

- a) Es gelingt die Bestimmung der Gesamtladung der Ionen durch Extrapolation aus Meßwerten.
- b) Der Abbrucheffect ist sinnvoll eliminiert.
- c) Die langwierige Berechnung der FOURIER-Reihe ist umgangen.
- d) Es ist nicht erforderlich, sämtliche Kristallreflexe zu vermessen, wenn die Messungen zeigen, daß keine Abweichungen vom glatten Verlauf bzw.

von der Kugelsymmetrie der Strukturfaktoren auftreten.

- e) Eine Fehlerberechnung kann durchgeführt werden.

Herrn Prof. Dr. R. HOSEMANN danke ich für das fördernde Interesse an dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Hilfe, die die Durchführung der Untersuchungen ermöglichte.

## Struktur des gefällten amorphen Arsen bei verschiedenen Temperaturen

Von H. RICHTER und G. GOMMEL

Aus dem Röntgen-Institut der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Z. Naturforschg. 12 a, 996—1002 [1957]; eingegangen am 10. September 1957)

Es wurden Aufnahmen von gefälltem amorphem As bei verschiedenen Temperaturen mit  $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\text{MoK}_\alpha$  und gefilterter Ag-Strahlung hergestellt. Die störende K-Eigenstrahlung von As, die Aufnahmen mit Mo- und Ag-Strahlung bisher unmöglich machte, wurde durch starke Filterung mit einer Ag- bzw. Pd-Folie von 100 bzw. 150  $\mu$  Dicke ausgeschaltet. Die FOURIER-Analyse der Intensitätskurven von amorphem As ergab unabhängig von der Strahlung dieselben Atomverteilungskurven, die eine stärkere Differenzierung des Kurvenverlaufes zeigen als die früheren Aufnahmen mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung. Danach hat man es in frisch gefälltem amorphem As mit Schichtpaketen der Größe von etwa 15 Å und mit  $r_{K_1} \approx 3,80$  Å als kürzestem Schichtabstand (entsprechender Gitterwert:  $r_{K_1} = 3,15$  Å) zu tun. Die Schichtbildung ist dabei, selbst in der Einzelschicht, stark gestört. Weiter sind die Schichtpakete wegen der Forderung nach steter Raumerfüllung durch Übergangsgebiete mit weitgehend regelloser Atomverteilung miteinander verbunden. Nach mehrstündiger Temperung der amorphen As-Präparate bei 250 °C, also unterhalb des Umwandlungspunktes ( $T_U = 285$  °C), bildet sich bereits das normale kristalline As heraus, allerdings in kleinsten Bereichen von etwa 8 Å Größe. In solchem Falle zeigt die RÖNTGEN-Aufnahme keine scharfen Interferenzen von kristallinem As, wohl aber beim Erreichen bzw. Überschreiten der Umwandlungstemperatur.

Die röntgenographische Bestimmung der Atomordnung im amorphen As von GEILING und RICHTER<sup>1</sup> sowie RICHTER und BREITLING<sup>2</sup> hat gezeigt, daß die kürzesten Atomabstände im amorphen Zustand praktisch mit denen der ersten und dritten Koordination des zugehörigen Raumgitters übereinstimmen. Die obigen Untersuchungen wurden lediglich mit monochromatischer Cu-Strahlung durchgeführt. Bei Verwendung von Mo- bzw. Ag-Strahlung wird das zu untersuchende As zu starker K-Eigenstrahlung angeregt. Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, durch Ausschalten der Eigenstrahlung Streudiagramme von gefälltem amorphem As mit  $\text{MoK}_\alpha$ - und Ag-Strahlung herzustellen, um hierdurch eine stärkere Differenzierung der Atomverteilungskurve zu erreichen.

