

Charakterisierung innerer Grenzflächen in mikrokristallinem SiO₂ mit Transmissionselektronenmikroskopie

Dem Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur
Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
akzeptierte Dissertation

eingereicht von
Dipl.-Min. Claudia Wahl
aus Bünde in Westf.

Referent: Prof. Dr. H. Fueß
Korreferent: Prof. Dr. W. F. Müller

Tag der Einreichung: 17.01.02
Tag der mündlichen Prüfung: 14.02.02

Darmstadt 2002

D17

1	Einleitung	3
2	Stand der Forschung.....	5
2.1	Überblick über die Gefügevarietäten von mikrokristallinem Quarz	6
2.2	Moganit.....	9
2.2.1	Geologische Bedeutung des Moganits.....	14
2.3	Chalzedon	17
2.3.1	Theorien zur Genese von Chalzedon.....	20
2.4	Quarzin	22
2.5	Modellvorstellungen zur Bildung von Achaten	23
3	Experimentelles	26
3.1	Probenpräparation	26
3.1.1	Polarisationsmikroskopie	26
3.1.2	Ionendünnung	27
3.2	Konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie – TEM.....	28
3.3	Die Methode der Defokussierten Dunkelfeldabbildung – DDF.....	30
3.3.1	Quantitative Betrachtung der Zusammenhänge zwischen Defokus und Auswanderung des Bildes.....	32
3.3.2	Interpretation der dreidimensionalen Bilder.....	36
3.4	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie – HRTEM	38
3.4.1	Strahlempfindlichkeit des Probenmaterials	38
3.4.2	Videotechnik.....	39
3.4.3	Niedrige Primärvergrößerungen.....	39
3.4.4	Bildkontrastsimulation von HRTEM-Aufnahmen	42

4	Charakterisierung des Gefüges mikrokristalliner Quarzvarietäten	45
4.1	Chalzedon	46
4.2	Quarzin	53
4.3	Flint	57
4.4	Mikroquarz.....	57
4.5	Moganit.....	58
5	Defokussierte Dunkelfeldabbildung: Ergebnisse	63
5.1	Variation der Untersuchungsparameter	64
5.1.1	Defokuswerte	64
5.1.2	Helligkeitsverhalten in den Fasern bei Kippung	68
5.1.3	Unterschiedliche Ringsegmente.....	70
5.2	Aussagen über das Gefüge	74
5.2.1	Binnenstruktur gestörter Kristallite	75
5.2.2	Orientierungsverhalten entlang einer Faser	79
5.3	Automatische Auswertung von Stereobildpaaren	83
6	Ergebnisse zur hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie	89
6.1	Reiner Moganit	89
6.2	Grenzflächen in Achaten	92
6.2.1	Videotechnik.....	93
6.2.2	Niedrige Primärvergrößerungen.....	95
7	Abschlussdiskussion und Ausblick.....	98
8	Zusammenfassung	102
9	Literatur	104

1 Einleitung

Mikrokristalliner Quarz ist eine in der Natur weit verbreitete Vorkommensform von SiO_2 . Man findet ihn in vielen Gesteinen und in unterschiedlichen Gefügeausprägungen. Typisch für das Auftreten von mikrokristallinem Quarz sind die Achate, sowie das Sedimentgestein Flint. Obwohl SiO_2 sicherlich zu den meistuntersuchten Substanzen zählt, gibt es beim mikrokristallinen Quarz noch einige ungeklärte Fragen bezüglich der Realstruktur. Überdies ist auch die Genese dieses Materials nach wie vor strittig. Viele Gefügevarietäten weisen einen hohen Grad an Fehlordnungen und eine hohe Dichte an inneren Grenzflächen auf. Die verschiedenen Gefügevarietäten von mikrokristallinem Quarz enthalten den noch nicht interpretierten Fingerabdruck ihrer Genese. Ziel dieser Arbeit war es, die Strukturuntersuchungen an diesem Material weiterzuführen und die gewonnenen Ergebnisse mit den bestehenden Vorstellungen zur Genese zu korrelieren.

Neben Quarz, Cristobalit, Tridymit, Coesit und Stishovit existiert in der Natur eine weitere SiO_2 -Modifikation, die erst relativ spät entdeckt wurde, der Moganit. Seine Rolle im Gefüge von mikrokristallinem Quarz ist weitgehend ungeklärt, obwohl er darin, wie sich nach seiner Entdeckung herausstellte, teilweise sogar in beträchtlichen Mengen vorkommt.

Die Einteilung und Nomenklatur der mikrokristallinen Quarzvarietäten ist in der Literatur widersprüchlich und uneinheitlich. Die vorliegende Arbeit bezieht sich auf die Nomenklatur von Flörke et al. [FLÖRKE et al., 1991] (s. Tabelle 2.1). Diese Nomenklatur deckt das Spektrum der Gefügeausprägungen, wie es in den untersuchten Gesteinen vorliegt, vollständig ab.

Die Dokumentation der verschiedenen untersuchten Gefügevarietäten, wie Chalzedon, Quarzin, bzw. Gesteinstypen wie Flint, erfolgte mit konventioneller Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Mit Hilfe der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) wurde die Realstruktur von mikrokristallinem Quarz untersucht. In den Gefügen von Chalzedon und Quarzin sind insbesondere die inneren Grenzflächen, wie sie zwischen Quarz und Moganit vorliegen, von Interesse. Mikrokristalliner Quarz ist ein extrem strahlempfindliches Material, welches abhängig von der Dosis im Elektronenstrahl innerhalb von Sekunden amorphisiert. Aufgrund dieser experimentellen Schwierigkeiten bei der Untersuchung dieses Materials im Elektronenmikroskop, erfolgte die Dokumentation der HRTEM-Bilder durch Videotechnik und über Negative, die bei geringer Primärvergrößerung aufgenommen wurden.

Orientierungsänderung auf kleinstem Raum und besondere Gefügeausprägungen, wie man sie im Chalzedon beobachtet, werden mit einer unkonventionellen Art der Dunkelfeldabbildung untersucht. Die Bezeichnung der Methode lautet Defokussierte Dunkelfeldabbildung (DDF). Sie wurde von Dr. Mische entwickelt. Am Beispiel der Gefügevarietäten von mikrokristallinem Quarz werden die Grenzen und Möglichkeiten dieser neuartigen Methode diskutiert und dokumentiert.

2 Stand der Forschung

Der Begriff „mikrokristallin“ bezeichnet ein Gefüge mit einer polykristallinen Mikrostruktur, dessen einzelne Kristallite ($< 1 \mu\text{m}$) nur mikroskopisch (TEM, SEM, Polarisationsmikroskop) aufgelöst werden können. Abbildung 2.1 zeigt den Übergang vom Begriff makrokristallin über mikrokristallin zu nicht kristallin.

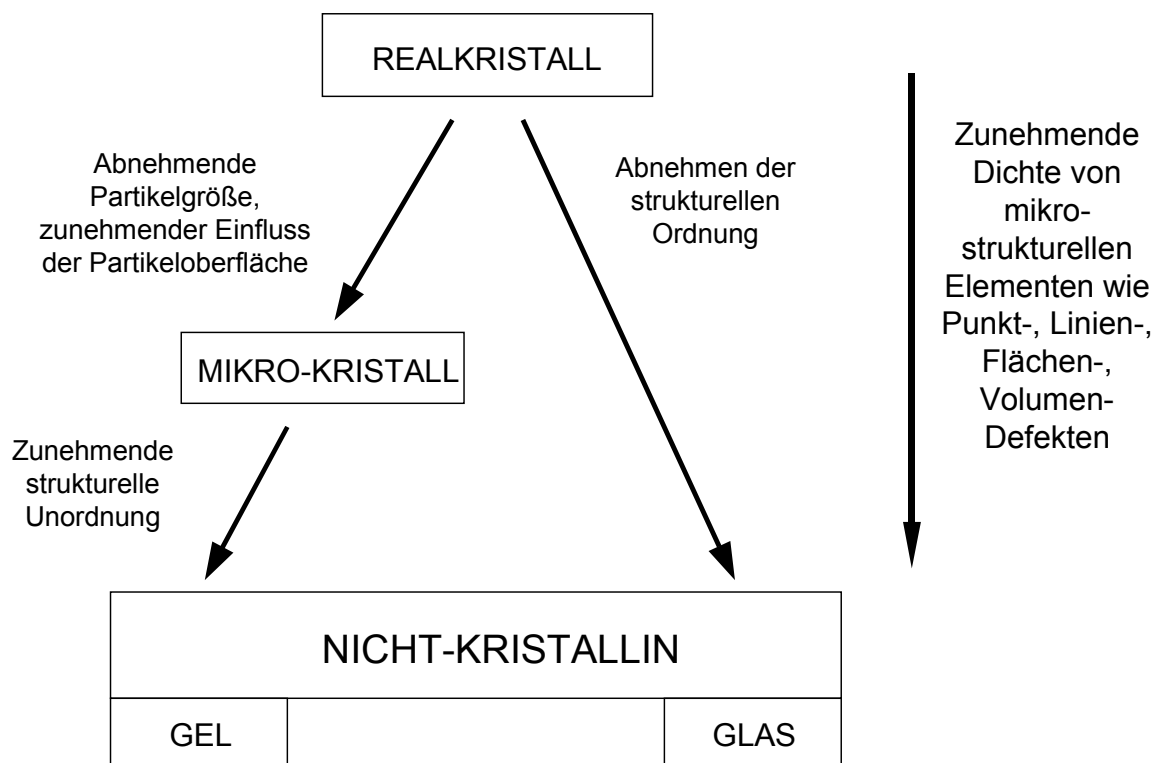


Abbildung 2.1 Schema für den Übergang von kristallin zu nicht-kristallin [FLÖRKE et al., 1991]

Die eingehendsten Untersuchungen an mikrokristallinem Quarz, speziell an Achaten, wurden bisher mit Hilfe der Röntgenbeugung und der Infrarotspektroskopie durchgeführt. Der komplexe Aufbau der Achate wurde ausführlich mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie dokumentiert [GRAETSCH et al., 1985]. Die ersten Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop führten zur Entdeckung des Moganits und zur Klärung der Struktur dieser SiO_2 -Modifikation [MIEHE und GRAETSCH, 1992]. Weitere Untersuchungen konzentrierten sich auf die Realstruktur von mikrokristallinem Quarz.

2.1 Überblick über die Gefügevarietäten von mikrokristallinem Quarz

Tabelle 2.1 enthält eine Übersicht über die unterschiedlichen Gefügeausprägungen, wie sie in mikrokristallinem Quarz beobachtet werden. Diese Einteilung beruht auf der Nomenklatur, die Flörke [FLÖRKE et al., 1991] eingeführt hat. In der ersten Spalte werden die auftretenden SiO_2 -Modifikationen aufgeführt. In der zweiten Spalte folgen die Gefügevarietäten. Die Opale (Cristobalit und Tridymit), in der unteren Hälfte der Tabelle 2.1 enthalten, sind im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht worden. Sie sind in der Tabelle der Vollständigkeit halber enthalten. Bei der Mikrostruktur der einzelnen Gefügevarietäten unterscheidet man zwischen faserig, plattig und massig. „Sphärolithische“ Aggregate bestehen aus Fasern, die radialstrahlig von einem Keim aus gewachsen sind. Begrenzt wird diese Art des Faserwachstums durch benachbarte Sphärolithe. „Parabolisch“ bedeutet, dass die Sphärolithe auf einer Grenze zur nächsten Bänderung aufwachsen und sich dadurch nur in einer Richtung radialstrahlig erstrecken. Ab einer gewissen Entfernung vom Keim verlaufen die Fasern parallel, bedingt durch Kontakt mit benachbarten Sphärolithen [FLÖRKE et al., 1991]. Diese beiden Arten des Wachstums sind in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt. In Abbildung 2.2 (b) verläuft die Faserrichtung senkrecht durch das Bild

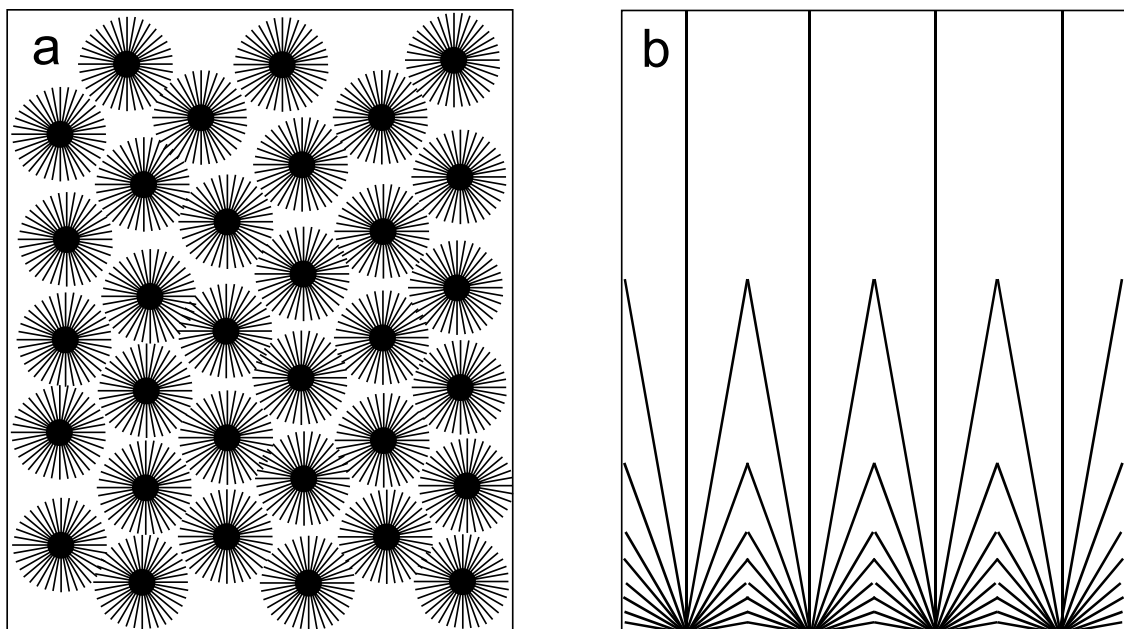


Abbildung 2.2 Faserwachstum sphärolithisch (a) und parabolisch (b) [GRAETSCH, 1994]

Tabelle 2.1 Übersicht über die Gefügevarietäten von mikrokristallinem Quarz [FLÖRKE et al., 1991]

Mineral oder Phase	Gefügevarietät	Mikrostruktur	Abkürzende Bezeichnung	Literatur
Tief-Quarz	Mikroquarz	granular	MQ	Reis, 1916/17, 1918/19
	Chalzedon	faserig, "length-fast" (LF)	CH _{LF}	Miehe et al., 1984 Graetsch et al., 1985, 1987
		parabolisch faserig, wandgebändert	CH-W _{LF}	Flörke et al., 1982
		sphärolithisch faserig, horizontal	CH-H _{LF}	
		massig (M)	CH _M	Micheelsen, 1966
Quarzin	faserig, "length-slow" (LS), Bündel von Fasern (sphärolithisch faserig)	CH _{LS}	Martin, 1987	
Moganit	-	ungeordnet plattig	MOG	Flörke et al., 1982 Miehe et al., 1988
Cristobalit und Tridymit	Opal-C	parallel plattig, "length-fast"	O-C _{LF}	Jones & Segnit, 1971
		massig	O-C _M	Graetsch et al., 1987
	Opal-CT	parabolisch faserig, "length-slow"	O-CT _{LS}	Flörke et al., 1975, 1976b
		massig	O-CT _M	Graetsch et al., 1985a, 1987 Flörke et al., 1990

Alle in Tabelle 2.1 aufgeführten Gefügevarietäten kann man in einer einzigen Achatgeode finden. Charakteristischerweise zeigen die Innenwände einer Achatgeode eine feine Bänderung. Innerhalb der Bänder existiert ein einheitliches Gefüge entweder aus Chalzedon, Quarzin oder Mikroquarz. Zudem ist bei den Bänderungen innerhalb einer Geode zu unterscheiden, ob sie horizontal oder wandgebändert verlaufen. Dieser Unterschied wird in Abbildung 2.3 verdeutlicht. Sie zeigt ein typisches Beispiel für eine Achatgeode. Die abgebildete Geode stammt aus Brasilien, Rio Grande do Sul. Als abschließende Füllung des Hohlraumes findet man häufig, wie auch in dem Beispiel in Abbildung 2.3, einen Quarzrasen mit relativ großen Kristalliten.



