

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 Koppelung 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. Naturforsch. 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 Dampfmoleküle die gleichen Verhältnisse vor wie im Falle A auf A; übereinstimmend hiermit beobachtet man, daß bei weiter zunehmender Schichtdicke dann ebenfalls zwilingsorientierte Kristallite auftreten.

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



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

I. Einführung

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Frage des orientierten Wachstums dünner Schichten liefern. Obgleich zu diesem Problem bereits zahlreiche Arbeiten vorliegen¹⁻⁶, fehlt es immer noch weitgehend an allgemeinen Gesetzmäßigkeiten.

Die gelegentlich erfolgreiche geometrische Betrachtungsweise versagt bei mehreren wichtigen Fällen, wie z. B. beim Aufdampfen von Ag, Cr oder Fe auf NaCl-Spaltflächen [l. c.⁴, dort auch weitere Literatur]. Die Ag-Schichten legen sich so auf die Unterlage, daß die kristallographischen Achsen beider gleichgerichtet sind. Bei Drehung um 45° um die z -Achse würde sich dagegen eine viel bessere Übereinstimmung der Atomabstände in Schicht und Unterlage ergeben ($a_0 \text{NaCl} = 5,63 \text{ \AA}$; $a_0 \text{Ag} = 4,08 \text{ \AA}$; $4,08 \cdot \sqrt{2} = 5,77$). Cr- und Fe-Schichten ($a_0 \text{Fe} = 2,86 \text{ \AA}$; $a_0 \text{Cr} = 2,88 \text{ \AA}$) wachsen mit einer Drehung von 45° auf, obgleich sich in der Orientierung achsenparallel zur Unterlage eine viel bessere Übereinstimmung der Atomabstände ergeben würde.

Diese Beispiele zeigen bereits, daß die geometrische Anordnung allein nicht maßgebend ist. Es müssen auch noch die Kräfte zwischen den Atomen der Schicht und der Unterlage berücksichtigt werden. Aber der Einfluß der chemischen Bindung der Substanzen auf die Orientierung ist noch ziemlich unklar.

In der vorliegenden Arbeit untersuchten wir daher im Interesse möglichst übersichtlicher Versuchsbedingungen nur Schicht-Unterlage-Kombinationen aus Alkalihalogeniden vom NaCl-Typ. An Stelle des erwarteten ungestörten Weiterwachsens der Unterlage beim Aufdampfen einer Schicht der Unterlage-Substanz stellten wir neben grundgitter-orientierten

auch zwillings-orientierte Kristallite fest. Diese Erscheinung ist temperaturabhängig und tritt oberhalb gewisser Schichtdicken auch bei Verwendung verschiedener Substanzen für Schicht und Unterlage A auf B) auf. Sie scheint eine grundsätzliche Bedeutung zu haben und ist an einem Modell⁷ zu verstehen. In dieser Arbeit soll nur über unsere bisherigen experimentellen Ergebnisse berichtet werden.

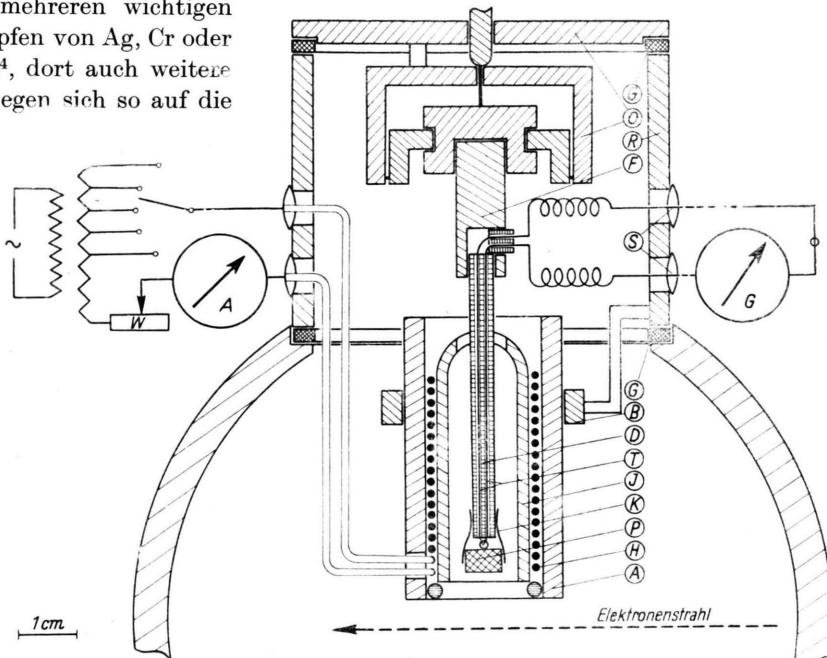


Abb. 1. Schematische Darstellung der Objektkammer mit Kristallheizofen und Thermoelement.

Die Deutung am Modell wird später ausführlicher mitgeteilt werden.

II. Herstellung und Untersuchung der dünnen Alkalihalogenidschichten

Die dünnen Schichten werden in der Objektkammer (Abb. 1) der Elektronenbeugungsanlage aufgedampft.

Der früher bereits beschriebene⁴ Objektträger O ist über Perbunan-Dichtungen G und einen Messingring R vakuumdicht mit dem Objektraum verbunden. Die Oberseite des zu untersuchenden Präparates P wird durch den Kristallträger K an die erste Lötstelle des Thermoelementes (Eisen-Konstantan) gedrückt. Die

¹ L. Brück, Ann. Phys., Lpz. **26**, 233 [1936].
² Frank u. Van der Merwe, Proc. Roy. Soc. A **198**, 205 [1949].

³ A. Neuhaus, a) Z. Elektrochem. **56**, 453 [1952].
⁴ H. Raether, Erg. exakt. Naturw. **24**, [1951] (dort auch weitere Literatur).
⁵ O. Rüdiger, Ann. Phys., Lpz. **30**, 505 [1937].
⁶ L. G. Schulz, Acta Cryst. **5**, 130 [1952].
⁷ H. Lüdemann u. H. Raether, a) Phys. Verh. **4**, 163 [1953]; b) Acta Cryst. **6**, 873 [1953].

zweite Lötstelle befindet sich außerhalb der Anlage auf Zimmertemperatur. Eine thermisch und elektrisch isolierende Doppelkapillare D dient als Halterung für den Kristallträger und nimmt die Drähte des Thermoelementes T auf. Sämtliche Bewegungen des Objektträgers werden über das Führungsstück F und die Kapillare D auf das Präparat übertragen. Die Cu-Draht-Spiralen zwischen Führungsstück F und Schottperlen S ermöglichen die leichte Beweglichkeit des Kristalls.

