

A RÁCSFELOLDÁS TECHNIKÁJÁNAK ALKALMAZÁSA

NÁTRIUMALUMINÁT MINTÁK

VIZSGÁLATÁRA

Doktori értekezés

Csordás Tóth Anna

Budapest

1977.

TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETÉS	1. oldal
<u>I. Fejezet: A kristályrácsok közvetlen leképezése</u> transzmissziós elektronmikroszkóppal	4. "
1.1. Az elektronmikroszkópos képalkotás a- lapjai	4. "
1.2. Rácsképek készítésének technikai felté- telei	11. "
<u>II. Fejezet: A rácsfeloldás technikájának alkalmazá- sai</u>	14. "
<u>III. Fejezet: A vizsgált minták jellemzése, minta- előkészítés, az alkalmazott berendezések is- mertetése</u>	28. "
<u>IV. Fejezet: Kisérleti rész.</u> A $11,26 \text{ \AA}$ távközü rácssíkok közvetlen leképe- zése	32. "
ÖSSZEFOGLALÁS	39. "
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	42. "
IRODALOM	43. "

BEVEZETÉS

Ismeretes, hogy az anyagok szerkezete döntően meghatározza mechanikai, optikai, elektromos tulajdonságaikat, kémiai viselkedésüket.

A kristályos anyagok szerkezetvizsgálatának leggyakrabban alkalmazott és nélkülözhetetlen módszerei a röntgensugaras pormódszer és az egykristály diffrakció. Mindkét technikával átlagos adatokat kapunk, a különbség csak az, hogy a pormódszerrel viszonylag nagy térfogatú mintákat, az egykristály diffrakcióval pedig 10-100 μ m méretű egykristályokat tanulmányozhatunk. Ezek a módszerek nem adnak és nem is adhatnak felvilágosítást olyan hibákról, amelyek inhomogén módon fordulnak elő és az elemi cellával összemérhető kiterjedésűek. A röntgensugaras egykristály diffrakció csak hibamentes egykristályokról ad helyes eredményeket. Sok esetben sem elegendően nagy méretű, sem tökéletes egykristály nem áll rendelkezésre.

A fent említett problémák megoldása, az anyagok valódi szerkezetének megismerése az utóbbi husz évben kifejlesztett kitűnő felbontóképességű és stabil elektronmikroszkópok alkalmazásával vált lehetővé. Ilyen elektronmikroszkópokkal bizonyos feltételek teljesülése esetében közvetlenül leképezhetjük a kristályok rácssíkjaikat és ily módon az anyagok valódi szerkezetét, hibáit elemi celláról elemi cellára tanulmányozhatjuk. Az első ilyen vizsgálatot Menter /1/ végezte el 1956-ban, réz- és platinaphthalocianin 1,2 nm távközü /20 $\bar{1}$ / indexű rácssíkjaikat tette láthatóvá. Az azóta eltelt időszakban számos anyag - fé-

mek és ötvözetek, átmeneti fénoxidok, félvezetők és ásványok - kristályrácsának síkjait képezték le, vizsgálták ezen anyagok rendezettségét, és ahol rendezetlenséget tapasztaltak, a hibák fajtáit.

A kristályrácsok elektronmikroszkópos leképezése elsősorban két területen hozott fontos eredményeket:

- 1./ a kristályhibák, inhomogenitások megismerésében,
- 2./ nagy elemi cellájú szerkezet-sorozatok egyes tagjainak jellemzésében. Ez a módszer hasznosan váltja fel a röntgendiffrakciós technikát, amelynek alkalmazása nagy elemi cellájú anyagok vizsgálatában nagyon időigényes.

Az alumíniumipar kiindulási anyagának, a bauxitnak /amely több kristályos fázist tartalmaz/, közti és végtermékeinek tulajdonságait úgy érthetjük meg, ha megismerjük valódi szerkezetüket.

A rácsfeloldás technikájának sikeres alkalmazásához meg kellett ismerkedni a módszer lényegével, felhasználásának feltételeivel mind a készülék, mind a vizsgálandó minta szempontjából. Az értekezés I. fejezete ezekkel a kérdésekkel foglalkozik irodalmi adatok alapján. Minthogy ez a technika Magyarországon kevésbé ismert, ezért érdemes felmérni azokat a fontos anyagvizsgálati problémákat, amelyeket csak ilyen módon lehetett megoldani. Ezekkel foglalkozik a dolgozat II. fejezetének első része, a második rész pedig az alumíniumipar anyagait jellemzi a rácsleképezés alkalmazása szempontjából.

A III. fejezet a minták előkészítését, az alkalmazott JEM 200A típusú elektronmikroszkóp tulajdonságait és mintáink egyéb

módszerekkel /röntgensugaras porfelvétellel és energiadiszperzív röntgensugaras analizissel/ nyert jellemzőit foglalja össze. A IV. fejezet az elektronmikroszkópos és diffrakciós vizsgálatok eredményeit tartalmazza.

I. FEJEZET

A KRISTÁLYRÁCSOK KÖZVETLEN LEKÉPEZÉSE TRANZMISSZIÓS ELEKTRON- MIKROSKÓPPAL

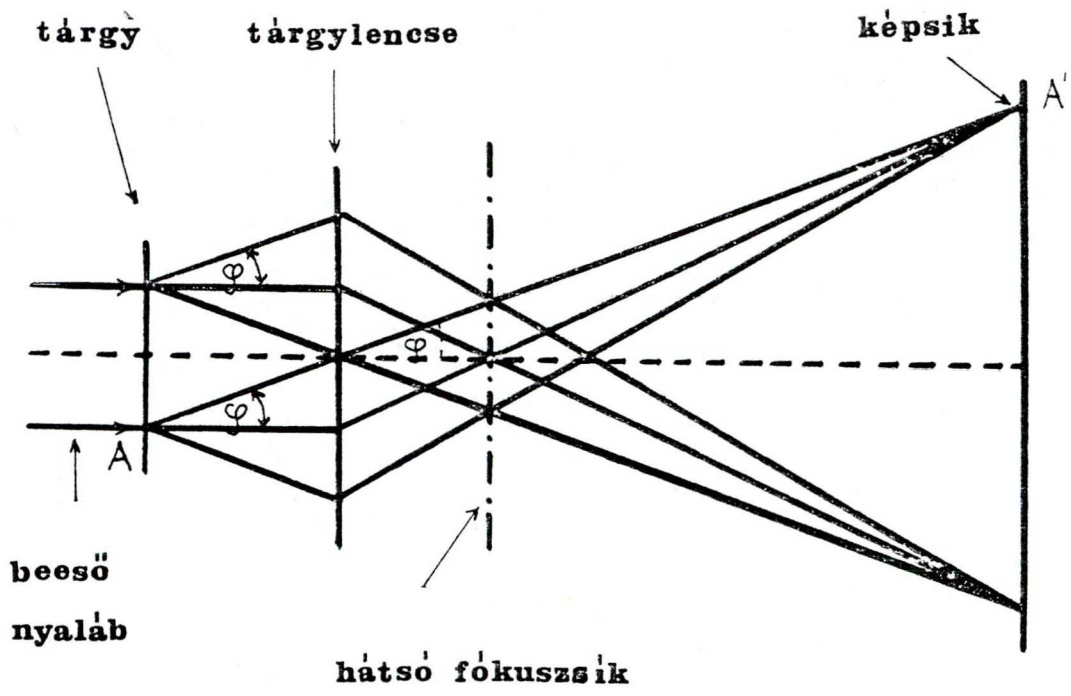
A kristályok rácssíkjai közvetlen leképezésének elvi alapját Cowley /2/ azon felismerése jelentette, hogy egy nagyon vékony minta "fázistárgyként" viselkedik, és elektronmikroszkópos képének kontrasztja olyan fáziskontraszt, amely a tárgy töltéssűrűségével van kapcsolatban. Mielőtt erről az elméletről bővebben szólnánk, foglalkozzunk röviden az elektronmikroszkópos képalkotással.

I.1. Az elektronmikroszkópos képalkotás alapjai

A képalkotás alapjait a tárgylencse képalkotásának Abbe-féle elméletével írhatjuk le. Ámbár ez hullámelmélet, geometriai optikai ábrával illusztrálhatjuk a kép létrejöttét /1. ábra/. Tételezzük fel, hogy a mintára síkhullámmal közelíthető párhuzamos elektronnyaláb esik be. Ideális esetben /amikor nincsenek lencsehibák és végtelen nagyra tekinthető a tárgylencse apertura/ a lencse a tárgy minden egyes pontjáról vesz áteresztett és diffraktált sugarakat, és a képsíkban a megfelelő fáziskülönbséggel egyesíti őket.

Az 1. ábrából látjuk, hogy egy adott φ szög alatt szóródott összes sugárzást a tárgylencse hátsó fókusz síkjának egy pontjába gyűjti össze. Ebben a hátsó fókusz síkban az elektronhullám intenzitáseloszlása a tárgy Fraunhofer diffrakciós képe.

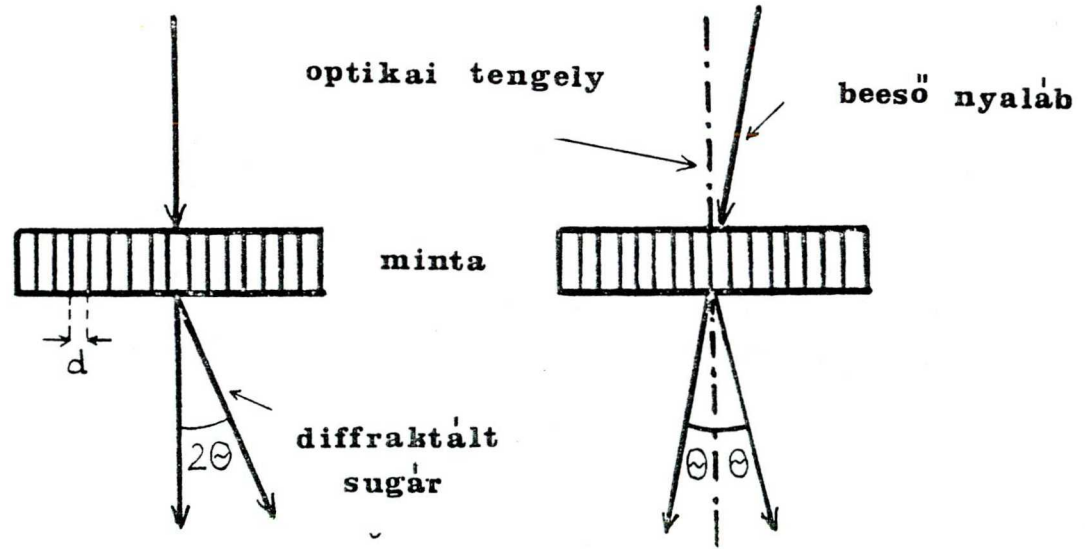
Matematikailag a diffrakciós képet a mintából kilépő hul-



1. ábra

axiális megvilágítás

döntött sugarú megvilágítás



2. ábra

lám Fourier-transzformációja írja le. A képképzés úgy tekinthető, mint egy Fraunhofer-diffrakciós folyamat, amelyet ismét Fourier-transzformációval írhatunk le.

Ha az elektronmikroszkópban kicsiny, nem kristályos részecskét képezünk le /atomok feloldása nélkül/, a tárgylencse hátsó fókusz síkjában keletkező diffrakciós kép éles centrális maximumból áll, amely körül a szórt intenzitásnak megfelelő diffúz tartomány helyezkedik el. A szórt intenzitás a részecske formájától, vastagság vagy szóróképeség változásaitól függ.

Ha a részecske kristályos, az éles centrális folt mellett éles diffrakciós maximumok lesznek, amelyek körüli szórt intenzitás a diffrakciós maximumokat adó kristályrész méretének, formájának és vastagságváltozásainak függvénye.

Ha tárgylencse aperturát használunk és ezzel egy adott diffrakciós foltot /amely a zérus rendű ún. központi nyaláb is lehet/ és a környezetében levő szórt intenzitású részt választjuk ki a hátsó fókusz sík amplitudó-eloszlásából, a képnek csak azok a részei lesznek világosak, amelyek a diffrakciós foltot adták. A kép kontrasztja ebben az esetben szórási vagy diffrakciós kontraszt, amelyet úgy hoztunk létre, hogy egy kivételével az összes sugarat kizártuk a leképezésből. A kép intenzitása a diffraktált intenzitás változásainak megfelelően modulálódik. Ez utóbbi változásokat a megfelelő kristálytartományok vastagságában, orientációjában, összetételében vagy tökéletességének mértékében bekövetkező változások idézik elő.

Ha a tárgylencse apertúra két diffraktált sugarat enged át /amelyből az egyik a központi nyaláb is lehet/, fáziskont-

raszt hatás is létrejön. Az elektronmikroszkópos kép kontrasztja az előző esethez képest fáziskontraszt hatással bővül, ill. nagyon vékony minta esetében ez a kontrasztfajta dominál. /Az elektronmikroszkópos kép kontrasztjának eme két fajtáját részletesen kifejtve megtaláljuk Reimer /3/ könyvében/. Csikok sorozata szeli át azokat a képtartományokat, amelyeket mindkét sugár ad. Ezen csikok képződését hasonló módon képzelhetjük el, mint két koherens pontforrás esetében az optikai diffrakciós kép csikjait. A csikok távkoze fordítottan arányos a diffrakciós kép két foltjának egymástól mért távolságával, és így a kristály rácscsikjai periodicitásának felel meg. A csikok maximumainak és minimumainak helyzete a diffraktált sugarak relatív fázisaitól függ, ezek a fázisok a kristály orientációjától, vastagságától, tökéletességének mértékétől, továbbá a diffraktált sugarak szerkezeti amplitudói relatív fázisaitól, a tárgylencse hibáitól és fókusztávolságától függenek.

A kristályrácscsikok feloldása két sugár alkalmazása esetében a 2. ábrán bemutatott kétféle sugármenettel lehetséges. Ha feltételezzük, hogy a beeső elektronhullám síkhullámmal közelíthető és az áteresztett és diffraktált hullámok koherens módon adódnak össze, továbbá ha a lencse tökéletes, akkor az interferencia csikok intenzitás eloszlását a fenti két esetben a következő kifejezések adják meg /4/:

$$a/ \quad J = A_0^2 + A_1^2 + 2A_0 A_1 \cos \frac{2\pi}{\lambda} (2\theta x - 2\theta^2 z)$$

$$b/ \quad J = A_0^2 + A_1^2 + 2A_0 A_1 \cos \frac{2\pi}{\lambda} 2\theta x$$

ahol A_0 : az áteresztett hullám amplitudója

A_1 : a kiválasztott diffraktált hullám amplitudója

Θ : a Bragg-szög

A koordináta rendszer z-tengelye a mikroszkóp optikai tengelyével esik egybe és lefelé irányul, az x-z sík pedig merőleges a leképezni kívánt rácssíkokra.

A döntött sugarú megvilágítás esetében az áteresztett és a megfelelő diffraktált sugár azonos szöggel hajlik az optikai tengelyhez, így a lencsehibák hatását kiküszöbölik.

Ha kettőnél több sugár megy át a tárgylencse aperturán, a csikkép bonyolultabb lesz, és ha a foltok nem kollinearissak, átlapoló csíkok kétdimenziós mintázata /kétdimenziós rácskép/ jön létre. Ez a kép nagyon erősen változik a kristály vastagságával és orientációjával.

Ahhoz, hogy egy kép közvetlen információt nyújthasson a kristályban az atomok /atomcsoportok/ valódi elrendeződéséről, néhány nagyon speciális feltétel kell, hogy teljesüljön. Először a kristály kilépési felületénél az elektronhullámnak a kristály szerkezetével közvetlen kapcsolatban kell állnia, azaz a hullámot leíró függvénynek a minta töltéseloszlásával kell közvetlen korrelációban lennie. Ez csak akkor teljesül, ha a minta nagyon vékony és az elektronsugár irányában különböző szerkezeti elemek nem lapolják át egymást. /Gyakorlatilag ez azt jelenti, hogy a kristály egyik elemi cella méretének kicsinynek kell lennie./ Másodszer a le nem csökkenthető lencsehibák, a defokuszálás és a tárgylencse apertúra korlátozásának kombinált hatása olyan kell legyen, hogy a keletkezett kép intenzitása a minta

szerkezetével közvetlen kapcsolatban legyen /pl. a nagyobb töltéssűrűségű atomcsoportok sötétebb kontraszttal jelentkezzenek a felvételeken/.

Nagyon vékony tárgyak az un. fázistárgyak esetében Cowley megmutatta, hogy a fentiek kedvező kombinációja létezik. A következőkben a vékony fázistárgyról alkotott kép kialakulásának elméletét foglaljuk össze.

A vékony fázistárgyat matematikailag a következő függvénnyel, a tárgy áteresztési függvényével írhatjuk le:

$$q(x, y) = \exp \left\{ -i\sigma \cdot \varphi(x, y) \right\}$$

ahol σ : a kölcsönhatási állandó $\sigma = \frac{\pi}{\lambda \cdot E}$

λ : az elektronhullám hullámhossza

E : a gyorsító potenciál

mindkettőnél a relativisztikusan korrigált értékeket vesszük figyelembe. A $\varphi(x, y)$ a tárgy potenciáeloszlásának az elektron-sugár irányában való vetülete:

$$\varphi(x, y) = \int \varphi(x, y, z) dz$$

A tárgynak a koherens beeső elektronnyalábra való hatását úgy vesszük figyelembe, hogy a beeső elektronok hullámfüggvényét a fenti $q(x, y)$ áteresztési függvénnyel szorozzuk. Ez a közelítés elhanyagolja azt a hullámkiszéledést, amelyet a mintában létrejött Fresnel-diffrakció okoz, és bizonyos rétegvastagságig érvényes, amelynek értéke a hullámhossztól, a mikroszkóp felbontóképességétől és az eredmény kívánt pontosságától függ; 100 Å nagyságrendű 5Å-s feloldási határ vagy 3-500 Å

6 Å-ös feloldási határ esetében.

Egy ideális tárgylencse hátsó fókuszsjában az amplitudóeloszlást egységnyi amplitudójú beeső hullám esetében a következő Fourier-transzformációval kapjuk meg:

$$\Psi(u, v) = Q(u, v) = F \left[\exp \{ -i \cdot \sigma \cdot \varphi(x, y) \} \right]$$

ahol Q és Ψ az u, v koordináták függvényei a reciprok rácstérben, F pedig a Fourier transzformáció operátora.