Abbildung 2.3 Achatgeode, typischer Aufbau [GRAETSCH,1985]

2.2 Moganit

Beim Moganit handelt es sich um eine relativ spät (1975) entdeckte weitere SiO₂-Modifikation mit einem eigenen neuen Strukturtyp.

Entdeckt auf Gran Canaria und erstmals unter dem Namen „silica-G“ beschrieben wurde er von Flörke und Mitarbeitern [FLÖRKE et al., 1976]. Von diesen Autoren wurden die chemische Analyse, Röntgenpulverdiffraktometrie, Elektronenmikroskopie und die Untersuchung der thermischen und optischen Eigenschaften durchgeführt. In früheren Arbeiten [MICHEL-LEVY et al., 1892], teilweise auch noch in jüngeren, erscheint Moganit auch unter dem Namen Lutecit. Allerdings ist strittig, ob das von Michel-Levy beschriebene Mineral Lutecit wirklich identisch ist mit Moganit. Heaney [HEANEY und POST, 1992; HEANEY, 1995] geht in seinen Arbeiten davon aus. Seit 1999 ist das Mineral und der Name Moganit offiziell von der IMA (International Mineralogical Association) anerkannt.

Die in diesem Kapitel zusammengefassten Informationen über den Moganit stammen vorwiegend aus zwei Arbeiten: FLÖRKE et al., 1984; MIEHE und GRAETSCH, 1992.

Makroskopisch zeigt sich der Moganit als eine dicht transluzent graue oder bräunliche Masse. Meistens ist das Gestein von einer weißen Rinde umgeben, die der Patina des Flint in Phasenbestand und Aussehen sehr ähnlich ist. Unter dem Lichtmikroskop erscheint das Gefüge des Moganit ungeordnet faserig, teilweise wirken die Fasern gebündelt (Abbildung 2.4). Der optische Charakter der Faserausbreitungsrichtung des Moganit ist *length-slow*. Diese Eigenschaft wird bestimmt durch den Brechungsindex entlang der Faserausbreitungsrichtung im Gefüge. *Length-slow* bedeutet, dass der höhere Brechungsindex parallel zur Faser-Achse liegt. [MICHEL-LEVY et al., 1892]

Im Rasterelektronenmikroskop (REM) dagegen erscheint das Gefüge eher plättchenförmig als faserig. Diese Plättchen wiederum ordnen sich zu kugelartigen Gebilden (Abbildung 2.4.b). Die Abbildungen 2.4 a und b zeigen charakteristische Ausschnitte vom Gefüge des Moganits im Polarisationsmikroskop (PM) und im REM. Auf die Mikrostruktur von Moganit, wie sie sich im TEM darstellt, wird ausführlich in Kapitel 4.5 eingegangen. Dabei liegt der Schwerpunkt auf dem Vergleich zwischen Moganit als reinem Mineral und als Begleitmineral in Chalzedon und Quarzin. In der Literatur [HEANEY, 1992; MIEHE und GRAETSCH, 1992] wurde die Mikrostruktur des reinen Moganits nur am Rande behandelt, in Kapitel 4.5 wird darauf genauer eingegangen. Die Mikrostruktur führt zu wichtigen Aussagen über die Genese eines Materials. Für den Moganit ist

diese bisher noch nicht ausreichend untersucht worden, daher ist sie ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit.

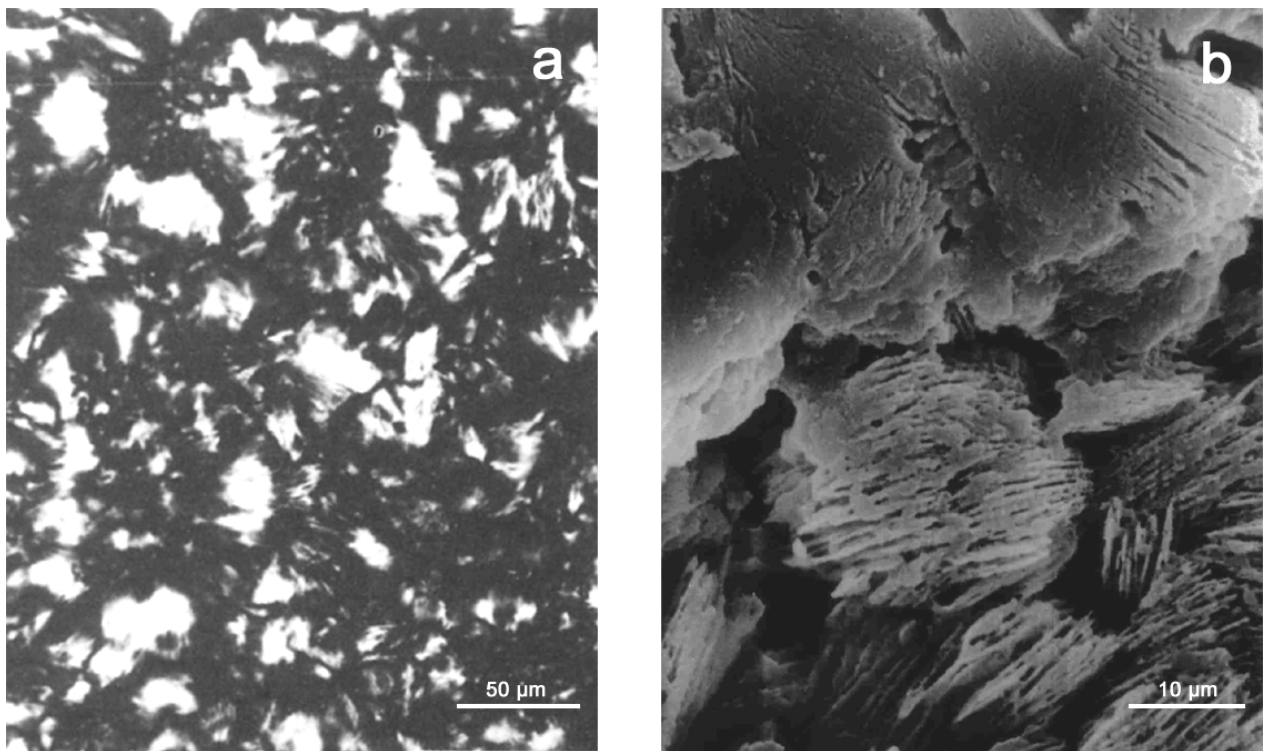


Abbildung 2.4 Gefüge des Moganit im Polarisationsmikroskop (a) und im REM (b) [MIEHE und GRAETSCH, 1992]

Die mittlere röntgenographisch bestimmte Kristallitgröße von Moganit liegt zwischen 100 und 200 nm. Moganit ist nahezu reines SiO_2 mit einem durchschnittlichen Wassergehalt von 2-3 Gew.%. Zudem enthält Moganit 0,1-1,0 Gew. % CO_2 und einen Anteil an nichtflüchtigen Verunreinigungen, der 0,2 Gew.% nicht überschreitet.

Mit Hilfe von NIRS (Near Infrared Spectroscopy) wurde festgestellt, dass es zwei verschieden gebundene Arten von Wasser gibt: Silanolgruppenwasser und molekulares Wasser. Das Silanolgruppenwasser liegt einerseits als Oberflächensilanolgruppe, andererseits im Inneren der Struktur an Defekte unbekannter Natur gebunden vor. Zudem zeigt Moganit im IR (Infrared) - Spektrum einige Absorptionsbanden, die in anderen SiO_2 -Modifikationen nicht vorkommen. Daraus folgt, dass sich die Symmetrie in der Umgebung der SiO_4 -Tetraeder im Moganit von der in anderen SiO_2 -Modifikationen unterscheidet.

Der Gewichtsverlust bei Thermogravimetrie-Messungen entspricht weitgehend dem chemisch bestimmten Gehalt an Wasser. Es handelt sich daher um eine Dehydrierung. Moganit verliert das

Wasser im wesentlichen in zwei Stufen, bei 140°C (0,3-0,5 Gew.%) und bei 600°C (> 1 Gew.%). Nach dem Aufheizen bis 1400°C wird keine Rehydratation beobachtet.

Im untersuchten Temperaturbereich konnten mit Differential Thermoanalyse (DTA) keine thermischen Effekte beobachtet werden. Moganit bleibt erhalten. Wird die Probe nach dem Temperaturprogramm bis 1400°C nochmals aufgeheizt, erhält man einen endothermen Peak nahe 215°C. Diesem Peak entspricht eine Umwandlung der Probe in stark fehlgeordneten Cristobalit. Die DTA-Ergebnisse unterscheiden sich nicht von denen, die man für andere mikrokristalline SiO₂-Modifikationen erhält. Bei Untersuchungen mit einer Guinier-Lenné Kamera wurden bis 900°C keine Phasenübergänge im Moganit beobachtet. Nahe 900°C beginnt eine rekonstruktive Umwandlung in fehlgeordneten Cristobalit, die durch das Erscheinen des stärksten Cristobalit-Reflexes belegt wird.

Die thermische Ausdehnung des Moganits ist sehr gering und zeigt keine messbare Anisotropie oder Abweichung von der Linearität. Aufgrund der großen Linienbreite im Röntgenpulverdiffraktogramm kann der lineare Volumenausdehnungskoeffizient nur sehr ungenau bestimmt werden: $(2.5 \pm 1.5) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Dieser Wert liegt weit unter dem von Tief-Quarz unterhalb seiner Phasenumwandlung von 573°C. Da der Ausdehnungskoeffizient für Hoch-Quarz zwischen 573 und 1000°C annähernd null ist, erreicht Moganit bei einer Temperatur von 750°C etwa das gleiche Volumen pro Formeleinheit wie Hoch-Quarz.

Moganit stellt einen eigenen AB₂-Strukturtyp dar. Die Struktur des Moganits kann beschrieben werden durch Stapeln der (101)-Netzebene von abwechselnd Rechts- und Linksquarz in der Dicke $d(101)$ der Elementarzelle. Eine weitere Besonderheit der Struktur liegt darin, dass sie Tetraeder-4-Ringe enthält. Diese sind in der Darstellung der Struktur in Tabelle 2.2 mit einem Parallelogramm gekennzeichnet. In der Tabelle 2.2 sind die Strukturdaten des Moganits denen des Quarzes gegenübergestellt.

Das Phasengebiet des Moganits im Phasendiagramm von SiO₂ (Abbildung 2.5) ist noch immer unbekannt. Es wurde eine Verbindung mit dem gleichen Strukturtyp wie dem des Moganits entdeckt. Es handelt sich dabei um eine neue Phase von Phosphoroxidnitrid (PON). Diese enthält in ihrer Struktur ebenfalls 4er-Ringe. Zusätzlich gibt es von PON auch Phasen mit der Struktur von Quarz, Cristobalit und Tridymit. Im Gegensatz zu Moganit konnte sein Phasengebiet festgelegt werden [CHATEAU et al., 1999].

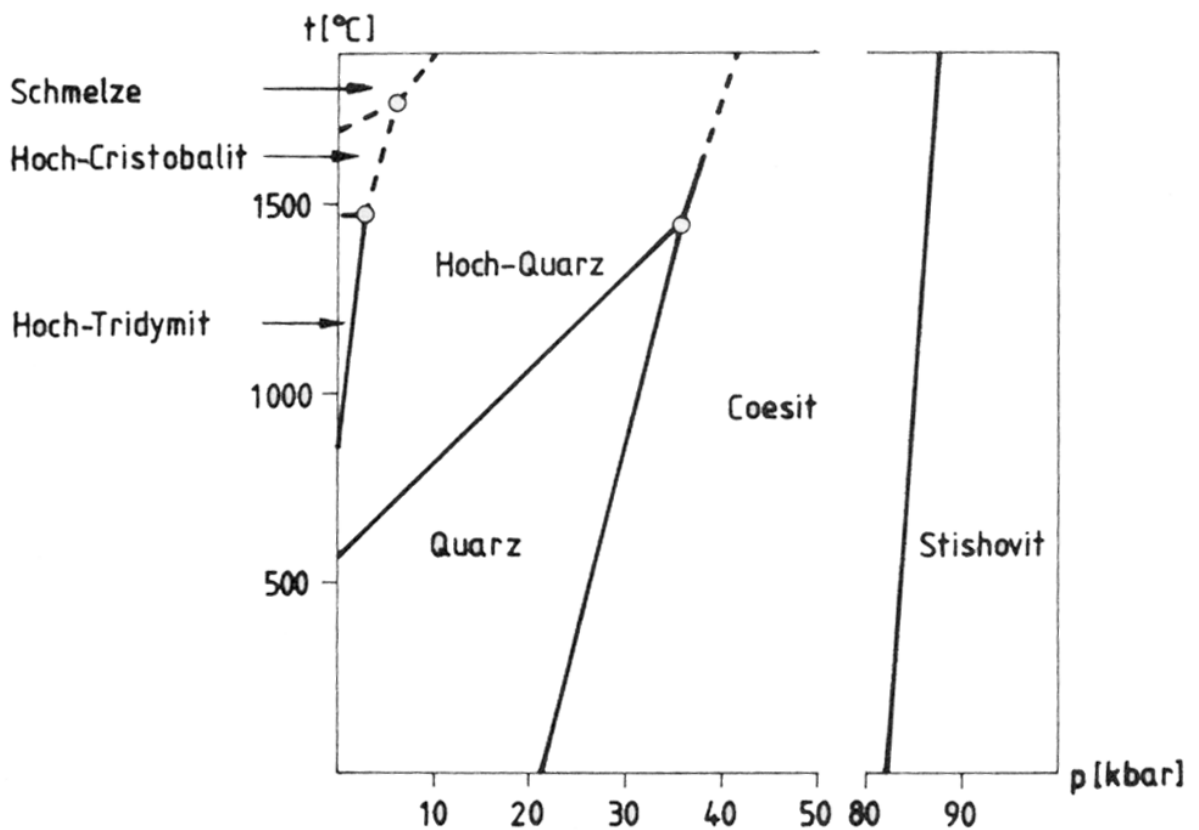
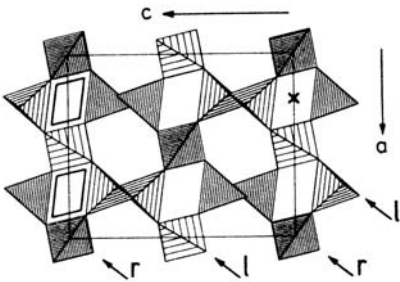
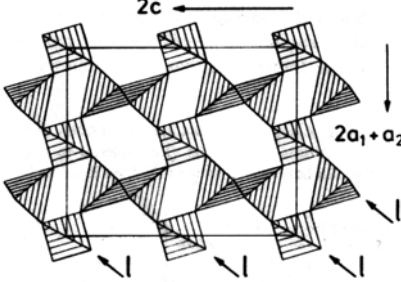


Abbildung 2.5 Phasendiagramm des SiO_2 [RATH, 1990]

Der späte Zeitpunkt zu dem Moganit trotz seiner mittlerweile nachgewiesenen Häufigkeit in mikrokristallinem Quarz [HEANEY und POST, 1992] entdeckt wurde, ist sowohl durch die Seltenheit von reinem Moganit, als auch durch dessen große äußerliche Ähnlichkeit mit Chalzedon zu erklären. Dazu kommt eine erhebliche Ähnlichkeit der Pulverdiffraktogramme von Quarz und Moganit, s. Abbildung 2.6. Moganit lässt sich nur anhand sehr schwacher „fingerprint“-Reflexe im Diffraktogramm neben Quarz erkennen. Da die Metrik sehr nahe bei einer orthohexagonal aufgestellten Quarz-Zelle mit verdoppeltem c liegt, sind die Hauptreflexe schwach aufgespalten und liegen an den gleichen Stellen wie die des Quarzes. Die stärksten zusätzlichen Reflexe liegen bei $d = 4.42, 3.12$ und 2.88 \AA . In Abbildung 2.6 sind diese Reflexe mit Pfeilen gekennzeichnet.