### I. Technische Einzelheiten

#### a) Präparat-Herstellung

Das in konzentrierter HCl gelöste  $\text{As}_2\text{O}_3$  wurde durch langsames Zusetzen von salzsaurer  $\text{SnCl}_2$ -Lösung zu As

<sup>1</sup> S. GEILING u. H. RICHTER, Acta Cryst. 2, 305 [1949].

<sup>2</sup> H. RICHTER u. G. BREITLING, Z. Naturforschg. 6 a, 721 [1951].

reduziert. Die Reduktion wurde in stark salzsaurer Lösung vorgenommen, um ein Ausfallen von  $\text{As}_2\text{O}_3$  und Zinnsäure zu verhindern. Solange As nicht quantitativ ausgefallen ist, muß das gefällte As, um ein Abscheiden von  $\text{As}_2\text{O}_3$  zu verhüten, anfangs mit konzentrierter HCl ausgewaschen werden. Später wurde der Säuregrad langsam herabgesetzt und zuletzt destilliertes Wasser verwendet. Das aus der konzentrierten  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung gefällte As sah anfangs dunkelbraun aus. Seine Farbe ging allmählich in ein tiefes Schwarz über. Das amorphe As wurde in einem Vakuum von etwa 0,1 mm Hg aufbewahrt und konnte über Monate hin verwendet werden.

#### b) Temperung der Präparate

Von dem durch Füllen erhaltenen As wurde ein Teil in ein kleines Quarzglasrohr gebracht. Anschließend wurde das Rohr evakuiert und durch Aufheizen einer um das Quarzrohr gelegten Heizspirale erhitzt. Bei einem Vakuum von  $10^{-6}$  mm Hg wurde das amorphe As mehrere Stunden unterhalb des Umwandlungspunktes: amorph  $\rightarrow$  kristallin ( $T_U = 285$  °C) getempert.

#### c) Aufnahmetechnik

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden dünne plattenförmige Präparate verwendet; sie wurden axial



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 digitalized 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.

in einer DEBYE-Kammer angebracht und nach RICHTER und FÜRST<sup>3</sup> gleichzeitig in Durchstrahlung und Reflexion aufgenommen. Die Monochromasie der Cu- und Mo-Strahlung wurde durch BRAGGSche Kristallreflexion an der (200)-Ebene eines Pentaerythrit-Kristalls erreicht. Eine 150  $\mu$  dicke Pd-Folie diente zur Homogenisierung der Ag-Strahlung sowie zur gleichzeitigen Ausschaltung der K-Eigenstrahlung von As. Bei den Mo-Aufnahmen lag zur Elimination der K-Eigenstrahlung eine 100  $\mu$  Ag-Folie vor dem Film, bei den Cu-Aufnahmen genügte dagegen eine 50  $\mu$  Al-Folie zur Ausschaltung der L-Eigenstrahlung. Zur Prüfung der Homogenität der Ag-Strahlung wurde eine Aufnahme von Au unter sonst gleichen Bedingungen hergestellt. Diese Aufnahme zeigte, daß der Anteil an kurzweiliger  $\beta$ - und Bremsstrahlung vernachlässigbar gering ist. Es wurden 2 verschieden große Kammern verwendet. Bei den Cu- und Mo-Aufnahmen betrug der Kammerradius 40 mm und bei den Ag-Aufnahmen 50 mm. Die Kammern waren mit einer 50  $\mu$  Ag-Folie ausgekleidet. Hierdurch wurde die Erregung der Kammerwand zur Eigenstrahlung weitgehend unterbunden. Um die Luftstreuung auszuschalten, wurden die Kammern evakuiert. Der Gasdruck lag während der Aufnahme im Durchschnitt bei maximal 1 bis 2 mm Hg. Die Belichtungszeit betrug bei 40 kV und 20 mA Belastung bei den CuK $\alpha$ -Aufnahmen etwa 4 Tage, bei den MoK $\alpha$ -Aufnahmen etwa 70 Tage und bei den Ag-Aufnahmen etwa 14 Tage. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte in der üblichen Weise (vgl. RICHTER und FÜRST<sup>3</sup> sowie RICHTER und BREITLING<sup>2</sup>).