A valóságos elektronmikroszkópokban a véges méretű tárgylencse apertura és a lencse hibáinak hatását úgy vesszük figyelembe, hogy a $\Psi(u, v)$ függvényt egy $un.$ apertura függvénnyel és a következő fáziskifejezéssel szorozzuk:

$$\exp \{ -i \cdot \chi(u, v) \}$$

Az ideális fókusztávolság közelében létrejött képek esetében meg lehet mutatni, hogy az apertura függvényt közelíteni lehet egy effektív abszorpciós kifejezésnek a minta potenciáleloszlásához való hozzáadásával, azaz a $\varphi(x, y)$ komplexszé tételével. A viszonylag kis feloldású elektronmikroszkópos képekhez használt kicsiny apertura méretek esetében ez a kifejezés a kontraszt fő forrása, de az apertura méretének növelésével csökken és a nagy feloldású leképezéskor első közelítésben elhanyagolható.

A $\chi(u, v)$ fázis a következőképpen írható fel:

$$\chi(u, v) = \pi R \lambda U^2 - \frac{\pi}{2} C_{sz} \lambda^3 U^4$$

ahol az U radiális koordináta: $U = (u^2 + v^2)^{1/2}$

Az U-ban másodfokú tag az ideális gaussi fókuszszikhoz viszonyított R defókuszálás hatására fellépő fázisváltozás. A negyedik hatványt tartalmazó fázisváltozást a tárgylencse sferikus aberrációja idézi elő. Elhanyagoltuk olyan lencsehibák hatásait, amelyeket a mai elektronmikroszkópokban könnyen kiküszöbölnek/pl. az asztigmát elektromágneses sztigmátorral/.

Vékony, közepes rendszámú elemeket tartalmazó mintára feltelezhetjük, hogy a $\sigma \cdot \varphi(x, y) \ll 1$, ekkor a minta áteresztési függvényét az exponenciális kifejezés sorfejtésének első két tagjával közelíthetjük:

$$\varphi(x, y) \approx 1 - i \sigma \cdot \varphi(x, y)$$

A $\Psi(u, v)$ nullámfüggvény a fáziskifejezés figyelembe vételével a következőképpen módosul:

$$\Psi(u, v) = \delta(u, v) - \sigma \cdot \Phi(u, v) \sin \chi - i \sigma \Phi(u, v) \cos \chi$$

ahol δ a Dirac delta függvény, $\Phi(u, v)$ pedig a $\varphi(x, y)$ Fourier-transzformáltja.

Ebből az egyenletből látható, hogy ideális leképezési feltételek származnak $\chi = \frac{\pi}{2}$ esetében minden U értékre, mivel $\sin \chi = 1$, a $\cos \chi$ -t tartalmazó kifejezés pedig a kép intenzitásához csak másodrendben járul hozzá.

A kép intenzitásának $G \cdot \varphi$ -ben elsőrendű kifejezése

$$J(x, y) = |\Psi(x, y)|^2 = 1 - 2\sigma \cdot \varphi\left(-\frac{x}{M}, -\frac{y}{M}\right)$$

ahol $-M$ a nagyítás.

A kép intenzitása a tárgy potenciáleloszlásával közvetlen

kapcsolatban van. Ezt az ideális helyzetet optimális defokuszálással közelíthetjük.

Mind elméleti /5/, mind kísérleti /6/ uton megállapították, hogy közepes rendszámú elemeket tartalmazó mintákra az optimális defokuszálás értéke 900-1000 Å körül van.

Ha a tárgylencse apertúra abszorpciós hatását is figyelembe kell vennünk, bonyolultabb egyenleteket nyerünk és ilyen esetben a kép intenzitásához apertúra-abszorpciós és fáziskontraszt hatások járulnak hozzá.

A sokszarvas dinamikus diffrakciós elmélet és különböző közelítő módszerek alapján ma már számítógéppel határozzák meg az elektronmikroszkópos képek kontrasztját, és a számított eredményeket a kísérleti uton nyert felvételekkel hasonlítják össze. Az egyik legsokoldalúbban tanulmányozott szerkezeti család, a niobiumoxidok esetében a kétféle eredmény optimális leképezési feltételek között közvetlen kapcsolatban volt egymással /7/.

Ha könnyen magyarázható rácsképek készítésének igényével lépünk fel, komoly követelményeket kell támasztanunk mind az alkalmazott elektronmikroszkóppal, mind a vizsgálandó mintával szemben. A következőkben ezeket a feltételeket foglaljuk össze.

I.2. Rácsképek készítésének technikai feltételei

Készülék oldalról a legfontosabb kérdés az alkalmazott transzmissziós elektronmikroszkóp felbontóképessége. A transzmissziós elektronmikroszkópok teljesítőképességének, felbontásának korlátozó tényezői részben készülékhibákból és mechanikai

rezgések, zavaró mágneses és elektromos terek által előidézett hibákból, részben az elektronsugár - anyag kölcsönhatásból erednek. Az elektronmikroszkópok leképezési hibákkal rendelkeznek, amelyek miatt egy pont képe mint diffúz korong jelenik meg. A leképezési hibák fáziskülönbségeket idéznek elő az elhajlatatlan és az elhajlitott elektronsugarak között. A felbontóképességet meghatározó hibák a következők:

nyilási

gömbi /szférikus/

szinhiba /kromatikus aberráció/ és

asztigmia.

Az utóbbi hatását a mai korszerű elektronmikroszkópok sztigmátoraival elhanyagolhatóra csökkenthetjük. A kromatikus hiba minimális értékét a gyorsító feszültség és a tárgylencse áramának stabilitása határozza meg. 3 Å-s felbontóképesség a fenti két paraméter $1-2 \cdot 10^{-6}$ /perces stabilitását követeli meg. A másik két hibát az elektronok hullámhossza /amely a gyorsító feszültség függvénye/ és a tárgylencse nyílásszöge határozza meg. A felbontóképesség meghatározásakor a leggyakrabban úgy járnak el, hogy e két hibának megfelelő hibakörök sugarait összeadják, és a nyílásszög függvényében vizsgálják /3/. A δ felbontóképesség a következő kifejezéssel adható meg:

$$\delta = 0,95 \cdot \lambda^{3/4} \cdot C_{sz}^{1/4}$$

ahol C_{sz} a szférikus aberrációs állandó.

A maximális felbontóképességhez tartozó optimális nyílásszög:

$$\beta_{opt} = \left(\frac{\lambda}{2 C_{sz}} \right)^{1/4}$$

A mai korszerű elektronmikroszkópok /Philips EM 400, JEOL JEM 100 C, SIEMENS Elmiscop 102 típusú készülékek/ vonalfelbontása $1,4 \text{ \AA}$.

Az előzőekben a kromatikus hiba minimális értékéről írtunk. Amikor az elektronmikroszkópban elektronokkal sugározzuk be a vizsgálandó mintát, a köztük fellépő kölcsönhatásban rugalmatlan szórási folyamatok is felléphetnek, amelyek a rugalmatlanul szóródott elektronok energiájának csökkenését, és ezzel kromatikus hibát idéznek elő. Valójában a rugalmatlan szórási folyamatok azok, amelyek adott minta esetében a készülék valódi teljesítőkéességét meghatározzák. Ezen folyamatok szerepét a minta vastagságának csökkentésével minimalizálhatjuk. Az ún. "egydimenziós" rácsképek készítéséhez a minta vastagsága anyagától függően maximálisan 20-30 nm lehet, kétdimenziós rácsképek esetében pedig 5-10 nm. /Az "egydimenziós" rácsképek a /h00/, /0k0/ vagy /001/ típusú elhajlitott nyaláboknak az elhajlitatlan nyalábbal való interferenciájával jönnek létre./

A mechanikai rezgések, zavaró mágneses és elektromos terek által okozott hibákat úgy küszöbölhetjük ki, hogy a mikroszkópot megfelelően szigetelt helyiségben nagy beton tömbökre állítjuk fel.

A vizsgálandó mintát illetően a megfelelő vastagság mellett a legfontosabb követelmény az, hogy mechanikai és elektromos szempontból stabil legyen, ne töltődjön és ne alakuljon át a mikroszkópban az elektronsugár hatására - illetőleg bizonyos esetekben éppen ilyen átalakulásokat tanulmányoztak /8/. Fontos kérdés a minták megfelelő előkészítése és orientálása. Rácsképek

készítéséhez a leképezni kívánt rácssíkoknak párhuzamosoknak kell lenniök a beeső elektronsugárral. A Bragg-helyzettől való eltérés 10^{-3} rad. nagyságrendű lehet. A minta pontos orientálásához goniometer szükséges. A mai goniométerekben általában ± 30 fokkal lehet dönteni a mintát. Speciális alakú pl. lemez vagy tükrisztályok esetében ez a lehetőség kevés lehet, ilyen esetekben alkalmas célpreparálással /beágyazás, ultramikrotomos metszés, majd vékonyítás, pl. ionmaratással/ készíthetjük elő a mintát.

II. FEJEZET

A RÁCSFELOLDÁS TECHNIKÁJÁNAK ALKALMAZÁSAI

Ebben a fejezetben a teljesség igénye nélkül foglaljuk össze a nagyfelbontású elektronmikroszkópiával vizsgált anyagokat és szerkezeti jellemzőket.

Az utóbbi két évtizedben főként négy anyagcsoport elemi cella szintű megismerésére alkalmazták a rácsleképezés módszerét:

- 1./ fémoxidok,
- 2./ ásványok.
- 3./ fémek, ötvözetek és félvezetők,
- 4./ szenek.

1.a./ Az átmeneti fémek oxidjainak szerkezetvizsgálata során nagyon értékes információkkal egészítette ki a röntgendiffrakciós eredményeket a rácscok elektronmikroszkópos leképezése.

A kristályszerkezetet közvetlenül a rácsképekből lehet származtatni olyan fáziscsaládok tagjai esetében, ahol néhány tagról már rendelkezésünkre állnak röntgendiffrakciós adatok. Allpress és Iijima megalkotta a $Zr Nb_{24} O_{62}$ idealizált modelljét, amelyet röntgendiffrakciós adatok finomítására használtak fel /9/. Mivel ezekben az anyagokban az a-c síkban az elemi cella méretek nagyok, a b tengely irányában viszont rövid az elemi cella, a b tengelyük mentén leképezve a szerkezeteket, a rácsképeket közvetlenül magyarázni lehetett.

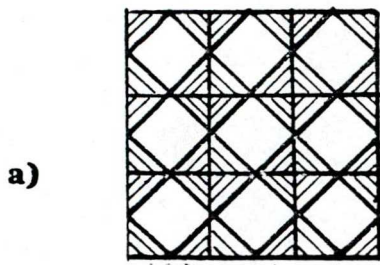
Oxidációt, redukciót és transzformációs reakciókat nyomon lehet követni kristályokban in situ módon is. Browne és Anderson /10/ $Nb_{12}O_{29}$ alacsony hőmérsékletű oxidációjának vizsgálatával közvetlen bepillantást nyújtottak a gáz és szilárd anyag között végbemenő reakcióba.

A nem-sztöchiometrikus niobiumoxidok, a Ti-, W és Zr ternér niobiumoxidjai, valamint a W és Mo tiszta és vegyes oxidjai olyan anyagok, amelyek közös jellemzője a kristálytani nyirási sík. Ez a hibafajta, amellyel Magyarországon is foglalkoztak /11/, a kristályos anyagban a telített oxidhoz viszonyítva jelentkező oxigénhiánnyal kapcsolatos. Meghatározott koncentrációtartományban a hiányzó oxigének helyei környezetében a kristályrács átrendeződik és kialakul az ún. kristálytani nyirási sík, amely mentén az atomok sűrűbben helyezkednek el, mint a mátrix ideális helyein. A kristálytani nyirási síkok kimutatása a kristályrács leképezésével éppen azért lehetséges, mert ezek a síkok az átlagosnál nagyobb töltéssűrűségű tartományok. Ha ugyanis közvetlen korrelációt tételezünk fel a töltéssűrűség

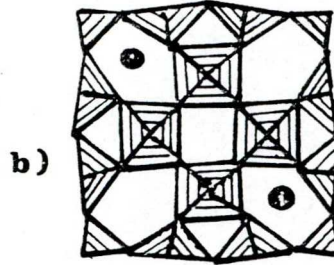
és a képek kontrasztja között, akkor a csikok váltakozásának szabályszerűségeiből, ill. az észlelt eltérésekből az említett anyagok valódi szerkezetének megismerésére nyílik lehetőség /12, 13, 14, 15/.

Ezzel a módszerrel megállapították, hogy a WO_3 és WO_2 közötti ún. közbenső oxid, a $W_{20}O_{58}$ sztöchiometrikus formában csak nagyon szigorú előállítási feltételek betartása esetén keletkezik /12/. Szerkezetileg ennek az oxidnak egymással tökéletesen párhuzamos és egyenlő távközű / $30\bar{1}$ / nyírási síkok felelnének meg. A szilárd fázisban lejátszódó redukció azonban ezt az állapotot csak több-kevesebb hibával közelíti: a nyírt síkok indexe, távköze a kristályban az elemi cellával összemérhető távolságokban változik. Ennek megfelelően a reális kristályban elemi cellánként változik az összetétel is.

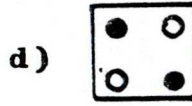
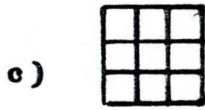
Vannak olyan anyagok is, amelyekben az oxigénhiány befogadása az anyarácstól eltérő típusú szerkezeti elemekkel megy végbe. Erre példa a $Nb_2O_5-WO_3$ rendszer abban az esetben, ha az oxigén - fém arány a 2,74-2,82 tartományban van /16/. Az anyarács ReO_3 típusú /erre az jellemző, hogy a szerkezetet felépítő fém - oxigén oktaéderek a geometriai tér mindhárom irányában csúcsaikkal érintkezve kapcsolódnak egymáshoz/. Ebbe az anyarácsba tetragonális volfrámbronz típusú elemek épülhetnek be. A bronzban a koordinációs oktaéderek elfordultak az ReO_3 típusú cellában elfoglalt helyzetükhöz képest /5. ábra/ és kissé el is torzultak. Az oktaéderek között elemi cellánként két-két, diagonálisan ellentétes ötszögű csatorna helyezkedik el, amelyek újabb fématomokat fogadhatnak be. A nagyfelbontású elektronmikroszkópos technika az egyetlen módszer, amellyel a ReO_3 típusú



ReO_3

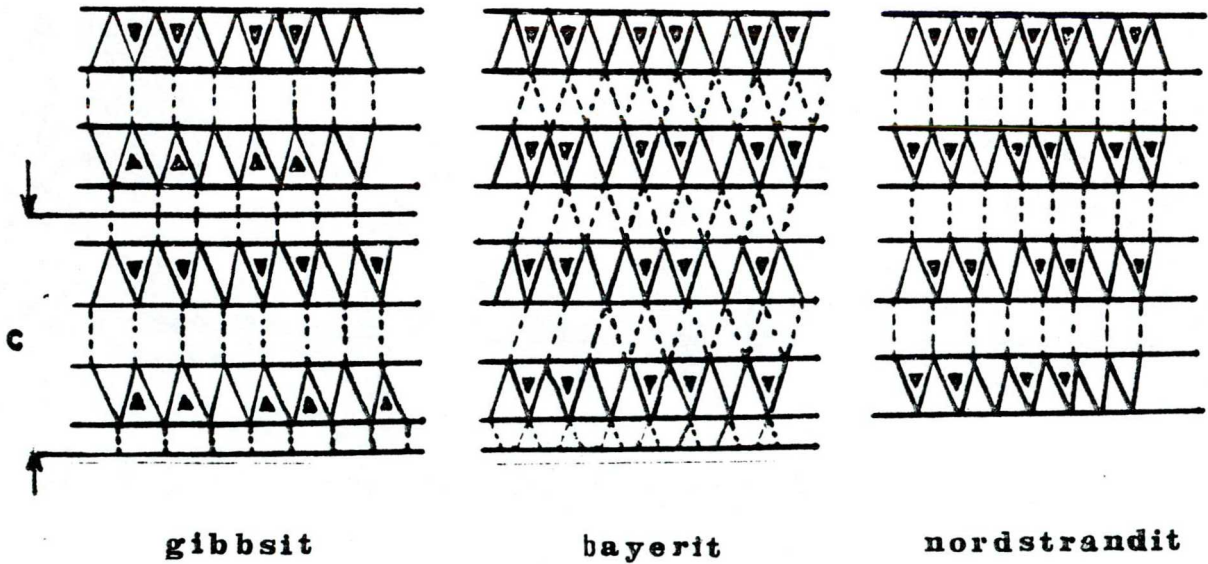


tetragonális volframbronz



c) és d) a) ill. b) egyszerűbb reprezentációja

3. ábra



4. ábra

szerkezet és a tetragonális volfrámbronz típusú struktura koherens egymásba épülését fel lehetett tárni és vizsgálni lehetett a fent említett ötszöges alagutak betöltési arányait is. Az is nyilvánvalóvá vált, hogy a ReO_3 mátrix két, különböző orientációjú tartományát olyan határ választja el egymástól, amely tetragonális volfrámbronz elemek egymásba épüléséből áll. Iijima a tetragonális volfrámbronz elemek sorait és az ujrarendeződött határokat olyan kiterjedt hibáknak véli, amelyek mikroszerkezeti szinten törekszenek az energia minimalizálására /16/.

Alagut szerkezetekkel más anyagokban is találkoztak /17/; ezek vizsgálata azért érdekes, mert diffúziós folyamattal a mátrixtól idegen szennyező atomok is beépülhetnek az alagutakba.

Sik hibák mellett izolált "hibás" tömbök is előidézhetik azt, hogy az anyag összetétele kissé eltér a sztöchiometrikus formától. Ennek egy példája a Nb_2O_5 /oktaéderes blokkokból épül fel, amelyeknek mérete 5×3 és 4×3 /, amelyben a valódi anion/kation arány 2,493. Megmutatták, hogy nem tartalmaz sik hibákat, hanem izolált hibás tömböket /18/. A nagyfelbontású elektronmikroszkópos felvételeken kisszámú tetraéderes helyzet körül anomális kontrasztot tapasztaltak. Feltételezik, hogy ez a kontraszt a tetraéderes pozíciók sorai mentén elhelyezkedő extra kationok aszimmetrikus elrendeződéséből ered. Ez az átlagos anion/kation arányt 2,500 alá csökkentené.

1.b. A szoros illeszkedésű oxidok szerkezetvizsgálatából a bárium ferritek és a hexagonális perovszkitok tanulmányozását emeljük ki /19/.

