

D I S L O K A T I E N E T W E R K E N

I. N AuPd/Pd - D U B B E L K R I S T A L L E N

R.Ph. Koster
januari 1980

Graag dank ik eenieder die bij mijn afstudeerwerk betrokken is geweest.

Inhoudsopgave

	blz
Symbolenlijst	
1. INLEIDING	1
2. THEORIE EN GEGEVENS UIT DE LITERATUUR	
2.1. De toestand van een dubbelkristal	3
2.2. Mispassingsdislokaties	5
2.3. Elektronendiffractie aan een dubbelkristal	6
2.4. Dubbeldiffractie	7
2.5. Diffractie aan dislokatienetwerken	8
2.6. Palladium en waterstof	9
3. INLEIDENDE EXPERIMENTEN	
3.1. Inleiding	11
3.2. Preparaten	11
3.3. Experimenten	11
3.4. Resultaten	13
3.5. Bespreking resultaten	13
4. HET EIGENLIJKE ONDERZOEK	
4.1. Inleiding	17
4.2. Preparaten en preparaatbehandeling	17
4.3. Experimenten met waterstof	19
4.4. Resultaten	20
4.5. Bespreking resultaten	23
4.6. Samenvatting	30
Literatuuropgave	32
Summary	33
Figuren en tabellen	

Symbolenlijst

A_1, A_2	eenheidsvectoren zeshoekig dislokatiennetwerk
a	1. roosterkonstante 2. opgedampt materiaal
b	substraat
$\underline{b}$	burgersvektor
b_{eff}	randkomponent van burgersvektor
$\underline{b_i}$	basisvektor
c	lichtsnelheid
D	diffusiecoëfficiënt
D_0	pre-exponentiële faktor
d	netvlakafstand
e	1. elektrische lading elektron ($1.60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) 2. mispassing
e_n	natuurlijke mispassing
G	vrije enthalpie
g	lengte diffraktievector
$\underline{g}$	diffraktievector
H	enthalpie
h	konstante van Planck ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$)
HV	hoogvacuum
m	massa elektron
m_0	rustmassa elektron ($9,11 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$)
n	aantal metingen
P	een konstante
p	1. impuls 2. druk
Q	aktiveringsenergie
S	1. spatie 2. entropie
S_d	spatie dislokatiennetwerk
s	standaardafwijking
T	absolute temperatuur
t	tijdsduur
TEM	transmissie-elektronenmiskroskopie
UHV	ultra-hoogvacuum
V	hoogspanning
v	snelheid

α	(waterstofarme) vaste fase van Pd
β	1. een konstante (zie 2.1) 2. komplement van de hoek tussen $\underline{b}$ en de dislokatielijn 3. (waterstofrijke) vaste fase van Pd
ϵ_m	elastische mispassingsrek
η_d	efficiëntie van een randdislokatie
θ	torsiehoek
λ	golflengte van elektronenstraling
μ	glijdingsmodulus
ν	konstante van Poisson

1. INLEIDING

Het was de bedoeling om met behulp van transmissieëlektronenmikroskopie en elektronendiffractie netwerken van mispassingsdislokaties te bestuderen in het grensvlak van epitaxiale (111) goud-palladium-dubbelkristallen, die waren vervaardigd door in ultra-hoogvacuum palladium op goud op te dampen. De spaties van deze mispassingsdislokaties zouden dan beïnvloed worden door het kristalrooster van het palladiumkristal te doen uitzetten. Dit uitzetten is mogelijk doordat palladium relatief veel waterstof kan absorberen. De verwachte dislokatiernetwerken, waarvan melding wordt gemaakt door vele auteurs die epitaxiale dubbelkristallen hebben bestudeerd, bleven echter onder de gegeven fabricage-omstandigheden uit.

Omdat geen dislokatiernetwerken werden gevonden, zijn de experimenten toegespitst op het pogen, dislokatiernetwerken te verkrijgen door de dubbelkristallen in de elektronenmikroskoop te gloeien. Het bleek mogelijk te zijn om zo dislokatiernetwerken te doen ontstaan, die echter zeer onregelmatig van vorm waren. Slechts in een enkel geval werden regelmatig gevormde netwerken gevonden. De aldus verkregen preparaten waren echter onbruikbaar omdat andere verschijnselen, vooral rekristallisatie, de toestand van de dubbelkristallen ingrijpend gewijzigd hadden.

Omdat geen bruikbare preparaten verkregen konden worden, is het onderzoek voortgezet met een ander type preparaten. Deze preparaten bestonden uit (111) palladiumkristallen waarop onder een torsiehoek enige goudkristalletjes waren gelegd. In het palladiumkristal bevonden zich gaatjes, zodat de goudkristalletjes op verscheidene plaatsen niet door palladium bedekt waren. Het was gebleken dat op dergelijke plaatsen door gloeien palladium op het goudkristal kon diffunderen, waarbij een epitaxiale laag ontstond. In dergelijke gebieden waren ook netwerken van mispassingsdislokaties waargenomen. De afmetingen van deze epitaxiale gebieden en van de netwerken waren in dit onderzoek te klein om een zinvolle bestudering mogelijk te maken. Op plaatsen, waar zich vóór het gloeien geen goud had bevonden, werden echter in enkele preparaten grote- en regelmatige dislokatiernetwerken ontdekt. Gebleken is dat zich hier op het palladiumkristal een laagje van een mengsel van goud en palladium heeft gevormd, zodat er diffusie van goud moet hebben plaatsgevonden. Deze laagjes bevinden zich meestal in de tweelingstand ten opzichte van het palladiumkristal. De dislokaties bleken partiële Shockleydislokaties te zijn met een gedeeltelijk schroefkarakter. De preparaten, waarin deze netwerken aangetroffen worden, zijn blootgesteld aan een waterstofdruk, zodat

hoog gehalte aan waterstof in het palladium kon oplossen. Hierdoor bleek de toestand van de preparaten zodanig te kunnen veranderen dat de dislokatie-netwerken definitief verdwenen.

2. THEORIE EN GEGEVENS UIT DE LITERATUUR

2.1. De toestand van een dubbelkristal

Onder een dubbelkristal verstaat men een samenstel van twee kristallen, zodanig dat er loodrecht op het grensvlak een binding bestaat. Een veelvuldig toegepaste methode om een dubbelkristal te vervaardigen komt neer op het opdampen in hoogvacuum (HV) of in ultra-hoogvacuum (UHV) van een materiaal a op een éénkristallijn substraat b. Kristal a kan op b groeien in opeenvolgende monolagen of volgens een eilandengroeimodel. Voorlopig zullen dubbelkristallen beschouwd worden waarbij a en b hetzelfde (kubische) tralietype hebben en gelijkgeörienteerd zijn (z.g. epitaxiale dubbelkristallen). Tijdens het begin van het opdampen is er een z.g. pseudomorfe groei, waarbij a de roosterparameters van b "overneemt". Dit betekent dat a een elastische rek heeft. Naarmate de laagdikte h_a toeneemt, zullen de roosterparameters van a steeds meer de materiaaleigen waarden aannemen: de mispassing e tussen a en b wordt groter, terwijl dislokaties de mispassing steeds meer gaan opvangen. Dit komt omdat de elastische energie in het geval van pseudomorfe groei sterk stijgt met toenemende h_a . Het wordt energetisch steeds voordeliger dat de mispassing niet alleen opgevangen wordt door elastische rek, maar tevens door mispassingsdislokaties. Er is een kritische laagdikte (bij groei in monolagen) of een kristische eilandomvang (bij eilandgroei), onder andere afhankelijk van de natuurlijke mispassing, waarboven mispassingsdislokaties ontstaan (mits het dubbelkristal in evenwicht is). Van der Merwe¹ heeft theoretisch onderzocht hoe de opvang van de mispassing verdeeld wordt tussen elastische rek en dislokatiernetwerken. Hierbij wordt aangenomen dat het substraat b oneindig dik is en daardoor in het geheel niet elastisch rekt.

De variabelen zijn dan:

- de natuurlijke mispassing e_n
- de laagdikte h_a
- de elastische konstanten en de sterkte van de binding loodrecht op het grensvlak.

De elastische rek ϵ_m wordt in geval van evenwicht gegeven door:

$$\epsilon_m = \frac{(1-2\nu)(2-e_n)(1+e_n)\mu_o b_a}{8\pi^2(1-\nu)(2+e_n)e_n\mu_a h_a} \beta \ln[2\beta(1+\beta^2)^{\frac{1}{2}} - 2\beta^2] \quad (1)$$

waarin ν = konstante van Poisson (aangenomen wordt dat deze in het gehele dubbelkristal konstant is).

$$e_n = \frac{|a_a - a_b|}{a_a} = \text{natuurlijke mispassing}$$

a_a = (natuurlijke) roosterkonstante van a.

a_b = roosterkonstante van b.

b_a = de in aanmerking komende burgersvektor voor dislokaties in het grensvlak, uitgedrukt in a_a

$$\beta = \frac{8\pi \mu_a e_n}{(1-\nu) (1+\mu_a \mu_b^{-1}) (2+e_n)^2 \mu_o}$$

μ_a = glijdingsmodulus van a.

μ_b = glijdingsmodulus van b.

μ_o = glijdingsmodulus van het grensvlak.

Door vergelijken van ε_m en e_n is af te leiden welk gedeelte van de mispassing door dislokatiernetwerken zal worden opgevangen. Uit (1) volgt ruwweg dat de mispassing vrijwel uitsluitend door dislokaties opgevangen wordt indien e_n groter is dan ca. 0,03 en h_a minstens enkele tientallen nm bedraagt. Is echter e_n kleiner dan ca 0,03 en h_a kleiner dan ca. 2 nm, dan zal de mispassing vrijwel geheel door elastische rek gecompenseerd worden.

Uit enkele experimentele resultaten ^{2,3} blijkt dat het model van Van der Merwe tamelijk goed opgaat. Soms echter is het aandeel van mispassingsdislokaties kleiner dan verwacht. Dit komt omdat een drietal mogelijke verschijnselen niet in het model verdiskonteerd is ^{3,4}. Ten eerste is het niet altijd geoorloofd, het substraat oneindig dik te veronderstellen. In de tweede plaats kan er wederzijdse diffusie van a en b optreden, waardoor de te compenseren mispassing kleiner is dan verwacht. Een derde oorzaak voor de diskrepantie tussen experimentele waarnemingen en theorie is gelegen in het feit dat het model van Van der Merwe geen rekening houdt met de ontstaanswijze van een dubbelkristal en de aard van de mispassingsdislokaties: uitgaan wordt van een gegeven h_a , terwijl de aard van de dislokaties niet ter sprake komt.

Heeft men te maken met eilandgroei, dan zal de dislokatedichtheid in een eiland groter zijn naarmate het eiland groter is. De mispassingsdislokaties worden aan de randen van de eilanden gevormd ^{3,5}. Vanaf het ogenblik dat de eilanden aaneengegroeid zijn, moet de vorming van mispassingsdislokaties op een andere wijze plaatsvinden. Of de dislokatedichtheid inderdaad toeneemt, hangt af van de vraag of er voldoende bronnen voor mispassingsdislokaties zijn en of de vorming van mispassingsdislokaties bij de betreffende temperatuur wel kan geschieden. Deze moeilijkheden doen zich bij groei in monolagen reeds vanaf het beginstadium voor.

2.2. Mispassingsdislokaties

De meest efficiënte mispassingsdislokaties zijn zuivere randdislokaties met burgersvectoren $\underline{b}$ in het grensvlak van het dubbelkristal^{3,5}. Zoals reeds in 2.1 vermeld, ontstaan in het geval van eilandgroei mispassingsdislokaties dikwijls uit aan het substraatoppervlak aanwezige dislokaties, die vanaf de randen het grensvlak van de eilanden binnenkomen. Bij groei in eilanden treft men daarom gewoonlijk randdislokaties, met $\underline{b}$ in het grensvlak, als mispassingsdislokaties aan. Heeft men echter te maken met groei in monolagen, dan moeten de mispassingsdislokaties afkomstig zijn van één van beide oppervlakken van het dubbelkristal⁶. Omdat een zuivere randdislokatie zijn glijvlak (het vlak door $\underline{b}$ en de dislokatielijn) moeilijk kan verlaten, vindt men in deze situaties randdislokaties waarvan $\underline{b}$ niet in het grensvlak ligt⁵ of dislokaties met een gedeeltelijk schroefkarakter³. In het laatste geval moet er, wanneer de dislokatielijnen in het grensvlak liggen, een (kleine) torsiehoek θ tussen a en b zijn. Wordt de mispassing aan een kleine-hoek torsiegrens geheel door een netwerk van schroefdislokaties opgevangen, dan bedraagt de spatie S_d van de dislokaties

$$S_d = \frac{|\underline{b}|}{2 \sin \frac{1}{2}\theta} \approx \frac{|\underline{b}|}{\theta} \quad (\text{kleine-hoek torsiegrens}) \quad (2)$$

In kristallen met een fcc-tralietype komen drie soorten mispassingsdislokaties in aanmerking⁵:

- perfekte dislokaties met $\underline{b} = \frac{1}{2} a < 1\bar{1}0 >$
- partiële Shockleydislokaties met $\underline{b} = \frac{1}{6} a < 11\bar{2} >$
- partiële Frankdislokaties met $\underline{b} = \frac{1}{3} a < 11\bar{1} >$.

Frankdislokatieringen zijn in dit onderzoek niet gevonden en zullen daarom niet ter sprake komen. Wanneer een dubbelkristal bestaat uit twee kristallen in tweelingstand, dan komen alleen partiële Shockley-dislokaties in aanmerking⁷. Zowel perfecte dislokaties als Shockleydislokaties kunnen in een (111)-grensvlak drie verschillende burgersvectoren hebben. De netwerken zullen dan zeshoekig zijn (zie 2.5), wanneer althans alle drie de typen aanwezig zijn.

De spatie van een netwerk van perfecte randdislokaties in het grensvlak van een epitaxiaal (111)-dubbelkristal, bestaande uit de (kubische) kristallen 1 en 2 ($a_1 < a_2$), wordt gegeven door:

$$S_d = P d_{11\bar{1}}^{(2)} = (P + 1) d_{11\bar{1}}^{(1)}. \text{ Men vindt dan dat } P = \frac{d_{11\bar{1}}^{(1)}}{d_{11\bar{1}}^{(2)} - d_{11\bar{1}}^{(1)}} = \frac{a_1}{a_2 - a_1},$$

zodat $S_d = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{a_1 \cdot a_2}{a_2 - a_1}$ (perfekte randdislokaties) (3)

Voor een netwerk van Shockley-randdislokatie vindt men analoog:

$$S_d = \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{a_1^{-a_2}}{a_2^{-a_1}} \quad (\text{Shockley-randdislokaties}) \quad (4)$$

De efficiëntie van een mispassingsdislokatie is gedefinieerd als

$$\eta_d = \frac{|b_{\text{eff}}|}{|b|} \quad (5)$$

waarin b_{eff} de randkomponent van de dislokatie in het grensvlak van het dubbelkristal is. Wanneer men de afwijking van de voor een randdislokatie verwachte lijnrichting aangeeft met de hoek β (zie fig. 1), dan is dus

$$\eta_d = \cos\beta \quad (6)$$

De spatie van een dislokatiennetwerk zal dus in het algemeen $S_d \eta_d$ bedragen waarbij in de waarden van a_1 en a_2 eventuele elastische rek verwerkt is.

2.3. Elektronendiffractie aan een dubbelkristal

De golflengte λ van een elektronenstraling wordt gegeven door

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h \sqrt{1 - v^2/c^2}}{m_0 v} \quad (7)$$

waarin $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Js de konsten van Planck

$p = mv = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$ de impuls van een elektron

$m_0 = 9,11 \cdot 10^{-31}$ Kg de rustmassa van een elektron

m = massa van een elektron met snelheid v

c = lichtsnelheid in het betreffende medium (in vakuum $3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$)

Wanneer een elektron een spanningsverschil V doorloopt, krijgt het een kinetische energie ter grootte

$$eV = mc^2 - m_0 c^2 \quad (8)$$

waarin $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ C de elektrische lading van het elektron. Uit (7) en (8) is de golflengte van elektronenstraling als functie van de hoogspanning te bepalen. Wanneer de hoogspanning 100 kV bedraagt, is λ ongeveer 0,004 nm.

Beschouwt men kubische kristalstructuren met roosterkonstanten van de orde 0,4 nm, dan is het zinvol, bij de konstruktie van Ewald in de omgeving van de oorsprong in de reciproke ruimte te spreken van het vlak van Ewald: immers λ^{-1} bedraagt ongeveer 250 nm^{-1} en a^{-1} ongeveer $2,5 \text{ nm}^{-1}$. Voor roostervlakken met lage indices is de reflektiehoek in de orde van 0,02 (ca. 1°).

Hieruit volgt dat een elektronendiffraktiepatroon een geometrie vertoont van het reciproke roostervlak dat (bijna) loodrecht staat op de invallende bundel. In Fig. 2 is als voorbeeld het (111)-vlak van het reciproke rooster van een fcc-éénkristal gegeven. In het geval van elektronendiffractie aan een dubbelkristal verdubbelt het aantal reflektiestippen: voor een epitaxiaal dubbelkristal krijgt men dan een beeld te zien als in Fig. 3.

2.4. Dubbeldiffractie

Men spreekt van dubbeldiffractie wanneer een gediffrakteerde bundel fungeert als primaire bundel voor een reflectie. Bij dubbelkristallen is vooral dubbeldiffractie van belang waarbij een door het ene kristal gediffrakteerde bundel fungeert als primaire bundel voor het andere kristal. Uit de konstruktie van Ewald volgt dat wanneer een gereflekteerde bundel met diffraktievector $\underline{g}_a$ onderworpen wordt aan een reflectie met diffraktievector $\underline{g}_b$, de plaats van de dubbeldiffractie in het diffraktiepatroon gegeven wordt door $\underline{g}_a + \underline{g}_b$ (zie Fig. 4). Men spreekt van interactie tussen $\underline{g}_a$ en $\underline{g}_b$.

Beschouwt men interactie tussen $\{\bar{2}20\}$ -refketies in Fig. 3, dan is er een groot aantal mogelijkheden, zoals blijkt uit Fig. 5. Hierbij is verondersteld dat diffractie eerst aan kristal 1 geschiedt en vervolgens aan kristal 2.

Een direkte afbeelding van een netvlakschaar van een kristalrooster in het beeldvlak van een elektronenmikroskoop ontstaat door interferentie van de doorgaande bundel en de eerste orde aan die netvlakschaar gereflekteerde bundel. Analooq geven bij een dubbelkristal de doorgaande bundel en een dubbel-gediffrakteerde bundel van het type $|(\text{HKL})_1 + (\bar{\text{H}}\bar{\text{K}}\bar{\text{L}})_2|$ (bijvoorbeeld reflectie 6 in Fig. 5) in de reële ruimte aanleiding tot interferentiepatronen. Deze moiré-patronen zijn te zien in Fig. 16. De spatie S_{HKL} van dergelijke moirélijnen wordt gegeven door

$$S_{\text{HKL}}^{-1} = |\underline{g}_{\text{HKL}}^{(1)} + \underline{g}_{\text{HKL}}^{(2)}| \quad (9)$$

Hetzelfde lijnenpatroon ontstaat door interferentie van de bundels $(\text{HKL})_1$ en $(\text{HKL})_2$. Formule (9) geldt ook algemeen voor twee niet-evenwijdige diffraktievectoren, bijvoorbeeld bij een dubbelkristal met een torsiegrens.

2.5. Diffraکتie aan dislokatiwerken

Een zeshoekig dislokatiennetwerk kan beschreven worden met de tweedimensionale eenheidscel $\underline{A}_1 \underline{A}_2$, waarbij $\underline{A}_1$ en $\underline{A}_2$ in het grensvlak van het dubbelkristal liggen. Men ziet in Fig. 6 dat

$$|\underline{A}_1| = |\underline{A}_2| = s_d \quad (10)$$

Thans beschouwt men in de reciproke ruimte een $\{2\bar{2}0\}$ -reflektie van een dubbelkristal, met bijbehorende satellietreflekties. Voor een epitaxiaal dubbelkristal met een netwerk van perfecte randdislokaties is de situatie gegeven in Fig. 7. Ter verklaring van Fig. 7 het volgende. Wanneer men één van beide éénkristallen (met roosterconstante a) beschouwt, kan men hierin een eenheidscel kiezen waarvan twee basisvectoren evenwijdig zijn aan $\underline{A}_1$ en $\underline{A}_2$. Deze basisvectoren zijn bijvoorbeeld (uitgedrukt in vectoren van de fcc-eenheidscel):

$$\begin{cases} \underline{b}_1 = \frac{1}{2}a[110] \text{ (evenwijdig aan } \underline{A}_1) \\ \underline{b}_2 = \frac{1}{2}a[011] \text{ (evenwijdig aan } \underline{A}_2) \\ \underline{b}_3 = a[111] \end{cases} \quad (11)$$

Men heeft dan een hexagonale cel met drie struktuureenheden, namelijk op de relatieve posities $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ en $(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$. Wanneer in de fcc-eenheidscel $\underline{d}_{\text{HKL}}$ een vektor is loodrecht op de (HKL)-vlakken, met grootte d_{HKL} , dan worden de indices van de (HKL)-vlakken in de hexagonale eenheidscel:

$$(H^2 + K^2 + L^2)^{-\frac{1}{2}} (\underline{b}_1 \cdot \underline{d}_{\text{HKL}} \mid \underline{b}_2 \cdot \underline{d}_{\text{HKL}} \mid \underline{b}_3 \cdot \underline{d}_{\text{HKL}}) \quad (12)$$

Uit (11) en (12) volgt:

$$(\text{HKL})_{\text{fcc}} \longrightarrow \left(\frac{H-K}{2} \mid \frac{-K+L}{2} \mid H+K+L \right)_{\text{hex}} \quad (13)$$

Nu is (zie 2.2) $\underline{A}_1 = P\underline{b}_1^{(2)} = (P+1)\underline{b}_1^{(1)}$ en $\underline{A}_2 = P\underline{b}_2^{(2)} = (P+1)\underline{b}_2^{(1)}$, zodat $\underline{b}_1^{*(2)} = P\underline{A}_1^*$, enz. Op deze wijze vindt men de bij Fig. 7 gegeven koördinaten, uitgedrukt in $\underline{A}_1^*$ en $\underline{A}_2^*$. Omdat deze koördinaten alle gehele getallen zijn, zijn al deze reflekties toegestaan. De reflekties (4) en (5) zouden verklaard kunnen worden met dubbeldiffraktie waarbij reflekties van het type $\frac{1}{3} \{ 224 \}$ ~~betrokken zijn, die echter een~~ geringe intensiteit hebben. Wanneer de reflekties (4) en (5) toch duidelijk aanwezig zijn^{9,10}, zijn zij daarom toe te schrijven aan de periodieke structuur van het dislokatiennetwerk.