## II. Ergebnisse

### a) Intensitätskurven

Aufnahmen von As sind mit Cu-Strahlung leicht herzustellen. So ist in Abb. 1 a eine Aufnahme von gefälltem amorphem As mit CuK $\alpha$ -Strahlung wiedergegeben. Abb. 1 b zeigt eine Aufnahme mit Ag-Strahlung (Präp. IV) und Abb. 1 c mit MoK $\alpha$ -Strahlung (Präp. V). Man erkennt auf allen 3 Abbildungen drei ausgeprägte Maxima, auf die weitere z. Tl. sehr schwache Maxima folgen (vgl. auch die Abb. 2 und 3). Die erhaltenen Periodenwerte sind in Tab. 1 zusammengestellt<sup>4</sup>. Hier sind auch die entsprechenden Werte aus den früheren Untersuchungen von GEILING und RICHTER<sup>1</sup> sowie RICHTER und BREITLING<sup>2</sup> aufgeführt. Auffallend ist, wie schon früher bemerkt wurde, die starke Schwankung des  $d_1$ -Wertes sowie das Auftreten der Periode  $d_4$  bei den getemperten Präparaten. In den Abb. 2 und 3 sind die Intensitätskurven der Präparate II und V nach

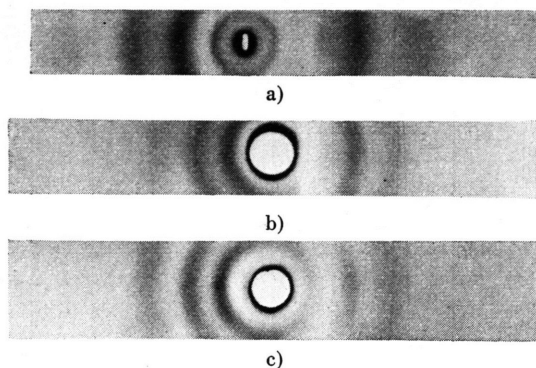


Abb. 1. Streudiagramme von gefälltem amorphem Arsen (links: Durchstrahlung, rechts: Reflexion). a) Aufnahme mit CuK $\alpha$ -Strahlung, b) Aufnahme mit gefilterter Ag-Strahlung (Präp. IV), c) Aufnahme mit MoK $\alpha$ -Strahlung (Präp. V).

Korrektur auf Absorption, Polarisation sowie eventueller Eigenstrahlung und nach Normierung auf die Einheiten des Atomformfaktors wiedergegeben. Bei den Aufnahmen der getemperten Präparate ist die starke Aufhellung um den Nullpunkt und zwischen den einzelnen Maxima auffallend. Dieser Befund

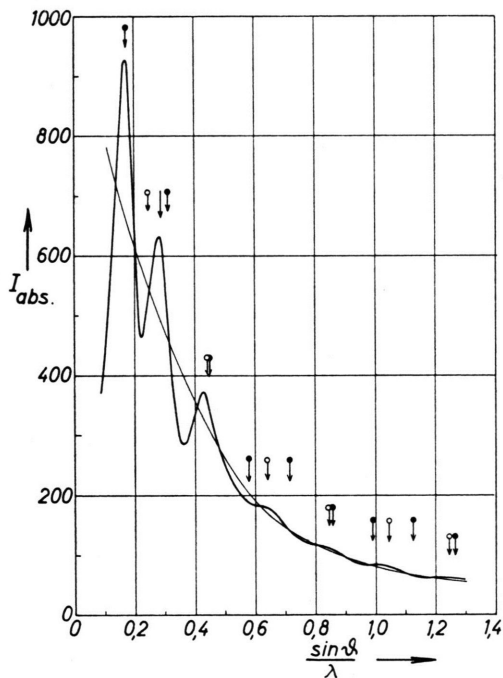


Abb. 2. Intensitätskurve von frisch gefälltem Arsen (Präp. II).

