d_{hkl} -Werte setzt also die Kenntnis von R , L und λ voraus. Über die Bestimmung dieser Größen im Übermikroskop und die hierbei auftretenden Fehlermöglichkeiten soll demnächst gesondert berichtet werden. Es ist bekannt, daß solche Fehler (z. B. Unsicherheit bezüglich λ , Ungenauigkeiten in der Messung von L usw.) durch Anwendung des sogenannten Simultanbeugungsverfahrens, worunter man die gleichzeitige Aufnahme des Diagrammes der Probesubstanz und des Diagrammes einer geeigneten Eichsubstanz versteht, zum Großteil ausgeschaltet werden können. Deshalb erscheint es in den meisten Fällen wünschenswert, in vielen aber auch notwendig, die Elektronenbeugungsuntersuchungen im Übermikroskop nach dem Simultanbeugungsverfahren durchzuführen.

Das Siemens-Gerät UM 100 ist mit der Simultanbeugungseinrichtung nach *Riedmiller*⁵ ausgerüstet. Diese Einrichtung bedingt jedoch eine ziemlich umständliche Verfahrensweise. Um eine Simultanbeugungsaufnahme nach dieser Methode anzufertigen, muß man das Vakuum unterbrechen, den Mikroskopibus öffnen, den Objektivpolzshuh herausnehmen und durch einen Ausblendsteg ersetzen. Dann muß alles wieder zusammengebaut und das Gerät evakuiert werden. Will man nach der Beugungsaufnahme noch einmal das elektronenoptische Bild erhalten, so muß der ganze Vorgang im umgekehrten Sinne wiederholt werden. Diese Arbeitsweise hebt jedoch den in der Einleitung besprochenen Vorteil einer engen Kombination: Beugungsaufnahme — elektronenoptische Abbildung völlig auf.

Andere Möglichkeiten, die zur gleichzeitigen Aufnahme der Diagramme von Eich- und Probesubstanz vorgeschlagen wurden, bringen bei der Anwendung im Übermikroskop ebenfalls Schwierigkeiten mit sich. So hat z. B. die Verwendung einer Aluminiumoxydhaut als Trägerfolie, wie sie für spezielle Elektronenbeugungsuntersuchungen angegeben wurde⁶, für unsere Zwecke den Nachteil, daß bei Aufnahmen stärkerer Vergrößerung durch die hierzu nötige Bestrahlung eine Kristallisation und damit eine störende Struktur der Trägerfolie auftritt. Des weiteren spricht für die üblicherweise verwendeten Kollodiumfolien, daß sie einfacher herzustellen und kontrastärmer sind. Schließlich überlagern sich im ersten Falle die Diagramme der Eich- und Probesubstanz vollständig, was besonders bei linienreichen Beugungsbildern unerwünscht ist.

Aus demselben Grund und aus der Forderung, neben dem Beugungsdiagramm das elektronenoptische Bild der Probesubstanz allein auf-

⁵ H. König, Naturwiss. 33, 443 (1946).

⁶ A. Boettcher, Kolloid-Z. 100, 229 (1942).

nehmen zu können, verbietet sich natürlich auch das direkte Zumischen einer Eichsubstanz zur Probe.

Nachfolgend wird ein neues Verfahren vorgeschlagen. Danach lassen sich dieselben Ergebnisse wie beim *Riedmillerschen* Doppelblendenverfahren auf wesentlich einfachere Art und in kürzester Zeit gewinnen, so daß die vorhin besprochene enge Kombinationsmöglichkeit mit ihren Vorteilen gegeben ist.

3. Beschreibung des Verfahrens.

Das Verfahren beruht darauf, daß man einen Teil der Objektfelder der normalerweise verwendeten „Sieben-Loch-Blende“ mit einer Eichsubstanz und die übrigen Objektfelder mit der Probesubstanz belegt.

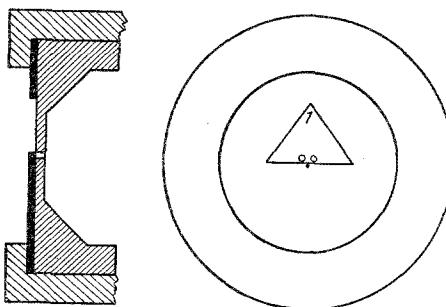
Wird nun die Objektträgerblende durch Verschieben des Kreuztisches im Gerät entsprechend eingestellt, so kann man auf einer Platte zwei teilweise überlagerte Beugungsdiagramme aufnehmen.

