

einfallende Strahl für bestimmte Orientierungen eines Kristalls mit einer Netzebenenchar einen Winkel in der Größenordnung des BRAGGSchen Winkels bildet, ist daher groß. Da die abgebeugten Strahlen wegen der kleinen Objektiv-Aperturblende nicht mehr auf den Leuchtschirm gelangen, entsprechen die dunklen Flächen Kristalliten in reflexionsfähiger Stellung. Dies zeigen auch die Abb. 17 a und b, auf denen eine identische Stelle eines Ni-Films bei verschiedener Neigung gegen den Elektronenstrahl abgebildet wurde. Bei fast allen Kristalliten ändern sich durch das Kippen um  $10^\circ$  die Kontrastverhältnisse.

<sup>7</sup> R. SUHRMANN, G. WEDLER, H.-G. WILKE u. G. REUSMANN, Z. phys. Chem. N. F. **26**, 85 [1960].

### 5. Kristallitgröße

Aus den bei verschiedenen dicken Filmen erhaltenen Abdruck- und Durchstrahlungsaufnahmen wurden die mittleren Kristallitgrößen  $\bar{D}$  bestimmt und in Abb. 18 als Funktion der Temperungstemperatur (T.T.) aufgetragen. Man erkennt nun quantitativ, daß  $\bar{D}$  bei den dickeren Filmen (18 a) erst bei einer T.T. von über  $500^\circ\text{K}$  stärker zunimmt, während sich die Kristallite der dünneren Filme (18 b) schon von  $373^\circ\text{K}$  ab in stärkerem Maße vergrößern. Der Verlauf der elektronenmikroskopisch gewonnenen  $\bar{D}$ -Werte in Abb. 18 b stimmt überein mit dem röntgenographisch früher erhaltenen <sup>7</sup>.

Die Verfasser danken dem Ministerium für wissenschaftliche Forschung, das die vorliegenden Untersuchungen in großzügiger Weise unterstützte.

## Elektronenmikroskopische Untersuchungen an aufgedampften Nickelfilmen

### II. Oberflächenrauigkeit und Orientierung der Filme

Von R. SUHRMANN, R. GERDES \* und G. WEDLER

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover  
(Z. Naturforschg. **18a**, 1211—1214 [1963]; eingegangen am 20. August 1963)

Die Ausmessung von Stereoaufnahmen der Oberflächenabdrucke von Ni-Filmen führt zu Rauigkeitsfaktoren in der Größe der aus Adsorptionsmessungen erhaltenen. Die aus Elektronen-Beugungsaufnahmen der Filme berechnete Gitterkonstante verringert sich mit abnehmender Temperungstemperatur. Die Filme zeigen eine mit zunehmender Temperungstemperatur stärker hervortretende [111]-Orientierung. Filme von etwa  $60 \text{ \AA}$  Schichtdicke lassen keine Textur erkennen. Bei höher getemperten Filmen von ca.  $3 \mu$  Dicke werden Kristallite mit  $\{001\}$ -,  $\{011\}$ -,  $\{111\}$ - und  $\{112\}$ -Flächen parallel zur Unterlage nachgewiesen.

### I. Oberflächenrauigkeit

Die Oberflächenrauigkeit  $f_r$  von aufgedampften Filmen läßt sich im allgemeinen nach der BET-Methode nur schwer bestimmen, da die insgesamt zur Verfügung stehende Oberfläche im Verhältnis zur Oberfläche von Pulvern nur sehr klein ist.

Eine Methode zur Ermittlung von  $f_r$  liefert zwar die Änderung des elektrischen Widerstands  $\Delta R$  oder des Austrittspotentials  $\Delta\Phi$  des Films bei der Adsorption von Fremdmolekeln, falls keine stärkere Bindung der adsorbierten Molekel an einzelne Ober-

flächenatome vorliegt und der Flächenbedarf der adsorbierten Molekeln bekannt ist, z. B. bei der Adsorption von Kohlendioxid<sup>1</sup> (bei  $195^\circ\text{K}$ ) oder Benzol<sup>2</sup> (bei  $77^\circ\text{K}$ ) an Nickelfilmen. Auch die Film-dickenabhängigkeit der adsorbierten Menge und der Widerstandsänderung kann zur Bestimmung von  $f_r$  herangezogen werden<sup>3, 4</sup>.

Es erschien jedoch wünschenswert, das Ergebnis dieser indirekten Methoden elektronenmikroskopisch nachzuprüfen. Hierzu konnten die in der vorangehenden I. Mitteilung erhaltenen Abdrucke von Filmen verwendet werden, soweit Stereoaufnahmen vor-

\* Vgl. R. GERDES, Dissertation, Hannover 1963.

<sup>1</sup> R. SUHRMANN, G. SCHWANDT u. G. WEDLER, Z. phys. Chem. N. F. **35**, 47 [1962].

<sup>2</sup> R. SUHRMANN, G. KRÜGER u. G. WEDLER, Z. phys. Chem. N. F. **30**, 1 [1961].

<sup>3</sup> MAHMOUD FOUAD, Dissertation, Hannover 1963.

<sup>4</sup> U. RICHTER, unveröffentlicht.

lagen, die von der gleichen Objektstelle vor und nach dem Kippen des Präparates um den Konvergenzwinkel  $\varphi$  gemacht wurden. Zur Ausmessung der Aufnahmen diente ein Stereotop der Firma Zeiss-Aerotopograph\*, bei dem eine Meßmarke auf die verschiedenen Höhenpunkte der auf dem Bildpaar dargestellten Oberfläche eingestellt wird. Die Parallaxe wird an der Parallaxenschraube abgelesen.