An den Lötstellen bei S und F entstehen Thermospannungen. Beim Erwärmen des Präparates P im Kristallofen (J = Wicklungsträger, H = Heizwicklung, A = äußerer Isolierkörper) befinden sich die beiden Enden der Kupferspirale erfahrungsgemäß nicht auf gleicher Temperatur. Das Thermoelement wurde daher sorgfältig bei Betriebsbedingungen geeicht. Die Thermospannungen werden mit einem Kompensationsinstrument der Fa. Hartmann & Braun A. G. gemessen, und die ermittelte Eichkurve ist auf etwa $\pm 5\%$ reproduzierbar.

Bei den Untersuchungen betrug der restliche Gasdruck in der Objektkammer weniger als $6 \cdot 10^{-5}$ Torr, so daß die Schichtdicken aus den geometrischen Bedingungen und der verdampften Menge abgeschätzt werden konnten*. Für je 100 Å Schichtdicke werden jeweils etwa 1 mg der untersuchten Alkalihalogenide benötigt.

Während des Aufdampfvorganges – der bei einer Schicht von etwa 3000 Å Dicke durchschnittlich ca. 30 sec dauerte – wurden die Reflexionsinterferenzdiagramme der Aufdampfschichten fortlaufend auf dem Leuchtschirm der Elektronenbeugungsapparatur beobachtet und die wichtigsten Stadien durch photographische Aufnahmen mit 1–2 sec Belichtungsdauer festgehalten.

Dieses Verfahren ist zur Ermittlung der Struktur der Schicht nur zulässig, wenn durch den während des Aufdampfens auftreffenden Elektronenstrahl das Wachstum der Schicht nicht geändert wird. Wir dampften daher die gleichen Substanzen unter gleichen Bedingungen sowohl bei Beschuß der Unterlage mit Elektronen als auch bei abgeschalteter Beschleunigungsspannung auf. In beiden Fällen erhielten wir die gleichen Interferenzbilder. Selbst bei intensivster Elektronenbestrahlung änderten sich die Beugungsdiagramme auch dann nicht, wenn sich die Alkalihalogenidproben bereits merklich verfärbten.

* Nach Auwärter⁸ kann bei den vorliegenden geometrischen Verhältnissen angenommen werden, daß bei diesen Drucken fast alle in Richtung auf die Unterlage wegdampfenden Moleküle oder Atome auch tatsächlich auf dieser auftreffen.

⁸ M. Auwärter, Phys. Verh. 4, 214 [1953].

⁹ W. Cochrane, Proc. Phys. Soc., Lond. 48, 723 [1936].

¹⁰ H. Götsche, Z. Phys. 134, 504 [1953].

¹¹ G. Menzer, Z. Kristallogr. A 99, 410 [1938].

¹² G. Aminoff u. Bromée, Z. Kristallogr. 80, 355 [1931].

III. Beschreibung und Deutung der Interferenzbilder

A) Schicht und Unterlage sind aus der gleichen Substanz

Auf frischen Einkristallspaltflächen von Alkalihalogeniden vom NaCl-Typ wurden zunächst dünne Schichten desselben Alkalihalogenids (z. B. LiF auf LiF, KCl auf KCl, NaCl auf NaCl, KBr auf KBr, KJ auf KJ) aufgedampft und die Interferenzdiagramme während des Aufdampfvorganges beobachtet. Die Unterlagen befanden sich hierbei auf Zimmertemperatur. Im 110-Azimut beobachtet man Interferenzpunkte, die darauf schließen lassen, daß große Teile der Schicht in der Orientierung der Unterlage aufwachsen; außer diesen treten noch „zusätzliche“ Laue-Punkte auf. Diese dritteln die Abstände zweier Hauptreflexe in den 111-Richtungen. Ihre Intensitäten sind verschieden. (Siehe Abb. 4a und 4b).

Von diesen Zusatzpunkten sind die intensiveren als „Zwillingsreflexe“ zu deuten. Die übrigen entstehen durch Gitterfehler an den Berührungsstellen von zwillingsorientierten Kristalliten mit grundgitterorientierten.

1. Zwillingsreflexe

Aus Untersuchungen dünner Metallschichten mit kubisch-flächenzentriertem Kristallgitter ist bekannt^{9, 10, 11}, daß Drittelpunkte in den 111-Richtungen auf Zwillingsbildungen nach 111 hindeuten¹².

Abb. 2a enthält in der oberen Hälfte diejenigen Reflexe, die bei Substanzen vom NaCl-Typ im 110-Azimut auftreten (= Hauptreflexe). Da alle Reflexe mit gemischten Indizes h, k, l den Strukturfaktor Null haben, sind sie ausgelöscht. Bei ungemischten Indizes gehört zu den Reflexen mit $h+k+l=2n$ die Strukturamplitude $S_{h+k+l=2n} = 4 (A_1 + A_2)$ und diese Reflexe sind kräftiger als diejenigen mit $h+k+l = 2n+1$ und $S_{h+k+l=2n+1} = 4 (A_1 - A_2)$. Die Reflexe mit $h+k+l=2n$ sind in der Skizze durch dünne Linien miteinander verbunden. Die Reflexe mit $S=4 (A_1 - A_2)$ liegen dann in den Mittelpunkten der durch die dicken Linien entstehenden Rechtecke.

Der Zwillingsbildung¹² nach 111 entspricht im reziproken Gitter eine Spiegelung der Hauptreflexe an den 111-Richtungen. In der unteren Hälfte von Abb. 2a sind die durch Spiegelung an 111 bzw. 111

entstandenen Zwillingsreflexe dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen die Spiegelung für zwei Reflexe.

Auf die ausführliche rechnerische Behandlung der Spiegelungen wird hier verzichtet, da diese bereits mehrfach in der Literatur beschrieben wurden^{10,11}.

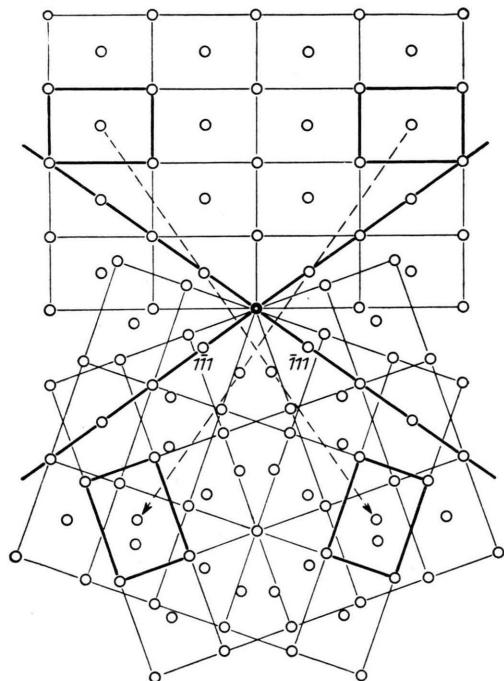


Abb. 2a. Schematische Darstellung der Spiegelungen an $\bar{1}11$ und $1\bar{1}\bar{1}$.