A hexagonális bárium ferritek a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /M egységnek nevezik/ és $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ /Y egység/, /ahol Me Fe^{2+} , Ni^{2+} stb./ közötti összetétellel rendelkeznek. Az M egység magnetoplumbit szerkezetű és a c tengely irányában 1,16 nm ismétlődési távolsággal rendelkezik. Az Y egység romboéderez szerkezetű és a c tengely irányában az elemi cella mérete 1,45 nm. Azok a vegyületek, amelyeknek összetétele az M és Y között van, ezen egységek koherensen összenőtt rétegződéseiből épülnek fel és a c tengely irányában a néhány 10 nm-t is elérhetik. A rácsleképezés módszerével sikerült azonosítani az M és Y egységeket, továbbá közvetlenül mérni lehetett a bonyolult rétegződési szekvenciákat. Ezek az anyagok is rendelkeznek alagut szerkezettel, az ötszögű csatornák sorai az $\{11\bar{2}0\}$ irány mentén rendeződnek. Ha a kristályokat úgy orientálják, hogy $\{11\bar{2}0\}$ irányuk párhuzamos legyen a beeső elektronsugárral, az alagutak fehér pöttyök formájában jelennek meg az elektronmikroszkópos képeken, így ezeknek helyzetét a csatornák helyzetével lehetett összefüggésbe hozni.

A hexagonális perovszkitok olyan kevert oxidok, amelyek az ABO_3 általános képlettel írhatók le. A B kationok a sarkaikkal és éleikkel kapcsolódó oktaéderek hálózatában az oktaéderez pozíciókat foglalják el, az A kationok pedig 12-s koordinációjú intersticiális helyeken ülnek. A vizsgált szerkezetek olyan szorosan illeszkedő oxigénrétegekből állnak, amelyekben a köbös és a hexagonális szoros illeszkedés kombinálódik. Nagy számú politip lehetséges és az A és B kationok változtatásával bizonyos egyedi politipek szabályozott képződése válik lehetővé. Ha a

kristályokat az $\{10\bar{1}0\}$ tengelyükkel párhuzamosan képezték le, meg tudták különböztetni a hexagonálisan, ill. köbösen illeszkedő rétegeket egymástól. A nagyfelbontású elektronmikroszkópos képekből az egyedi ismétlődési hibákat lokalizálták és azonosították.

A kristályrácsok közvetlen leképezésével több anyagban, mint pl. niobiumoxidokban és ferroelektromos bizmutátokban azonosítottak diszlokáció magokat és ennek segítségével olyan modellt alkottak meg, amely $Ba_2Bi_4Ti_5O_{18}$ kristályokban 2 extra réteg befogadását rétegösszenyomás, rétegfeszítés és egy oktaéder sor ugrásának kombinálásával írta le /20/.

2. Az ásványok területén a 70-es évek elején végzett igényes elektronmikroszkópi vizsgálatokról egy teljes kötetet kitevő tanulmány gyűjtemény jelent meg /21/. Az eddigi nagyfelbontású vizsgálatok a politipek megkülönböztetésében, sőt új politipek felfedezésében és a rétegződési hibák kutatásában hoztak eredményeket.

Az alacsony hőmérsékletű triklin wollasztonit / $CaSiO_3$, amely a $\{010\}$ iránnyal párhuzamosan futó SiO_4 tetraéder láncokból áll/ rácsképein az ismétlődési rendezetlenség két típusát figyelték meg /22/:

- a./ egyszerű rétegződési hibákat
- b./ ikresedést, amely a kompozíciós síkban végbemenő elmozdulást is tartalmazott.

Mindkét típusú hibával a monoklin szimmetriájú parawollasztonithoz hasonló szerkezet jött létre. Triklin mátrixban levő parawollasztonit lamellák végződésénél diszlokációkat találtak

és modellt javasoltak a diszlokáció magjának szerkezetére.

A pyrrhotit ásvány $Fe_{1-x}S$ /négy különböző típusát különböztették meg és a szerkezetek valódi részleteit csak nagyfelbontású technikával lehetett megismerni /23/. Az egyik típusu szerkezet periodicitása a c-tengely mentén nem fejezhető ki egész számmal. A rácsképezéssel nyilvánvalóvá vált, hogy a szerkezeti változatosság oka a fémvakanciák rendezett, ill. csak részben rendezett elhelyezkedése.

A rétegződési hibák feltárásával a bastnezeit-synchizit ásványsorozat három új tagját fedezték fel, jellemezték szerkezetüket és összetételüket /24/. A réteges szilikátok közül a kaolinit, szussmanit és stilphomelan nagyfelbontású elektronmikroszkópos tanulmányozásával rétegződési hibákat tártak fel /25/. Politipeket és rétegződési hibákat találtak agyagásványokban /26/, ikresedést és Wadsley hibákat szálas amphibolokban /27/.

3. A fémek és ötvözetek területén a 60-as években folyó kutatások különböző ötvözetek rétegződési ismétlődései vizsgálatára irányultak. Cu-Al, Au-Mn, Au-Cd ötvözetekben a szoros illeszkedésű szerkezetek különböző variánsait fedték fel a rácsképezés módszerével /28, 29, 30/. Az utóbbi években a jobb felbontóképességű elektronmikroszkópok alkalmazása a tiszta fémek /Al, Mo/rácssíkjai periodicitásának vizsgálatát is lehetővé tette /31/. Al-Cu ötvözetekben Guinier-Preston zónákat képeztek le /32/ és vizsgálták a zónák körüli rácstorzulást. A zónák körüli feszültségteret nyomelem, pl. Sn jelenléte módosította, és ezt a változást a rácsképek kontrasztjának változásával mutatták ki /33/.

A félvezetők területéről a szilícium és germánium vizsgálata ismeretes /34/. Germániumban egyedi éldiszlokációkat, három diszlokációból álló csoportokat és kisszögű szemcsehatárokat tanulmányoztak. Az egyedi éldiszlokációk és a diszlokációpárok körüli feszültségtér és a mikroszkópos képek kontrasztjának változásai között találtak kapcsolatot. A diszlokációpár körüli feszültségtér rövid távú, csak néhány tized nm-re terjed ki, míg az egyedi éldiszlokáció körül viszonylag hosszú távú a feszültségtér. Si-ban az $\langle 111 \rangle$ síkokat tették láthatóvá a nagyfelbontású rácsképeken, és találtak olyan csíkokat is, amelyek $2,13 \text{ \AA}$ -os periodicitásukkal feltehetően a $\text{-SiC } \langle 200 \rangle$ síkjainak felelnek meg.

4. Kiterjedt kutatások folytak különbözőképpen előállított szene szerkezetének megismerésére. Heidenreich és Ban /35a/, Ban /35b/ különböző eljárásokkal előállított és különböző hőmérsékleteken karbonizált kormot, párologtatott szén vékonyrétegeket és üveges szenet vizsgáltak, Harling /47/ pedig kétféle műanyagból: müselyemből és poliakrilnitrilből előállított szénszálatkat.

A $3,4 \text{ \AA}$ távközü $\langle 002 \rangle$ indexű rácssíkok közvetlen leképezésével a $600\text{--}1900^\circ\text{C}$ tartományban hőkezelt szenekekre beigazolódott a régebbi röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján alkotott modell, hogy a grafitosodó szeneke részecskéi néhány, egymással közel párhuzamos grafit jellegű rétegből épülnek fel. Ezek a rétegek elég kis kiterjedésűek és saját síkjukban véletlenül orientáltak alacsonyabb hőmérsékleteken. A rácssíkok távolságát az elekt-

ronmikroszkópban exponált fotolemezek optikai diffrakciós vizsgálatával határozták meg. A rétegek torzulásai miatt a d_{002} értékeknek egy egész tartománya alakult ki, amit ily módon közvetlenül mérni tudtak. Hőkezelési sorozatokkal követni lehetett a rétegméreteket és rácstorzulások hőmérsékletfüggését. Nagyfelbontású elektronmikroszkópos módszerrel a már grafittá alakult anyag sajátos morfológiáját sikerült felfedni. 2800°C hőmérsékleten a szemcsék zárt poligonokat képeznek, amelyek belseje általában üres. A héjat a poligon felszínével párhuzamos grafit rétegek alkotják, a poligon élein a kristálytani síkok megtörnek, de folyamatosan mennék át a következő lapba.

Szénszálak esetében különböző szerkezeti sajátosságokat találtak a szálak hosszanti és keresztmetszeti metszetét vizsgálva. Hosszanti irányban a szénrétegek egymással közel párhuzamosan rendeződtek, helyenként diszlokációk képződtek. A szálak keresztmetszetét tanulmányozva azt találták, hogy a rétegek torzulásai itt nagyobb mértékűek, helyenként a rétegek többször hajtódtak és kb. $0,9-1,0$ nm sugarú hurkokat képeztek.

A szenek tanulmányozása azért is jelentős volt, mert a szén kitűnő modellanyagot jelentett a 60-as években korszerű mikroszkópok teljesítőkéességének, felbontásának ellenőrzésére /35/.

Ezzel az irodalmi áttekintéssel - úgy véljük - érzékeltettük azokat a nagyszerű lehetőségeket, amelyeket a reális kristályok vizsgálatában a nagyfelbontású mikroszkópia betölt.

A továbbiakban azt a kérdést vizsgáljuk meg, hogy az alumíniumiparban fontos kristályos anyagok mely sajátosságainak kutatását vinné előre a rácsleképezés módszere.

Az 1. táblázatban az alumíniumipar legfontosabb kristályos fázisainak fő szerkezeti jellegzőit, nevezetesen az elemi cella típusát, a lehetséges tércsoportot, az elemi cella méreteit, a hasadási síkot /ha van/ foglaltuk össze.

Anélkül, hogy részletesen tárgyalnánk a fent említett anyagok szerkezeti sajátosságait, néhány, a rácsleképezés szempontjából fontos jellemzőt emelünk ki. Az alumínium és vashidroxidok, alumínium és vas oxihidroxidok közös jellemzője a réteges felépítés. Az OH ionok rétegekben helyezkednek el és ezeknek különféle egymásra rakódásával a szerkezetek különböző típusai jönnek létre. Jól érzékelteti ezt az alumíniumhidroxidok szerkezetét vázlatosan bemutató 4. ábra Lippens munkája nyomán /36/. A másik fontos sajátosság az, hogy mindegyik alumínium-oxihidroxidnak, alumíniumoxidnak izomorf párja van a vasvegyületek között, és szilárd oldatokban vasionok helyettesíthetik az alumíniumionokat és megfordítva.

Réteges szerkezetűek a β aluminátok és a kaolinit /általában a rétegszilikátok/. A nátriumtitanátok röntgendiffrakciós vizsgálata /37/ szerint elemi cellájuk két irányban nagy / > 1 nm/ és ezek a szerkezetek olyan oktaéder blokkokból állnak, amelyek között alagutak helyezkednek el. Reménnyel kecsegtetnek a kalciumos felépítésű szilikátok is, amelyek szerkezeti törvényszerűségeit követi a vörösiszapok alkotói közül pl. a szodalit, kankrinit és ezek változatai.

Ebből a rövid jellemzésből is látható, hogy sok olyan szerkezeti típus van, amelynek elemi cella szintű vizsgálata nagy segítséget nyújthatna részben ezen anyagok hibáinak vizsgálatára,

1. táblázat

Fázis	Képlet	Kristályrendszer	Tér-csoport	Cellaméretek			Szög	Molekulák száma elemi cellánként	Hasadási síkok
gibbsit	$Al(OH)_3$	monoklin	C_{2h}^5	8,68	5,07	9,72	$94^{\circ}34'$	4	001
gibbsit	$Al(OH)_3$	triklin	...	17,33	10,08	9,73	$94^{\circ}10'$ $92^{\circ}08'$ 90°	16	
bayerit	$Al(OH)_3$	monoklin	C_{2h}^5	5,06	8,67	4,71	$90^{\circ}16'$	2	
nord-standrit	$Al(OH)_3$	triklin	C_i^1	8,75	5,07	10,24	$109^{\circ}20'$ $97^{\circ}40'$ $88^{\circ}20'$	4	
böhmit	$Al(OH)_3$	ortorombos	D_{2h}^{17}	2,868	12,227	3,70		2	010
diaszpor	$Al(OH)_3$	"	D_{2h}^{16}	4,396	9,426	2,844		2	010
korund	Al_2O_3	hexagonális	D_{3d}^6	4,758	-	12,991		2	
anatáz	TiO_2	tetragonális	D_{4h}^{19}	3,78		9,50		4	
dolomit	$CaMg-\frac{2}{3}CO_3$	romboédres	C_{3i}^2	6,0154			$47^{\circ}30'$	1	

1. táblázat /folytatás/

Fázis	Képlet	Kristály- rendszer	Tér csoport	Cellaméretek	Szög	Molekulák száma elemi cellánként	Hasadási síkok
kalcit	CaCO_3	romboé- deres	$D_{3d}^6 - R\bar{3}c$	6,361	$46^\circ 6'$	2	
götit	FeO/OH/	ortorom- bos	D_{24}^{16}	4,60 9,94 3,00		2	010
hematit	Fe_2O_3	hexago- nális	D_{3d}^6	5,04 13,72		2	
kaolinit	$\text{Al}_4[\text{OH}/_8$ $\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	triklin	C_i^1	5,14 8,93 7,37	$91^\circ 38'$ $104^\circ 30'$ 90°	1	001
kankrinit	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_4[\text{CO}_3$ $(\text{H}_2\text{O})_{0-3}/\text{AlSiO}_4/6]$	hexagonális	$C_6^6 - P6_3$	12,63 5,11		1	
Szodalit	$\text{Na}_8[\text{Cl}_2 / \text{AlSiO}_4/6]$	köbös	$T_d^1 - P\bar{4}3m$	8,83		1	
rutil	TiO_2	tetrago- nális	$P4_2/mnm$	4,5933 2,959		4	

részben a röntgendiffrakciós adatok finomítására.

Az első vizsgálatok anyagaként a β aluminátot választottuk kedvező elemi cella méretei, réteges szerkezete és amiatt, hogy könnyen elő lehetett belőle állítani olyan mintát, amelyben megfelelő orientációjú kristályokat találtunk.

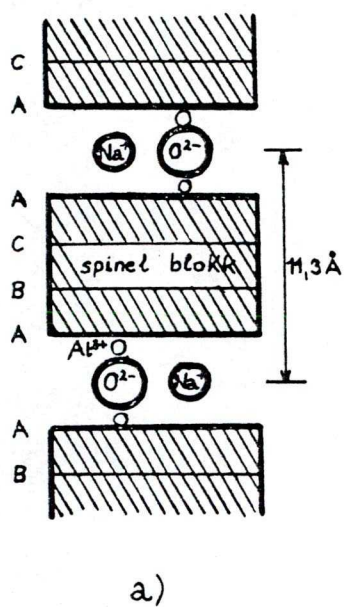
A továbbiakban a β aluminátok fajtáit és legjellemzőbb tulajdonságait tekintjük át irodalmi adatok alapján. A β aluminátokról sok közlemény jelent meg, mert ez az anyag a szilárd elektrolitok, ill. a szuperionos vezetők közé tartozik /38/. Kristálytani tulajdonságainak vizsgálatából könnyen megérthetjük jó vezetőképességét.

Az 5.a ábrán a β aluminát elemi cellájának keresztmetszetét, az 5.b ábrán a szerkezet b-c síkra vetített modelljét mutatjuk be. A β aluminát hexagonális elemi cellájú, tércsoportja $P6_3/mmc$ /39/. Elemi cellájának élei:

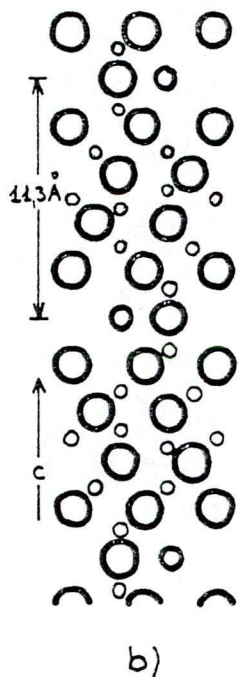
$$a = 5,594 \text{ \AA}$$

$$c = 22,53 \text{ \AA}.$$

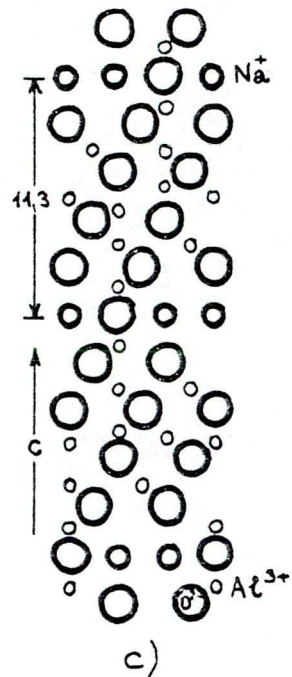
A szisztematikusan hiányzó reflexiók /00l/ $l=2n+1$, ahol n egész szám. A β aluminát spinel típusú blokkokból épül fel, amelyeket olyan tükörsíkok választanak el egymástól, ahol a Na^+ ionok ülnek. A spinel blokk négy szoros illeszkedésű oxigén rétegből áll, az aluminium atomok az 5.b ábra szerinti helyeken az oxigének között helyezkednek el. A tükörsíkok lazán pakoltak, a nátriumok könnyen elmozdulhatnak ebben a síkban. A β aluminát vezetőképessége nagyságrenddel nagyobb ezekben a síkokban, mint rájuk merőlegesen, a spinel blokkokon át.



β aluminát



β aluminát



β'' aluminát

5. ábra

A β aluminát mellett néhány más fázis is létezik /40/. Ezek közül a β'' és β''' aluminátról adunk rövid jellemzést. A β'' aluminát 3 spinel típusú blokkból álló elemi cellával rendelkezik, a blokkok vastagsága a c-tengely irányában 11,3 Å, azaz a β aluminátéval megegyező érték. Az elemi cella romboéderekes, tércsoportja $R\bar{3}c$, a szisztematikusan hiányzó reflexiókat a $-h+k+l=3n$ egyenlet határozza meg, ahol n egész szám. A β'' aluminát elemi cellájának méretei:

$$a = 5,69 \text{ \AA}$$

$$c = 33,9 \text{ \AA}$$

A 5.c ábra a β'' aluminát szerkezetének a b-c síkra vetített képét mutatja be. A β''' aluminát idealizált képlete $\text{Na}_2^{0.4}\text{Mg}^{0.15}\text{Al}_2\text{O}_5$. Elemi cellája hexagonális, tércsoportja $P6_3/mmc$, az elemi cella méretei:

$$a = 5,62 \text{ \AA}$$

$$c = 31,8 \text{ \AA}$$

Ez utóbbi anyag jelenlétére technikai mintákban, amelyek mindig tartalmaznak magnéziumot, számítani lehet.

