

Acta Cryst. (1953). 6, 568

Die Struktur dünner Aluminium-Silber-Schichten. Von H. GÖTTSCHE und H. RAETHER, *Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg, Deutschland*

(Eingegangen am 31. März 1953)

Mittels Elektroneninterferenzen werden einkristallähnliche Schichten von Aluminium-Silber (30 Gew. % Ag) untersucht, die durch Aufdampfen im Vakuum auf 450° C. heisses Steinsalz hergestellt wurden (Raether, 1950, 1952). Im Beugungsbild solcher Al-Ag-Schichten treten im 100-Azimuth ausser den Beugungsmaxima eines kubisch-flächenzentrierten Gitters eine Anzahl 'Satelliten' auf. Die Erklärung für ihr Auftreten ist folgende: Infolge des Verdampfungsvorganges tritt anfangs ein Ag-reicheres Kondensat auf (kub. α -Phase), der nach dem Gleichgewichtsdiagramm des Systems Al-Ag die hexagonale γ -Phase und die kubische δ -Phase folgen. Ein Teil der Satelliten ist auf die Anwesenheit der γ -Phase zurückzuführen, die zur δ -Phase eine feste Orientierung hat: Die (111)-Ebenen der δ -Phase liegen parallel zu den (0001)-Ebenen der γ -Phase. Da die Reflexe (0,0,0,2h) und (hhh) zusammenfallen, ist das Verhältnis c/a der γ -Phase gleich $\sqrt{8/3}$. Es entsteht also die hexagonale Phase aus der kubischen dadurch, dass in der Ebenenfolge $A B C A B C \dots$ der [111]-Richtung durch geeignete Translationen die hexagonale Folge $A B A B A B \dots$ hervorgeht (Barrett, Geisler & Mehl, 1941). Die 'Satelliten' der hexagonalen Phase liegen jeweils auf $1/3$ und $5/6$ bzw. auf $2/3$ und $1/6$ einer Raumdiagonalen im reziproken Gitter der kubischen Phase.

Bemerkenswert ist nun, dass neben diesen Satelliten noch weitere Zusatzpunkte mit wechselnder Intensität auftreten. Die genaue Diskussion ergibt, dass diese Gitterfehlern zuzuordnen sind, die durch das Nebeneinanderwachsen von hexagonaler und kubischer (δ -) Phase entstehen. Kommt in einem Gitter neben einer Ebenenfolge

$$\dots \underline{A B C A B C A B C A B C A B C A B C A B} \dots$$

durch geeignete Translationen die Folge

$$\dots \underline{A B A B A B A B A B A B A B A B A B A B A B} \dots$$

der γ -Phase zu liegen, so folgen auf zwei den ganzen Kristall ungestört durchziehende Ebenen (die \underline{AB} -Ebenen) vier Netzebenen, die nicht nahtlos ineinander übergehen. In diesen Gebieten des Gitters ist also jede 6nte und (6n-1)te Netzebene ausgezeichnet. Diese ausgezeichneten Ebenen bilden zwei ineinandergestellte Translationsgitter mit $c = 6a_{111}$. Es tritt daher, wie

beobachtet, im Interferenzbild eine Sechstelung des 111- bzw. 0002-Abstandes auf.—Eine weitere Möglichkeit einer Gitterfehlerbildung besteht darin, dass zwei hexagonale Gitter, durch Translationen nach verschiedenen Richtungen aus dem kubischen Gitter hervorgegangen, nebeneinander aufwachsen:

$$\dots A B C A B C \left\{ \begin{array}{l} A B A B A B \dots \\ A C A C A C \dots \end{array} \right.$$

Hier ist dann jede zweite Netzebene ungestört. Es treten daher im Interferenzbild auch die Reflexe eines rein hexagonalen Translationsgitters auf, die in der hexagonal dichtesten Kugelpackung infolge der Auslöschungsbedingungen verboten sind.