Zu beachten ist jedoch, daß bei Kristallgittern vom NaCl-Typ die Intensitäten der einzelnen Reflexe verschieden sind und demzufolge auch die Spiegelpunkte (= Zwillingsreflexe) verschiedene Intensitäten aufweisen. In der Abb. 2b sind die Haupt- und Spiegelreflexe unter Berücksichtigung des Strukturfaktors noch einmal zusammengestellt.

Damit sind die intensiveren der zusätzlichen Punkte gedeutet.

2. Gitterfehlerreflexe

Die schwächeren der Zusatzpunkte entstehen durch Gitterfehler an den Berührungsstellen von Kristalliten in Grundgitter- und Zwillingsorientierung.

Im ungestörten Gitter der Unterlage folgen in der 111 -Richtung die Ebenen in der Reihe

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

während im „verzwilligten“ Gitter die Reihenfolge

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

vorliegt. (\underline{A} Spiegelebene; A, B, C kennzeichnen die drei Lagemöglichkeiten der Ionen eines Vorzeichens in der 111 -Ebene, A', B', C' die drei entsprechenden der Ionen des anderen Vorzeichens.)

Jede dritte Netzebene (in Abb. 3 durch gestrichelte Linien gekennzeichnet) geht ungestört durch beide Orientierungen hindurch. Nach jeder sechsten

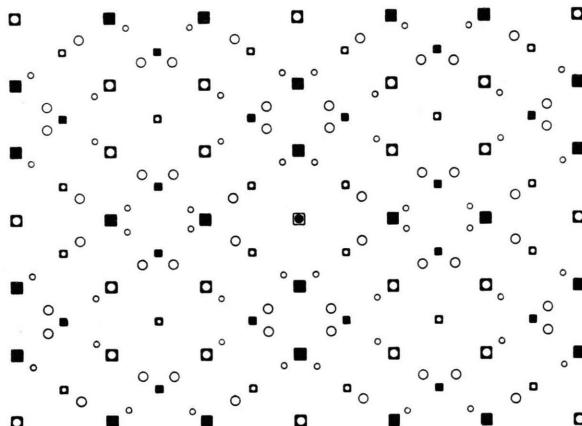


Abb. 2b. Schematische Darstellung der Haupt- und Zwillingsreflexe im 110 -Azimut.

- = Hauptreflexe mit $S = 4 (A_1 + A_2)$,
- = Hauptreflexe mit $S = 4 (A_1 - A_2)$,
- = Zwillingsreflexe mit $S = 4 (A_1 + A_2)$,
- = Zwillingsreflexe mit $S = 4 (A_1 - A_2)$.

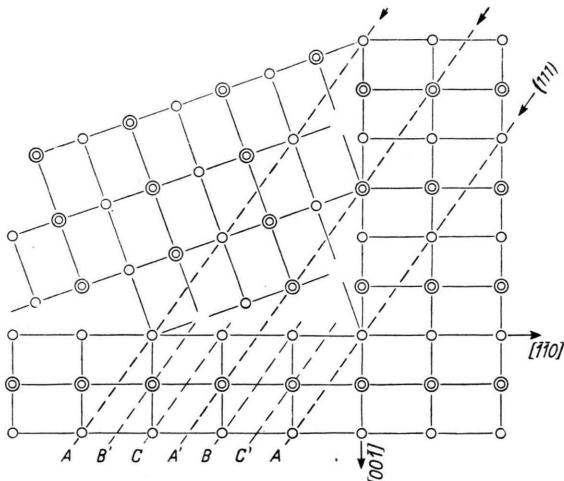


Abb. 3. Schnitt in der $\bar{1}10$ -Ebene der Unterlage durch Grundgitter und zwillingsorientierten Kristallit.

- = negative (positive) Ionen,
- = positive (negative) Ionen.

Die Schar der zu (111) parallelen Netzebenen steht senkrecht auf der Zeichenebene. Die Schnittlinien einiger von ihnen mit der Zeichenebene sind durch die gestrichelten Geraden angedeutet.

liegt eine Identität der Anordnung der Ionen in der Ebene vor, so daß in den 111-Richtungen „Sechstelpunkte“ zu erwarten sind. Es sind aber infolge des in gleicher Größenordnung liegenden Streuvermögens der Ionen der Ebenen A und A' und wegen der Phasenverschiebung zwischen den Streustrahlen der beiden Ebenen die Sechstelpunkte $(\frac{1}{6}, \frac{3}{6}, \frac{5}{6})$ außerordentlich schwach und daher nicht beobachtet. Die Drittelpunkte $(\frac{2}{6}, \frac{4}{6}, \frac{6}{6})$ sind stark. Jeder dritte von ihnen fällt mit einem Hauptreflex zusammen. Von den restlichen Gitterfehlerpunkten fällt jeweils die Hälfte mit Zwillingsreflexen zusammen. Die übrigen dann noch zu erwartenden zusätzlichen Reflexe wurden auch tatsächlich auf den Interferenzbildern nachgewiesen.

Faßt man nach Menzner¹¹ die ungestörten Netzebenen zu hexagonalen Überlagerungsgittern mit den Hauptachsen in den 111-Richtungen zusammen, so erhält man hexagonale Elementarzellen mit der Basis

$$A_1: (0, 0, 0, 0), \quad A_2: \left(0, 0, 0, \frac{1}{2}\right);$$

und die Strukturamplitude lautet dann

$$S_{GF} = \begin{cases} A_1 + A_2 \text{ für } l' = 2n \\ A_1 - A_2 \text{ für } l' = 2n + 1 \end{cases} \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Diese Überstruktur liefert zusätzliche Reflexe, die als Gitterfehlerpunkte bezeichnet werden sollen. Daß diese auf den 111-Richtungen des kubischen Gitters liegen, folgt sofort aus sinngemäßer Anwendung der von Götsche¹⁰ für kubisch-flächenzentrierte Kristallgitter durchgeführten Betrachtungen.

Auf der Spaltfläche können die Kristallite nicht nur in Zwillingsstellung nach (111), sondern auch in denen nach (111), (111) oder (111) stehen¹¹, und je zwei von diesen können entweder nach (110)-Ebenen des Grundgitters oder nach (001)-Ebenen miteinander verwachsen. Im ersten Falle bilden die Kristallite untereinander Zwillings nach (114), im zweiten Falle nach (221). Interferenzpunkte, die auf die hierbei entstehenden Gitterfehler zurückzuführen sind, wurden in den Beugungsdiagrammen jedoch nicht beobachtet.