Tabelle 2.2 Strukturdaten von Moganit und Quarz

	Moganit	Quarz
Kristallsystem	monoklin	trigonal
Raumgruppe	$I 1 2/a 1$	$P 3_2 2 1 (P 3_1 2 1)$
Gitterkonstanten	$a = 8.758(2) \text{ \AA}$, $b = 4.876(1) \text{ \AA}$, $c = 10.715(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90.08(3)^\circ$	$a = 4.921(1) \text{ \AA}$ $c = 5.416(1) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$V = 457.6 (3) \text{ \AA}^3 \quad (\approx 4 \cdot V (\text{Qz}))$	$V = 112.9 (8) \text{ \AA}^3$
Stabilitätsbereich	bis 900°C , dann rekonstruktive Umwandlung in Cristobalit	bis 573°C , dann displazive Umwandlung in Hochquarz
Dichte	2.52 – 2.58 g/cm ³	2.65 g/cm ³
Brechungsindex (n_D^{22})	1.52 – 1.53	1.53 – 1.54 (Chalzedon) 1.54 – 1.55 (Quarz)
Strukturmodell		

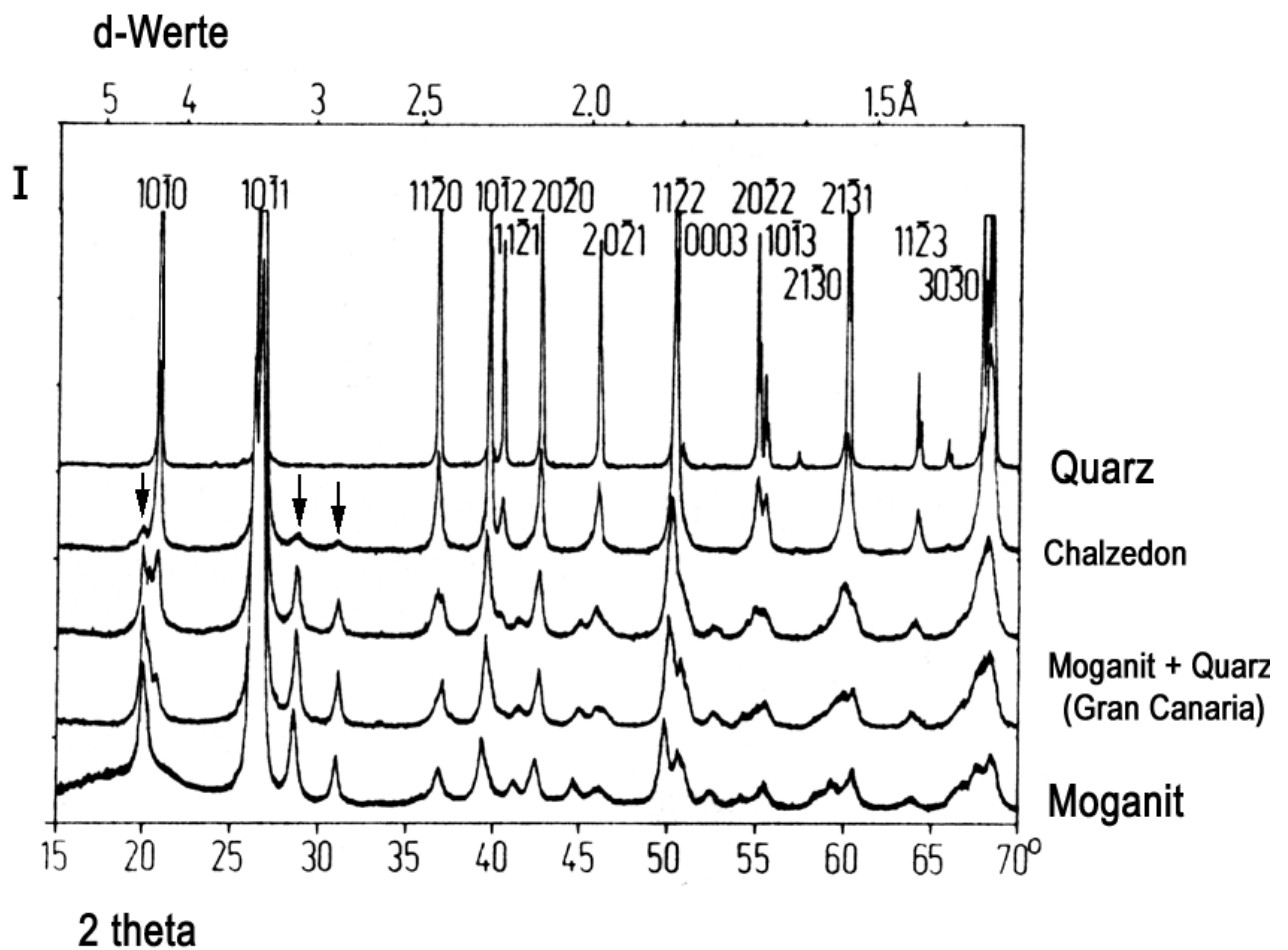


Abbildung 2.6 Röntgenpulverdiffraktogramme vom Quarz (oben), Chalzedon und Moganit (unten) [MIEHE und GRAETSCH, 1992]

2.2.1 Geologische Bedeutung des Moganits

Moganit kommt neben der Modifikation Quarz in den mikrokristallinen Gefügevarietäten Chalzedon und Quarzin vor. Ebenfalls findet man ihn in den Kieselgesteinen Flint und Chert. Beim Flint handelt es sich um ein spezielles Kieselgestein aus Kalkablagerungen der Kreidezeit. Die allgemeinere Bezeichnung ist Chert, auch Hornstein genannt. Auf die Entstehung von Chert wird im Folgenden noch einmal eingegangen

In größeren Mengen und auch als reines Mineral erscheint er in den Ignimbriten der Mogàn Formation auf Gran Canaria (s. u.). Man findet ihn dort in mikrokristalliner Ausprägung als Füllung von Hohlräumen oder Spalten.

Heaney und Post [HEANEY und POST, 1992] haben durch röntgenographische Untersuchungen gezeigt, dass sowohl Chalzedon als auch Flint häufig Moganit enthalten. Der Anteil von Moganit kann hier bis zu 20 % betragen. In ihrer Arbeit untersuchten sie 150 verschiedene Proben von mikrokristallinem Quarz aus dem U.S. National Museum of Natural History. Moganit war in nahezu allen untersuchten Proben in sehr unterschiedlichen Mengen enthalten. Allerdings lässt sich anhand des Moganitanteils keine eindeutige geologische Zuordnung der mikrokristallinen Quarzvarietäten vornehmen.

Die Proben, die untersucht wurden und Moganit enthielten, waren zum Teil sehr verschiedenen petrographischen Ursprungs. Moganit bildet sich demnach unter sehr unterschiedlichen Bedingungen. Sein Auftreten ist nicht auf oberflächennahe Vorkommen oder Gesteine beschränkt [HEANEY, 1995]. Alle Proben mit mehr als 20% Moganit, sowohl Achate als auch Chert, wurden bei relativ niedrigen Temperaturen und Drücken gebildet. Achate und Chert unterscheiden sich aber wesentlich in ihrer Genese. Der Achat ist das Ausfällungsprodukt einer siliziumreichen, hydrothermalen Lösung, die durch die Hohlräume eines vulkanischen Muttergesteins gesickert ist. Chert stammt häufig aus Meeresablagerungen von Kieselalgen. Er entsteht durch Druck und Temperatureinflüsse aus Opal. Außerdem kann er sich z. B. durch die Auslaugung des Natriums aus dem Vorläufer-Mineral Magadiit ($[\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$) durch Grundwasser bilden.

Die moganitreichsten Proben stammen, wie bereits erwähnt, aus den Ignimbriten der Mogàn-Formation. Die Mogàn-Formation wurde im mittleren Miozän gebildet und ist ca. 13,4 bis 14,1 Millionen Jahre alt. Sie enthält peralkalische Trachyte und Rhyolithe. Detailliertere Informationen zur Stratigraphie der Mogàn-Formation finden sich in einer Arbeit von Schmincke [SCHMINCKE, 1998] und in Abbildung 2.7, die dieser Arbeit entnommen ist.

Ignimbrite sind pyroklastische Gesteine vulkanischen Ursprungs. Sie bestehen aus festem bis halbfestem Material, wie Asche, Blöcke, verschweißte Lapilli, das neben der Lava ausgeworfen wurde. SiO_2 - Proben aus dieser Region enthalten 65-100 % Moganit. Auch am Lake Magadi, Tansania, wurden Proben mit einem hohen Moganitgehalt von 30-45 % gefunden. Beide Fundorte sind junge, extrem aride Gebiete. Aufgrund der Tatsache, dass an beiden Fundorten hohe Aktivitäten von Alkalien, Eisen und Sulfaten vorliegen, vermutet man, dass diese bei der Kristallisation von Moganit eine Rolle spielen. Generell ist der Gehalt von Moganit (20-75 %) in evaporitischen Gesteinen, zu denen je nach Entstehungsbedingungen auch Chert und Flint zählen, hoch [GÖTZE et al., 1998].

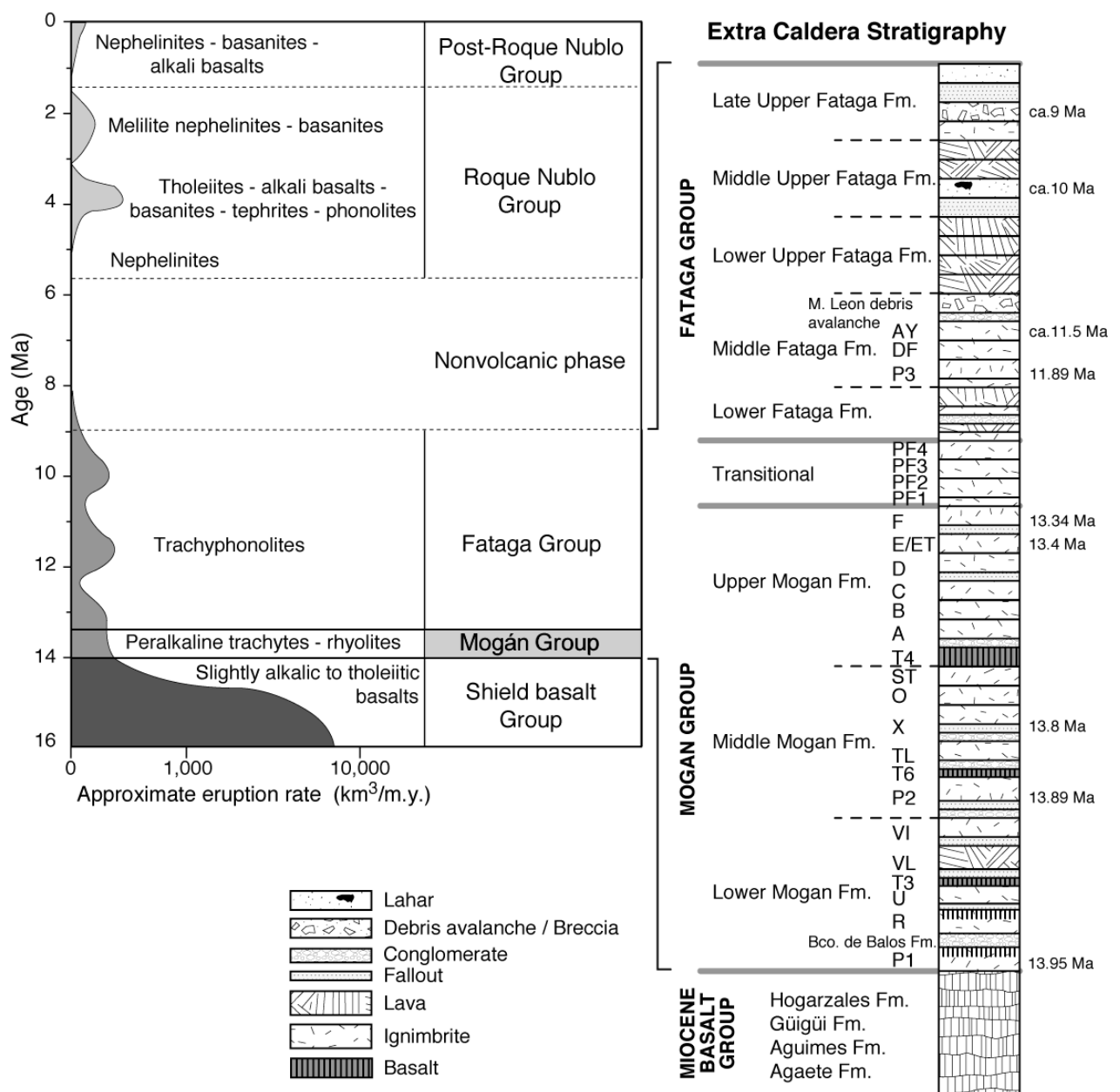


Abbildung 2.7 Stratigraphie der vulkanischen Phasen auf Gran Canaria, speziell der Mogán-Formation [SCHMINCKE, 1998]

Lediglich Proben, die während ihrer Genese mit hydrothermalen Lösungen in Berührung gekommen sind oder starker Verwitterung ausgesetzt waren, weisen keinen Anteil von Moganit auf. Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass Moganit entweder eine höhere Löslichkeit in Wasser besitzt als Quarz oder bei Anwesenheit von Wasser zu reinem Quarz umgewandelt wird. Studien zur Löslichkeit von Chalzedon in Wasser [PELTO, 1956; FOUNIER und ROWE, 1966; ARNORSSON et al., 1983] haben bereits ergeben, dass dieser eine höhere Löslichkeit besitzt als makrokristalliner Quarz. Wenn kein Moganit in den Proben vorhanden ist, gehen Heaney und Post in der Deutung

ihrer Ergebnisse so weit, dies als Indikator für die Wechselwirkung von hydrothermalen Lösungen mit dem Gestein anzusehen [HEANEY und POST, 1992].

2.3 Chalzedon

Chalzedon ist eine mikrokristalline, faserige Gefügevarietät von Quarz mit einer Faserausdehnungsrichtung senkrecht zur Richtung der c-Achse. Er tritt z.B. in den horizontalen und wandgebänderten Lagen der Achate auf, sein Wachstumsgefüge und seine Eigenschaften in den einzelnen Bändern sind sehr unterschiedlich. Der faserige Charakter des Chalzedon in wandgebänderten Lagen unterscheidet sich von dem in den horizontalen Lagen. In den transluzenten, horizontalen Lagen ist sein Wachstumsgefüge sphärolitisch mit radialstrahligen Fasern (Abbildung 2.2 (a)). In den wandgebänderten Lagen liegen langgestreckte Fasern vor (Abbildung 2.2 (b)).