Die getrennte Belegung der einzelnen Objektfelder der Trägerblende wird einfach so erreicht, daß man eine Maske aus Kupfer- oder Silberfolie,

Abb. 1. Objektträger mit Abdeckmaske.

die eine dreieckförmige Öffnung besitzt (siehe Abb. 1), so vor die Objektträgerblende in die Halterungspatrone einlegt, daß die Dreieckspitze 1 auf eine in die Kappe eingeritzte Marke zeigt. Nun wird die wie üblich mit einer Kollodiumfolie überzogene Objektträgerblende eingelegt und hierauf durch Eindrücken einer kleinen Delle mit einer Stahlnadel ebenfalls an der Stelle der in die Kappe eingeritzten Marke gezeichnet. Jetzt wird die Patrone verschraubt und die Eichsubstanz aufgebracht. Ist dies geschehen, öffnet man die Patrone wiederum und legt nun die Objektträgerblende bei gleichbleibender Maske um 180° verdreht ein, so daß also die Delle am Blendenrand der eingeritzten Marke nunmehr gegenüber liegt. Hierauf verschraubt man und belegt sodann die restlichen Objektfelder mit der Probesubstanz. Das Aufbringen der Substanzen geschieht, wie sonst üblich, durch Aufstäuben, Aufdampfen, Aufrauchen oder Aufsedimentieren aus dem aufgesetzten Tropfen. Anschließend nimmt man die Maske heraus und setzt die zur Aufnahme fertige Blende wie üblich in das Gerät ein.

Bei einiger Übung kann man sich das Markieren der Blende sparen, indem man diese in der Halterungskappe nur soweit festzieht, daß noch



etwas Spielraum bleibt. Nun kann man die Maske mit einer Präparier-nadel entsprechend verschieben. Bei Verwendung von aufgerauchtem Magnesiumoxyd als Eichsubstanz lässt sich der hiermit belegte Blenden-teil gut erkennen. Der ganze Vorgang dauert nicht viel länger wie das Belegen von zwei Blenden und ist somit auch einfach und rasch durchzuführen.

Man kann also nach dieser Methode die wie sonst lediglich von der Kollodiumfolie getragene Probesubstanz bei allen verfügbaren Ver-

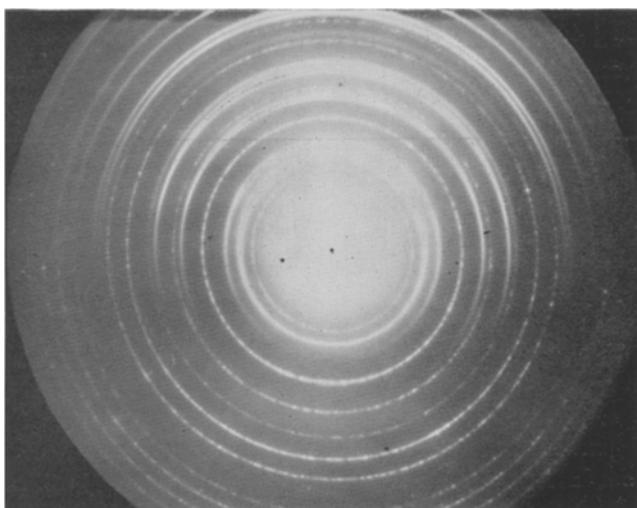


Abb. 2. Simultanbeugung MgO—Cu.

größerungen aufnehmen und hat gleichzeitig die Möglichkeit, durch einfaches und rasches Umschalten das Elektronenbeugungsdiagramm der Probesubstanz mit einem Eichdiagramm zu photographieren.

4. Anwendungsbeispiele.

Zwei beliebig herausgegriffene Beispiele zeigen die praktische Anwendung des Verfahrens⁷. Im erstenen Falle handelt es sich um aufgedampftes Kupfer (Abb. 2, Tabelle 1). Die Platte wurde photometriert und die Ausmessung der Diagramme am Photometerstreifen vorgenommen.

Abb. 3 zeigt das Beugungsbild von Ammoniumchlorid. Das Präparat wurde durch Auffangen des Rauches hergestellt, der entsteht, wenn man zwei Wattebäusche zusammenbringt, von denen der eine mit Salzsäure, der andere mit Ammoniak getränkt ist. Wie die Auswertung zeigt, liegt die im CsCl-Typ kristallisierende Tieftemperaturmodifikation vor.