A következőkben összefoglalom azokat a kutatási eredményeket, amelyeket β aluminátok szerkezetvizsgálatában a rácsok közvetlen leképezésével nyertek. Bevanés munkatársai két fontos megállapítást tettek /41/ 9 súlyszázalék Na_2O -t és 4,5 súlyszázalék MgO -t tartalmazó kerámia mintáik szerkezetéről:

1./ a β és β'' aluminát blokkjai kicsiny egykristályokon belül összenőnek egymással;

2./ a Mg-tartalom hatására olyan blokkok alakulnak ki, amelyek a β és β'' fázisok blokkjaitól különböznek, de szerkezeti-

leg ezekhez kapcsolódnak. 16 és 21 Å-s csikperiodicitást figyeltek meg, amelyek közül az előbbi hat, az utóbbi pedig nyolc szoros illeszkedésű oxigén réteget tartalmazó szerkezeti egységnek felel meg.

Sato és Hirotsu /42/ rácsképeik értelmezése során azt a szerkezeti hasonlóságot vették figyelembe, amely a β aluminátok és a báriumferritek között fennáll. A báriumferritek közül a $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ fázis izomorf a β alumináttal. A ferritek szerkezetének leírása során /lásd a II. fejezet l.b. pontját/ két egymástól független elemi blokk különböző rétegződéseit, kevert periódusait veszik figyelembe. Az egyik blokk spinel-típusú szerkezeti egység, amely két szoros illeszkedésű oxigén réteget és a hozzájuk kapcsolódó tetraéderes és oktaéderes helyzetű fématomokat tartalmazza. A másik blokk az un. hibás /defect/ egység, amely egy oxigénben hiányos réteget és két, vele szomszédos szoros illeszkedésű oxigénréteget foglal magában a hozzájuk tartozó fématomokkal együtt.

Sato és Hirotsu ennek alapján a β aluminátok szerkezeti periódusait a következőképpen értelmezi: a 22 Å-s periodicitás 5 periódusnak, a 13 Å-s 3 periódusnak, a 31 Å-s pedig 7 periódusnak felel meg. Azt a tényt, hogy a β aluminátok az 1:8 Na:Al aránynak megfelelő összetétel körül széles oldhatósági tartománnyal rendelkeznek, azzal magyarázzák, hogy szerkezetük különböző rétegződési periódusokból áll. A nátriumtartalom csökkentésével a spinel blokkok száma növekszik /az egységnyi élhosszra jutó egységekről van szó/, ezáltal növekszik a periódus. A 3-s periódusú szerkezet azért érdekes, mert spinel blokkok nélkül

stabil. Mivel ezen vegyületek vezetőképpessége a c-tengely irányában egységnyi hosszúságra jutó vezető rétegek számával arányos, így fennáll annak lehetősége, hogy a β alumináténál nagyobb vezetőképpességű anyagot tudnak majd előállítani.

L.C.Jonghe kisszögű $\{hk0\}$ határokat figyelt meg polikristályos β aluminát mintában /43/. Ezen kisszögű döntési határok síkja közel párhuzamos /kb. $1,2^\circ$ -os eltéréssel/ a bázislapok síkjával.

A határban a diszlokációk Burgers-vektora $c_0 \{001\}$, ezek a diszlokációk gyakran két parciális diszlokációra bomlanak a következő kifejezés szerint:

$$c_0 \{001\} \longrightarrow \frac{1}{2} c_0 \{001\} + \frac{1}{2} c_0 \{001\}$$

A kisszögű szemcsehatárok a szilárd elektrolit Na-tartalmának lokális inhomogenitásaihoz vezetnek.

III. FEJEZET

A VIZSGÁLT MINTÁK JELLEMZÉSE, MINTAELŐKÉSZÍTÉS, AZ ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK ISMERTETÉSE

Kétféle ipari β aluminát mintát vizsgáltam. Az egyik /1. minta/ egy korundot előállító kemencében keletkezett egy húsz tonnás tömb belsejében. A tömböt levegőn hűtötték le egy hét alatt. A másik mintát /2. minta/ 50 gr. technikai tisztaságú timföldből /amelyet a mosonmagyaróvári egységben állítottak elő/ és 4,7 gr nátriumkarbonátból szénelektrodás ivfénkemencében levegőn készítették és levegőn hűlt le kb. 1 nap alatt.

Mintáink jellemzéséhez kétféle vizsgálatot végeztünk el: röntgensugaras pordiffrakciót és elektronsugaras mikroanalízist. Először az előbbi mérések kivitelezését ismertetjük.

A röntgensugaras pordiffrakciós felvételek intézetünk röntgen laboratóriumában készültek Philips gyártmányú PW 1050/25 típusú diffraktométerrel. Ezekhez a vizsgálatokhoz az 1. mintát vihrációs malomban őröltük és mindkét mintából préseléssel állítottunk elő 20 mm átmérőjű preparátumokat. A mérésekhez 44 KV-os gyorsító feszültséget, 22 mA-s áramerősséget, réz anódot használtunk és grafit kristállyal monokromatizált réz $K\alpha_{1,2}$ sugárzást bocsátottunk a mintákra. A porfelvételeket a $2\theta : 5-70^\circ$ szögtartományban $0,5^\circ/\text{perc}$ sebességgel vettük fel.

A mért szögértékeket a különféle β aluminátok és az $\alpha \text{ Al}_2\text{O}_3$ /korund/ A.S.T.M. kartonjainak adataival hasonlítottuk össze. A mért értékeket a $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ /kartonszáma:21-1096/ β fázis és a korund /kartonszáma:10-173 / adataival tudtuk azonosítani. A 2. táblázatban a $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, a 5. táblázatban pedig a

2. táblázat

$2\theta /^\circ/$	$d / \text{Å}/$	hkl	$2\theta /^\circ/$	$d / \text{Å}/$	hkl
7,81	11,310	002	46,8	1,939	027
15,7	5,64	004	49,55	1,838	028
19,9	4,458	012	50,5	1,806	112
21,8	4,073	013	51,3	1,779	123
30,1	2,966	016	52,45	1,743	029, 124
31,7	2,820	008	55,6	1,652	<u>0210</u>
32,0	2,794	110	56,9	1,617	030
33,3	2,688	017	57,1	1,612	0014
35,75	2,509	009, 114	57,85	1,593	127
36,9	2,434	018	58,90	1,567	<u>0211</u>
37,3	2,409	021	59,1	1,562	<u>1112</u>
37,93	2,370	022	60,2	1,536	128
39,00	2,307	023	62,52	1,484	036
39,9	2,257	<u>0010</u>	62,7	1,481	129
40,1	2,247	116	66,8	1,399	220
40,4	2,231	019, 024	67,3	1,39	222
42,3	2,135	025			
44,20	2,047	<u>0011</u>			
44,43	2,037	026			

3. táblázat

$2\theta / ^\circ /$	$d / \text{\AA} /$	hkl
25,55	3,483	012
35,15	2,551	104
37,84	2,376	110
43,34	2,086	113
52,5	1,742	024
57,52	1,601	116
59,63	1,549	211
61,32	1,510	122
61,48	1,507	018
66,43	1,405	124
68,14	1,375	030

4. táblázat

A két minta elektronsugaras mikroanalízis vizsgálatának eredménye

Gyorsító feszültség: 25 kV; mintaáram: $2 \cdot 10^{-9}$ A.

Elem	Rtg.vonal	Beütésszám	
		1. minta	2. minta
aluminium	$K\alpha$	41590	44718
nátrium	$K\alpha$	1148	747
magnézium	$K\alpha$	1221	1912
szilícium	$K\alpha$	160	-
kalcium	$K\alpha$	6	45
kálium	$K\alpha$	40	-
vas	$K\alpha$	219	204

korund mért 2θ értékeit és a hozzájuk tartozó d és $/hkl/$ értékeket tüntettük fel. A mért adatok a kardonok adataitól maximálisan $\pm 0,05^{\circ}$ -kal tértek el /ez már a műszer hibatarományya/.

A többi nátriumaluminát csúcsai nem jelentek meg, ami azt jelenti, hogy a minták viszonylag nagy térfogatai két fázist, β aluminátot és korundot tartalmaztak. Az utóbbi jelenléte nem okozott problémát az elektronmikroszkópos vizsgálatok során, mert diffrakciós képe élesen elválasztható a nátrium aluminátétól.

Arra a kérdésre, hogy ipari mintáink milyen fémes szennyezőket tartalmaztak, elektronsugaras mikroanalizissel kerestük a választ. A következőkben röviden ismertetjük a vizsgálatok lényegét és az alkalmazott kísérleti apparátust. Az értekezés nem foglalkozik az elektronsugaras mikroanalízis részleteivel, amelyeket az irodalom jegyzékben megadott /44, 45/ szakkönyvek tárgyalnak.

Ha egy pásztázó elektronmikroszkópban a vizsgálandó minta felületére kicsiny átmérőjű /50-200 Å/ nagy energiájú /15-40 KeV/ elektronnyalábot fókuszálunk, akkor a mintából különböző típusú elektronok /másodlagos, visszaszórt és Auger/ lépnek ki és karakterisztikus és folytonos röntgensugárzás keletkezik. A különböző eredetű elektronokat, ill. a röntgensugárzást megfelelő detektorral gyűjtik össze, elektromos uton erősítik, majd egy katódsugárcsővön jelentetik meg.

Mivel a karakterisztikus röntgen fotonok energiája a mintában lévő elem/ek/ rendszámától függ. a röntgenfotonok energiaszelektálása révén következtethetünk a mintában jelenlevő elemekre. A gerjesztett röntgen fotonok számát az elektronsugár inten-

zitása, gyorsító feszültsége, a mintában található elemek rendszáma és koncentrációja határozza meg. A detektálás határfoka erősen függ a detektor - minta - elektronsugár elrendezés geometriai viszonyaitól.

Intézetünk JEOL gyártmányú JSM U3 típusú pásztázó elektronmikroszkópja EDAX gyártmányú energia diszperzív röntgenspektrométerrel van felszerelve. Az alkalmazott detektor szilícium félvezető egykristály, amelynek felbontóképessége 160 eV a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletéhez közeli hőmérsékleteken. A detektorhoz érkező röntgensugárzás által kiváltott jel különböző erősítőkön át egy 800 csatornás energia analízátorhoz jut. A röntgensugárzás energia spektrumát közvetlenül televíziós képernyőn lehet megfigyelni vagy NOVA 2 típusú 16 kilobites számítógép és TELETYPE segítségével digitális formában lehet értékelni.

Elektronsugaras mikroanalízis vizsgálatainkhoz a mintákat a mintatartóra vezető ezüst réteggel rögzítettük /1. minta/, ill. a még nedves ezüst festékre szórtuk fel /2. minta/. Az elektromos töltődés elkerülése érdekében a minták felületére egy vákuumpárolgató berendezésben $5 \cdot 10^{-5}$ torr nyomáson vékony szén /kb. 200 Å/, majd arany /kb. 150 Å/ réteget párolgattunk. A 4. táblázatban egy-egy jellegzetes mérési eredményt mutatunk be. A táblázatban szereplő beütésszámok a megfelelő elem karakterisztikus vonala /amelyet Gauss-görbével lehet leírni/ alatti területre eső összes beütést foglalják magukban /a folytonos röntgensugárzásnak tulajdonított háttérrel levontuk/.

Első közelítésben feltételezhető, hogy a beütésszám arányos az adott elem koncentrációjával a mintában.

A táblázatból az látható, hogy a minták fő szennyezésként magnéziumot, kevés káliumot, szilíciumot és vasat tartalmaznak.

Ezek a szennyezők az ipari timföldről kerülnek a β alumínátba. Az intézetben végzett kémiai analízis vizsgálatok szerint a technikai tisztaságú timföld 0,2-0,5 súlyszázalék Na_2O -t, 0,02 súlyszázalék Si_2O -t, század súlyszázalék magnéziumot és kalciumot tartalmaz.

A következőkben az elektronmikroszkópos preparátumok készítését és az alkalmazott JEM 200A típusú elektronmikroszkóp legfontosabb paramétereit foglalom össze.

Az elektronmikroszkópos preparátumok készítése az irodalomban leggyakrabban alkalmazott őrléssel történt. Kevés darabos anyagot /1. minta/ achát mozsárban vízmentes alkoholban őrltem és vékony szénréteggel fedett mikrorostélyokra "halásztam" a kicsi fragmenseket. Az alkohol elpárolgása után a minta kicsi kapszulákba került az elektronmikroszkópos vizsgálatok időtartamáig.

Az elektronmikroszkópos vizsgálatok nagy részét a Vasipari Kutató Intézet JEOL gyártmányú JEM 200 A típusú 200 KV gyorsított feszültségű transzmissziós elektronmikroszkópjával végeztem el. Néhány kép külföldi mikroszkópon készült, a mérési eredmények megfelelő részében utalni fogok az alkalmazott berendezésre. Az 5. táblázatban felsoroltam a JEM 200 A berendezés legfontosabb paramétereit.

A mikroszkóp felbontóképességét üzembe állításkor a grafit 3,4 Å távolságú rácscikjainak feloldásával ellenőrizték.

A mikroszkópos felvételeket Agfa-Gevaert gyártmányú 65x90 mm méretű fotolemezekre exponáltam.

5. táblázat

A JEM 200 A transzmissziós elektronmikroszkóp fontosabb paraméterei

Feloldási határ: 3,4 Å /vonal/ speciális, nagyfeloldású
7 Å /pont/ pólussaruval

Gyorsító feszültség: 100-150-200 KV.

A gyorsító feszültség stabilitása: 1×10^{-5} /perc.

A tárgylencse áramának stabilitása: 2×10^{-6} /perc.

Minta hütése: cseppfolyós nitrogénes csapdával.

A mintatérben a nyomás: $2 \cdot 10^{-6}$ torr.

A tárgylencse apertúra: 3 fokozatban változtatható
/30-50-70,um átmérőjű/

Térhatároló apertúra: 4 fokozatú /10-30-70-200,um átmérőjű/

A kondenzor lencse /2 lencse/ és a tárgylencse asztigmájának kiküszöbölésére elektromágneses sztigmátorokat használnak.

Az expozíciós idő a nagyítástól függően 2-30 sec. volt. A fotolemezek hívása és a másolatok készítése általában a Vasipari Kutató Intézet fotolaboratóriumában történt. Néhány reprezentatív másolatot intézetünk fotósa készített.

Az elektronmikroszkópos felvételek kvantitatív értékelését egy Mikrodensitater MK-3 típusú Joyce Loebel gyártmányú mikrodensitóméterrel végeztem.

IV. FEJEZET

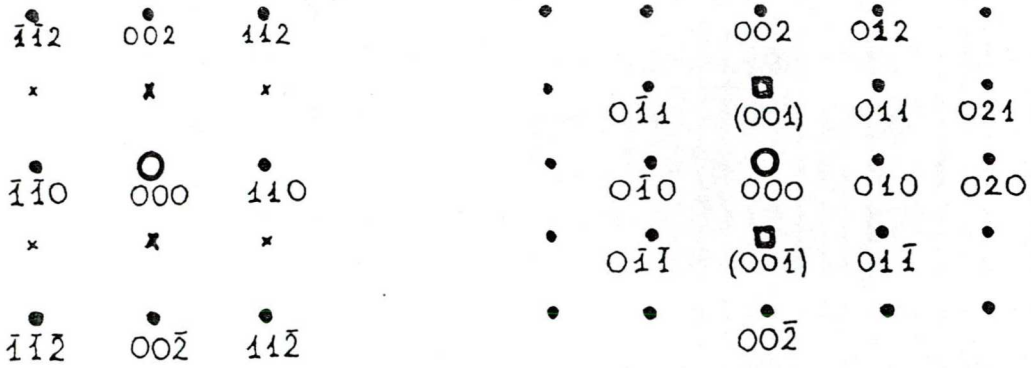
KISÉRLETI RÉSZ

Elektronmikroszkópos vizsgálataim célja az volt, hogy a nátriumaluminát minták /002/ indexű $11,26 \text{ \AA}$ távközű síkjainak közvetlen leképezésével megvizsgáljam a kristályok rendezettségét a c-tengely irányában. Beépülnek-e más méretű blokkok, pl. a magnézium tartalmú aluminát különböző méretű egységei. Arra is választ kerestem, hogy vannak-e az említett rétegződési hibák mellett egyéb hibák, pl. diszlokációk és kisszögű szemcsehatárok.

A $11,26 \text{ \AA}$ távközű rácssíkok közvetlen leképezése

Ahhoz, hogy ezeket a rácssíkokat elektronmikroszkópban közvetlenül leképezsem, olyan kristályokat kellett kiválasztanom, amelyek c-tengelye merőleges volt a beeső elektronnalálára.

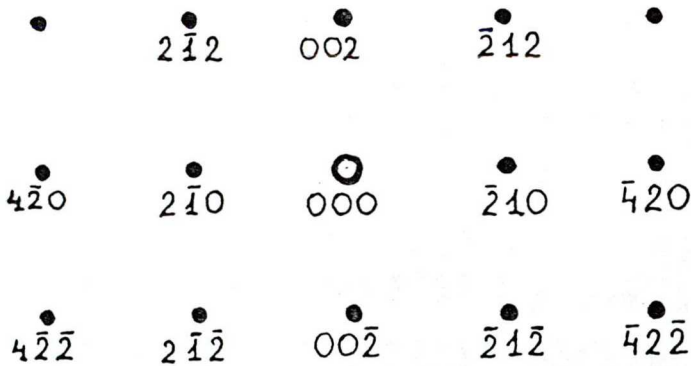
A megfelelő felbontóképesség biztosításához a nagyfelbontású pólussaruval kellett dolgoznom, azaz nem volt lehetőség a minták döntésére. Több, mint száz kristály elektrondiffrakciós ké-

$\{1\bar{1}0\}$ $\{100\}$ 

Az \times -szel jelölt reflexiók nem jelenhetnek meg,

a \square -tel jelöltek megjelenhetnek kettős diffrakció

révén

 $\{120\}$ 

6. ábra

pét figyeltem meg. Goniometer alkalmazása nélkül is könnyen meg lehetett különböztetni a hexagonális rendszerű β aluminát néhány jellemző zónatengely orientációját, nevezetesen a $\{001\}$, $\{100\}$, $\{1\bar{1}0\}$ és $\{120\}$ orientációkat. A $\{002\}$ indexű rácssíkok leképezésére az utóbbi három zónatengely orientáció alkalmas, a $\{001\}$ orientáció esetében a kristályok bázislapja párhuzamos a minta síkjával. Az $\{100\}$, $\{1\bar{1}0\}$ és $\{120\}$ zónatengely orientációkhoz tartozó elektrondiffrakciós képeket sematikusán a 6. ábra mutatja be.

Igen gyakran találtam $\{1\bar{1}0\}$ orientációjú kristályokat, egy ilyen kristály elektronmikroszkópos és elektrondiffrakciós felvételét láthatjuk a 7. ábrán.

