

Struktur des amorphen Antimons

Von H. RICHTER, H. BERCKHEMER und G. BREITLING

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart und dem Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforsch. 9a, 236—252 [1954]; eingegangen am 16. Oktober 1953)

Durch Aufdampfen von Sb bei gleichzeitiger Kühlung der Auffangfläche mit flüssiger Luft und bei Gegenwart von Fremdatomen (Kohlenwasserstoffen) konnten amorphe Schichten hinreichender Dicke hergestellt werden, ebenso durch Elektrolyse einer stark salzsäuren Lösung von SbCl_3 (explosibles Antimon). Die erhaltenen Periodenwerte, Atomzahlen und Atomabstände sind in zwei Tabellen zusammengestellt. In Übereinstimmung mit dem Sb-Gitter hat jedes Atom, abgesehen von den Randbezirken, auch im amorphen Zustand 3 nächste Nachbarn. Weiter zeigt sich, daß in den amorphen Aufdampfschichten von Sb eine mehr oder weniger ausgebildete Schichtstruktur vorliegt, die allerdings von der des zugehörigen Gitters verschieden ist. Diese Schichten folgen mit größerem Abstand ($r_{K1} = 3,85 \text{ \AA}$) als im Sb-Gitter ($r_2 = r_{K1} = 3,37 \text{ \AA}$) aufeinander.

Im explosiblen Sb sind beide Phasen, die amorphe und die kristalline, gleichzeitig vorhanden; die kristalline allerdings in äußerst feiner Verteilung. Diese gemischte Phase wird häufig auch beim Aufdampfen erhalten. Beim Lagern bildet sich eine stärkere Ordnung in den amorphen Schichten heraus, und zwar entweder in Richtung zur Gitterstruktur oder zur Idealstruktur der amorphen Phase (Atomlagerung mit größtmöglicher Ordnung) von Sb. Bei mechanischer Erschütterung oder beim Tempern ($T \approx 80^\circ\text{C}$) gehen die amorphen Schichten plötzlich in den zugehörigen kristallinen Zustand über.

Eine erste Bestimmung der Atomverteilung in amorphem Sb wurde von Hendus¹ mit Röntgenstrahlen an einer elektrolytisch niedergeschlagenen Schicht von sog. explosiblem Sb durchgeführt. Hendus fand als Atomzahl in der 1. Koordination 4 Atome an Stelle von 3 wie im Sb-Gitter. Dieses Resultat ist verwunderlich, da bei den später untersuchten amorphen Elementen Si^2 , $\text{Ge}^{2,3}$, As^4 und $\text{Se}^{1,5}$ die Atomzahl in der 1. Koordination praktisch die gleiche wie im zugehörigen Gitter ist. In der vorliegenden Arbeit wurde die Bestimmung der Atomanordnung vornehmlich in Aufdampfschichten von amorphem Sb durchgeführt. Im Gegensatz zum explosiblen Sb sind hier Fremdatome mit nur geringem Streuvermögen (Kohlenwasserstoffe) eingelagert. Weiter ergab sich im Anschluß an die Untersuchungen von Richter und Breitling⁴ die Aufgabe, zu prüfen, ob im amorphen Sb eine dem nichtkristallinen As ähnliche Ketten- oder Schichtbildung vorliegt, zumal beide Elemente dieselbe Gitterstruktur

besitzen. Die Ergebnisse dieser Versuche machten es notwendig, auch das explosive (amorphe) Sb erneut zu untersuchen.

I. Präparat-Herstellung

Streuversuche mittels Elektronenstrahlen an aufgedampftem Sb sind von Kirchner⁶, Prins⁷, Haß⁸ und Richter⁹ durchgeführt worden. Prins und Richter haben auch das explosive Sb mit Elektronenstrahlen untersucht. Richter konnte dabei die Identität der Interferenzlagen für das sublimierte (amorphe) und elektrolytisch niedergeschlagene (explosible) Sb zeigen (vgl. Tab. I). Im Gegensatz zum explosiblen Sb läßt sich das sublimierte nur in sehr dünnen Schichten $D \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ amorph erhalten. Für die röntgenographische Untersuchung braucht man aber erheblich größere Schichtdicken, um die Belichtungszeiten im üblichen Rahmen halten zu können. Um dickere amorphe Sb-Aufdampfschichten herzustellen, war es notwendig,

¹ H. Hendus, Z. Phys. **119**, 265 [1942]; R. Glocker u. H. Hendus, Z. Elektrochem. **48**, 327 [1942].

² H. Richter u. G. Breitling, „Das amorphe Germanium und Silicium“ (die Arbeit erscheint in Kürze).

³ O. Fürst, R. Glocker u. H. Richter, Z. Naturforsch. **4a**, 540 [1949]; H. Richter u. O. Fürst, Z. Naturforsch. **6a**, 38 [1951].

⁴ S. Geiling u. H. Richter, Acta Cryst. **2**, 305 [1949]; H. Richter u. G. Breitling, Z. Naturforsch. **6a**, 721 [1951].

⁵ H. Richter, W. Kulcke u. H. Specht, Z. Naturforsch. **7a**, 511 [1952].

⁶ F. Kirchner, Z. Phys. **76**, 576 [1932]; Naturwiss. **20**, 123 [1932].

⁷ J. A. Prins, Z. Kristallogr. A **86**, 301 [1933]; Nature, Lond. **131**, 760 [1933] und **136**, 299 [1935].

⁸ G. Haß, Naturwiss. **25**, 232 [1937]; Ann. Phys. (5) **31**, 245 [1938]; Kolloid-Z. **100**, 230 [1942].

⁹ H. Richter, Phys. Z. **44**, 406 [1943].



1. die Energie der verdampften Sb_4 -Moleküle möglichst klein zu halten,
2. als Träger für die Aufdampfschichten nicht-kristalline Stoffe wie Kollodium, Glas usf. zu verwenden,
3. die Auffangfläche möglichst stark zu kühlen und
4. für die Gegenwart von Fremdatomen zu sorgen.

Bei Beachtung dieser Gesichtspunkte ließen sich amorphe Sb-Schichten von beliebiger Dicke herstellen.

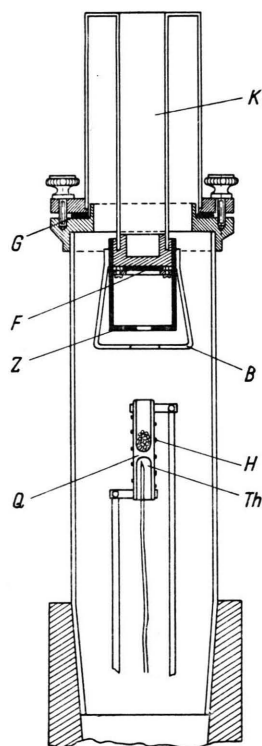


Abb. 1. Aufdampfapparat. Q Tiegel aus Quarzglas, G Gummidichtung, F Auffangfläche, Z Schutzzyylinder, B Schutzblende, K Kühlmittelbehälter, H Heizwicklung, Th Thermoelement.

Zur Regelung und bequemen Überwachung des Sublimationsvorganges wurde die in Abb. 1 wiedergegebene Aufdampfanordnung benützt. Das zu verdampfende Sb wurde in ein elektrisch heizbares Röhrchen aus Quarzglas Q gebracht. Ein Thermoelement Th diente zur Messung der Verdampfungstemperatur; es wurde von unten in das Quarzröhrchen eingeführt. Im Hochvakuum verdampft Sb bereits bei $T = 350^\circ\text{C}$ in beträchtlicher Menge. Als Auffangfläche F wurde ein NaCl-Plättchen mit einem äußerst dünnen Kollodiumüberzug ($D \approx 10^{-5}$ cm) verwendet. Auf diese Kollodium-Schicht zu verzichten war nicht möglich, da sich dann das sublimierte Sb kristallin niederschlug, zudem fiel die Aufdampfschicht beim Ablösen von der Unterlage auseinander. Aufdampfversuche bei Kühlung des NaCl-Plättchens mit Kohlen säureschnee lieferten bereits erheblich dickere amorphe Sb-Schichten als ohne jedes Kühlmittel.

Diese Aufdampfschichten waren noch schwach durchsichtig und sahen dunkelbraun aus. Einen größeren Fortschritt hinsichtlich der erreichbaren Schichtdicke brachte die Kühlung des NaCl-Plättchens mit flüssiger Luft. Die Aufdampf-

zeit konnte jetzt bei einer Verdampfungstemperatur $T = 350$ bis 400°C auf 45 Min. gesteigert werden, ohne daß die Schichten ($D \approx 5 \cdot 10^{-4}$ cm) kristallisierten. Bereits bei dieser Foliendicke zeigten die erhaltenen Schichten infolge der stärkeren Ausdehnung des NaCl-Plättchens gegenüber der Sb-Schicht beim Erwärmen auf Zimmertemperatur meistens eine starke Reißbildung und blätterten bei noch größerer Schichtdicke von der Unterlage ab. Abb. 2* zeigt eine von NaCl abgelöste Sb-Schicht bei 200-facher Vergrößerung; sie läßt Reißbildung und die Struktur der NaCl-Spaltfläche erkennen. Aufdampfversuche mit CuSO_4 -Kristallen als Träger führten wegen der geringen thermischen Ausdehnung zu noch dickeren und völlig zusammenhängenden Schichten. Die Aufdampfschichten waren jetzt undurchsichtig und zeigten in Reflexion eine braun bis tiefschwarz glänzende Färbung. Offenbar liegt hier die „schwarze“ Modifikation von Sb vor, wie sie erstmals von Stock und Siebert¹⁰ erhalten wurde. Diese braun bis schwarz glänzenden Schichten (viele Fremdatome) waren, nach dem Streubild zu schließen, immer amorph; auch die metallisch, silbergrau glänzenden Schichten (wenige Fremdatome) waren anfangs meistens amorph, gingen aber manchmal schon nach wenigen Tagen in die kristalline Struktur des metallischen Sb über. Im allgemeinen wurden an die 10 bis 25 solcher Schichten der Dicke $D = 10^{-5}$ bis 10^{-4} cm übereinander gepackt und dabei erhielt man ein amorphes Sb-Präparat von hinreichender Schichtdicke.

Um bei der starken Kühlung der Auffangfläche die Kondensation von Fremdatomen wenigstens teilweise auszuschließen, wurde auf den Träger für das NaCl-Plättchen ein Schutzzyylinder Z aus Kupfer mit einer kleinen Öffnung am Boden für den Eintritt des Sb-Dampfes gesteckt (vgl. Abb. 1). Dieser Zylinder gelangte ebenfalls auf die Temperatur der flüssigen Luft. Überraschenderweise schlug sich jetzt das sublimierte Sb bei hinreichender Vorkühlung der Auffangfläche sowie des Schutzzyinders und bei Beachtung aller Vorsichtsmaßnahmen nur in äußerst dünnen Schichten ($D < 1 \cdot 10^{-6}$ cm) amorph nieder. Dickere Schichten sahen silberglänzend aus und waren ausnahmslos kristallin. Als anderes Extremum wurde hierauf der Schutzzyylinder entfernt und ein Tropfen Maschinenöl in die Nähe des Quarzzyinders gebracht. Jetzt wurden wieder, selbst bei Verdampfungstemperaturen bis zu $T = 450^\circ\text{C}$, die amorphen Aufdampfschichten von Sb der früheren Dicke erhalten. Die Gegenwart geeigneter Fremdatome begünstigt also in starkem Maße die Ausbildung und die Existenz der amorphen Phase. Die Wirksamkeit der zugegebenen Fremdatome hängt offensichtlich von ihrer Affinität zu den Atomen des verdampften Stoffes ab. So führten Aufdampfversuche mit Sb in einer N_2 -Atmosphäre wegen der Reaktionsträgheit der N_2 -Moleküle nicht zu dickeren Schichten, als man sie beim Aufdampfen im Hochvakuum erhält.

* Abb. 2—8, 9a, 9b, 10a, 10b auf Tafel S. 248 a.

¹⁰ A. Stock u. W. Siebert, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 3837 [1905], vgl. auch J. Böhm, Z. anorg. Chem.

149, 217 [1925]; H. v. Steinwehr u. A. Schulze, Z. Phys. 63, 815 [1930]; A. Schulze, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 17, 1243 [1938].

Die Herstellung von explosiblem Sb erfolgte nach Stock und Siebert¹⁰. Auf Reinheit der Ausgangssubstanzen ist hierbei besonders zu achten, da sonst die erhaltenen Schichten nicht immer amorph sind. Beim explosiblen Sb übernehmen offenbar die eingelagerten Cl-Atome die stabilisierende Wirkung.