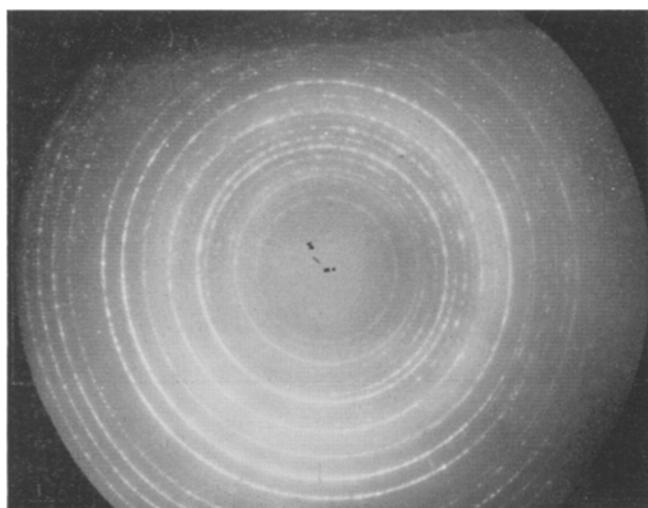
⁷ Weitere Beispiele siehe bei *E. Koberstein*, Dissertation Technische Hochschule Graz (1954).

Tabelle I. Simultanbeugung MgO—Cu.

| MgO | | | | Cu | | | | |
|-----|------|--------------|---------------------------------------|-----|------|------------|-------------------|-------------|
| Nr. | Ind. | $2R_0$ mm | d_{hkl} ber. $a = 4,203$ (AE) | Nr. | Ind. | $2R$ mm | d_{hkl} (AE) | a (AE) |
| 1 | 220 | 28,63 | 1,486 | 1 | 200 | 23,62 | 1,802 | 3,603 |
| 2 | 222 | 35,05 | 1,213 | 2 | 220 | 33,30 | 1,278 | 3,613 |
| 3 | 400 | 40,50 | 1,051 | 3 | 311 | 39,05 | 1,089 | 3,614 |
| 4 | 420 | 45,27 | 0,9397 | 4 | 331 | 51,32 | 0,829 | 3,614 |
| 5 | 422 | 49,60 | 0,8579 | 5 | 420 | 52,65 | 0,808 | 3,614 |

Auswertung photometrisch;
Strahlspannung: Zirka 80 kV.

$$a = 3,612 \pm 0,0025 \text{ AE.}$$

Abb. 3. Simultanbeugung MgO—NH₄Cl.

Bei dem zweiten Beispiel wurde direkt auf der vergrößerten Kopie ausgemessen. Es ergibt sich hierbei auch noch ein für die meisten Zwecke genügend genauer Wert der Gitterkonstanten. (In der Literatur wird $a = 3,868$ AE angegeben⁸.) Man braucht dazu die photographische Nachvergrößerung gar nicht zu kennen, sondern kann in die Formel direkt die gemessenen Werte von $2R$ einsetzen, wodurch die Auswertung sehr vereinfacht wird. Es empfiehlt sich dann aber nicht, wie sonst üblich, aus allen Ringen des Eichdiagramms den Mittelwert von $2R_0 \cdot d_0 = \lambda \cdot L = \text{konst.}$ zu berechnen, sondern man muß möglichst eng benachbarte Linien der Eich- und Probesubstanz aufeinander beziehen.

⁸ R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures. New York: Interscience Publishers' Inc. 1951.

Tabelle 2. Simultanbeugung $\text{MgO}-\text{NH}_4\text{Cl}$.

| MgO | | | | NH ₄ Cl | | | | |
|-----|------|-----------------------|--|--------------------|------|-----------|--------------------------|-----------|
| Nr. | Ind. | 2R ₀ mm | d _{hkl} ber. a = 4,203 (AE) | Nr. | Ind. | 2 R mm | d _{hkl} (AE) | a (AE) |
| 1 | 111 | 32,60 | 2,472 | 1 | 110 | 28,90 | 2,738 | 3,871 |
| 2 | 200 | 37,65 | 2,102 | 2 | 111 | 35,40 | 2,235 | 3,871 |
| 3 | 220 | 53,00 | 1,486 | 3 | 200 | 40,70 | 1,944 | 3,888 |
| 4 | 222 | 65,00 | 1,213 | 4 | 210 | 45,45 | 1,733 | 3,875 |
| 5 | 400 | 74,75 | 1,051 | 5 | 211 | 49,70 | 1,585 | 3,881 |
| 6 | 420 | 83,70 | 0,9397 | 6 | 220 | 57,50 | 1,370 | 3,874 |
| | | | | 7 | 300 | 60,70 | 1,294 | 3,882 |
| | | | | | 221 | | | |

Auswertung: Ausmessen auf der Vergrößerung; $a = 3,877 \pm 0,0025 \text{ AE}$.
Strahlspannung: Zirka 80 kV.