Wenn die Deutung der zusätzlichen Interferenzpunkte als Zwillingsreflexe nach 111 und die dazugehörigen Gitterfehlerpunkte richtig ist, dann dürfen im 100-Azimut keine Zusatzpunkte erscheinen, da diese stets auf Raumdiagonalen des reziproken Gitters liegen müssen. Es wurden auch tatsächlich im 100-Azimut keine zusätzlichen Interferenzpunkte

bemerkt. Bei früheren Untersuchungen dünner Metallschichten in Durchstrahlung (l. c.¹⁰ u. a.) traten auch im 100-Azimut zusätzliche Reflexe auf. Dies liegt daran, daß beim Ablösen der Schichten von den Unterlagen Verwackelungen auftraten¹⁰. Bei den hier berichteten Versuchen wurden die Schichten jedoch nicht von der Unterlage abgelöst, sondern auf dieser in Reflexion untersucht.

3. Deutung der Interferenzbildserie für die Kombination A auf A

In den Abb. 4a bis 4d* sind die wichtigsten Stadien der Beugungsbildserie eines etwa 30 sec dauernden Aufdampfvorganges dargestellt. Man kann aus ihnen auf etwa folgenden Aufbau einer dünnen Schicht der Kombination A auf A schließen:

Im allgemeinen wächst das Kristallgitter der Unterlage ungestört weiter. An einigen Stellen entstehen jedoch auch Kristallite, die in Zwillingsstellung nach 111 zur Unterlage stehen (s. Abb. 4a) und mit zunehmender Schichtdicke wachsen. Mit zunehmender Größe der Kristallite bilden sich an den Berührungsstellen von grundgitterorientierten Kristalliten mit zwillingsorientierten Gitterfehlern aus (s. Abb. 4b und 4c). (In der Reproduktion sind die Zusatzpunkte leider nur andeutungsweise zu erkennen.) Bei sehr dicken Schichten (z. B. über 3 000 Å) ragen die „Zwillingskristallite“ mit ihren Ecken aus der sonst glatten Oberfläche der Aufdampfschicht so weit heraus, daß Kristallite mit Unterlagenorientierung wegen des begrenzten Durchdringungsvermögens der Elektronenstrahlen nicht mehr erfaßt werden. Es erscheinen dann im Beugungsbild nur noch die Reflexe der „Zwillingskristallite“ (s. Abb. 4d) und Debye-Scherrer-Ringe, die darauf hinweisen, daß bei dicken Schichten große Teile der Aufdampfschicht in willkürlichen Orientierungen aufwachsen.

B) Schicht und Unterlage sind aus verschiedenen Substanzen

Der im Abschnitt A) diskutierte Fall der Verwendung gleicher Substanzen für Schicht und Unterlage scheint zunächst nur ein Sonderfall der allgemeinen Kombinationen A auf B (d. h. Verwendung verschiedener Substanzen für Schicht und Unterlage) zu sein. Dies ist aber, wie sich nachstehend ergibt, nicht richtig.

* Abb. 4a—4d u. 5 auf Tafel S. 248 b.

Es zeigte sich bei den 28 untersuchten, in der nachstehenden Tab. 1 aufgeführten Kombinationen, daß die ersten Kristallite der Aufdampfschicht auf einer Unterlage von Zimmertemperatur stets so aufwachsen, daß die kristallographischen Achsen beider gleichgerichtet sind. Die Orientierung der ersten Kristallite der Schicht ist, wie bereits Schulz⁶ mitteilte, unabhängig von der Differenz der Gitterkonstanten von Schicht- und Unterlage-Substanz und erfüllt nicht die Forderungen der Theorie von Frank und Van der Merwe².

Schicht	Unterlage					
	LiF (4,02)	NaCl (5,63)	NaBr (5,96)	KCl (6,28)	KBr (6,59)	KJ (7,05)
LiF (4,02)	0	—31		—36	—39	—43
LiJ (6,00)			+ 0,6			
NaCl (5,63)	+ 40	0		—10	—14	—20
NaJ (6,46)					—2	
KCl (6,28)	+ 56	+ 13		0	—3	—11
KBr (6,59)	+ 64	+ 18		+ 3	0	—7
KJ (7,05)	+ 75	+ 27		+ 12	+ 7	0
RbCl (6,54)					—0,7	

Tab. 1. Gitterkonstantendifferenzen.

Die Differenzen der Gitterkonstanten sind in % bezogen auf die Gitterkonstante der Unterlage aufgeführt.

Bei fortlaufender Beobachtung der Interferenzdiagramme auf dem Leuchtschirm der Elektronenbeugungsanlage stellt man fest, daß die Reflexe der Spaltfläche beim Beginn des Aufdampfens plötzlich verschwinden und durch die Hauptreflexe der Aufdampfschicht ersetzt werden. Ihre Anordnung ändert sich dabei nicht. Nur haben sie jetzt wegen der veränderten Gitterkonstanten andere Abstände. Es wachsen also auf der Spaltfläche sämtliche Kristallite der Aufdampfschicht mit ihren normalen Gitterkonstanten in der Orientierung der Unterlage auf.

Erst bei weiterer Zunahme der Schichtdicke (schätzungsweise ab etwa 100 Å) treten dann im Interferenzbild im allgemeinen dieselben „zusätz-

lichen“ Punkte auf wie im Falle A auf A. Die weiterhin zu beobachtende Bildserie ist die gleiche wie in den Abb. 4a bis 4d. Die ersten Kristallite der Aufdampfschicht, die sich in der Orientierung der Unterlage auf diese auflegen, wachsen mit zunehmender Schichtdicke durchweg ungestört weiter. Wenn aber dann die Unterlage vollständig einkristallin bedeckt ist, lagern sich auch einige Kristallite in Zwillingsstellung nach 111 an und die Schicht wächst wie in Abschn. III A beschrieben weiter. Dies ist auch verständlich. Wenn nämlich die Aufdampfschicht einkristallin auf der Unterlage aufwächst, so liegen ja von dem Augenblick an, in dem diese vollständig bedeckt ist, die gleichen Verhältnisse vor wie bei Verwendung der *gleichen* Substanz für Schicht und Unterlage.

Von den untersuchten Kombinationen verhielten sich diejenigen, die LiF als Schicht- oder Unterlage-Substanz enthielten, etwas anders. Über die Untersuchung dieser Kombinationen wird später berichtet werden.

IV. Elektronenmikroskopischer Nachweis der in Zwillingsstellung stehenden Kristallite

Aus der Lage und Intensität der „zusätzlichen“ Interferenzpunkte im Beugungsdiagramm konnte man schließen, daß ein Teil der Aufdampfschicht in Zwillingsstellung nach (111) zur Unterlage aufwächst. Um diesen Schluß auf anderem Wege zu bestätigen,

wurden von Aufdampfschichten, die vorher interferenzmäßig untersucht worden waren, Abdrücke hergestellt und diese elektronenmikroskopisch untersucht. Das Ergebnis zeigt Abb. 5.

Es ist deutlich zu erkennen, daß aus der Oberfläche der Schicht schräggestellte Würfelflecken herausragen.