Voor een netwerk van partiële Shockleydislokaties is de situatie weergegeven in Fig. 8. Omdat de vektoren $\underline{A}_1^*$ en $\underline{A}_2^*$ nu groter zijn dan in Fig. 7, zijn er minder satellietreflekties. De reflekties ten gevolge van dislokatiernetwerken vallen nu samen met die ten gevolge van dubbeldiffractie, zodat ze niet te onderscheiden zijn.

2.6. Palladium en waterstof

Waterstof vertoont een hoge diffusiesnelheid in de meeste metalen, vergeleken met andere interstitieel opgeloste stoffen (vooral koolstof, stikstof en zuurstof). De oplosbaarheid van een gas in een metaal wordt bepaald door de som van twee ^{vrije enthalpieën} ΔG_1 en ΔG_2 . Men noemt $(\Delta G_1 + \Delta G_2) = \Delta G_{sol}$ de chemische affiniteit. Voordat een gas in een metaal kan oplossen, moeten de gasmolekulen dissociëren. Er is dus een dissociatie-energie ΔG_1 nodig. Pas daarna kunnen er gasatomen oplossen in de interstitiële holten van het metaalrooster. Hiervoor is een energie ΔG_2 nodig. Wanneer een gas oplosbaar is in een metaal, dan zal ΔG_2 negatief zijn, aangezien ΔG_{sol} negatief moet zijn en de dissociatie-energie altijd positief is. Nu zijn de interstitiële holten, berekend op grond van een harde-bollen-model, altijd kleiner dan het interstitiële atoom. Men zou dan verwachten dat ΔG_2 positief is. Juister is het echter, het metaalrooster te zien als regelmatig gerangschikte positieve ionen die elkaar niet raken en waartussen zich het zogenaamde elektronengas bevindt. De holten tussen de positieve ionen zijn groter dan de holten in het harde-bollen-model. Echter in deze zienswijze wordt ΔG_2 niet bepaald door de afmetingen van de holten, maar door de interacties tussen het elektronengas en de buitenste elektronen van het opgeloste atoom. Zo blijkt dat de oplosbaarheid van waterstof in titaan en zirkoon groter is in de bcc-fase van deze metalen dan in de hcp-fase, ondanks de grotere afmetingen van de holten in de laatstgenoemde structuur. In de kleinere holten van de bcc-fase is de elektroneninteractie blijkbaar voordeliger.

Met palladium vormt waterstof twee fasen α en β , beide met fcc-structuur¹¹. Zoals blijkt uit Fig. 9, zijn beneden 580 K de fasen α en β in een groot concentratiegebied in evenwicht. Wanneer men bij 320 K waterstof laat diffunderen in palladium, zal er allereerst α -fase ontstaan. Wanneer de α -fase verzadigd is, is de atoomfractie van waterstof $H/Pd = 0,012$. De rooster-konstante is dan met 0,1% toegenomen van 0,3890 nm (zuiver Pd) tot 0,3894 nm (verzadigde α -fase) (zie Fig. 10). Dit is het geval bij een waterstofdruk van 3,1 KPa (23 mm kwikdruk). Wordt nu méér waterstof toegevoerd, dan blijft

de waterstofdruk onveranderd, terwijl steeds meer α -Pd omgezet wordt in β -Pd. Wanneer alle α -Pd in β -Pd is omgezet (nog steeds bij een waterstofdruk van 3,1 KPa), dan is $H/Pd = 0,599$ en bedraagt de roosterkonstante 0,4025 nm. Wordt nu nog meer waterstof toegevoerd, dan zal de waterstofdruk weer gaan stijgen, terwijl ook de roosterkonstante en het waterstofgehalte enigszins zullen toenemen.

Het bestaan van twee vaste fasen naast elkaar in het systeem palladium-waterstof wordt verklaard door het feit dat het beneden ongeveer 580 K thermodynamisch gunstig is dat de opgeloste waterstofatomen, die zich in de oktaëdrische interstities van het palladium bevinden, dicht bij-een gaan zitten in plaats van regelmatig verspreid. Bij een konstante waterstofdruk is

$$\Delta G_{sol} = \Delta H_{sol} - T\Delta S_{sol} \quad (14)$$

Nu is bij het oplossen van een gas in een metaal ΔS_{sol} gewoonlijk negatief¹¹. Voorts is ΔH_{sol} negatiever, naarmate meer waterstof in palladium opgelost is. Immers, waar het kristalrooster van palladium uitgerekt is door opgeloste waterstofatomen, zijn de oktaëdrische holten groter geworden terwijl het structuurtype ongewijzigd is. Is de temperatuur T dus voldoende laag, waardoor de invloed van ΔS_{sol} niet zo sterk is, dan zal ΔG_{sol} negatiever zijn en dus de oplosbaarheid **van waterstof** groter naarmate er meer van opgelost is. Zo ontstaan er beneden 580 K enerzijds gebieden waar de oktaëderholten nauwelijks bezet zijn (α -Pd) en anderzijds gebieden waar tamelijk veel oktaëderholten met waterstofatomen gevuld zijn (β -Pd). Boven 580 K vindt men één fase omdat dan ΔG_{sol} positiever wordt naarmate meer waterstof opgelost is.

3. INLEIDENDE EXPERIMENTEN

3.1. Inleiding

Aanvankelijk was het de bedoeling om netwerken van mispassingsdislokaties te bestuderen van in UHV bereide epitaxiale Au-Pd-dubbelkristallen. De aldus bereide dubbelkristallen bevatten echter geen mispassingsdislokaties. Daarom is getracht, door gloeien relaxatie van het grensvlak teweeg te brengen, waardoor dislokaties zouden moeten ontstaan. Het bleek dat er nauwelijks mispassingsdislokaties ontstonden. Berekeningen aan moirepatronen tonen echter aan dat het niet uitgesloten (doch ook niet waarneembaar) is, dat er door het gloeien een gelegerde tussenlaag in de preparaten is ontstaan.

3.2. Preparaten

De bereidingswijze van de preparaten is beschreven in Lit. 12. Op goudkristalletjes, die ontstaan waren door chemische reductie in een gel, was bij een temperatuur van 550 K Pd opgedampt in UHV, waarbij de totale druk steeg van 10^{-10} Torr tot 10^{-7} Torr. Vóór het opdampen was het oppervlak van het Au-kristal in UHV gereinigd door beschieten met lage-energie-Ar-ionen, waarna een gloeibehandeling volgde van 8 uur op 570 K bij een druk van 10^{-10} à 10^{-9} Torr. Deze reiniging van het Au-oppervlak en de opdampomstandigheden, in combinatie met het feit dat de Au-kristallen dislokatie-arm waren, maakten dat de dubbelkristallen geen mispassingsdislokaties bevatten. De dikte van de Au-kristallen bedroeg ongeveer 70 nm; die van de Pd-kristallen ongeveer 33 nm.

3.3. Experimenten

Omdat de gegeven preparaten vrij waren van mispassingsdislokaties, is getracht, door gloeien dislokatiënetwerken te doen ontstaan. De waarnemingen zijn gedaan in een Philips EM-400 elektronenmikroskoop (enige waarnemingen tijdens het begin van het onderzoek in een Philips EM-300). De preparaten zijn gegloeid in een verhittingshouder met bijbehorende verhittingseenheid, waarmee de temperatuur geregeld en afgelezen kan worden. De meeste waarnemingen, zowel vóór als na het gloeien, zijn echter gedaan met de preparaten in

een dubbeltilthouder. De twee kantelmogelijkheden van deze houder bleken noodzakelijk om de gewenste diffractie-omstandigheden mogelijk te maken. Meestal was een tweestraalsgeval gewenst, omdat dan slechts één type moirépatronen wordt afgebeeld (zie bijvoorbeeld Fig. 5: slechts één van de dubbelgediffrakteerde bundels rond 0 heeft dan een hoge intensiteit).

In Fig. 11 is gegeven welke gloeibehandelingen zijn uitgevoerd. Tijdens het verhitten in de verhittingshouder bevonden de preparaten zich tussen twee ringetjes, omdat gebleken was, dat een preparaat reeds na een gloeibehandeling op 470 K (20 min) aan de houder was blijven kleven.

Tijdens het gloeien van de preparaten was het moeilijk om waarnemingen te doen vanwege de drift van de preparaten. Globaal zijn de waarnemingen tijdens het gloeien als volgt te beschrijven. De diverse buigingskontouren gingen zich in willekeurige richtingen bewegen. Dit duidt erop dat het dubbelkristal een golvende beweging maakte. Waarschijnlijk is deze beweging een gevolg van het feit dat het dubbelkristal (door adhesie) vastzit aan een gridje. Verder trad soms rekristallisatie op (alleen bij gloeitemperaturen van 650 K en hoger), zoals te controleren was met het diffraktiepatroon: zie bijvoorbeeld Fig. 12. Over de oriëntatie van de nieuwgevormde kristallen is geen duidelijke uitspraak te doen. Er was echter nooit sprake van een willekeurige oriëntatieverdeling, maar het aantal kristallen per oppervlakte-eenheid was nooit groot: hooguit ongeveer 30 per 10^{-6} mm^2 (één foto). Naar de oriëntaties van de kristallen is overigens geen onderzoek gedaan. Behalve rekristallisatie werd ook het typerende contrast van gebogen kristallen¹³ in enkele gevallen waargenomen.

Afgezien van de moeilijke waarneming door preparaatdrift, was de aanwezigheid van slechts één kantelmogelijkheid in de verhittingshouder een handicap. De resultaten konden daarom pas ná het gloeien overzien worden. Er werd steeds gegloeid (behalve de preparaten b9 en b7) totdat de indruk bestond (enigszins arbitrair) dat er een verandering was opgetreden. Het bleek dat er geen zinvolle uitspraak te doen was over de benodigde gloeiduur bij een bepaalde temperatuur. Na afloop bleken in de op 650 K en hoger gegloeide preparaten op diverse plaatsen dislokaties ontstaan te zijn: zie Fig. 13. Slechts in een enkel geval werden

regelmatige dislokatiernetwerken waargenomen: zie Fig. 14. Diffraktie ten gevolge van dislokatiernetwerken (zie 2.5) werd niet waargenomen. Het effect van de gloeibehandelingen is voornamelijk bestudeerd aan de hand van de waargenomen moirépatronen: zie Fig. 15.

3.4. Resultaten

Uit formule (9) volgt dat de spatie van moirépatronen, veroorzaakt door dubbeldiffractie aan HKL -vlakken van een epitaxiaal Au-Pd-dubbelkristal, gegeven wordt door

$$S_{\text{HKL}} = (d_{\text{HKL}}^{*(\text{Pd})} - d_{\text{HKL}}^{*(\text{Au})})^{-1} = \frac{a_{\text{Au}} \cdot a_{\text{Pd}}}{a_{\text{Au}} - a_{\text{Pd}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}} \quad (15)$$

De gevonden moiréspaties voor niet-gegloeide dubbelkristallen zijn gegeven in Fig. 16. De afwijking van de moiréspatie, berekend volgens (15) (de natuurlijke roosterconstanten zijn ingevuld), is steeds in procenten gegeven. Ook is steeds de standaardafwijking s en het aantal metingen n gegeven. Voorts is in Fig. 16 het totale gemiddelde van $S_{2\bar{2}0}$ gegeven, waarbij z.g. onbetrouwbare metingen niet meegerekend zijn. Een meting is onbetrouwbaar genoemd indien minstens één van de onderstaande drie punten van toepassing is:

- de opname is onscherp
- de moirélijnen zijn niet zo duidelijk door de aanwezigheid van bijvoorbeeld andere moirélijnen of dislokaties
- de moirépatronen zijn niet netjes recht.

Het laatste criterium is natuurlijk enigszins subjectief en kan eventueel aanleiding geven tot een systematische fout.

Uit de resultaten onderaan Fig. 16 blijkt 40 metingen voldoende te zijn voor een betrouwbaar resultaat: vergroting van het aantal metingen heeft nauwelijks een verlaging van s tot gevolg.

De gevonden moiréspaties voor gegloeide dubbelkristallen zijn in Fig. 17 gegeven.

3.5. Bespreking resultaten

De mispassing in het grensvlak van een dubbelkristal kan opgevangen worden door één of meer van de volgende verschijnselen (zie 2.1.):

- elastische rek in de omgeving van het grensvlak
- netwerken van mispassingsdislokaties in het grensvlak
- een gelegeerde tussenlaag in de omgeving van de oorspronkelijke plaats van het grensvlak.

Omdat de moiréspaties van de niet-gegloeide preparaten ongeveer 10% hoger zijn dan berekend op grond van (15), moet er in ieder geval sprake zijn van elastische rek.

Wanneer men de resultaten in Fig. 17 per gloeitemperatuur beschouwt, dan moet men konkluderen dat gloeien op 650 K of lager geen significante verandering in δ teweegbrengt. Gloeien op 695 K doet dit wel: ondanks het geringe aantal metingen is de toename van s significant. Verder lijkt de indruk gerechtvaardigd dat gloeien op 670 K een geringe toename van S veroorzaakt, hoewel dit niet blijkt uit de metingen van preparaat b3. De moiréspaties van de op 670 K gegloeide preparaten zijn gemiddeld 27% hoger dan op de grond van (16) berekend. Vóór het gloeien was dit 10%. Dit betekent dat door het gloeien de mispassing kleiner is geworden. Aan de diffraktiepatronen was echter geen verandering waar te nemen, terwijl, zoals reeds in 3.3. vermeld, ook ~~er moet dus een gelegeerde tussenlaag zijn gevormd~~ geen netwerken van mispassingsdislokaties zijn ontstaan, overigens van een zo geringe dikte dat diffractie aan de laag niet waarneembaar is.

Wanneer een dubbelkristal verwarmd wordt, treedt tussen beide kristallen diffusie op. Zodoende kan er een gelegeerde tussenlaag ontstaan. Heeft de gelegeerde tussenlaag één konstante roosterkonstante, dan zal er bij iedere reflectie een scherp gelokaliseerde reflectiestip ontstaan tussen de beide reflectiestippen van Au en Pd. Au en Pd zijn onderling volledig mengbaar¹³, zodat het ook mogelijk is dat er aan het grensvlak een concentratieprofiel ontstaat, waarbij sprake is van een continu variërende roosterconstante. De extra reflectiestippen zullen dan meer uitgebreid en wazig zijn. In dat geval zullen de extra reflecties, vooral indien de gelegeerde laag dun is, moeilijk of in het geheel niet te ontdekken zijn. In Lit. 15 wordt een methode gegeven om uit de toename van S de dikte van de gelegeerde tussenlaag te berekenen. Wanneer men veronderstelt dat de roosterkonstante van AuPd-legeringen lineair verloopt met het atoompercentage van Au of van Pd (dit is bij goede benadering het geval¹⁴) en dat in beide richtingen een gelijke massa het grensvlak passeert, dan geldt:

$$1 - \frac{S_0}{S} = (h_{\text{Au}}^{-1} + h_{\text{Pd}}^{-1}) \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (16)$$

waarin S_0 = moiréspatie vóór diffusie

S = moiréspatie na diffusie
 h_{Au} = dikte Au-kristal vóór diffusie
 h_{Pd} = dikte Pd-kristal vóór diffusie
 D = diffusiecoëfficiënt voor chemische diffusie;
 er geldt: $D(T) = D_0 e^{-Q/RT}$
 t = gloeiduur
 $\sqrt{Dt}$ = dikte gelegeerde tussenlaag

De veronderstelling dat in beide richtingen van het grensvlak evenveel diffusie optreedt, is voor deze situatie waarschijnlijk niet juist. Met gegevens voor zelfdiffusie van Au en Pd^{16,17} volgt dat de diffusiecoëfficiënt van Au ongeveer 1000 maal die van Pd bedraagt. De berekeningen die hieronder volgen, hebben dan ook voornamelijk een benaderend karakter.

Voor de preparaten a8, a10, b1 en b7 zijn D en $\sqrt{Dt}$ berekend. Hierbij is S_0/S bepaald op grond van de gemiddelde toename van alle gemeten moiréspaties van het betreffende preparaat ten opzichte van het gemiddelde van de moiréspaties van alle preparaten in niet-geglode toestand. Voorts zijn zowel voor h_{Au} als voor h_{Pd} drie verschillende waarden ingevuld, omdat ze niet exakt bekend zijn. Het resultaat is in Fig. 18 gegeven.

In Lit. 16 is voor chemische diffusie van Au en Pd gevonden $D_0 = 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ en een aktiveringsenergie $Q = 1,53 \cdot 10^8 \text{ J Kmol}^{-1}$, zodat de diffusiecoëfficiënt gegeven wordt door

$$D_{\text{Pd-Au}} = 3,2 \cdot 10^{-8} \exp\left\{-\frac{1,84 \cdot 10^4}{T}\right\} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (T \text{ in K}) \quad (17)$$

Uit (17) volgt dat $D_{\text{Pd-Au}}(670 \text{ K}) = 3,95 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ en $D_{\text{Pd-Au}}(695 \text{ K}) = 10,6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. De in Fig. 18 berekende diffusiecoëfficiënten zijn alle van dezelfde orde van grootte; de overeenstemming is dus goed. Volgens de berekeningen bedraagt voor de op 670 K gegloede preparaten de dikte van de gelegeerde tussenlaag 3 à 6% van de totale preparaatdikte. Wanneer de roosterkonstante van de laag variabel is tengevolge van een concentratiegradiënt, is het aannemelijk dat het effect van de laag in een diffraktiepatroon niet zichtbaar zal zijn. Om een extra (uitgesmeerde) reflektiestip zichtbaar te maken, zou zóver gefokussiseerd moeten worden dat de reflektiestippen van Pd en van Au niet meer afzonderlijk afgebeeld zouden kunnen worden.

Zoals reeds in 3.3 vermeld, werd slechts in een enkel geval (Fig. 14) een enigszins regelmatig dislokatiennetwerk gevonden. De dislokatielijnen waren evenwijdig aan $\langle 11\bar{2} \rangle$ -richtingen, zoals bleek uit vergelijking met het diffraktiepatroon of met eventueel aanwezige moirélijnen (zie Fig. 13 en Fig. 14). Waarschijnlijk was er dus sprake van perfecte randdislokaties met $\underline{b} = \frac{1}{2} a \langle 11\bar{2} \rangle$. De spatie van de netwerken was dikwijls echter groter dan verwacht op grond van (3). Zoals in Lit. 12 betoogd, waren er voor mispassingsdislokaties blijkbaar niet voldoende bronnen aanwezig in de vorm van onderbrekingen in de regelmatige structuur bij het grensvlak. Bij de bereiding van de dubbelkristallen was er sprake van groei in monolagen¹², zodat mispassingsdislokaties in het grensvlak moeilijk zullen ontstaan (zie 2.1 en 2.2). Het zou in principe mogelijk zijn dat er dislokaties van het palladiumoppervlak naar het grensvlak bewegen en daar dislokaties in het grensvlak doen ontstaan. Dit kan gebeuren door reactie met partiële Frank-dislokaties (zie 2.2). Wanneer er reeds Frank-dislokaties aanwezig zijn, kan er een reactie optreden van het type^{6,7}

$$\frac{1}{2} a [110] + \frac{1}{3} a [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \rightarrow \frac{1}{6} a [11\bar{2}] \quad (19)$$

Wanneer er geen Frankdislokaties aanwezig zijn, kunnen deze ook ontstaan door een soortgelijke reactie:

$$\frac{1}{2} a [110] \rightarrow \frac{1}{3} a [111] + \frac{1}{6} a [11\bar{2}] \quad (20)$$

In beide gevallen wordt er een partiële Shockleydislokatie in het grensvlak gevormd. Aldus gevormde partiëlen kunnen dan onderling reageren onder vorming van perfecte dislokaties volgens

$$\frac{1}{6} a [11\bar{2}] + \frac{1}{6} a [\bar{1}\bar{2}\bar{1}] \rightarrow \frac{1}{2} a [01\bar{1}] \quad (21)$$

De vorming van dislokaties op deze wijze is echter onwaarschijnlijk, omdat noch vóór noch na het gloeien ringvormige Frankdislokaties waargenomen zijn. De vorming van mispassingsdislokaties moet dus aan het grensvlak gebeuren. Dit volgt ook uit het onderzoek van Lit. 12, waarbij in soortgelijke preparaten, waarvan het Au-oppervlak vóór het opdampen van Pd niet gereinigd was door beschieten met argonionen, wel mispassingsdislokaties gevonden werden. Echter ook in deze preparaten waren de bronnen niet in groten getale aanwezig: de spaties waren altijd nog aanmerkelijk groter dan verwacht.

4. HET EIGENLIJKE ONDERZOEK

4.1. Inleiding

Het doel was om in gegeven preparaten epitaxiale gebieden van Pd op (111)Au te laten ontstaan met daarin netwerken van mispassingsdislokaties en om te bestuderen wat er gebeurt wanneer de roosterkonstante van Pd vergroot wordt doordat Pd waterstof opneemt. Wanneer palladium uitzet, zal de mispassing tussen Au en Pd kleiner worden. Men verwacht dan dat de spatie van de dislokatiernetwerken groter wordt.

Slechts in enkele gevallen ontstonden in bovenbeschreven gebieden dislokatiernetwerken, die echter onregelmatig van vorm en gering van afmetingen waren. Het bleek evenwel dat in sommige preparaten door diffusie van Au een verhoudingsgewijs dunne laag van een AuPd-mengsel op het Pd-kristal ontstond, grotendeels in de tweelingoriëntatie. Hier ontstonden ook netwerken van partiële Shockleydislokaties. Deze preparaten zijn blootgesteld aan een waterstofdruk. Men heeft nu te maken met een substraat waarvan de roosterkonstante aanvankelijk kleiner is dan die van de opgediffundeerde laag. Door oplossen van waterstof in het substraat wordt de roosterkonstante van het substraat juist groter dan die van de opgediffundeerde laag. Door zoveel waterstof te laten oplossen dat het substraat vrijwel geheel overgaat in de waterstofrijke fase, blijkt de toestand van de preparaten zodanig veranderd te kunnen worden dat de dislokatiernetwerken verdwijnen.