Die Aufnahmetechnik und die Auswertung der Aufnahmen ist die gleiche, wie sie von Richter und Breitling⁴ beschrieben wurde. Im Falle der Mo-Aufnahmen ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0,71 \text{ \AA}$) wird das Messing der Debye-Kammer durch die Interferenzstrahlung zu Eigenstrahlung ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{ZnK}\alpha} = 1,43 \text{ \AA}$) angeregt, die für große Streuwinkel einen beachtlichen Beitrag zur Gesamtintensität darstellt. Legt man zu ihrer Absorption unmittelbar vor die Kammerwand eine Ag-Folie von 50μ Dicke, so wird die Interferenzstrahlung bereits vor ihrem Eintritt ins Messing weitgehend geschwächt, so daß die jetzt noch entstehende Eigenstrahlung von Cu und Zn nach ihrem Durchgang durch die Ag-Folie kaum noch einen merklichen Streubeitrag liefert. In diesem Falle zeichneten sich die äußeren Interferenzen deutlicher als vordem ab, auch ließen sich die Streukurven der Mo-Strahlung besser an die Atomformfaktorkurve von Sb angleichen.

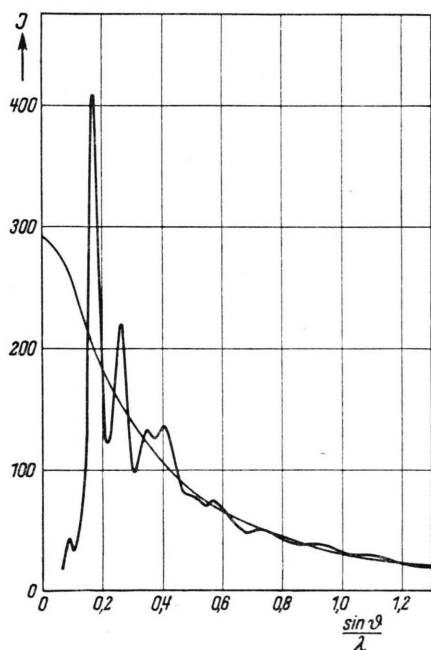


Abb. 12. Intensitätskurve von aufgedampftem amorphem Sb mit angeglicherer Atomformfaktorkurve (Präp. Ia).

II. Ergebnisse

1. Periodenwerte von amorphem Antimon

Die untersuchten amorphen Aufdampfschichten von Sb ergaben im wesentlichen dasselbe Streubild, wie es von Hendus am explosiblen Sb erhalten

wurde. In beiden Fällen liegt das nichtkristalline Sb vor, wie von Prins⁷, Richter⁹ und Hendus¹ gezeigt worden ist. In den Abb. 3 bis 6 sind die Beugungsdiagramme¹¹ von amorphem (sublimiertem und explosiblem) Sb wiedergegeben, und zwar, ausgenommen Abb. 6, jeweils links die Durchstrahlungs- und rechts die Reflexionsseite. Bei den Streubildern der amorphen Präparate ist die erste Interferenz gegenüber der zweiten von überragender Intensität. Gewisse, wenn auch geringe Unterschiede im Intensitätsverlaufe der zugehörigen (korrigierten) Streukurven¹² lassen die Abb. 12 und 13 erkennen. So ist in Abb. 12 (vgl. auch Tab. 1) die schwache Interferenz bei kleinen Streuwinkeln ($\sin \vartheta / \lambda \approx 0,09$) bemerkenswert. Im Debye-Scherrer-Diagramm des Sb-Gitters (vgl. Abb. 8) ist bei so kleinen Winkeln keine kristalline Interferenz zu beobachten. Dieser Ring¹³ von variabler Lage [$(d_0)_M = 5,51 \text{ \AA}$] ist nur auf stark belichteten Aufnahmen

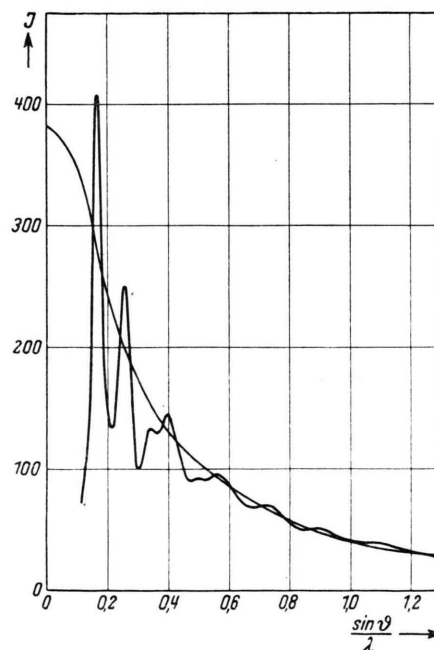


Abb. 13. Intensitätskurve von explosiblem Sb mit angeglicherer Atomformfaktorkurve (Präp. X).

¹¹ Sämtliche Röntgenaufnahmen wurden im Verhältnis 1:3 verkleinert.

¹² Die Gleichsetzung beider Kurven erfolgte im ersten Maximum.

¹³ Im Gegensatz zu der von Hendus angewandten Reflexionsmethode vermag das hier benutzte Aufnahmeverfahren auch diese Interferenz in der Umgebung des Primärstrahles zu liefern. Ihr Periodenwert $(d_0)_M = 5,51 \text{ \AA}$ kann nicht der ersten Interferenz

deutlich zu erkennen. Auch beim amorphen As⁴ wurde eine ähnliche Interferenz bei so kleinen Winkeln ($\sin \vartheta/\lambda = 0,08$ bis $0,10$) mit ebenfalls wechselnder Lage, allerdings von weit größerer Intensität und Schärfe erhalten. Berechnet man nach Boersch¹⁴ und Warren¹⁵ aus den Daten des Strukturmodells für das amorphe As und Sb die Streuintensität, so erhält man in Übereinstimmung mit dem Experiment eine Kurve, die ein kleines Maximum bei $\sin \vartheta/\lambda \approx 0,1$ zeigt.

werte recht gut miteinander übereinstimmen. Einige Angaben über die Präparatherstellung und die mittlere Dicke der Einzelschichten sind in Tab. 2 gemacht.

2. Atomabstände und Atomzahlen in amorphem Antimon

Aus der korrigierten Intensitätskurve bestimmt man nach Zernike und Prins¹⁷, Debye und Menke¹⁸ sowie nach Warren und Gingrich¹⁹ die

Präparat-Nr.	d_0	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8
Ia	5,69	2,98	1,90	1,44	1,23	1,00	0,88	0,68	0,54
II	5,14	3,06	1,94	1,49	1,28	1,01	0,90	0,66	0,54
III	5,60	2,99	1,90	1,43	1,21	1,00	0,89	0,69	0,55
Ib	5,69	2,98	1,89	1,45	1,24	1,02	0,83	0,68	—
IV	—	2,96	1,89	1,45	1,23	1,02	0,86	0,68	0,55
V	—	3,08	1,89	1,48	1,24	1,00	0,87	—	—
VIa	5,26	3,10	1,91	1,54	1,25	1,05	0,90	0,69	0,57
VIb	5,44	3,01	1,88	1,52	1,24	1,03	0,86	0,64	0,53
VIc	—	3,04	1,91	1,51	1,24	—	0,91	0,71	0,55
VIIa	5,69	3,03	1,90	1,51	1,24	—	0,89	0,71	0,56
VIIb	5,15	3,02	1,89	1,54	1,24	—	0,89	0,67	0,55
VIIc	5,63	3,01	1,89	1,51	1,26	—	0,89	0,70	0,58
VIII	5,69	3,04	1,92	1,48	1,26	1,00	0,90	0,69	—
IX	5,80	2,95	1,87	1,40	1,24	1,00	0,87	0,68	0,55
X	—	3,01	1,93	1,47	1,27	1,02	0,87	0,68	0,55
XI	—	3,01	1,93	1,46	1,27	1,00	0,88	0,67	—
XII nach Hendus	—	3,01	1,92	1,43	1,27	—	—	—	—

Elektronen-Strahlen	Präparat-Herstellung	d_1	d_2	d_3	d_4
Prins Richter	Elektrolyse einer SbCl_3 -Lösung	— 3,03	— 1,92	— 1,48	— 1,25
Prins Richter	Aufdampfen von metallischem Sb	2,99 3,02	1,94 1,91	1,47 1,48	1,26 1,25

Tab. 1. Periodenwerte von amorphem Sb.

In Tab. 1 sind d -Werte¹⁶ für die beobachteten Interferenzen der untersuchten Sb-Aufdampfschichten zusammengestellt. Weiter sind hier die entsprechenden Werte von Hendus¹ und die der Elektronenuntersuchungen von Prins⁷ und Richter⁹ angegeben. Man sieht, daß trotz der verschiedenen Herstellungs- und Strahlenart die entsprechenden Perioden-

mittlere radiale Verteilung der Atome, d. h. Atomabstand und Atomzahl. Die Gleichung zur Bestimmung der Dichteverteilung $[4\pi r^2 \varrho(r)$ -Kurve] für einatomige Stoffe lautet

$$4\pi r^2 \varrho(r) = 4\pi r^2 \varrho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s i(s) \sin(sr) ds$$

der Kollodiumunterlage zugeordnet werden, da nach eigenen Röntgenuntersuchungen das erste Maximum von amorphem Kollodium den Wert $d_1 = 4,60$ Å besitzt; nach Elektronenbeugungsversuchen von Richter⁹ ist $d_1 = 4,75$ Å. Außerdem ist die Dicke der Kollodiumschicht viel zu gering, um einen Interferenzring überhaupt liefern zu können.

¹⁴ H. Boersch, Z. Phys. **119**, 154 [1942].

¹⁵ B. E. Warren, Z. Kristallogr. A **86**, 349 [1933].

¹⁶ Den Herren H. Grimminger und C. Seifen sei für die Auswertung einer Reihe von Aufnahmen herzlich gedankt.

¹⁷ F. Zernike u. J. A. Prins, Z. Phys. **41**, 184 [1927].

¹⁸ P. Debye u. H. Menke, Phys. Z. **31**, 797 [1930] u. Erg. techn. Röntgenkde. **2**, 1 [1931]; H. Menke, Phys. Z. **33**, 593 [1932].

¹⁹ B. E. Warren u. N. S. Gingrich, Phys. Rev. **46**, 368 [1934].

mit $i(s) = \frac{J(s)}{J_e N F^2} - 1$ und $s = 4\pi \frac{\sin \vartheta}{\lambda}$.

Hierin bedeutet: $\varrho(r)$ = Zahl der Atome in 1 \AA^3 (Dichtefunktion), ϱ_0 = Atomdichte bei gleichmäßiger Masseverteilung (mittlere Atomdichte), $J(s)$ = gemessene (korrigierte und normierte) Streuintensität, N = Anzahl der streuenden Atome und F^2 = Atomformfaktor.

In ϱ_0 geht die Dichte des untersuchten Stoffes ein, hierfür wurde der Wert des metallischen Sb eingesetzt ($\sigma_{\text{krist.}} = 6,69 \text{ g/cm}^3$). Die Lösung des Integrals $\int_0^\infty i(s) \sin(sr) ds$ erfolgte mit Hilfe des harmonischen Analysators (vgl. auch Meyer-Eppler²⁰ sowie Krebs, Thees und Meyer-Eppler²¹).

Zum Studium des Einflusses der äußeren Interferenzen (große $\sin \vartheta/\lambda$ -Werte) auf den Verlauf der Atomverteilungskurve [$4\pi r^2 \varrho(r)$ -Kurve bzw. $W(r)$ -Kurve] wurde die zur Intensitätskurve des Präp. Ib²² gehörige $si(s)$ -Kurve zweimal aufgezeichnet, und zwar einmal für $s=0$ bis $s=14$ und ein anderes Mal für $s=0$ bis $s=10$. Im ersten Falle wurde die Intensitätskurve soweit ($\sin \vartheta/\lambda = 1,1$) ausgewertet, als noch deutliche Maxima, d. h. noch merkliche Erhebungen über den monotonen Verlauf der Atomformfaktorkurve vorhanden waren, und im letzten Falle wurde sie bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,8$ abgebrochen. Das Resultat dieser Rechnungen ist in den Abb. 16a und b dargestellt. Aus Abb. 16a ersieht man, daß bei Erfassung der äußeren²³ Interferenzen die Verteilungskurve weit stärker als in Abb. 16b unterteilt ist. Weiter sieht man, daß das zweite und dritte sowie das fünfte und sechste Maximum der Abb. 16a in Abb. 16b zu einem gemeinsamen Maximum zusammenfließen; ähnliches gilt für die weiteren Maxima. Man erhält also die Kurve der Abb. 16b, wenn man die Maxima der Abb. 16a in ihrer Breite ver-

größert, in ihrer Höhe erniedrigt und sie dann überlagert. Diese Verteilungskurve ist mit der von Hendus¹ praktisch identisch.

Die Abb. 16a und b zeigen somit, daß die äußeren Interferenzen von wesentlichem Einfluß auf die Schärfe²⁴ der Maxima in der Atomverteilungskurve sind. Diese Interferenzen sind nach Möglichkeit zu erfassen, was wegen ihrer geringen Intensität und des störenden Einflusses von Streu- und Eigenstrahlung nicht immer leicht ist.

