

Bild 1: a) hochaufgelöste Durchstrahlungsaufnahme von $Nb_{4/4}[Nb_{13}W_3O_{44}]$ mit $[4 \times 4]$ -Blöcken. b) Links ist eine detaillierte und rechts eine abstrahierende Darstellung der Blockstruktur wiedergegeben, wobei Tetraederpositionen als Kreise und die Elementarzelle gestrichelt eingezeichnet sind ($a = 21 \text{ \AA}$). c) Elektronenbeugungsaufnahme.

Neue Möglichkeiten der Elektronenmikroskopie

Im Bereich atomarer Größenordnungen / Von Hans Groh und Reginald Gruhn¹

Wer zum ersten Mal durch ein Lichtmikroskop blickt, um vielleicht einen Tropfen Flußwasser zu betrachten, ist fasziniert von der kleinen belebten Welt. Danach wird sich der eine oder andere schon gefragt haben, ob dieser Mikrokosmos nicht auch eine Vielzahl noch kleinerer Welten enthält, die bei entsprechend höherer Vergrößerung dem Betrachter zugänglich wären.

Die Frage nach dem kleinsten Kleinen ist jedoch sehr viel älter als die ersten Mikroskope. Sie wurde seit Jahrtausenden immer wieder neu erörtert. Schon 500 Jahre vor unserer Zeitrechnung begründeten die griechischen Naturphilosophen Leukipp und Demokrit die Lehre vom Aufbau aller Stoffe aus kleinsten unteilbaren Teilchen, den Ato-

der damaligen Zeit für einen Beweis dieser Hypothese noch bei weitem nicht ausreichenden.

Zur Entwicklung der Elektronenmikroskopie

Das Bemühen der Menschen, die eigenen unvollkommenen sensorischen Systeme durch solche Hilfsmittel zu ergänzen, die die natürlichen Grenzen überwinden halfen, um damit seine Neugierde zu stillen, beflügelte die technische Entwicklung.

Die Lichtmikroskopie, deren Anfänge im 17. Jahrhundert liegen, wird begrenzt durch die Wellenlänge λ des verwendeten sichtbaren Lichts ($\lambda \sim 4000\text{--}8000 \text{ \AA}$). Die maximal erreichbare Auflösung, d. h. der kleinste unterscheidbare Abstand zwischen 2 getrennten Punkten, beträgt etwa $2 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ oder 2000 \AA .

Zum Erzielen einer besseren Auflösung wird Strahlung kürzerer Wellenlänge benötigt, beispielsweise hoch beschleunigte Elektronen, denen man wie einer elektromagneti-

schen Strahlung eine Wellenlänge zuordnen kann (Tab. 1). Über die de Broglie'sche Beziehung $\lambda = h/p$ läßt sich die Wellenlänge errechnen. Diese kurzwellige Strahlung muß jedoch in Analogie zum Lichtmikroskop durch eine Art Linsenwirkung beeinflussbar sein. Elektronen lassen sich z. B. durch ein Magnetfeld ablenken. Auf dieser Grundlage begann die Entwicklung elektronenoptischer Linsen vor etwa 50 Jahren, als man zur Konstruktion von Fernsehbildröhren Elektronenstrahlen fokussieren wollte. Als bald wurde erkannt, daß diese Linsen auch die Konstruktion von Elektronenmikroskopen ermöglichen. Es dauerte jedoch noch fast ein Jahrzehnt, bis technisch ausgereifte Geräte verfügbar wurden. Besondere Schwierigkeiten bereitete die hohe Beanspruchung der Proben durch den Elektronenbeschuß während der Untersuchung. Bereits unter dem Lichtmikroskop können lebende Objekte durch die mit zunehmender Vergrößerung steigende Bestrahlungsdosis („Helligkeit“), die mit einer Erwärmung verbunden

¹ Mit freundlicher Genehmigung der Zeitschrift „Die Umschau“, Frankfurt am Main. In der jüngsten Ausgabe dieser Zeitschrift veröffentlichten die Autoren einen Beitrag zum gleichen Thema in gekürzter Form.