4.2. Preparaten en preparaatbehandeling

De bereiding van de preparaten is beschreven in Lit. 10. Palladiumkristallen waren bereid door op mika, waarop eerst een dun laagje Ag opgedampt was, Pd in UHV op te dampen. Nadat het mika was opgelost, waren Pd-kristallen, die een (111)-oriëntatie hadden, op een Mo-gridje gelegd waaraan zij door adhesie vast bleven zitten. De dikte van de Pd-kristallen was ongeveer 70 nm. De meeste kristallen waren in HV enkele minuten op 1020 K verhit, zodat er gaten in waren ontstaan. Op de Pd-kristallen waren, eveneens door adhesie, enige (111)Au-kristalletjes bevestigd, zodanig dat er tussen Au en Pd torsiehoeken waren van 5° à 60° . De bereiding van de Au-kristallen is in 3.2 besproken.

Omdat er gaten in de Pd-kristallen waren, waren er plaatsen waar Au niet door Pd werd bedekt (zie Fig. 19). Gebleken was (Lit. 10) dat, wanneer een preparaat verwarmd wordt, op dergelijke plaatsen door oppervlaktediffusie van Pd (type I in Fig. 19) een epitaxiale Pd-laag kan ontstaan met soms netwerken van mispassingsdislokaties.

De preparaten zijn gegloeid in een verhittingshouder in de EM-400 (sommige preparaten in de EM-300). Voordat de experimenten met waterstof (zie 4.3) gedaan werden, zijn de preparaten bestudeerd in een dubbeltilthouder (meestal in de EM-400). De netwerken zijn meestal zodanig afgebeeld, dat alle dislokatielijnen even sterk waren, dat wil zeggen dat de instraalrichting (bijna) $[111]$ was: alle $\{2\bar{2}0\}$ -reflekties (de belangrijkste reflekties) zijn dan even sterk.

In Fig. 20 zijn de toegepaste gloeibehandelingen gegeven. Men ziet dat uit deze tabel geen richtlijn is af te leiden voor een e  nduidige gloeibehandeling die regelmatige dislokatienetwerken oplevert. De in Fig. 20 gegeven temperaturen zijn die van het koperen verwarmingselement van de verhittingshouder, zoals afgelezen van de op de houder aangesloten meet- en regeleenheid. De warmte moet echter via het Mo-gridje worden overgebracht op het dubbelkristal. Nu is de warmtegeleidbaarheid van Mo (bij 100°C) ongeveer 30% van die van Cu¹⁶. De geleidbaarheid van Pd is nog kleiner, namelijk ongeveer 20% van die van Cu. Men mag dan ook verwachten dat de werkelijke temperatuur van de dubbelkristallen steeds lager is geweest dan in Fig. 20 gegeven is.

Een probleem was dat de Pd-kristallen door hun golvende bewegingen tijdens het gloeien op vele plaatsen losraakten van het gridje, waardoor nog minder van de toegevoerde warmte het preparaat bereikte, terwijl bovendien de preparaten weinig homogeen werden. Later zijn, ter ondervanging van deze moeilijkheid, de preparaten tussen twee Mo-gridjes gegloeid. De preparaten, die nu ontstonden, leken inderdaad minder inhomogeen te zijn, hoewel er nog steeds geen verband was te leggen tussen de gloeibehandeling en het resultaat. Blijkbaar was de bewegingsvrijheid van de preparaten tussen de twee gridjes nog aanzienlijk. Verder dient men te beseffen dat de door opdampen ontstane kristalstructuur van Pd geen hoge graad van perfectie bezit. Het is dan ook zeer goed mogelijk dat er tussen de preparaten onderling verschillen bestonden, bijvoorbeeld wat de betreft de aanwezigheid van kiemen voor dislokaties of voor rekristallisatie.

In Fig. 20 is ook aangegeven in welke preparaten dislokatiernetwerken met "kleine" spatie ontdekt zijn. Deze netwerken zijn minder onregelmatig van vorm en hebben een duidelijk kleinere spatie dan de andere netwerken, waarin van een éénduidige spatie geen sprake is. Bovendien waren de netwerken met kleine spatie meestal groter. Zij bevonden zich op plaatsen waar oppervlaktediffusie van Au (type II in Fig. 19) was opgetreden. In de preparaten M7, L4 en M3 werden de netwerken direkt na het gloeien aangetroffen. In de preparaten N6, C4, M5, K9, K5 en D3 bleken de netwerken pas enige weken ná de gloeibehandeling, tijdens het bewaren op kamertemperatuur, te zijn ontstaan.

4.3. Experimenten met waterstof

De experimenten met waterstof zijn gedaan met de preparaten M7, L4, M5, K9, K5, M3 en D3, waarin de dislokatiernetwerken met kleine spatie zijn gevonden. De proefopstelling is geschetst in Fig. 21. Deze opstelling is bevestigd aan de EM-300. Wanneer waterstof werd ingelaten, kwam deze uit de gasfles eerst terecht in een spiraalvormig gevonden gedeelte van het gasleidingensysteem. Deze spiraal werd gekoeld met vloeibare stikstof, teneinde de in het waterstofgas aanwezige waterdamp te laten kondenseren. Vóórdat waterstof ingelaten werd, moest de preparaatruimte van de EM-300 afgesloten worden. Bovendien werd eerst het leidingensysteem leeggepompt in verband met aanwezige lucht. Dit leegpompen verloopt aldus:

- a. waterstoftoevoer en alle kranen, behalve kraan I, zijn gesloten
- b. pompmotor aan, kraan I dicht en kraan II open
- c. kraan III open

Wanneer de manometer nul aanwees:

- d. kraan III gesloten
- e. waterstoftoevoer open; wanneer de gewenste waterstofdruk is bereikt, de waterstoftoevoer weer dicht

De cyklus c tot en met e, eindigend met c, werd drie tot vier maal herhaald, om het leidingensysteem zoveel mogelijk lucht vrij te maken. Was dit gebeurd, dan kon het inlaten van waterstof beginnen:

- f. waterstoftoevoer open
- g. kraan IV voorzichtig openen
- h. wanneer de gewenste waterstofdruk bereikt is, waterstoftoevoer dicht

Tijdens het inlaten van waterstof bevond het te bestuderen preparaat zich in de koelhouder. In alle bestudeerde preparaten is enige malen

waterstof ingelaten, zoals te zien is in Fig. 22. Wanneer de waterstofdruk enige tijd (meestal ongeveer een uur) op de in Fig. 22 aangegeven druk was geweest, werd de koelhouder geheel gevuld met vloeibare stikstof. De temperatuur van het preparaat daalde dan; afgelezen werd 260 K à 250 K. Het preparaat moest namelijk op een zo laag mogelijke temperatuur gehouden worden, om te voorkomen dat de opgeloste waterstof uit het preparaat zou diffunderen wanneer de preparaatruimte weer werd leeggepompt. Was de preparaatruimte leeggepompt, dan bleek dat de temperatuur nog iets gedaald was, namelijk tot 250 K à 220 K. Werd nu de preparaatruimte weer aangesloten op de rest van de mikroskoopkolom, dan daalde de temperatuur vrij sterk. De temperatuur moest dan bijgeregeld worden met behulp van de stikstofdruk in de koelhouder, opdat het preparaat niet kouder zou worden dan ongeveer 120 K. Dit is ongeveer de temperatuur van de, eveneens met vloeibare stikstof gekoelde, zogenaamde "koude vinger", die dient om kontaminatie aan de preparaten in de elektronenmikroskoop tegen te gaan. De "koude vinger" moet daarom steeds het koudste punt in de kolom blijven.

De experimenten met waterstof waren niet geheel vrij van experimentele problemen. De koelhouder is meer gevoelig voor trillingen in de omgeving. Wanneer de houder met vloeibare stikstof gevuld is, is het preparaat bovendien aan beweging onderhevig. Het gevolg van deze factoren is dat de belichtingstijd voor foto's zeer kort moet zijn (1/8 s is soms niet kort genoeg), waardoor grenzen gesteld worden aan de bereikbare vergroting. Overigens is een korte belichtingstijd geen garantie voor een opname van goede kwaliteit. Bovendien is het moeilijk om bij een relatief geringe vergroting het mikroskoopbeeld scherp te stellen op de gewenste details (de dislokatiernetwerken). Omdat de koelhouder slechts één kantelmogelijkheid heeft, konden soms geen - of slechts weinig - plaatsen in het preparaat worden gevonden met de gewenste diffractie-omstandigheden (zie 4.2).

4.4. Resultaten

4.4.1. Dislokatiernetwerken met grote spatie

In Fig. 20 is reeds aangegeven in welke preparaten door gloeien dislokatiernetwerken zijn ontstaan. In de preparaten O3, B9, K7, L8, L10, M1, M9, N8, N10 en P2 zijn dislokatiernetwerken gevonden, die zowel

wat betreft de vorm als wat betreft de spatie onregelmatig waren. In Fig. 23 zijn enkele van de minst onregelmatige netwerken afgebeeld. Dergelijke netwerken bevonden zich, zoals verwacht was (zie 4.2) op plaatsen waar oppervlaktediffusie van het type I had plaatsgevonden. Het bleek dat per preparaat een tamelijk consistent beeld verkregen werd wanneer van iedere foto steeds de kleinste S_d opgemeten werd. In Fig. 24 zijn de resultaten gegeven. Voor het bepalen van de mispassing ϵ zijn in de diffraktiepatronen meestal de g-waarden van $\{2\bar{2}0\}$ -reflek-ties opgemeten.

De afmetingen van de epitaxiale gebieden waren zó klein dat de diffraktiepatronen, waarvoor een cirkelvormig diafragma met een dia-meter van 20 μm of 40 μm werd gebruikt, altijd tevens informatie geven over de niet-epitaxiale gebieden buiten het gat: zie bijvoorbeeld Fig. 25 en Fig. 26. Onder epitaxiale gebieden worden in dit verband ook verstaan gebieden waar een geringe torsiehoek is van maximaal ongeveer $1,2^\circ$: zie bijvoorbeeld Fig. 27. Er bleek steeds duidelijk onderscheid te zijn tussen deze kleine hoeken en de grotere torsie-hoeken, die altijd minstens enkele graden bedragen.

4.4.2. Dislokatienetwerken met kleine spatie

In de preparaten C4, D3, M5, K5, K9, L4, M3, M7 en N6 zijn, be-halve de in 4.4.1 genoemde netwerken, ook grotere en regelmatigere netwerken met een aanmerkelijk geringere S_d gevonden: zie Fig. 28. Mees-tal zijn de netwerken trouwens sterk onderbroken. De instraalrichting in de elektronenmikroskoop is steeds ongeveer $[111]$ geweest: alle dis-lokatielijnen worden dan ongeveer even sterk afgebeeld (het diffraktie-kontrast is voor alle lijnen gelijk).

Niet in alle preparaten is de oorspronkelijke plaats van de Au-kristalletjes nog vast te stellen. Waar dit wel mogelijk was, is ge-bleken dat de bestudeerde dislokatienetwerken zich bevonden in gebieden waar oorspronkelijk alleen Pd aanwezig was. Men moet dan ook konklude-ren dat hier oppervlaktediffusie van Au (type II in Fig. 19) heeft plaatsgevonden. Er bevindt zich epitaxiaal of in tweelingstand (zie 4.5.2) ten opzichte van het Pd-kristal een (al dan niet elastisch ge-rekte) laag van goud of van een goud-palladiummengsel. Voor het gemak zal in het vervolg gesproken worden over een AuPd-laag. Aangezien de doorstraalbaarheid van deze gebieden in de elektronenmikroskoop onge-

veer gelijk is aan die van het oorspronkelijke Pd-kristal, zal de AuPd-laag dun zijn in verhouding tot het substraat.

In Fig. 29 zijn de gemeten waarden van a_{Pd} en a_{AuPd} gegeven. Het betreft hier uitsluitend diffraktiepatronen van gebieden waar dislokationenetwerken met kleine S_d zijn aangetroffen. Men ziet dat de waarden van a_{Pd} alle redelijk konstant zijn met een gemiddelde van 0,386 nm, dus ongeveer 1% beneden de nominale waarde van 0,3890 nm¹¹. Dit laatste is niet verontrustend, aangezien de kameralengten tot op ongeveer 3,5% nauwkeurig bekend zijn. Men mag dus veronderstellen dat het Pd-substraat niet elastisch gerekt is.

In Fig. 30 zijn de gemeten waarden van S_d en e gegeven. Voor zover mogelijk is steeds S_d in drie verschillende richtingen bepaald. De lijnrichtingen van de dislokaties waren verre van konstant te noemen (zie ook Fig. 28): meer hierover in 4.5.2.

4.4.3. Resultaten experimenten met waterstof

In Fig. 21 zijn reeds de belangrijkste experimentele gegevens van de diverse experimenten met waterstof gegeven. Fig. 31 heeft dezelfde vorm, doch nu zijn de waarden van S_d en e gegeven, alsmede de temperaturen waarbij de opnamen gemaakt zijn. Tevens is met 4 aangegeven wanneer de aanwezigheid van β -Pd (zie 2.6) met behulp van een diffraktiepatroon is vastgesteld. De gevallen, waarin β -Pd ontdekt is, zijn apart vermeld in Fig. 32. Hierin is $g_1 = g_{\text{Pd}}$, $g_2 = g_{\text{AuPd}}$ en $g_3 = g_{\beta\text{Pd}}$, met $g_1 > g_2 > g_3$: zie Fig. 33. Blijkens Fig. 31 en Fig. 32 is aanwezigheid van β -Pd alleen mogelijk wanneer de temperatuur van het preparaat in de koelhouder lager is dan ongeveer 170 K, hoewel dit kennelijk geen voldoende voorwaarde is. Soms is, bij aanwezigheid van β -Pd, reflectiestip 2 niet waar te nemen op een plaats waarvan met redelijk grote zekerheid bekend is dat de reflectie vóór het inlaten van waterstof wel te zien was: zie Fig. 34b. Dit geldt soms ook wanneer alle waterstof weggediffundeerd is: een verklaring hiervoor zal in 4.5.3 gegeven worden. Wanneer alle Pd in de β -fase verkeert, is alleen reflectie 3 waarneembaar: zie Fig. 34a. Vanwege de beweeglijkheid van de preparaten in de koelhouder (zie 4.3) zijn er geen bruikbare beeldopnamen beneden ongeveer 170 K.

4.5. Bespreking resultaten

4.5.1. Dislokatienetwerken met grote spatie

In 2.1 is gesteld dat een epitaxiale film een minimale energie heeft wanneer de opvang van de natuurlijke mispassing op een bepaalde wijze verdeeld wordt tussen elastische rek en mispassingsdislokaties. Uit Fig. 24 blijkt dat de mispassing ruwweg 0,02 bedraagt. De natuurlijke mispassing is 0,05. Neemt men $\nu = 0,4$, $\epsilon_{\text{Pd}} = 400 \text{ Nm}^{-2}$ en $\epsilon_{\text{Au}} = 310 \text{ Nm}^{-2}$, dan volgt uit (1) dat de dikte van de in de gaten gediffundeerde Pd-laag van de orde 10 nm moet zijn.

In 4.4.1 is reeds opgemerkt dat de gaten relatief klein zijn. Hetzelfde kan gezegd worden van de dislokatienetwerken. Alleen in preparaat K5 werd een relatief groot netwerk gevonden (Fig. 23). Dit is overigens het enige geval waarin de dislokaties lijnrichtingen hadden van het type $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Wanneer men veronderstelt dat er sprake is van zuivere randdislokaties, dan zijn de burgersvectoren van het type $\frac{1}{6} a \langle 11\bar{2} \rangle$. In de andere gevallen (zoals in Fig. 25) waren de burgersvectoren dan van het type $\frac{1}{2} a \langle 1\bar{1}0 \rangle$. De verwachte waarden van S_d in Fig. 24 zijn alle berekend volgens (3), waarbij rekening is gehouden met de gevonden waarden van ϵ . Men ziet dat de gevonden S_d steeds hoger is dan verwacht, met name voor preparaat B9. Wanneer er in preparaat K5 sprake is van partiële Shockleydislokaties, dan zal het verschil voor dit preparaat nog iets groter zijn (verwachting: $S_d = 11 \text{ nm}$).

Omdat S_d groter is dan berekend, moeten er nog andere verschijnselen zijn om de mispassing op te vangen. In aanmerking komt bijvoorbeeld de vorming van een gelegeerde AuPd-laag tijdens de gloeibehandeling. In geen enkel diffraktiepatroon is overigens een bewijs gevonden van legeringsvorming. In 3.5 is berekend dat een gelegeerde laag van een zo geringe dikte, dat er in het diffraktiepatroon niets van te zien is, reeds een spatie kan verklaren die 15% hoger is dan verwacht. De in dit hoofdstuk besproken preparaten hebben bovendien een kleinere mispassing dan de in hoofdstuk 3 besproken preparaten, zodat een reflektiestip ten gevolge van een legering nog moeilijker te onderscheiden zal zijn.

Op deze wijze is waarschijnlijk de voor preparaat C4 gevonden S_d te verklaren. Voor preparaat B9 en eventueel K5 (indien er sprake is van Shockleydislokaties) moeten er echter nog andere verschijnselen zijn ter compensatie van de mispassing. Met name in preparaat B9 is ook rekristallisatie gevonden (zie Fig. 20); in mindere mate in preparaat K5. Deze rekristallisatie kan, evenals buiging van het preparaat, die altijd optreedt, ook een gedeelte van de mispassing opvangen.

Uit het feit dat S_d steeds groter is dan berekend, blijkt dat de vorming van mispassingsdislokaties in de gaten moeilijk kan geschieden. De gaten worden omringd door twee éénkristallen, die door adhesie verbonden zijn en waarvandaan moeilijk dislokaties het grensvlak van de epitaxiale laag kunnen binnendringen. Het zal blijken dat de vorming van netwerken met kleine S_d veel gemakkelijker kan geschieden.

4.5.2. Dislokatiernetwerken met kleine spatie

In 4.4.2. is vermeld dat er bij de dislokatiernetwerken met kleine S_d sprake is van een Pd-substraat met epitaxiaal of in tweelingoriëntatie (zie later) een (al dan niet gerekte) AuPd-laag. Meestal worden dergelijke netwerken verspreid over het gehele Pd-kristal gevonden. Echter niet het gehele Pd-kristal was bedekt met dergelijke gebieden. Omdat de doorstraalbaarheid van het Pd-kristal na het gloeien ogenschijnlijk niet veranderd was, zal er sprake zijn van een relatief dunne laag AuPd, dan wel van relatief kleine eilandjes van AuPd. Op plaatsen waar geen netwerken zijn, is de laagdikte of de eilandomvang kleiner dan de kritische waarde. Gelet op de waarden van ϵ (Fig. 30) volgt uit (1) dat de dikte van de AuPd-laag varieert tussen ca. 0,5 nm⁴ en ca. 20 nm. De samenstelling van de laag bevindt zich tussen twee extremen:

- de laag bestaat uit elastisch gerekt Au. Uit Fig. 30 blijkt dat de experimenteel gevonden ϵ ongeveer 0,02 is. Dit zou betekenen dat de Au-laag een elastische rek van ongeveer 0,02 heeft.
- de laag bestaat uit een ^{Pd}Au-legering waarin in het geheel geen elastische rek heerst. Aangezien de roosterkonstante van zo'n legering vrijwel lineair verandert met het atoompercentage van elk van beide elementen¹⁴, zullen er dan gemiddeld iets meer Pd-atomen dan Au-atomen zijn.

Uit fig. 30 blijkt dat per preparaat de mispassing tamelijk konstant is. Omdat in ieder preparaat de laagdikte van AuPd waarschijnlijk niet konstant is (zie hierboven), moeten de verschillen in ϵ tussen de preparaten onderling terug te voeren zijn op een verschil in samenstelling van de AuPd-laag.

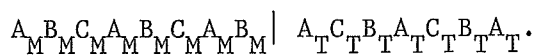
Het is duidelijk dat oppervlaktediffusie van Au een rol speelt bij het ontstaan van de AuPd-laag. Ongetwijfeld treedt tegelijkertijd ook oppervlaktediffusie van Pd op. Dit blijkt reeds uit het feit dat er Pd in de "gaten" diffundeert (zie 4.5.1). In fig. 30 zijn de preparaten van boven naar onderen gerangschikt volgens afnemende S_d en ook, wanneer men K9 en K5 buiten beschouwing laat, volgens toenemend e , dat wil zeggen volgens toenemend Au-gehalte van de AuPd-laag. Tevens lijkt de indruk gerechtvaardigd dat de gloeibehandelingen van boven naar onderen steeds minder "zwaar" worden. Het is evenwel moeilijk om met de verschillende gloeitemperaturen en -tijden een vergelijking te maken. Het is niet mogelijk om door een lineaire combinatie van beide te constateren dat er een verloop is in de "zwaarte" van de gloeibehandelingen. Wel is te zien dat de minst zware gloeibehandelingen onder in de tabel te vinden zijn en de zwaarste bovenin de tabel. Als deze veronderstelling juist is, zou oppervlaktediffusie van Au relatief een minder belangrijke rol spelen naarmate langer of op een hogere temperatuur gegloeid wordt. Een verklaring hiervoor is dat het aantal beweeglijke Pd-atomen, dat zich met de Au-atomen mengt, groter is naarmate de gloeibehandeling zwaarder is, zodat de roosterkonstante van AuPd kleiner is en de mispassing lager.

Het is niet noodzakelijk dat de AuPd-laag sluitend is. De gebieden met dislokatiernetwerken zijn soms zelfs te beschouwen als eilanden. Men zou zich kunnen voorstellen dat de Au-atomen zich bij voorkeur hechten op plaatsen waar veel relief in het Pd-oppervlak is. Hierdoor is het te verklaren dat veelvuldig mikrotweelingen waargenomen worden (Fig. 35) in de buurt van netwerken met kleine S_d . De uiteindelijke AuPd-laag zal dan een dikte hebben die van plaats tot plaats varieert. Hierdoor is het te begrijpen dat soms van gebied tot gebied enige verschillen in e worden gevonden die niet door meeton nauwkeurigheid worden veroorzaakt. Ook is het echter mogelijk dat de verschillen in e worden veroorzaakt door verschil in samenstelling van de AuPd-laag. Dit is natuurlijk niet na te gaan, maar gezien de toch nog redelijk konstante e per preparaat zal deze laatste factor geen belangrijke bijdrage leveren. Men mag dan stellen dat de samenstelling van de AuPd-laag bepaald wordt door de gloeibehandeling (zie hierboven).