In Tab. 2 sind im oberen Teil die berechneten Atomabstände r_v sowie die zugehörigen Atomzahlen n_v für das Sb-Gitter (Zeile 3 bis 5) und für die zwei Strukturmodelle I und II des amorphen Sb (Zeile 6 und 7 sowie 6, 8 und 9) zusammengestellt. Im unteren Teil sind die der $4\pi r^2 \varrho(r)$ -Kurve entnommenen Atomabstände und z. Tl. auch die zugehörigen Atomzahlen angegeben. Bis $r = 8,75 \text{ \AA}$ sind die experimentellen Werte den aus den beiden Schichtmodellen für das amorphe Sb berechneten unmittelbar zugeordnet. Je nach Lage der Maxima in der Dichte-Kurve, d. h. entsprechend der Bevorzugung bestimmter Abstandswerte durch die Art der Präparat-Herstellung bzw. -Behandlung, sind die experimentellen Ergebnisse in drei Gruppen zusammengefaßt. Zunächst seien die Ergebnisse der Gruppe I betrachtet.

Bei einem Vergleich der experimentellen und berechneten Abstandswerte der Tab. 2 sieht man, daß die r_1 - und r_3 -Werte²⁵ [$(r_1)_M = 2,86 \text{ \AA}$ und $(r_3)_M = 4,27 \text{ \AA}$] mit den Gitterwerten bestens übereinstimmen. Im Sb-Gitter liegt zwischen r_1 und r_3 lediglich der kürzeste Schichtabstand $r_2 = r_{K1} = 3,37 \text{ \AA}$ (2. Koordination des Sb-Gitters); im amorphen Sb treten jedoch in diesem Abstandsintervall zwei Atomabstände auf, und zwar bei $(r_m)_M = 3,43 \text{ \AA}$ und $(r_2)_M = (r_{K1})_M = 3,85 \text{ \AA}$. Dabei sind die Schwankungen von r_m nur unbedeutend größer als die von

²⁰ W. Meyer-Eppler, Ann. Phys. (5) 41, 261 [1942].

²¹ H. Krebs, R. Thees u. W. Meyer-Eppler, Naturwiss. 40, 389 [1953].

²² Da es bei den einzelnen Aufnahmen nicht möglich ist, immer die gleiche Stelle der untersuchten Schicht anzustrahlen, wurde bei mehrmaligen Aufnahmen am gleichen Präparat die Präparatnummer noch mit den Buchstaben a, b, c versehen.

²³ Die relativen Schwankungen (Maxima und Minima) der Intensitätskurve um die Atomformfaktorkurve klingen mit wachsendem Streuwinkel langsam ab. Für die äußeren Interferenzen ist s jedoch größer, so daß diese Interferenzen noch einen beachtlichen Beitrag zum Integralausdruck in der obigen Gleichung für die radiale Atomdichte liefern.

²⁴ Von amorphem Ga, Ge, As und Se liegen lediglich Aufnahmen mit Cu-Strahlung vor. Im Falle der Mo- und Ag-Strahlung ist es hier praktisch nicht möglich, die Interferenzstrahlung von der Eigenstrahlung auf dem Wege der Absorption zu trennen. Zur Zeit sind Versuche mit dem Interferenzzählrohr im Gange. Hier liegen die Verhältnisse zur Erfassung der äußeren Interferenzen günstiger, so daß bereits beim amorphen Se die Modellvorstellung von Richter und Mitarb.⁵ bestätigt und zudem neue Ergebnisse erhalten werden konnten.

²⁵ Zur Mittelwertbildung von r_2 , r_3 und r_4 wurden nur die r -Werte der Gruppe I herangezogen.

r_1 und r_3 . Der zweite Schichtabstand im kristallinen Sb (Rhomboiderkante = a_{Rh}) beträgt $r_4 = a_{Rh} = r_{K2} = 4,50$ Å; der entsprechende Abstandswert im amorphen Sb ist dagegen $(r_4)_M = (r_{K2})_M = 4,79$ Å. Die Größe dieser 4 bis 5 Abstandswerte ist neben den zugehörigen Atomzahlen (vgl. Tab. 2) für die Wahl des Strukturmodells für das amorphe Sb von entscheidender Bedeutung.

III. Modellmäßige Deutung der Struktur des amorphen Antimons

1. Wahl eines Strukturmodells

Die Untersuchungen von Richter und Breitling⁴ an As haben gezeigt, daß im amorphen Zustand nicht nur der Gitterbaustein, sondern gleichsam die ganze Kette des As-Gitters bei begrenzter Drehung der Kettenbausteine gegeneinander erhalten geblieben ist. Da As und Sb die gleiche Gitterstruktur besitzen, liegt es nahe, auch im amorphen Sb eine ähnliche Ketten- oder Schichtstruktur anzunehmen.

Hinsichtlich der Gitterstruktur von Sb sei gesagt, daß man das Sb-Gitter genau wie das As-Gitter als Schichtengitter auffassen kann, d. h. man kann es in einzelne Schichten senkrecht zur Raumdiagonale der rhomboedrischen Elementarzelle zerlegen (vgl. Abb. 10a). Diese Schichten kann man sich wiederum in einzelne räumliche Ketten aufgeteilt denken, wenn man in Abb. 10a die Verbindungen über die hellen Stege (Bindungsabstand = 1. Koordination) löst. In Abb. 9a ist eine solche räumliche Kette wiedergegeben; man kann sie sich durch eine gesetzmäßige Verknüpfung der Elementar-Tetraeder aufgebaut denken. So hat jedes angeschlossene Tetraeder mit dem benachbarten eine Kante (Tetraeder-Schenkel) gemeinsam. Bei dieser Bauweise läßt sich die Tetraeder-Kette nicht durch unmittelbares Aneinanderlagern einzelner Elementar-Tetraeder erhalten. Die Innenatome⁴ einer solchen Kette besitzen keine freien Valenzen, sie sind im Gegensatz zu den Randatomen abgesättigt. Jedes Atom²⁶ der Tetraeder-Kette hat im Mittel in der 1. Koordination 2 Atome, und zwar wie im Gitter im kürzesten Abstände $r_1 = 2,87$ Å, und in der 2. Koordination 3 Atome im Abstände $r_3 = 4,27$ Å (3. Koordination des Sb-Gitters mit 6 Atomen). Bei Vorliegen von Kettenstruktur beträgt also die Atomzahl in

²⁶ Für die Innenatome allein ist die Atomzahl in der 1. Koordination 3 und in der 2. Koordination 4 (vgl. Abb. 9a).

der 1. Koordination 2, bei ausgedehnter Schichtstruktur ist sie praktisch 3 (vgl. Abb. 10a) und bei begrenzter Schichtstruktur (sehr kleine Bereiche) liegt sie wegen des Einflusses der Außenatome zwischen 2 und 3.

Die Kurven der Atomverteilung für amorphes Sb zeigen deutlich ausgeprägte Maxima z. Tl. bis zu Abstandswerten $r \approx 10$ Å (vgl. z. B. Abb. 14), d. h. in den amorphen Schichten liegt eine weitgehende Ordnung der Atome vor. Weiter ersieht man aus Tab. 2, daß der r_1 - und r_3 -Wert von amorphem Sb praktisch mit dem Atomabstand in der 1. und 3. Koordination des zugehörigen Gitters übereinstimmt. Diese Abstandswerte sind mit der Länge der Seiten- und Basisflächenkante des Grundbausteines des Sb-Gitters, eines einfachen, nicht-zentrierten gleichschenkligen Testraeders (Kantenwinkel = $96^\circ 10'$) identisch. Der Grundbaustein ist also im amorphen Sb erhalten geblieben, und zwar gleichsam als „starre“ Atomgruppe. Die Kantenlänge der Elementarzelle $a_{Rh} = 4,50$ Å und andere charakteristische Gitterabstände ($r_2 = r_{K1} = 3,37$ Å = 2. Koord. Abstand) zeichnen sich dagegen in Abb. 14 nicht ab, d. h. in der amorphen Phase liegt nicht mehr die normale Raumgitterstruktur von Sb vor.

In Abb. 14 (vgl. auch Tab. 2, Präp. Ia) treten, wie schon erwähnt, zwischen den Maxima bei r_1 und r_3 zwei weitere Maxima auf, und zwar bei

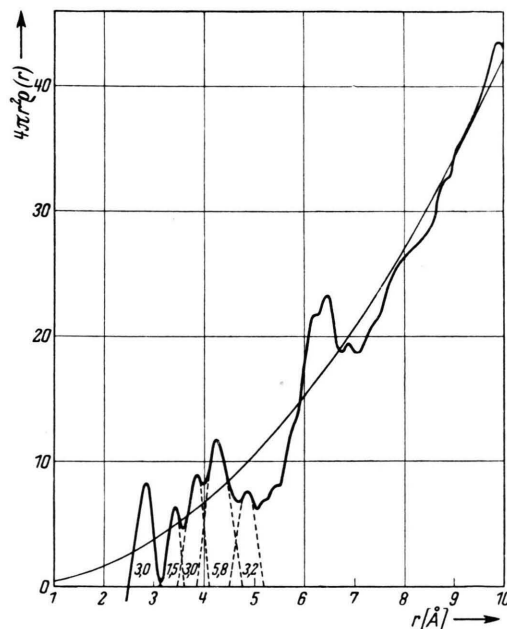


Abb. 14. Radiale Atomverteilung in aufgedampftem amorphem Sb (Präp. Ia, $s = 16,5$).

$r_m = 3,42 \text{ \AA}$ und $r_2 = r_{K1} = 3,85 \text{ \AA}$. Im Sb-Gitter liegt zwischen r_1 und r_3 lediglich der kürzeste Schichtabstand $r_2 = r_{K1} = 3,37 \text{ \AA}$. Man könnte nun versuchen, den mittleren Atomabstand²⁷ $r_m = 3,43 \text{ \AA}$ mit dem kürzesten Schichtabstand $r_2 = r_{K1} = 3,37 \text{ \AA}$ im Sb-Gitter zu identifizieren. Trifft man eine solche Zuordnung, dann müßte sich auch der zweite Schichtabstand des Sb-Gitters, die Rhomboederkante $a_{Rh} = 4,50 \text{ \AA}$, abzeichnen. Dieser Atomabstand müßte in der Verteilungskurve sogar sehr deutlich hervortreten, da in diesem Abstände 6 Atome zu erwarten wären. Die $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve in Abb. 14 zeigt aber, daß sich die Rhomboederkante nicht abhebt. Der Atomabstand r_m ist daher nicht als kürzester Schichtabstand zu deuten. Zur weiteren Diskussion von r_m sei Abb. 11 betrachtet.

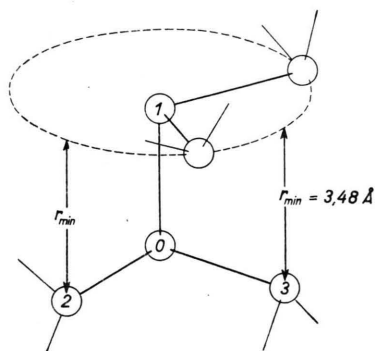


Abb. 11. Minimalabstand der Sb-Atome zweier verknüpfter Tetraeder.

Hier sind zwei miteinander verknüpfte Elementartetraeder von Sb wiedergegeben. Dreht man beide Tetraeder so lange um die gemeinsame Kante [(0 → 1)-Richtung] als Achse, bis die nicht gekennzeichneten Atome über den Atomen 2 und 3 zu liegen kommen, so errechnet man als kürzesten Abstand $r_m = 3,48 \text{ \AA}$. Der beim amorphen Sb gefundene mittlere Abstandswert $r_m = 3,43 \text{ \AA}$ ist möglicherweise mit diesem Atomabstand zu identifizieren. Indem man in gleicher Weise weitere Tetraeder aneinanderfügt, erhält man eine neue Form der Tetraeder-Kette, die in Abb. 9b wiedergegeben ist.

²⁷ Für die Mittelwerte dieser beiden Atomabstände ist im folgenden gesetzt (r_m)_M = $r_m = 3,43 \text{ \AA}$ und (r_2)_M = $r_2 = r_{K1} = 3,85 \text{ \AA}$.

²⁸ Für das amorphe As⁴ bzw. Se⁵ findet man als kürzesten Ketten- oder Schichtabstand

As: (r_{K1})_{subl.} = $3,50 \text{ \AA}$, (r_{K1})_{gef.} = $3,90 \text{ \AA}$,
bzw. Se: (r_{K1})_{glasig, subl., gef.} = $3,80 \text{ \AA}$

Diese Kette zeichnet sich durch ihre Wannen- resp. Sesselform aus. Verknüpft man diese Ketten im Abstände der 1. Koordination wie im Sb-Gitter miteinander (vgl. Abb. 10a), so erhält man eine neue Schichtstruktur; sie ist in Abb. 10b wiedergegeben. Man kann zu dieser Schichtbildung unmittelbar gelangen, wenn man die Ketten der Abb. 9a geeignet nebeneinander lagert, und sie im Abstände der 1. Koordination miteinander verbindet. Wahrscheinlich kommt die Schichtbildung bei Sb durch den Zusammenschluß einzelner Tetraeder zustande.