ist, geschädigt werden. In der Elektronenmikroskopie ist dieser Effekt noch sehr viel stärker ausgeprägt, da die Kombination von Strahlenbelastung und Hochvakuum besonders hohe Anforderungen an die Beständigkeit der Proben stellt. Organische Substanzen bleiben im allgemeinen nicht intakt und werden bis auf ein Kohlenstoffskelett abgebaut. Dies spielt besonders beim Vorstoß in den Bereich molekularer und atomarer Größenordnungen eine entscheidende Rolle.

Durch Untersuchung kleiner Kristalle besonders beständiger Phthalocyanine mit Cu oder Pt als Zentralatom gelang es erstmals 1956, Schichten dieser Moleküle in der Projektion als Linien abzubilden, die mit einem Abstand von 10,3 bzw. 12,0 Å gerade noch aufgelöst werden konnten.

Ein erneuter Vorstoß, die atomare Struktur von Kristallen aufzulösen, wurde ein Jahrzehnt später an hochschmelzenden anorganischen Verbindungen begonnen. Sauerstoffverbindungen einiger Metalle, die in Blockstrukturen kristallisieren, waren von ihrem Aufbau besonders geeignet, die Durchstrahlungselektronenmikroskopie zu erproben und weiterzuentwickeln. Mit zunehmendem Erfahrungsmaterial wuchs auch das Vertrauen in die Methode, nämlich, daß es sich bei den erhaltenen Aufnahmen tatsächlich um eine Direktabbildung von Einzelheiten der Kristallstrukturen im atomaren Bereich handelt und nicht um Artefakte, d. h. durch die Untersuchungsmethode vorgetäuschte Effekte. Die erhaltene Abbildung stellt eine vergrößerte Projektion der räumlichen Anordnung der Atome im durchstrahlten Volumen des untersuchten kristallinen Objekts dar.

Zu unterscheiden von der Durchstrahlungselektronenmikroskopie (engl. transmission)-Elektronenmikroskopie (TEM) ist die Raster- (scanning)-Elektronenmikroskopie (SEM), die heute wesentlich bekannter als die TEM ist, weil sie Oberflächenuntersuchungen von enormer Tiefenschärfe ermöglicht. Die SEM-Methode erlaubt die gleichzeitige Durchführung einer Elementanalyse, da beim Aufprall der Elektronen auf die Oberfläche der Probe Röntgenstrahlung entsteht, deren Wellenlänge abhängig ist von der Ordnungszahl (Kernladungszahl) der angeregten Atomsorten. In neuerer Zeit ist eine weitere Variante, das Scanning-Transmission-Verfahren (STEM) wieder aufgegriffen worden, mit dem auch Informationen aus der Tiefe des Untersuchungsobjektes zu gewinnen sind. Die kommerziell erhältlichen Geräte für SEM und STEM sind aber, was die erreichbare Auflösung angeht, den gebräuchlichen Transmissionselektronenmikroskopen deutlich unterlegen.

Eine andere Methode, die ohne elektromagnetische oder elektrostatische Linsen auskommt, ist die Feldionenmikroskopie. Es

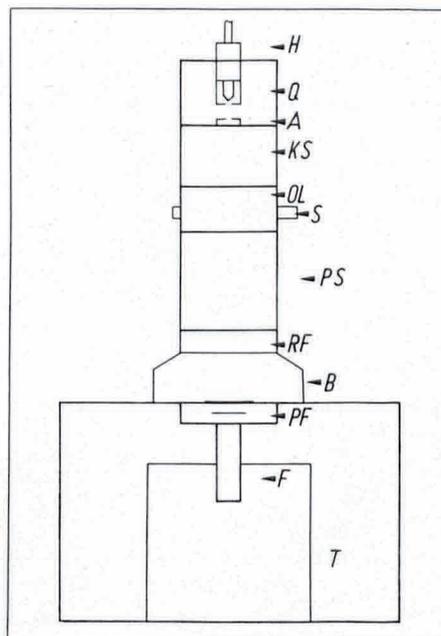


Bild 2: Schematischer Aufbau eines Durchstrahlungselektronenmikroskops.