Abb. 1\*\* ist die Stereoaufnahme der Abb. 5 in der I. Mitteilung. Die Geraden  $S_1$  bis  $S_4$  geben die Schnitte an, auf denen der Oberflächenabdruck ver-

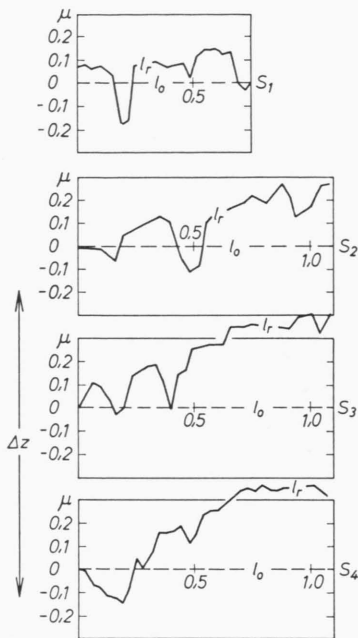


Abb. 2. Oberflächenprofile der Schnitte  $S_1$  bis  $S_4$  in Abb. 1.  $\Delta z$  = Änderung der Objekthöhe in Abhängigkeit von der scheinbaren Schnittlänge  $l_0$ ,  $l_r$  wahre Schnittlänge in  $\mu$ .

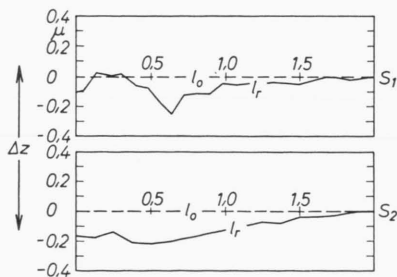


Abb. 4. Oberflächenprofile der Schnitte  $S_1$  und  $S_2$  in Abb. 3.

\* Herrn Prof. Dr. LEHMANN, Direktor des Instituts für Photogrammetrie der Technischen Hochschule Hannover, und Herrn Dr. WUNDERLICH danken wir sehr für ihre Unterstützung bei der Durchführung dieser Messungen.

\*\* Abb. 1, 3, 5, 6, 10–14 auf Tafel S. 1212 a–d.

messen wurde. Die Schnittprofile in Abb. 2 zeigen bei diesem  $3,1 \mu$  dicken und nicht getemperten Film Höhenunterschiede bis zu  $0,5 \mu$ . Der bei  $673^\circ\text{K}$  getemperte  $2,0 \mu$  dicke Film in Abb. 3 und 4 hingegen weist einen maximalen Höhenunterschied von nur  $0,28 \mu$  auf, der noch dazu durch eine Unebenheit der Glasunterlage hervorgerufen wird. Die großen flachen Kristallite zeigen Höhenunterschiede von nur  $0,1 \mu$ .

In Tab. 1 sind die aus dem Verhältnis  $l_r/l_0$  (vgl. Abb. 2 und 4) ermittelten Rauigkeitsfaktoren  $f_r = (l_r/l_0)^2$  für verschiedene Schichtdicken und Temperungstemperaturen zusammengestellt:

Schichtdicke in $\mu$	Aufdampf-temperatur	Temperungs-temperatur	$(l_r/l_0)^2$
3,1	293 °K	nicht getempert	2,69
			2,92
			2,07
2,0	77 °K	673 °K	3,73
			1,30
2,4	77 °K	673 °K	1,12
			1,32
1,6	77 °K	673 °K	1,37
			1,5

Tab. 1.

Werte von 2 bis 4 für  $f_r$  haben nur die dickeren ungetemperten Filme. Mit abnehmender Filmdicke und höherer Temperungstemperatur nehmen die Rauigkeitsfaktoren ab. Die nach den oben genannten Adsorptions-Methoden ermittelten Rauigkeitsfaktoren liegen bei Ni-Filmen von etwa  $100 \text{ \AA}$  in der Größe von 1,4 ( $\text{CO}_2$  auf Ni)<sup>1</sup> und 1,3 ( $\text{N}_2$  auf Ni)<sup>4</sup>.

Um zu prüfen, ob Korngrenzen nach der Temperung an der Unterseite des Films auftreten, wurde ein bei  $77^\circ\text{K}$  aufgedampfter und bei  $673^\circ\text{K}$  getempert Ni-Film von  $2,0 \mu$  Dicke mit einer Pinzette von der Zellenwand abgezogen und ein Abdruck der Rückseite hergestellt. Wie Abb. 5 zeigt, treten keine Korngrenzen auf; der Ni-Film paßt sich vielmehr auch nach der Temperung den Unebenheiten des Glases vollständig an (vgl. Abb. 1 und 2 der I. Mitteilung).