Bei Vorhandensein einer solchen Schichtstruktur ist es naheliegend, den bisher noch nicht untergebrachten (mittleren) Atomabstand $r_2 = r_{K1} = 3,85 \text{ \AA}$ als kürzesten Schichtabstand im amorphen Sb zu deuten; er übernimmt damit die Rolle von $r_2 = r_{K1} = 3,37 \text{ \AA}$ im Sb-Gitter. Zu dieser Zuordnung ist man insofern berechtigt, als nach den bisherigen Erfahrungen beim amorphen As und Se der kürzeste Schichtabstand²⁸ in der amorphen Phase erheblich größer als im zugehörigen Gitter ist, und er zudem gewissen Schwankungen unterliegt. In den Strukturmodellen I und II sind die Sb-Schichten der Abb. 10b im Abstände $r_2 = r_{K1} = 3,85 \text{ \AA}$ bei etwas verschiedener Lage geeignet übereinander angeordnet.

Zur Prüfung dieser Strukturmodelle hat man sämtliche möglichen Atomabstände innerhalb der Einzelschicht und von Schicht zu Schicht zu berechnen und mit den experimentellen Abstandswerten bei Berücksichtigung der erhaltenen Atomzahlen zu vergleichen. Die im oberen Teil der Tab. 2 (Zeile 6 und 7 sowie 6, 8 und 9) aufgeführten Zahlenwerte stellen die berechneten Atomabstände und Atomzahlen für die beiden Strukturmodelle des amorphen Sb dar. Im Modell I sind die Schichten so übereinander angeordnet, daß für die eine Hälfte der Atome der senkrechte Abstand gleich dem kürzesten Schichtabstand $r_2 = r_{K1} = 3,85 \text{ \AA}$ ist, die andere Hälfte besitzt dann den ebenfalls senkrechten Abstand $r = 7,64 \text{ \AA}$. Zunächst seien die Abstands- und Atomzahlenwerte des Modells I betrachtet.

an Stelle des Gitterwertes (r_2)_{As} = $r_{K1} = 3,15 \text{ \AA}$ bzw. (r_2)_{Se} = $r_{K1} = 3,46 \text{ \AA}$; auch beim glasigen B₂O₃²⁹ und SiO₂³⁰ lassen sich solche neue kürzeste Atomabstände angeben.

²⁹ H. Richter, G. Breitling u. F. Herre, Naturwiss. 40, 482 [1953].

³⁰ H. Richter, G. Breitling u. F. Herre, „Das glasige SiO₂“. Die Arbeit erscheint in Kürze; vgl. auch: Naturwiss. 40, 621 [1953].

Bei einem Vergleich der beobachteten und berechneten Atomabstände sieht man, daß die experimentellen Abstandswerte recht gut mit den berechneten übereinstimmen. Im Bereich von $r \approx 6,00$ Å bis $r \approx 6,75$ Å ist die Übereinstimmung infolge der Überlagerung einzelner Atomgruppen z. Tl. weniger gut. So sind nach Zeile 6 und 7 der Tab. 2 im Intervall von $r = 6,13$ Å bis $r = 6,72$ Å insgesamt fünf Atomabstände mit jeweils 2 oder 4 Atomen zu erwarten. Von diesen Atomabständen zeichnen sich günstigstenfalls drei gesondert ab (vgl. Tab. 2, Präp. VIb und XI), im allgemeinen heben sich jedoch nur zwei ab und mitunter sogar nur ein einziger in einem ausgeprägten Maximum bei $r \approx 6,50$ Å, in guter Übereinstimmung mit dem errechneten Mittelwert $r_M = 6,45$ Å (vgl. die Abb. 18 und 19a sowie Tab. 2, Präp. V, VIa und VIIa). Die Lage des stärksten dieser Maxima ist in Tab. 2 durch fett gedruckte Zahlen für den zugehörigen Abstandswert hervorgehoben. Sind im betrachteten Intervall zwei Maxima von etwa gleicher Größe vorhanden, so sind jeweils die zugehörigen r -Werte fett gedruckt. Aus der allgemein recht guten Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Abstands- und Atomzahlenwerten ist zu schließen, daß im amorphen Sb eine solche Schichtstruktur vorliegt.

In den Abb. 14 und 20a ist für die niedrigen Koordinationen die Aufteilung in die einzelnen Atomgruppen durchgeführt. In Übereinstimmung mit dem Gitter findet man in der 1. Koordination maximal 3 Atome $[(n_1)_{\max.} = 3]$, meistens ist aber die Atomzahl $n_1 < 3$ (vgl. Tab. 2). Offenbar liegen in den amorphen Sb-Schichten sehr kleine Bereiche vor, so daß n_1 wegen des starken Einflusses der Außenatome kleiner als 3 gefunden wird. Damit stimmt für die bisher untersuchten festen amorphen Elemente Si^2 , $\text{Ge}^{2,3}$, As^4 , Sb^{31} und Se^5 die Atomzahl in der 1. Koordination mit der des Gitters überein. Die Bestimmung der Atomzahlen für die höheren Koordinationen ist indessen nicht immer mit Sicherheit durchzuführen. Im großen und ganzen stehen aber die erhaltenen Atomzahlen mit denen, wie man sie aus den obigen Strukturmodellen bestimmt, in gutem Einklang.

2. Diskussion von charakteristischen Atomverteilungskurven

Zur weiteren Prüfung des Strukturmodells I sind in den Abb. 14 bis 20 einige Atomverteilungskurven

von amorphem Sb wiedergegeben. Zunächst seien die Verteilungskurven der Gruppe I mit ihren bevorzugten Atomabständen betrachtet.

Die $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve der Abb. 14 zeigt besonders für kleine Atomabstände eine starke Differenzierung im Kurvenverlaufe, d. h. der Zustand der Ordnung beschränkt sich vorwiegend auf die nächste Nachbarschaft des betrachteten Atoms (vgl. auch Tab. 2, Präp. Ia). Eine größere Ordnung der Atome liegt in Präp. II vor, dessen Dichteverteilungskurve in Abb. 15 ausgeprägte Maxima aufweist. Die Lage der Maxima ist hier praktisch die gleiche wie in Abb. 14, nur sind die Maxima weit deutlicher ausgeprägt.

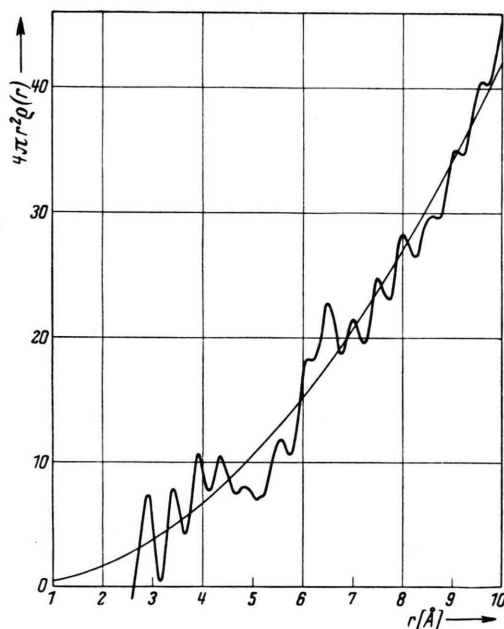


Abb. 15. Radiale Atomverteilung in aufgedampftem amorphem Sb (Präp. II, $s = 16,5$).

Nach Lagern des Präp. Ia während einiger Wochen wurde die Verteilungskurve der Abb. 16a erhalten; sie unterscheidet sich von den Kurven in den Abb. 14 und 15 neben einer stärkeren Differenzierung des Kurvenverlaufes vornehmlich dadurch, daß jetzt die Maxima bei $r_M = 8,03$ Å und $r_M = 8,59$ Å fehlen, statt dessen beobachtet man zwei

³¹ H. Richter u. G. Breitling, Naturwiss. 40, 361 [1953].

³² Als Mittelwerte für diese Atomlagen erhält man nach Tab. 2

bzw. $r_M = 8,03$ Å und $r_M = 8,59$ Å
 $r_M = 7,87$ Å und $r_M = 8,34$ Å.

Berechnete Atomabstände und Atomzahlen			1. Koord.	r_m (n_m)	2. Koord.	3. Koord.	4. Koord.					
			r_1 (n_1)		$r_2 = r_{K1}$ (n_2)	r_3 (n_3)	$r_4 = r_{K2}$ (n_4)					
in kristallinem Sb			Ausgangsschicht	2,87 (3)		kristallin amorph	4,27 (6)	kristallin amorph $r_4 = a'_{Kb}$	5,15 (3)			
			I. Benachbarte Schichten			3,37 (3)		4,50 (6)	5,23 (1)	5,44 (3)		
			II. Benachbarte Schichten									
in amorphem Sb	I. Strukturmodell	Ausgangsschicht	2,87 (3)	3,48 (1)		4,27 (6)		5,15 (2)	5,51 (2)			
		I. Benachbarte Schichten			3,85 (1)		4,80 (1)	5,19 (1)	5,75 (2)			
	II. Strukturmodell	I. Benachbarte Schichten			3,85 (2)		4,80 (2)	5,11(2) 5,19(2)				
		II. Benachbarte Schichten										
Präparat-Herstellung			Schichtdicke in cm	Präparat Nr.	Beobachtete Atomabstände und							
Sb aufgedampft bei Gegenwart von Fremdatomen, Schichtträger auf Temperatur der flüssigen Luft			E.: $D^* \approx 7,8 \cdot 10^{-5}$ G.: $D = 6,2 \cdot 10^{-4}$	I a	2,84 (3,0)	3,42 (1,5)	3,85 (3,0)	4,24 (5,8)	4,85 (3,2)	(5,15)	5,49 (5,80)	
			E.: $D^* \approx 1,6 \cdot 10^{-5}$ G.: $D = 1,6 \cdot 10^{-4}$	II	2,88 (2,1)	3,42 (2,2)	3,91 (4,2)	4,30 (4,6)	4,85	(5,20)	5,57	
			E.: $D^* \approx 9,2 \cdot 10^{-5}$ G.: $D = 2,3 \cdot 10^{-3}$	III	2,83 (2,2)	3,41 (1,4)	3,78 (3,0)	4,25 (6,0)	(4,80)	(5,15)	5,50	
Wiederholung von Präparat I a			siehe Präp. Ia	I b	2,87 (2,5)	3,40 (1,9)	3,86 (3,6)	4,28 (5,8)	4,76	5,27		
Gelagertes Sb-Präparat (Lagerungszeit ≈ 1 Jahr)			E.: $D^* \approx 3,5 \cdot 10^{-5}$ G.: $D = 4,6 \cdot 10^{-4}$	IV	2,88 (2,1)	3,38 (2,2)	3,84 (3,3)	4,27 (4,4)	4,70	5,16	5,62	
Aufgedampft wie oben			E.: $D^* \approx 4,2 \cdot 10^{-5}$ G.: $D = 5,9 \cdot 10^{-4}$	V	2,85 (2,4)	3,62		4,29	(4,85)	5,50		
			E.: $D^* \approx 0,7 \cdot 10^{-5}$ G.: $D = 7,1 \cdot 10^{-4}$	VI a	2,91 (2,2)	3,65		4,25	4,50	5,24	(5,65)	
1. Wiederholung von Präparat VI a			siehe Präp. VIa	VI b	2,86 (2,2)	3,44 3,88		4,29	4,50	5,01	(5,67)	
2. Wiederholung von Präparat VI a (Präp. VIa etwa 1 Std. b. 40° C getempert)				VI c	2,87 (2,2)	3,75		4,37		(5,05)	(5,65)	
Aufgedampft wie oben			E.: $D^* \approx 1,7 \cdot 10^{-5}$ G.: $D = 3,6 \cdot 10^{-4}$	VII a	2,82 (2,3)	3,95			4,50	5,25	(5,75)	
1. Wiederholung von Präparat VII a			siehe Präp. VIIa	VII b	2,82 (3,2)	3,62		4,25	4,58	5,10 (5,45)	5,68	
2. Wiederholung von Präparat VII a (Präp. VIIa etwa 1 Jahr im Vakuum gelagert)				VII c	2,88 (2,2)	3,60		4,15	4,42	5,00		
Aufgedampft wie oben			E.: $D^* \approx 4,7 \cdot 10^{-5}$ G.: $D = 5,6 \cdot 10^{-4}$	VIII	2,81 (2,2)	3,46	4,00	4,25	4,90	5,54		
			E.: $D^* \approx 0,8 \cdot 10^{-5}$ G.: $D = 1,6 \cdot 10^{-4}$	IX	2,83 (2,3)	3,38	3,60	4,00	4,27	(4,55)	4,98	5,41 (5,80)
Elektrolyse einer stark salzsaurer Lösung von SbCl ₃			Nur Reflexionsaufnahmen	X	2,87 (2,4)	3,38 (1,0)	3,80 (2,1)	4,18	4,44	5,23	(5,80)	
				XI	2,90 (3,1)	3,48 (1,2)	3,88 (2,6)	4,20	4,48	5,00	5,46	
			nach Hendus	XII	2,87 (4)	3,55 (2)		4,18 (12)				