De hierboven genoemde mikrotweelingen bleken bij een $\langle 111 \rangle$ -instraal-richting in de elektronenmikroskoop zeer weinig diffraktiekontrast te vertonen. Slechts één type reflectie veroorzaakt het contrast namelijk het type $\frac{1}{9} \{22\bar{4}\}$. Dergelijke reflecties hebben een zeer geringe intensiteit, waardoor zij rond de oorsprong in de reciproke ruimte niet te onderscheiden

zijn, dich wel als satellietreflekties van reflecties als $\frac{1}{3}\{22\bar{4}\}$ en $\{22\bar{0}\}$ (dubbeldiffractie). In fig. 36 is een reflectie van het type $\frac{1}{9}\{22\bar{4}\}$ aangegeven. Maakt men een afbeelding met een dergelijke bundel, dan krijgt men een beeld te zien als in Fig. 37. De lengterichting van de mikrotweelingen is steeds loodrecht op de diffraktievector van de bijbehorende $\frac{1}{9}\{22\bar{4}\}$ -reflectie. Het blijkt dat het contrast van een mikrotweeling uitsluitend door deze bijbehorende $\frac{1}{9}\{22\bar{4}\}$ -reflectie wordt veroorzaakt. Uitsluitend mikrotweelingen geven aanleiding tot reflecties van het type $\frac{1}{9}\{22\bar{4}\}$.

Voor een verklaring van de $\frac{1}{9}\{22\bar{4}\}$ -reflecties beschouwe men Fig. 38. Getekend zijn de atoomrijen in de $|\bar{1}10|$ -richting. Het (111) -vlak in M is horizontaal. De verticale lijnen stellen de $(22\bar{4})$ -vlakken voor (eveneens in M). De schuine lijnen stellen $(11\bar{1})$ -vlakken voor, zowel in M als in T: er is immers een $(11\bar{1})$ -tweeling getekend. Beschouw eerst uitsluitend M. Men kan dit kristal geheel opbouwen door middel van een ABC-stapeling van (111) -vlakken. Is er sprake van een dun kristal (dikte kleiner dan ongeveer 10 nm), zoals in dit onderzoek, dan kunnen er bepaalde typen "verboden" reflecties optreden. In het (111) -vlak van de reciproke ruimte kan men $\frac{1}{3}\{22\bar{4}\}$ -reflecties als verboden reflecties vinden. Wanneer het aantal (111) -vlakken in M niet precies een drievoud is, dan is er niet precies een geheel aantal fcc-cellen. De atoomrijen in de $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -richtingen aan het oppervlak kunnen dan afzonderlijk reflecties geven. Uit fig. 38 blijkt dat de spatie van deze atoomrijen gelijk is aan $3d\{22\bar{4}\}$; daarom spreekt men van $\frac{1}{3}\{22\bar{4}\}$ -reflecties. Omdat deze reflecties uitsluitend aan het oppervlak optreden, zal de relatieve intensiteit alleen van belang zijn wanneer het kristal niet te dik is. Op soortgelijke wijze zijn de $\frac{1}{9}\{22\bar{4}\}$ -reflecties ten gevolge van mikrotweelingen te verklaren. Men beschouwt thans in Fig. 38 de $(11\bar{1})$ -vlakken. Aan weerszijden van het spiegelvlak is de stapeling aldus:



Wanneer men het rooster van M in gedachten doortrekt in T, dan komt iedere A_M terecht op een C_T , iedere B_M op een B_T en iedere C_M op een A_T . De B_T -vlakken zijn dus koïncidentiepunten van het rooster van M. Trekt men de $(22\bar{4})$ -vlakken van M door in T, dan worden precies al deze koïncidentiepunten omvat. ~~In Fig. 38 is te zien dat de stapeling vlakken in M en de koïncidentiepunten in T getekend. De koïncidentiepunten zijn driemaal zo groot als de oorspronkelijke atomen.~~ Verder ziet men dat aan het oppervlak de spatie van de atoomrijen in de $|\bar{1}10|$ -richting gelijk

van T

is aan $9d\{22\bar{4}\}$. Wanneer T dus niet te dik is in de $|111|$ -richting (in het rooster van M), kunnen er reflekties van het type $\frac{1}{9}\{22\bar{4}\}$ optreden. Hoewel er in Fig. 37 in enkele tweelingen details te onderscheiden zijn, is het niet gelukt om de afzonderlijke atoomrijen af te beelden: de spatie bedraagt ca. 0,7 nm en dit is tevens de maximale oplossend vermogen van de EM 400. Verder zou men nog kunnen stellen dat Fig. 38 een iets andere gedaante krijgt wanneer M een Pd-kristal is en T een AuPd-tweeling. Wanneer T echter klein is in de $|111|$ en de $|112|$ -richting, zal T aan elastische rek onderhevig zijn waardoor aan weerszijden van het tweelingvlak dezelfde roosterconstante heerst. Inderdaad werd in het diffractiepatroon, behorende bij een foto met een groot aantal mikrotweelingen, geen afzonderlijke reflectie van AuPd-gevonden

In 4.2. is reeds vermeld dat de dislokatiernetwerken met kleine S_d in sommige preparaten pas enige weken of maanden na de gloeibehandeling ontstonden. Omdat deze preparaten pas bestudeerd zijn nadat de netwerken ontdekt waren, is het niet bekend of, zoals men zou verwachten, de mispassing na het ontstaan van de netwerken groter is geworden. Wel mag men verwachten dat de dikte van de AuPd-laag in dergelijke gebieden niet veel groter zal zijn dan de kritische dikte: deze verwachting wordt gesteund door het feit dat de reflekties van AuPd soms niet of nauwelijks zichtbaar zijn terwijl wel duidelijk dislokatiernetwerken aanwezig zijn.

Uit de experimenteel gevonden waarden van S_d kan men konkluderen dat er sprake is van partiële Shockleydislokaties: de waarden komen, mede gezien de standaarddeviatie in de resultaten goed overeen met de verwachtingen, behalve in de preparaten N6, K9 en K5. Het lijkt er echter op dat voor alle preparaten (behalve D3) S_d aan de lage kant is. Blijkbaar is de efficiëntie van de mispassingsdislokaties minder dan 1. Overigens zijn er in de preparaten N6 en K9 kleine gebiedjes gevonden waarin wel sprake was van zuivere randdislokaties; de spaties bedroegen resp. 14 nm en 10 nm. In het algemeen werden echter in alle preparaten, waarin netwerken met kleine S_d aanwezig zijn, niet konstante lijnrichtingen gevonden; zie bijvoorbeeld Fig. 28a onderaan en Fig. 39a. Men ziet dat de netwerken soms reeds na een afstand van enkele zeshoekige cellen over een hoek van $\frac{\pi}{3}$ gedraaid zijn. Omdat in het knooppunt van drie dislokatielijnen de som van de drie burgersvectoren nul moet zijn, volgt dat een groot aantal dislokaties een gedeeltelijk schroefkarakter moet hebben. De efficiëntie (zie 2.2) zal voor alle preparaten behalve N6, K9 en K5 iets minder dan 1 bedragen. Gezien de rechte evenredigheid van S_d met $|b|$, zal de efficiëntie gelijk zijn aan $\frac{S_d \text{ experimenteel}}{S_d \text{ verwacht}}$.

Zo vindt men voor N6 : $\eta_d = 0,85$

voor K9 : $\eta_d = 0,78$

en voor K5 : $\eta_d = 0,69$.

Uit (6) volgt dan voor N6: $\beta = 0,18 \pi (32^\circ)$

voor K9: $\beta = 0,22 \pi (39^\circ)$

en voor K5: $\beta = 0,26 \pi (46^\circ)$.

Wanneer men de lijnrichting van een dislokatie vergelijkt met een $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -richting, dan is het niet zeker of men β of $(\frac{\pi}{3} - \beta)$ of eventueel zelfs $(\frac{2\pi}{3} - \beta)$ meet (zie Fig. 40). In Fig. 28a en Fig. 39a ziet men dat de lijnrichtingen gemiddeld wel ongeveer van het type $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ zijn, maar het aantal afwijkingen is groot. Zoals boven vermeld, komen afwijkingen tot ongeveer $\frac{\pi}{3}$ voor. Een grotere draaiing is ook mogelijk maar deze zal niet te zien zijn. Hierdoor is het mogelijk dat in een drietal preparaten een aanzienlijke afwijking optreedt. De gedraaide netwerken worden veelvuldig waargenomen in de preparaten N6 en K9. In preparaat K5 zijn vaak afwijkingen van ongeveer $\frac{\pi}{12} = 15^\circ (\sim 60^\circ - \beta)$ gesignaleerd.

Vanwege het gedeeltelijke schroefkarakter van de mispassingsdislokaties verwacht men dat er torsiehoeken tussen Pd en AuPd zullen voorkomen. De torsiehoek is te berekenen volgens (1), waarbij men moet bedenken dat de dislokaties nu opgevat moeten worden als schroefdislokaties met efficiëntie $(1-\eta_d)$.

Zo vindt men voor N6: $\theta = 0,002 (0,1^\circ)$

voor K9: $\theta = 0,004 (0,2^\circ)$

en voor K5: $\theta = 0,005 (0,3^\circ)$

In enkele gevallen zijn torsiehoeken van ongeveer 1° gevonden (zie bijvoorbeeld Fig. 27), maar in de meeste situaties lijkt er sprake te zijn van een epitaxiale oriëntatie (Fig. 39b). Echter uit de diffraktiepatronen blijkt dat noch Pd, noch AuPd een konstante oriëntatie hebben. Gezien de breedte van reflektiestippen zijn er verschillen in oriëntatie die te beschrijven zijn als rotatie om de $|111|$ -richting. Uit een aantal metingen voor preparaat K5 volgen voor Pd oriëntatieverschillen van maximaal ca. $1,5^\circ$ en voor AuPd ca. $0,9^\circ$. Ook in Rieckediffractie, waarbij een gebied van $10 \text{ à } 100 \mu\text{m}^2$ wordt bestreken, vindt men dergelijke oriëntatieverschillen (Fig. 41). Het is dan ook zeer goed mogelijk dat er op sommige (zeer kleine) plaatsen torsiegrenzen voorkomen. De maximale torsiehoek voor K5 bedraagt dan ongeveer $0,75^\circ + 0,45^\circ = 1,2^\circ$. Dit is tevens de maximale "kleine"

torsiehoek die ooit gevonden is (zoals in Fig. 27). Het is nu aannemelijk dat in sommige preparaten (vooral N6, K9 en K5) gemiddeld sprake is van een torsiehoek van enkele tienden van graden.

De aard van de mispassingsdislokaties is ook nog gecontroleerd met de onzichtbaarheidskriteria. In Fig. 42 is de waarde van $\underline{g} \cdot \underline{b}$ gegeven voor perfecte dislokaties en partiële Shockleydislokaties bij gebruik van $\{2\bar{2}0\}$ -reflekties. Wanneer de dislokaties inderdaad Shockleydislokaties zijn, moet er steeds één type dislokatielijn onzichtbaar zijn omdat $\underline{g} \cdot \underline{b} = 0$. Dit blijkt inderdaad het geval te zijn (Fig. 43).

Het feit, dat uitsluitend Shockleydislokaties worden gevonden, wijst erop dat Pd en AuPd in tweelingstand ten opzichte van elkaar staan⁷. Omdat het (111)-vlak het spiegelvlak is, is bij diffraktiepatronen met [111]-instraalrichting geen onderscheid te maken tussen epitaxiale stand en tweelingstand. Beschouwt men echter andere vlakken in de reciproke ruimte, dan zullen alleen die reflekties samenvallen die ook in het (111)-vlak van de reciproke ruimte voorkomen; verder zullen $\{\bar{3}33\}$ - en $\{\bar{5}11\}$ -reflekties samenvallen. Inderdaad bleek dit het geval te zijn bij een aantal diffraktiepatronen van een gekanteld preparaat, waarbij met name $\{110\}$ -vlakken in de reciproke ruimte bekeken zijn.

4.5.3. Experimenten met waterstof

Gezien de waarden van S_d en e in Fig. 31 mag men veronderstellen dat in de meeste experimenten met waterstof geen β -Pd gevormd is. Zoals reeds in 4.4.3 vermeld, wordt β -Pd alleen waargenomen bij temperaturen van 170 K en lager. Het blijkt echter dat zelfs bij deze lage temperaturen waterstof uit het preparaat diffundeert. Foto 34b is ongeveer een minuut na Foto 34a genomen, terwijl geen temperatuurstijging tussen tijds was waar te nemen: men ziet echter dat toch enig α -Pd teruggevoormd is. Dit is waarschijnlijk de reden dat slechts in negen gevallen β -Pd ontstaan is. Meestal is niet, zoals in Fig. 34a, alle Pd in de β -fase omgezet, zodat de aanwezige β -fase zeer snel kan verdwijnen.

Opmerkelijk is dat reflektiestip 2 ten gevolge van AuPd soms verdween tijdens het ontstaan van β -Pd (het verdwijnen zelf is niet waargenomen). Een verklaring zou kunnen zijn dat AuPd door elastische rek pseudomorf wordt op β -Pd. In Fig. 44 zijn enige bijzondere stadia tijdens het ontstaan en weer verdwijnen van β -Pd getekend. De uitgangs-

situatie is 1. Wanneer nu waterstof oplost in Pd, zal het Pd-rooster gaan uitzetten. Op een zeker ogenblik is $a_{\text{Pd}} = a_{\text{AuPd}}$: stadium 2. Er zijn nu geen mispassingsdislokaties nodig: deze kunnen bijvoorbeeld verdwijnen via het grensvlak. Op de oorspronkelijke plaats van een dislokatie kan een AuPd-eilandje zich splitsen in twee eilandjes, zoals in Fig. 44.2 getekend is. De kans dat dit gebeurt zal ongeveer 50% zijn. Hoe meer dislokaties er in het grensvlak aanwezig waren, des te meer eilandjes kunnen er ontstaan. Wanneer nu de β -fase verzadigd raakt aan H zijn er twee mogelijkheden:

- er ontstaan nieuwe mispassingsdislokaties, zoals in Fig. 44.3 is getekend.
- de eilandjes zijn zó klein dat ze door elastische rek de mispassing met het substraat opvangen.

Wanneer H weer uit het Pd diffundeert, is op een zeker ogenblik weer $a_{\text{Pd}} = a_{\text{AuPd}}$: Fig. 44.4. Zowel tussen de stadia 2 en 3 als tussen de stadia 3 en 4 kunnen de eilandjes dicht bij elkaar of verder van elkaar komen te liggen. Gemiddeld zal hun afstand daarom ongeveer gelijk blijven. Wanneer nu alle H wegdiffundeert, zijn er weer twee mogelijkheden:

- de eilandjes vangen door elastische rek de mispassing met het substraat op; eventueel zouden na enige weken of maanden weer dislokatiernetwerken kunnen ontstaan wanneer dit energetisch gunstig is: dit laatste is niet waargenomen.
- er worden weer nieuwe mispassingsdislokaties gevormd: uiteindelijk wordt dit niet waargenomen.

In Lit. 17 wordt gesteld dat het laten ontstaan en verdwijnen van β -Pd beneden de kritische temperatuur van 580 K (zie 2.6) te vergelijken is met plastische deformatie ten gevolge van koudwalsen: de dislokatedichtheden die ontstaan, zijn dienovereenkomstig. Inderdaad zijn de preparaten, waarin de Shockleydislokaties verdwenen zijn, rijk aan dislokaties. Wanneer men de oorspronkelijke toestand van Pd weer terug wil krijgen, moet men herstelgloeien op een temperatuur van minimaal ca. 770 K¹⁷ gedurende lange tijd. Er zal dan echter legeringsvorming tussen AuPd en Pd en eventueel rekristallisatie optreden, zodat de oorspronkelijke toestand van het preparaat niet meer verkregen wordt.

4.6. Samenvatting

De preparaten bestonden uit geperforeerde Pd-kristallen met daarop

enige Au-kristallen. Door gloeien van de preparaten trad oppervlakte-diffusie op van Pd op Au in de "gaten" (type I) en van Au op Pd (type II). De diffusie van het type I leverde kleine epitaxiale gebieden op. De mogelijkheden voor vorming van mispassingsdislokaties waren beperkt, zodat dislokatiernetwerken, indien al aanwezig, een aanmerkelijk grotere spatie hadden dan verwacht.

De diffusie van het type II leverde aanzienlijk grotere dislokatiernetwerken op in een aantal preparaten. Opmerkelijk was dat deze netwerken vaak pas enige weken na het gloeien ontstonden. Waarschijnlijk heeft het op het Pd-oppervlak diffunderende Au zich gemengd met beweeglijke Pd-atomen, waardoor een laag van een AuPd-mengsel ontstaan is met een per preparaat verschillende samenstelling. De dikte van deze laag is op de plaatsen waar dislokatiernetwerken worden gevonden waarschijnlijk van de orde van de kritische dikte in het model van Van der Merwe. Op andere plaatsen is de dikte geringer, of is er in het geheel geen laag. Een veronderstelling is dat de Au-atomen zich vooral hechten op die plaatsen op het Pd-oppervlak waar het reliëf het sterkst: hier vindt men dan ook veelvuldig mikrotweelingen, waarvan het diffraktiekontrast bij $[111]$ -instraalrichting uitsluitend veroorzaakt wordt door reflecties van het type $\frac{1}{9}\{22\bar{4}\}$. Eigenaardig is dat de AuPd-laag zich vrijwel steeds in de tweelingstand ten opzichte van het Pd-kristal bevindt. Tengevolge hiervan worden steeds Shockleydislokaties gevonden. De lijnrichtingen van de dislokaties zijn niet konstant. Hieruit volgt dat de dislokaties gedeeltelijk een schroefkarakter moeten hebben, hetgeen ook uit de spaties volgt. Het randkarakter overheerst: de efficiëntie is bijna gelijk aan 1. Soms is duidelijk een gedeeltelijk schroefkarakter aanwezig: men kan berekenen dat er dan een torsiehoek tussen Pd en AuPd van enkele tienden van graden moet zijn. De geometrie van de diffraktiepatronen is van dien aard dat dit niet uitgesloten is.

Laat men door waterstofopname van Pd enige malen β -Pd ontstaan, dan blijken de netwerken van Shockleydislokaties voorgoed te kunnen verdwijnen. Waarschijnlijk zijn eilandjes van AuPd kleiner dan de kritische afmetingen ontstaan. De oorspronkelijke toestand van de preparaten kan niet meer door gloeien opnieuw verkregen worden.

Literatuuropgave

1. J.H. van der Merwe, J. Appl. Phys. 34 (1963) 123
2. J.W. Matthews, Philos. Mag. 6 (1961) 1347
3. J.W. Matthews, Philos. Mag. 13 (1966) 1207
4. G.J. Ball, Phys. Stat. Sol. (B) 42 (1970) 357
5. D. Cherns and M.J. Stowell, Thin Solid Films 29 (1975) 107
6. H.C. Snijman and J.A. Engelbrecht, Acta Met. 21 (1973) 479
7. D. Cherns and M.J. Stowell, Thin Solid Films 29 (1975) 127
8. W.G. Burgers e.a., Cursusdictaat röntgen- en electronendiffractie, electronenmicroscopie, Delft, 1968 (niet gepubliceerd.)
9. D. Cherns, Thin Solid Films 48 (1978) 385
10. J.G. Erlings and F.W. Schapink, On the in situ relaxation of inter-phase interfaces, Section V.2.4 uit J.G. Erlings, A study of crystalline interfaces by means of electron diffraction and transmission electron microscopy, Delft, 1979 (proefschrift)
11. J.D. Fast, Interaction of metals and gases, Vol. 2: Kinetics and mechanisms, Philips Technical Library, Eindhoven, 1971, blz. 1 t/m 46 en 57 t/m 61.
12. J.G. Erlings and F.W. Schapink, Thin Solid Films 61 (1979) 33
13. J.W. Matthews and J.L. Crawford, Philos. Mag. 11 (1965) 977
14. J. Weerts, Z. Metaalkunde 24 (1932) 138
15. T. van Dijk and E.J. Mittermeyer, Thin Solid Films 41 (1977) 173
16. O. Neukam, Galvanotechnik 61 (1970) 626
17. Handbook of Chemistry and Physics, 56th edition, C.R.C. Press inc.
18. H.C. Jamieson, Journal of the Less Common Metals 50 (1976) 85

Summary

In this investigation, misfit dislocation networks in UHV-prepared epitaxial (111) gold-palladium bicrystals had to be studied by means of TEM and electron diffraction. The purpose was to determine the influence of dilatation of the palladium lattice on these dislocation networks. Dilatation of palladium would be achieved by solving hydrogen interstitially. Because no dislocation networks were found in the bicrystals prepared in this manner, the specimens were heated in the electron microscope. Thus, misfit dislocations could be generated, though the networks were irregularly shaped. Only in a few cases, regular networks could be obtained. However, the heated specimens were unpracticable because of other phenomena induced by heating, especially recrystallization.

Then, the investigation was continued with another type of specimens, consisting of perforated palladium crystals on which some gold crystals had been laid. The perforation of the palladium crystal caused the gold crystals to be uncovered by palladium on certain places. On such places, it had been shown that by heating the specimen, a surface diffusion induced epitaxial palladium layer could be generated, sometimes containing misfit dislocation networks. In this investigation, such networks were hardly found. However, in some specimens, surface diffusion of gold caused twin related layers of a gold-palladium compound to be formed on the palladium crystal. Networks of partial Shockley misfit dislocations were found, as usual in twin boundaries. The dislocations were partly in screw orientation. When enough hydrogen was solved in the palladium crystal, the dislocation networks were found to disappear forever.

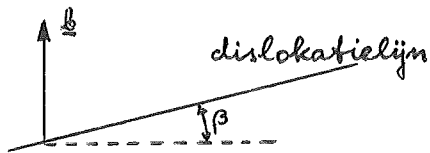


Fig. 1. Dislokatie met gemengd karakter.