### Gitterkonstante dünner Ni-Filme

Die röntgenographische Untersuchung von Ni-Filmen, die bei  $90^\circ\text{K}$  aufgedampft und bei  $373^\circ\text{K}$  getempert wurden, hatte ergeben, daß die Gitterkonstante  $a$  dieser Filme mit abnehmender Schichtdicke

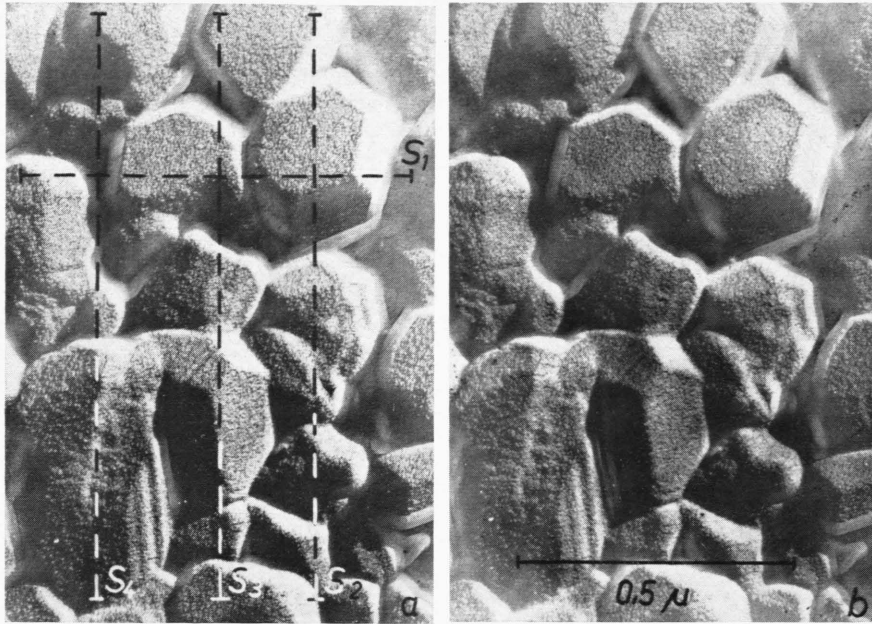


Abb. 1. Stereoaufnahmen des Oberflächenabdrucks eines  $3,1 \mu$  dicken Ni-Films; bei  $293^\circ\text{K}$  aufgedampft, nicht getempert;  $U=80 \text{ kV}$ ;  $I=7 \mu\text{A}$ ;  $\alpha=20^\circ$ .

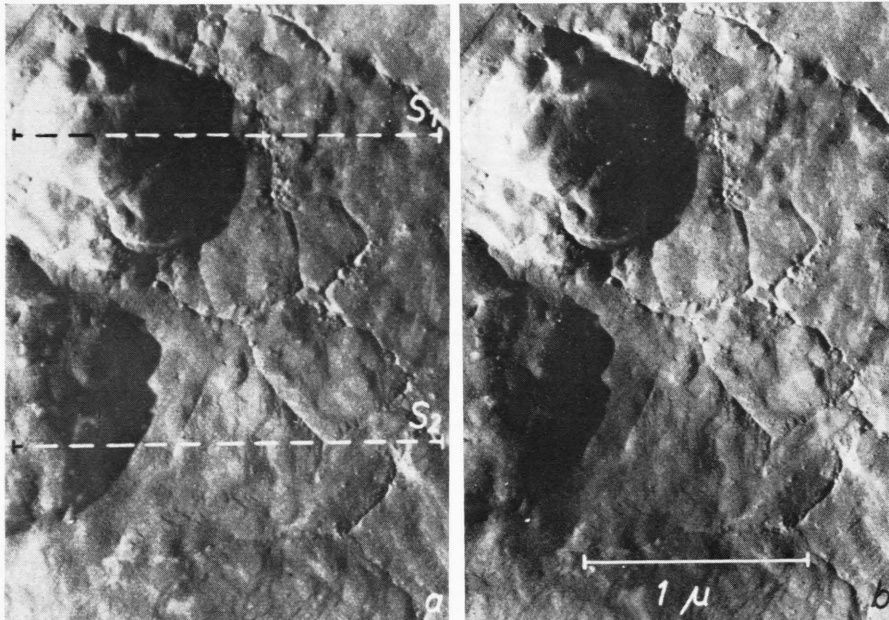


Abb. 3. Stereoaufnahmen des Oberflächenabdrucks eines  $2,0 \mu$  dicken Ni-Films bei  $77^\circ\text{K}$  aufgedampft; vor dem Herstellen des Abdrucks 10 Stunden bei  $673^\circ\text{K}$  getempert;  $U=80 \text{ kV}$ ;  $I=5 \mu\text{A}$ ;  $\alpha=20^\circ$ .

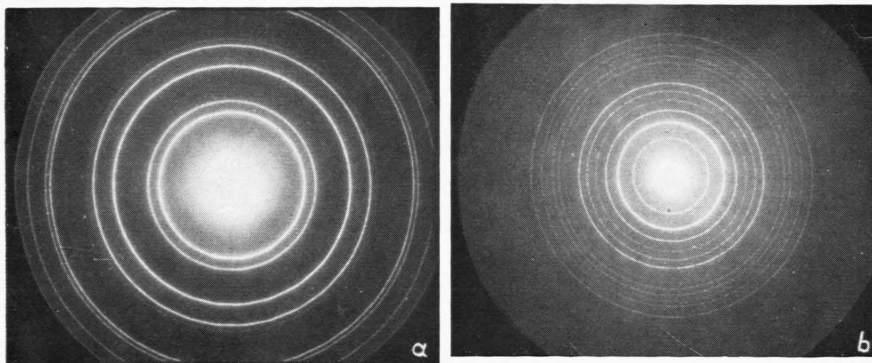


Abb. 6. Elektronenbeugungsdiagramm a) eines  $260 \text{ \AA}$  dicken Ni-Films, bei  $77^\circ\text{K}$  aufgedampft, bei  $373^\circ\text{K}$  getempert; b) eines auf Kohlenstoff bei  $293^\circ\text{K}$  aufgedampften TiCl<sub>3</sub>-Films;  $U=80 \text{ kV}$ ;  $I=1 \mu\text{A}$ .