Beim Chalzedon handelt es sich um fast reines SiO_2 mit einem Wassergehalt von 1-2 Gew.% und einem Anteil von nichtflüchtigen Verunreinigungen von 0.05 - 0.12 Gew.%. An Chalzedon sind einige sehr genaue Untersuchungen über seinen Wassergehalt und die Form, in der das Wasser im Kristall gebunden ist, durchgeführt worden. Die eingehendsten Untersuchungen zur Bindung des Wassers im Chalzedon wurden an Achatgeoden aus Rio Grande do Sul durchgeführt. Wasser liegt zum Teil als molekulares Wasser und zum Teil als Silanolgruppenwasser vor. Durch den Wassergehalt und die hohe Anzahl von Korngrenzen und Zwillingsgrenzen ist der Brechungsindex und auch die Dichte des Chalzedon niedriger als von Quarz. Der Brechungsindex liegt bei 1.53 und die Dichte bei $2.51 - 2.64 \text{ g/cm}^3$. Der Gewichtsverlust, der durch Thermogravimetrie festgestellt wurde, entspricht dem Wassergehalt, der beim Chalzedon gemessen wurde [GRAETSCH et al., 1985; GRAETSCH et al., 1987].

Im Polarisationsmikroskop (PM) bei gekreuzten Nicols beobachtet man zwei Auslöschungseffekte im Gefüge des Chalzedon. Das Bertrand'sche Kreuz ist in allen Sphärolithen und Faserbüscheln zu beobachten. Es befindet sich immer ein Teil der Kristallite in Dunkelstellung, dabei fallen die Schwingungsrichtungen in diesen Kristalliten mit denen von Polarisator und Analysator zusammen. Dies ist in idealisierter Weise in Abbildung 2.8 dargestellt. Die grauen Bereiche sind bei gekreuzten Polarisatoren ausgelöscht.

In Bereichen, in denen die Fasern parallel verlaufen, beobachtet man bei gekreuzten Nicols eine periodische Bänderung senkrecht zur Faserrichtung. Die Ursache dieser Bänderung beruht auf

Auslöschungseffekten, die durch eine schraubenartige Orientierungsänderung der c-Achsen der einzelnen Kristallite entlang der Faserachse hervorgerufen wird. Wenn die c-Achse parallel zur optischen Achse des Mikroskops aussticht, wenn also die isotrope Schnittlage der Indikatrix vorliegt, erfolgt Auslöschung (siehe Abbildung 2.8, graue Ringe). Man nennt diese Erscheinung Runzelbänderung [BERNAUER, 1927], in der englischsprachigen Literatur „winkle banding“ genannt. Sie wird ausschließlich in den wandgebänderten Lagen der Achate beobachtet. Abbildung 2.9 zeigt eine typische Ausprägung dieses Phänomens. Weiterführend wird in dieser Arbeit dieses Phänomen im TEM mit Hilfe der Defokussierten Dunkelfeldabbildung (Kapitel 5) untersucht

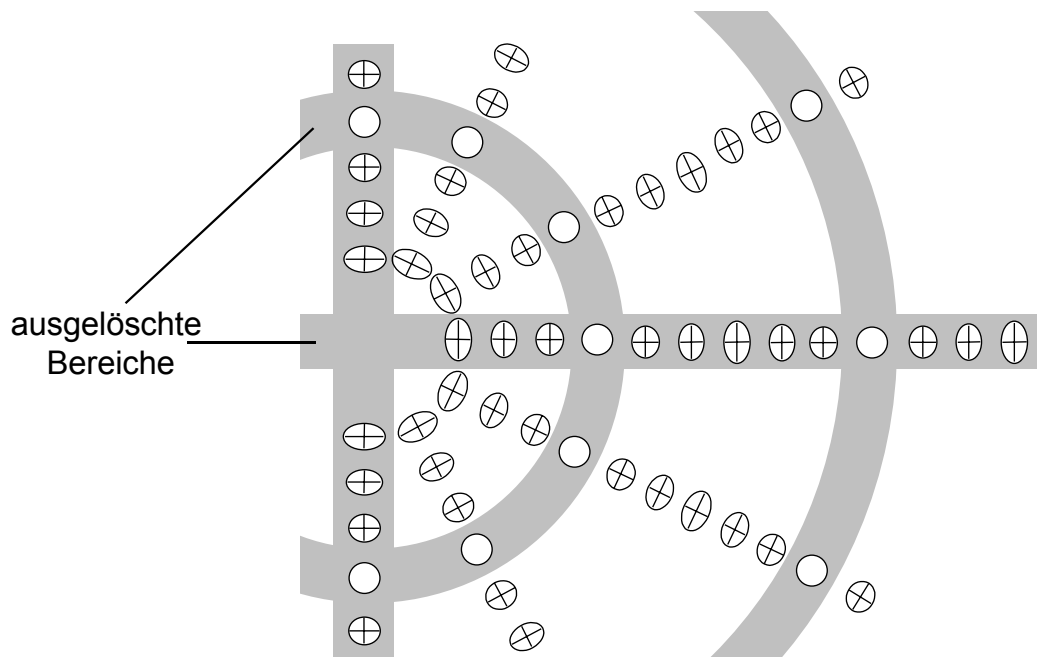


Abbildung 2.8 Schematische Darstellung der Lage der Indikatrix in den Fasern von wandgebändertem Chalzedon [GRAETSCH, 1985]

Die Periode der Auslöschung kann über weite Bereiche konstant sein, dann erfolgt die Drehung der c-Achse in allen Fasern eines Bandes um ungefähr gleiche Winkel. Neigt man den Dünnschliff im Polarisationsmikroskop um eine Achse, die senkrecht zur Ausbreitung der Faserrichtung liegt, wird das Bertrand'sche Kreuz zu einer Spirale, falls der Schraubensinn der Verdrillung der c-Achsen in einem Faserbündel einheitlich ist. Faserbündel mit einheitlichem Drehsinn der Fasern wurden im wandgebänderten Chalzedon gefunden. Benachbarte Faserbündel zeigen oft einen entgegengesetzten Schraubensinn. Der Drillungssinn des ersten Keimes beim Wachstum der Faserbündel wird offenbar beibehalten.

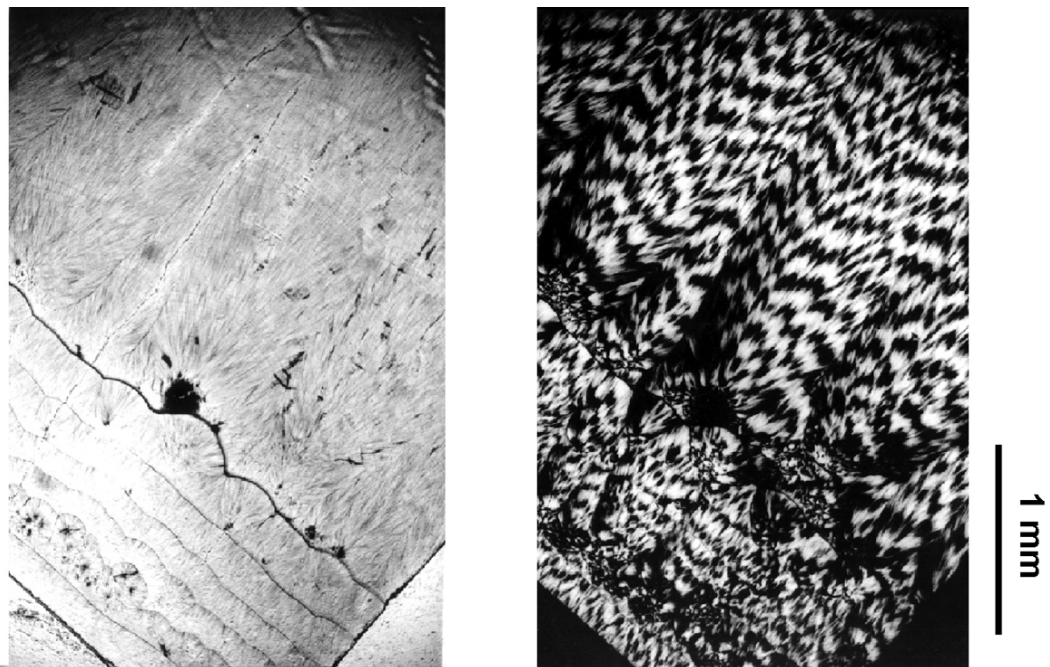


Abbildung 2.9 Runzelbänderung im PM ohne Polarisator (a) mit Polarisator (b) [GRAETSCH, 1985]

Abbildung 2.10 a zeigt das sphärolithische Gefüge des Chalzedon, wie es sich im Polarisationsmikroskop darstellt.

Bei der Faserachse handelt es sich um die $\langle 11.0 \rangle$ - oder $\langle 1-1.0 \rangle$ -Richtung. Der optische Charakter der Ausbreitungsrichtung des Chalzedon ist *length-fast*, d.h. die *c*-Achse und damit der höhere Brechungsindex liegen senkrecht zur Faserrichtung.

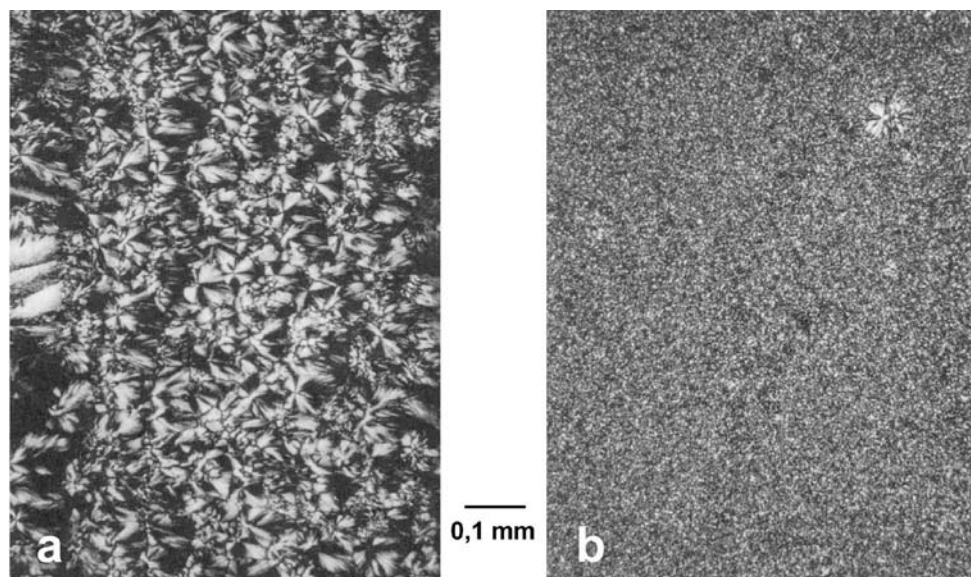


Abbildung 2.10 Gefüge des Chalzedon im PM wie es in horizontalen Lagen der Achate vorkommt, sphärolithisch (a) und im Flint (b) [GRAETSCH, 1984]

Man findet Chalzedon auch in den SiO_2 -Gesteinen Chert und Flint. In polarisationsmikroskopischen Aufnahmen vom Flint (Abbildung 2.10 b) erkennt man eine granulare Struktur, die Chalzedon Fasern zeigen keine bevorzugte Orientierung. Darin eingebettet beobachtet man vereinzelte Sphärolithe. Das Gefüge von Chert ist ebenfalls granular.

Die Beobachtungen zum Gefüge von Chalzedon im TEM, sowohl des faserigen und sphärolithischen Erscheinungsbildes, als auch im Flint, finden sich eingehend in Kapitel 4.1 und Kapitel 4.3. In der Literatur existieren nur vereinzelte Arbeiten, die sich mit TEM-Untersuchungen dieses Gefügetyps beschäftigen. Die Beobachtungen in Kapitel 4.1 werden dort mit den in der Literatur bestehenden verglichen. Da der Moganit sehr häufig in den mikrokristallinen Quarzvarietäten auftritt, steht in dieser Arbeit die Verwachsung von Quarz und Moganit im Gefüge des Chalzedon, und auch vergleichend dazu im Quarzin, im Vordergrund.

Die durchschnittliche Kristallitgröße ist in wandgebänderten Lagen kleiner, als in den horizontalen Bändern. Die mittlere Kristallitgröße beträgt in den wandgebänderten Lagen 50 – 350 nm und in den horizontalen Lagen 100 - 200 nm.

Im Röntgendiffraktogramm zeigt sich aufgrund der anisotropen Kristallitform eine ausgeprägte (*hkl*)-Abhängigkeit der Reflexbreiten. *hh0*- und *h00*-Linien sind stark verbreitert gegenüber Linien *hkl* mit $l \neq 0$. Diese Tatsache weist darauf hin, dass die Fasern, die im Lichtmikroskop zu erkennen sind, wiederum aus kleineren Kristalliten aufgebaut sind, deren kleinere Ausdehnungsrichtung senkrecht zur c-Achse verläuft.

2.3.1 Theorien zur Genese von Chalzedon

Chalzedon tritt in vielfältiger Form in oberflächennahen Gesteinen auf. Aufgrund dieser Tatsache ist er ein wichtiger Indikator für verschiedene geologische Prozesse, z.B. als ein Geothermometer für hydrothermale Lösungen [FOUNIER, 1977]. Gislason und Mitarbeiter [GISLASON et al., 1992] untersuchten Chalzedon als Modellsystem für die Beziehung zwischen Korngröße und Löslichkeit.

Chalzedon tritt sowohl in Hohlräumen von basischen und sauren Intrusionen und in Spalten von metamorphen Gesteinen auf, als auch als Nachfolgeminal in sedimentären Gesteinen. Seine Paragenese ist nicht festgelegt. Achate können zum größten Teil oder völlig aus Chalzedon bestehen.

Chalzedon bildet sich durch die Ausfällung aus einem Mutterfluid, das in Bezug auf Si teilweise polymerisiert ist. Unterschiedliche Polymerisationsgrade des Fluids führen zu ausgeprägten

Defektstrukturen [GÖTZE et al., 1998]. Vielfalt und Dichte der Defektstrukturen deuten zudem auf ein schnelles Kristallwachstum. Durch dieses schnelle Wachstum werden die möglichen Mechanismen, die zur Bildung von Chalzedon führen, bereits stark eingeschränkt. [HEANEY, 1993]

Es gibt sowohl Ansätze, die von einer hohen Bildungstemperatur von Chalzedon ausgehen, als auch einige, die für eine niedrige sprechen. Wenn die Lösung, aus der Chalzedon ausfällt, bei der Fraktionierung flüchtiger Bestandteile eines tiefer sitzenden Magmas entsteht, spräche dies für relativ hohe Bildungstemperaturen. Bei diesen Lösungen geht man davon aus, dass sie in geysirartigen Schüben fließen; dabei werden sie in Gesteinshohlräume gedrückt und überziehen die Wände mit Chalzedon-Schichten gleicher Mächtigkeit. Der wandgebänderte Charakter entstände damit durch hydrothermales Pulsieren der Lösungen (siehe Abschnitt 2.5). In der Rinde von Achaten findet man häufig Heulandit, der sich bei Temperaturen über 320 °C und 1 kbar H₂O-Druck zersetzt. Daher müssen die Bildungstemperaturen und -drücke für Achate unter diesen Werten liegen [GRAETSCH et al., 1985].

Ein dem Chalzedon ähnliches sphärolithisches Gefüge wurde synthetisch bei Temperaturen von 100– 400°C hergestellt [WHITE and CORWIN, 1961; OEHLER, 1976; KASTNER, 1980; BLANKENBURG, 1981]. Dabei muss man berücksichtigen, dass diese hohen Temperaturen unter anderem gewählt wurden, um die Synthese zu beschleunigen. Auch wurde nicht angegeben, ob weitere Ähnlichkeiten des erhaltenen sphärolithischen Gefüges mit dem des Chalzedon bestehen. Die Möglichkeit, dass sich Chalzedon auch in kühlerer Umgebung bildet, ist aufgrund dieser Versuche nicht ausgeschlossen.