gelang, auf diesem Wege von einer sehr kleinen Spitze Abbildungen bis zu atomarer Auflösung zu erhalten. Es ist zwar möglich, auf diesem Wege sehr hohe Vergrößerungen zu erreichen, es läßt sich jedoch nur ein winziger Ausschnitt einer sehr kleinen Spitze abbilden, die die emittierende Elektrode darstellt und an der sehr hohe Feldstärken anliegen. Kristallstrukturen beliebiger Objekte lassen sich auf diesem Wege nicht untersuchen.

Eine neue, vielversprechende Methode zur Untersuchung der Oberflächenstruktur benutzt den Tunnelstrom zwischen dem zu untersuchenden Objekt und einer in äußerst geringem Abstand darüber hinweggeführten feinen Spitze, um das Profil der Oberfläche abzutasten. Hierbei wird eine Auflösung bis zum atomaren Bereich erreicht.

Aufbau und Wirkungsweise des Durchstrahlungselektronenmikroskops

Der prinzipielle Aufbau eines Durchstrahlungselektronenmikroskops ist in Bild 2 schematisch dargestellt; daran soll die Wirkungsweise kurz erläutert werden. Ein beheizter Wolfram-Draht (Haarnadelkathode Q) emittiert Elektronen, die zu einer in Strahlrichtung durchbohrten Anode A hin durch eine bei H angelegte Hochspannung beschleunigt werden. Über die de Broglie'sche Beziehung $\lambda = h/m \cdot v$ ergibt sich die Wellenlänge beschleunigter Elektronen (Tabelle 1).

Tabelle 1. 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

Im Kondensatorsystem KS wird der Strahlendurchmesser reguliert. So erhält man bei exakt konstant gehaltener Hochspannung ein monochromatisches, kohärentes und weitgehend paralleles Strahlenbündel. Der Elektronenstrahl trifft dann auf die orientierte Probe, deren gewünschte räumliche Lage mit Hilfe eines Goniometers (bei S) eingestellt wird. Im Unterschied zur „normalen“ Mikroskopie mit Licht oder Elektronenstrahlen kommt es bei der Untersuchung atomarer Strukturen nicht auf die unterschiedliche Absorption (Energieverlust) der Strahlung in den verschiedenen Teilen des Objektes an. Statt dessen müssen die Elektronen an den Netzebenen der kristallinen Probe ohne Energieverlust gebeugt werden. Zusätzliche Energieverluste wirken hier nur störend. Die kleinen Kristalle, die sehr dünne, durchstrahlbare Bereiche aufweisen, müssen sich auf einem mit einer speziellen Folie überzogenen Cu-Netzchen (Durchmesser = 3 mm, Maschenweite $0,04 \times 0,04 \text{ mm}^2$), das auf einem Probenhalter befestigt und im Zentrum der Objektivlinse OL angeordnet ist.

Die Objektivlinse besteht, grob ausgedrückt, aus stromdurchflossenen Spulen mit Polschuhen, deren magnetische Feldlinien die abgebeugten Strahlen einer bestimmten Beugungsordnung zu einem Beugungspunkt dieser Ordnung fokussieren. Es wird so in einem ersten Schritt ein Beugungsbild der Atomanordnung im Kristall erzeugt. Dieser Vorgang läßt sich mathematisch als Fouriertransformation beschreiben. Der Zustandekommen der Projektion der Kristallstruktur aus dem Beugungsbild entspricht dann einer erneuten Fouriertransformation. Die Qualität der Objektivlinse bestimmt im wesentlichen die Leistungsfähigkeit eines Elektronenmikroskops.