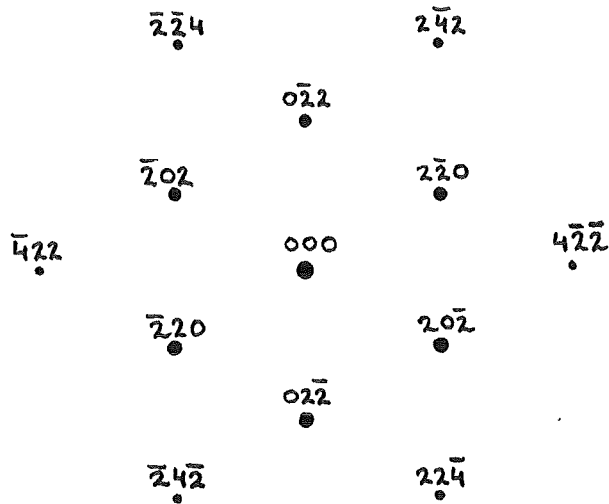


Fig. 2. (111)-vlak van het reciproke rooster van een f.c.c.-éénkristal.

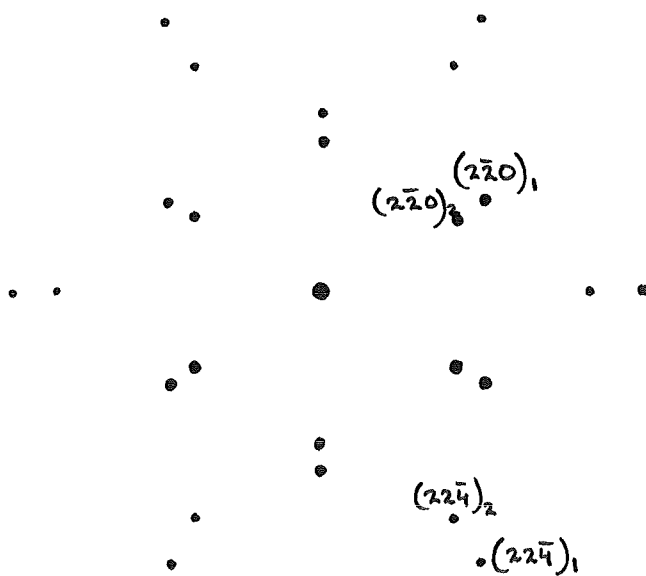


Fig. 3. (111)-vlak van het reciproke rooster van een epitaxiaal f.c.c.-dubbelkristal.

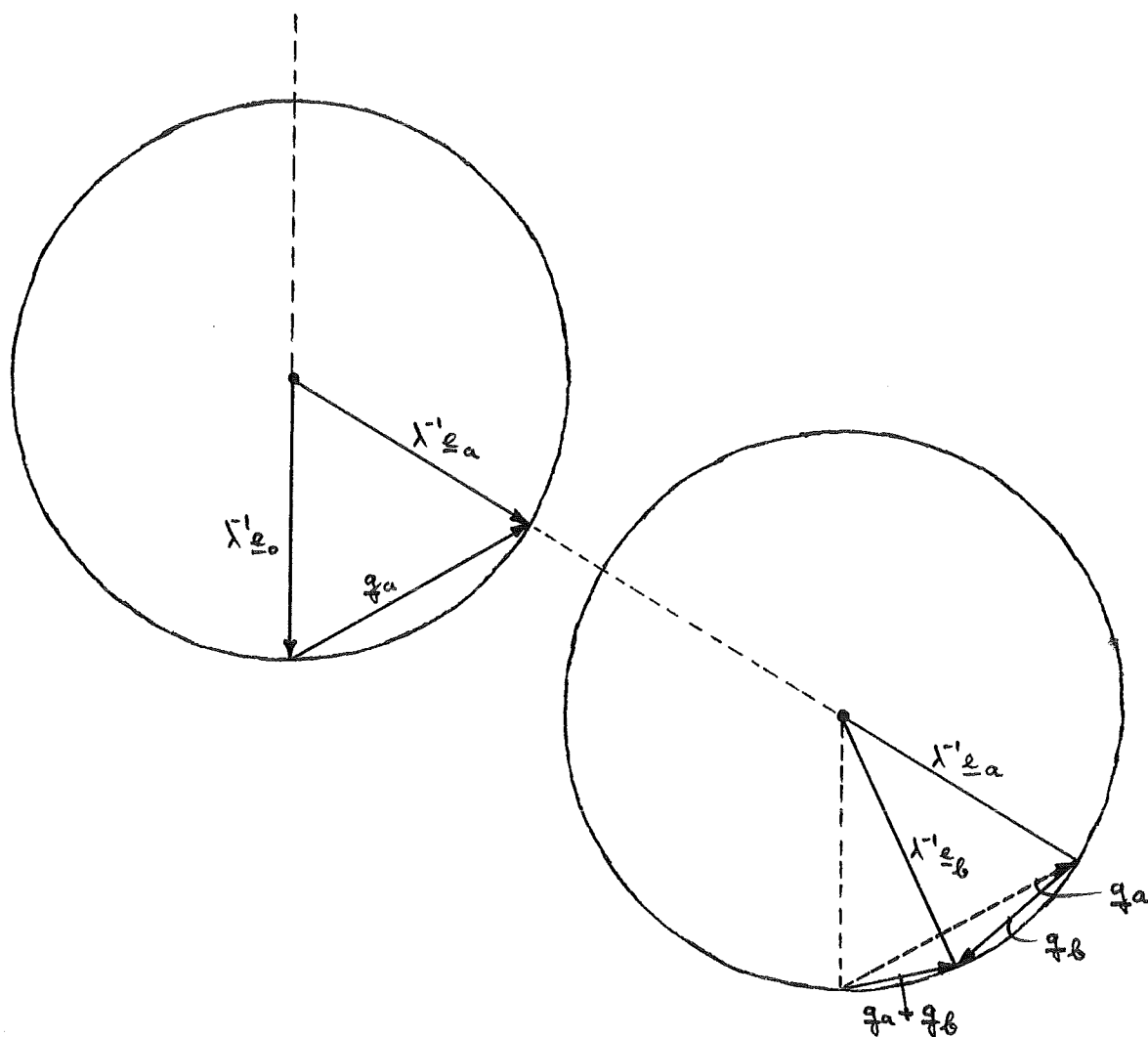
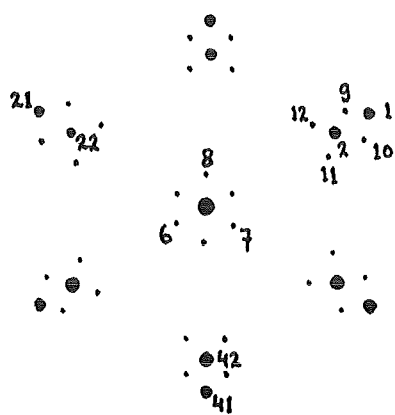


Fig. 4. Een in de richting van $\underline{e}_0$ invallende bundel wordt onderworpen aan diffractie in de richting van $\underline{e}_a$ (diffraktievector $\underline{g}_a$). De aldus gediffrakteerde bundel wordt onderworpen aan diffractie in de richting van $\underline{e}_b$ (diffraktievector $\underline{g}_b$). De netto diffraktievector van deze dubbeldiffractie is $(\underline{g}_a + \underline{g}_b)$.



- 0: (000)
 1: ($2\bar{2}0$)₁
 2: ($2\bar{2}0$)₂
 21: ($\bar{2}02$)₁
 22: ($\bar{2}02$)₂
 41: ($02\bar{2}$)₁
 42: ($02\bar{2}$)₂

 6: ($\bar{2}20$)₁ + ($2\bar{2}0$)₂
 7: ($20\bar{2}$)₁ + ($\bar{2}02$)₂
 8: ($0\bar{2}2$)₁ + ($02\bar{2}$)₂
 9: ($0\bar{2}2$)₁ + ($20\bar{2}$)₂
 10: ($20\bar{2}$)₁ + ($0\bar{2}2$)₂
 11: ($02\bar{2}$)₁ + ($0\bar{2}2$)₂ + ($2\bar{2}0$)₂
 12: ($\bar{2}02$)₁ + ($2\bar{2}0$)₂ + ($20\bar{2}$)₂

Fig. 5. Dubbeldiffractie door interactie van $\{2\bar{2}0\}$ -reflekties van een f.c.c. dubbelkristal.

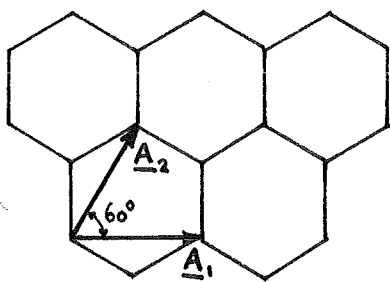
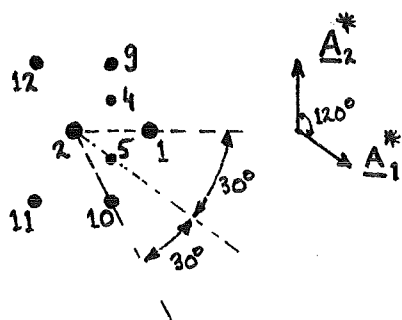


Fig. 6. Treshoekig dislokatiernetwerk.



- 1: ($2P+2, P+1$) ($2\bar{2}0$)₁
 2: ($2P, P$) ($2\bar{2}0$)₂

 4: ($2P+1, P+1$)
 5: ($2P+1, P$)

- 9: ($2P+1, P+2$)
 10: ($2P+1, P-1$)
 11: ($2P-1, P-2$)
 12: ($2P-1, P+1$)
- } dubbeldiffractie:
 } zie Fig. 5

Fig. 7. ($2\bar{2}0$)-reflektie van een dubbelkristal met in het grensvlak een netwerk van perfecte randdislokaties.

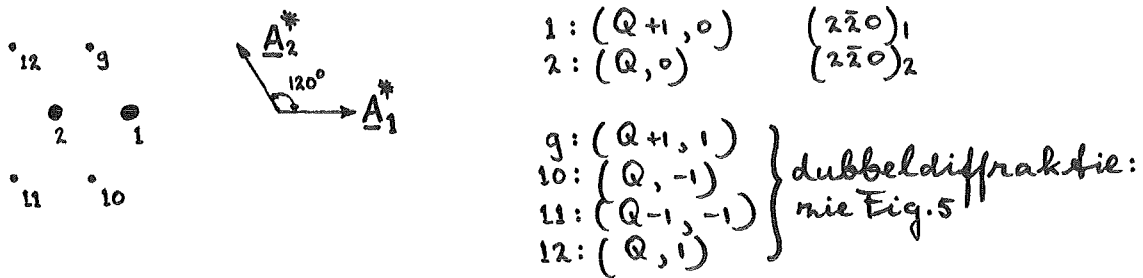


Fig. 8. $(2\bar{2}0)$ -reflektie van een dubbelkristal met in het grensvlak een netwerk van Shockleydislokaties.

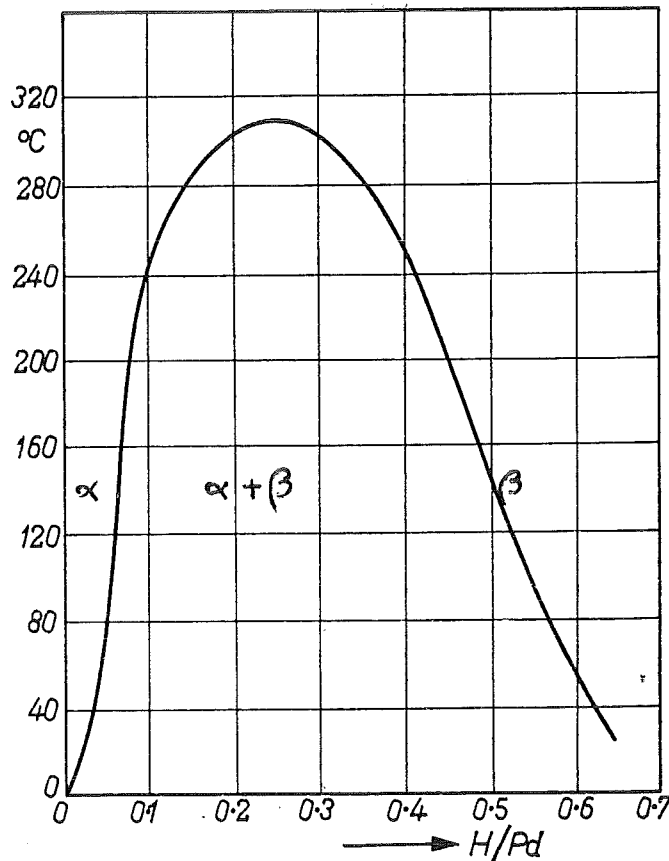


Fig. 9. Equilibrium diagram of the palladium-hydrogen system. The critical temperature is about 300°C . The corresponding values of the concentration and the hydrogen pressure are $H/\text{Pd} \approx 0.27$ and $p(\text{H}_2) \approx 2 \text{ MN m}^{-2}$. For the palladium-deuterium system the critical values are: $T_0 \approx 275^\circ\text{C}$, $D/\text{Pd} \approx 0.25$ and $p(\text{D}_2) \approx 3.5 \text{ MN m}^{-2}$ (GILLESPIE and DOWNS, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2496 (1939)).

(uit lit. 11).

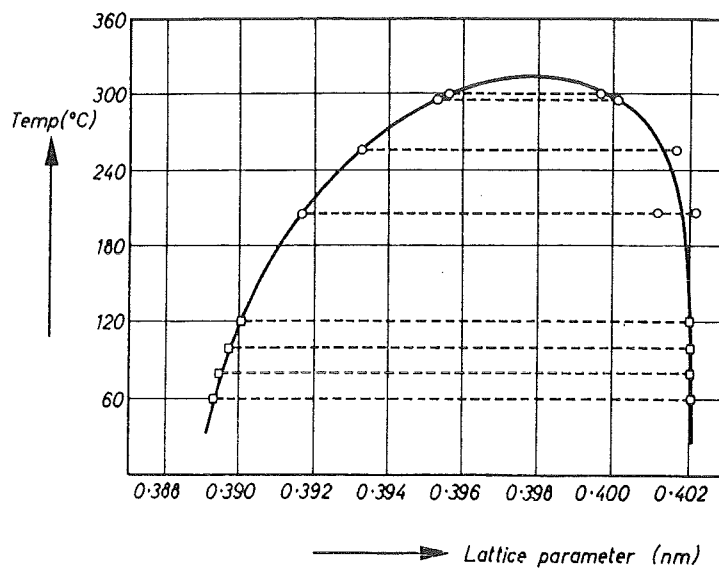


Fig. 10 Lattice parameters of the coexistent fcc phases α and β in the palladium-hydrogen system (squares after Owen and Williams, circles after Maeland and Gibb). (Uit fig. 11).

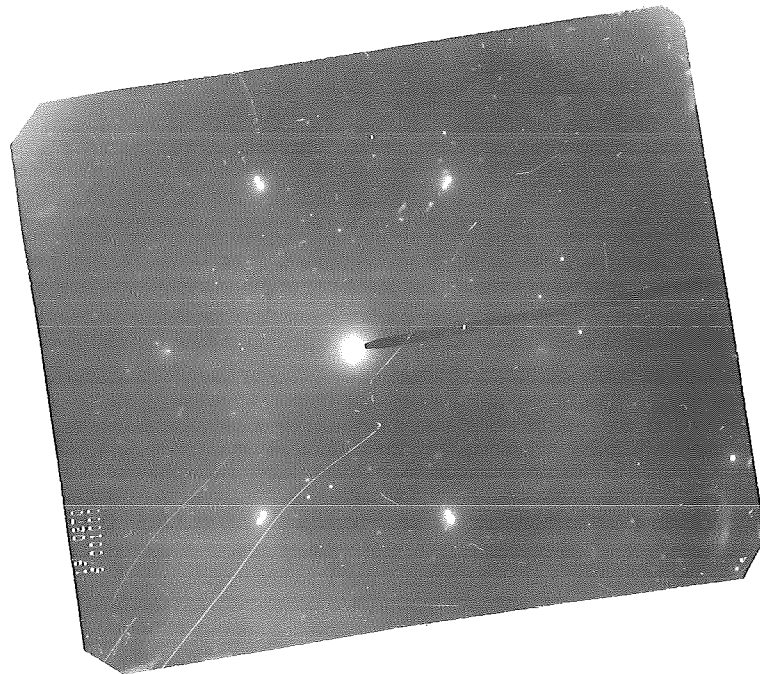
Fig. 11. Gloeibehandelingen van in 3.2 beschreven preparaten.

preparaat	gloeibehandeling
b ₉	60 min en 250 min 570 K
c ₆	10 min 630 K
c ₈	15 min 630 K
a ₂	8 min 650 K
a ₄	15 min 650 K
c ₂	10 min 650 K
c ₄	10 min 650 K
a ₈	20 min 670 K
a ₁₀	25 min 670 K
b ₁	20 min 670 K
b ₃	30 min 670 K
b ₇	60 min 695 K

Fig. 12. Rekristallisatie in dubbelkristal az door gloeien.

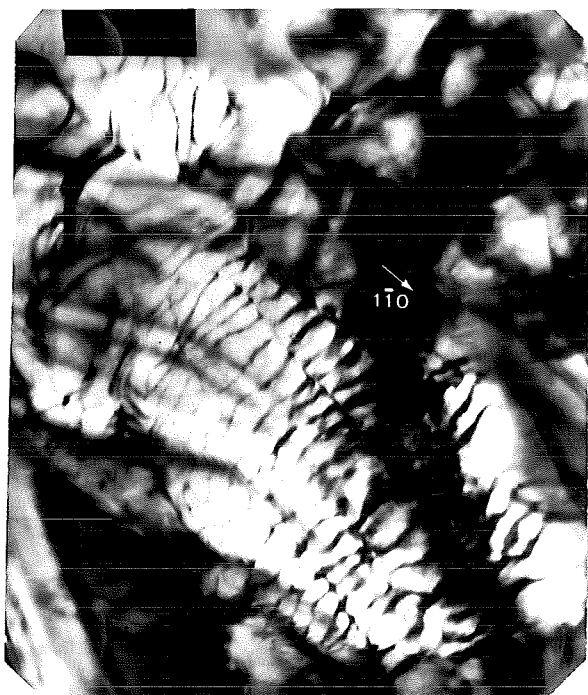


a. 135000x
helderveld

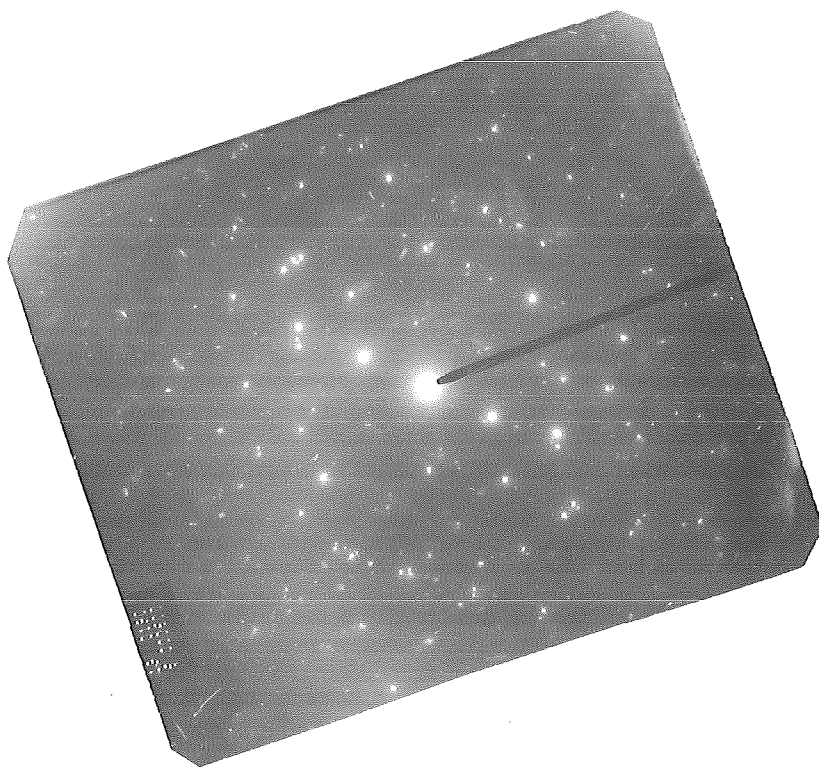


b.

Fig. 13. Dislokaties, ontstaan door gloeien van dubbelkristal a8.

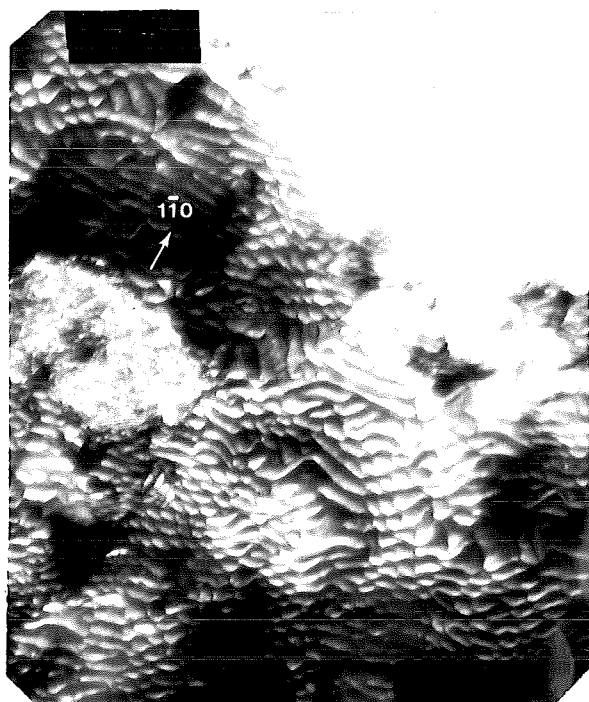


a. 170 000x
helderveld

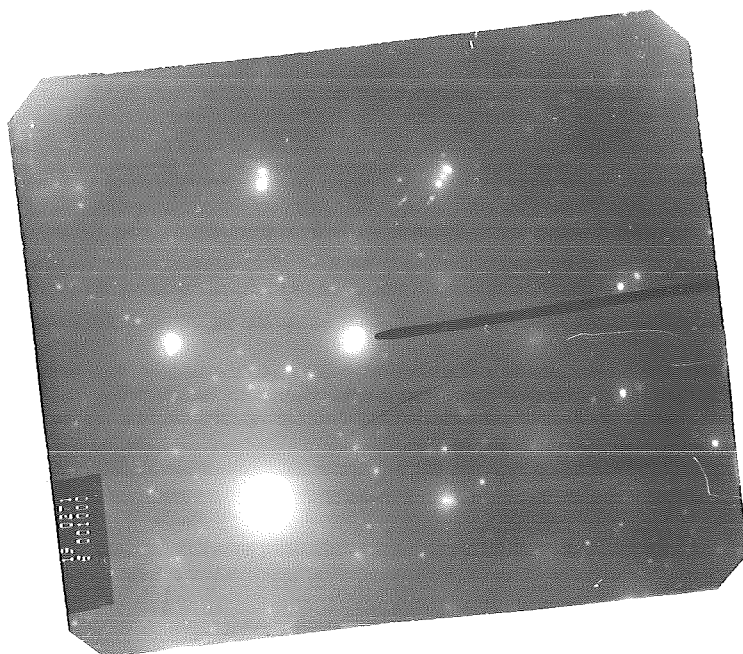


b.