Untersuchungen des Sauerstoff-Isotopen-Verhältnisses an jurassischen Achaten, Karoo Vulkaniten aus Namibia, lassen auf ein Bildungstemperaturintervall von 26 – 169°C schließen [HARRIS, 1989]. Die Ergebnisse sind mit denen von Fallick [FALLICK et al., 1985] zu vereinbaren. Dieser geht von einer Bildungstemperatur schottischer Achate bei 50 °C aus. Sie bilden sich aus Lösungen, die einen Anteil Niederschlagswasser enthalten. Da Chalzedon gewöhnlich in Tieftemperatur-Gesteinen vorkommt, deutet auch diese Tatsache darauf hin, dass Chalzedon bei Temperaturen unter 100°C ausfällt.

Einige Tatsachen sprechen dafür, dass Chalzedon sich aus einem Gel bildet. Ausbuchtungen, Bewegungsstrukturen und unregelmäßig gerunzelte Formen sind Merkmale, die auf weiche Deformationen eines Gels hinweisen [SHAUB, 1955; LANDMESSER, 1988; MOXON, 1991].

Zudem gibt es erfolgreiche Versuche, Chalzedon aus Precursor-Gelen zu synthetisieren [OEHLER, 1976; KASTNER, 1980].

2.4 Quarzin

Bei Quarzin handelt es sich ebenfalls um eine mikrokristalline, faserige Gefügevarietät des Quarzes. Im Gegensatz zu Chalzedon ist die Richtung der Faserausdehnung parallel zur Richtung der c-Achse. Der Gesamtwassergehalt liegt bei 0.1 – 2.0 Gew.%, wobei der Anteil an Silanolgruppenwasser etwas höher ist als der von molekularem Wasser.

Die mittlere Kristallitgröße beträgt ca. 100 - 200 nm. Der Gehalt an nichtflüchtigen Verunreinigungen liegt bei 0.3 – 0.8 Gew.% und damit geringfügig höher als bei Chalzedon.

Der optische Charakter der Ausbreitungsrichtung des Quarzin ist *length-slow*, d.h. der höhere Brechungsindex liegt parallel zur Faserachse. Die Runzelbänderung kommt im Gefüge des Quarzin nicht vor. Abbildung 2.11 zeigt das faserige Gefüge des Quarzin im Polarisationsmikroskop.

Häufig wird eine enge Verzwilligung nach dem Brasilianer-Gesetz beobachtet. Bei der Brasilianer-Verzwilligung handelt es sich um einen Kontaktzwilling, die Verwachsung von Rechts- und Linksquarz. Die strukturelle Verwachsungsfläche ist (101).

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten TEM-Untersuchungen am Quarzin liegt der Schwerpunkt auf dem Vergleich zum Gefüge des Chalzedon (s. Kapitel 4.2), speziell dem unterschiedlichen Charakter der Verwachsung zwischen Moganit und Quarz in diesen beiden Gefügen. Weiterführend werden diese Verwachsungsflächen zwischen Moganit und Quarz in Kapitel 6.2 mit Hilfe der HRTEM dokumentiert.

Man findet Quarzin in den wandgebänderten Lagen von Achatgeoden abwechselnd mit Lagen von Chalzedon. [FLÖRKE et al., 1991]

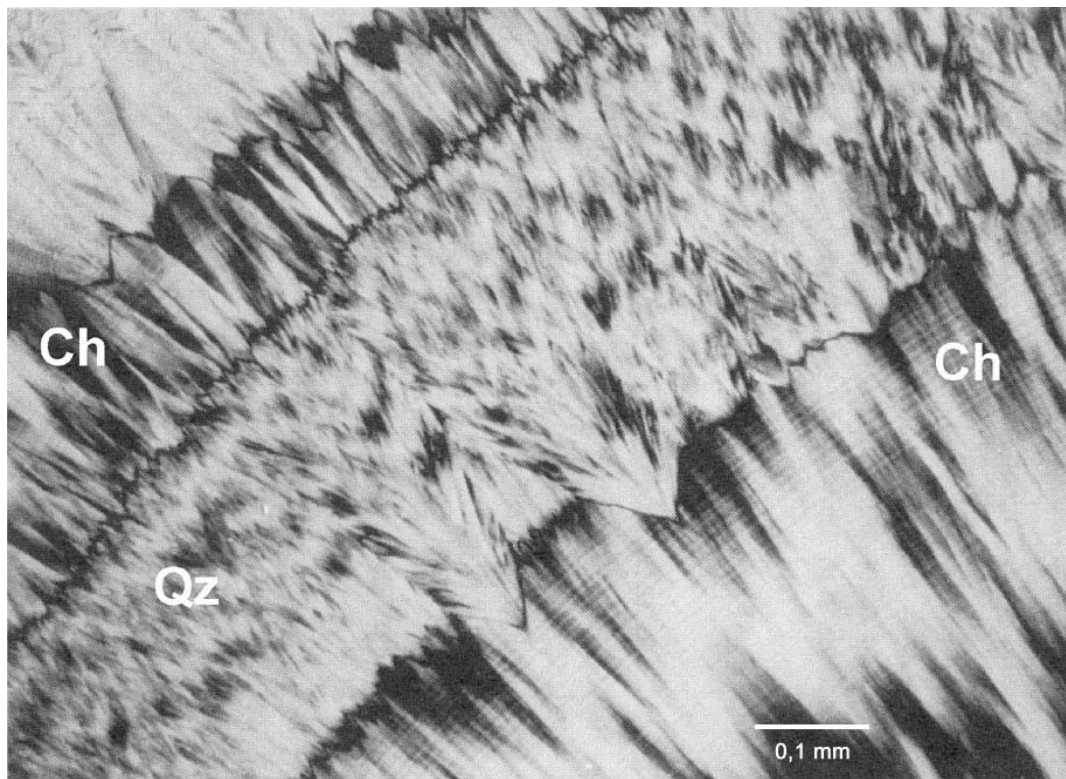


Abbildung 2.11 Gefüge des Quarzin (Qz) eingerahmt von zwei Chalzedon – Bändern (Ch) im PM [GRAETSCH, 1994]

2.5 Modellvorstellungen zur Bildung von Achaten

Über die Bildung von Achatgeoden existieren mehrere Modellvorstellungen. Nacken [NACKEN, 1948] nimmt bei seinem Modell an, dass Achate primär als magmatische Entmischungsprodukte in Form von Glaspfropfen entstanden sind. Das Gefüge von Chalzedon in Achaten zeigt eine hohe Ähnlichkeit zum Gefüge von hydrothermal auskristallisiertem Kieselglas. Durch Einwirken von überkritischen hydrothermalen Lösungen sollen die Achate ihre Bänderung erhalten.

Die meisten Ansätze gehen davon aus, dass Achate sich sekundär als Füllung von Gaskammern in vulkanischen Muttergesteinen bilden [NÖGGERATH, 1849]. Die meist rundliche, teilweise birnenartige, auf einer Seite abgeflachte Form der Achatgeoden lässt sich durch Aufsteigen von Gasblasen in der Lava erklären, die unter einer schon erstarrten Decke fixiert werden. Die unteren flüssigen Bereiche befinden sich dabei noch in Fließbewegung [FISCHER, 1954].

Die Kieselsäure zur Füllung der Hohlräume stammt nach Walger [WALGER, 1954] und Fischer [FISCHER, 1954] aus der Zersetzung des Muttergesteins. Dieses wird bei nachfolgenden Lava-

Ausbrüchen durch dabei entstehende hydrothermale Lösungen angegriffen. Die Zersetzung erfolgt hauptsächlich durch eine Karbonatisierung von Augiten. Dabei wird Kieselsäure weggeführt, die anschließend Hohlräume und Spalten füllt [WALGER, 1954].

Die Entstehung der Bänderung in Achaten führt man auf eine Kristallisation aus einem gelartigen Zustand zurück. Die unterschiedlichen Bänder entstehen als Zuwachsschichten durch wiederholtes Füllen des Hohlraums mit Kieselgel [LIESEGANG, 1915; REIS, 1918/19; LINCK, 1930; FISCHER, 1954; WALGER, 1954; BRAITSCH, 1957].

Da es unwahrscheinlich erscheint, dass ein hochviskoses Gel das Gestein durchdringen kann, um eine Geode zu füllen, da ein solches Gel aber Voraussetzung für Faserwachstums ist, nimmt man an, dass wässrige Lösungen in den Hohlraum eindringen. Diese werden im Hohlraum selbst polymerisiert. In der das Gestein durchdringenden wässrigen Lösung sind genügend Fremdstoffe vorhanden (z.B. Alkalien), um die nach Übersättigung entstandene kolloiddisperse Kieselsäurelösung zu einem Gel ausflocken zu können. Die erforderliche Übersättigung kann in der Natur durch Reduzierung des Drucks oder Abkühlung einer hydrothermalen Kieselsäurelösung entstehen [CRERAR, 1981].

Die Entstehung der horizontalen Bänder in einer Achatgeode ist darauf zurückzuführen, dass die Geode nicht vollständig gefüllt wird und sich ein Meniskus einstellt. Nach Abkühlung kommt es zu Übersättigung und zur Gelbildung. Die Übersättigung wird nach dieser Vorstellung dadurch gefördert, dass Wasser abdampft, während kein weiterer Wasserzulauf stattfindet. In diesem Stadium könnte sich bereits stark fehlgeordneter Opal-CT bilden. Zur vollständigen Auskristallisierung kommt es bei erneutem Eindringen hydrothermalen Lösungen. In Abhängigkeit von der Kieselsäurekonzentration und der Temperatur entsteht Opal, Chalzedon oder granularer Mikroquarz. Ob sich überhaupt horizontale Lagen bilden, hängt vermutlich von der Beschaffenheit des Hohlraumes ab. Wenn ein vollständiges Auslaufen der Kieselsäure möglich ist, werden sich keine horizontalen Bänder bilden.

Das Gefüge des Chalzedon, das in horizontalen Lagen aus dicht gepackten, vollständigen Sphärolithen besteht, weist auf eine isothermale Entstehung als Umwandlungsprodukt hin. Diese kann sowohl direkt aus dem gelartigen Zustand, als auch über Bildung von Opal-CT stattfinden.

Zeitweise muss der Hohlraum vollständig gefüllt gewesen sein, so dass sich die gebildete Gelmasse an allen Wänden absetzen kann. Auf eine Phase weicher Konsistenz bei der Bildung weisen Besonderheiten an manchen Achaten wie Spritzlöcher, Abschnürungen oder Fremdkörper

innerhalb der Bänderung hin. Bei der Abkühlung kommt es zur Kristallisation mit Keimbildung auf der Wand des ehemaligen Hohlraumes und zu nach innen gerichtetem Faserwachstum. Die Kristallisationswärme kann hier über die Chalzedon-Fasern abgeführt werden, im Gegensatz zu den horizontalen Bändern. Bei der ins Innere fortschreitenden Kristallisation kann es durch Segregation von Wasser und anderen Verunreinigungen zu einer rhythmischen Feinbänderung von unterschiedlicher Kristallitgröße, unterschiedlichem Wassergehalt und Verunreinigungen kommen. Eine Anreicherung von Wasser und damit die Herabsetzung der Viskosität, führt zum Wachstum größerer Kristallite. Bei manchen Achaten zeigt sich dies durch Änderung der Farbe von transluzent grau zu hellgrau weißlich. Bei stärkerer Verdünnung setzt Wachstum von granularen Quarzkörnern ein, die einen abschließenden Quarzrasen bilden.

3 Experimentelles

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Realstruktur von mikrokristallinem Quarz mit Hilfe der konventionellen und hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die hochauflösende Elektronenmikroskopie stellt eine Methode dar, welche die Beurteilung von Hypothesen über die Realstruktur auf atomarer Skala ermöglicht.

Komplexe Orientierungsbeziehungen, wie sie im Gefüge von mikrokristallinem Quarz vorliegen, wurden mit einer unkonventionellen Art der Dunkelfeldabbildung untersucht, der **Defokussierten Dunkelfeldabbildung**. Auf diese Methode wird in Abschnitt 3.3 ausführlich eingegangen.

3.1 Probenpräparation

Die Präparation des Probenmaterials ging von Gesteins-Dünnschliffen, wie sie für die Polarisationsmikroskopie verwendet werden, aus. Die Ausgangsdicke der Proben betrug ca. 25 μm . Als Probenträger wurden Kupfernetzchen (\varnothing 3mm) mit 50 oder 75 mesh verwendet.

3.1.1 Polarisationsmikroskopie

Zur gezielten Präparation der unterschiedlichen Gefüge innerhalb einer Probe war eine Vor- und Nachcharakterisierung mit Hilfe des Polarisationsmikroskops nötig. Die verschiedenen Gefügevarietäten Quarzin und Chalzedon lassen sich, wie bereits erwähnt, aufgrund ihres optischen Charakters sehr einfach mit Hilfe des Polarisationsmikroskops unterscheiden. Zudem war bei der Vorcharakterisierung der Proben in Bezug auf die defokussierte Dunkelfeldabbildung (siehe Abschnitt 3.3) relevant, ob der Chalzedon die Runzelbänderung zeigt und wie groß die Periode der Runzelbänderung ist. Abbildung 3.1 zeigt eine Probe im Polarisationsmikroskop mit gekreuzten Nicols und dem Rot 1. Ordnung. Sie enthält die Gefügevarietäten Quarzin und Chalzedon. Der Quarzin erscheint in dieser Abbildung mit einer blauen Interferenzfarbe. Der Chalzedon zeigt die Runzelbänderung mit ihren periodischen Auslöschungen. Wenn die c-Achse aussticht kommt es bei gekreuzten Nicols zur Auslöschung, in Abbildung 3.1 zeigen ausgelöschte Bereiche das Rot 1. Ordnung.

Mit Hilfe des Polarisationsmikroskops wird die gewünschte Probenstelle auf dem Dünnschliff ausgewählt und das Kupfernetzchen entsprechend aufgeklebt.

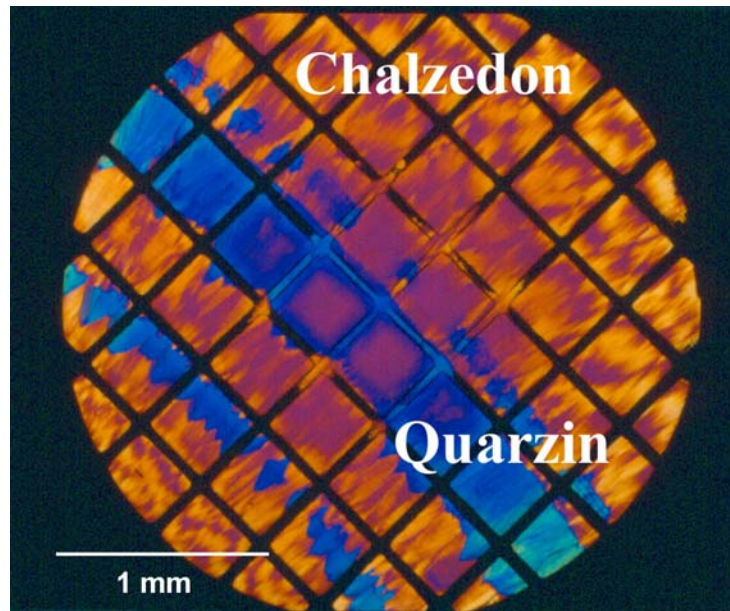


Abbildung 3.1 Probennetzchen mit Probe SAM 32-3 nach der Ionendünnung, gelb: Chalzedon, blau: Quarzin (gekreuzte Nicols, Rot 1. Ordnung)

3.1.2 Ionendünnung

Die Proben wurden unter einem Winkel von ca. 8° in einer Ionenätzanlage der Firma BAL-TEC vom Typ RES 010 beidseitig mit Argon-Ionen (Plasmastrom 3,8 mA/ Beschleunigungsspannung 4,8 mV) gedünnt. Nachdem das erste Loch entstanden war, wurde der Ätzprozess abgebrochen. Die Ätzzeiten betragen bei einer durchschnittlichen Ausgangsdicke von ca. 25 μm bis zum Entstehen des ersten Lochs 6-12 Stunden. Während des Dünnungsvorgangs kann sich das Präparat auf ca. 100°C erwärmen.