<sup>3</sup> H. RICHTER u. O. FÜRST, Z. Naturforschg. 6 a, 38 [1951].

<sup>4</sup> Ausgenommen der Periodenwert  $d_0$  für den innersten Ring, dessen Lage offenbar von der Größe der geordneten Bereiche abhängig ist.

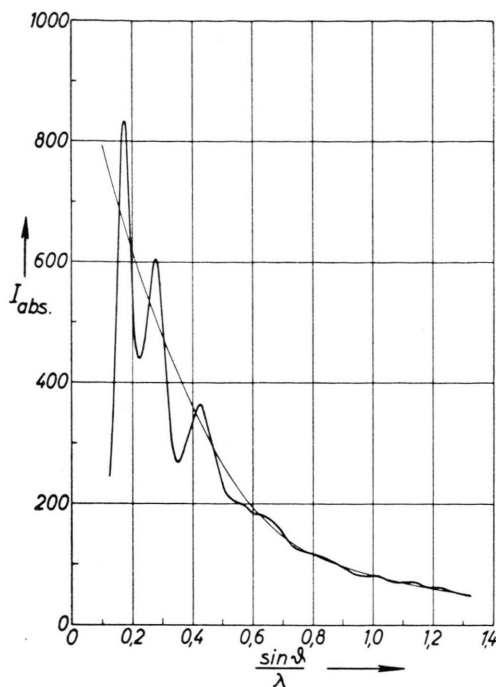


Abb. 3. Intensitätskurve von getempertem Arsen (Präp. V, MoK $\alpha$ -Strahlung, vgl. Abb. 1 c).

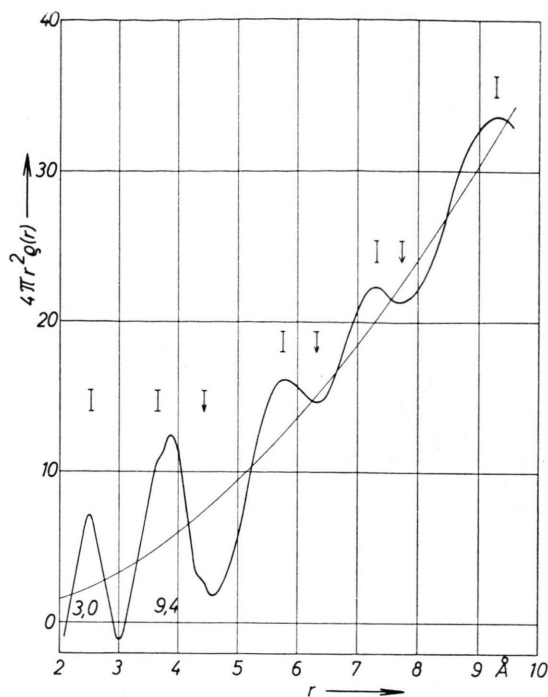


Abb. 4. Atomverteilungskurve von Arsen nach anfänglicher Temperung (Präp. III).

Herstellungsart	Präp.Nr.	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	Strahlenart
As gefällt mit SnCl <sub>2</sub> (frisch hergest. Präp.)	I	2,81	1,81	1,19	—	≈ 0,79	Gefilterte Ag-Strahlung
	II	2,90	1,76	1,17	—	—	
Getemp. 2 Stdn. bei 230°C	III	2,99	1,81	1,21	—	≈ 0,77	
Getemp. 5 Stdn. bei 250°C (weitere Temp.)	IV	2,92	1,78	1,17	≈ 0,91	≈ 0,77	Mo K $\alpha$ -Strahlung
	V	2,86	1,80	1,18	≈ 0,90	≈ 0,76	
RICHTER und BREITLING <sup>2</sup>		2,86	1,74	1,14	—	—	Cu K $\alpha$ -Strahlung
		2,80	1,74	1,15	—	—	
GEILING und RICHTER <sup>1</sup>		2,98	1,83	1,18	—	—	

Tab. 1. Periodenwerte von amorphem Arsen.

läßt auf eine größere Ordnung der Atome in den amorphen As-Schichten nach dem Temperungsvorgang schließen.