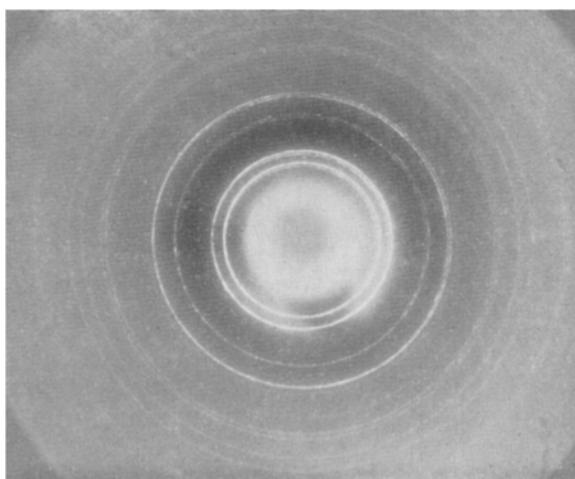


Abb. 4. Elektronenbeugung eines Aluminiumpulvers mit teilweiser Verdoppelung der Interferenzringe (zirka 100 kV).

Als Eichsubstanz wurde in allen Fällen aufgerauchtes Magnesiumoxyd (Verbrennen von Magnesiumband und Auffangen des Rauches) verwendet. Wenn auch der bei diesem Präparat meist bemerkbare Brechungseffekt⁷ manchmal (vor allem beim Photometrieren) störend wirkt, so gibt es doch eine Reihe von Vorteilen, die seine Auswahl veranlaßten: Es ist einfach, rasch und reproduzierbar herzustellen. Schwankungen der Gitterkonstante wurden bei solcherart präpariertem MgO nie beobachtet und sind im Gegensatz zu manchen metallischen Eichsubstanzen⁵ auch kaum zu befürchten. Selbst bei verhältnismäßig starker elektronischer Belastung ist das Oxyd recht beständig. Es sublimiert nicht nach anderen Objektstellen und erleidet auch keine Umwandlungen oder sonstige Gitterveränderungen. Schließlich

verrät es sich durch seine streng ausgebildete Würfelform sofort, wenn einmal durch unvorsichtiges Manipulieren einige Kriställchen auf die mit der Probesubstanz belegten Objektfelder kommen sollten.

5. Diskussion des Verfahrens.

Wie die vorangegangenen Beispiele zeigen, erreicht man bei genügend genauem Ausmessen der Ringdurchmesser (photometrische Ausmessung)

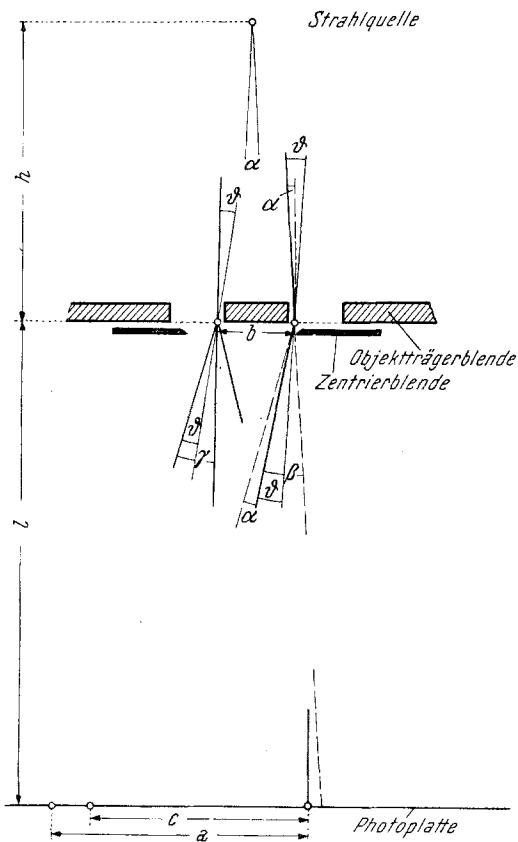


Abb. 5. Strahlengang.

eine Genauigkeit von $\pm 1\%$, wie sie für das *Riedmiller*-Verfahren angegeben wird⁵, ohne Schwierigkeiten.