Da die Proben sehr durchsichtig sind und die Beurteilung während des Ätzvorganges dadurch erschwert wird, fand sie unter zu Hilfenahme von Polarisationsfolien statt. Eine Folie befand sich vor der Beleuchtung im Probenraum der Ionenätzanlage und die zweite vor dem Okular des Mikroskops. So konnte der Dünnungsvorgang sehr genau beobachtet werden und ein entstehendes Loch kündigte sich durch das Verschwinden der Doppelbrechung an der entsprechenden Probenstelle an.

Vor der Untersuchung im TEM wurden die Proben einseitig mit Kohlenstoff bedampft.

Nach der Ionendünnung wurde mit Hilfe des Polarisationsmikroskops festgestellt, wo sich die entstandenen Löcher im Gefüge befinden. Zur Erleichterung des Arbeitens wurden die Proben gegebenenfalls mit der Faserrichtung senkrecht oder parallel zur Kippachse des Goniometers ins Transmissionselektronenmikroskop eingeschleust.

Die Ionendünnung führte zu einem Artefakt, das man Apfelsinenschalen-Struktur nennt. Die Probe scheint in den durchstrahlbaren Randbereichen aus einzelnen linsenförmigen Aggregaten zusammengesetzt zu sein (Abbildung 3.2). Im Verlauf dieser Arbeit konnte kein Einfluss dieses Artefakts auf die Struktur und damit auf die weiteren Untersuchungen der Probe festgestellt werden.

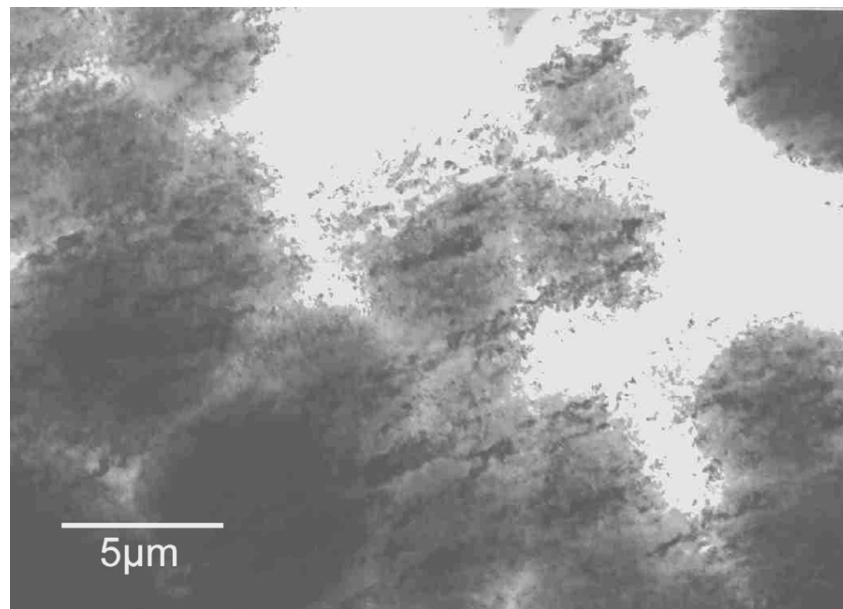


Abbildung 3.2 Apfelsinenschalen-Struktur, die bei der Ionendünnung entsteht

3.2 Konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie – TEM

Mit Hilfe der konventionellen TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) erfolgte die Charakterisierung der verschiedenen Gefügevarietäten von mikrokristallinem Quarz. Dazu standen zwei Transmissionselektronenmikroskope der Firma Philips, eines mit 200 kV Beschleunigungsspannung vom Typ CM 20 UT ($c_s = 0,5 \text{ mm}$, $d_{\text{Punkt}} = 0,19 \text{ nm}$) und eines mit 120 kV vom Typ CM 12 ($c_s = 2,0 \text{ mm}$, $d_{\text{Punkt}} = 0,34 \text{ nm}$), zur Verfügung.

Zu den theoretischen Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie sei auf die Literatur verwiesen [WILLIAMS, 1984; SPENCE, 1988; REIMER, 1993; WILLIAMS und CARTER, 1996].

Die Charakterisierung und Dokumentation der verschiedenen Gefügetypen erfolgte im wesentlichen über Hellfeldabbildung. Untersuchungen bezüglich der Verwachsung zwischen Quarz und Moganit wurden auch mit konventioneller Dunkelfeldabbildung durchgeführt.

Die Untersuchung von Orientierungszusammenhängen im Gefüge und der Runzelbänderung wurde mit einer speziellen Art der Dunkelfeldabbildung durchgeführt. Die genaue Beschreibung und theoretische Hintergründe finden sich im Kapitel 3.3. Diese Untersuchungen wurden ausschließlich am CM12 durchgeführt. Aufgrund einer korrekten Platzierung der Objektivblende in der Linse ist dieses Gerät für die Dunkelfeldabbildung wesentlich besser geeignet. Im CM12 wird die Objektivblende genau über den unteren Polschuhen der Objektivlinse eingeklappt. Im CM20 wird die Blende wegen der engen Bauart des Polschuhs und der kurzen Brennweite in einer Bohrung innerhalb des unteren Polschuhs eingeschoben. Diese unterschiedlichen Anordnungen sind in der Abbildung 3.3 zu sehen.

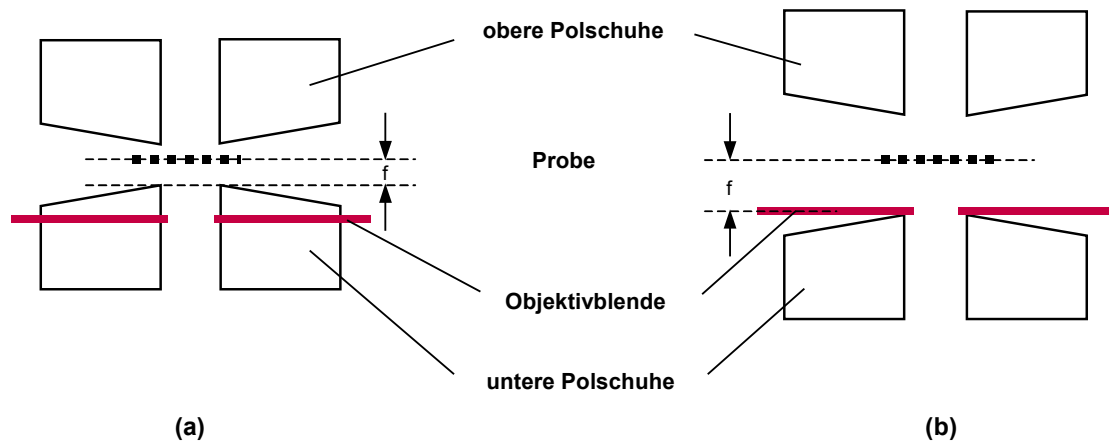


Abbildung 3.3 Anordnung der Objektivblenden im CM20 (a) und CM12 (b)

Beim CM12 liegt die Blende exakt in der Brennebene der Objektivlinse und ermöglicht so ein definiertes Eingreifen in den reziproken Raum (Abbildung 3.3 (b)). Die Blende des CM20 wird dagegen etwas unterhalb der Beugungsebene eingeschoben, diese Tatsache führt dazu, dass man nicht mehr definiert in den reziproken Raum eingreifen kann, Hell- und Dunkelfeldbild überlappen sich schnell. Das Bild der für konventionelle TEM benötigten kleinen Aperturblende wirkt unterhalb

von ca. 60.000facher Primärvergrößerung als Bildfeldbegrenzung. Eine Gefügebeurteilung im Großen unter Ausnutzung des Beugungscontrastes wird dadurch erschwert.

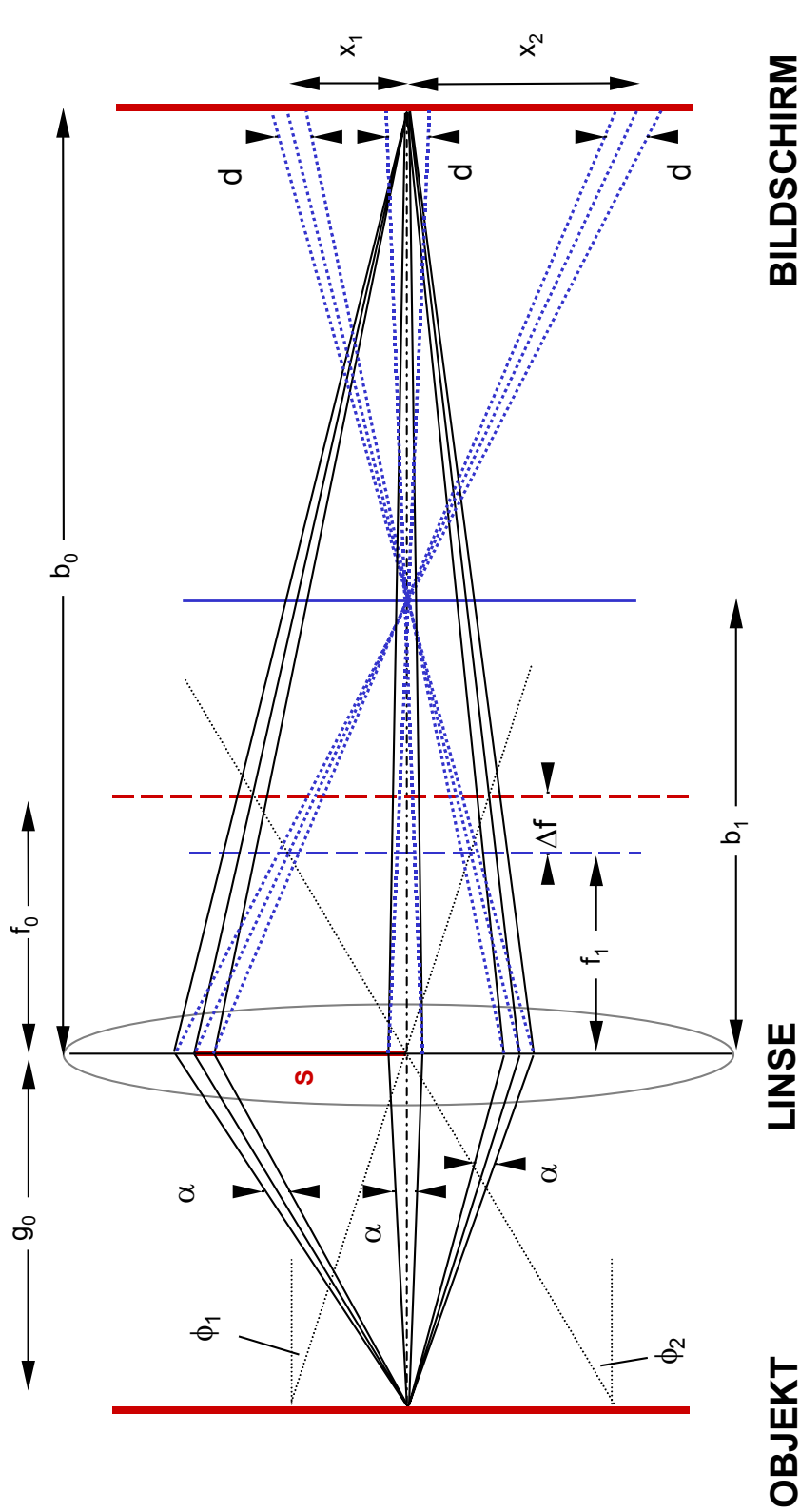
Das CM12 ist zusätzlich mit einer kleineren Objektivblende (~ 1 nm) als das CM20 ausgestattet. Sie ermöglicht ein exakteres Auswählen des Reflexes, mit dem gearbeitet wird. Für die Methode der defokussierten Dunkelfeldabbildung muss das Ringsegment, welches zum Dunkelfeldbild genutzt wird, annähernd als Geradenstück angesehen werden können. Auch hierfür ist die kleinere Blende wesentlich besser geeignet, da mit den inneren Ringen im Beugungsbild gearbeitet wird.

3.3 Die Methode der Defokussierten Dunkelfeldabbildung – DDF

Die DDF - Methode dient der Gefügecharakterisierung im 10 – 10.000 nm - Bereich. Sie ermöglicht es, Orientierungsänderungen im Gefüge abzubilden. Für diese Art der Dunkelfeldabbildung wird das Zentrum eines Pulverring-Segmentes, welches annähernd als Gerade betrachtet werden kann, auf die optische Achse gebracht. Eine DF-Aufnahme wird im Überfokus, eine im Unterfokus angefertigt. Bei Stereobetrachtung des Bildpaares wird das Orientierungsspektrum der zu den Braggreflexen im Ringsegment beitragenden Kristallite in die 3. Dimension abgebildet.

Die Verkipfung des Elektronenstrahls gegenüber der optischen Achse des TEM bewirkt unter anderem, dass das Bild beim Fokussieren auswandert. Die Methode der DDF nutzt die Tatsache aus, dass beim Defokussieren eines Dunkelfeldbildes Auswanderungsbetrag und -richtung des elastisch gestreuten Bildanteils von der Lage des dazugehörigen Braggreflexes relativ zur optischen Achse des Mikroskops abhängen. Wie es zum Auswandern des Bildes kommt, wird in Abbildung 3.4 verdeutlicht. Dargestellt ist der Strahlengang nach Verlassen des Objektes.

Im Fokus treffen sich alle von einem Objektpunkt ausgehenden Strahlen in einem Bildpunkt. Wenn man defokussiert, d.h. die Brennebene verschiebt (in der Abbildung 3.4 durch die gestrichelte blaue Linie dargestellt), wandert auch die Bildebene bzw. das Bild des Punktes. Im vorliegenden Fall verschiebt sich die Bildebene zur Linse hin. Auf dem Bildschirm wird aus dem Punkt ein Fleck. Aufgrund des kleinen Öffnungswinkels α des Primärstrahls kann dieser Fleck trotzdem noch als Punkt betrachtet werden. Bei Strahlen, die nicht parallel der optischen Achse das Präparat verlassen, wandern die entsprechenden Bildanteile beim Fokussieren aus. In der Abbildung 3.4 sind diese Auswanderungstrecken, für zwei verschiedene Winkel φ_1 und φ_2 , mit x_1 und x_2 bezeichnet.



- OBJEKT**
- $x_{1,2}$ = Auswanderung des Bildes auf dem Leuchtschirm
 - d = Durchmesser des "Bildes" eines Punktes auf dem Leuchtschirm
 - $\phi_{1,2}$ = Winkel des Primärstrahls gegen die optische Achse
 - α = Öffnungswinkel des Primärstrahls
 - f_0 = Brennweite für fokussierte Weite auf dem Leuchtschirm
 - b_0 = durch Leuchtschirmposition definierte Bildweite für f_0
- LINSE**
- Δf = Defokussierung
 - f_1 = Bildweite für $f_1 = f_0 - \Delta f$
- BILDSCHIRM**
- g_0 = Gegenstandsweite
 - Δf = Defokussierung
 - b_1 = Bildweite für $f_1 = f_0 - \Delta f$

Abbildung 3.4 Strahlengang für die defokussierte Abbildung

Je größer der Defokus wird, desto größer wird der Auswanderungsbetrag x der einzelnen Bild-Anteile. Außerdem ist der Auswanderungsbetrag durch die Lage des Reflexes auf dem ausgewählten Ringsegment bestimmt. Je weiter der Reflex auf einem Ringsegment von der optischen Achse entfernt ist, je größer also ϕ (Winkel des zur Abbildung verwendeten Reflexes) gegen die optische Achse, s. Abbildung 3.4) wird, desto größer wird der Auswanderungsbetrag x .