Fig. 14. Dislokatiernetwerken, ontstaan door gloeien van dubbelkristal az.

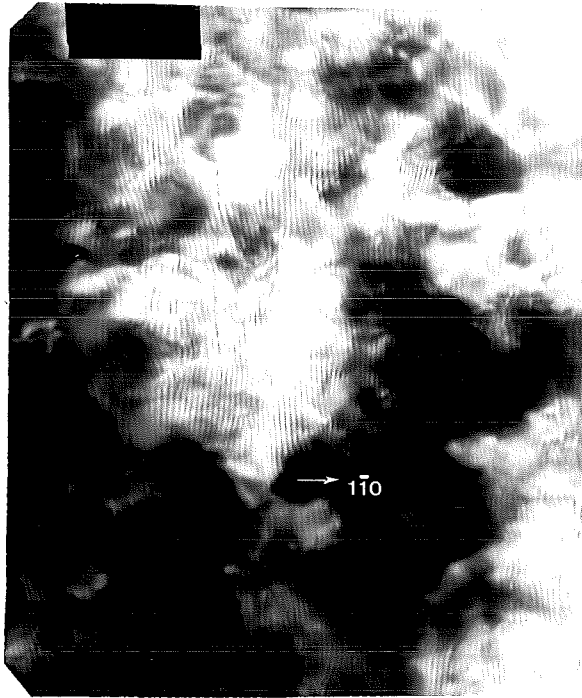


a. 135 000 X
donker veld.
De lijnen, waarvoor
 $g \cdot b = 2$ ($g = 2\bar{2}0$),
zijn dubbel.

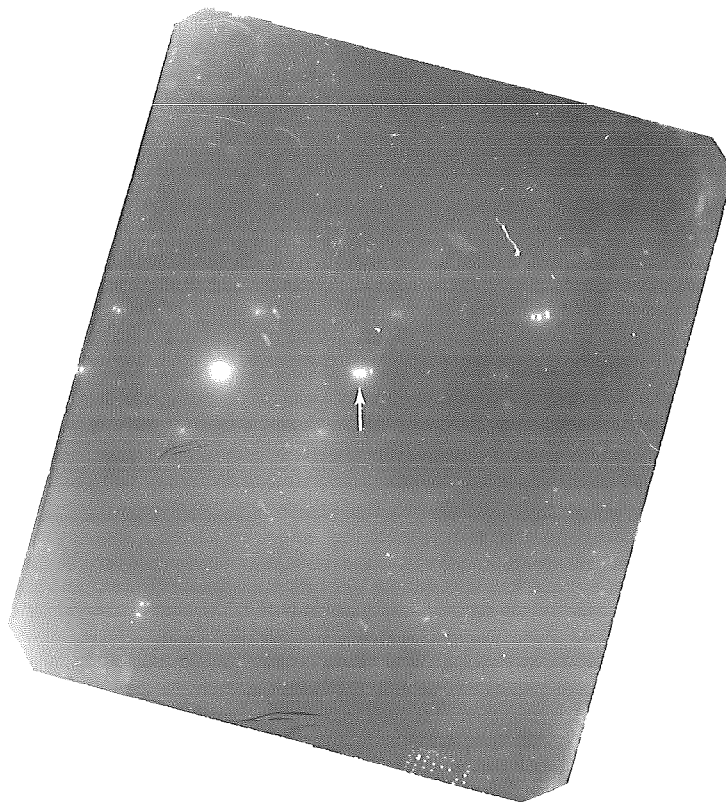


b.

Fig. 15. $\{2\bar{2}0\}$ -moirépatronen in dubbelkristal lg.



a. $275000\times$
donkerveld ($g=2\bar{2}0$)



b.

Fig. 16. Moiréspaties niet-gegloeide preparaten.

prep. →	g	a ₂	a ₄	c ₂	c ₄ ³	a ₈	a ₁₀	b ₁	b ₃	b ₇
$S_{\bar{2}\bar{2}0} \pm s$ (nm)	$3,32 \pm 0,10$ (n=3) +11,8%	$3,15 \pm 0,23$ (n=15) +6,1%	$3,28 \pm 0,09$ (n=3) +10,4%	$3,27 \pm 0,29$ (n=9) +10,1%	$3,17 \pm 0,09$ (n=10) +6,7%	$3,77$ (n=1)	$4,17$ (n=1)	$3,54 \pm 0,09$ (n=2) +19,2%	$3,43 \pm 0,18$ (n=6) +15,5%	$3,15 \pm 0,30$ (n=3) +6,1%
$S_{\bar{3}11} \pm s$ (nm)					$2,78 \pm 0,35$ (n=10) +9,9%					
$S_{33\bar{7}} \pm s$ (nm)	$2,05 \pm 0,09$ (n=4) +9,3%									
$S_{\frac{1}{3}\{22\bar{4}\}_3 \pm s$ (nm)										$5,52 \pm 0,27$ (n=4) +7,4%
$S_{4\bar{2}0} \pm s$ (nm)					$2,01 \pm 0,04$ (n=2) +6,9%					

Alle bovenvermelde preparaten keramen:
(onbetrouwbare metingen niet meegeteld) $S_{\bar{2}\bar{2}0} = (3,29 \pm 0,24)_{nm}$ (n=40) +11%

Idem; maar nu ook meegeteld de dubbel-
kristallen c₄¹, c₆¹, c₆² en c₈¹: $S_{\bar{2}\bar{2}0} = (3,27 \pm 0,23)_{nm}$ (n=78) +10%

Gemiddeld geven alle metingen een spatie die 9,5%
hooger uitvalt dan volgens (15) berekend:
(onbetrouwbare metingen niet meegeteld) +9,5% (n=98)

Fig. 17. Moinéspaties gegløeide preparaten.

gloeiduurt gloeitemp.	240 min 570 K	8 min 650 K	10 min	10 min	20 min	25 min	20 min	30 min	60 min
prep.	bg	a2	a4	c2	c43	a8	a10	b1	b3
$S_{250} \pm s (nm)$		$3,30 \pm 0,22$ (n=5) +11,1%	$3,14 \pm 0,13$ (n=9) +5,7%	$3,26 \pm 0,51$ (n=44) +9,8%	$3,34 \pm 0,18$ (n=21) +12,5%		$3,79 \pm 0,47$ (n=15) +27,6%		
$S_{311} \pm s (nm)$						$3,24 \pm 0,27$ (n=4) +28,1%	$3,09 \pm 0,06$ (n=4) +22,1%	$3,06$ (n=2) +20,9%	$2,62 \pm 0,34$ (n=3) +3,6%
$S_{337} \pm s (nm)$	$2,07 \pm 0,06$ (n=23) +7,3%								$4,40 \pm 0,23$ (n=2) +74%

Fig. 18. Berekende waarden diffusiecoëfficiënt D (in $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) voor chemische diffusie van Au en Pd en dikte gelegeerde tussenlaag $\sqrt{Dt}$.

ingevoerd in (16) $\longrightarrow$		$\frac{S_0}{S} = \frac{109,5}{128}$	$\frac{S_0}{S} = \frac{109,5}{126}$	$\frac{S_0}{S} = \frac{109,5}{121}$	$\frac{S_0}{S} = \frac{109,5}{114}$
h_{Au} (nm)	h_{Pd} (nm)	28 (20 min 670 K)	210 (25 min 670 K)	61 (20 min 670 K)	67 (60 min 695 K)
56 (-20%)	26 (-20%)	1,76 $\sqrt{Dt} = 4,6 \text{ nm}$	1,16 $\sqrt{Dt} = 4,2 \text{ nm}$	0,761 $\sqrt{Dt} = 3,0 \text{ nm}$	3,86 $\sqrt{Dt} = 12 \text{ nm}$
84 (+20%)	26 (-20%)	2,21 $\sqrt{Dt} = 5,1 \text{ nm}$	1,45 $\sqrt{Dt} = 4,7 \text{ nm}$	0,954 $\sqrt{Dt} = 3,4 \text{ nm}$	
70	33	2,75 $\sqrt{Dt} = 5,7 \text{ nm}$	1,81 $\sqrt{Dt} = 5,2 \text{ nm}$	1,19 $\sqrt{Dt} = 3,8 \text{ nm}$	6,03 $\sqrt{Dt} = 15 \text{ nm}$
56 (-20%)	40 (+20%)	2,94 $\sqrt{Dt} = 5,9 \text{ nm}$	1,93 $\sqrt{Dt} = 5,4 \text{ nm}$	1,27 $\sqrt{Dt} = 3,9 \text{ nm}$	
84 (+20%)	40 (+20%)	3,96 $\sqrt{Dt} = 6,9 \text{ nm}$	2,60 $\sqrt{Dt} = 6,2 \text{ nm}$	1,71 $\sqrt{Dt} = 4,5 \text{ nm}$	8,69 $\sqrt{Dt} = 18 \text{ nm}$

Fig. 19. Schematische schets van in 4.2 beschreven preparaten.



I : oppervlaktediffusie van Pd op Au ; in de "gaten"

II : oppervlaktediffusie van Au op Pd .

Fig. 20. Gloeibehandelingen van in 4.2 beschreven preparaten.

prep.	gloeibehandeling	resultaat
B5	opgewarmd tot 960 K afgekoeld van 960 K	rekristallisatie; geen epitaxiale gebieden
B7	65 min 790 K en 20 min 820 K	veel rekristallisatie (kleine kristalletjes); weinig epitaxiale gebieden; dislokaties, echter geen netwerken
B9	5 min 1150 K	bijna alle Pd op Au gediffundeerd; vrijwel overal rekristallisatie; weinig epitaxiale gebieden; veel dislokaties, hier en daar netwerken
C2	20 min 970 K en 7 min 1150 K	als B9, echter geen netwerken van dislokaties
C4	opgewarmd tot 1100 K afgekoeld van 1100 K	grote gaten, waarin epitaxiale laag; dislokatiernetwerken in de meeste gaten; ook meer veel dislokatiernetwerken met kleine S_d
C6	5 min 1010 K	nagenoeg overal rekristallisatie
C10	3 min 1100 K	geen veranderingen te zien
D1	opgewarmd tot 990 K en 30 min 870 K (tussentijds even naar 1030 K)	als B7, echter enige epitaxiale gebiedjes; kleine kristalletjes
D3	30 min 630 K	epitaxiale gebieden met dislokaties; op enige plaatsen netwerken, soms met kleine S_d
K1	40 min 670 K	aanvankelijk geen veranderingen te zien; na enige maanden rekristallisatie
K3	30 min 620 K	als K1
K5	5 min 530 K en opgewarmd tot 810 K afgekoeld van 810 K	enige rekristallisatie; epitaxiale gebieden, waarin op sommige plaatsen dislokatiernetwerken; ook meer veel dislokatiernetwerken met kleine S_d
K7	30 min 930 K	enkele (kleine) epitaxiale gebieden met soms dislokatiernetwerken
K9	16 uur 670 K	dislokatiernetwerken met kleine S_d

(vervolg van Fig. 20)

prep.	gloeibehandeling	resultaat
L4	3 min 860 K	meer veel dislokatieneetwerken met kleine S_d
L8	15 min 920 K (tussentijds even naar 980 K)	meer veel rekristallisatie; meer veel Pd op Au gediffundeerd, waardoor een moeilijk doorstraalbaar preparaat is ontstaan met enige epitaxiale eilandjes; dislokaties, echter geen netwerken
L10	opgewarmd tot 980 K afgekoeld van 980 K	in een bepaald gebied dislokatieneetwerken met tamelijk grote S_d
M1	opgewarmd tot 890 K, 10 min 660 K en 10 min 700 K	veel rekristallisatie; in enkele gebieden onregelmatig gevormde dislokatieneetwerken
M3	15 min 720 K	dislokatieneetwerken met kleine S_d
M5	16 $\frac{1}{2}$ uur 690 K	als K5, echter minder rekristallisatie
M7	20 min 790 K	dislokatieneetwerken met kleine S_d ; rekristallisatie
N6	10 min 820 K	dislokatieneetwerken met kleine S_d
M9	20 min 880 K	enkele dislokatieneetwerken
N8	3 min 970 K, 12 min 820 K en 12 min 910 K	enkele dislokatieneetwerken
N10	3 min 1000 K en 15 min 870 K	enkele dislokatieneetwerken
O3	90 min 570 K en 50 min 620 K	grote epitaxiale gebieden; enkele dislokatieneetwerken
P2	12 min 850 K, 10 min 800 K, opgewarmd tot 1130 K, 95 min afgekoeld van 720 K en 5 min 1020 K	enkele dislokatieneetwerken met meer grote S_d

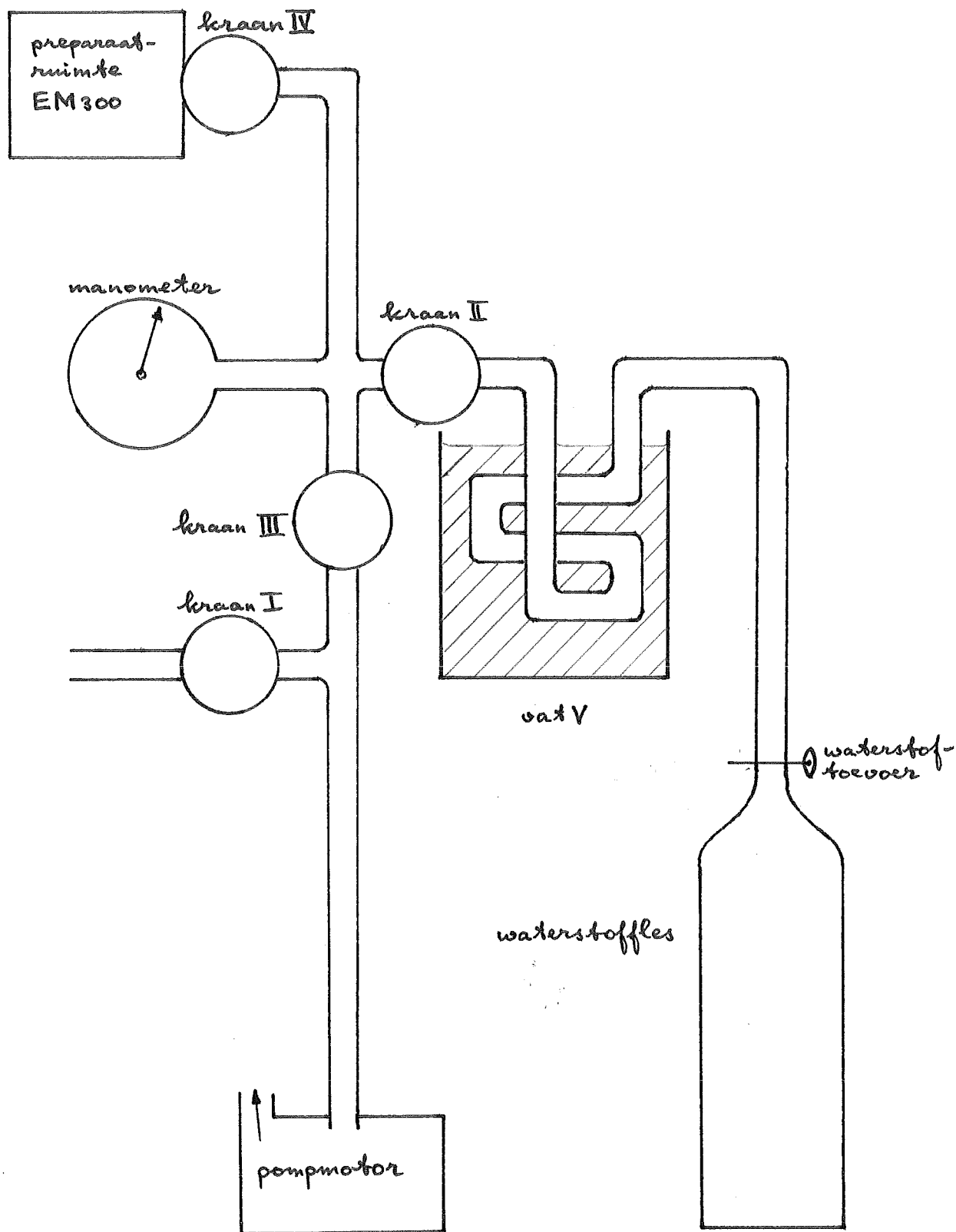


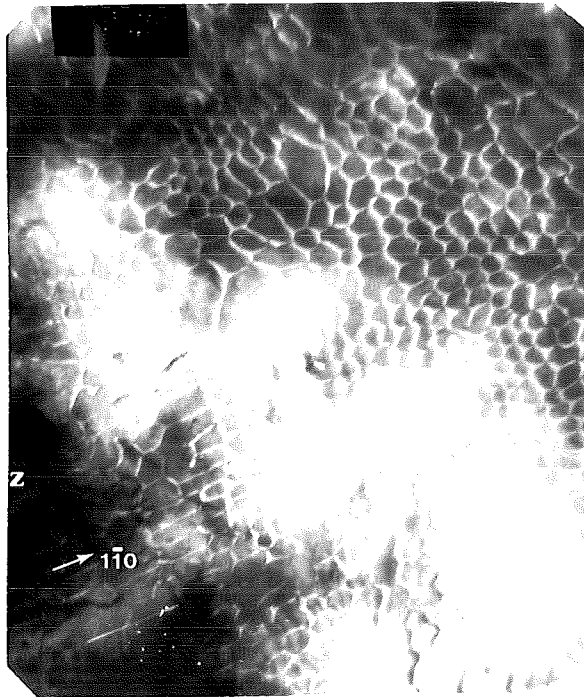
Fig. 21. Proefopstelling bij de experimenten met waterstof.

Fig. 22. Overzicht experimenten met waterstof.

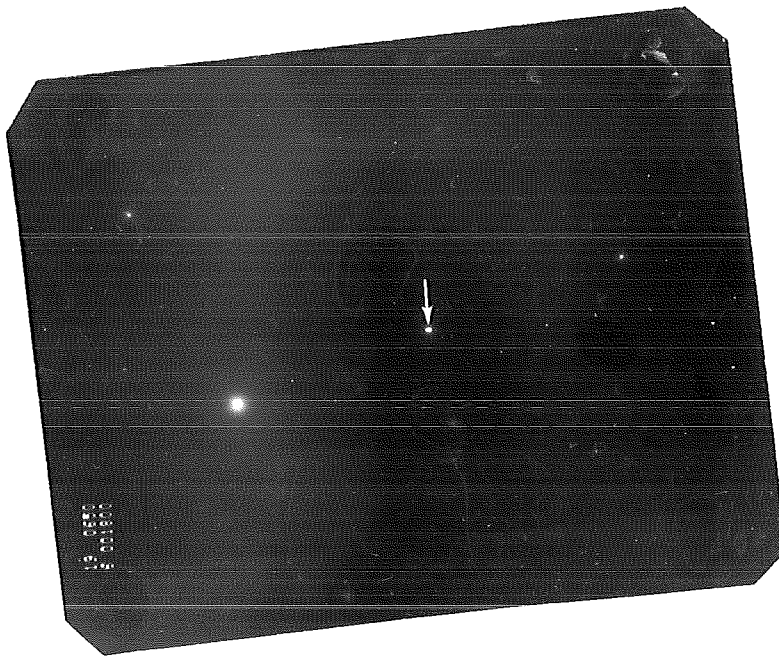
	prep. C ₄	prep. D ₃	prep. M ₅	prep. K ₅	prep. K _g	prep. L ₄	prep. M ₃	prep. M ₇
1 ^e keer H ₂	P _{H₂} = 20 mm Hg ca. 1 uur	P _{H₂} >> 20 mm Hg ca. 8 uur	P _{H₂} = ca. 25 mm Hg ca. 1 uur	P _{H₂} = 20 mm Hg ca. 1 uur	P _{H₂} = 25 mm Hg ca. 1 uur	P _{H₂} = 20 mm Hg ca. 1 uur		
2 ^e keer H ₂			P _{H₂} = 26 mm Hg ca. 1 uur		P _{H₂} = 25 mm Hg ca. 2 uur			
3 ^e keer H ₂	P _{H₂} = 18,5 mm Hg ca. 1 uur							
4 ^e keer H ₂	P _{H₂} >> 20 mm Hg ca. 1 uur			P _{H₂} >> 20 mm Hg ca. 1 uur				
5 ^e keer H ₂								
6 ^e keer H ₂								
7 ^e keer H ₂				P _{H₂} = 30 mm Hg ca. 1 uur				
8 ^e keer H ₂								
9 ^e keer H ₂				P _{H₂} = 25 mm Hg ca. 3 uur				

P_{H₂} >> 20 mm Hg
ca. 1 uur

Fig. 23. Dislokatiernetwerken met grote S_d
in preparaat K5.



a. 105 000 X
donkerveld ($g = 2\bar{2}0$)



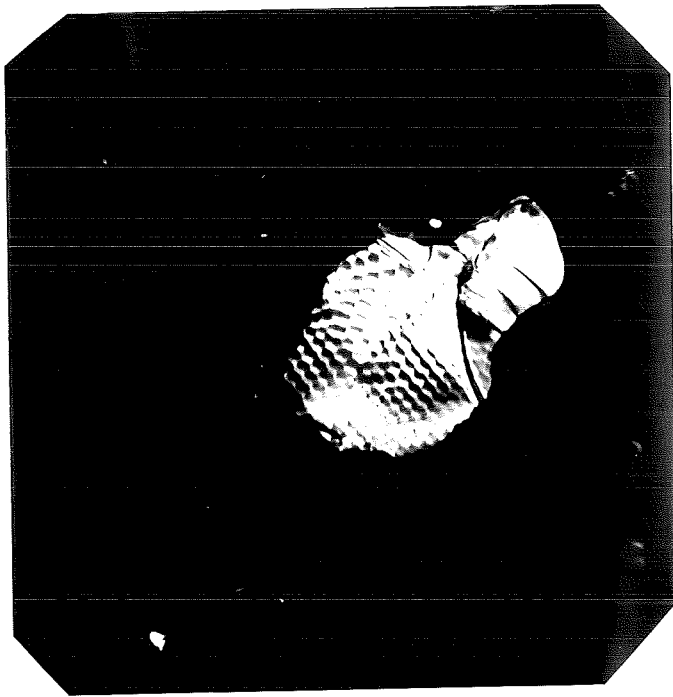
b.