#### b) Atomverteilungskurven

Die FOURIER-Analyse der Intensitätskurven der Präparate III, IV und V liefert die Atomverteilungskurven der Abb. 4 bis 6. Die Verteilungskurve von Präparat III — einem bei 230°C etwa 2 Stdn. lang getemperten Präparat — zeigt in Abb. 4 wie die der frisch hergestellten amorphen Präparate I und II

nur wenige ausgeprägte Maxima. Infolge der Erfassung der äußeren Interferenzen ist jetzt die Auflösung wesentlich größer als bei den früheren Untersuchungen (vgl. RICHTER und BREITLING<sup>2</sup>; Abb. 9). Nach 5-stündiger weiterer Temperung bei 250°C treten in den Abb. 5 und 6 neue Maxima bei  $r \approx 3,15$ ; 4,14 und 4,52 Å auf. Diese Maxima sind

<sup>5</sup> Der Umwandlungspunkt: amorph  $\rightarrow$  kristallin liegt bei  $T_U = 285^\circ\text{C}$ . Beim Erreichen bzw. Überschreiten dieser Temperatur treten schlagartig die scharfen Interferenzen von kristallinem As auf.

durch Kristallbildung in kleinsten Bereichen verursacht. Bei einem Vergleich der Atomverteilungskurven der Abb. 5 und 6 fällt auf, daß die Lagen der vorderen (scharfen) Maxima bestens miteinander übereinstimmen, obwohl die zugehörigen Aufnahmen mit gefilterter Ag- und mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung hergestellt wurden. Die gute Übereinstimmung geht auch aus Tab. 2 hervor, in welcher die kürzesten

Atomabstände  $r_i$  und die Atomzahlen  $n_i$  für das kristalline und amorphe As zusammengestellt sind. Dieser Befund beweist die Brauchbarkeit der hier angewandten Methode zur Homogenisierung der Ag-Strahlung und zur gleichzeitigen Ausschaltung der K-Eigenstrahlung von As durch ein und dasselbe vor den Film gelegte Pd-Filter. Es sei noch bemerkt, daß selbst die Aufnahmen der getemperten As-Präparate keinerlei kristalline Interferenzen erkennen ließen.

### III. Diskussion der Ergebnisse

#### a) Frisch hergestellte Präparate

Untersuchungen von RICHTER und Mitarb. an amorphem Si, Ge<sup>3</sup>, As<sup>1,2,6</sup>, Sb<sup>7</sup>, Se<sup>8</sup>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>9</sup> u. a. haben gezeigt, daß hier eine Schichtpaket-Bildung in kleinsten Bereichen, und zwar mit größerem Schichtabstand als im zugehörigen Gitter vorliegt, d. h. die Schichtebene des jeweiligen Gitters kommt auch im amorphen Zustand vor, allerdings mit Störungen in ihrem Aufbau (Nahordnung). Nach neueren Untersuchungen von RICHTER, BREITLING und HERRE<sup>8</sup> ist eine Schichtpaket-Bildung sogar in einatomigen Metallschmelzen vorhanden.

Abb. 5. Atomverteilungskurve von Arsen nach weiterer Temperung (Präp. IV, Ag-Strahlung, vgl. Abb. 1 b).