Tab. 2. Atomabstände und Atomzahlen

	6,69 (6)		7,40 (6)			8,54 (6)			9,01	9,07			9,97				
6,20 (6)	6,75 (6)		6,92 (6)	7,53 (12)						9,06	9,18	9,24	9,65 9,71				
6,06 (1)			7,41 (6)			7,92 (6)			9,00			9,33 9,54 9,56			9,96		
6,36 (2)		6,69 (4)	7,25 (2)	7,40 (4)	7,66 (4)		8,54 (2)			9,01	9,23			9,43		9,84 9,95	
6,13 (4)	6,43 (2)	6,72 (2)	6,90 (8)	7,43 (2)	7,64 (1)	8,15 (1)		8,39 (1)	8,57(4) 8,61(8)	8,75 (2)	9,05	9,17	9,21	9,37	9,42	9,80	9,94 9,99
6,01 (4)	6,66 (4)		7,16(2) 7,31(2)	7,37(8) 7,43(4)	7,72 (2)	7,85(2) 7,91(2)	7,97(2) 8,10(2)	8,39 (2)			8,99			9,41 9,48 9,58 9,69 9,95			
									8,58 (2)			9,25					

Atomzahlen im amorphen Sb										Präparat-Struktur
6,20	6,45	6,90	(7,40)	(8,00)	(8,80)	(9,15)	9,90	I. Gruppe: amorph. Sehr große Ordnung in den amorph. Bereichen.		
6,13	6,50	7,00	7,48	8,00	8,62	9,08	9,62			
(6,10)	6,35	6,86	(7,38)	7,67	(8,05)	8,58	9,08			(9,60)
(6,15)	6,41	6,98	(7,45)	7,83	8,31	8,80	(9,23)			9,60
6,11	6,50	6,96	7,44	7,90	8,35	8,76	9,22			9,66

6,50	(7,40)	8,03	(8,58)	II. Gruppe: amorph und feinstkristallin. Geringe Ordnung in den amorphen Bereichen.												
(6,50)	7,00	(7,60)	8,00											(8,55)		
(6,08) 6,40 6,70	7,40	(7,80)	(8,30)											(9,20)	(9,85)	
6,25 6,68	7,42	(8,00)	(8,60)											9,20		
6,50	(7,05)	(7,80)	8,38											(9,55)		
(6,20) 6,62	7,20	7,60	8,07											8,55	9,05	(9,55)
6,26 6,45	7,00	7,40														
6,20 6,50	(7,67)	8,02	9,57													
6,13 6,42	6,81 7,23	7,62	8,05	(8,56)	9,16	(9,60)	9,86									

6,30	6,66	7,05	7,56	7,87	8,30	8,60	(9,20)	(9,60)	III. Gruppe: amorph und feinkristallin. Große Ordnung in den amorphen Bereichen.
6,08	6,40	6,70	(6,85)	7,27	8,00	8,75	(9,80)		
6,26									

■ in kristallinem und amorphem Sb.

E = Einzelschicht, G = Gesamtschicht

neue bei $r = 7,83 \text{ \AA}$ und $r = 8,31 \text{ \AA}$. Das Strukturmodell I für das amorphe Sb liefert bei $r_m = 7,87 \text{ \AA}$ keinen entsprechenden Abstandswert. In Tab. 2 sind diese beiden Atomabstände, die immer gleichzeitig auftreten, durch Einrahmen hervorgehoben. Einen noch weit stärker ausgeprägten Verlauf der Verteilungskurve mit Maxima bei $r = 7,90 \text{ \AA}$ und $r =$

$8,35 \text{ \AA}$ zeigen die Abb. 17a und b. In Abb. 17b ist die Kurve für die Häufigkeit der Atomlagen [$W(r)$ -Kurve] wiedergegeben; sie gestattet einen raschen Überblick über den Ordnungszustand in den amorphen Schichten. Auffallend ist in den Abb. 17 die große Zahl und die Schärfe der Maxima³³ bis zu großen r -Werten. Diese Verteilungskurven wurden

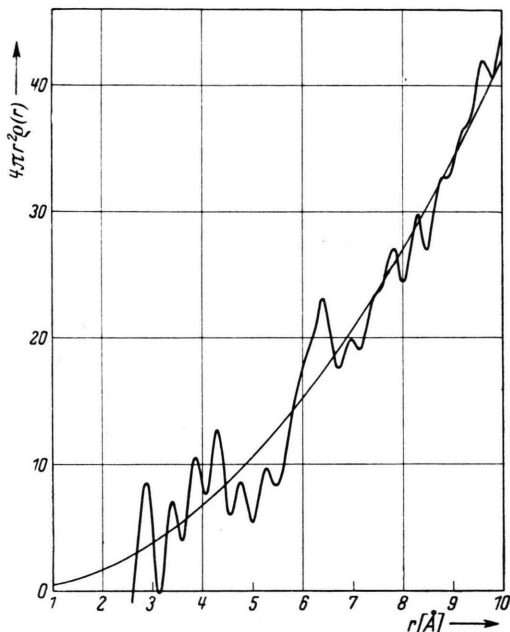


Abb. 16a. Radiale Atomverteilung in aufgedampftem amorphem Sb (Präp. Ib, $s = 14$).

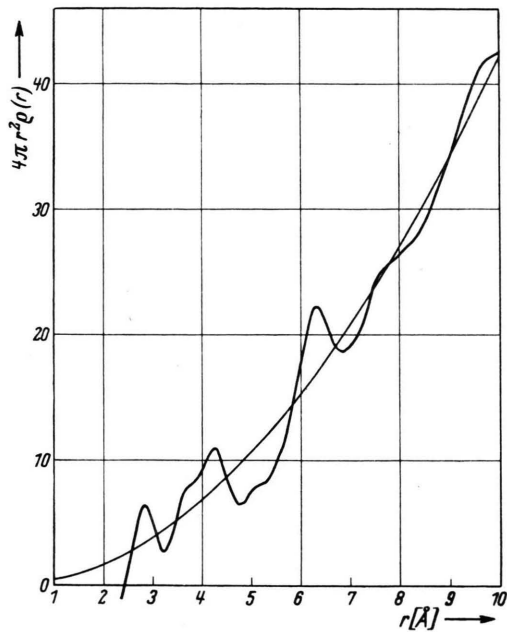


Abb. 16b. Radiale Atomverteilung in aufgedampftem amorphem Sb (Präp. Ib, $s = 10$).

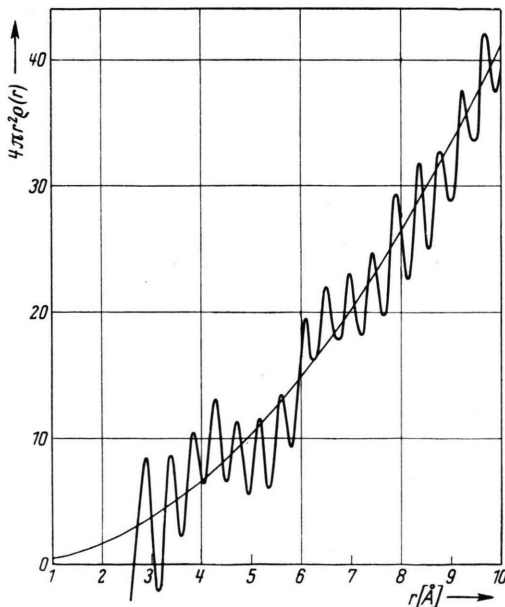


Abb. 17a. Radiale Atomverteilung in aufgedampftem amorphem Sb (Präp. IV, $s = 15$).

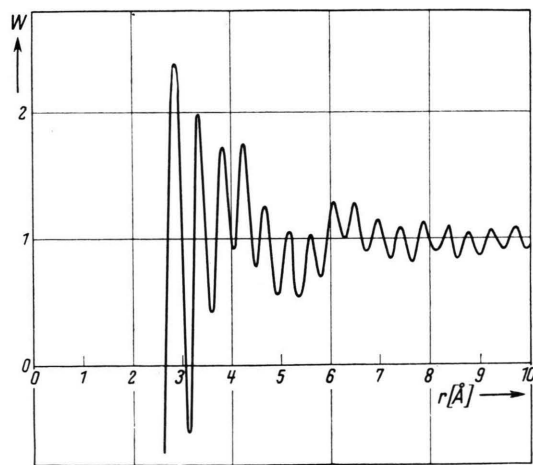


Abb. 17b. Häufigkeit der Atomlagen in aufgedampftem amorphem Sb (Präp. IV, $s = 15$).

³³ Auch beim glasigen B_2O_3 ²⁹ und SiO_2 ³⁰ erhält man Verteilungskurven mit sehr vielen und sehr stark ausgeprägten Maxima.

an einem lange gelagerten Sb-Präparat erhalten (vgl. Tab. 2, Präp. IV). Die Lage der Maxima³⁴ wie auch das Fehlen des Maximums bei $a_{Rh} = 4,50 \text{ \AA}$ spricht für das Vorliegen der amorphen Phase; weiter zeigte die zugehörige Aufnahme keine Interferenzen von kristallinem Sb.

Die bisher betrachteten $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurven der Gruppe I liefern im wesentlichen dieselben Lagen der Maxima, allerdings mit unterschiedlicher Schärfe, d. h. die Atomanordnung ist in den einzelnen Präparaten die gleiche, nur ist der Ordnungsgrad verschieden. Im allgemeinen liegt in den untersuchten Sb-Schichten der Gruppe I eine sehr große Ordnung der Atome vor. Die Verteilungskurven der Gruppe II lassen dagegen auf Atomanordnungen mit z. Tl. recht geringem Ordnungsgrad schließen.

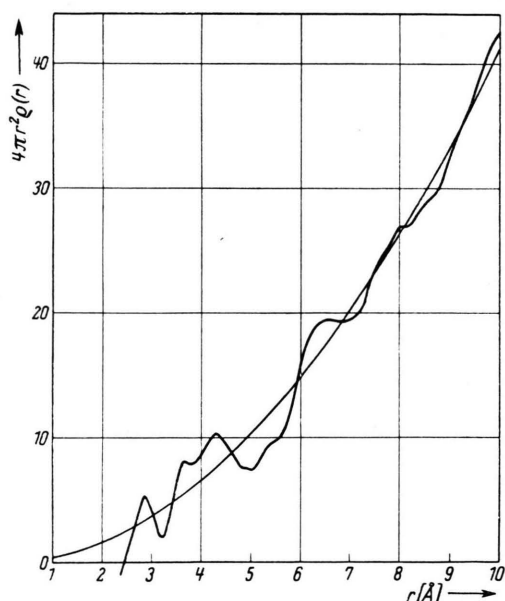


Abb. 18. Radiale Atomverteilung in aufgedampftem amorphem Sb (Präp. V, $s = 12$).

Präp. V³⁵ der Tab. 2 liefert in Abb. 18 eine Verteilungskurve von praktisch gleichem Aussehen, wie sie in Abb. 16 b wiedergegeben ist. Hier wurde die zugehörige Aufnahme jedoch soweit als möglich ausgewertet ($\sin \theta/\lambda = 0,96$ bzw. $s = 12$), d. h. es wurden die äußeren Interferenzen, soweit vorhanden, berücksichtigt. Die geringe Schärfe der

Maxima ist in diesem Falle durch die mangelnde Ordnung in der Lagerung der Atome bedingt und nicht, wie in Abb. 16 b, durch eine Vernachlässigung der äußeren Interferenzen ($\sin \theta/\lambda = 0,8$ bzw. $s = 10$). Das zweite und dritte Maximum fließen auch in Abb. 18 zu einem gemeinsamen Maximum bei $r = 3,62 \text{ \AA}$ zusammen. Man sieht, daß sowohl durch eine zu geringe Ordnung der Atome als auch durch eine Vernachlässigung der äußeren Interferenzen neue Atomlagen, neue Atomabstände vorgetäuscht werden können.