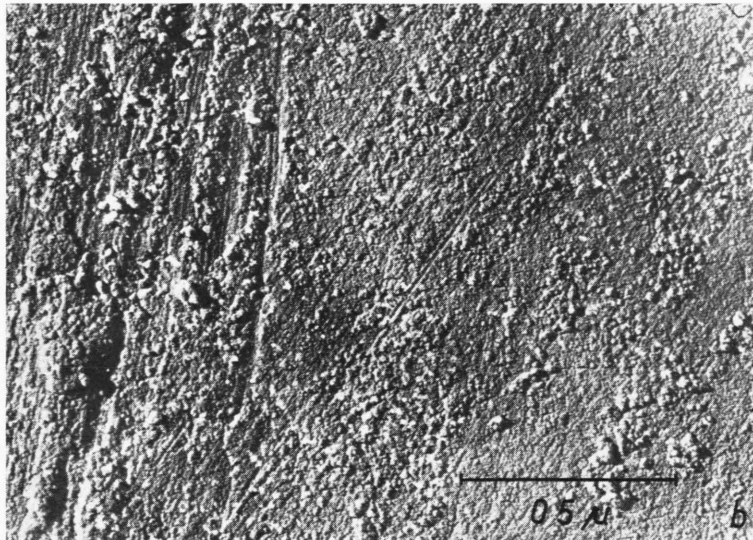
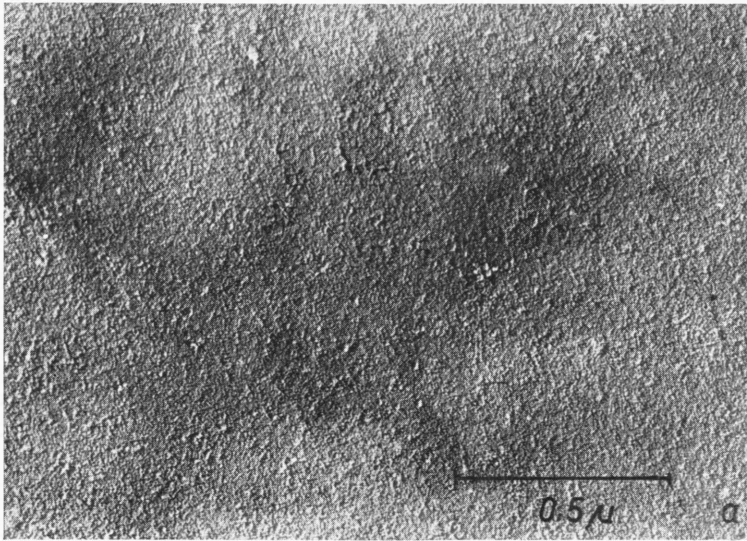


Abb. 5. Oberflächenabdrücke a und b der Rückseite eines  $2,0 \mu$  dicken Ni-Films; bei  $77^\circ\text{K}$  aufgedampft; bei  $673^\circ\text{K}$  getempert;  $U=80 \text{ kV}$ ;  $I=10 \mu\text{A}$ ;  $\alpha=20^\circ$ .

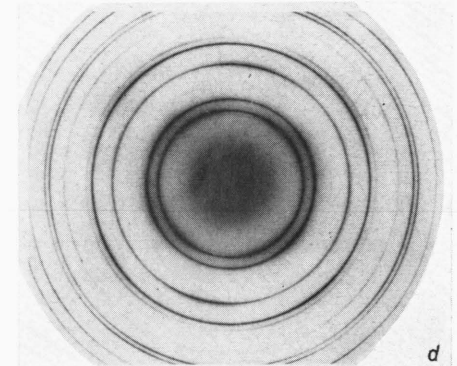
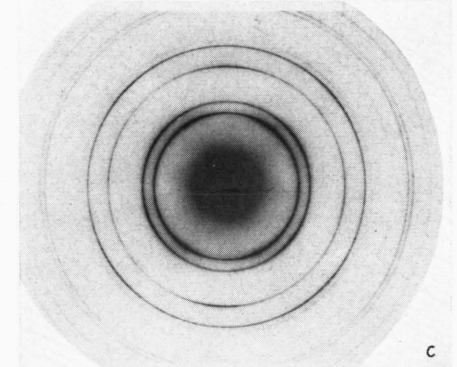
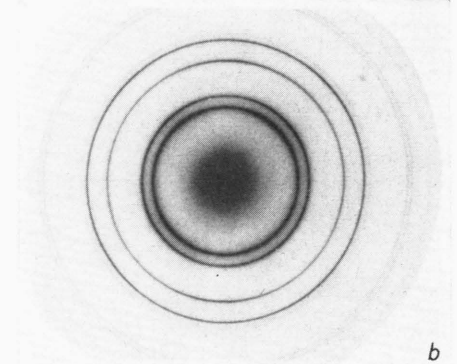
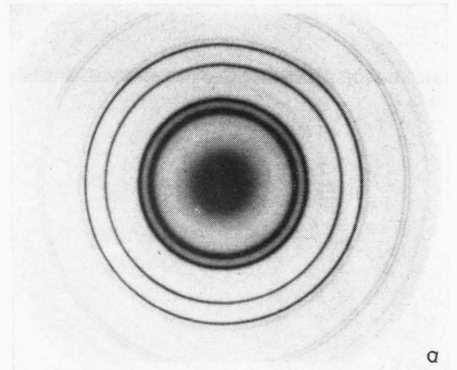


