

Ist eine bearbeitete Metalloberfläche feinstkristallin oder amorph?

Von WOLFGANG KRANERT und HEINZ RAETHER

(Z. Naturforschg. 1, 512–513 [1946]; eingegangen am 8. August 1946)

Die Kaltbearbeitung von Metalloberflächen führt zu einer so starken Zerkleinerung der Kristallkörner in den obersten Schichten, daß die Frage entsteht, ob das durch die Bearbeitung entstandene Gefüge feinstkristallin oder amorph genannt werden soll. An Hand von Elektroneninterferenzbildern bearbeiteter Selen-, Antimon- und Wismutflächen wird diese Frage zugunsten eines feinstkristallinen Gefüges entschieden.

Die Kaltbearbeitung von Metalloberflächen (Polieren, Drücken, Walzen) führt, wie frühere Elektroneninterferenzversuche gezeigt haben^{1, 2}, in den obersten Schichten (10–100 Å) zu einer sehr starken Zerkleinerung der Kristallkörner. Dieses Ergebnis, das gelegentlich angezweifelt wurde³, ist in eingehenden Versuchen nochmals bestätigt worden⁴. Ist es nun berechtigt, diese zerstörte Oberflächenschicht als amorph zu bezeichnen, wie es häufig getan wird, oder ist sie ein feinstkristallines Gefüge, das aus dem mehr oder weniger grobkristallinen Ausgangsmaterial durch weitgehende Zerteilung entsteht? Diese Frage mußte von den Verfassern damals⁴ offen gelassen werden. Unter „amorph“ versteht man dabei einen Zustand, der wie die Flüssigkeiten (Schmelzen), Gläser und ungeordneten festen Modifikationen gewisser Metalloide (wie Selen und Antimon) gegenüber dem feinstkristallinen Zustand durch eine homogene Erfüllung des zur Verfügung stehenden Volumens mit Materie ausgezeichnet ist. Seine Atomanordnung wird durch eine radiale Verteilungsfunktion mit breiten Maxima beschrieben, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der in einem gewissen Abstand vom Aufatom ein weiterer Atommittelpunkt angetroffen werden kann. Zu dem amorphen Zustand rechnet auch der „quasiflüssige“, bei welchem die Atome in der gleichen Anordnung wie in der Schmelze, jedoch unbeweglich, gedacht werden.

Eine Entscheidung der Frage amorph—feinstkristallin ist nun möglich, wenn das zur Bearbeitung verwendete Metall in einer amorphen Modifikation vorkommt, deren unscharfe Interferenzringe nicht im Schwerpunkt der verbreiterten Kristallinter-

ferenzen liegen, d. h. wenn die Atomkoordination (Koordinationszahl und Abstände der Koordinationsgruppen) gegenüber dem kristallinen Zustand geändert ist, wie Tab. 1 an dem Beispiel des Antimons zeigt.

amorph	KZ	4	2	12	
	KA	2,87	3,51	4,18	
kristallin	KZ	3	3	6	6
	KA	2,87	3,37	4,27	4,50

Tab. 1. Koordinationszahlen (KZ) und Abstände der Koordinationsgruppen (KA) in Å von amorphem und kristallinem Antimon (nach Hendus⁵)

Aus den Ringradien der Elektroneninterferenzbilder solcher bearbeiteter Oberflächen sollte daher zu ermitteln sein, welcher Zustand durch die Bearbeitung eintritt.

Es wurden die Metalle *Selen*, *Antimon* und *Wismut* untersucht, indem sie unter Alkohol entweder mit einem Achat gedrückt oder auf einer Mattglasscheibe gerieben wurden. Durch den Luftabschluß konnte bei Wismut und Antimon die Oxydation verhindert werden, bei Selen war dies nicht notwendig. Tab. 2 zeigt die Meßergebnisse.

Die Auswertung ergibt, daß die bearbeiteten Oberflächen nicht amorph geworden sind. Ein Vergleich mit den Interferenzaufnahmen (unter Berücksichtigung der Intensitäten) an geschmirgelten Flächen dieser Substanzen, welche verhältnismäßig scharfe Interferenzen liefern, mit den verwaschenen Ringen der bearbeiteten Flächen läßt vielmehr das bearbeitete Gefüge als ein feinstkristallines erkennen. Für Wismut ist dieser Ver-

³ F. Kirchner, Ann. Physik 28, 21 [1938]; s. a. Nature [London] 129, 545 [1932]; L. H. Germer, Physic. Rev. 49, 163 [1936].