Auch in Abb. 19 a liegt eine Dichtekurve von ähnlichem Aussehen wie in Abb. 16 b vor (vgl. hierzu Tab. 2, Präp. VI a). So tritt hier ebenfalls durch Überlagerung ein Maximum bei $r = 3,65 \text{ \AA}$ auf. Neu ist das deutliche Maximum bei $r = 4,50 \text{ \AA}$. Dieser Atomabstand ist mit der Rhomboederkante des Sb-Gitters ($a_{Rh} = 4,50 \text{ \AA}$) zu identifizieren, d. h. in kleinsten Bereichen des Präp. VI a liegt bereits die normale Raumgitterstruktur von Sb vor. Hierbei ist zu beachten, daß die Aufnahme selbst keine kristallinen Interferenzen erkennen läßt. In Tab. 2 sind die experimentell erhaltenen Atomabstände des Sb-Gitters in punktierte, rechteckige Felder eingetragen. Dabei ist es manchmal nicht leicht, einen bevorzugten Atomabstand der Verteilungskurve als zur amorphen oder kristallinen Phase gehörig zu erkennen. Das Fehlen des sonst deutlichen Maximums bei $r_M = 6,45 \text{ \AA}$ ist in Abb. 19 a auffallend. Der weitere Verlauf der Atomverteilungskurve ist etwa derselbe wie in Abb. 16 b. Aus dem allgemeinen Habitus der $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve in Abb. 19 a ist zu schließen, daß in Präp. VI a eine geringe Ordnung der Atome vorliegt. Diese mangelnde Ordnung der Atome spiegelt sich auch auf der betreffenden Aufnahme wieder. So treten in Abb. 5 die inneren Interferenzen weniger deutlich hervor, und die äußeren fehlen ganz. Von den hier untersuchten amorphen Schichten zeigte Präp. VI a den geringsten Ordnungsgrad. Je nach der Präparat-Herstellung kann man also amorphe Sb-Schichten mit verschieden großer Ordnung der Atome erhalten. Zur Zeit werden amorphe Sb-Schichten bei Kühlung mit flüssiger Luft hergestellt und anschließend bei dieser Temperatur mit Röntgenstrahlen untersucht. In diesem Falle dürfte die Ord-

³⁴ Vor allem das bei $r_2 = r_{K1} = 3,84 \text{ \AA}$.

³⁵ Die Präparate V und VIII wären eigentlich in Gruppe I einzureihen, da sich in deren Verteilungskurven keine Gitterabstände von Sb abzeichnen.

Wegen der beobachteten Überlagerung einzelner Koordinationen wurden die Ergebnisse dieser Präparate jedoch in Gruppe II aufgeführt.

nung in der Lagerung der Atome resp. der Elementar-Tetraeder gering sein. Zustände mit wenig geordneter Atomverteilung sind sehr schwer zu erhalten.

Man kann andererseits schon durch den Vorgang des Lagerns der amorphen Sb-Schichten eine stärkere Ordnung der Atome erreichen. So zeigt die Verteilungskurve in Abb. 19b, die nach mehrwöchigem Lagern des Präp. VIa erhalten wurde, eine stärkere Differenzierung im Kurvenverlauf (vgl. auch Abb. 16a mit 14). Vor allem ist jetzt das Maximum in Abb. 19a bei $r=3,65$ Å in zwei Maxima bei $r=3,44$ Å und $r=3,88$ Å aufgespalten

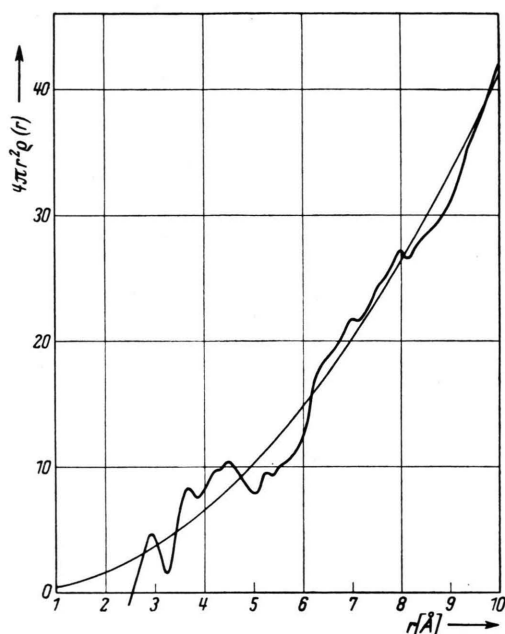


Abb. 19a. Radiale Atomverteilung in aufgedampftem amorphem Sb (Präp. VIa, $s = 12$).

schwache bei $r=7,80$ Å und $r=8,30$ Å ab. Beim Lagern des Präp. VIIa verschwinden dagegen diese Maxima ($r=7,80$ Å und $r=8,38$ Å), statt dessen beobachtet man hier zwei neue bei $r=8,07$ Å und $r=8,55$ Å (vgl. Tab. 2, Präp. VIIa, b). Dieser Wechsel im Auftreten der beiden Maxima erfolgt völlig regellos. Ferner heben sich in Abb. 19b die Atomabstände des kristallinen Sb gegenüber denen des amorphen etwas weniger deutlich ab, d. h. an der angestrahlten Stelle des Präp. VIb sind die kristallinen Bezirke weniger häufig als die amorphen vertreten; ihre Größe dürfte bei etwa 15 Å liegen,

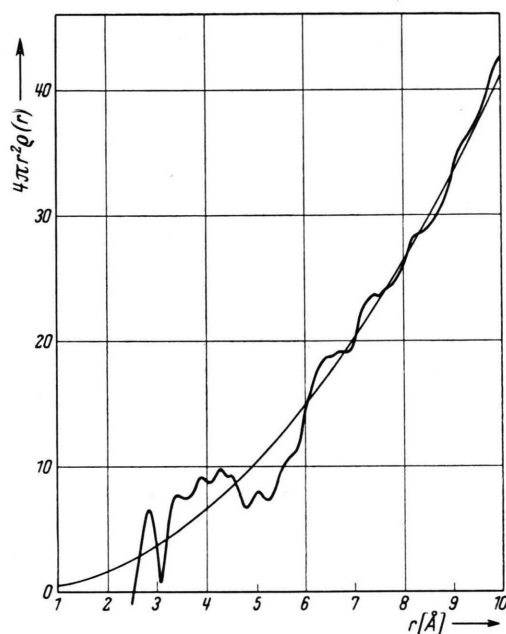
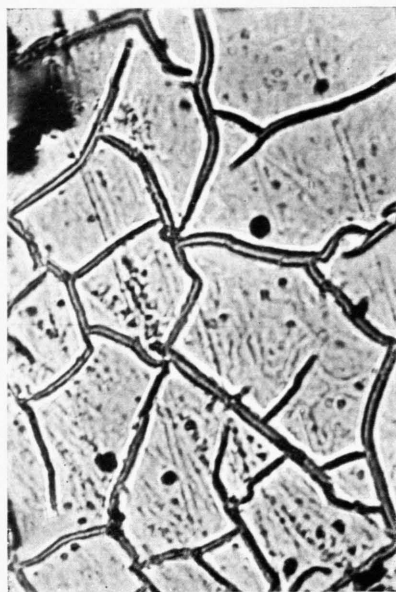


Abb. 19b. Radiale Atomverteilung in aufgedampftem amorphem Sb (Präp. VIb, $s = 13$).

(vgl. Tab. 2, Präp. VIb). Die Abb. 19a und b sind ein unmittelbarer Beweis dafür, daß das Maximum bei $r=3,65$ Å durch Überlagerung zweier Atomgruppen verursacht ist, und zwar hier infolge einer zu geringen Ordnung der Atome. Neben dieser Aufspaltung des Maximums ist in Abb. 19b eine etwas stärkere Auflösung im Kurvenverlauf gegenüber Abb. 19a zu beobachten. Beim Lagern des Präp. VIa hat ein Ordnungsprozeß in Richtung zur Idealstruktur der amorphen Phase (größtmögliche Ordnung in der Atomlagerung) stattgefunden. Weiter zeichnen sich auch hier nach dem Lagerungsvorgang an Stelle der beiden ursprünglichen Maxima bei $r=8,00$ Å und $r=8,55$ Å zwei neue ebenso

die der amorphen im allgemeinen bei etwa 20 bis 50 Å. Durch Tempern bei niedrigen Temperaturen geht auch hier ähnlich wie beim amorphen Ge² die wachsende Ordnung der amorphen Bereiche zunächst verloren. So lieferte eine erneute Aufnahme am schwach getemperten Präp. VIc eine abermalige Überlagerung der Maxima, insbesondere bei kleinen Atomabständen (vgl. Tab. 2, Präp. VIc).

Die Verteilungskurven des Präp. VII (vgl. Tab. 2, Präp. VIIa, b, c) zeigen ebenfalls verschiedene Stufen der fortschreitenden Ordnung beim Lagern der Sb-Schichten; allerdings ist die Verteilungskurve von Präp. VIIc weniger stark als die von Präp. VIIb gegliedert, aber immerhin noch weit stärker



Ab. 2. Aufdampfschicht von amorphem Sb (Vergr. 200 fach).



Abb. 3. Aufnahme einer amorphen Sb-Aufdampfschicht (Cu-K α -Strahlung, $\alpha = 10^\circ$, Präp. Ia).

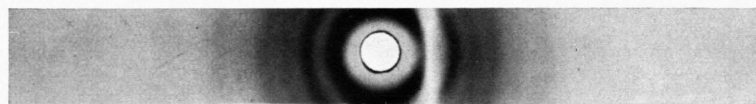


Abb. 4. Aufnahme einer amorphen Sb-Aufdampfschicht (Mo-K α -Strahlung, $\alpha = 15,5^\circ$, Präp. Ia).

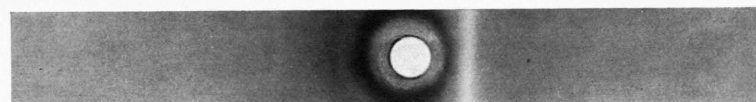


Abb. 5. Aufnahme einer amorphen Sb-Aufdampfschicht mit geringer Ordnung der Atome (Mo-K α -Strahlung, $\alpha = 18^\circ$, Präp. VIa).

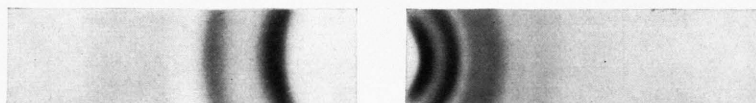


Abb. 6. Reflexionsaufnahmen von explosiblem Sb in Plattenform (links: Cu-K α -Strahlung, $\alpha = 15^\circ$; rechts: Mo-K α -Strahlung, $\alpha = 8^\circ$).

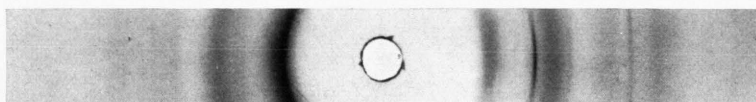


Abb. 7. Aufnahme einer teilweise umgewandelten amorphen Sb-Aufdampfschicht (CuK α -Strahlung, $\alpha = 24^\circ$).

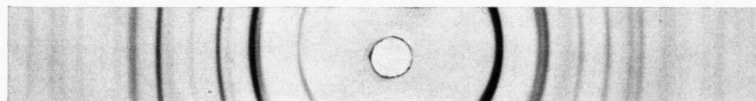


Abb. 8. Aufnahme einer vollständig umgewandelten Sb-Aufdampfschicht (CuK α -Strahlung, $\alpha = 18,6^\circ$).

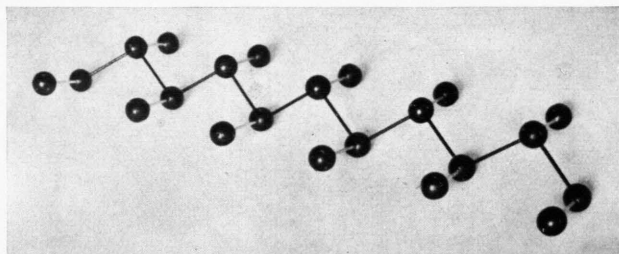


Abb. 9a. Tetraeder-Kette im Sb-Gitter.

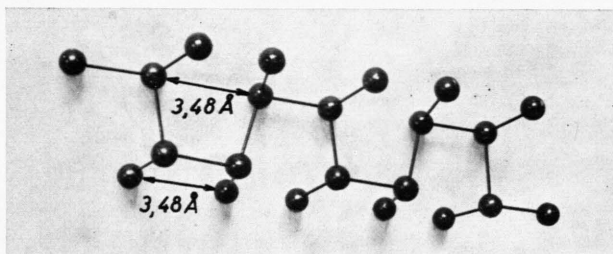


Abb. 9b. Tetraeder-Kette im amorphen Sb.

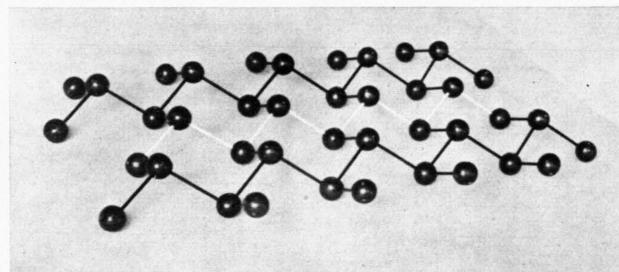


Abb. 10a. Schichtebene des Sb-Gitters.