Abb. 10 a—d

Abb. 10. Beugungsringe verschiedener Nickelfilme, die um  $\beta=44^\circ 11'$  gegen den Elektronenstrahl geneigt durchstrahlt wurden. a)  $120 \text{ \AA}$  dick, bei  $293^\circ\text{K}$  aufgedampft, nicht getempert; b)  $250 \text{ \AA}$  dick, bei  $77^\circ\text{K}$  aufgedampft, bei  $293^\circ\text{K}$  getempert; c)  $260 \text{ \AA}$  dick, bei  $77^\circ\text{K}$  aufgedampft, bei  $373^\circ\text{K}$  getempert; d)  $170 \text{ \AA}$  dick, bei  $77^\circ\text{K}$  aufgedampft, bei  $673^\circ\text{K}$  getempert.  $U=80 \text{ kV}$ ;  $I=1 \mu\text{A}$ .

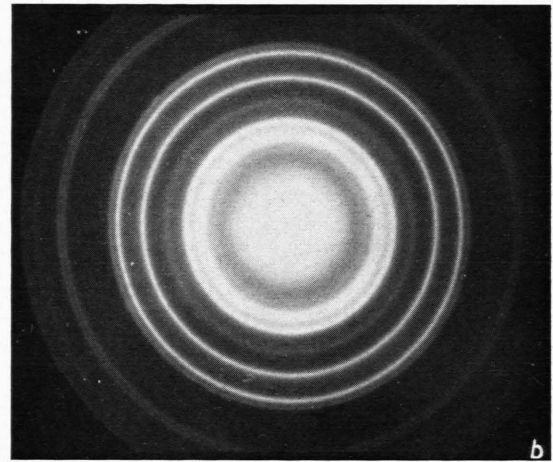
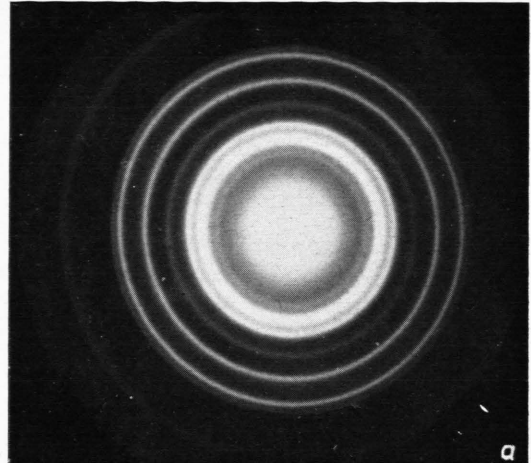
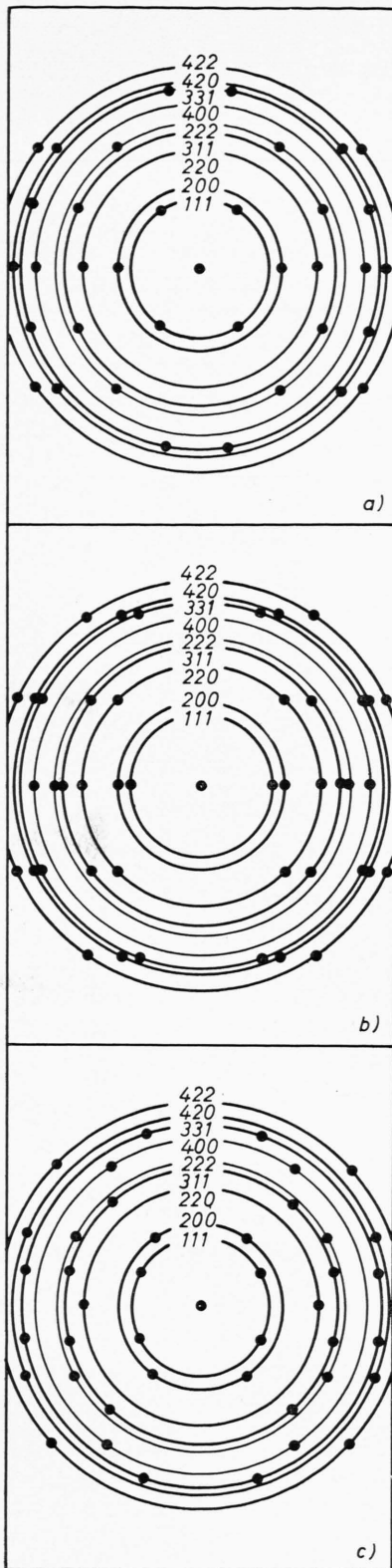


Abb. 12. Beugungsringe eines 60 Å dicken Ni-Films; bei 77 °K aufgedampft, nicht getempert; a) senkrecht durchstrahlt; b) um  $\beta=45^\circ$  gegen den Elektronenstrahl geneigt durchstrahlt.  $U=80$  kV;  $I=1 \mu\text{A}$ .

Abb. 11. Nach Gl. (3) berechnete verstärkte Schwärzungen der Beugungsringe eines kubisch flächenzentrierten Gitters bei verschiedenen Texturen. a) 100-Textur, b) 110-Textur, c) 111-Textur.