Fig. 24. Resultaten dislokatienetwerken met grote S_d .

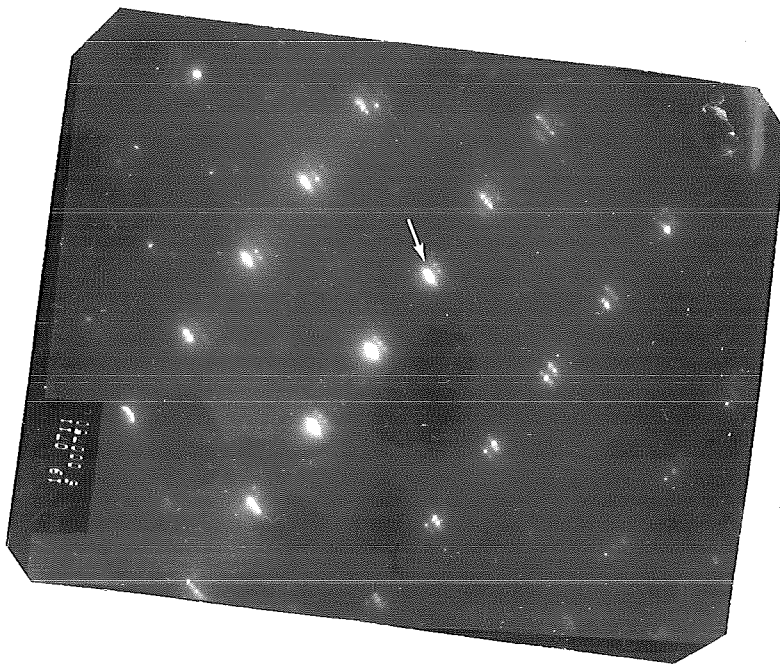
prep.	experimentele ϵ	verwachte S_d (nm)	experimentele S_d (nm)
Bg	0,01	29	58 ± 11 ($n=6$)
C4	$0,021 \pm 0,005$ ($n=4$)	14	16 ± 3 ($n=19$)
K5	$0,016 \pm 0,004$ ($n=21$)	19	23 ± 2 ($n=9$)
K7			16 ± 4 ($n=4$)

De waarden in de kolom „verwachte S_d ” zijn berekend volgens (3), waarbij rekening is gehouden met de experimenteel gevonden waarde van ϵ .

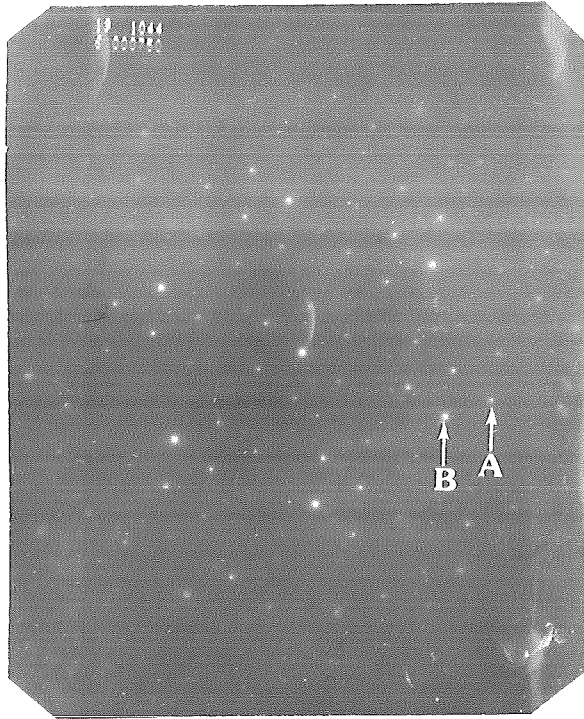
Fig. 25. Netwerken met grote S_d in een "gat" in preparaat C 4.



a. 80000x
donkerveld



b.



A: dubbeldiffractie door interactie van $(2\bar{2}0)_{Au}$ en de "niet-epitaxiale" $(2\bar{2}0)_{Pd}$

B: dubbeldiffractie door interactie van $(2\bar{2}0)_{Pd}$ en de "epitaxiale" $(20\bar{2})_{Au}$

Fig. 26. Diffraktiepatroon van preparaat L4, waarin de oorspronkelijke torsiehoek en de door oppervlaktediffusie (type I) ontstane epitaxiale oriëntatie te zien zijn. Tevens zijn twee soorten dubbeldiffractie te zien (A en B).

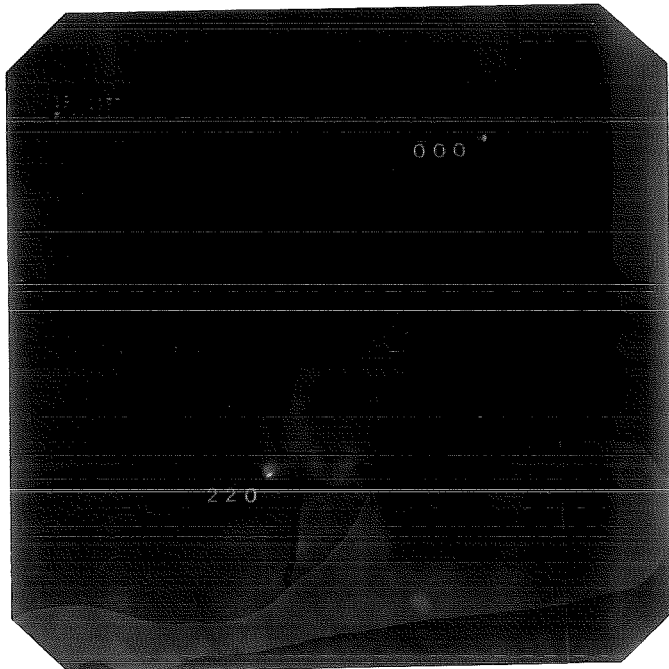
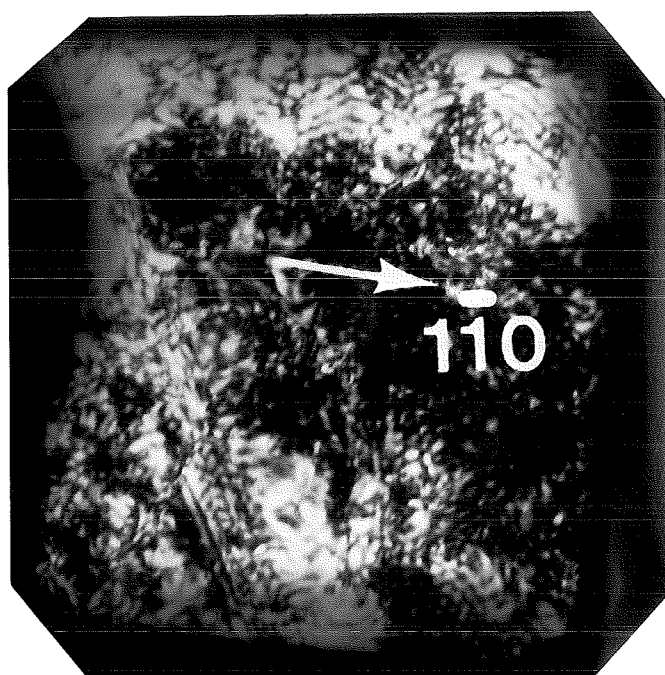
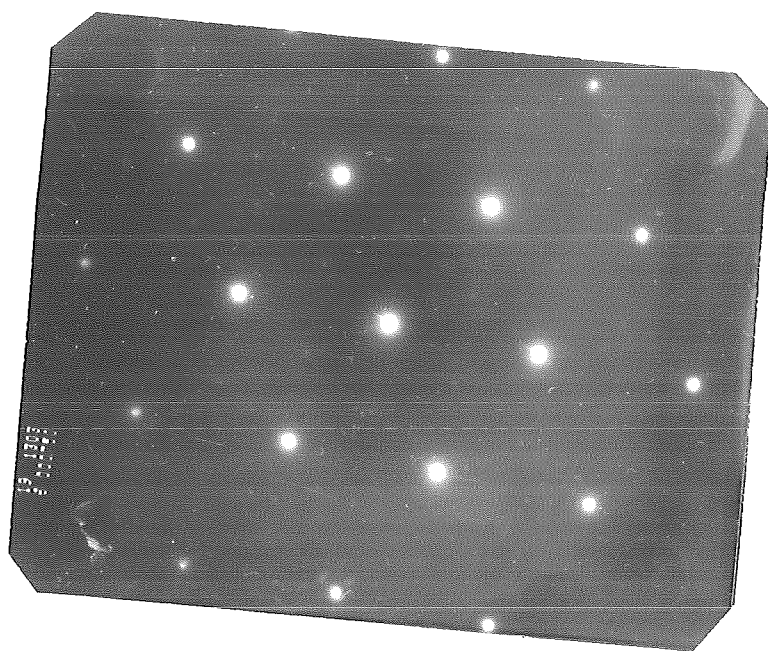


Fig. 27. "Kleine" torsiehoek in preparaat L4 ($1,2^\circ$).

Fig. 28. Dislokatiernetwerken met kleine S_d in preparaat M5.



a. 310 000 x
helderveld



b.

Fig. 29. Uit diffraktiepatronen berekende roosterkonstanten.

foto	prep.	a_{Pd} (nm)	a_{AuPd} (nm)
1453 1459 1463 1473	K5	0,3865 0,3814 0,3887 0,3909	0,3909 0,3865 0,3939 0,3970
1424 1433 1443 1448	Kg	0,3887 0,3857 0,3872 0,3887	0,3947 0,3924 0,3932 0,3947
1476 1480 1486 1490 1496 1501 1484 1493 1500 1505	M5	0,3882 0,3882 0,3835 0,3845 0,3882 0,3817 0,3893 0,3866 0,3899 0,3835	0,3970 0,3950 0,3906 0,3931 0,3970 0,3911 0,3982 0,3943 0,3982 0,3926
1531 1536 1541 1534 1539 1544 1549 1559	N6	0,3863 0,3835 0,3845 0,3891 0,3866 0,3850 0,3824 0,3729	0,3906 0,3897 0,3887 0,3943 0,3910 0,3899 0,3864 0,3775

Gemiddeld: $\bar{a}_{Pd} = 0,386 \text{ nm}$ (ca. 1% beneden de nominale waarde van 0,3890 nm).

Fig. 30. Resultaten dislokatiernetwerken met kleine S_d .

prep.	experimentele ϵ	verwachte S_d (nm)	experimentele S_d (nm)	gloeibehandeling
N6	$0,013 \pm 0,002$ ($n=16$)	12,3 (10,7... 14,4)	$10,4 \pm 1,4$ ($n=25$)	820 K (10 min)
M7	$0,017 \pm 0,002$ ($n=21$)	9,5 (8,5... 10,7)	$9,1 \pm 0,8$ ($n=42$)	780 K (20 min)
L4	$0,020 \pm 0,003$ ($n=15$)	8,1 (6,9... 9,5)	$8,0 \pm 0,7$ ($n=36$)	860 K (3 min)
M5	$0,022 \pm 0,003$ ($n=20$)	7,3 (6,3... 8,5)	$7,0 \pm 0,8$ ($n=24$)	690 K (990 min)
K9	$0,018 \pm 0,003$ ($n=12$)	9,0 (7,7... 10,7)	$7,0 \pm 0,6$ ($n=5$)	670 K (960 min)
K5	$0,016 \pm 0,004$ ($n=21$)	10,0 (8,1... 13,2)	$6,9 \pm 1,3$ ($n=50$)	810 K (ca. 1 min)
M3	$0,029 \pm 0,006$ ($n=13$)	5,5 (4,6... 6,9)	$5,5 \pm 0,8$ ($n=15$)	720 K (15 min)
D3	$0,034 \pm 0,011$ ($n=4$)	4,7 (3,7... 6,9)	$5,4 \pm 1,0$ ($n=17$)	630 K (30 min)

De verwachte waarden van S_d zijn berekend volgens (4), waarbij rekening is gehouden met de experimenteel gevonden waarden van ϵ .

Fig. 31. Resultaten watersofinlaat (1).

	prep. C4	prep. D3	prep. M5	prep. K5
nog geen H_2 -inlaat	*	$S_d = (5,2 \pm 1,0) \text{ nm}$ ($n=17$) $e = 0,034 \pm 0,011$ ($n=4$)	$S_d = (7,0 \pm 0,8) \text{ nm}$ ($n=24$) $e = 0,022 \pm 0,003$ ($n=20$)	$S_d = (5,5 \pm 0,4) \text{ nm}$ ($n=15$) $e = 0,018 \pm 0,006$ ($n=4$)
1 ^e keer H_2 -inlaat	$S_d = 7,8 \text{ nm}$ $e = 0,01$	X	$S_d = 6,6 \text{ nm}$ $e = 0,021$ } 130 K	$S_d = 5,8 \text{ nm}$ ① $e = 0,023$ } 210 K
2 ^e keer H_2 -inlaat	$S_d = 6,4 \text{ nm}$ ① 210 K ②		$S_d = 7,2 \text{ nm}$ $e = 0,023$	$S_d = 7,9 \text{ nm}$ $e = 0,023$
3 ^e keer H_2 -inlaat	②		④ 130 K	$S_d = 8,3 \text{ nm}$ } 230 K $e = 0,017$ ① $S_d = 7,9 \text{ nm}$ } 255 K $e = 0,016$ ①
4 ^e keer H_2 -inlaat	②	$e = 0,036$ ③ 175 K ②		$S_d = 6,8 \text{ nm}$ } 190 K $e = 0,012$ ① $S_d = 8,6 \text{ nm}$ } 255 K $e = 0,012$ ①
5 ^e keer H_2 -inlaat				$S_d = 7,4 \text{ nm}$ } 195 K $e = 0,017$ ① $S_d = 6,7 \text{ nm}$ $e = 0,012$ ①①
6 ^e keer H_2 -inlaat				$S_d = 6,9 \text{ nm}$ } ⑤ $e = 0,017$ ① $S_d = 7,4 \text{ nm}$ $e = 0,014$
7 ^e keer H_2 -inlaat				$e = 0,015$ ④ 145 K $S_d = 6,6 \text{ nm}$ $e = 0,015$
8 ^e keer H_2 -inlaat				②
9 ^e keer H_2 -inlaat				②
g ^e keer H_2 -inlaat				④ 155 K

Door de betekenis van de omcirkelde cijfers zie volgende pagina.

* netwerken met kleine S_d zijn ontdekt na 1^e keer H_2 -inlaat.

Fig. 31. Resultaten waterstofinlaat (2).

	prep. Kg	prep. L4	prep. M3	prep. M7
nog geen H ₂ -inlaat	$S_d = (7,0 \pm 0,6) \text{ nm}$ (n=5) $e = 0,018 \pm 0,003$ (n=12)	$S_d = (7,7 \pm 1,1) \text{ nm}$ (n=11) $e = 0,022 \pm 0,004$ (n=5)	$S_d = (5,1 \pm 0,5) \text{ nm}$ (n=9) $e = 0,030 \pm 0,001$ (n=6)	$S_d = (8,6 \pm 0,7) \text{ nm}$ (n=9) $e = 0,015 \pm 0,001$ (n=7)
1 ^e keer H ₂ -inlaat	④ 170 K	$e = 0,019$ ④ 140 K $S_d = 8,3 \text{ nm}$ ① $e = 0,016$ ①	$e = 0,028$ 215 K $S_d = 5,5 \text{ nm}$ ① $e = 0,025$	$S_d = 9,0 \text{ nm}$ $e = 0,019$
2 ^e keer H ₂ -inlaat	④ 155 K	$S_d = 7,2 \text{ nm}$ $e = 0,019$	$e = 0,015$ 255 K $S_d = 5,7 \text{ nm}$ $e = 0,028$	$S_d = 8,3 \text{ nm}$ ① $e = 0,020$ } 230 K $S_d = 8,1 \text{ nm}$ $e = 0,016$
3 ^e keer H ₂ -inlaat		$S_d = 7,5 \text{ nm}$ $e = 0,018$ } 230 K $S_d = 6,9 \text{ nm}$ $e = 0,019$ } 260 K	$e = 0,04$ ①① 250 K ②	
4 ^e keer H ₂ -inlaat		$S_d = 7,4 \text{ nm}$ $e = 0,018$ } 235 K	② 170 K $e = 0,033$ ③	$e = 0,017$ ④ 165 K $S_d = 8,9 \text{ nm}$ $e = 0,019$
5 ^e keer H ₂ -inlaat		$S_d = 9,1 \text{ nm}$ ① $e = 0,018$ } 245 K $S_d = 7,2 \text{ nm}$ $e = 0,022$		$e = 0,015$ ④ 140 K $S_d = 11 \text{ nm}$ ① $e = 0,016$ } 160 K $e = 0,018$
6 ^e keer H ₂ -inlaat		$S_d = 8,0 \text{ nm}$ ① $e = 0,015$ } 175 K $S_d = 8,8 \text{ nm}$ $e = 0,018$		$S_d = 9,2 \text{ nm}$ ① $e = 0,019$ } 165 K $S_d = 8,9 \text{ nm}$ $e = 0,020$ } 275 K
7 ^e keer H ₂ -inlaat				② 155 K $e = 0,015$ ①①
8 ^e keer H ₂ -inlaat		④ 150 K ②		

- ① kwaliteit van de foto benadeelt meetnauwkeurigheid
- ② foto's mislukt of onbruikbaar
- ③ niet zeker of foto juist geïnterpreteerd is
- ④ β-Pol ontstaan
- ⑤ temperatuur niet bekend.

Fig. 32. Overzicht van de situaties waarin β -Pd is ontstaan.

preparaat	temp.	g_1/g_2	g_1/g_3	g_2/g_3
K5 (6 ^e keer H_2)	145 K	1,017	1,034	1,016
K5 (9 ^e keer H_2)	155 K	alleen refl. 3 aanwezig		
K9 (1 ^e keer H_2)	170 K	-	1,032	-
K9 (2 ^e keer H_2)	155 K	alleen refl. 3 aanwezig		
L4 (1 ^e keer H_2)	140 K	1,019	1,028	1,009
L4 (8 ^e keer H_2)	150 K	-	1,032	-
M5 (2 ^e keer H_2)	130 K	-	1,031	-
M7 (4 ^e keer H_2)	165 K	1,017	1,029	1,011
M7 (5 ^e keer H_2)	140 K	1,015	1,030	1,015

Fig. 33. Reflekties ten gevolge van α -Pd (1), AuPd (2) en β -Pd (3)
in preparaat M₃.

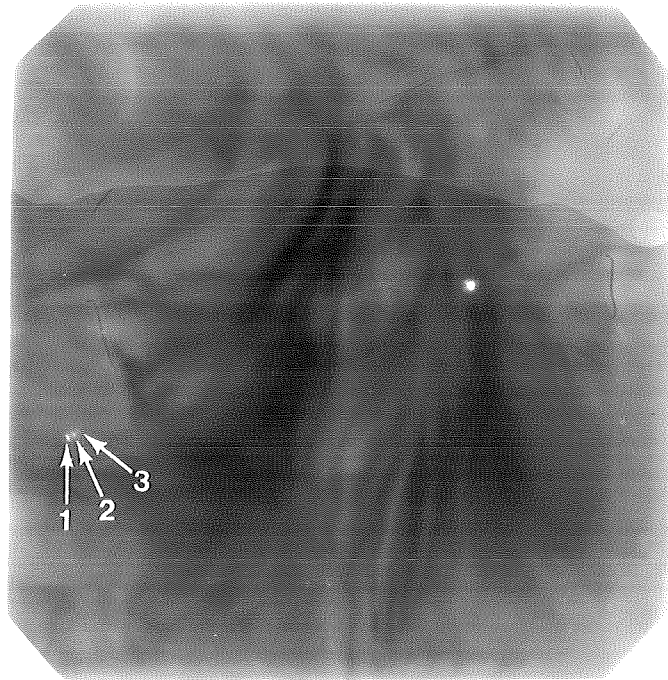
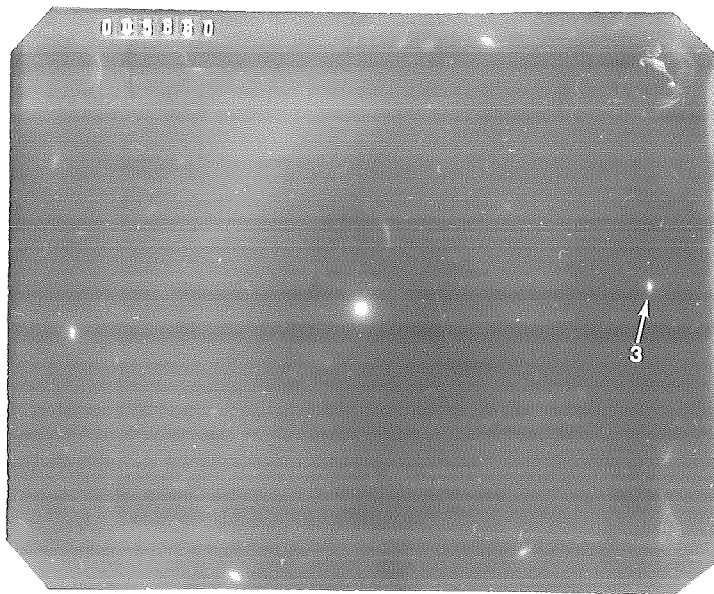
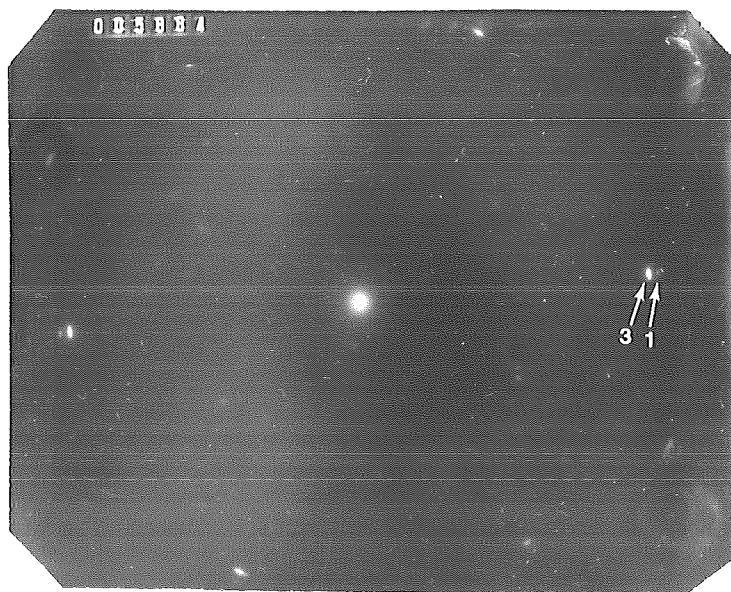


Fig. 34. Reflekties ten gevolge van α -Pd en β -Pd in preparaat M5.