Gut meßbar ist auf der elektronenmikroskopischen Aufnahme jedoch nur der Winkel zwischen den Projektionen der geneigten Würfelkanten auf die (001)-Ebene des Grundgitters. Dieser Winkel ψ hängt, wie aus den geometrischen Verhältnissen leicht ersichtlich ist (vgl. Abb. 6) mit dem Winkel α zusammen. Die Messung von ψ ergibt $\psi = 93 \pm 1^\circ$.

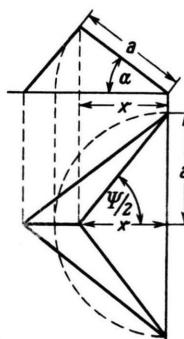


Abb. 6. Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen den Winkeln α und ψ .

Daraus folgt $\alpha = 19 \pm 2^\circ$. Erwartet wurde $\psi = 19,5^\circ$. Damit ist also die Zwillingsorientierung auch elektronenmikroskopisch gezeigt.

V. Die Temperaturabhängigkeit der Zwillingsorientierungen

Im Abschnitt III wurden die Interferenzbilder derjenigen Schichten beschrieben und gedeutet, die auf Einkristallunterlagen von Zimmertemperatur aufgedampft wurden und in jedem Falle bei Schichtdicken (Abschätzung derselben siehe Abschnitt II) über 100 Å Kristallite in Zwillingsstellung enthielten. Bemerkenswerterweise ist aber das Auftreten von zwillingsorientierten Kristalliten in der Aufdampfschicht temperaturabhängig. Dampft man die Schicht auf eine erwärmte Unterlage auf, so treten oberhalb einer für die jeweilige Substanz typischen Grenztemperatur T' im Interferenzbild keine „zusätzlichen“ Punkte mehr auf. Dies bedeutet also, daß die Schicht ungestört in der Orientierung der Unterlage aufwächst.

Zur Ermittlung dieser Grenztemperaturen wurde die Einkristallunterlage etwa bis zur Mitte des Kristallofens (s. Abschn. II) eingefahren und dann bis zur Einstellung des stationären Zustandes auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt. Bei dieser Temperatur, die mit dem beschriebenen Thermoelement gemessen wurde, dampften wir Schichten der gleichen Substanz auf und untersuchten sie anschließend mittels Elektroneninterferenzen.

Bereits einige Grade unterhalb der Grenztemperaturen T' nimmt die Intensität der Zwillingsreflexe merklich ab. Sie sind aber bis zu der auf etwa $\pm 5^\circ\text{C}$ reproduzierbaren Grenztemperatur deutlich sichtbar. Eine quantitative Aussage über die Intensitätsänderung kann jedoch im Augenblick nicht gemacht werden, da ihre Schwankung durch verschiedene Belichtungszeiten und Strahlstromstärken noch sehr groß ist und u. U. auch die Anzahl der auf dem bestrahlten Bereich des Kristalls in Zwillingsstellung stehenden Kristallite eine Rolle spielt und bei der vorhandenen Versuchsanordnung nicht kontrollierbar ist.

Stoff	LiF	KCl	NaCl	KJ	KBr
$T' [\text{°C}]$	410	285*	245*	95	80

Tab. 2. Grenztemperaturen.

* Für die Messung dieser beiden Temperaturen danke ich Herrn cand. phys. K. Meyerhoff.

Die auf diese Weise ermittelten Grenztemperaturen zeigt Tab. 2.

Es ist naheliegend, daß die Grenztemperaturen bei den Kombinationen A auf B, mit Ausnahme derjenigen, die LiF als Schicht- oder Unterlage-Substanz enthalten, im allgemeinen nur von den Schichtsubstanzen abhängen. Denn in den Aufdampfschichten wachsen die Kristallite in Zwillingsstellung erst dann auf, wenn die Unterlage von der Aufdampfschicht so gut bedeckt ist, daß jene keinen Einfluß mehr auf die auftreffenden Dampfmoleküle ausübt und somit die gleichen Verhältnisse wie im Falle A auf A vorliegen. Dies wurde für zwei Fälle nachgeprüft. KCl auf NaCl führte zu T'_{KCl} und KJ auf NaCl zu T'_{KJ} .

Wenn die bei einer Temperatur der Unterlage $T < T'$ aufgedampften Schichten nachträglich um etwa 100°C über T' erwärmt und bei dieser Temperatur ca. 6 Stunden in der Elektronenbeugungsanlage getempert werden, dann ändert sich das Interferenzbild nicht. Dies wurde für NaCl auf NaCl und KCl auf KCl untersucht. Die Kristallite der Schicht sind so fest miteinander verwachsen, daß sie sich nachträglich nicht mehr umlagern können.

Eine einfache Beziehung zwischen den ermittelten Grenztemperaturen T' und den charakteristischen Temperaturen Θ , den Härten oder anderen Stoffkonstanten ließ sich bisher nicht ermitteln.

Neuhaus^{3a} führte ebenfalls Aufdampfversuche für NaCl auf NaCl und LiF auf LiF durch¹³. Er ermittelte mit Hilfe des Alizarin-Verfahrens aus lichtmikroskopischen Beobachtungen, daß erst oberhalb gewisser Temperaturen (Orientierungstemperaturen) ein orientiertes Aufwachsen der mikroskopisch dicken Schichten erfolgt. Eine präzise Aussage ist aber, wie die vorliegenden Versuche zeigen, erst mit Hilfe der Elektroneninterferenzen möglich. Es ergab sich ja, daß bereits bei Zimmertemperatur der Unterlage ein orientiertes Aufwachsen der Schicht erfolgt. Nur sind neben Kristalliten, die in der Orientierung der Unterlage aufwachsen auch solche in Zwillingsstellung nach 111 dazu vorhanden. Diese Erscheinung ist temperaturabhängig. Ein einfacher Zusammenhang der Grenztemperaturen mit den Härten ergibt sich jedoch nicht.

Diese Untersuchungen, die einen Teil einer Diplomarbeit bilden, wurden im Institut für Angewandte

¹³ Wir danken Herrn Prof. Neuhaus für seinen freundlichen Hinweis, der uns leider erst nach Abschluß unserer Untersuchungen erreichte.

Physik der Universität Hamburg durchgeführt. Für die Anregung und Förderung der Arbeit bin ich dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Dr. H. Raether, zu großem Dank verpflichtet.

Dem Leiter der Virusabteilung des Tropeninstitutes, Herrn Dr. D. Peters, Hamburg, und seinem Mitarbeiter Herrn R. Geister danke ich für die freund-

liche Hilfe bei der Herstellung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Die Fa. Leitz-Wetzlar stellte freundlicherweise das benötigte Kristallmaterial zur Verfügung.