Nach durchlaufen die Elektronen noch ein elektronenoptisches Vergrößerungssystem mit mehreren Linsen PS (Beugungs-, Zwischen- und Projektionslinsen). Das vergrößerte Bild des Objekts kann auf einem Leuchtschirm B sichtbar gemacht oder auch durch Filmmaterial (RF, PF) oder durch eine Fernsehkette F registriert werden.

Es stellt sich nun die Frage, welche zusätzliche Information uns die recht aufwendige, hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie liefern kann. Seit langem helfen Röntgenstrukturuntersuchungen (Beugung von Röntgenstrahlen), das Bauprinzip kristalliner Substanzen aufzuklären. Dabei wird nach der Anordnung der Atome in der kleinsten Einheit (Elementarzelle) gesucht, deren dreidimensionale periodische Abfolge den Kristall aufbaut.

Ein Modell, bei dem sich die Anordnung der Elementarzelle in allen Richtungen exakt wiederholt, stellt jedoch ein idealisiertes Bild dar, denn jeder natürlich oder synthetisch

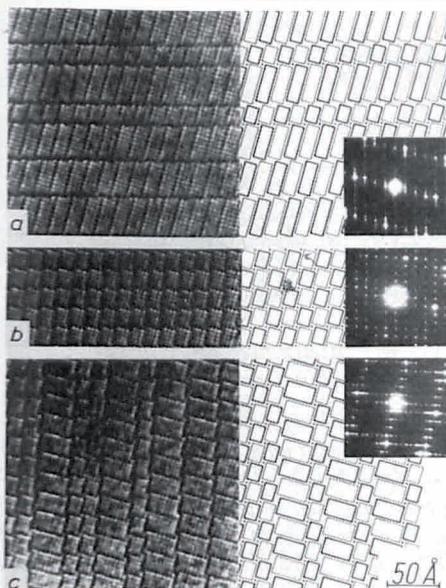


Bild 3: Durchstrahlungsaufnahmen, Interpretation und Elektronenbeugungsaufnahmen von metastabil oxidierten Mischkristallen der 8:5-Mischkristallreihe. In der Mitte (b) der Mischkristall Nb_{4/4} (Nb₁₁W₉O₅₅) mit der ursprünglichen Blockgröße von [4 × 5]-Blöcken, dazu mit typischen neuen Blockgrößen in a) das Oxidationsprodukt von b) mit neu entstandenen [4 × 10]-Blöcken und in c) das Oxidationsprodukt von b) mit neu entstandenen [5 × 8]-Blöcken.

erzeugte Kristall hat Baufehler, die von den Wachstumsbedingungen bei seiner Entstehung abhängen. Solche Defekte sind mit Röntgenstrahlung wegen der Wellenlänge [z. B. λ(CuKα) = 1,5418 Å] kaum erkennbar und nicht im einzelnen zu untersuchen. Sie können jedoch auch die makroskopisch meßbaren physikalischen Eigenschaften (Elastizität, Leitfähigkeit u. a.) kristalliner Stoffe verändern. Das Wissen, wie Art und Umfang von Baufehlern zu beeinflussen sind, ist deshalb auch für die technische Prozeßsteuerung bei der Herstellung von Werkstoffen interessant und nützlich. Hier beginnt sich ein weites neues Betätigungsfeld für die hochauflösende Durchstrahlungselektronenmikroskopie zu eröffnen.

Bauprinzip unserer Modellsubstanzen

Nicht alle Substanzen sind für Untersuchungen dieser Art geeignet. Blockstrukturen einiger Metalloxide haben sich als besonders günstig erwiesen. Besonders häufig findet man sie bei Niobpentoxid (Nb₂O₅) und seinen Verbindungen, z. B. mit Wolframtrioxid (WO₃). Als kleinste Baugruppe in den Blockstrukturen erkennt man Oktaeder. Sie bestehen jeweils aus einem Metallatom im Zentrum, um das sechs Sauerstoffatome (in den Ecken) angeordnet sind. Sind die Oktaeder in allen Raumrichtungen über die Oktaederspitzen untereinander verknüpft, so haben wir das Bauprinzip des