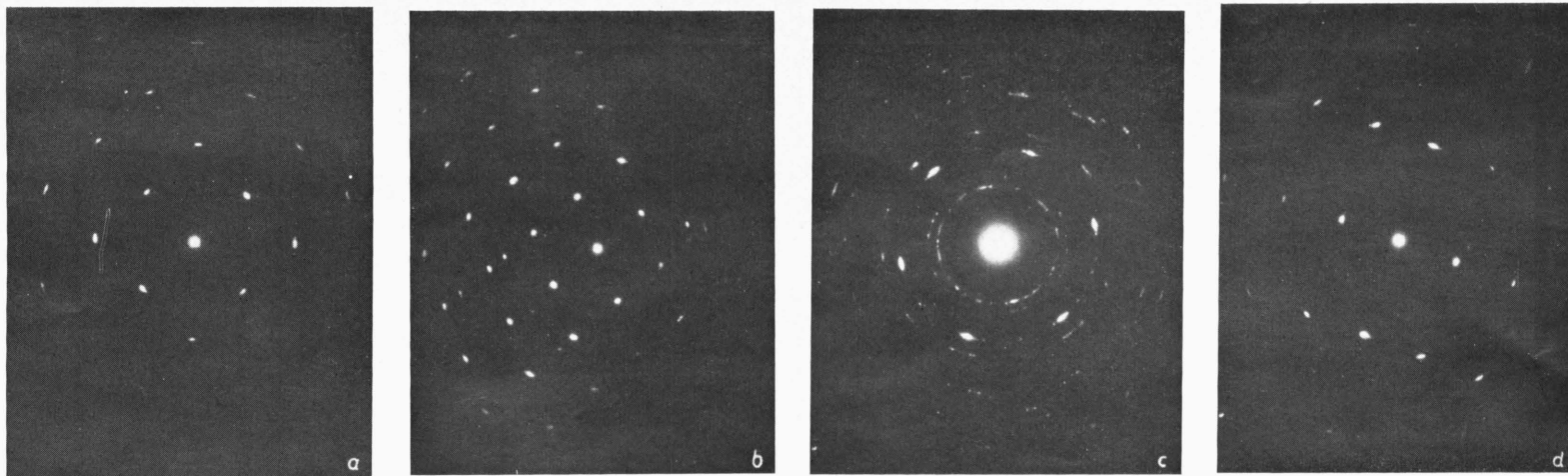


Abb. 13. Feinbereichsaufnahmen bei Durchstrahlung einzelner Kristallite einer Platinschicht, die epitaxial auf einem  $2,9 \mu$  dicken bei  $77^\circ\text{K}$  aufgedampften und bei  $673^\circ\text{K}$  getemperten Ni-Film aufgewachsen war.  $U=80 \text{ kV}$ ;  $I=10$  bis  $14 \mu\text{A}$ .

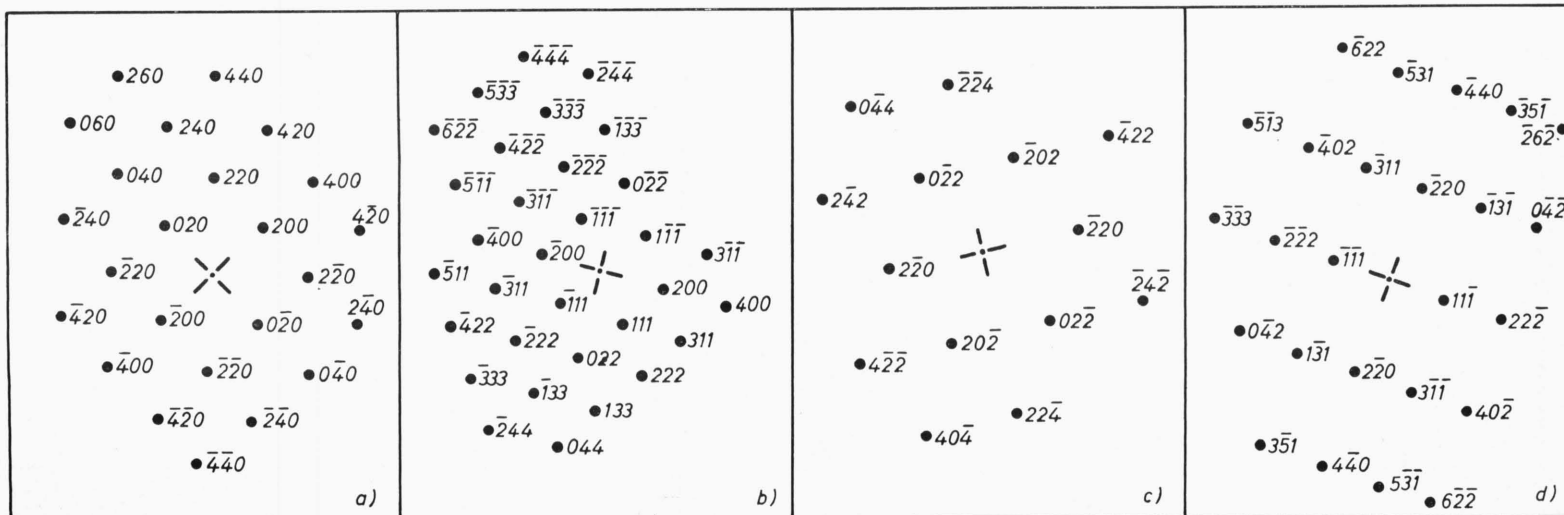


Abb. 14. Orientierung der in Abb. 13 durchstrahlten Kristallite. a) Zonenachse  $[001]$ ; b) Zonenachse  $[011]$ ; c) Zonenachse  $[111]$ ; d) Zonenachse  $[112]$ .