Für die Unterstützung der Arbeiten durch Überlassung einer Hochspannungsanlage und anderer Geräte gilt mein besonderer Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Zur Theorie der Kernverdampfung

Von Rolf Hagedorn

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik,
Göttingen

(Z. Naturforsch. 9a, 259—261 [1954]; eingeg. am 8. Dez. 1953)

Es wird eine von Weißkopf¹ abgeleitete Formel für die Emissionswahrscheinlichkeit in solcher Weise neu abgeleitet, daß die Rolle der Auswahlregeln deutlich wird.

I. Kernverdampfung und Auswahlregeln

In dem Verdampfungsprozeß

$$A \rightarrow (A - a) + a \equiv B + a \quad (1)$$

bedeutet A (N, Z) den Mutterkern von $N + Z = A$ Nukleonen und a (n, z) das emittierte Teilchen von $n + z = a$ Nukleonen, B ($N - n, Z - z$) den Restkern.

Den Anfangs- und Endzustand bezeichnen wir durch je einen vollständigen Satz von Quantenzahlen $\alpha \equiv (\alpha_1, \alpha_2, \dots)$ und $\beta \equiv (\beta_1, \beta_2, \dots)$. Mit einem Integral über α bzw. β ist gemeint: Integration über kontinuierliche, Summation über diskrete Quantenzahlen. Mit α_0 und β_0 bezeichnen wir gewisse Gebiete im α - und β -Raum, d. h. eine Auswahl von Zuständen.

Die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für einen Übergang von einem scharfen Zustand α in einen scharfen Zustand β ist

$$w(\alpha\beta) = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{\alpha\beta}|^2 \delta(E_\alpha - E_\beta). \quad (2)$$

Im allgemeinen steht aber nicht nur ein Zustand β , sondern ein ganzes Gebiet von Endzuständen β_0 zur Debatte:

β_0 enthält alle Endzustände, in denen das Teilchen a eine innere (= Bindungs- + Anregungs-) Energie ε_a , einen Spin s und eine kinetische Energie zwischen ε und $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ hat. (Alle übrigen Quantenzahlen durchlaufen also ihren vollen Definitionsbereich.)

Ist jetzt $z_2(\beta)d\beta$ die Zahl der Zustände im Volumenelement $d\beta$, so wird offenbar

$$w(\alpha\beta_0) = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{\beta_0} d\beta z_2(\beta) |H'_{\alpha\beta}|^2 \delta(E_\alpha - E_\beta). \quad (3)$$

Experimentell ist stets eine statistische Gesamtheit von Kernen A gegeben, von denen man weiß, daß ihre Energie zwischen E_A und $E_A + \Delta E_A$ liegt. Dem entsprechend:

α_0 enthält alle Anfangszustände, in denen die Energie von A zwischen E_A und $E_A + \Delta E_A$ liegt.

Auf diese insgesamt $\int_{\alpha_0} z_1(\alpha)d\alpha$ Zustände [$z_1(\alpha)$ analog zu $z_2(\beta)$] verteilen wir N_1 Kerne nach einer Besetzungsfunktion $f_1(\alpha)$. Dann ist $N_1 = \int_{\alpha_0} f_1(\alpha)z_1(\alpha)d\alpha$. Die mittlere Emissionswahrscheinlichkeit wird

$$w(\alpha_0\beta_0) = \frac{1}{N_1} \int_{\alpha_0} f_1(\alpha)z_1(\alpha) w(\alpha\beta_0) d\alpha \quad (4)$$

$$= \frac{\frac{2\pi}{\hbar} \int_{\alpha_0} d\alpha f_1(\alpha) z_1(\alpha) \int_{\beta_0} d\beta z_2(\beta) |H'_{\alpha\beta}|^2 \delta(E_\alpha - E_\beta)}{\int_{\alpha_0} d\alpha f_1(\alpha) z_1(\alpha)}.$$

Die δ -Funktion bewirkt, daß die Gesamtenergie des Endzustandes im gleichen Intervall ΔE_A liegt, wie die des Anfangszustandes; und β_0 soll ab hier dementsprechend weiter eingeschränkt sein.

Nun betrachten wir den umgekehrten Fall, daß eine nach einer Besetzungsfunktion $f_2(\beta)$ in β_0 verteilte Gesamtheit von $N_2 = \int_{\beta_0} f_2(\beta)z_2(\beta)d\beta$ Absorptionsversuchen $a + B \rightarrow A$ gemacht wird, wobei $f_2(\beta)z_2(\beta)d\beta$ die Zahl der Versuche ist, bei denen die Quantenzahlen vor der Reaktion im Volumenelement $d\beta$ lagen. Die mittlere Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für eine nach α_0 führende Absorption ist offenbar

$$w(\beta_0\alpha_0) = |j(\varepsilon)| \sigma[f_2, \varepsilon, E_A] \quad (5)$$

$$= \frac{\frac{2\pi}{\hbar} \int_{\beta_0} d\beta f_2(\beta) z_2(\beta) \int_{\alpha_0} d\alpha z_1(\alpha) |H'_{\beta\alpha}|^2 \delta(E_\alpha - E_\beta)}{\int_{\beta_0} d\beta f_2(\beta) z_2(\beta)}.$$

Zu (2) zurückkehrend bemerkt man, daß hier die Auswahlregeln in voller Schärfe in $|H'_{\alpha\beta}|^2$ stehen und dieser Ausdruck für Übergänge, die z. B. nicht dem Drehimpulssatz genügen, verschwindet. Als Funktion von β ($\alpha = \text{const}$) wird $w(\alpha\beta)$ also schnell schwanken zwischen Null und einem Wert für erlaubte Übergänge, der in β_0 langsam veränderlich ist. In (3) ist über β integriert und das Ergebnis ist von α nur noch schwach (oder gar nicht mehr) abhängig. Verändert man nämlich α in (2), so werden Übergänge, die vorher verboten waren, erlaubt und umgekehrt, ohne daß die Zahl der Möglichkeiten sich wesentlich ändert. Daher wird (3) von α praktisch unabhängig. Dennoch ist es möglich, daß gewisse α existieren, die merklich geringere oder keine Chance für einen Übergang nach β_0 haben: Ist z. B. L_B der größte Drehimpuls von B in β_0 , $l = Rp(\varepsilon)/\hbar$

¹ V. Weißkopf, Phys. Rev. 52, 295 [1937].

($R = \text{Kernradius von } A$) der größte Bahndrehimpuls, den a in β_0 haben kann, so kann ein Zustand α mit $L = L_B + l$ gerade noch nach β_0 emittieren, jedoch nicht mehr, wenn L größer ist (dann steht ein anderes Gebiet β_0' mit größerem ε natürlich offen).