Rheniumtrioxids (ReO₃). Nun muß aber noch ein weiteres Verknüpfungsprinzip, die Kantenverknüpfung der Oktaeder, hinzukommen. Wird die Ausdehnung des ReO₃-Gitters in zwei senkrecht aufeinanderstehenden Richtungen durch Ebenen kantenverknüpfter Oktaeder begrenzt, erhält man Blockstrukturen (Bild 1). Da in der dritten, zur Abbildungsebene senkrechten Richtung, auch Wachstumsrichtung (kurze kristallographische Achse) genannt, sich die Spitzenverknüpfungen uneingeschränkt fortsetzen, genügt eine Oktaederschicht zur vollständigen Beschreibung der Struktur. Sie läßt sich deshalb in der Projektion längs der kurzen Achse günstig abbilden.

Bei einer Blickrichtung längs der kurzen Achse erkennt man zwei Sorten von Blöcken (unterschiedliche Strichstärke in Bild 1), die zur Höhe der Abbildungsebene um eine halbe Oktaederdiagonale gegeneinander versetzt sind. Dies ergibt sich aus der Kantenverknüpfung der Oktaeder. Bei der hier gezeigten speziellen Anordnung der Blöcke verlaufen zusätzlich an den Blockecken „Kanäle“, die auch Metallatome, aber in Tetraederpositionen, enthalten.

Nun hat es sich in den letzten 20 Jahren gezeigt, daß dieses Bauprinzip außerordentlich variabel ist. Um die Vielfalt des Aufbaus systematisch zu erfassen, beschreibt man Blockstrukturen zweckmäßig durch Angabe der Blockgröße als Produkt [n × m] der Anzahl (n,m) der Oktaeder zweier senkrecht aufeinanderstehender Blockkanten. Daneben ist von Bedeutung, wie benachbarte Blöcke gleicher Höhe zueinander angeordnet sind. In etwas anderer Weise läßt sich diese Struktursystematik auch mathematisch erfassen, wobei man Quotienten aus den Zahlen der Anionen zu den Kationen erhält, die dem Verhältnis der Sauerstoffanionen zu den Metallkationen entsprechen. Tabelle 2 zeigt am Beispiel von vier bekannten ternären Verbindungen, wie die Variation der chemischen Ausgangszusammensetzung Nb₂O₅:WO₃ zur Ausbildung von Strukturen führt, die sich durch ihre Blockgröße in charakteristischer Weise unterscheiden. Wie aus den angegebenen Strukturformeln hervorgeht, entspricht jeder Blockgröße ein bestimmtes Verhältnis O/ΣM. Die Werte für O/ΣM und W/Nb steigen mit zunehmender Blockgröße, sofern sich nicht andere Merkmale der Struktur ebenfalls ändern.

Aufklärung einiger fehlgeordneter Strukturen

Wird mit steigendem Gehalt an Wolframtrioxid die Grenzzusammensetzung 9 Nb₂O₅:8 WO₃ überschritten, so werden unter Gleichgewichtsbedingungen, d. h. wenn die Reaktion zum energieärmsten Endzustand führt, keine Blockstrukturen mehr erhalten, das Bauprinzip ändert sich. Unser Ziel war nun, diese Grenze zu umgehen und dennoch Blockstrukturen zu erhalten, die bei höherem Anteil an WO₃ (entsprechend höheren W/Nb-Werten) aus drastisch vergrößerten Blöcken aufgebaut sein sollten.