A következőkben ismertetem a d értékeknek az elektrondiffrakciós felvételekből való meghatározását. Az elektrondiffrakcióval részletesebben Beeston, Horne és Markham /46/ könyve foglalkozik.

A d értékek meghatározása az alábbi formula alapján történik:

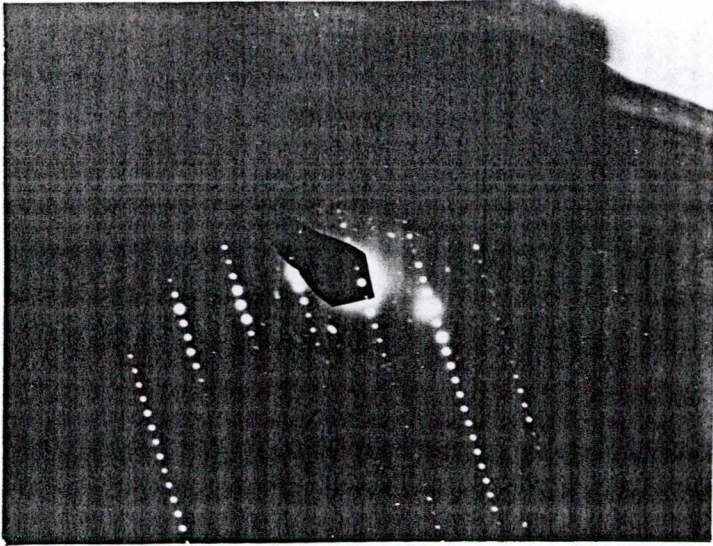
$$\lambda \cdot L = d \cdot R$$

ahol λ : az elektronok hullámhossza,

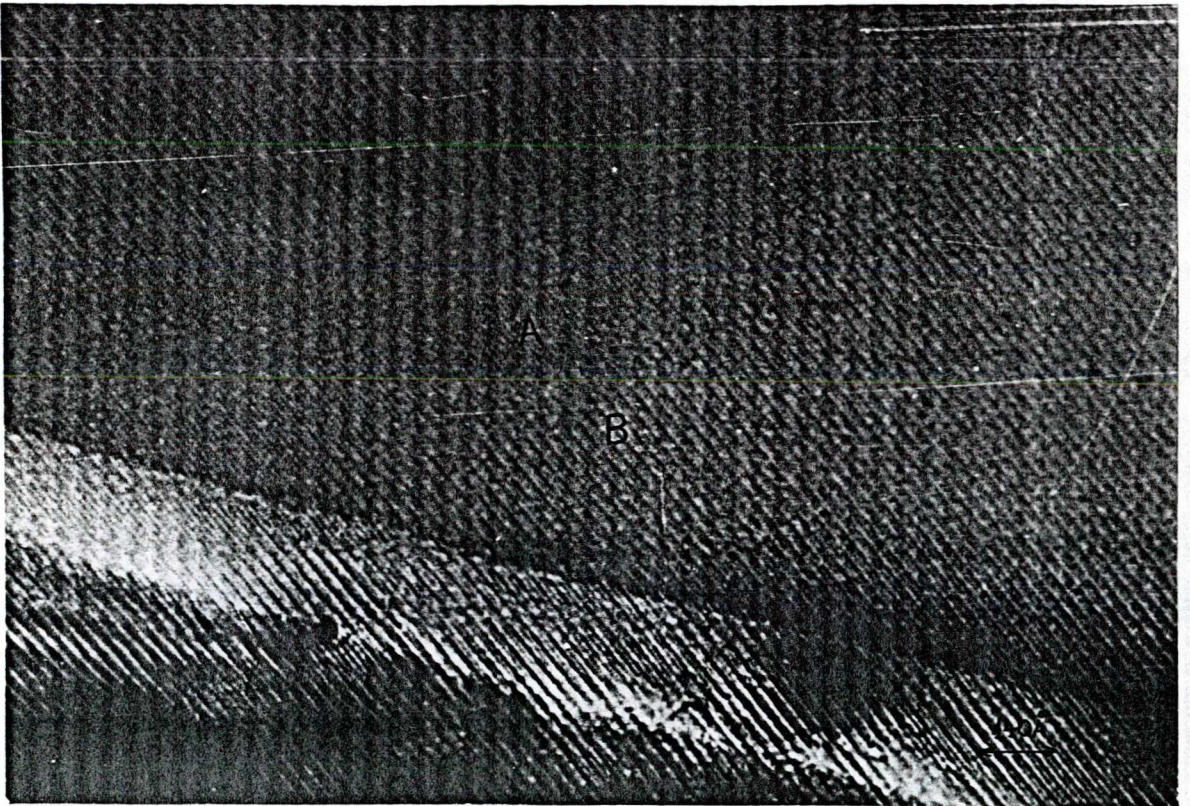
L : az elektronmikroszkóp effektív kamera hosszúsága

R : a megfelelő diffrakciós foltnak a központi nyalábtól az elektrondiffrakciós felvételen mért távolsága egykristály esetében, polikristály esetében pedig a megfelelő gyűrű sugara.

Ha ismert anyagú vékony rétegről, pl. aranyról és a vizsgált mintánkról egyaránt készítünk elektrondiffrakciós felvétele-



7. ábra



9. ábra

6. táblázat

d_m /Å/	hkl
11,188	002
5,594	004
3,729	006
2,797	008
2,236	00 <u>10</u>
4,84	010
4,74	011
4,39	012
4,02	013
2,79	110
2,42	020
1,61	030
1,59	220

ket /változatlanul hagyva a lencseáramokat és a minta síkjának magasságát/, akkor az aranyra meghatározott λ_L értékkel és a mintánkra mért R értékekkel kiszámíthatjuk a megfelelő d értékeket / $d_1 R_1 = d_2 R_2$ alapján/. Ezt az eljárást követtem. Az elektromondiffrakciós felvételeken a diffrakciós foltoknak a centrális folttól való távolságait mérőlupéval mértem meg.

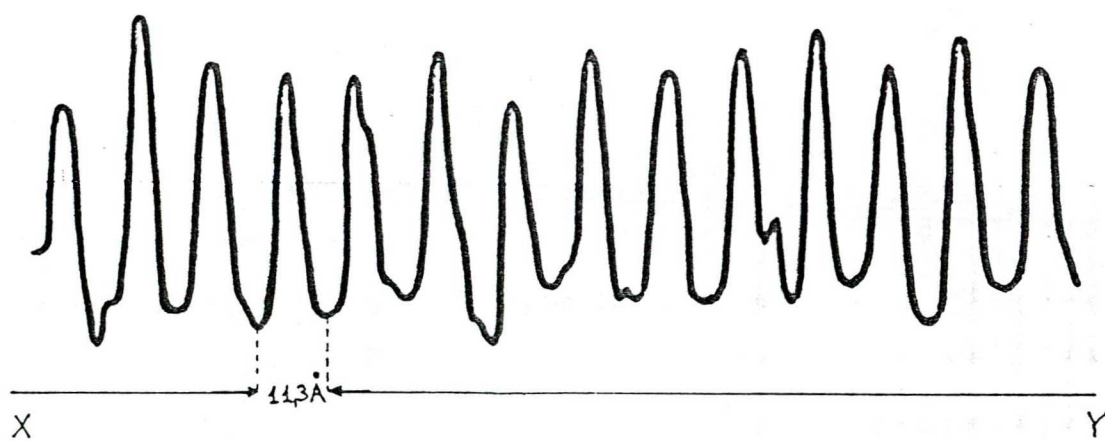
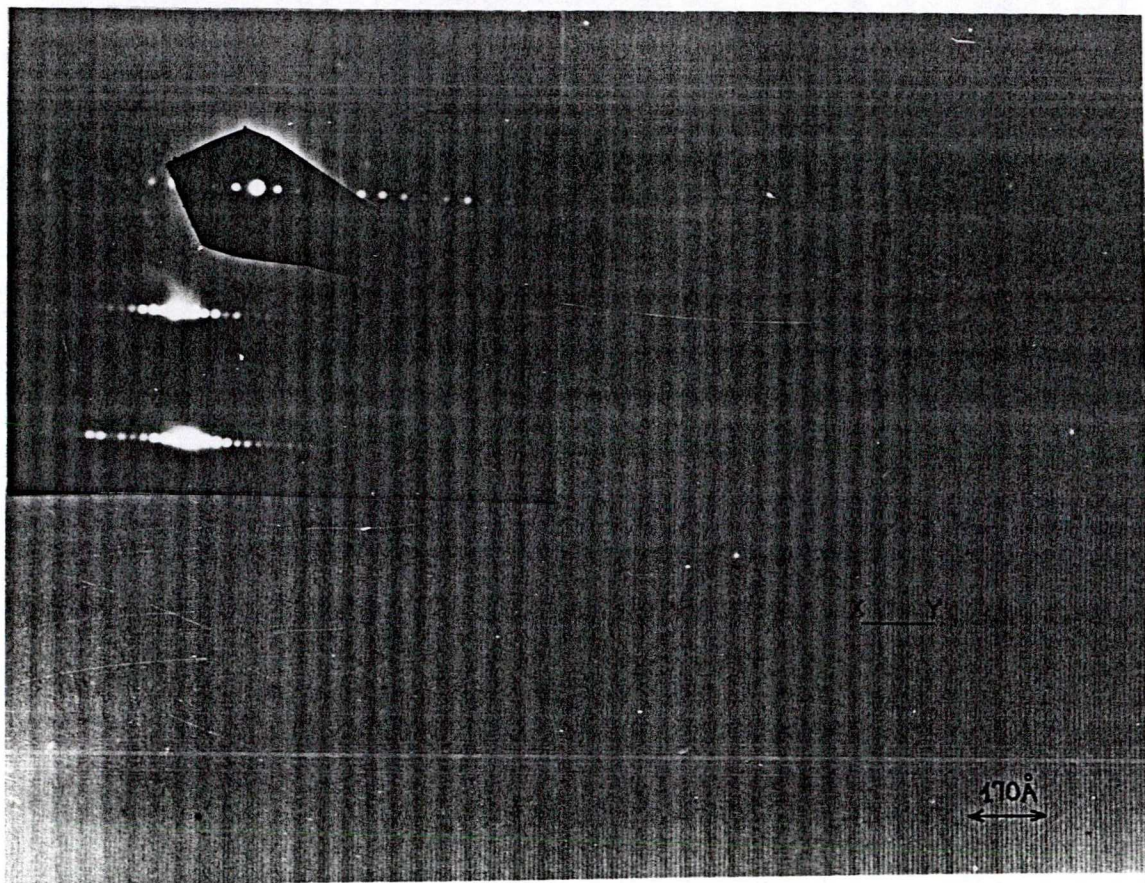
A λ_L kamera állandó $11,86 \text{ \AA}$ mm volt, a kapott legfontosabb d_m értékeket a 6. táblázatban foglaltam össze.

Megfelelő orientációjú kristályok esetében az elektrondiffrakciós képből a tárgylencse aperturával kiválasztottam a központi folton átmenő sűrű pontsorból a centrális foltot és tőle szimmetrikusan 3-3 / $50 \mu\text{m}$ átmérőjű tárgylencse aperturával/, ill. 5-5 foltot / $70 \mu\text{m}$ -s aperturával/, majd a tárgylencse fókusztávolságával megkerestem a gaussi fókuszsíkot, és kissé aláfókuszáltam a finomfókuszos kapcsolóval. Esetenként több fókusztávolsággal készítettem el a felvételeket, és a legjobb kontrasztú képeket választottam ki.

Felvételezés során a rendkívül kicsi sugárintenzitás miatt ritkán lehetett a csíkokat közvetlenül megfigyelni a képernyőn.

A következőkben a legtipikusabb felvételeket jellemzem a fejezet elején ismertetett kérdések alapján.

A 8. ábrán a kristálytani c -tengely irányában tökéletesen rendezett kb. $0,37 \mu\text{m}^2$ területű kristályrészt láthatunk. A felvételen a csíkok egymással párhuzamosak, mikrodensitóméter segítségével mért távolságaik átlagértéke $11,3 \text{ \AA}$, az ettől való



8. ábra

maximális eltérés $\pm 2\%$. Ez a felvétel a 2. mintáról készült.

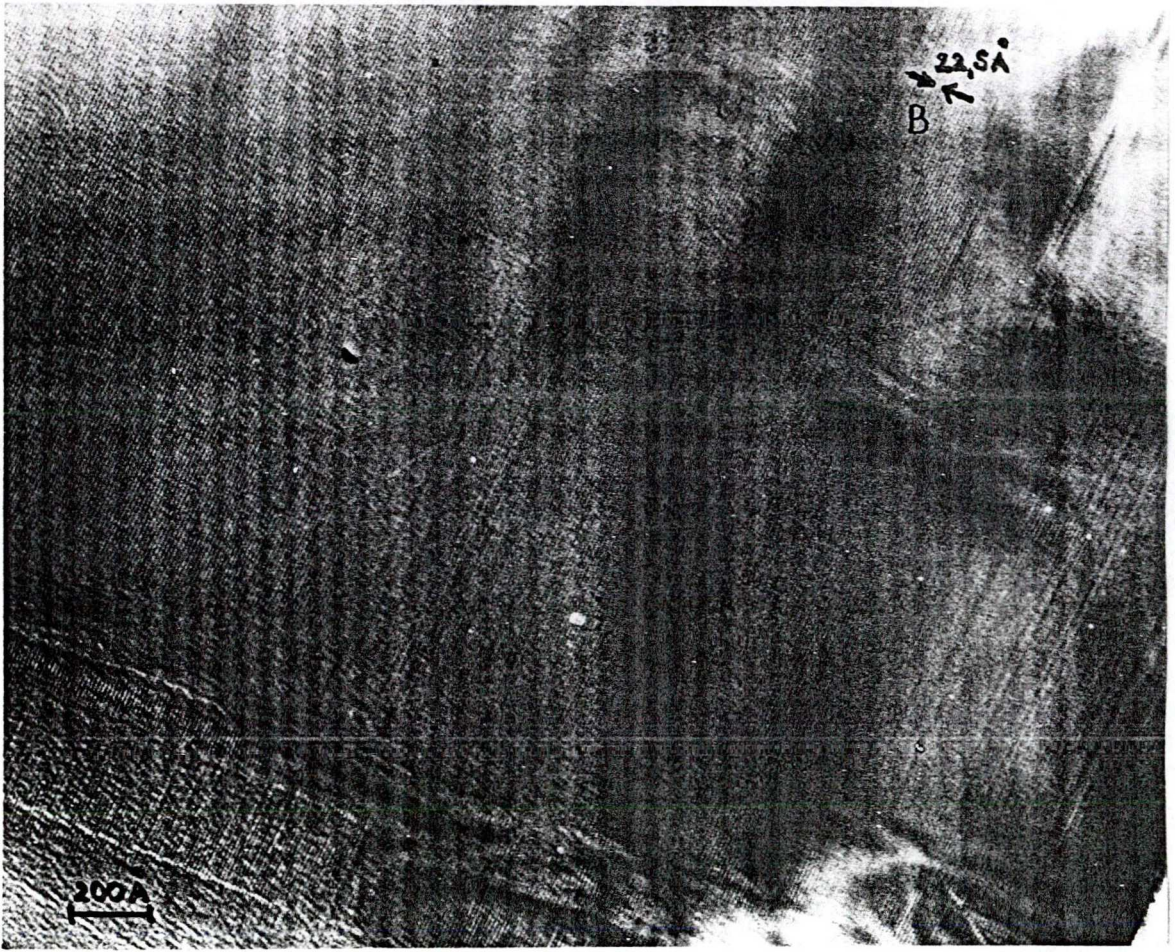
A 9. képen $11,3 \text{ \AA}$ távközü csikokat /A rész/ és $22,5 \text{ \AA}$ -s /B rész/ csikokat egyaránt megfigyelhetünk. A $22,5 \text{ \AA}$ távközü csikok a /00l/ reflexióhoz tartoznak, amely tiltott reflexió /általában a /00l/, ahol l páratlan/. Ha a kristály vastagsága olyan, hogy többszörös diffrakciós hatások is felléphetnek, akkor az $\{100\}$ zónatengely orientációban ez az elhajlitott nyaláb is megjelenhet a diffrakciós képben, intenzitása azonban kisebb, mint a /002/ reflexióé. Ennek megfelelően gyakran tapasztalhatjuk azt, hogy minden második sötét csík nagyobb feketedéssel jelentkezik a mikroszkópos felvételeken /pl. a B-vel jelölt részleten/.

Ez a felvétel az 1. mintáról készült az eindhoveni Philips Alkalmazási Laboratóriumban Philips EM 400 típusú elektronmikroszkóppal.

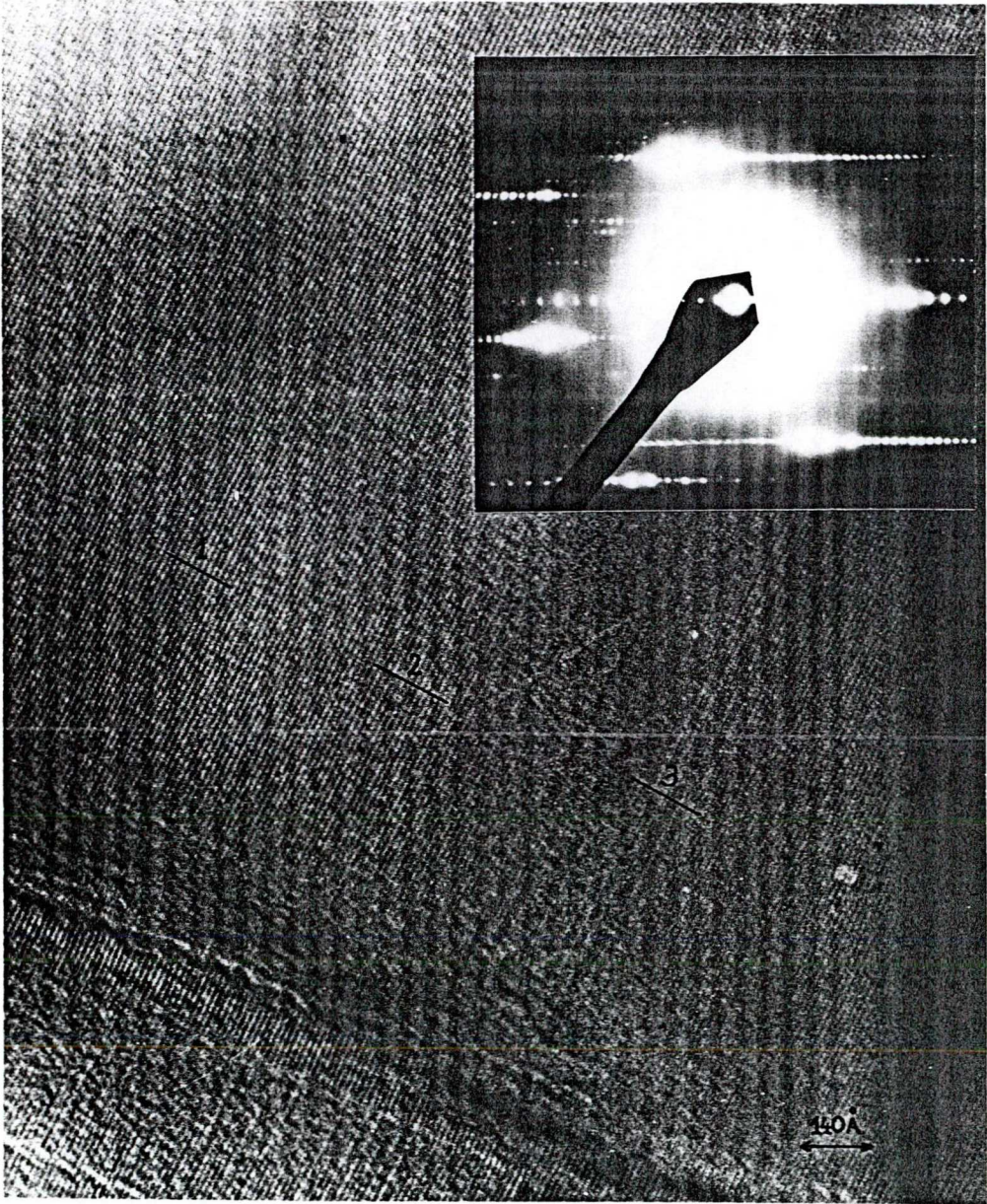
A 10. ábra bal oldali szélén /a bal alsó sarokban lévő szemcsehatároktól - amelyekre visszatérünk - most eltekintve/ $\sim 1000 \text{ \AA}$ szélességű területen egymással párhuzamos csikokat láthatunk. Mint azt a mellékelt mikrodenzitométeres felvételek mutatják, a sötét csikok egymástól mért távolságában a $11,3 \text{ \AA}$ -s és a 13 \AA -s periodicitás váltakozva fordul elő.