Wir nehmen jetzt an, daß sich die Kerne A und B bezüglich Anregungsenergie und Nukleonenzahl nur wenig unterscheiden:

$$\frac{A - B}{A} \ll 1 \text{ und } \frac{E_A - E_B}{E_A} \ll 1.$$

Das bedeutet in diesem Falle, daß in α_0 nur ganz wenige Zustände existieren, deren Drehimpuls größer als L_B ist, und daß die Zahl dieser Zustände klein ist gegen die Gesamtzahl von Zuständen in α_0 . Man kann also sagen, daß (3) als Funktion von α praktisch konstant ist bis auf ein gegen α kleines Gebiet α_0' , in welchem $w(\alpha\beta_0)$ merklich abnimmt.

Sofern nun $f_1(\alpha)$ nicht „extrem“ ist, d. h. in α_0' wesentlich andere Werte annimmt als in α_0 sonst, kommt es auf den Verlauf von $f_1(\alpha)$ in (4) offenbar gar nicht mehr an. Ein „extremes“ Verhalten von $f_1(\alpha)$ kann man aber weitgehend ausschließen, da $f_1(\alpha)$ ja durch die Art der Anregung der Kerne A gegeben ist (insbesondere durch das Energie- und Massenspektrum der anregenden Teilchen, z. B. Höhenstrahlen), α_0' hingegen vom nachfolgenden Verdampfungsprozeß abhängt. Bei den Drehimpulsen kann es immerhin vorkommen, daß gerade die höchsten (mit den kleineren Übergangschance) auch weniger angeregt werden. Das macht aber wenig aus, denn dann ist $f_1(\alpha)$ in α_0' kleiner als sonst in α_0 . Den viel schlimmeren Fall, daß $f_1(\alpha)$ gerade in α_0' besonders groß ist, kann man gewiß ausschließen.

Ist $f_1(\alpha)$ nicht „extrem“, so kann man statt dessen also eine beliebige Konstante einsetzen.

In (5) gelten analoge Überlegungen. Beschränken wir uns bei Kernverdampfungen auf solche Prozesse, in denen der Wirkungsquerschnitt für den umgekehrten Vorgang (Einfang) nur noch über die Coulombsche Abstoßung energieabhängig ist², so ist (5) von $f_2(\beta)$ sogar völlig unabhängig und $\sigma[f_2, \varepsilon, E_A] = \sigma(\varepsilon, E_A)$ ist bis auf die Coulomb-Abstoßung der geometrische Kernquerschnitt: Der Zustand des beschossenen Kerns innerhalb eines nicht zu großen Gebietes und damit die Art der Verteilung von N_2 beschossenen Kernen über dieses Gebiet spielt keine Rolle. Also kann auch in (5) eine beliebige Konstante an Stelle von $f_2(\beta)$ treten. Da endlich $|H'_{\alpha\beta}|^2 = |H'_{\beta\alpha}|^2$ ist und die Konstanten f_1 und f_2 sich herausheben, sind die Zähler von (4) und (5) gleich und es wird

$$\frac{w(\alpha_0\beta_0)}{|\mathcal{J}(\varepsilon)|\sigma(\varepsilon, E_A)} = \frac{\int z_2(\beta) d\beta}{\int z_1(\alpha) d\alpha} = \frac{\varrho_B(E_A - \varepsilon_a - \varepsilon) \varrho_a(\varepsilon, s) d\varepsilon}{\varrho_A(E_A)}, \quad (6)$$

wo $\varrho(E) dE$ die Zahl der Zustände im Energieintervall $(E, E + dE)$ und s den Spin von a bedeutet. Das ist

² $\varepsilon \gtrsim$ einige MeV.

die Weißkopfsche Formel. Diese Formel stimmt exakt, wenn $f_1(\alpha)$ tatsächlich eine konstante Verteilung ist, und es treten nur dann Abweichungen auf, wenn $f_1(\alpha)$ anfängt, „extrem“ zu werden. Das Maß dieses „extrem“-Werdens ist immer relativ zur α -Abhängigkeit von (2) zu verstehen. Eine Funktion $f_1(\alpha)$, die bei kleinen relativen Energie- und Nukleonenzahlunterschieden zwischen den Kernen A und B noch als „nicht-extrem“ gelten kann, verliert diese Eigenschaft, wenn sich A und B stärker unterscheiden. Kürzt man $w(\alpha\beta_0)$ mit $w(\alpha)$ ab, so kann man als quantitatives Maß etwa einführen

$$\frac{(1, w) V(f, f)}{(f, w) V(1, 1)} = m[w, f] = \begin{cases} \infty & \text{für } f \perp w \\ 1 & \text{für } f = \text{const}, \\ \leq 1 & \text{für } f = w \end{cases}$$

wo $(f, w) = \int_{\alpha_0} f_1(\alpha) w(\alpha) d\alpha$. Die Abweichung von 1 gibt unmittelbar an, wie stark die Gültigkeit von (6) eingeschränkt ist. In der Tat wirkt sich Orthogonalität von f und w schlimmer aus als Gleichheit.

Bei den durch Höhenstrahlung angeregten Verdampfungsprozessen liegen die bei einer Emission mitgenommenen Energien ($\varepsilon_a + \varepsilon$) unter 30 bis 60 MeV, die Anfangsenergien (Bindungsenergie + Anregungsenergie) bei 300—1500 MeV. Die Nukleonenzahl a ist stets klein gegen A für echte Verdampfung (im Gegensatz zur Spaltung, s. u.), so daß sich A und B in Energie und Nukleonenzahl nur um einige Prozent unterscheiden. Es ist nicht zu erwarten, daß die Verteilung der verdampfenden Kerne „extrem“ genug ist, um Abweichungen von (6) zu verursachen, da die Höhenstrahlung im Anregungsprozeß hohe Drehimpulse übertragen kann und auch sonst kein Teilgebiet α_0' eines genügend kleinen Gebietes α_0 (wie oben festgelegt) besonders ausgezeichnet ist. Daher ist (6) auf diese Prozesse sicher anwendbar. Nur für kleine Anregungsenergien (wie z. B. bei Beschuß schwerer oder mittlerer Kerne mit Neutronen einer kinetischen Energie unterhalb einiger MeV) ist $(E_A - E_B)/E_A$ nicht mehr klein gegen 1 und (4) und (5) werden von $f_1(\alpha)$ abhängig. Bei der Kernverdampfung durch Höhenstrahlung sind diese energiearmen Prozesse zwar vorhanden, können aber auch noch mit (6) behandelt werden, sofern sie am Ende einer Reihe von Einzelverdampfungen („Abkühlung“) stehen, weil erstens Gl. (6) noch angenähert gilt und zweitens vom fast schon kalten Kern bis zur völligen Abkühlung nur noch wenige Teilchen a emittiert werden. Demgegenüber steht die große Zahl von Emissionen nach hoher Anregung, für die (6) richtig ist. Verdampfungsprozesse mit kleiner Anfangsenergie, bei denen nur ganz wenige Teilchen emittiert werden und für die (6) nur schlecht zutrifft, läßt man überhaupt besser fort, da nicht eindeutig feststeht, ob der verdampfte Kern mittelschwer (Ag, Br) oder leicht war. Auf leichte Kerne ist die Verdampfungstheorie nicht anwendbar und das nicht allein wegen der Ungültigkeit von (6). Freilich ist die Brauchbarkeit von Gl. (6) nach hohen Anregungsenergien hin auch begrenzt: Nähert sich die Anregungsenergie der Größenordnung der gesamten Bindungsenergie des Kerns A , so treten immer häufiger Spal-

tungsprozesse auf, die dann die Verdampfung der Spaltprodukte zur Folge haben. Zwar träfe in diesen Energiebereichen die Formel (6) gerade am besten zu, wenn eine reguläre Verdampfung stattfände, jedoch wird in zunehmendem Maße die Verdampfung durch Spaltung abgelöst. Dieses Problem wurde von Süßmann³ kürzlich behandelt. Faßt man Spaltung und