Diese regelmässigen Verwachsungen der dichtesten Kugelpackungen machen sich im Beugungsdiagramm durch scharfe Punkte bemerkbar. Treten jedoch gestörte und ungestörte Netzebenen in unregelmässiger Folge auf, so ist das Erscheinen von diffusen Streifen in Richtung einer Raumdiagonalen des reziproken Gitters die Folge, die auf einigen Beugungsaufnahmen auch beobachtet wird.

Die Tatsache, dass die Zusatzpunkte, die nach den obigen Erklärungen auf einer Raumdiagonalen des reziproken Gitters liegen, auch auf Beugungsaufnahmen im 100-Azimuth beobachtet werden, wird durch eine Verwackelung der Kristallite von 10° bis 15° gegeneinander beim Ablösen der aufgedampften Schicht von der Steinsalzunterlage erklärt. Es ist dies die gleiche Erklärung, die man beispielsweise bei Silbereinkristallaufnahmen für das Auftreten der Zwillingpunkte im (100)-Azimuth in Durchstrahlung benötigt. Gewisse geringfügige Verzerrungen des Interferenzbildes lassen diese Verwackelung genauer bestimmen und führen zu dem oben genannten Wert.

Ausführlicher wird über diese Ergebnisse in der *Zeitschrift für Physik* berichtet werden.

Literatur

- BARRETT, C. S., GEISLER, A. H. & MEHL, R. F. (1941). *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs.* **143**, 134.
 RAETHER, H. (1950). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **231**, 653.
 RAETHER, H. (1952). *Z. angew. Phys.* **4**, 53.

Acta Cryst. (1953). 6, 568

A remark on some new methods of phase determinations. By J. KROGH-MOE, *Institutt for Teoretisk Kjemi, N.T.H., Trondheim, Norway*

(Received 10 March 1953 and in revised form 25 March 1953)

Banerjee (1933) proposed a set of equations to determine the signs of Fourier coefficients. These equations have since been modified by Hughes (1949) to utilize unitary structure factors. We intend to show how some of the

phase-determining methods recently developed (Pepinsky & Cochran, 1951; Sayre, 1952; Zachariasen, 1952) can be related to the Banerjee equations.

We shall consider a general case, using the notation

$$\alpha_j = \exp[2\pi i x_j/a], \beta_j = \exp[2\pi i y_j/b], \gamma_j = \exp[2\pi i z_j/c], \quad (1)$$

and writing the unitary structure factor as

$$U(h, k, l) = \sum_{j=1}^N n_j \alpha_j^h \beta_j^k \gamma_j^l, \quad (2)$$

where n_j is the fraction of electrons in the j th atom and N is the number of atoms. Following Banerjee, we construct a polynomial having the roots $\alpha_j^a \beta_j^b \gamma_j^c$, where a, b, c are whole numbers (with no common factor):

$$\prod_{j=1}^N (u - \alpha_j^a \beta_j^b \gamma_j^c) = g_N + g_{N-1}u + \dots + g_2 u^{N-2} + g_1 u^{N-1} + u^N = 0. \quad (3)$$

We proceed by inserting the roots and multiplying successively N such equations by $n_j \alpha_j^a \beta_j^b \gamma_j^c$ ($j = 1$ to N), and then summing these over j . Using (2), this gives the general Banerjee equation

$$\begin{aligned} g_N U(p, q, r) + g_{N-1} U(p+a, q+b, r+c) \\ + g_{N-2} U(p+2a, q+2b, r+2c) + \dots \\ + g_1 U(p+(N-1)a, q+(N-1)b, r+(N-1)c) \\ + U(p+Na, q+Nb, r+Nc) = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

We multiply this equation by $U(h-p, k-q, l-r)$ and then sum over all p, q, r compatible with the measurements, that is

$$\begin{aligned} P_1 \leq p \leq P_2, \quad Q_1 \leq q \leq Q_2, \quad R_1 \leq r \leq R_2 \\ \sum_{m=0}^N g_{N-m} \sum_{P_1}^{P_2} \sum_{Q_1}^{Q_2} \sum_{R_1}^{R_2} U(p+ma, q+mb, \\ r+mc) U(h-p, k-q, l-r) = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Now if the summation limits P, Q, R are sufficiently extended, the following condition will be approximately satisfied:

$$\begin{aligned} \sum_{P_1}^{P_2} \sum_{Q_1}^{Q_2} \sum_{R_1}^{R_2} U(p+A, q+B, r+C) U(h-A-p, \\ k-B-q, l-C-r) \\ = \sum_{P_1}^{P_2} \sum_{Q_1}^{Q_2} \sum_{R_1}^{R_2} U(p, q, r) U(h-p, k-q, l-r). \end{aligned} \quad (6)$$