Begrenzt wird der Wert für die Defokussierung und damit auch das Auflösungsvermögen für die Orientierung bei Stereobetrachtung durch die Tatsache, dass, wenn ein bestimmter Wert überschritten wird, das Bild nicht mehr scharf genug abgebildet ist. Typische Werte für die Defokussierung bei CM12 ($f = 2,7 \text{ mm}$) liegen in der Größenordnung von einigen $10 \text{ }\mu\text{m}$. Die Höhe der Werte für die Defokussierung wird der jeweiligen Problemstellung angepasst. Die Defokuswerte werden jeweils um gleiche Werte rechts und links vom Fokus des Dunkelfeldbildes gewählt. Damit wird die Betrachtung des Stereobildpaares erleichtert, da Unschärfen in beiden Bildern gleich sind.

3.3.1 Quantitative Betrachtung der Zusammenhänge zwischen Defokus und Auswanderung des Bildes

Im folgenden wird der Zusammenhang zwischen den Verhältnissen in der Bild- und der Brennebene quantitativ betrachtet. Die Gleichung (3.1) stellt den Zusammenhang zwischen Brennweite f , Gegenstandsweite g und Bildweite b für eine Sammellinse dar:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{g} + \frac{1}{b} \quad (3.1)$$

Diese kann umgeformt werden zu:

$$b = \frac{g \cdot f}{g - f} \quad (3.2)$$

$$\text{oder } g + b = \frac{g \cdot b}{f} \quad (3.3)$$

Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf geometrisch-optische Zusammenhänge. Sie werden für Defokussierungen $\Delta f \ll f$ gemacht. Einflüsse von Beugung und Linsenfehlern können daher vernachlässigt werden. Als weitere Vereinfachung wird angenommen, dass die beiden

Hauptebenen der Linse zusammenfallen. Aus Abbildung 3.4 erhält man für den Auswanderungsbetrag des Bildes x nach dem Strahlensatz:

$$\frac{x}{S} = \frac{b_0 - b_1}{b_1}$$

Die Strecke S ist in der Abbildung 3.4 gekennzeichnet.

Damit ist:

$$x = S \cdot \left(\frac{b_0}{b_1} - 1 \right)$$

Mit b_0 , das sich aus Gleichung (3.2) ergibt und $b_1 = \frac{g_0 \cdot (f_0 - \Delta f)}{g_0 - (f_0 - \Delta f)}$ (Bildweite für $f_l = f_0 - \Delta f$) wird:

$$\begin{aligned} x &= S \cdot \left(\frac{g_0 \cdot f_0 \cdot (g_0 - (f_0 - \Delta f))}{(g_0 - f_0) \cdot g_0 \cdot (f_0 - \Delta f)} - 1 \right) \\ &= S \cdot \frac{f_0 \cdot (g_0 - (f_0 - \Delta f)) - (g_0 - f_0) \cdot (f_0 - \Delta f)}{(g_0 - f_0) \cdot (f_0 - \Delta f)} \\ &= S \cdot \frac{f_0 \cdot g_0 - f_0 \cdot (f_0 - \Delta f) - g_0 \cdot (f_0 - \Delta f) + f_0 \cdot (f_0 - \Delta f)}{(g_0 - f_0) \cdot (f_0 - \Delta f)} \\ &= S \cdot \frac{f_0 \cdot g_0 - g_0 \cdot (f_0 - \Delta f)}{(g_0 - f_0) \cdot (f_0 - \Delta f)} \\ x &= S \cdot \frac{g_0 \cdot \Delta f}{(g_0 - f_0) \cdot (f_0 - \Delta f)} \end{aligned}$$

Multipliziert man Nenner und Zähler mit f_0 und ersetzt die Strecke S durch $S = g_0 \cdot \operatorname{tg} \phi$

wird:

$$x = \frac{g^2 \cdot \operatorname{tg} \phi \cdot \Delta f \cdot f_0}{(g_0 - f_0) \cdot (f_0 - \Delta f) \cdot f_0}$$

Mit (3.2) wird x zu:

$$x = \frac{g_0 \cdot b_0}{(f_0 - \Delta f) \cdot f_0} \cdot \Delta f \cdot \operatorname{tg} \phi$$

Nach Umformung unter Verwendung von (3.3) erhält man:

$$x = \frac{g_0 + b_0}{f_0 - \Delta f} \cdot \Delta f \cdot \operatorname{tg} \phi.$$

Für kleine $\Delta f/f$ wird $f_0 \approx f_0 - \Delta f$ und für kleine ϕ wird $\phi \approx \operatorname{tg} \phi$. Daraus folgt für x :

$$x \approx \left(\frac{g_0 + b_0}{f_0} \right) \cdot \Delta f \cdot \phi = C \cdot \Delta f \cdot \phi, \quad C = \text{const.}$$

Für die Entstehung eines reellen Bildes muss

$$f < g = f + \varepsilon \quad (\varepsilon > 0)$$

erfüllt sein.

Für eine hohe Primärvergrößerung $V = \frac{b}{g}$ ist $\varepsilon \ll f$ und es gilt $f \approx g$. Für die Konstante C

erhalten wir:

$$C = \frac{g_0 + b_0}{f_0} = \frac{g_0 \cdot b_0}{f_0^2} \approx \frac{g_0 \cdot b_0}{g_0^2} = \frac{b_0}{g_0} = V$$

Damit wird:

$$x \approx V \cdot \Delta f \cdot \phi. \quad (3.4)$$

Ähnlich wie die geometrischen Zusammenhänge zwischen dem Winkel ϕ , dem Defokuswert Δf und dem Auswanderungsbetrag x sind die Zusammenhänge zwischen dem Aperturwinkel α , Δf und dem Durchmesser d des Scheibchens, das aus dem als punktförmig angenommenen Bild eines Punktes entsteht. α betrachtet man als die Differenz zwischen zwei verschiedenen Werten von ϕ :

$$\alpha = \phi_2 - \phi_1$$

$$x_1 = \left(\frac{g_0 + b_0}{f_0} \right) \cdot \Delta f \cdot \phi_1 \quad \text{und} \quad x_2 = \left(\frac{g_0 + b_0}{f_0} \right) \cdot \Delta f \cdot \phi_2$$

$$d = x_2 - x_1 = \frac{g_0 + b_0}{f_0} \cdot \Delta f \cdot \alpha .$$

Der kleinste auflösbare Abstand δ ist dann

$$\delta = \frac{d}{V} ,$$

wenn man von hohen Vergrößerungen ausgeht: $\delta \approx \Delta f \cdot \alpha$.

Das Auflösungsvermögen in der Bildebene ist

$$\delta^{-1} \approx \frac{1}{\Delta f \cdot \alpha} \quad (3.5).$$

Ein Maß für das Auflösungsvermögen im Orientierungsraum ist

$$\frac{dx}{d\phi} = V \cdot \Delta f .$$

Es ist sinnvoll, die Vergrößerung zu eliminieren und als Auflösungsvermögen zu definieren

$$\frac{d(x/V)}{d\phi} = \Delta f \quad (3.6).$$

Das Produkt der beiden Auflösungsvermögen (3.5) und (3.6) ist:

$$(d(x/V)/d\phi) \cdot 1/\delta = \Delta f / (\Delta f \cdot \alpha) = 1/\alpha$$

Mit sinkendem α wird die Leistungsfähigkeit dieser Methode also zunehmen.

3.3.2 Interpretation der dreidimensionalen Bilder

Bei der Betrachtung von zwei Bildern, wovon eines im Unterfokus und eines im Überfokus aufgenommen wurde, als Stereopaar stellt sich bei richtiger Anordnung ein räumlicher Eindruck ein. Falls die im Transmissionselektronenmikroskop übliche azimutale Verdrehung zwischen Bild und Beugungsbild schon durch das Mikroskop korrigiert ist (z. B. Jeol), werden die Bilder so angeordnet, dass alle Vektoren zwischen einander entsprechenden Bildpunkten parallel zur Richtung des zur Abbildung benutzten Ringsegmentes liegen. Diese Richtung wird zur Betrachtung in die Horizontale gedreht (parallel der Verbindungslinie der Augen). Falls die Bilddrehung nicht korrigiert ist, muss die entsprechende azimutale Verdrehung addiert werden. Sie hängt sowohl von der Vergrößerung, als auch von der Kamerakonstante ab.

Die Höhe z , in der die Objekte sich zu befinden scheinen, entspricht der unterschiedlichen Orientierung der Kristallite. Jeder einzelne Reflex, der zum Ringsegment beiträgt, entspricht einem Kristallit mit einer eigenen Orientierung. Dabei ist die Höhe z durch den Winkel, den das ausgewählte Ringsegment, begrenzt durch den Durchmesser der Aperturblende, mit dem Primärstrahl einschließt, quantitativ bestimmbar (Abbildung 3.5).

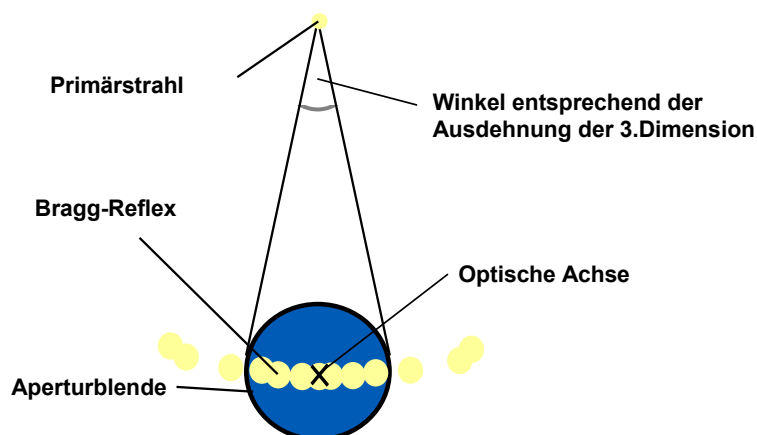


Abbildung 3.5 Winkel, der die Ausdehnung der Höhe im Stereobild begrenzt

Zur Eichung des subjektiven Eindrucks der Höhe z wird die Tatsache genutzt, dass die gesamte Ausdehnung des Höhenspektrums, vom höchsten bis zum tiefsten Punkt, dem Winkelspektrum des Ringsegmentes entspricht. Da bei allen Bildpaaren, die mit dieser Methode aufgenommen wurden, die gleiche Blende des CM 12, mit einem Durchmesser von ca. $(1 \text{ nm})^{-1}$, genutzt wurde, ergibt sich eine Ausdehnung des Winkelspektrums von ca. 18° . Für räumlich eng benachbarte Punkte sind wenige $0,1^\circ$ Orientierungsänderung auflösbar.

Bei einer annähernd symmetrischen Verteilung der Reflexe des Ringsegments auf beiden Seiten der optischen Achse entspricht im Stereobild ein Reflex, der auf der optischen Achse liegt, einer mittleren Höhe (Höhe = 0). Je weiter sich die Reflexe des Ringsegmentes von der optischen Achse entfernt befinden, desto tiefer oder höher erscheinen die entsprechenden Kristallite im dreidimensionalen Bild. Je weiter ein Objekt entfernt, oder je näher es dem Betrachter erscheint, desto weiter außen liegt sein Bereich auf der „Braggreflexgeraden“ von der Mitte (optischen Achse) entfernt. Vertauscht man das rechte und das linke Bild, so kehren sich diese Eindrücke, „vorne“ und „hinten“ um.

Je größer der Defokuswert, desto größer wird der Tiefeneindruck im Stereobild. Die Abstände zwischen den hellen Bildelementen wirken in z -Richtung größer, je größer der Unterschied für die Defokuswerte der beiden Aufnahmen gewählt wurde. Der Auswanderungsbetrag x der Bildanteile nimmt mit dem Defokus und der Vergrößerung zu, s. Formel (3.4).

Erscheint eine Fläche in der räumlichen Betrachtung geneigt, entspricht dies einer Verdrillung des Kristalls.

Die Helligkeitsunterschiede innerhalb der hellen Bildbereiche sind auf verschiedene Anregungen zurückzuführen. Die Bragg-Reflexe haben im ausgewählten Fall eines Ringsegmentes in der Regel unterschiedliche Intensitäten. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die einzelnen Kristallite, die zu dem Ringsegment beitragen, unterschiedliche Größen haben und/oder dass sie verschiedene Anregungsfehler haben. Partien im Bild, die dunkel bleiben, sind Bereiche, in denen keine Reflexe angeregt sind.

Da die Intensität nur aus einem Kreisbogen von Reflexen stammt, der zudem so klein ist, dass er als Linie betrachtet werden kann, erhält man naturgemäß nur Informationen über eine Komponente aus dem Orientierungsraum. Nämlich die der Reflexe, die sich durch eine azimutale Rotation um die Richtung des Primärstrahls ineinander überführen lassen.

3.4 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie – HRTEM

Zur Untersuchung und Interpretation der „inneren Grenzflächen“ zwischen Quarz und Moganit wurde die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie verwendet. Die theoretischen Grundlagen zur Hochauflösung sind in der Literatur eingehend behandelt. [SPENCE, 1988; REIMER, 1993; WILLIAMS und CARTER, 1996]

3.4.1 Strahlempfindlichkeit des Probenmaterials

Bei mikrokristallinem Quarz handelt es sich um ein besonders strahlempfindliches Material, welches unter der Belastung im Elektronenstrahl verändert bzw. zerstört wird. Die Amorphisierung von mikrokristallinem Quarz hängt von der Dosis ab. Bei höheren Vergrößerungen erfolgt die Amorphisierung sehr viel schneller, als bei geringeren Vergrößerungen. Unter den Bedingungen der Hochauflösungsmikroskopie tritt sie teilweise innerhalb von Sekunden ein. Die Empfindlichkeit hängt auch davon ab, wie stark fehlgeordnet die untersuchten Bereiche sind. In Abhängigkeit von der Dosis kommt es bei jeder Probe früher oder später zur Amorphisierung. Bei der Hochauflösung bleibt dadurch keine Zeit die Probe exakt zu orientieren. Durch diese Ungenauigkeit in der Orientierung der Probe wird die Qualität der hochaufgelösten Bilder stark eingeschränkt. Zusätzlich ändert sich im Gefüge des Chalzedon die Orientierung auf kleinstem Raum (texturierte Ringe im SAED-Bild vom Chalzedon), so dass durch Translation auf der Probe geeignete Orientierungen gefunden werden können. Man ist angewiesen auf zufällig möglichst exakt orientierte Probenstellen. Außerdem reicht die Zeit bis zur einsetzenden Amorphisierung der Probenstelle nicht aus, ein Negativ bei den für HRTEM üblichen Vergrößerungen von 400.000 bis 600.000fach zu belichten. Die bewegte Probe muss erst stehen und der Elektronenstrahl wird zur Belichtung stark fokussiert, was die Amorphisierung weiter beschleunigt.

Um dieses experimentelle Problem zu umgehen, wurde mit Videotechnik bzw. niedrigen Primärvergrößerungen gearbeitet. Diese beiden Vorgehensweisen werden in den folgenden beiden Kapiteln 3.4.2 und 3.4.3 erläutert und verglichen.