Sato és Hirotsu /42/ talált elsőként 13 \AA távközü csikokat magnézium tartalmú minták nagyfelbontású elektronmikroszkópos felvételein. Ők a 13 \AA -s periodicitást olyan elemi cellához rendelik hozzá, amelyben blokkokként 2 szoros illeszkedésű oxigén réteggel kevesebb van, mint a β alumínát esetében.

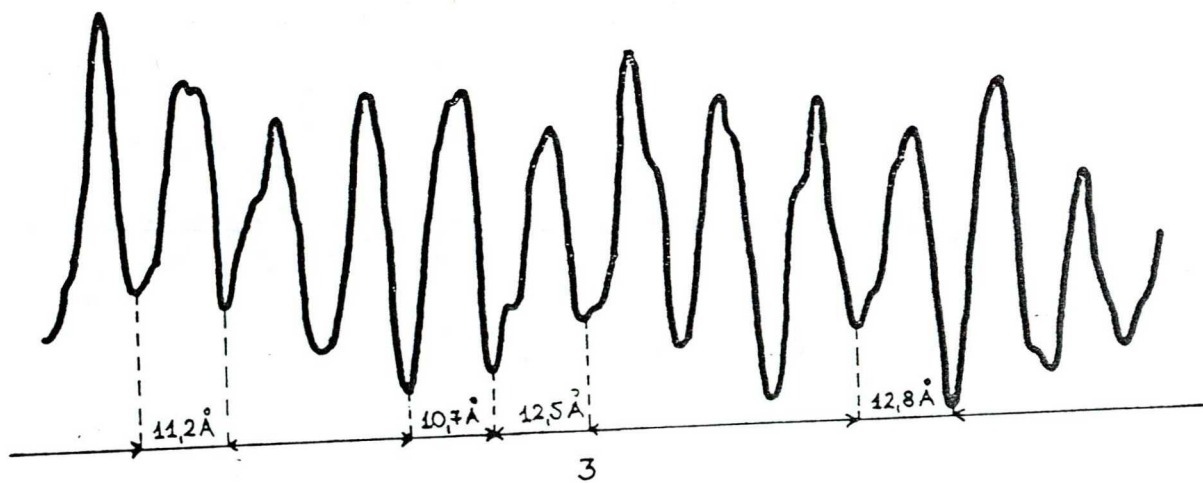
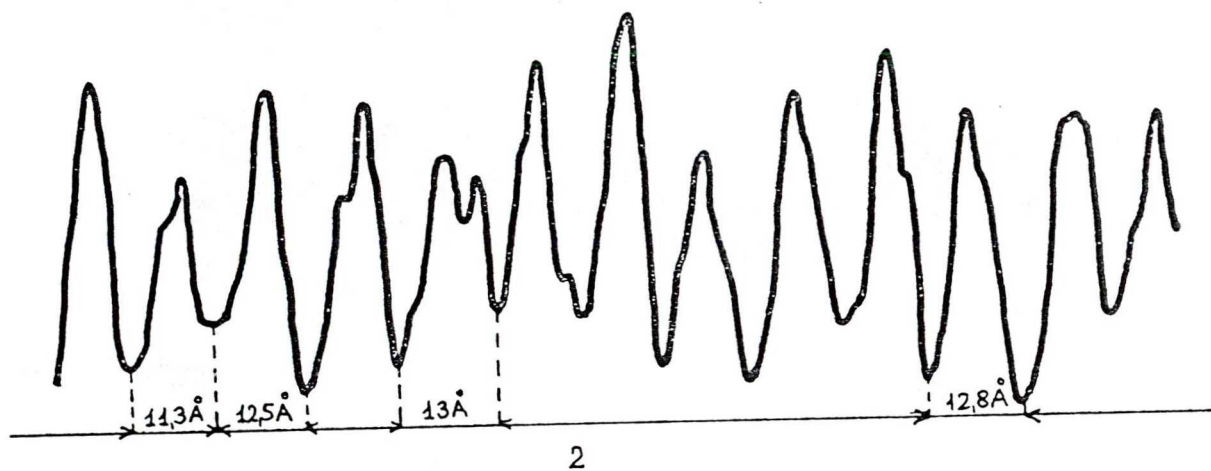
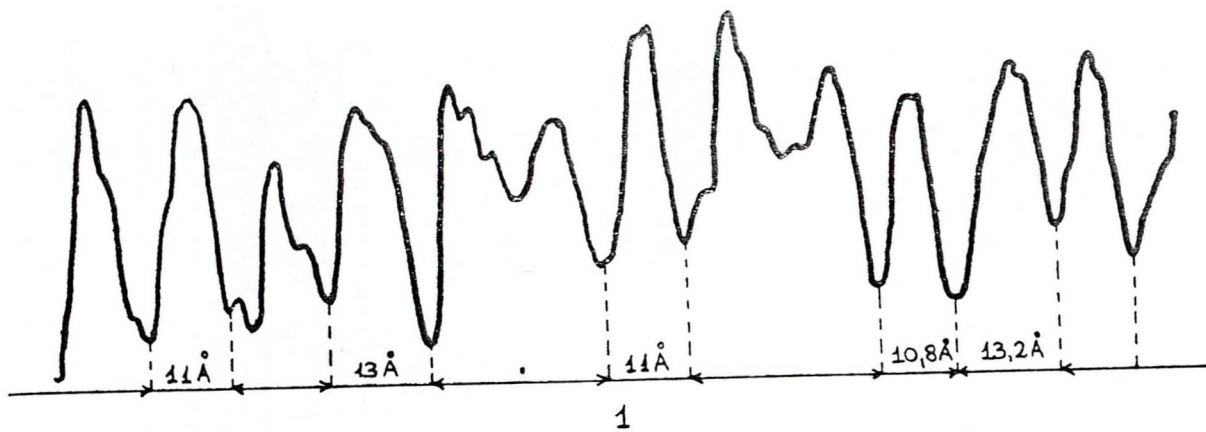
A 13 \AA -s periodicitás a minta Na tartalmának helyi növekedésével /elemi cella szinten/ függ össze. Felvételünk alapján



10. ábra

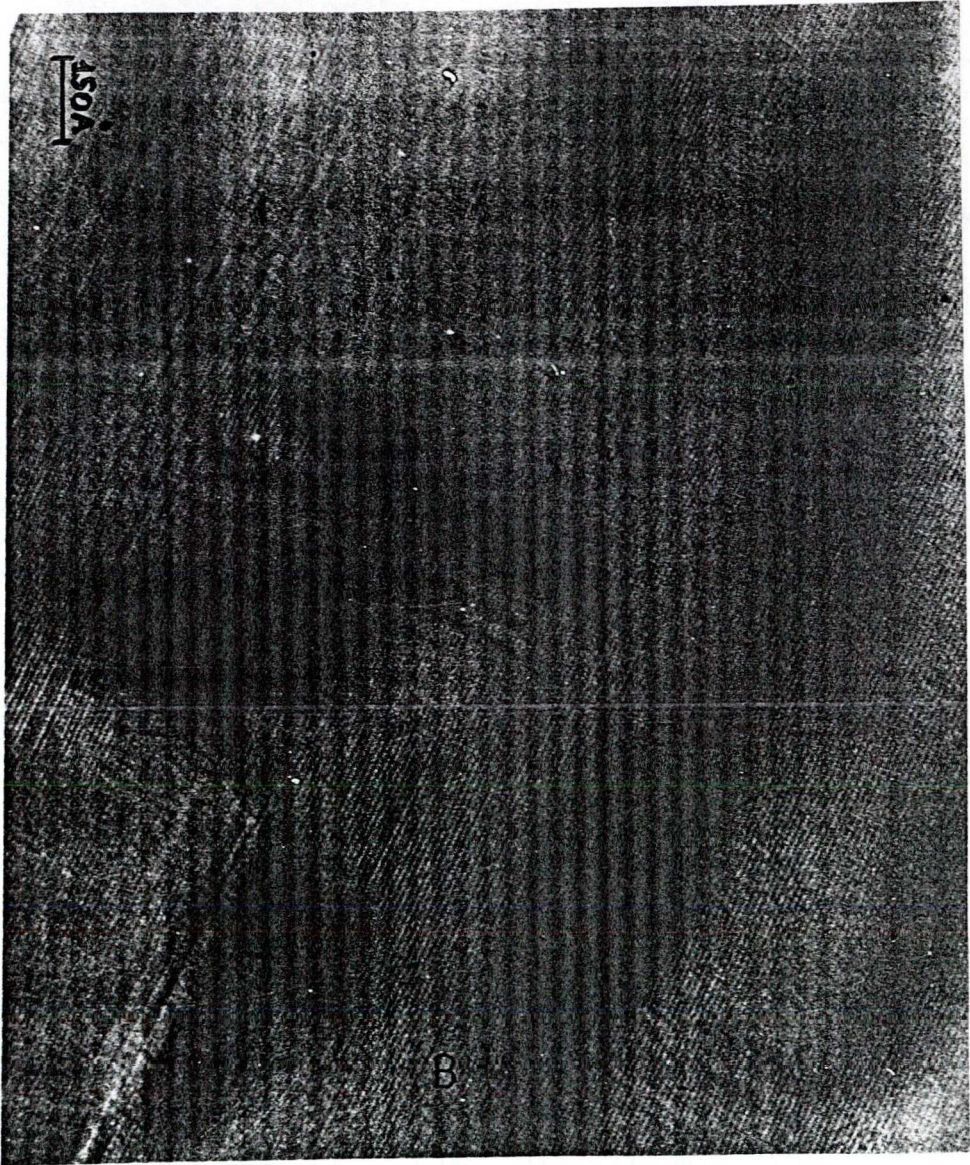


10.a ábra



10. a ábra denzitométeres felvételei





10.b ábra

úgy tűnik, hogy a 11,3 és a 13 Å-s periodicitású lamellák koherensen egymásba épültek. Nem találtam olyan kristály részeket, ahol a 13 Å távközü csikok nagyobb területen fordultak volna elő.

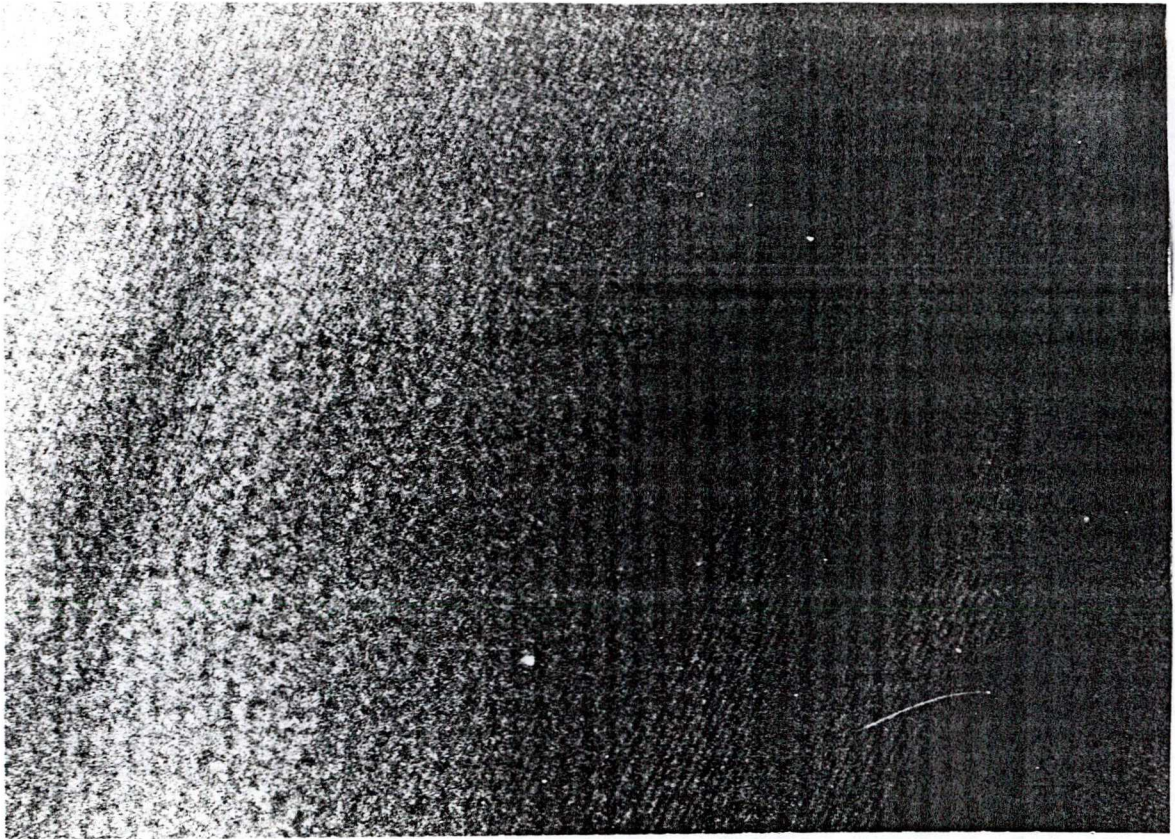
A kép jobboldali részének kontrasztja bonyolultabb, helyenként vastagsági konturok jelentek meg, más helyütt a kontraszt elmosódott és a csikok távolságai rendezetlen szerkezetre utalnak. Ezen a részen is találunk rendezett tartományokat, ahol a csikok szabályosan jelennek meg, ezek szélessége maximálisan 300 Å, azaz kb. 25 periódus.

Az elmosódott kontrasztú területeket úgy értelmezhetjük, hogy ott a minta vastagsága az extinkciós távolság felének közelében /vagy annak többszöröse körül/ volt. A felvétel B-vel jelölt részén egy ~ 200 Å x 120 Å-s területen kettős blokkok jelenlétére utal az, hogy minden második csik sötétebbnek látszik.

A 11. ábra jellegzetessége az a négy szélesebb sötét csik, amely az A-val jelölt sötétebb kontrasztú rész alatt helyezkedik el. A két középső sötét csik között 3-3 normál 11,5 Å-s távközü kisebb intenzitású csik helyezkedik el, a két szélső pedig kb. 2 normál periódus távközének felel meg. Ezen sötét csikok szélessége közel azonos két normál sötét csik távolságával.

Mindkét alumínátmintára jellemző érdekes szerkezeti sajátosságot mutatunk be a 12. ábrán.