Verdampfung als gesondert zu betrachtende Probleme auf, so kann Gl. (6) auf ihrem Kompetenzgebiet bei Kernverdampfung durch Höhenstrahlung unbedenklich angewandt werden.

Herrn Dr. G. Süßmann danke ich für manche Diskussion.

Anm. b. d. Korr.: Erst jetzt wird mir die Arbeit von L. Wolfenstein, Phys. Rev. 82, 690 [1951] bekannt, in der speziellere Fragen behandelt werden.

³ G. Süßmann, Z. Naturforschg. 8a, 404 [1953].

NOTIZEN

Ortskorrelation der Elektronen in einigen tetragonal verzerrten A 1-Strukturen*

Von Konrad Schubert

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart
(Z. Naturforschg. 9a, 261—262 [1954]; eingeg. am 22. Dezember 1953)

Für eine Familie von tetragonal verzerrten A 1-Strukturen, die dem NiZn (Raumtemperatur-Modifikation) verwandt sind, wurde ein Strukturargument aus dem Bandmodell der Elektronentheorie gegeben, wonach die Fermi-Kugel der Valenzelektronen die Brillouin-Ebenen {111} der unverzerrten vieratomig aufgestellten A 1-Struktur tangiert¹. Aus diesem Strukturargument ergab sich eine Voraussage für die Änderung des Achsverhältnisses in Abhängigkeit von der Konzentration des an Valenzelektronen reicherem Legierungspartners. Die Nachprüfung zeigte, daß es Phasen gibt, die die Voraussage erfüllen und solche, die ihr widersprechen. Es ist daraus zu entnehmen, daß noch ein anderes Strukturargument von Bedeutung für diese Strukturfamilie sein muß. Als solches wurden Wirkungen angesehen, die mit den d-Schalen der Atome zusammenhängen. Nun hatte sich bei der Diskussion der CuAl₂-Strukturfamilie gezeigt, daß die d-Elektronen des einen Partners mit den Valenzelektronen beider Partner einer Verbindung in Ortskorrelation treten können (Durchdringungskorrelation), was sich als dann in der Kristallstruktur bemerkbar macht. — Ein Atom ist besonders geneigt zu einer Durchdringungskorrelation, wenn die Dichte der d-Elektronen an der Atomoberfläche groß ist und nicht von Valenzelektronen abgeschirmt wird. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß beispielsweise im NiZn die zehn d-Elektronen des Nickelatoms mit den zwei Valenzelektronen des Zn-Atoms in Ortskorrelation stehen. Zu einem plausiblen Vorschlag gelangt man wie folgt: Man unterteile eine kubische Zelle durch Halbieren der Kanten in 8 Würfel und lege in die Mitte der Hälfte dieser Würfel ein Atom, so daß man eine A 1-Struktur erhält. Man lege nun auf die Kantenmitten jedes zentrierten Würfels einen Elektronenplatz und gelangt so

zu einer Elektronenanordnung mit 24 Plätzen je A 1-Zelle. Diese Ortskorrelation würde zu dem Aufbau der Verbindungen NiZn, AuCu, CuTi₃, ZrH₂ usw. passen. Es gibt (in der ausführlichen Mitteilung zu erörternde) Gründe dafür, daß diese an sich kubische Ortskorrelation bestrebt ist, das Atomgitter tetragonal so zu verzerrn, daß die c-Achse kürzer als die a-Achse wird. Bei den Verbindungen der Art NiMn, PdMn usw. wird man annehmen dürfen, daß fünf d-Elektronen des Mn nicht in die Ortskorrelation eintreten, d. h. von ihr statistisch unabhängig bleiben. Nun läßt sich aus dem Erfahrungsmaterial entnehmen, daß die Konzentration einer Phase der Art NiZn sich bis zu 25 At% gegen die Seite des Komplexbildners (Ni, Pd, usw.) verschieben kann. Ergänzt man die oben genannte Ortskorrelation durch Zentrierung der Kubooktaeder zu einer kubisch flächenzentrierten Ortskorrelation, so können maximal 32 Elektronen je Zelle, also 8 je Atom untergebracht werden. Zu dieser Zahl passen die Verbindungen NaBi, MgIn, TiAg, Mo₃N usw. und die Phasen der Art NiZn, welche mehr als 50 At% des Komplexbildners enthalten, wie z. B. Ni₂Ga.

Wird die Zahl 32 überschritten wie bei Au₃Zn oder Ni₃V und PbO oder InBi, so wird jedenfalls die zum NiZn gehörige Ortskorrelation unmöglich. Man kann ihren offenbar energetisch vorteilhaften Einfluß erhalten, wenn man senkrecht zur c-Achse des Atomgitters eine weitere Elektronenebene einschiebt. Man käme dann zu maximal 40 Elektronenplätzen, d. h. bei der Annahme, daß jeder Atomrumpf im Mittel einen Platz zudeckt, zu 36 zu besetzenden Stellen. Zu dieser Zahl passen Au₃Zn, Ni₃V usw. und gemäß obiger Annahme auch die Abschreckmodifikation von Au₃Mn. Da bei einer zusätzlich eingeschobenen Elektronenebene die Lagenfolge der Elektronenebenen nicht mehr periodisch mit der Zelle ist, paßt obige Annahme auch zu der Beobachtung, daß Au₃Zn bzw. Ni₃V eine gegenüber der Unterstruktur verdoppelte c-Achse haben. Schiebt man zwei Elektronenschichten je c-Achse ein und kontrahiert das Elektronengitter längs der c-Achse, so gelangt man zu plausiblen Ortskorrelationen für PbO (B 10) und InBi, die insbesondere die Parameter des schweren Atoms zu verstehen gestatten.

* Eine ausführliche Mitteilung erscheint in der Z. Metallkunde.

¹ K. Schubert, Z. Metallkunde 43, 1 [1952].