Zunächst gelang es uns, in allen in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen ohne Änderung der Struktur Nb durch W in weitem Umfang zu ersetzen. Dies geht zwar nicht vollständig wie z. B. zwischen Kupfer und Gold, die beide eine lückenlose Mischkristallreihe bilden (wichtig bei der Schmuckherstellung), ist jedoch bis zum 3-4fachen des Anfangswertes W/Nb (vgl. dazu Tabelle 2) möglich. Prinzipiell geschieht das, indem man in den verschiedenen Verbindungen Nb₂O₅ durch WO₃ + NbO₂ = „NbWO₅“ ersetzt. So läßt sich das Verhältnis W/Nb erhöhen, ohne den Wert O/ΣM zu verändern. Dazu haben wir die Ausgangsoxide NbO₂, Nb₂O₅ und WO₃ in den erforderlichen Verhältnissen gemischt und in geschlossenen Quarzglasampullen bei Temperaturen von 1 300 °Celsius bis 1 400 °Celsius während 60 Stunden miteinander reagieren lassen.

Wie die Reaktionsprodukte zeigen, kann man im System NbO₂/Nb₂O₅/WO₃ W-reichere Blockstrukturen herstellen, als das im System Nb₂O₅/WO₃ möglich ist. Um in dieses System zurückzugelangen, haben wir die Reaktionsprodukte vollständig oxidiert, zum Beispiel durch Erhitzen an der Luft auf 500 °Celsius. Die röntgenographische Untersuchung mit einer sehr genauen Methode (Guinieraufnahmen) ergab, daß es sich tatsächlich um Blockstrukturen handelt. Durch den Umweg über das „reduzierte“ System NbO₂/Nb₂O₅/WO₃ mit anschließender Oxidation gelingt es also, in einem Bereich des Systems Nb₂O₅/WO₃ Blockstrukturen metastabil zu erhalten, wo sie unter Gleichgewichtsbedingungen nicht mehr stabil sind. Anhand der Röntgenaufnahmen ist zu erkennen, daß die Strukturen stark gestört sind. Deshalb erlaubt die röntgenographische Methode hier keine nähere Aussage über die neugebildeten Blockstrukturen,

Tabelle 2. Verbindungen mit einfachen Blockstrukturen im System Nb₂O₅/WO₃

Mol-Verhältnis Nb ₂ O ₅ :WO ₃	Strukturformel	Blockgröße [n × m]-Oktaeder	W/Nb	O/ΣM mit M = Nb, W
6:1	Nb _{4/4} [Nb ₁₁ WO ₃₃]	[3 × 4]	0,0833	2,5385
7:3	Nb _{4/4} [Nb ₁₃ W ₃ O ₄₄]	[4 × 4]	0,2143	2,5882
8:5	Nb _{4/4} [Nb ₁₅ W ₅ O ₅₅]	[4 × 5]	0,3125	2,6190
9:8	Nb _{4/4} [Nb ₁₇ W ₈ O ₆₉]	[5 × 5]	0,4444	2,6538

z. B. über die Größe der Blöcke, so daß eine elektronenmikroskopische Untersuchung unumgänglich war.

Außerdem weiß man nur sehr wenig über den Ablauf von Oxidationsprozessen in Kristallen dieser Art. Deshalb war es für uns von besonderer Bedeutung, in welcher Weise sich die Ausgangsblockstruktur durch den Sauerstoffeinbau verändert. Das Ergebnis der elektronenmikroskopischen Untersuchung zeigt *Bild 3*. Man erkennt die typischen Merkmale der neuen Blockstrukturen. Zum Vergleich bringt *Bild 3 b* einen Bereich des Ausgangsmischkristalls, in dem $[4 \times 5]$ -Blöcke regelmäßig (wie in *Bild 1*) angeordnet sind. Bei den Oxidationsprodukten (*Bild 3 a, c*) hat sich die Blockgröße in charakteristischer Weise geändert. Man findet aber neben den neugebildeten großen Blöcken noch Blöcke der ursprünglichen Größe. Ihre nichtperiodische Abfolge ist der Grund dafür, daß mit röntgenographischen Methoden keine Strukturaufklärung möglich war.