Zur Klärung der Abbildungsverhältnisse greifen wir auf eine Erscheinung zurück, die man manchmal bei einfachen Beugungsbildern beobachten kann, wenn man als Objekträger „Mehrlochblenden“ verwendet. Es handelt sich dabei um eine teilweise Verdoppelung der Interferenzen, wie sie zum Beispiel die Abb. 4 zeigt. Die im folgenden vorgeschlagene Deutung für diese Verdopplung erklärt gleichzeitig auch die Entstehung der oben abgebildeten Simultanbeugungsaufnahmen.

Wir wollen annehmen, daß es sich dabei um die Überlagerung zweier Diagramme oder besser der

Teile zweier Diagramme handelt, die von verschiedenen und eindeutig getrennten Gruppen von beugenden Zentren herrühren. Man muß sich dabei etwa folgende Vorstellung machen (siehe Abb. 5): Bei abgeschaltetem Kondensor fällt der Elektronenstrahl als schwach divergentes Bündel auf die Objektebene und leuchtet dort einen Bezirk aus, der mindestens einige der runden Objektfelder umfaßt. Wenn man die Objekträgerblende mittels des Kreuztisches nun entsprechend einstellt, so kann man erreichen, daß von den gegenüberliegen-

den Randpartien zweier Objektfelder — so sich dort gerade beugendes Material befindet — Intensität gebeugt wird. Die Achsen (Primärstrahlen) der beiden entstehenden Beugungskegel sind jedoch infolge der Divergenz des einfallenden Bündels gegeneinander etwas geneigt. Von dem polykristallinen Gemenge des einen Objektfeldes (siehe Abb. 5) „reflektieren“ also nur solche Netzebenen, die gegenüber den analogen Netzebenen im Nachbarfeld um den Winkel α verdreht sind. Daher unterscheiden sich die Winkel der von ein und derselben Netzebenenart, jedoch aus den beiden getrennten Gruppen beugender Zentren „reflektierten“ Strahlen ebenfalls um den Winkel α , was zum Auftreten zweier nebeneinander verlaufender Linien auf der Photoplatte führt. Bei geeigneter Stellung der Objektträgerblende kann man bewirken, daß ein Teil des einen Beugungskegels bzw., im allgemeinen Falle, Teile beider Beugungskegel durch die unmittelbar darunter liegende Zentrierblende ausgeblendet werden. Auf diese Weise erklärt sich das Auftreten der etwas verschobenen, halbkreisförmigen Linien in Abb. 4. Bei eingeschaltetem Kondensor und konvergierendem Bündel kann man eine ähnliche Überlegung anstellen.

Für diese Auffassung spricht, daß die Erscheinung nur bei Verwendung von Mehrlochblenden gefunden wurde, und daß durch Änderung der Kondensordurchflutung sowie der Stellung der Objektträgerblende entsprechende Änderungen an den überlagerten Diagrammen bewirkt werden können. Des weiteren ergibt sich durch einfache Rechnung, daß die im Gerät tatsächlich vorliegenden Verhältnisse den Effekt in der gefundenen Größenordnung (in unserem Falle ist der Abstand zweier analoger Interferenzen 0,35 mm) hervorbringen können. Es soll gezeigt werden, daß bei einer Entfernung der Linien von 0,35 mm eine Divergenz benötigt wird, die zum Schnitt der einfallenden Strahlen etwas unterhalb der Strahlenquelle führt. Aus Abb. 5, die den Strahlengang schematisiert wiedergibt, läßt sich ablesen:

$$\frac{c+b}{l} \simeq \operatorname{tg} \beta = \operatorname{tg} \beta'; \quad \frac{a}{l} = \operatorname{tg} \gamma; \quad \gamma - \beta' = \alpha; \quad h = \frac{b}{\operatorname{tg} \alpha}$$

($b = 100 \mu$, $l = 566 \text{ mm}$, $c = 8,05 \text{ mm}$, $a = 8,40 \text{ mm}$.) Setzt man die Zahlen ein, so ergibt sich $h \sim 230 \text{ mm}$. Laut der dem Gerät beigegebenen Maßskizze liegt dieser Wert innerhalb der auf Grund der Sachlage allerdings ziemlich weiten Fehlergrenzen richtig.

Um zwei Diagramme nebeneinander zu bekommen, ist zwischen den beiden Gruppen von Beugungszentren ein Steg nötig, in unserem Falle ist dies die Brücke zwischen den einzelnen Objektfeldern. Bei Verwendung einer Schlitzblende als Objektträger ist nun diese Bedingung nicht mehr erfüllt. Im Beugungsdiagramm kommt es dann anstatt zu einer Verdoppelung zu einer Verdickung der Interferenzringe an zwei gegenüberliegenden Stellen. Dieser Effekt konnte ebenfalls festgestellt werden.