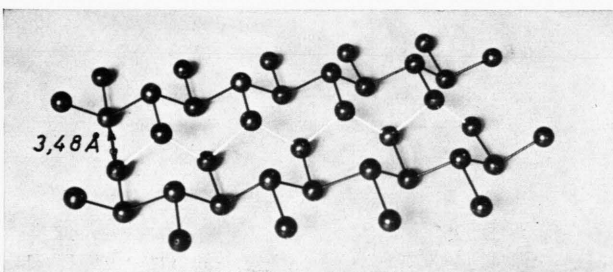


Abb. 10b. Schichtebene des amorphen Sb.

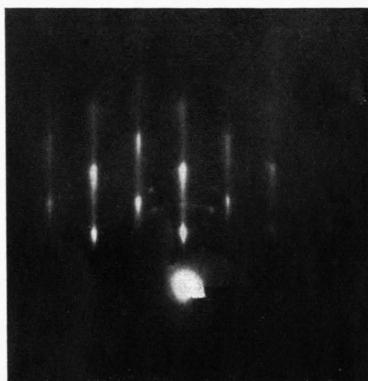


Abb. 4 a.

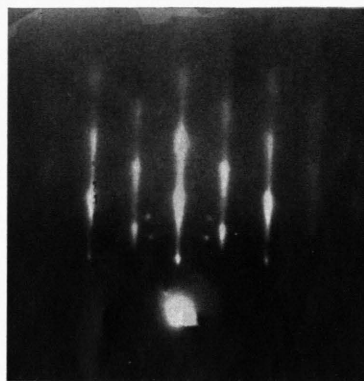


Abb. 4 b.

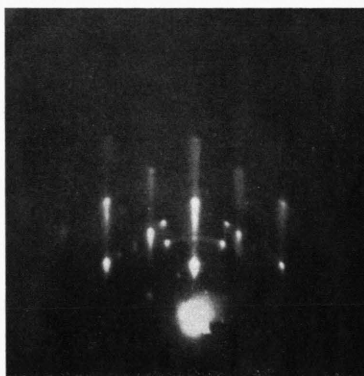


Abb. 4 c.

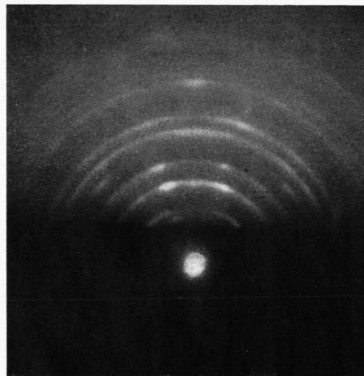


Abb. 4 d.

Abb. 4. Interferenzbildserie von NaCl auf NaCl. Gesamte Aufdampfzeit (4a-4d) ca. 30 sec.
Bestrahlungszeiten je Bild zwischen 1 und 2 sec.

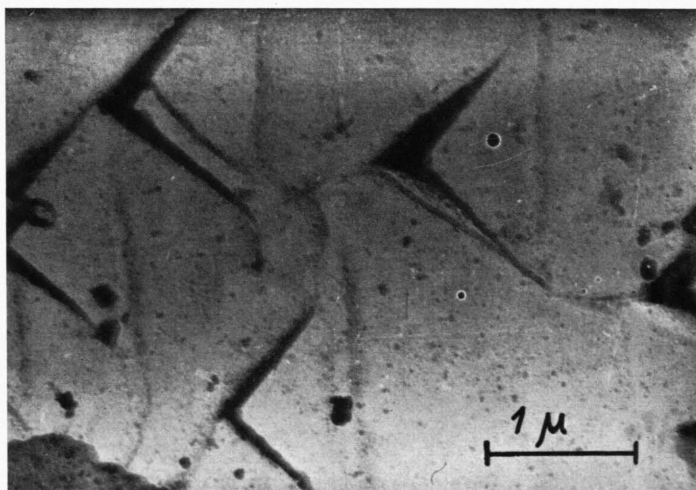


Abb. 5. Elektronenmikroskopische Abdruckaufnahme einer auf KCl aufgedampften KCl-Schicht. Elektronenoptische Vergrößerung: 5 500fach. Gesamtvergrößerung: 20 000fach.

als die von Präp. VIIa. Man hat hierbei zu beachten, daß es bei mehrmaligen Aufnahmen am gleichen Präparat praktisch nicht möglich ist, immer dieselbe Stelle anzustrahlen, und daß die zu untersuchende Schicht nicht immer eine einheitliche Struktur besitzt.

Von besonderem Interesse sind die Verteilungskurven der Präparate VIII resp. IX. Hier treten bei $r=4,00$ Å resp. bei $r=3,60$ Å und $r=4,00$ Å deutliche Maxima auf (vgl. Tab. 2, Präp. VIII resp. IX). Die Abszissenwerte dieser Maxima stellen offensichtlich keine neuen Atomabstände dar, sondern sind ebenfalls durch Überlagerung verschiedener Atomgruppen hervorgerufen, wie vor allem aus den unveränderten Lagen der übrigen Maxima hervorgeht.

Bei Betrachtung der Zahlenwerte für $r_4=r_{K_2}$ in Tab. 2 fällt auf, daß der $r_4=r_{K_2}$ -Wert für das amorphe Sb in den Gruppen II und III nicht auftritt, wohl ist er für das kristalline Sb ($a_{Rh}=4,50$ Å) vorhanden. Es zeigt sich, daß dieser Atomabstand für das amorphe Sb immer dann fehlt, wenn die Rhomboederkante $a_{Rh}=4,50$ Å in der $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve ein deutliches Maximum liefert. In solchem Falle überlagern sich die zu den $r_4=r_{K_2}$ -Werten beider Phasen gehörigen Atomgruppen, so daß der $r_4=r_{K_2}$ -Abstand für das amorphe Sb wegen zu geringer Atomzahl nicht in Erscheinung tritt. Meistens ist dann der nächste (amorphe) Abstand $r \approx 5,16$ Å nach kleinen r -Werten ($r \approx 5,00$ Å) verlagert, offenbar ebenfalls unter der starken Einwirkung der Atomgruppe des Sb-Gitters bei $a_{Rh}=4,50$ Å. Weiter sieht man aus den Abb. 14 bis 20 (vgl. auch Tab. 2), daß sich für kleine r -Werte die Atomabstände innerhalb der Einzelschicht sowie die von Schicht zu Schicht in gleicher Weise scharf abzeichnen, daß im Intervall von $r \approx 6,00$ Å bis $r \approx 7,00$ Å eine Superposition der Maxima für beide Arten von Atomabständen stattfindet und daß für $r > 7,00$ Å die Abstände der Atome von Schicht zu Schicht dominieren, sie allein bestimmen den weiteren Verlauf der Dichtekurve. Ganz ähnlich liegen diesbezüglich die Verhältnisse beim amorphen As⁴ und Se⁵.

3. Ausbau des Strukturmodells

Die experimentellen Abstandswerte stimmen nach Tab. 2 mit den berechneten gut überein. Das Schichtmodell I vermag jedoch das Auftreten der Maxima bei $r_M=7,87$ Å und $r_M=9,61$ Å nicht zu erklären. Es sei daher das Strukturmodell II be-

trachtet. Um zu diesem Modell zu gelangen, verschiebt man die Schichten des Modells I um $r_3/2$ parallel zueinander sowie senkrecht dazu, bis entsprechende Atome übereinander zu liegen kommen, und nähert sie einander ebenfalls auf $r_2=r_{K_1}=3,85$ Å. Die jetzt errechneten Abstände der Atome von Schicht zu Schicht sind in Zeile 8 und 9 der Tab. 2 aufgeführt. Diese Abstandswerte stimmen mit den experimentellen ebenfalls gut überein, hinsichtlich der erhaltenen Atomzahlen sogar noch besser als beim Modell I. Dieses nur wenig abgeänderte Strukturmodell erklärt das Auftreten der Maxima bei $r_M=7,87$ Å und $r_M=9,61$ Å, auch liefert es durch Superposition benachbarter Atomgruppen ein Maximum bei $r_M=6,44$ Å. Wahrscheinlich kommen im amorphen Sb beide Schichtanordnungen gleichzeitig vor, und zwar mit verschiedenen großer Häufigkeit und verschieden hohem Ordnungsgrad; auch muß man mit dem Auftreten von Übergangsformen zwischen den Strukturmodellen I und II rechnen. Weiter werden die Schichten Störungen in ihrem Aufbau aufweisen, sie werden aufgeraut, also nicht streng eben sein. Ganz allgemein kann man sagen, daß die Atome im amorphen Zustand keine festen Raumlagen wie im Gitter einnehmen, sondern um die aus den Strukturmodellen errechneten idealen Atomlagen statistisch unregelmäßig streuen. Die Deutung der Verteilungskurve von aufgedampftem amorphem Sb wird sehr erschwert wegen

- a) des Vorhandenseins einer oft geringen Ordnung in der Lagerung der Atome. Hierdurch superponieren sich die Maxima der einzelnen Atomgruppen in der $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve, so daß neue Atomabstände vorgetäuscht werden,
- b) wegen des gleichzeitigen Auftretens kristalliner und amorpher Bezirke. Eine Trennung beider wird offensichtlich nur durch die Art der Präparat-Herstellung erreicht.

Allein durch die Vielzahl der Aufnahmen ist es möglich gewesen, die erhaltenen Verteilungskurven zu deuten und ihre Ergebnisse in zwei Gruppen, in eine rein amorphe und in eine gemischte Phase, aus amorphen und kristallinen Bereichen bestehend, zusammenzufassen.

IV. Explosibles Antimon

Durch Elektrolyse einer stark salzsauren Lösung von $SbCl_3$ erhält man ebenfalls die amorphe Form von Sb. So hergestelltes amorphes Sb wird im allge-

meinen als „explosibles“ Sb bezeichnet, da es bei mechanischer Erschütterung oder beim Erwärmen in den zugehörigen kristallinen Zustand übergeht, und zwar unter starker Wärmeentwicklung.

Die Streubilder von explosiblem Sb in Abb. 6 sind weitgehend dieselben, wie man sie beim aufgedampften amorphen Sb erhält. Die zugehörigen Atomverteilungskurven sind in den Abb. 20 a (untere Kurve) und 20 b dargestellt (vgl. auch die Zahlenwerte des Präp. X der Gruppe III in Tab. 2). In Abb. 20 a (obere Kurve) ist die $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve von aufgedampftem amorphem Sb wiedergegeben (vgl. auch Abb. 16 a und Tab. 2, Präp. I b). Man sieht,

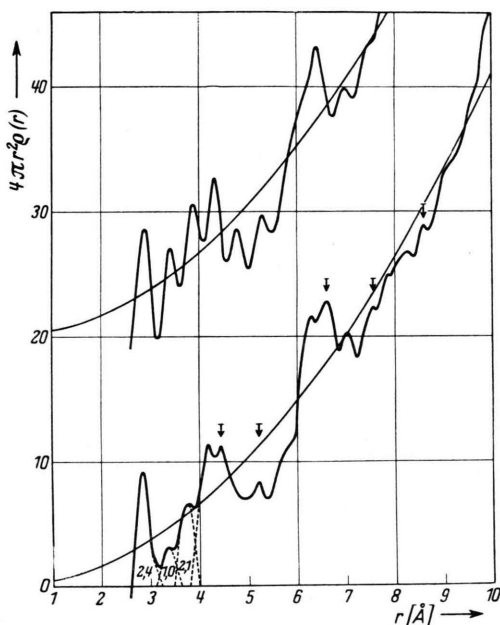


Abb. 20 a. Radiale Atomverteilung in amorphem Sb.
Obere Kurve = aufgedampftes Sb (vgl. Abb. 16 a).
Untere Kurve = explosibles Sb (Präp. X, s = 15).

daß in der unteren Kurve der Abb. 20 a die Maxima der oberen wiederkehren; vor allem tritt auch hier (untere Kurve) der Atomabstand $r_2 = r_{K1} = 3,85 \text{ Å}$ auf (vgl. Abb. 20 b), der für das amorphe Sb charakteristisch ist. Darüber hinaus zeichnet sich bei $r_4 = r_{K2} = 4,44 \text{ Å}$ die Rhomboederkante ($a_{Rh} = 4,50 \text{ Å}$) ab; auch die Maxima bei $r = 6,66 \text{ Å}$, $r = 7,56 \text{ Å}$ und wahrscheinlich auch die bei $r = 5,23 \text{ Å}$ und $r = 8,60 \text{ Å}$ sind dem Sb-Gitter zuzuordnen. In Abb. 20 a (untere Kurve) sind die beobachteten Atomabstände des Sb-Gitters durch Pfeile gekennzeichnet. Wie diese Abbildung weiter erkennen läßt, heben sich in der Dichtekurve lediglich die kürzesten Gitterabstände

ab. Danach besitzen die kristallinen Bezirke eine Ausdehnung von maximal 20 Å . Für das Vorliegen so kleiner Kristallbereiche spricht auch die geringe Atomzahl in der 2. Koordination n_2 bzw. $n_m \approx 1$ (im Sb-Gitter: $n_2 = 3$ bei $r_2 = 3,37 \text{ Å}$), ebenso das Fehlen von kristallinen Sb-Interferenzen. In den hier untersuchten explosiblen Schichten hat man es offenbar mit einem Nebeneinander von amorphem Sb zu tun, wie es beim Aufdampfen entsteht, und von kristallinem in äußerst feiner Verteilung; dabei dürfte nach Abb. 20 a (untere Kurve) die hier durchstrahlte Schicht zu mindestens 50 %, feinstkristallin sein. Beim explosiblen Sb tritt ähnlich wie beim aufgedampften amorphen Sb je nach der Präparat-Herstellung bald die kristalline, bald die amorphe Komponente stärker hervor. Damit sind die hier vorliegenden Verhältnisse praktisch dieselben wie bei den amorphen Aufdampfschichten der Gruppe II. Lediglich wegen der verschiedenen Her-