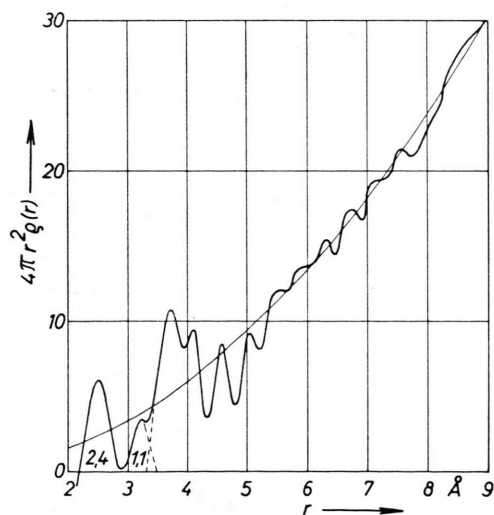


Abb. 6. Atomverteilungskurve von Arsen nach weiterer Temperung (Präp. V,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, vgl. Abb. 1 c).

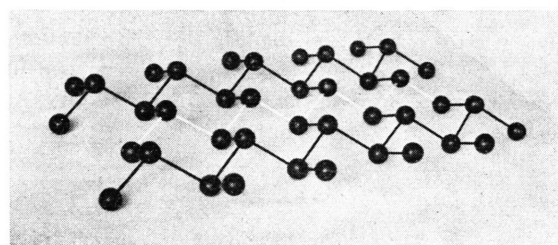
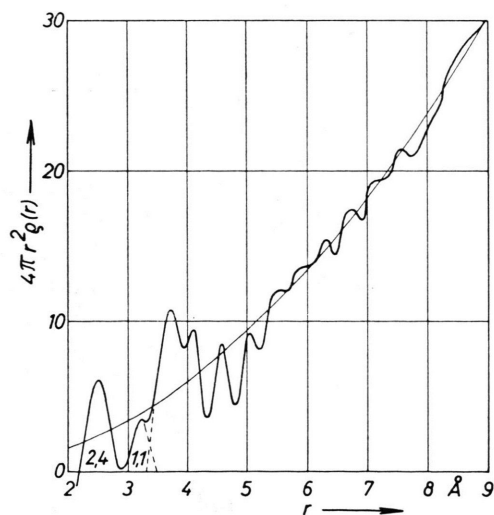


Abb. 7. Schichtebene des As-Gitters.

Zur Diskussion der Atomverteilungskurve in Abb. 4 muß man annehmen, daß sich die As-Atome bei der chemischen Fällung zu Tetraeder-Ketten zusammenschließen, und daß sich diese ihrerseits nach Abb. 7 zu Einzelschichten aneinanderlagern. Die gegenseitige Bindung von Kette zu Kette längs der hellen Stege ist offenbar gestört, denn es zeichnen sich innerhalb der aus As<sub>4</sub>-Tetraedern bestehenden Einzelkette bzw. -Schicht lediglich die Abstände derjenigen Atome ab, die in Abb. 7 durch eine schwarze Zickzacklinie miteinander verbunden sind. Die Atomabstände der „Außen-“ bzw. „Randatome“ der

<sup>6</sup> H. RICHTER u. G. GOMMEL, Naturwiss. **43**, 514 [1956].

<sup>7</sup> H. RICHTER, H. BERCKHEMER u. G. BREITLING, Z. Naturforsch. **9a**, 236 [1954].

<sup>8</sup> H. RICHTER, W. KULCKE u. H. SPECHT, Z. Naturforsch. **7a**, 511 [1952].

<sup>9</sup> F. HERRE u. H. RICHTER, Z. Naturforsch. **12a**, 545 [1957].