(von 2150 bis 250 Å) von 3,5211 bis 3,5135 Å abnahm<sup>5</sup>. In der vorliegenden Arbeit wurde daher untersucht, ob auch die Höhe der *Temperungstemperatur* einen Einfluß auf die Größe von  $a$  hat.

Aus den Elektronenbeugungsdiagrammen (vgl. Abb. 6 a) wurde  $a$  nach Gl. (1)<sup>6,7</sup>

$$a = \left( \frac{C}{r} + Br \right) \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}; \quad B \equiv \frac{3}{8} \cdot \frac{\lambda}{L}; \quad C \equiv L \lambda \quad (1)$$

berechnet, worin  $r$  den Radius der Beugungsringe,  $h, k, l$  die zugehörigen aus Abb. 8 zu ersiehenden MILLERSchen Indizes,  $\lambda$  die Wellenlänge der Elektronenstrahlen und  $L$  ( $= 587$  mm) den Abstand Präparat – photographische Platte im Elektronenmikroskop bedeuten.  $B$  wurde mittels  $L$  berechnet. Da der Einfluß von  $C/r$  den von  $Br$  in Gl. (1) bei weitem überwiegt, wurde  $C$  aus Messungen am Beugungsdiagramm von TiCl<sub>3</sub> (vgl. Abb. 6 b) ermittelt.

Abb. 7 zeigt, daß die mittels Elektronenbeugung bestimmte Gitterkonstante bei aufgedampften Ni-Filmen in ähnlicher Weise mit abnehmender Temperungstemperatur abnimmt, wie mit abnehmender Filmdicke. Der bei der höchsten Temperungstemperatur von 673 °K erreichte Wert  $a = 3,5222$  liegt noch ein wenig unterhalb des für kristallines Material röntgenographisch gefundenen<sup>5</sup> von  $a = 3,5238_6$  Å.

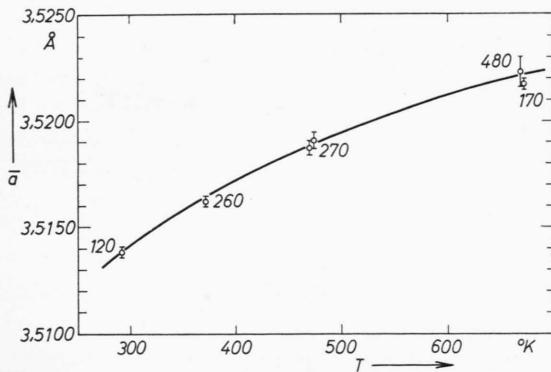


Abb. 7. Abhängigkeit der Gitterkonstanten  $\bar{a}$  dünner Ni-Filme von der Temperungstemperatur  $T$ ; die Zahlen bei den Meßpunkten geben die Filddicke in Å an. Der 120 Å dicke Film wurde bei 293 °K aufgedampft und nicht getempert.

### 3. Orientierung der dünnen Ni-Filme

Vergleicht man die Intensitäten der {111}- und der {220}-Ringe in Abb. 8 und 9, so erkennt man,

daß bei dem schwach getemperten Ni-Film in Abb. 8 die {111}-Reflexe kräftiger erscheinen als die {220}-Reflexe, während bei dem stärker getemperten Film in Abb. 9 die {220}-Reflexe deutlicher hervortreten. Da die Intensität der {220}-Reflexe wegen der Intensitätsabnahme mit  $1/\sin^4 \Theta$  und auf Grund des Flächenhäufigkeitsfaktors eher niedriger sein sollte als die der {111}-Reflexe, kann das Verhalten des hochgetemperten Films in Abb. 9 nur auf eine Textur des Films zurückgeführt werden.

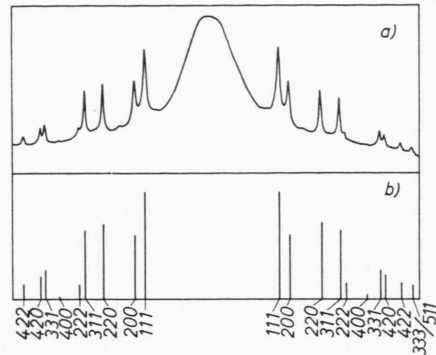


Abb. 8. Beugungsaufnahme eines 250 Å dicken Ni-Films; bei 77 °K aufgedampft, bei 293 °K getempert. a) Photometerkurve; b) Beugungsreflexe in relativen Elektronenintensitäten (nach Ermittlung der Schwärzungskurve in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit);  $U = 80$  kV.

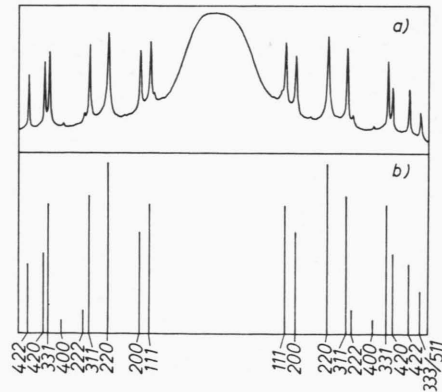


Abb. 9. Beugungsaufnahme eines 170 Å dicken Ni-Films; bei 77 °K aufgedampft, bei 673 °K getempert. a) Photometerkurve; b) Beugungsreflexe in relativen Elektronenintensitäten;  $U = 80$  kV.