A kristály szélén olyan csikrendszer látható, amelyben normál periodicitású csikok szélesebbekkel váltakoznak. Ha nagyobb nagyításban figyeljük meg ezt a kristályrészletet /15. ábra/,



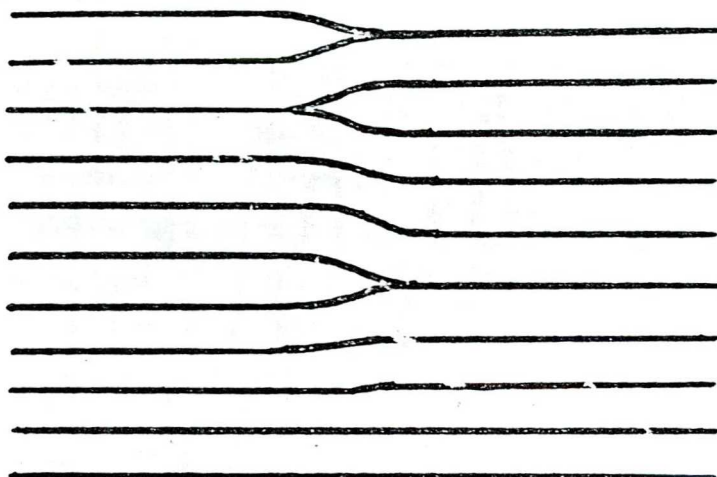
11. ábra



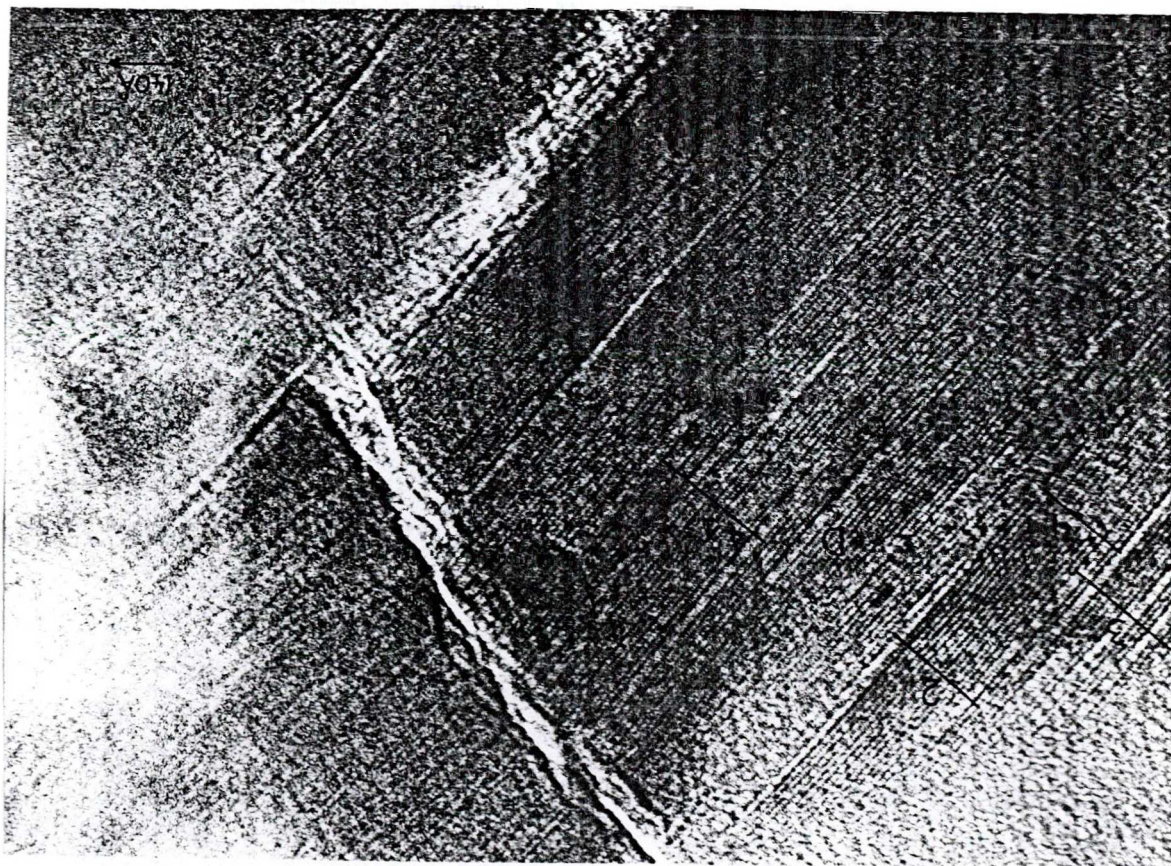
12. ábra

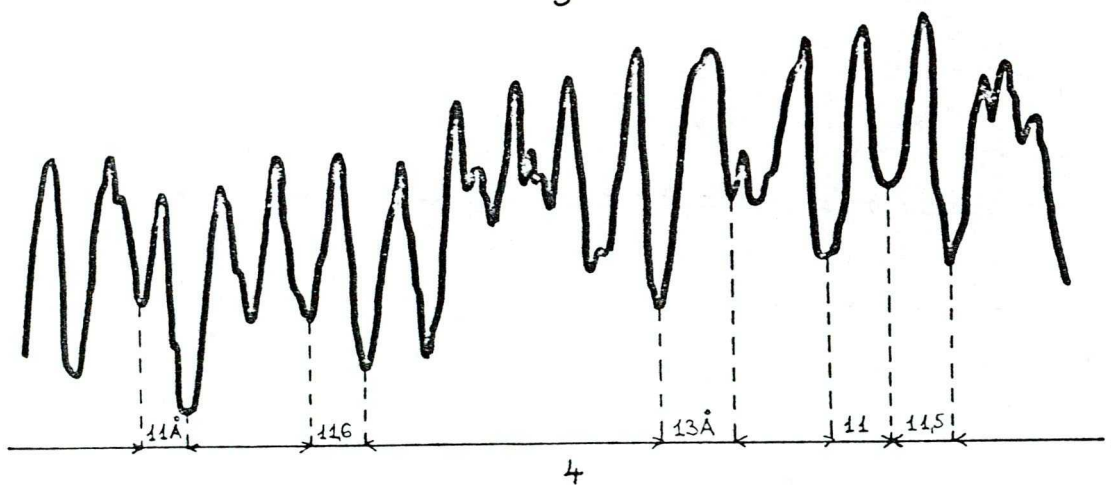
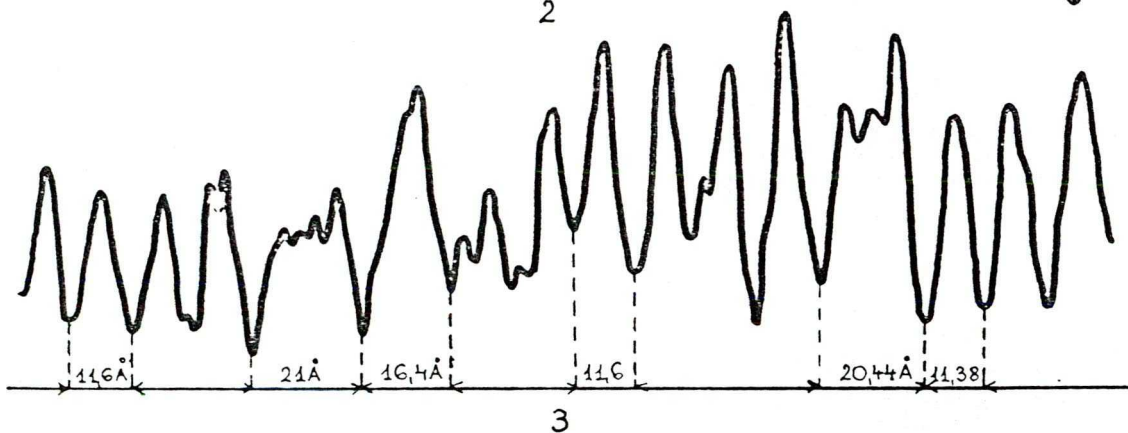
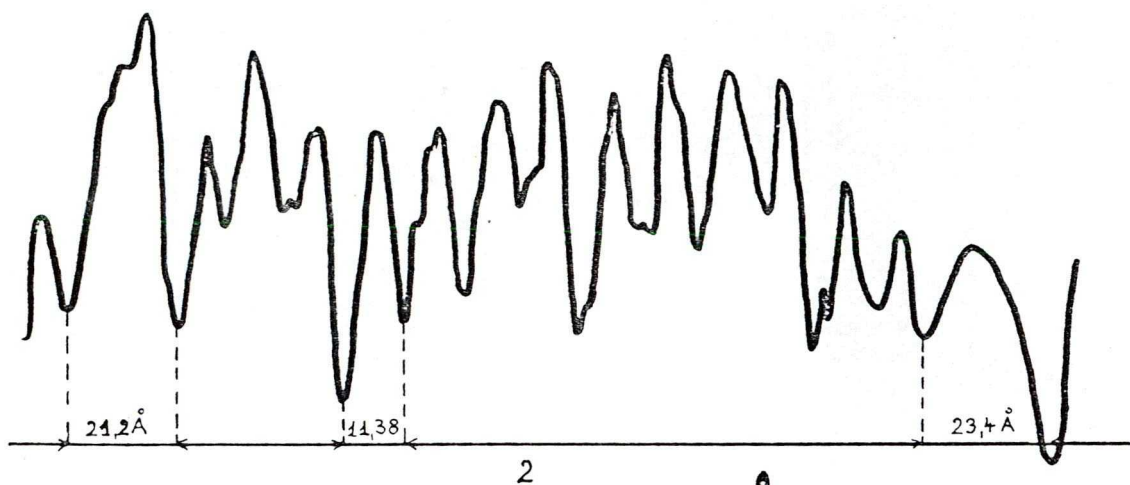
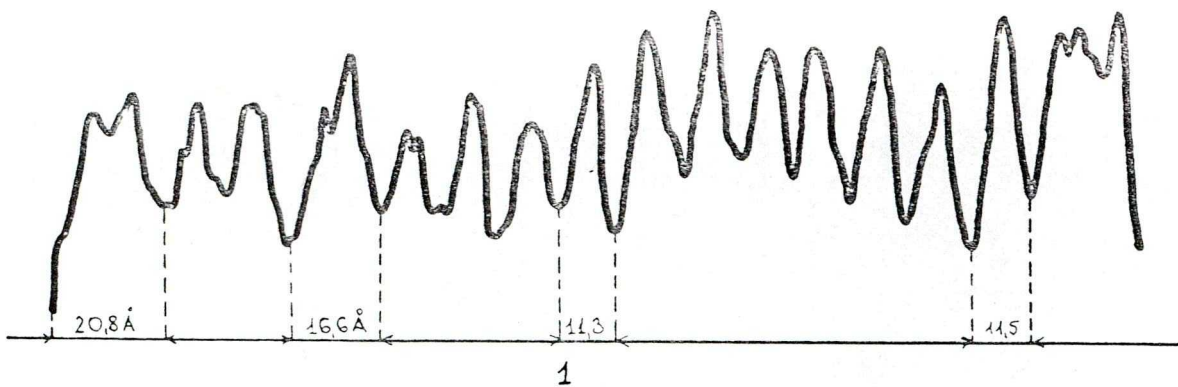


14. abt'a



13. abt'a





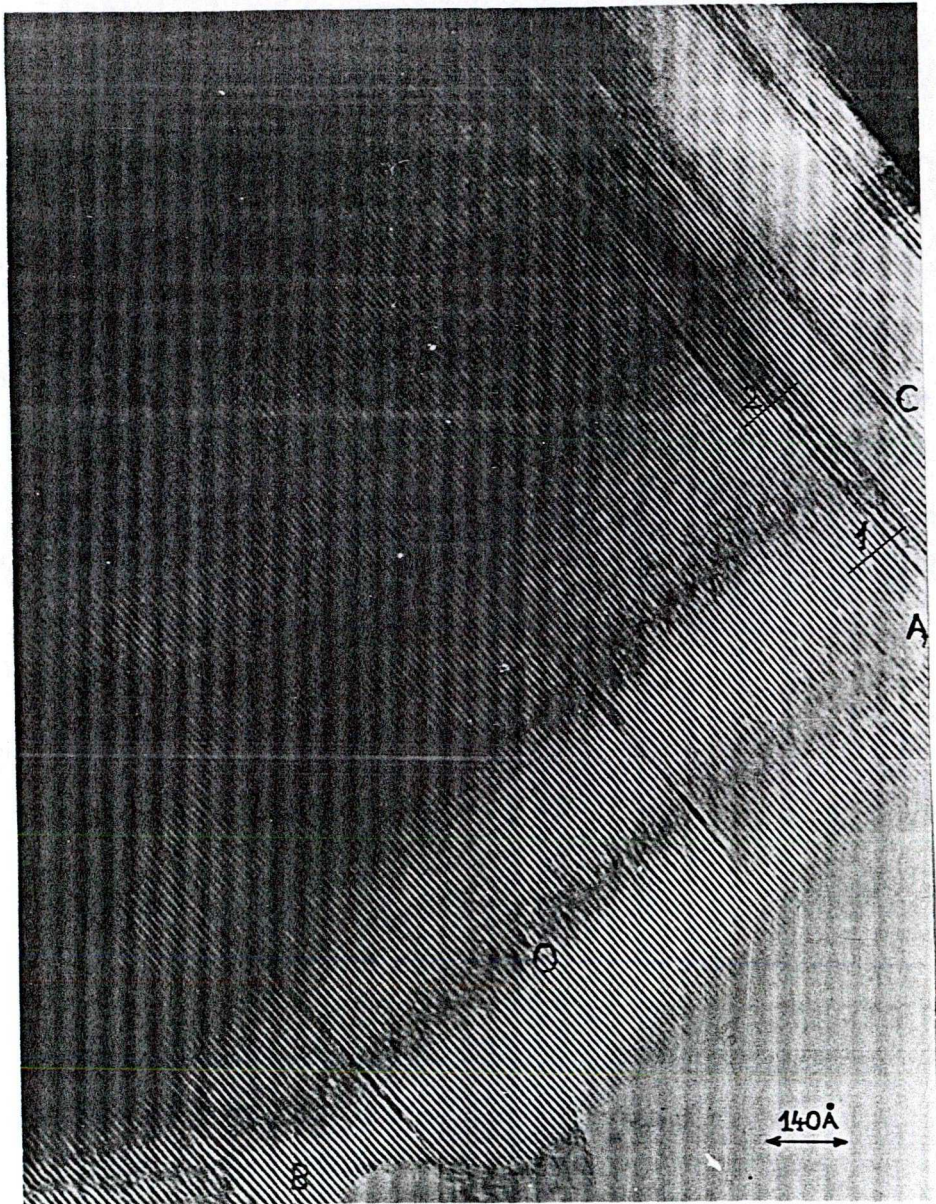
13. ábra denzitométeres felvételei

akkor pl. az A-val jelölt szakasz mentén 5 normál, 1 szélesebb, 2 normál, 1 széles, 6 normál, 1 széles és 16 normál periodicitású csik helyezkedik el. Ha mikrodenzitométerrel kimérjük a fotolemez feketedéseloszlását, akkor - negatív felvételtől lévén szó - a feketedés minimumai felelnek meg a pozitív kép sötét csikjainak. A $11,3 \text{ \AA}$ -tól eltérő periodicitású csikok leggyakrabban 21 \AA távközűek, ritkábban $14,5$ és $18-19 \text{ \AA}$ -sek. A 21 \AA periodicitást Bevan /41/ és Sato /42/ is leírja cikkében. Ezt a szerkezeti egységet magnézium tartalmú aluminát mintákban figyelték meg, ilyen blokkokban nyolc szoros illeszkedésű oxigén réteg helyezkedik el.

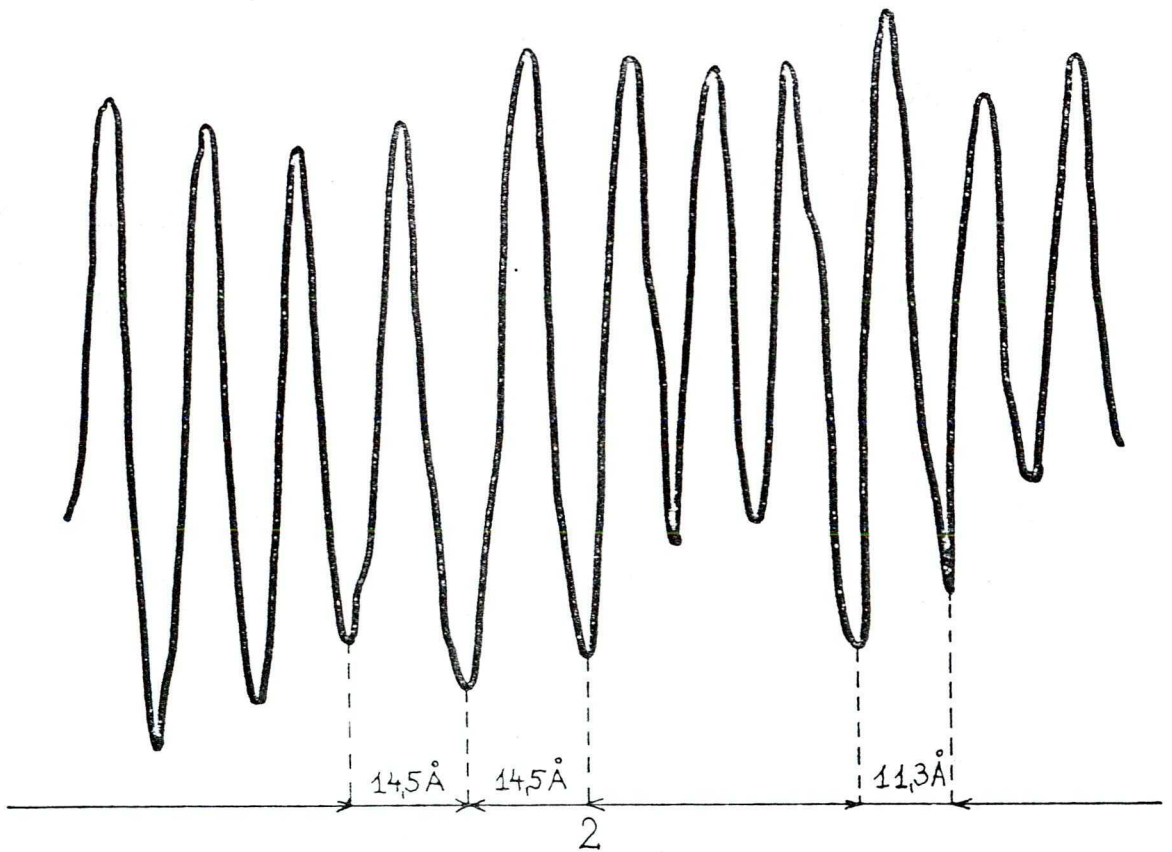
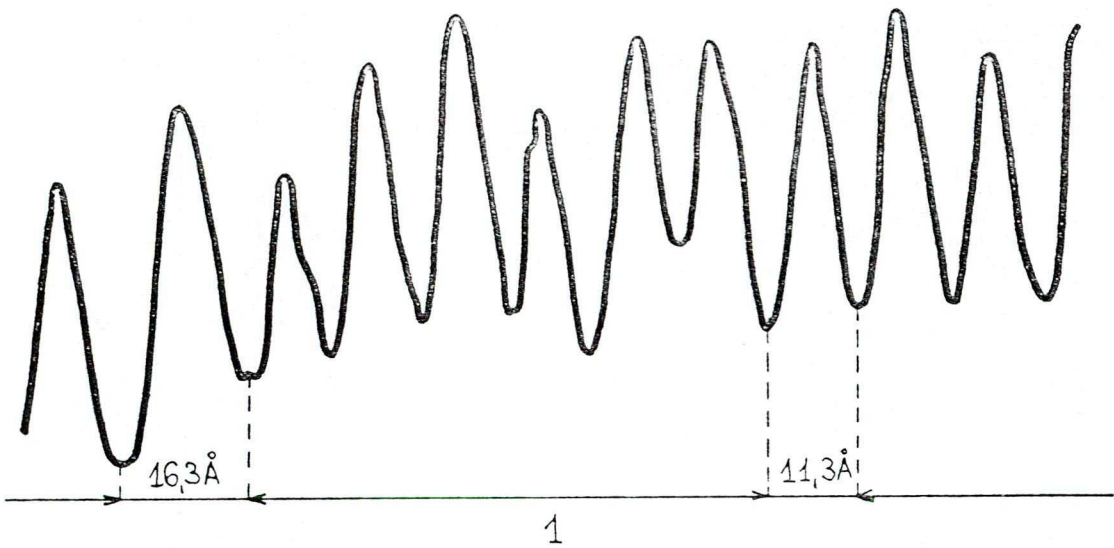
A másik két periodicitást még nem irták le az irodalomban.