⁴ W. Kranert u. H. Raether, Ann. Physik 43, 520 [1943].

⁵ G. Hendus, Z. Physik 119, 265 [1942].

¹ H. Raether, Z. Physik 86, 82 [1933].

² R. C. French, Proc. Roy. Soc. [London] 140, 637 [1933].



	bearbeitet	amorph (fest)	geschmolzen
Antimon	$3,1 \pm 0,15$	$3,01^5$	
	$2,0 \pm 0,06$	1,92	
	$1,3 \pm 0,03$	1,43	
		1,26	
Selen	$3,1 \pm 0,15$	$3,4^5$	$3,38^6$
	$2,0 \pm 0,06$	1,8	1,79
	$1,2 \pm 0,03$	1,2	1,15
Wismut	$3,3 \pm 0,15$		$2,95^7$ $3,01^8$
	$2,1 \pm 0,06$		2,11
	$1,35 \pm 0,03$		1,56
			1,08

Tab. 2. Ebenenabstände von Antimon, Selen und Wismut in Å.

gleich in Tab. 3 durchgeführt. (Die Abstände des Oxyds sind nicht mitangegeben, da sie gänzlich verschieden von den beobachteten sind.) Verdeutlicht wird dies auch durch Verfolgen der allmählichen Verbreiterung bei gesteigerter Bearbeitung.

Die Oberflächen der genannten Metalle sind also durch die Bearbeitung feinkristallin geworden, d. h. die Kristalle des mehr oder weniger grobkristallinen Ausgangsmaterials werden in kleinste Kriställchen von nur wenigen Elementarzellen aufgeteilt. Ein amorpher Zustand ist nicht gebildet worden, weder die ungeordnete feste Modifikation bei Selen und Antimon, noch die quasiflüssige, die im Fall Selen und Wismut durch die Reibungswärme während der Bearbeitung hätte entstehen können. (Eine solche Schmelze würde sich im übrigen immer mit einer Oxydhaut überziehen.) In Analogie hierzu wird man auch bei den übrigen Metallen wie Gold, Kupfer u. a., bei denen an Hand der Radien der Debye-Scherrer-Ringe die Frage feinkristallin—amorph nicht entschieden werden kann — eine feste amorphe Modifikation

⁶ I. A. Prins, Trans. Farad. Soc. 1936, 110.

⁷ I. T. Randall u. H. P. Rooksby, Trans. Farad. Soc. 1936, 109.

kristallin		bearbeitet
3,3	sehr stark	3,3
2,3	stark	2,1
2,0	mittel	
1,86	stark	
1,61	sehr schwach	1,35
1,43	mittel	
1,30	mittel	

Tab. 3. Ebenenabstände in Å. von kristallinem (mit Intensitätsangabe) und bearbeitetem Wismut.

tion ist bei ihnen nicht bekannt —, die obersten Schichten feinkristallin nennen. Es ist denkbar, daß dieses Gefüge von Metallkriställchen eine gegenüber dem üblichen feinkristallinen Zustand dichtere Packung besitzt, da die Kristallkörner infolge ihrer Plastizität durch den Druck der mechanischen Bearbeitung stark zusammengepreßt werden können. Hierdurch würde sich die Schicht in ihrer Homogenität der quasiflüssigen Phase nähern. Beobachtungen hierzu liegen jedoch noch nicht vor; sie ließen sich durch Messung der Intensität bei kleinen Streuwinkeln erbringen, die jedoch bei Elektronen noch auf Schwierigkeiten stößt. — Die Vorstellung von Beilby, daß die Kaltbearbeitung eine amorphe Oberflächenschicht erzeugt, wird also nicht bestätigt. Das gleiche Ergebnis wurde an Isolatorflächen bereits früher gefunden¹: Geht man von einer unbearbeiteten Einkristallfläche eines Isolators aus, so erhält man je nach der Härte des Stoffes jeden Oberflächenzustand vom einkristallinen im Fall sehr harten Materials bis zum vielkristallinen bei sehr weichen Isolatoren. Der Grad der Zerstörung ist erheblich geringer als auf bearbeiteten Metallflächen, so daß der kristalline (nicht amorphe) Charakter bearbeiteter Isolatorflächen keiner Diskussion bedarf.

⁸ H. Richter, Physik. Z. 44, 406 [1943].