Das Ergebnis zeigt uns, daß im Verlauf der Oxidation zwischen je 2 $[4 \times 5]$ -Blöcken im einen Fall die kurze Blockkante n mit 4 Oktaedern (*Bild 3 a*) und im anderen Fall die längere Blockkante m mit 5 Oktaedern (*Bild 3 c*) als Folge der Oxidation verschwunden ist. Die Aufnahme von Sauerstoff bewirkt, daß sich Kantenverknüpfungen der Oktaeder in Spitzenverknüpfungen umwandeln und dadurch die Blockgröße verdoppelt wird. Daneben stellt man fest, daß sich die Art der Anordnung der neuen großen Blöcke zu benachbarten Blöcken gleicher Höhe gegenüber den ursprünglichen $[4 \times 5]$ -Blöcken (*Bild 3 b*) geändert hat. Diese neue Blockanordnung enthält L-förmige Lücken, die wir im folgenden als L1-Typ-Lücken bezeichnen wollen. Sie stellen ein neues, wesentliches Strukturmerkmal dar, da sie zu den großen Blöcken stets im Verhältnis 1 : 1 auftreten.

Obwohl die Gestalt der Lücken aus den Durchstrahlungsaufnahmen nicht direkt erkennbar ist, lassen sich mit Hilfe des elektronenmikroskopischen Kontrastes unter Berücksichtigung der geometrischen Abmessungen der Blöcke Modelle erstellen. Diese unterscheiden sich durch verschiedene Werte $O/\Sigma M$ voneinander, so daß ein Vergleich mit der chemischen Zusammensetzung der Verbindungen es ermöglicht, ein optimales Modell zu erstellen.

Bildungsmechanismus

Im Beispiel von *Bild 4 a* bilden Mischkristalle mit $[4 \times 4]$ -Blöcken das Ausgangsprodukt der metastabilen Oxidation. Im ersten Schritt der Oxidation wirkt Sauerstoff von außen auf den Kristall ein. Durch die Aufnahme von Sauerstoff kommt es zu einer Umwandlung von Kantenverknüpfungen in

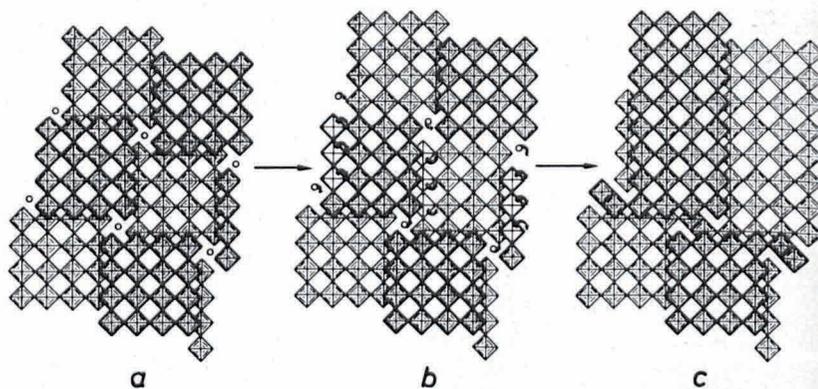
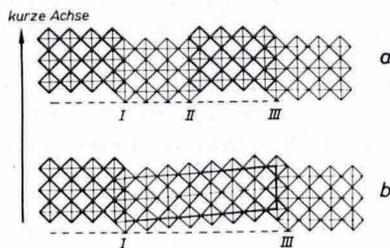


Bild 4: Modell zum Mechanismus der metastabilen Oxidation. a) Anfangszustand: der Mischkristall ist aus $[4 \times 4]$ -Blöcken aufgebaut, dazwischen erkennt man die Tetraederpositionen. b) Übergangszustand: die aufgenommenen Sauerstoffteilchen überführen Kantenverknüpfungen der Oktaeder in Spitzenverknüpfungen. Die Metallteilchen in den Zentren der „weißen“ Oktaeder und der Tetraeder wandern in Pfeilrichtung in die neuen Metallpositionen, wobei Höhenänderung in Richtung der kurzen Achse (Pfeilspitze nach oben bzw. unten) ebenfalls markiert ist. c) Endzustand: die Struktur des Oxidationsprodukts, wie sie auch auf Durchstrahlungsaufnahmen erkennbar ist. Die neu entstandenen $[4 \times 8]$ -Blöcke, deren Neigung gegenüber der Bildebene (vgl. Bilder 5 u. 6) zeichnerisch nicht erfaßt werden kann, sind mit veränderten $[4 \times 4]$ -Blöcken verbunden. Die dabei gebildeten L1-Typ-Lücken sind aufgrund ihrer geringen Ausdehnung elektronenoptisch nicht unmittelbar erkennbar.