3.4.2 Videotechnik

Die Dokumentation der hochaufgelösten Bilder erfolgte über Videoaufzeichnung. Während der Arbeit am Gerät, die ausschließlich am CM 20 UT mit einem Auflösungsvermögen von 0.19 nm stattfand, wurden die Aufnahmen online aufgezeichnet. Das CM20 ist mit einem GATAN Fiber Optically Coupled TV System (Modell 622SC) ausgestattet. Das daraus entstehende Videosignal wird von der Kamera über einen TV-Schirm weitergeschleift zu einem SVHS - Videorekorder. Bei dieser Art der Dokumentation entsteht sehr viel Bildmaterial (25 Einzelbilder pro Sekunde Aufnahme), von dem nur kurze Sequenzen verwertbar sind. Die nutzbaren Videoausschnitte wurden anschließend mit einem kommerziellen Frame-Grabber der Firma Matrox Electronic Systems (Matrox Inspector 2.2) digitalisiert. Mit Hilfe eines Video-Bildbearbeitungsprogramms (Animagic Gif Animator, freeware) wurde die digitalisierte Sequenz in Einzelbilder zerlegt.

Das endgültige experimentelle Bild wurde mit Hilfe konventioneller Bildbearbeitungssoftware durch Addition von ca. 10 Einzelbildern erhalten. Die gewählte Anzahl der addierten Einzelbilder richtete sich nach der Qualität des Videoausschnittes, die eingeschränkt wird durch Probendrift und eventuell einsetzende Amorphisierung der Probe, und wurde durch Experimentieren im Einzelfall optimiert.

Die Probendrift, die mit dieser Methode nicht herausgefiltert wird, und das Rauschen führen in jedem Fall zu einer Einschränkung der Qualität des experimentellen Bildes.

3.4.3 Niedrige Primärvergrößerungen

Ein weiterer Weg, hochaufgelöste Bilder dieses Materials zu erhalten, führt über niedrige Primärvergrößerungen. Bei niedrigen Vergrößerungen ist es durch kürzere Belichtungszeiten und damit geringere Belastung der Probe möglich ein Negativ zu belichten.

Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass der Probenausschnitt bzw. die dokumentierte Fläche wesentlich größer ist, als der Bereich, der mit Videotechnik erfasst wird. Damit erhöht sich die Chance interessierende Bereiche zu finden und zu dokumentieren wesentlich. Bei der Videoaufzeichnung gab es häufig den Fall, dass Moganit-Reflexe im Beugungsbild zu sehen waren und auf die Fehlordnung zwischen Quarz und Moganit hinwiesen, der Bereich, der auf dem Videoband bei 560.000facher Vergrößerung dann zu sehen war, diese allerdings nicht zeigte. Der Ausschnitt, der auf dem Videoband zu sehen ist, ist ca. 16 nm mal 20 nm groß. D. h. wenn man beim

Probenmaterial von einem Netzebenenabstand von ca. 3 Å ausgeht, sind in der Höhe ca. 56 Netzebenen abzubilden. Die Chance bei einer Vergrößerung von 560.000fach genau den Bereich zu treffen, der die Fehlordnung zeigt, ist sehr gering.

Bei niedriger Primärvergrößerung ist in diesem speziellen Fall eine Vergrößerung von 220.000fach gemeint. Dabei wird auf dem Negativ im Vergleich zum Videoausschnitt ein Bereich von ca. 350 nm mal 450 nm abgebildet, also ein Bereich, der ungefähr 500 mal größer ist, als der Videoausschnitt. Damit erhöht sich die Möglichkeit fehlgeordnete Bereiche abzubilden erheblich.

Ein Faktor, der das Auflösungsvermögen dieser Methode einschränkt, ist die Körnigkeit des Negativmaterials. Das Auflösungsvermögen des in dieser Arbeit verwendeten Negativmaterials (SO 163, Kodak; Entwickler D 19, Kodak) beträgt unter den verwendeten Belichtungszeiten und Entwicklungsparametern, ca. 30 µm. Damit reicht es für die hier untersuchten Strukturen in der HRTEM, wo die Netzebenenabstände ca. 3 Å betragen, aus. Allerdings ist bei dieser Vorgehensweise die Optimierung der Abbildungsparameter wesentlich schwieriger durchzuführen. Der jeweilige Fokus für die Aufnahme ist bei diesen Vergrößerungen schwer zu bestimmen und auch die Korrektur des Astigmatismus ist erst bei höheren Vergrößerungen durchzuführen.

Die Belastung der Probe durch den Elektronenstrahl ist nach wie vor auch bei dieser Vergrößerung so stark, dass sehr schnell gearbeitet werden muss und ein großer Anteil der Negative nicht verwertbar ist. Die beiden Aufnahmen in Abbildung 3.6 zeigen die fortschreitende Amorphisierung der Probe in einem fehlgeordneten Bereich zwischen Quarz und Moganit (Zone [101]_{Qz}). Bei der Probe handelt es sich um Flint (Probenbezeichnung SAM 192, s. Kapitel 4, Tabelle 4.1). Die Aufnahmen wurden an der selben Stelle der Probe in einem Abstand von ca. 10 Sekunden gemacht. In der zweiten Aufnahme (Abbildung 3.6, untere Aufnahme) sind die kristallinen Bereiche, die in der Mitte vom oberen Rand keilförmig nach unten verlaufen, bereits weitgehend zerstört. In der ersten Aufnahme, wo die kristallinen Bereiche gut zu sehen sind, erkennt man die fehlgeordneten Bereiche, die im Gefüge von Flint zu beobachten sind.

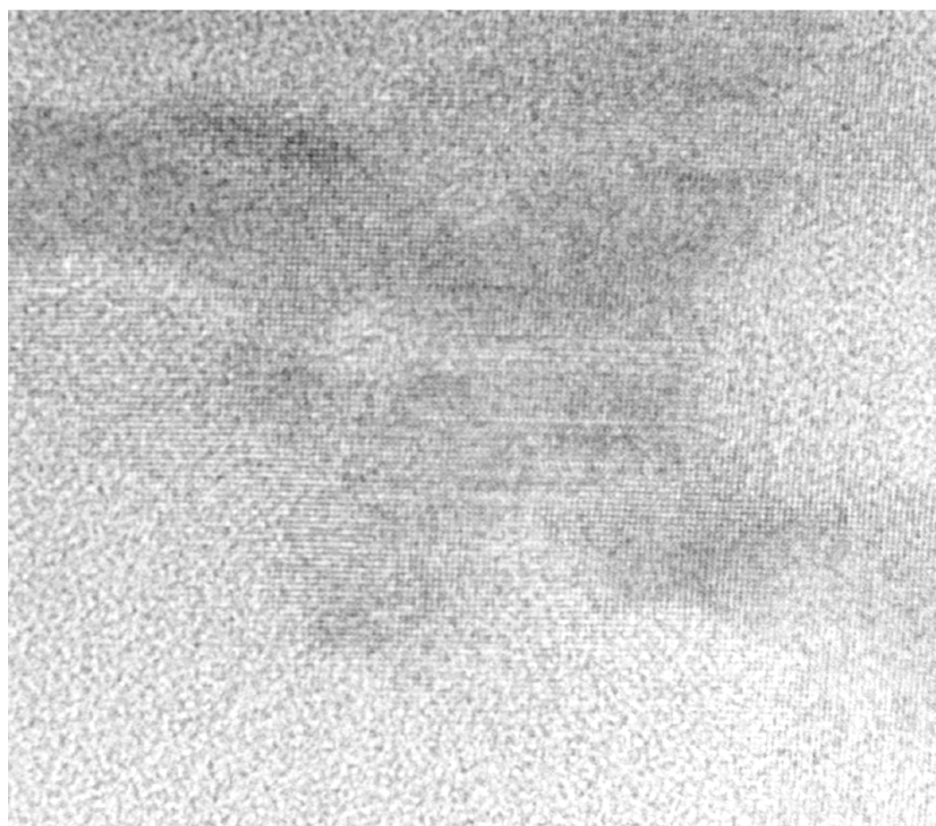
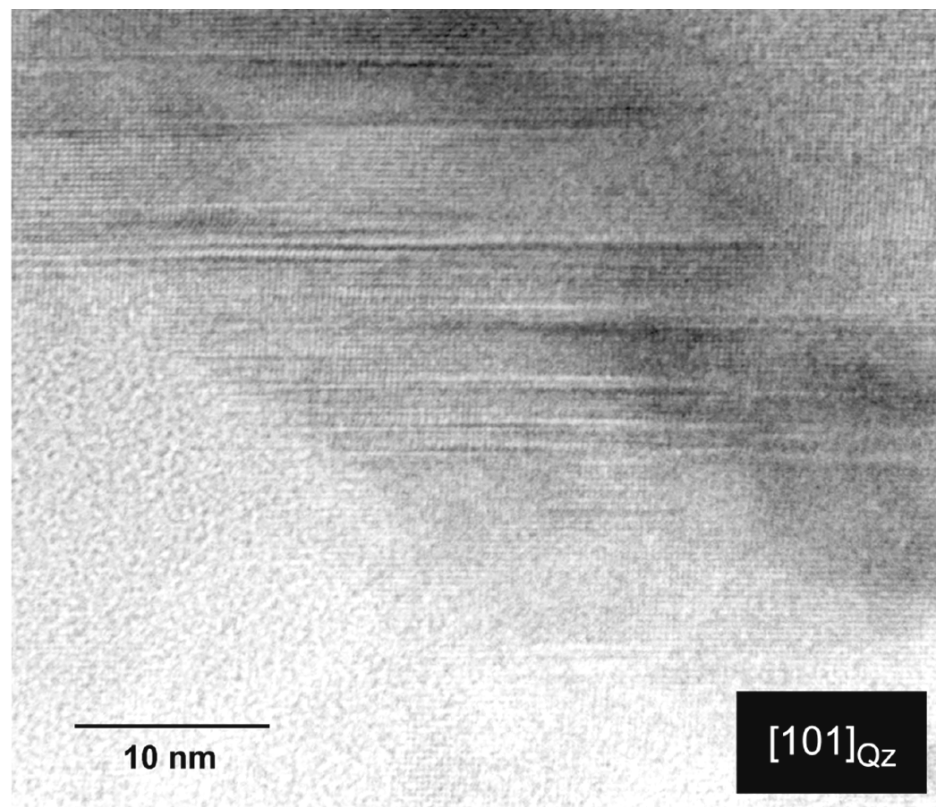


Abbildung 3.6 Amorphisierung der Probe dokumentiert über geringe Primärvergrößerung (220 000fach)

3.4.4 Bildkontrastsimulation von HRTEM-Aufnahmen

Um die Ergebnisse in der HRTEM beurteilen zu können werden Serien von Hochauflösungsabbildungen berechnet und mit den experimentell erhaltenen Bildern verglichen. Bei der HRTEM werden Atomgruppen aufgelöst. Die Zuordnung von atomarer Struktur und Bildkontrast erfolgt durch die Bildkontrastsimulation eines vorgegebenen Strukturmodells unter Berücksichtigung der Abbildungsparameter. Zu den Parametern gehören unter anderem Beschleunigungsspannung, Öffnungsfehlerkonstante, Kristalldicke und Defokuswerte.

Eine weit verbreitete Methode zur Simulation des Bildkontrastes in der HRTEM beruht auf dem Multi-Slice-Algorithmus. Die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe kann durch diesen 1957 von Cowley and Moodie entwickelten Algorithmus beschrieben werden [COWLEY und MOODIE, 1957; COWLEY und MOODIE, 1959]. Es handelt sich dabei um eine mathematische Formulierung der dynamischen n -Strahl-Theorie für vorwärts gestreute Elektronen. Dabei stellt man sich die Probe unterteilt in n dünne Scheibchen (= Slices) mit der Dicke $t = \Delta z$ senkrecht zum einfallenden Elektronenstrahl vor. Die einfallende Welle wird beim Durchgang durch die einzelnen Slices sukzessiv verändert. Jedes einzelne Slice wird projiziert und erhält ein projiziertes Potential. Dieses ist gegeben durch:

$$\varphi(x, y) = \int_{z_1}^{z_1 + \Delta z} \varphi(x, y, z) dz$$

Das so beschriebene Potential wird als Phasengitter bezeichnet. Es werden alle Amplituden und Phasen der Strahlen berechnet, die bei der Wechselwirkung des einfallenden Strahls mit dem ersten Phasengitter entstehen. Alle entstandenen Strahlen gelangen zum nächsten Phasengitter und auch dafür wird eine Berechnung der Beugung durchgeführt. Die folgende Abbildung 3.7 verdeutlicht das Prinzip.

Die Phasenverschiebung ist gegeben durch

$$q_n = \exp(-i\sigma\varphi_n(x, y)\Delta z). \quad \sigma = \text{Wechselwirkungskonstante}$$

Die Fortpflanzung der Welle zwischen den Slices wird folgendermaßen beschrieben:

$$\psi_{n+1}(x, y) = [\psi_n(x, y) \cdot q_n(x, y)] \otimes p_n(x, y) \quad (3.6)$$

Sie enthält eine Fortpflanzungsfunktion $p_n(x,y)$ für eine Elektronenwelle in freiem Raum gefaltet mit dem Phasengitter, der Probe selbst, $q_n(x,y)$. Die Fortpflanzungsfunktion $p_n(x,y)$ ist gegeben durch:

$$p_n(x,y) = \exp\left[\frac{ik(x^2 + y^2)}{2\Delta z}\right] \quad \text{mit } k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Die in Gleichung 3.6 beschriebenen Iterationsschritte ermöglichen eine genaue Berechnung des Beugungsbildes und der hochaufgelösten elektronenmikroskopischen Aufnahme. Die Genauigkeit der Multi-Slice-Methode ist für hinreichend dünne Scheibchen ($\Delta z \rightarrow 0, n \rightarrow \infty$) sehr hoch. Die Dicke eines Slices beträgt ca. 3 Å.

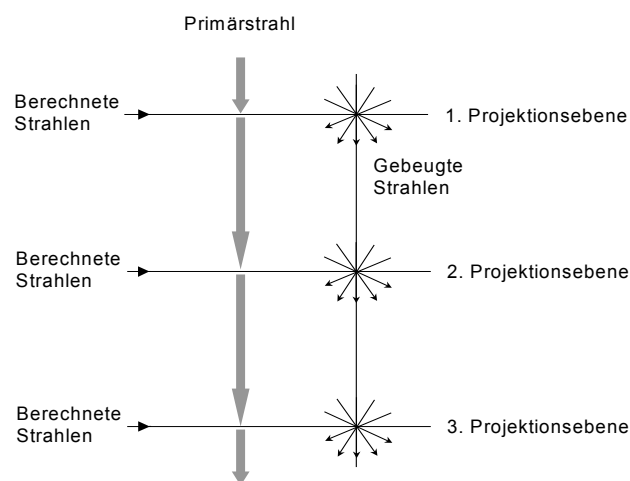


Abbildung 3.7 Berechnung des projizierten Potentials

Die Simulation einer nicht-periodischen Struktur, dazu gehören Defektstrukturen und Grenzflächen, gestaltet sich schwieriger. Im Falle der Grenzfläche zwischen Quarz und Moganit handelt es sich um eine solche nicht-periodische Anordnung. Die Untersuchung erfordert eine Supercellen-Simulation mit mehreren tausend Atomen. Dabei gestaltet sich die Erstellung eines Supercellen-Strukturmodells besonders problematisch. Die Elementarzelle, die den Berechnungen zugrunde liegt, wird so groß gewählt, dass sie den fehlgeordneten Bereich abdeckt und noch weit darüber hinausgeht. Eine Periode geht in diesem Fall vom reinen Quarz über den fehlgeordneten Bereich zwischen Quarz und

Moganit zum reinen Moganit. Die Fehlordnung muss in eine hinreichend große periodische Struktur eingebettet werden

Die Simulationen der hochaufgelösten Bilder in dieser Arbeit wurden mit Hilfe des Programms X-Multi [RODEWALD, 1997] und NCMSS [KILAAS, 1987] durchgeführt, die beide auf dem oben beschriebenen Algorithmus beruhen.