Mintáink ipari minták voltak, amelyekben a III. fejezetben ismertetett elektronsugaras mikroanalízis vizsgálatok szerint különböző szennyező atomok /Mg, Si, Fe, Ca/ fordulnak elő. Feltehető, hogy az extra méretű szerkezeti blokkok kialakulásában ezek a szennyezők vagy egy részük szerepet játszik. Ezek az inhomogenitások elemi cella szinten fordulnak elő, így természetesen nem észlelhetjük a nagyobb térfogatok átlagát mérő, pl. röntgendiffrakciós porfelvételek készítése során. A 12. ábra alsó részén, a sötétebb kontrasztú /nagyobb vastagságú/ kristályrészen $22,5 \text{ \AA}$ távközű csikokat találunk. A kép D-vel jelölt területén olyan rendezetlen részt láthatunk, amely diszlokációkat tartalmaz, a terület modelljét a 14. ábra mutatja be.

Más felvételeken is megjelent a $11,3 \text{ \AA}$ -s csikok mellett $1-1$ 16 , $18,2$ és $14,5 \text{ \AA}$ távközű csik, amint azt a 15. ábra megjelölt részeinek denzitométeres felvételei mutatják. Ezen az ábrán 250-



15. ábra



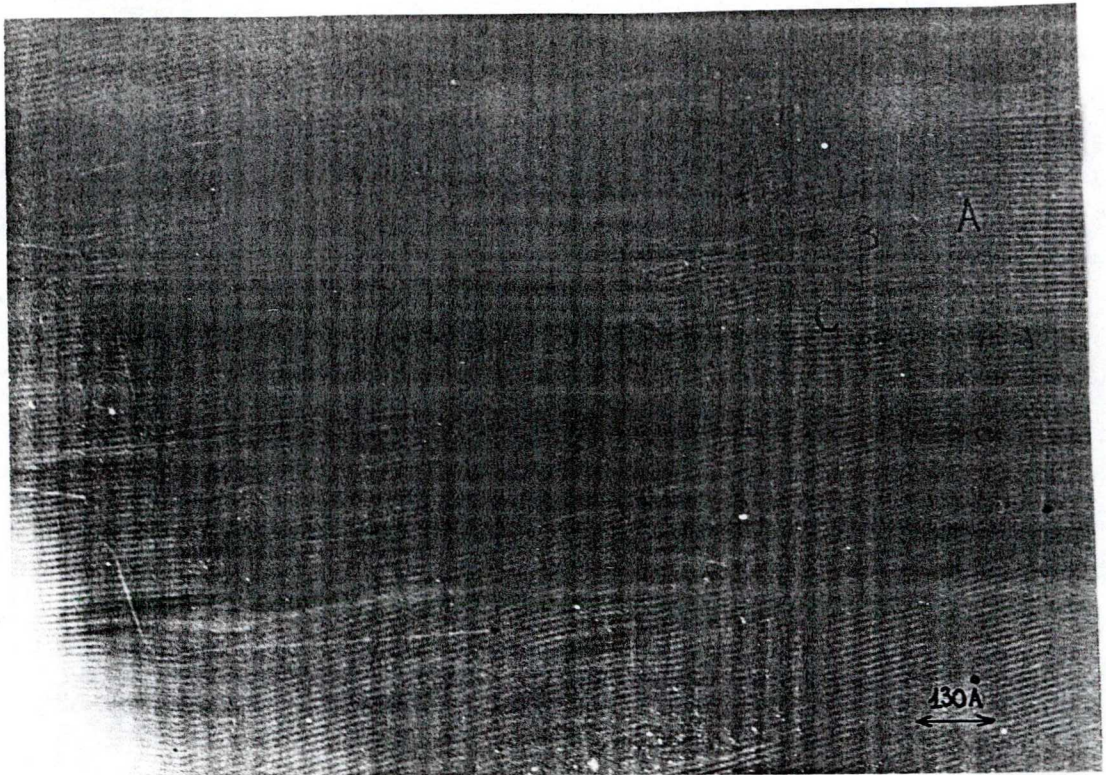
15. ábra denzitométeres felvételei

270 Å hosszúságú viszonylag rendezett területek vannak, amelyeket olyan 40-60 Å széles részek választanak el egymástól, amelyeken a csikok iránya kis szöggel változik /kb. $1,2^{\circ}$ -kal/. Két szomszédos rendezett tartományban a csikok egymással párhuzamosak, de egymáshoz képest el vannak mozdulva. Az ábrán A-val és B-vel jelölt csikok közötti szakaszon a határtól balra eggyel több csik van, mint jobbra, a CD szakaszon viszont a határtól balra kettővel kevesebb csik helyezkedik el, mint jobbra. Ezen kisszögű határok mentén diszlokációpárokat találunk /pl. az O-val jelölt részen/.

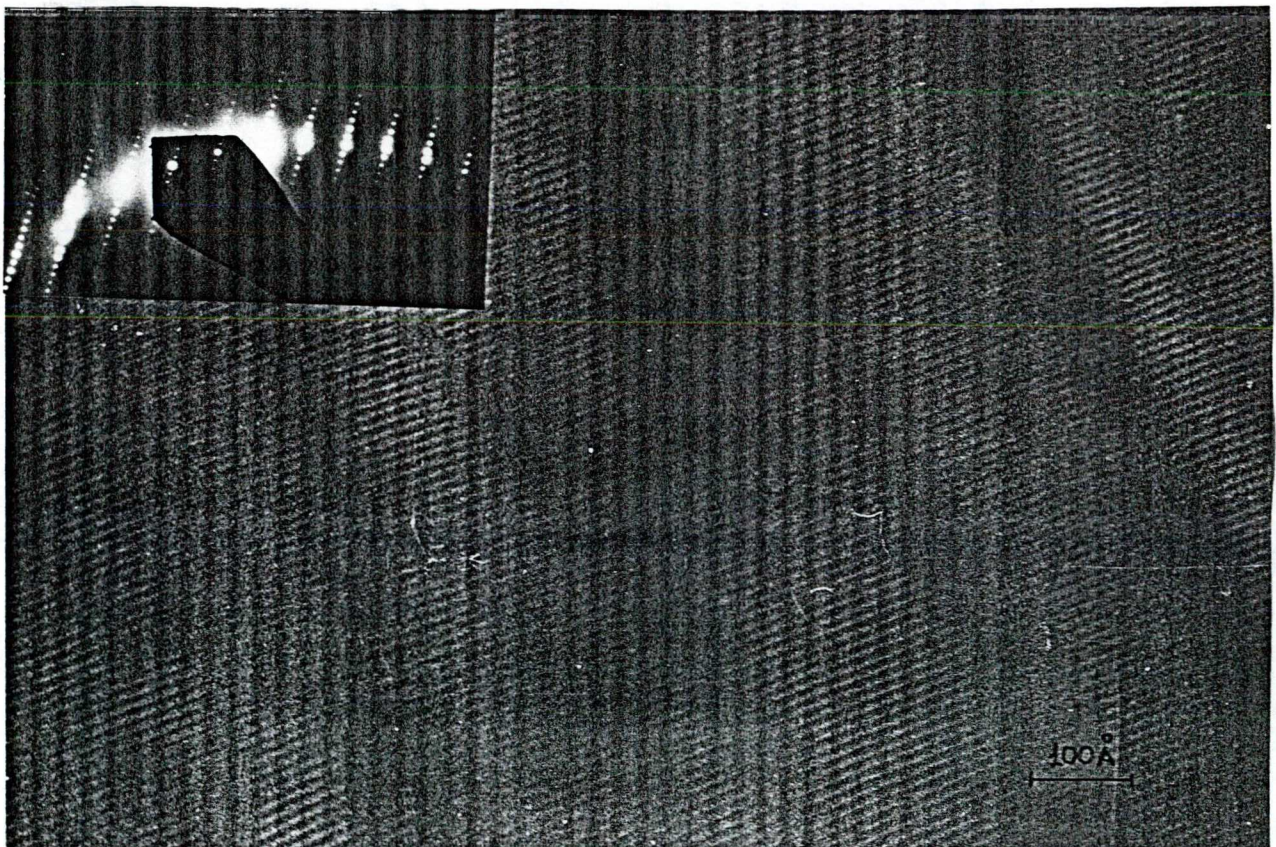
Ugyancsak kisszögű szemcsehatárt láthatunk a 10. ábrán a kristály széle közelében. Abban a tartományban, ahol a csikok iránya változik, kb. 2° -os szögeltérést tapasztalhatunk. Jonghe /43/ cikkében a kisszögű szemcsehatárok kialakulását a szennyező atomok határmenti dúsulásával hozta kapcsolatba. Az 1. minta előállítási körülményei olyanok voltak, hogy a hosszú lehülési idő kedvezhetett a szennyezők határok mentén való dúsulásának.

A 16. ábrán több olyan kicsi tartomány látható, amelyeken belül a csikok egyenesek és egymással párhuzamosak, a tartományok találkozásánál jelentős / $15-20^{\circ}$ -os/ szögeltérés van a csikok iránya között /pl. A és B találkozásánál/. A rendezett területek mérete: hosszúság: 200-500 Å; szélesség 240-270 Å /20-25 periodusnak megfelelő/.

Az ábra C-vel jelölt részénél 3 periódusnak megfelelő elmozdulás történt. A különböző tartományok találkozásánál diszlokációkat figyelhetünk meg.



16. ábra



17. ábra

Ez a felvétel a 2. mintáról készült, amely gyorsan hűlt le. A kristályok növekedése során kevesebb idő volt arra, hogy a tartományok rendeződjenek.

A 17. ábrán a kemencében olvasztott minta egyik kissé görbült kristályáról készült rácsképet és a kristály diffrakciós képét láthatjuk. A csikok több helyen csak 100-140 Å távolságon egyenesek és párhuzamosak egymással, utána diszlokációk beépülése miatt /pl. a nyillal jelölt részekenél/ elhajlanak. A maximális távolság, amelyen a csikok egyenesek ~ 450 Å. Az ábrán sötét kontrasztú részeket láthatunk. Ezek vastagsági konturok. Egyes konturokban a csikok szabályosan helyezkednek el, máshol diszlokációkat találunk, pl. az A-val jelölt területen.

ÖSSZEFOGLALÁS

Olvasztott ipari aluminát minták c-tengely irányú rendezettségét a kristályok /002/ indexű síkjai közvetlen leképezésével vizsgáltam. A /00l/ - ahol $|l| \leq 7$, ill. 11 - indexű egydimenziós rácsképekből kiolvasható információk a következőképpen foglalhatók össze:

1./ Mindkét minta kristályaiban kiterjedt hibamentes részek is vannak, ahol a csikok egyenesek és egymással párhuzamosak.

2./ A csikok távköze /a kristályok vastagabb részein létrejövő többszörös diffrakciós hatások miatt fellépő 22,5 Å periodicitást most nem véve figyelembe/ leggyakrabban 11,5 Å ± 2 %/. A denzitométerrel lemért 600 periódus 6 %-ában fordult elő 13 Å periodicitás, 1,7 %-ában 14 Å-s és 1 %-nál kevesebb a-

rányban a 16 \AA , 18 \AA és 21 \AA periodicitás.

3./ A 13 \AA távközű csikok a $11,3 \text{ \AA}$ -sekkel váltakozva, azok közé koherensen beépülve fordulnak elő. A nagyobb távközű csikok több normál periodus után következnek, normál periodusú "mikro-tartományokat" választanak el egymástól, és sok esetben diszlokációkat tartalmazó részeken fordulnak elő.

4./ Az 1. mintában gyakran található kissozögű szemcsehatárok. A határok mentén a csikok egymáshoz képest elmozdulnak, a velük szomszédos részeken pedig egymással párhuzamosak és egyenesek. A határokból diszlokációk és diszlokációpárok helyezkednek el.

5./ A 2. mintában gyakran lehet találni olyan, a c-tengely irányában maximálisan 25 periódus szélességű tartományokat, amelyek rendezettek és amelyek között $15\text{--}20^\circ$ -os szögeltérés van. A tartományok találkozásánál diszlokációk és rétegződési hibák alakultak ki.

A fentiek alapján megállapítható, hogy elemi cella szinten vizsgálva a β aluminát mintákat, gyakran található olyan inhomogenitások, amelyek csak néhány /esetleg csak egy/ elemi cella nagyságrendűek. Az a tény, hogy nem találtam olyan kiterjedt tartományokat, amelyekben a csikok távköze különbözött volna a β aluminát $11,3 \text{ \AA}$ -s periodicitásától, arra mutat, hogy a minták összetétele csak elemi cella szinten változott.

A $11,3 \text{ \AA}$ távközű csikok közé beépült más periodicitású csikok képződésében feltehetően szerepet játszanak szennyező atomok /pl. Mg, Fe/. A minták szerkezetére az előállítási körülmények jelentős hatást gyakoroltak, az 1. mintában /amely egy nagy tö-

megü, lassan hülő tömbben keletkezett/ a szennyező atomok fel-
dusulása kisszögü szemcsehatárok mentén történt. A 2. mintában
/amely kis tömegü volt és viszonylag gyorsan hült le/ kevesebb
idő állt rendelkezésre a rendeződéshez, ebben a mintában gyak-
ran található rövid távon rendezett tartományok.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretnék köszönetet mondani dr. Gadó Pál kandidátusnak, az ALUTERV-FKI tudományos főmunkatársának a munka során nyújtott tanácsaiért, Romwalter Alfréd tudományos főmunkatársnak a minták elkészítéséért és a problémák technológiai oldalának megvitatása során nyújtott észrevételeiért, továbbá Barna Árpádnak, az MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézete tudományos főmunkatársának a rácsfeloldási technika megismertetéséért.

Köszönettel tartozom Farkas László aspiránsnak és Zábráczy József tudományos munkatársnak a röntgendiffrakciós felvételek elkészítéséért, továbbá azoknak a kollégáimnak, akik a készülék karbantartását, a fotomunkát, gépelést és sokszorosítást végezték.

IRODALOM

1. Menter, J.W.: Proc. Roy. Soc. A 256, 119 /1956/
2. Cowley, J.M.: Acta Cryst. 12, 567 /1959/
3. Reimer, L.: Elektronmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York /1967/
4. Komoda, T.: Optik, 21, 93 /1964/
5. Cowley, J.M.: Acta Cryst. A 29, 529 /1973/
6. Allpress, J.G., Sanders, J.V.: J. Appl. Cryst. 6, 165 /1973/
7. Allpress, J.G., Hewat, E.A., Moodie, A.F., Sanders, J.V.: Acta Cryst. A 28, 528 /1972/
8. Iijima, S.: Acta Cryst. A 31, 784 /1975/
9. Allpress, J.G., Iijima, S.: J.Solid State Chem. 7, 89 /1976/
10. Browne, J.M., Anderson, J.S.: Proc. Roy. Soc. A 339, 463 /1974/
11. Gadó, P.: Fizikai Szemle 22, 39 /1972/
12. Allpress, J.G., Gadó, P.: Cryst. Lattice Defects 1, 331 /1970/
13. Allpress, J.G., Sanders, J.V.: J. Appl. Cryst. 6, 165 /1973/
14. Sundberg, M., Tilley, R.J.D.: J.Sol.State Chem. 11, 150 /1974/
15. Sundberg, M., Tilley, R.J.D.: Phys. Stat.Sol. A 677 /1974/
16. Iijima, S., Allpress, J.G.: Acta Cryst. A 30, 29 /1974/
17. Buseck, P.R., Iijima, S.J.: Am.Mineralogist 59, 1 /1974/
18. Hutchison, J.L.: Siemens Review XLIII, Eighth Special Issue "X-Ray and Electron Microscopy News" /1976/
19. Hutchison, J.L., Lincoln, F.J.: Phys. Stat.Sol. /a/ 17, 169 /1973/
20. Hutchison, J.L.: Developments in Electron Microscopy and Analysis /Edited by Venables, J.A./ 241 /1976/ Academic Press.
21. Applications of Electron Microscopy in Mineralogy /Edited by Wenk, H.R., Thomas, G./ /1975/

22. Hutchison, J.L., McLaren, A.C.: Contrib. Mineral. 55, 303 /1976/
23. Morimoto, N., Gyobu, A., Koto, K.: Am. Mineralogist 60, 240 /1975b/
24. Van Landuyt, J., Amelinckx, S.: Acta Cryst. A 31, S 292 /1975/
25. Jefferson, D.A., Thomas, J.M.: J.C.S. Faraday Trans. II. 70, 1691, /1974/
26. Hutchison, J.L., Irusteta, M.C., Whittaker, E.J.W.: Eighth Int. Congr. E.M.: /Canberra/ 1, 492 /1974/
27. Gittos, M.F., Lorimer, G.W.: J. Mater. Sci. 9, 184 /1974/
28. Toth, R.S., Sato, H.: Acta Met. 15, 1397 /1967/
29. Toth, R.S., Sato, H.: Appl. Phys. Lett. 9, 101 /1966/
30. Hirabayashi, M., Yamaguchi, S., Hiraga, K., Ino, N., Sato, H., Toth, R.S.: J. Phys. Chem. Sol. 31, 77 /1970/
31. Philips Bulletin EM 67 /1976/
32. Boyes, E.D., Gai, P.L.: Developments in Electron Microscopy and Analysis 267 /1976/
33. Ando, Y.: Acta Cryst. A 31, S 3 263 /1975/
34. Philips, V.A., Hugo, J.A.: Acta Met. 18, 123 /1970/
- 35a. Heidenreich, R.D., Hess, W.M., Ban, L.L.: J. Appl. Cryst. 1, 1 /1968/
- 35b. Ban, L.L.: Surface and Defect Properties of Solids 1, 54 /1972/ London, the Chemical Society
36. Wefers, K., Bell, M.G.: Technical Paper 19, Alcoa Research Laboratories /1972/
37. Anderson, S., Wadsley, A.D.: Acta Cryst. 14, 1245 /1961/
38. Peters, C.R., Bettman, M., Moore, J.W., Glick, M.D.: Acta Cryst. B 27, 1826 /1971/
39. Bettman, M., Peters, C.R.: J. Phys. Chem. 73, 1774 /1969/
40. Bettman, M., Turner, L.L.: Inorg. Chem. 10, 1442 /1971/
41. Bevan, D.J.M., Hudson, B., Moseley, P.T.: Mat. Res. Bull. 9, 1073 /1974/
42. Sato, H., Hirotsu, Y.: Mat. Res. Bull. 11, 1307 /1976/.

43. Jonghe, L.C.: J.Mater.Sci. 11, 206 /1976/
44. Reed, S.J.B.: Electron Microprobe Analysis Cambridge University Press /1975/
45. Tousimis, A.J., Marton, L.: Electron Probe Microanalysis, Academic Press /1969/
46. Beeston, B.E.P., Horne, R.W., Markham, R.: Electron Diffraction and Optical Diffraction Techniques North-Holland Publishing Company Amsterdam. London /1973/.
47. Harling, D.F.: JEOL News 9, 22 /1971/.