In Tab. 2 ist die Reihenfolge der Ringintensitäten für drei Orientierungen beim kubisch flächenzentrier-

<sup>5</sup> R. SUHRMANN, G. WEDLER, H.-G. WILKE u. G. REUSMANN, Z. phys. Chem., N. F. **26**, 85 [1960].

<sup>6</sup> M. v. LAUE, Materiewellen und ihre Interferenzen, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 2. Aufl., 1948.

<sup>7</sup> L. REIMER, Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden, Springer-Verlag, Berlin 1959.

ten Gitter angegeben, wenn der Elektronenstrahl parallel zur Texturachse einfällt.

Texturachse	Reihenfolge der Ringintensitäten
[001]	{200} oder {220}, {111}
[101]	{111}, {200}, {220}
[111]	{220}, {111}, {200}
keine Orientierung	{111}; {200}, {220} oder {220}, {200}

Tab. 2.

Bei dem Film in Abb. 9 müßte also eine 111-Textur vorliegen. Diese Annahme wird bestätigt, wenn man die Präparate der verschiedenen hoch getemperten Filme nicht wie in Abb. 6 senkrecht durchstrahlt, sondern um den Winkel  $\beta$  gegen den Elektronenstrahl neigt\*. Man erkennt in Abb. 10, wie bei den bei 77 °K aufgedampften Filmen mit zunehmender Temperungstemperatur immer deutlicher charakteristische Verstärkungen in den Beugungsringen auftreten, also eine Textur hervortritt.

Für die Schwärzungsstellen der Ringe gilt<sup>7</sup>

$$\cos \varrho = \cos \beta \cdot \sin \Theta + \sin \beta \cdot \cos \Theta \cdot \cos \delta, \quad (2)$$

worin  $\varrho$  = Winkel zwischen der Faserachse (Indizes  $uvw$ ) und der Normalen der reflektierenden Netzebene (Indizes  $hkl$ ),

$\beta$  = Neigungswinkel der Schichtnormalen gegen den Elektronenstrahl,

$\Theta$  = BRAGGScher Winkel,

$\delta$  = auf der Platte gemessener Azimut zwischen Schwärzungsstelle und Vorzugsrichtung.

Mit  $\sin \Theta \rightarrow 0$  und  $\cos \Theta \rightarrow 1$  erhält man

$$\cos \delta = \cos \varrho / 0,697;$$

wobei

$$\cos \varrho = \frac{uh + vk + wl}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} - \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (3)$$

Die nach Gl. (3) berechneten verstärkten Schwärzungen der Ringe für die Texturen [100], [110] und [111] sind in Abb. 11 wiedergegeben. Man erkennt, daß in Abb. 10 eine [111]-Orientierung vorliegt. Tab. 3 gibt die berechneten ( $\delta_R$ ) und gemessenen ( $\delta_M$ ) Azimute wieder:

Netzebene	$\delta_R$	$\delta_M$
111	61,45	61
200	34,0	35
220	90	90
311	41,5; 75,53	41; 75
222	61,45	61
400	34,0	35

Tab. 3.

Bemerkenswerterweise läßt bereits der 250 Å dicke, bei nur 293 °K getemperte Film in Abb. 10 b trotz der niedrigen Temperungstemperatur eine Textur erkennen. Bei sehr dünnen Filmen (60 Å) hingegen konnte keine Orientierung der Kristallite bemerkt werden, wie man aus Abb. 12 ersieht. Die Beugungsringe der sehr dünnen Filme sind wegen der sehr kleinen Kristallite weniger scharf als die der Filme von 100 Å und mehr Schichtdicke.

#### 4. Bestimmung der Kristallflächen an der Oberfläche verschiedener Kristallite eines 2,0 µ dicken Ni-Films

Um die Art der einzelnen Kristallflächen an der Oberfläche eines bei 77 °K aufgedampften und bei 673 °K getemperten Ni-Films zu bestimmen, ließ man auf dem auf der Glasunterlage befindlichen Ni-Film (Abdruck wie in Abb. 3) *epitaxial* eine etwa 100 Å dicke Platinschicht elektrolytisch<sup>8</sup> aufwachsen<sup>9</sup>. Nach Auflösen des Nickels in verdünnter Salpetersäure wurde der Pt-Film abgehoben und im Elektronenmikroskop durchstrahlt. Die dabei erhaltenen *Feinbereichs*-Beugungsaufnahmen einzelner Kristallite zeigt Abb. 13, deren Auswertung<sup>10</sup> nach Abb. 14 die Zonenachsen [001], [011], [111] und [112] erkennen läßt. Die entsprechenden Kristallflächen sollten also an der Oberfläche des Ni-Films vertreten sein. Das Vorhandensein von {001}- und {111}-Flächen an Ni-Filmen, die bei Raumtemperatur getempert waren, wurde auch durch das Abdruckverfahren nachgewiesen (vgl. Abb. 4, 5, und 6 der I. Mitteilung).

Die Verfasser danken dem Ministerium für wissenschaftliche Forschung für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

\*  $\beta$  wurde an der Objektträgerfassung mit dem Universalmeßmikroskop der Firma Carl Zeiss bestimmt; im vorliegenden Fall war  $\beta = 44^\circ 11'$ .

<sup>8</sup> H. L. GRUBE, Metalloberfläche 4, 61 [1953].

<sup>9</sup> H. SCHLÖTTERER, Naturwiss. 47, 103 [1960].

<sup>10</sup> G. THOMAS, Transmission Electron Microscopy of Metals, John Wiley & Sons, Inc., New York—London 1962.