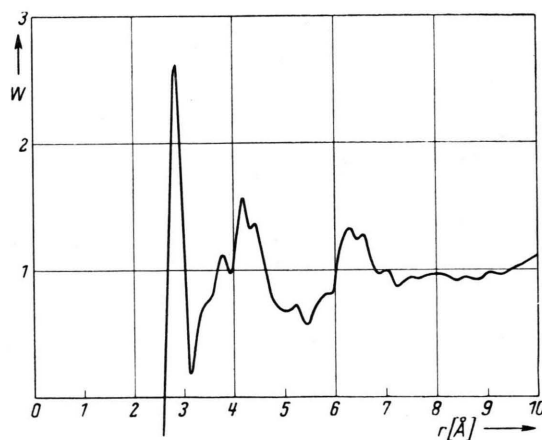


Abb. 20 b. Häufigkeit der Atomlagen in explosiblem Sb (Präp. X, s = 15).

stellungsart der explosiblen Schichten wurden die Resultate dieser Untersuchungen in einer besonderen Gruppe aufgeführt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in den Präparaten der Gruppe I der Tab. 2 die amorphe Phase von Sb vorliegt, allerdings mit verschieden großem Ordnungsgrad. Bei den Präparaten der Gruppe II und III, ausgenommen die Präparate V und VIII, hat man es mit einer gemischten Phase zu tun; sie besteht teils aus amorphen, teils aus kristallinen Bezirken, wobei in den Aufdampfschichten die amorphen Bereiche im allgemeinen vorherrschend sind. Bezüglich der Struktur des amorphen Sb zeigen diese Untersuchungen, daß hier eine aus-

gesprochene Schichtstruktur vorliegt. Die Schichtbildung ist verschieden von der des Gitters, und die Schichten folgen mit größerem Abstand als im Gitter aufeinander. Man hat es hier mit einer weitgehend geordneten Lagerung der Sb-Atome zu tun. Ganz allgemein hat sich gezeigt, daß die Ordnung in den amorphen Stoffen wesentlich größer ist als man bisher annahm. Weiter sind die Atome in der Einzelschicht um 11% loser angeordnet als im Sb-Gitter. Wegen der hinzukommenden aufgelockerten Schichtpackung ergibt sich die gesamte Dichteänderung³⁶ für das Modell I bzw. II zu 31% bzw. 16%. Aus der makroskopischen Dichte für das explosive Sb ($\sigma_{\text{expl.}} = 5,78 \text{ g/cm}^3$) errechnet man eine Dichteänderung von 13% gegenüber dem kristallinen Sb. Man hat hierbei zu beachten, daß im explosiblen Sb noch kristalline Bezirke in größerer Menge vorhanden sind, so daß die tatsächliche Dichteänderung im Falle der rein amorphen Phase, wie man sie mitunter beim Aufdampfen erhält, größer als 13% ist. Zeichnet man z. B. die Dichtekurve der Abb. 14 unter Benützung eines um rund 20% reduzierten Dichtewertes ($\sigma_{\text{amorph}} = 5,35 \text{ g/cm}^3$) um, so erhält man die folgenden Atomzahlen $n_1 = 2,5$, $n_m = 1,2$, $n_2 = 2,2$, $n_3 = 5,2$ und $n_4 = 2,1$. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten Koordinationszahlen ist jetzt bezüglich beider Modelle bedeutend besser als bei Verwendung von $\sigma_{\text{krist}} = 6,69 \text{ g/cm}^3$ (vgl. Präp. Ia und die Atomzahlen der Modelle I und II in Tab. 2). Besonders hinsichtlich des Modells II ist die Übereinstimmung überraschend gut, doch vermag auch Modell II einzelne Atomabstände nicht zu liefern. Hervorgehoben sei, daß Sb von den bisher untersuchten amorphen Elementen der einzige Fall ist, wo sich der kürzeste Schichtabstand in der $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve durch ein besonderes Maximum deutlich abzeichnet, so daß man ihn der Dichtekurve unmittelbar entnehmen kann. Auch beim glasigen B_2O_3 ²⁹ und SiO_2 ³⁰ liest man den kürzesten Ketten- oder Schichtabstand direkt aus der Dichtekurve als Abszisse eines kleinen, deutlichen Maximums ab. Diese kürzesten Ketten- oder Schichtabstände (vgl.²⁸) stellen neue stabile Bindungsabstände der Atome im amorphen Zustand dar; denn diese Atomabstände zeichnen sich in der Verteilungskurve bei nur sehr geringen Schwankungen scharf und deutlich ab ähnlich wie

die Abmessungen des Grundbausteines, der beim Aufbau des amorphen Körpers das konstruktive Element darstellt.

V. Übergang: amorph \rightarrow kristallin

Aus den hier beschriebenen Versuchen geht eindeutig hervor, daß beim Lagern der amorphen Sb-Präparate eine stärkere Ordnung der Atome erfolgt, und zwar sowohl innerhalb der Einzelschicht als auch von Schicht zu Schicht. In diesem Falle zeichnen sich die Atomabstände der amorphen Phase in der $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve besonders deutlich ab. Beim Lagern der amorphen Aufdampf-Schichten herrscht also eine Tendenz zur Ordnung der Atome vor, und zwar in Richtung zur Idealstruktur der amorphen Phase.

Häufig gehen aber die aufgedampften amorphen Sb-Schichten schon beim Lagern in den zugehörigen kristallinen Zustand über. So wurden die metallisch silbergrau glänzenden Schichten manchmal schon nach wenigen Tagen kristallin, obwohl sie im allgemeinen am längsten amorph blieben (vgl. Tab. 2, Gruppe I). In Abb. 7 ist das Streubild einer solchen Sb-Schicht nach einer Lagerungszeit von 3 Tagen wiedergegeben. Neben den amorphen Interferenzen zeichnen sich hier bereits die stärksten Debye-Scherrer-Ringe von kristallinem Sb ab (Kristallgröße $\approx 10^{-4} \text{ cm}$). Die Durchstrahlungsseite dieser Aufnahme zeigt, daß die stärkste kristalline Interferenz von Sb nicht mit dem ersten amorphen Ring zusammenfällt, sondern unter einem kleineren Streuwinkel auftritt (vgl.¹, S. 276, Tab. 3). Die schwarzen Aufdampfschichten zeigten dagegen noch nach Monaten das bekannte Streubild von amorphem Sb, und zwar ohne irgendwelche Anzeichen von kristallinen Interferenzen. Die Fourier-Analyse der zugehörigen Streukurve ergab indessen, daß sich hier mitunter schon kristalline Bezirke von Sb gebildet hatten, allerdings von äußerst geringer Ausdehnung (vgl. Tab. 2, Gruppe II). Diese Versuche zeigen, daß man aus der Farbe der Aufdampfschicht nicht auf das Vorliegen der kristallinen oder amorphen Phase schließen darf. Die Form, in welcher sich das metallische Sb beim Aufdampfen niederschlägt, ebenso die Beständigkeit der erhaltenen Schichten, hängt in starkem Maße von der Art und der Menge der eingebauten Fremdatome ab.

Durch Tempern bei niedrigen Temperaturen geht die Ordnung in den amorphen Bereichen häufig wieder verloren; bei sehr vorsichtigem Erhitzen auf

³⁶ In gleicher Weise erhält man aus dem Strukturmodell für das amorphe Se^5 eine Dichteänderung von 21%, experimentell findet man 11%.

höhere Temperaturen erfolgt dagegen Kristallbildung, und zwar zunächst in kleinsten Bezirken. Wieder ist es die Rhomboederkante ($a_{\text{Rh}} = 4,50 \text{ \AA}$) des Sb-Gitters, die sich zunächst neben dem kürzesten Schichtabstand ($r_2 = r_{\text{K}_1} = 3,37 \text{ \AA}$) durch ein ausgeprägtes Maximum in der Verteilungskurve deutlich abhebt. Auch in diesem Falle sind auf der Aufnahme keinerlei kristalline Interferenzen zu erkennen. Bei zu starkem Erhitzen bildet sich sofort die normale Raumgitterstruktur von Sb heraus (vgl. Abb. 8). Hinsichtlich des Überganges: amorph \rightarrow kristallin existiert bei Sb im Gegensatz zu As keine bestimmte Umwandlungstemperatur. Es gab Aufdampfschichten, die schon bei $T = 40^\circ\text{C}$ kristallisierten, es gab aber auch Schichten, die noch bei $T = 70^\circ\text{C}$ amorph waren; nur in ganz wenigen Fällen lag die Übergangstemperatur in der Nähe von $T = 100^\circ\text{C}$. Auch die hier untersuchten Präparate von explosiblem Sb kristallisierten meistens unterhalb $T = 100^\circ\text{C}$.

Der amorphe Zustand ist bis heute auf Elemente mit homöopolarer Gitterbindung beschränkt. Makroskopisch gesehen erscheint der amorphe Körper als Kontinuum, das gilt insbesondere für das glasige Se und die Gläser. In Wirklichkeit besteht er aber

aus einzelnen, sehr kleinen, nichtkristallinen Bereichen (vgl.⁵, S. 571, Abb. 17). In diesen Teilbereichen sind die Atome loser als im zugehörigen Gitter gepackt und besitzen einen weitgehend geordneten Aufbau. Die amorphen Bereiche sind teilweise über einzelne Atomketten (lineare oder räumliche) miteinander verbunden. Ein und derselbe Atomverband kann dabei verschiedenen Teilbereichen angehören, mitunter einem amorphen und kristallinen zugleich. In diesem Fall liegt eine Struktur mit zweierlei Ordnungszustand der Atome vor (gemischte Phase). Die Übergangsgebiete zwischen den verschiedenen Teilbereichen zeigen dagegen keinerlei Ordnung. Hier fehlt die gegenseitige Kopplung der Atome. Für die Bildung und Existenz der amorphen Sb-Phase ist die Gegenwart von geeigneten Fremdatomen eine unbedingte Voraussetzung. Die eingebauten Fremdatome verhindern offenbar den Aufbau der normalen Gitterstruktur. Der amorphe Zustand ist daher als eine „verhinderte“ Kristallisation anzusehen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für apparative Unterstützung dieser Arbeit bestens gedankt.

Über die Struktur dünner auf Einkristallunterlagen aufgedampfter Alkalihalogenidschichten (Eine Untersuchung mittels Elektroneninterferenzen)

Von H. LÜDEMANN

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforschg. **9a**, 252—259 [1954]; eingegangen am 21. Dezember 1953)

In der vorliegenden Arbeit wird mittels Elektroneninterferenzen das Wachstum von dünnen auf Alkalihalogenid-Spaltflächen aufgedampften Alkalihalogenidschichten untersucht. Es wird gezeigt, daß die ersten Netzebenen der Kristallite der Aufdampfschicht unabhängig von der Gitterkonstantendifferenz zwischen Schicht und Unterlage so aufwachsen, daß die kristallographischen Achsen beider gleichgerichtet sind. Bei Verwendung der gleichen Substanz für Schicht und Unterlage (z. B. LiF auf LiF, NaCl auf NaCl, kurz A auf A) wachsen auch Kristallite in Zwillingstellung auf, die an den im Laue-Diagramm auftretenden „zusätzlichen Punkten“ erkannt werden. Mit Hilfe elektronenmikroskopischer Abdruckaufnahmen können die in Zwillingstellung stehenden Kristallite sichtbar gemacht und somit unabhängig von den Beugungsbildern nachgewiesen werden.

Wenn bei Verwendung verschiedener Substanzen für Schicht und Unterlage (A auf B) eine einkristallin aufgewachsene Schicht so dick ist, daß sie die Unterlage vollständig bedeckt, liegen für die nachfolgenden Dampfmolekeln die gleichen Verhältnisse vor wie im Falle A auf A; übereinstimmend hiermit beobachtet man, daß bei weiter zunehmender Schichtdicke dann ebenfalls zwillingsorientierte Kristallite auftreten.

Bemerkenswerterweise ist die Anlagerung zwillingsorientierter Kristallite temperaturabhängig und oberhalb einer von der jeweiligen Substanz abhängigen, gut reproduzierbaren Grenztemperatur der Unterlage nicht mehr zu beobachten.