The most unfavourable case which occurs is $A, B, C = N$. By requiring $P, Q, R \gg N$, however, condition (6) will certainly be closely approximated (as the difference between the right and left sides of (6) never exceeds $2N$ though the series have no limit). In an actual structure a less rigorous requirement is to be anticipated by taking into account the probable distribution of structure amplitudes. The left side of equation (6) corresponds to taking N fewer reciprocal-lattice points at the lower limit of summation and N more at the upper limit. The inter-jacent structure factors will tend to be larger than those in the neighbourhood of the summation limits and thus of greater importance. Other aspects of the distribution functions might also be of use in this connection.

Introducing

$$V(h, k, l) = \sum_{P_1}^{P_2} \sum_{Q_1}^{Q_2} \sum_{R_1}^{R_2} U(p, q, r) U(h-p, k-q, l-r), \quad (7)$$

we are able to rewrite equation (5):

$$\begin{aligned} g_N V(h, k, l) + g_{N-1} V(h+a, k+b, l+c) \\ + g_{N-2} V(h+2a, k+2b, l+2c) + \dots \\ + g_1 V(h+(N-1)a, k+(N-1)b, l+(N-1)c) \\ + V(h+Na, k+Nb, l+Nc) = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Now we assume h, k, l in the above equation to take the N values $\{0, 0, 0\}, \{-a, -b, -c\}, \dots, \{-(N-1)a, -(N-1)b, -(N-1)c\}$, corresponding to any one row in the reciprocal lattice. On dividing each of the resulting equations by

$$V(0, 0, 0) = \sum_{P_1}^{P_2} \sum_{Q_1}^{Q_2} \sum_{R_1}^{R_2} U(p, q, r) U^*(p, q, r), \quad (9)$$

we obtain N inhomogeneous equations, which, together with the N equations

$$V^*(h, k, l) = V(-h, -k, -l), \quad (10)$$

enable us to determine the $2N$ different $V(h, k, l)$ if the coefficients g_m are assumed to be known.

If, however, we compare (4) and (8) for the same reciprocal lattice points, i.e. taking $h = p, k = q, l = r$, we see that the $U(h, k, l)$ are solutions of (8). Consequently,

$$U(h, k, l) V(0, 0, 0) = V(h, k, l) U(0, 0, 0). \quad (11)$$

Using the definition of $V(h, k, l)$ and remembering that $U(0, 0, 0) = 1$, we finally arrive at the desired result:

$$\begin{aligned} U(h, k, l) V(0, 0, 0) \\ = \sum_{P_1}^{P_2} \sum_{Q_1}^{Q_2} \sum_{R_1}^{R_2} U(p, q, r) U(h-p, k-q, l-r). \end{aligned} \quad (12)$$

This equation, first published by Pepinsky & Cochran (1951), is closely related to the work of Sayre (1952) and may form a basis for the method proposed by Zachariasen (1952).

The validity of (12) for a particular finite summation can be estimated from the error of (6) for the same summation.

It is interesting to note that in the case of a centrosymmetric system the derivation of equation (5) is essentially the application of 'least squares' to equation (4). The equations (5) (with the restrictions $h = m'a, k = m'b$ and $l = m'c$) will thus be the best set to determine the coefficients g_m when the number of $U(h, k, l)$ available exceeds the necessary minimum.

References

- BANERJEE, K. (1933). *Proc. Roy. Soc. A*, **141**, 188.
 HUGHES, E. W. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 37.
 PEPINSKY, R. & COCHRAN, W. (1951). *Phys. Rev.* **83**, 226.
 SAYRE, D. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 60.
 ZACHARIASEN, W. H. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 68.