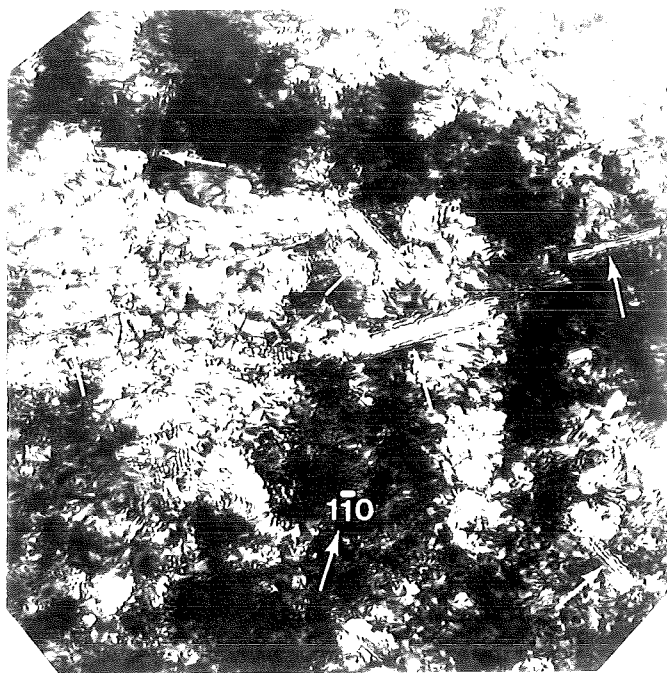


a. Orijwel uitsluitend β -Pd (stip 3).



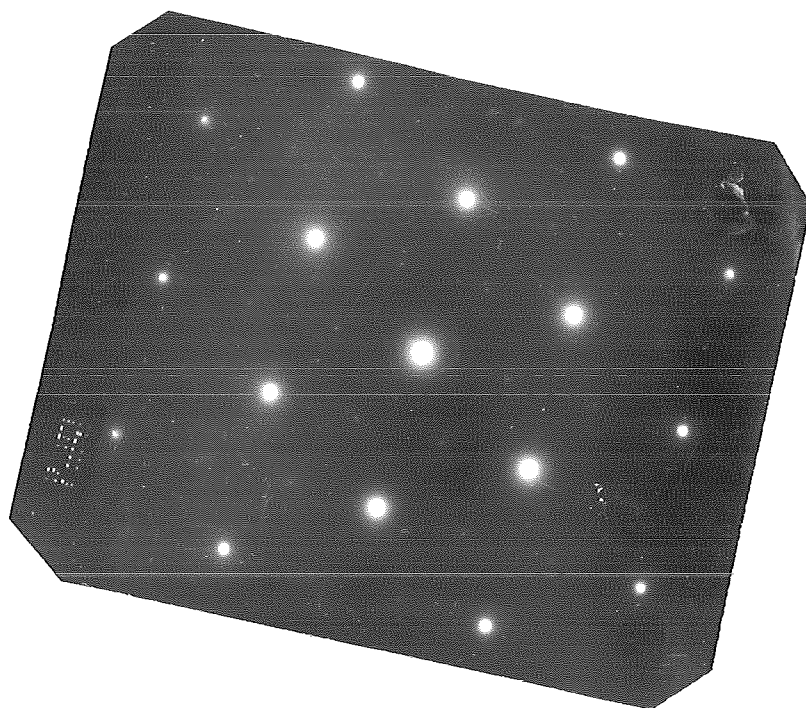
b. Naast β -Pd is reeds een beetje α -Pd (stip 1) teruggevormd.

Fig. 35. Mikrotweelingen in preparaat Kg.



Enige mikrotweelingen zijn met pijltjes aangeduid.

a. 90000x
helderveld.



b.

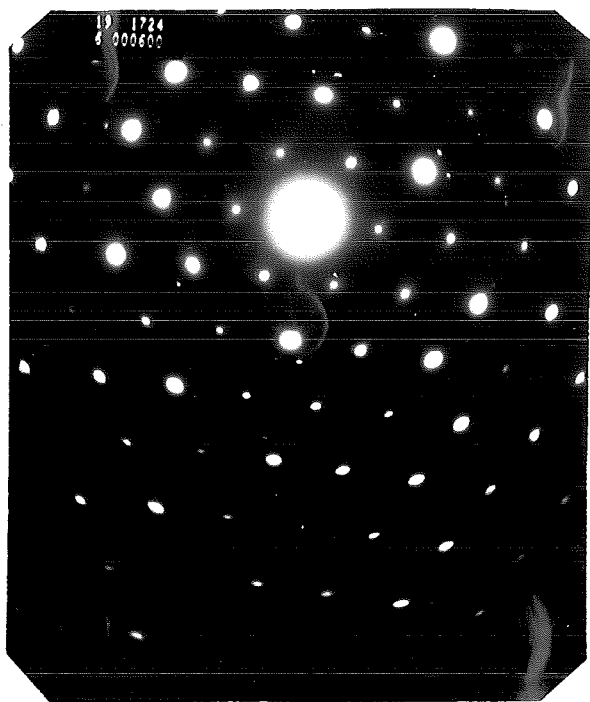


Fig. 36. Reflektie van het type $\frac{1}{9}\{2\bar{4}2\}$, in dit geval als verteltie-reflektie van een $\{2\bar{2}0\}$ -reflektie.

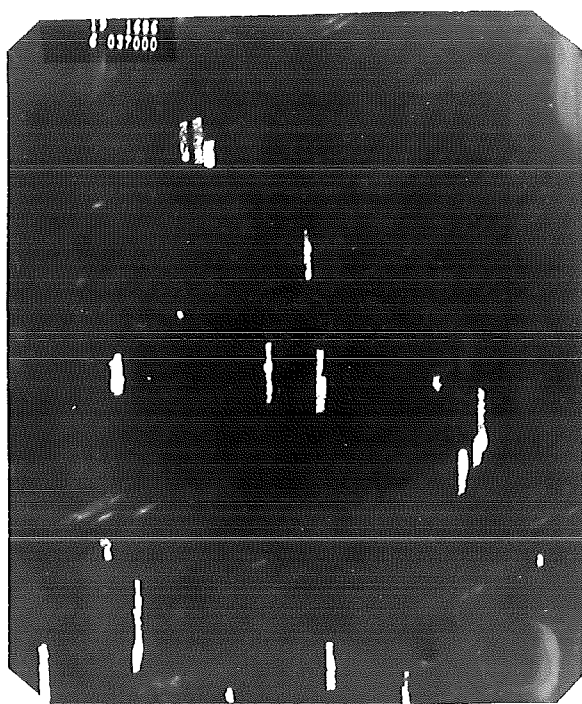


Fig. 37. Mikrotweelingen, afgebeeld met een gereflekteerde bundel van het type $\frac{1}{9}\{22\bar{4}\}$. De lengte-richting staat loodrecht op de diffraktievector van de bundel die voor beeldvorming gebruikt wordt.
37000x.

Fig.38. Projectie van een $(11\bar{1})$ -mikrotweeling op het $(1\bar{1}0)$ -vlak. M=matrix; T=tweeling.

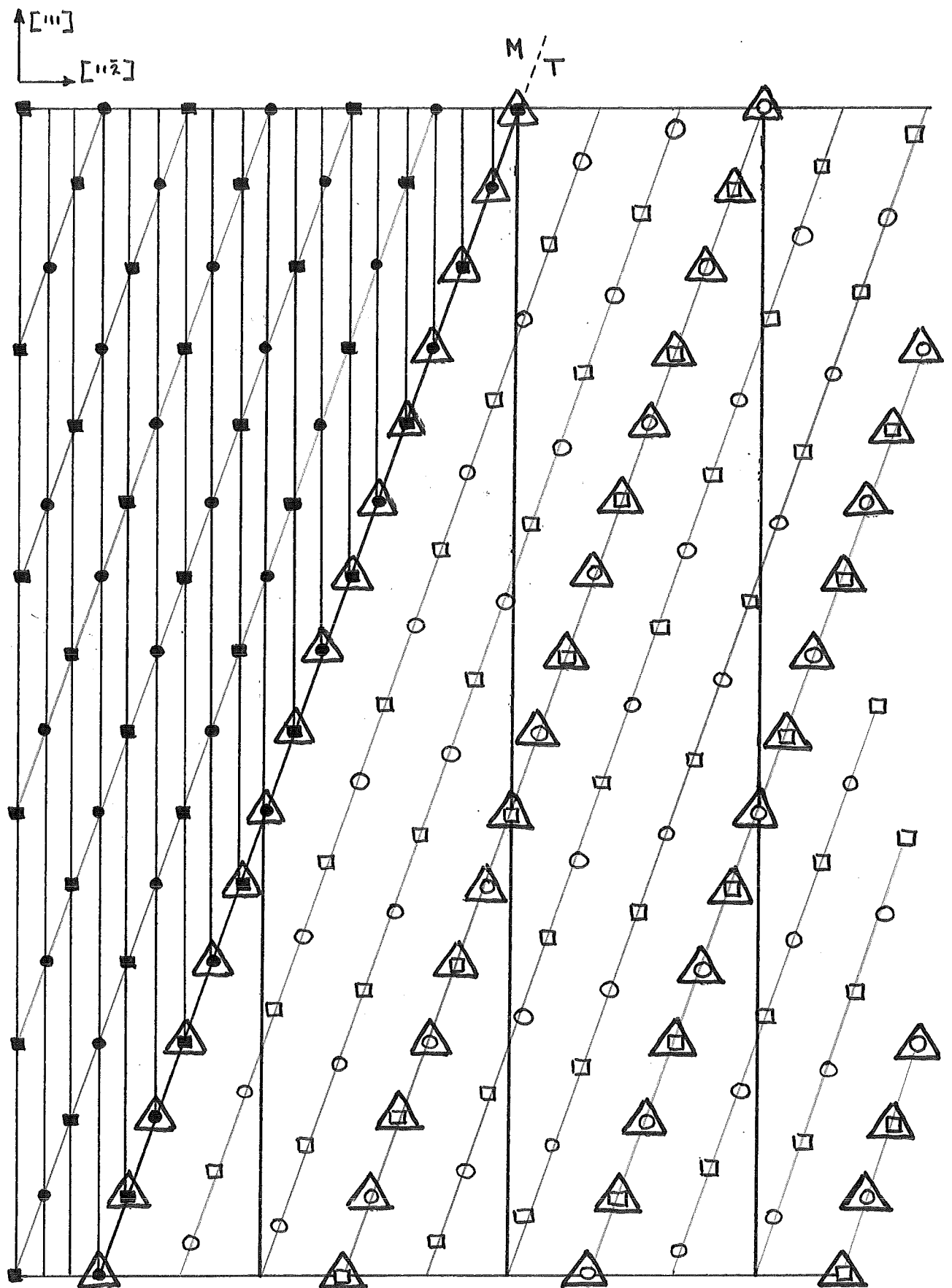
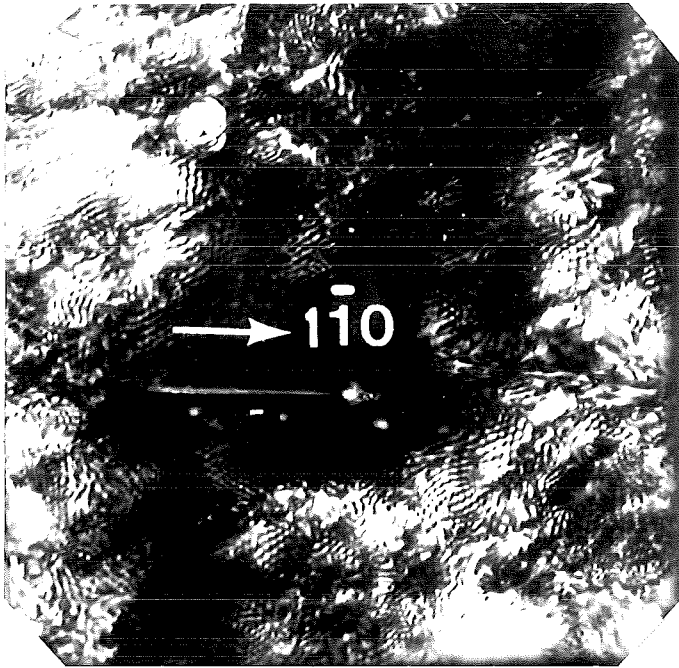
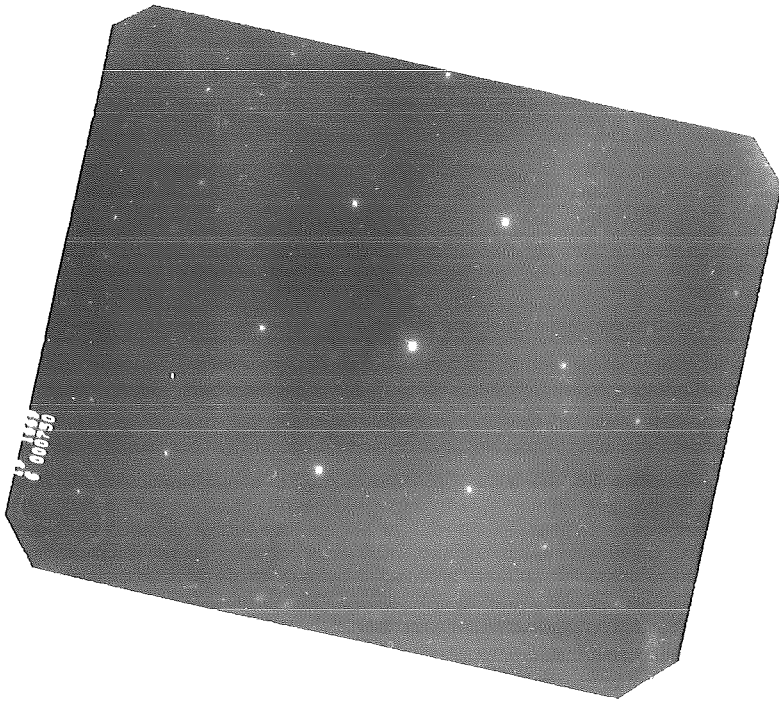


Fig. 3g. Dislokatiernetwerken met kleine S_d in preparaat M5, bestaande uit dislokaties met variërende lijnrichting.



a. 150 000 X
helderveld



b.

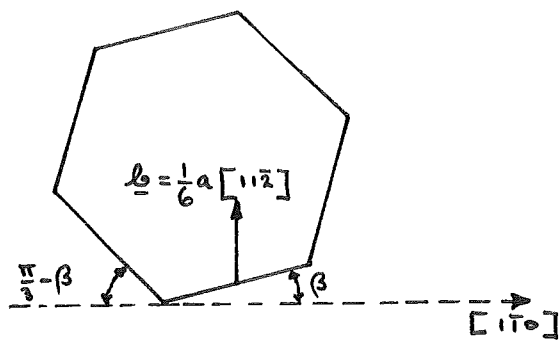


Fig. 40. Hexagonale cel van een dislokatiennetwerk.

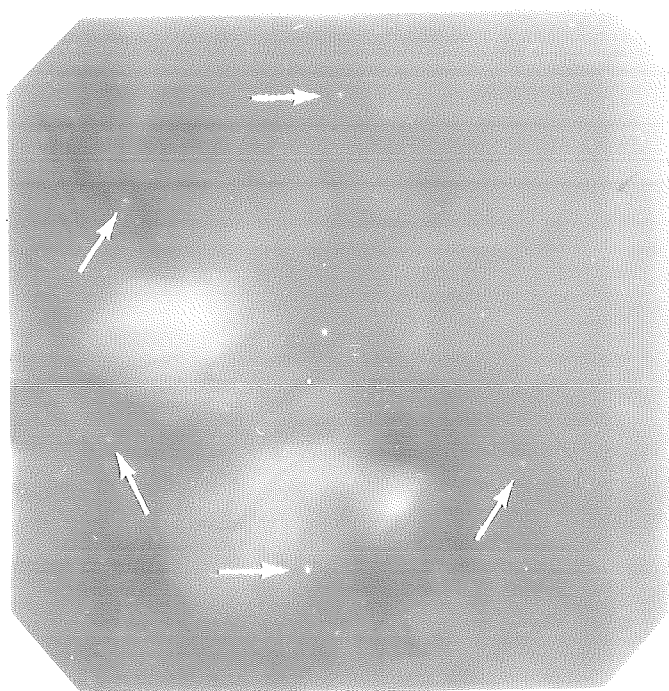
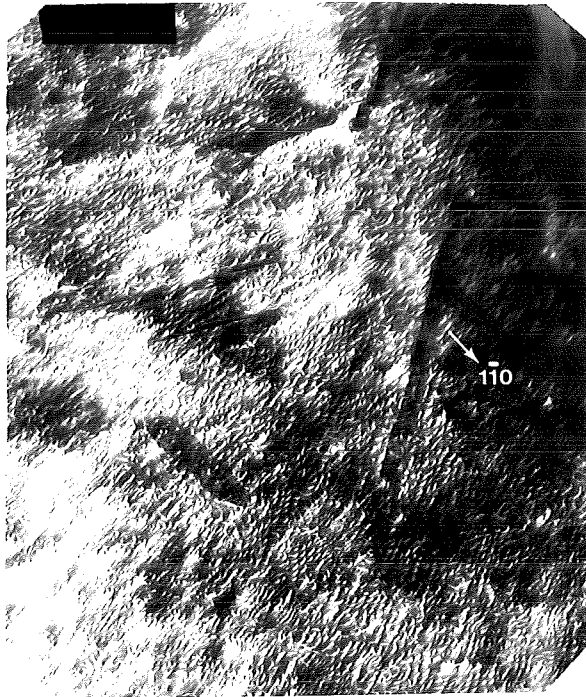


Fig. 41. Gedefocusseerde Rietveld diffractie van een dislokatiennetwerk met kleine S_d in preparaat N6.

Fig. 42. Waarden van $|\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}|$.

$\mathbf{b} \backslash \mathbf{g}$	$2\bar{2}0$	$\bar{2}02$	$02\bar{2}$
$\frac{1}{2}a [1\bar{1}0]$	2	1	1
$\frac{1}{2}a [\bar{1}01]$	1	2	1
$\frac{1}{2}a [01\bar{1}]$	1	1	2
$\frac{1}{6}a [11\bar{2}]$	0	1	1
$\frac{1}{6}a [\bar{1}2\bar{1}]$	1	0	1
$\frac{1}{6}a [\bar{2}11]$	1	1	0

Fig. 43. Netwerk van partiële Shockleydislokaties, afgebeeld met een $\{2\bar{2}0\}$ -gereflekteerde bundel (preparaat M5).



a. 80 000x
donkerveld
 $g = 2\bar{2}0$

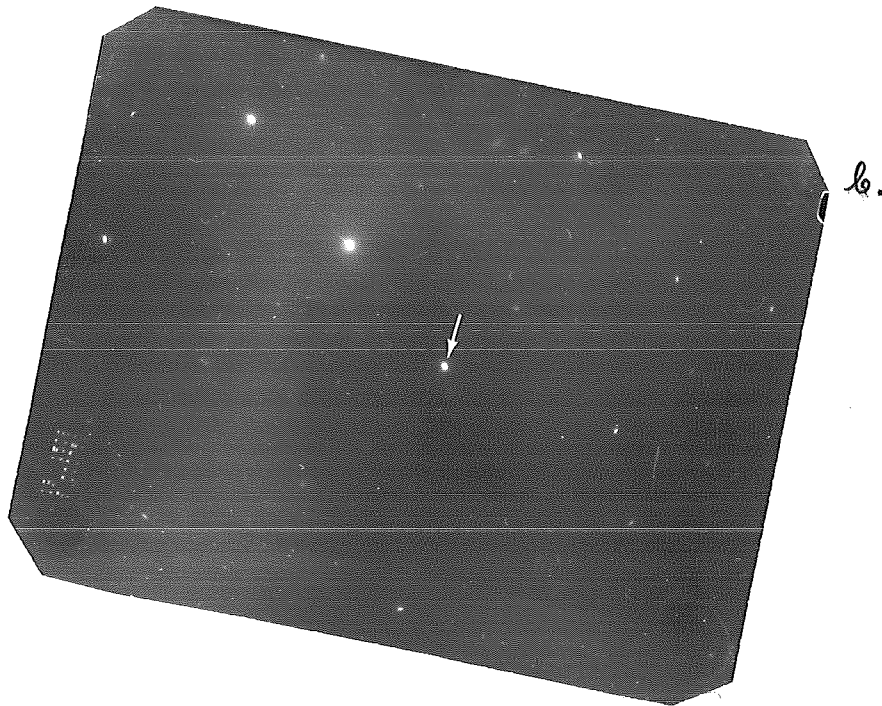


Fig. 44. Het ontstaan en weer verdwijnen van β -Pd.