Spitzenverknüpfungen, wobei die Metallatome ihre Lage nur geringfügig ändern. Diese Zwischenprodukte (*Bild 4 b*) haben wir auch auf einigen Durchstrahlungsaufnahmen beobachten können.

In einem zweiten Schritt ergibt sich durch Wanderung der Metall- und Sauerstoffteilchen in der in *Bild 4 b* gezeigten Weise das Endprodukt der metastabilen Oxidation (*Bild 4 c*), hier $[4 \times 8]$ -Blöcke. Die erforderliche Auslenkung der Metallteilchen aus den ursprünglichen Positionen beträgt maximal $2,7 \text{ \AA}$, ist also gering. *Bild 4* zeigt ebenfalls, wie die L1-Typ-Lücken entstehen. Diese



*Bild 5: Neigung der neuen „großen“ Blöcke gegenüber der Ausgangsstruktur. Modell mit Blickrichtung längs einer Blockkante auf die kurze Achse. Mit *Bild 2 bis 4* verglichen, liegt hier eine Seitenansicht der Struktur vor. a) Struktur des Ausgangs-Mischkristalls mit $[4 \times m]$ -Blöcken: nach vier spitzenverknüpften Oktaedern folgen Blockkanten (shear-planes I, II, III), die sich in Richtung der kurzen Achse ungestört fortsetzen. b) Nach der Oxidation ist eine shear-plane (II) in Spitzenverknüpfungen übergegangen. Die unveränderte Lage der benachbarten shear-planes (I, III) bedingt eine Neigung des entstandenen $[8 \times m]$ -Blockes.*

Lücken wurden bisher nur vereinzelt Baufehler diskutiert.

Zunächst haben wir noch außer acht gelassen, daß die an der Blockverdopplung beteiligten Blöcke des Mischkristalls (*Bild 4*) unterschiedliche Höhe besitzen. Unser Vorschlag für den Mechanismus setzt voraus, daß die an der Oxidation nicht beteiligten Kantenverknüpfungen ihre Lage in Richtung der kurzen Achse nicht verändern. Deshalb muß man annehmen, daß Übergang von Kanten- in Spitzenverknüpfungen mit einem Ausgleich der Höhenunterschiede der beteiligten Blöcke verbunden ist, wie die Seitenansicht mit Blickrichtung auf die kurze Achse zeigt (*Bild 5*). Diese Anpassung bedingt eine Neigung der neuen großen Blöcke (berechnet etwa 4 Grad) gegenüber der ursprünglichen Lage. Modellbetrachtungen ergaben, daß ein Nachweis elektronenoptisch möglich wäre, wenn man die Oxidationsprodukte in einer geeigneten kristallographischen Richtung untersuchen würde, wobei man gewissermaßen „schräg von der Seite“ in die Struktur hineinschaut (s. *Bild 5.1*).

Bei unseren Untersuchungen lag die Grenze der Punktauflösung des verwendeten Elektronenmikroskops bei etwa 4 \AA . Während der Drucklegung dieser Arbeit gelang es durch Einbau einer LaB_6 -Elektronenquelle anstelle des Wolframdrahtes das Auflösungsvermögen unseres Geräts weiter zu verbessern (ca. $2,7 \text{ \AA}$) und dadurch die L1-Typ-Lücken unmittelbar zu beobachten. Durch Vergleich mit den $O/\Sigma M$ -Werten der Präparate gelang es, ein optimales Modell zu erstellen.

(Mit Unterstützung durch die DFG.)