Tetraederkette heben sich in der Atomverteilungskurve nicht ab. Das Fehlen der Randatom-Abstände läßt sich durch eine geringfügige Drehung dieser Atome um die schwarze Zickzacklinie der Abb. 7 erklären (vgl. RICHTER und BREITLING<sup>2</sup>). Die Ursache für diese Drehbewegung ist in der Einlagerung von Fremdatomen besonders an den Nahtstellen der Tetraederketten (helle Linie) zu suchen. Legt man als Abmessungen für das Elementar-Tetraeder von amorphem As die Abstandswerte  $r_1 = 2,51 \text{ \AA}$  und  $r_2 = 3,66 \text{ \AA}$  zugrunde (Gitterwerte:  $r_1 = 2,51 \text{ \AA}$  und  $r_2 = 3,77 \text{ \AA}$ ), so errechnet man als Abstände für die Atome der schwarzen Linie in Abb. 7, d. h. für „Ionenatome“ der Einzelkette die in Abb. 4 durch Striche mit Querbalken I markierten Abstandswerte. Diese Atomabstände stimmen mit den Lagen der Maxima bestens überein, und zwar bis zu großen  $r$ -Werten. In Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen von GEILING und RICHTER<sup>1</sup> sowie RICHTER und BREITLING<sup>2</sup> zeichnen sich auch hier die Abstände zu den Randatomen der Kette, durch die Pfeile  $\downarrow$  hervorgehoben, nicht ab; abweichend von den früheren Versuchen ist jetzt der  $r_1$ -Wert mit dem entsprechenden Gitterwert von As identisch (vgl. Tab. 2), während der  $r_3$ -Wert (Basiskante des  $\text{As}_4$ -Tetraeders) nach wie vor zu klein erhalten wird. Die Verkleinerung der Basiskante von  $(r_3)_{\text{krist.}} = 3,77 \text{ \AA}$  auf  $(r_3)_{\text{amorph}} = 3,66 \text{ \AA}$  bedeutet eine Verringerung des Kantenwinkels  $\varphi$  des  $\text{As}_4$ -Tetraeders von  $97^\circ 22'$  auf  $93^\circ 40'$ .

$r_1 = 2,51 \text{ \AA} (\circ \downarrow)$	$r_3 = 3,66 \text{ \AA} (\bullet \downarrow)$
0,245	0,168
0,446	0,306
0,646	0,444
0,846	0,580
1,046	0,717
1,244	0,854
1,443	0,991
—	1,128
—	1,264
—	1,410
—	—

Tab. 3. Interferenzlagen der Funktion  $\sin k s r_v / k s r_v$ .

Die Einzelschicht von As ergibt nach Abb. 7 in Übereinstimmung mit dem Experiment 3 Atome im

kürzesten Abstand  $r_1 = 2,51 \text{ \AA}$  (vgl. Tab. 2). Die zweite Koordination des As-Gitters mit 3 Atomen im kürzesten Schichtabstand  $r_2 = 3,15 \text{ \AA}$  (Abstand der Atome von Schicht zu Schicht) fehlt im amorphen As. Die dritte Koordination umfaßt im Gitter 6 Atome im Abstand der Tetraeder-Kante  $r_3 = 3,77 \text{ \AA}$ , im amorphen As dagegen etwa 9 Atome im mittleren Abstand  $r = 3,83 \text{ \AA}$  (mittlerer Abstand = gemittelte Lage des zweiten Maximums, vgl. Abb. 4 und Tab. 2). Wie hat man sich diese erhöhte Atomzahl im Bereich des zweiten Maximums zu erklären? Dazu hat man offenbar anzunehmen, daß in gefälltem amorphem As Schichtpakete ähnlich wie im hochdispersen Graphit vorliegen. Die Schichtpakete von etwa  $15 \text{ \AA}$  Größe bestehen aus mehreren beliebig parallel-verschobenen Einzelschichten im Abstand der Schichtkopplung<sup>10</sup>  $r_{K1} = r_2 \approx 3,80 \text{ \AA}$ . Diese Schichtpakete liefern wegen der beliebigen Parallel-Orientierung der Schichten keine weiteren Maxima in der Atomverteilungskurve als die Einzelschicht selbst. Der kürzeste Schichtabstand  $r_{K1} \approx 3,80 \text{ \AA}$ , der beim amorphen As im Gegensatz zum zugehörigen Gitter ( $r_{K1} = 3,15 \text{ \AA}$ ) größer als der  $r_3$ -Wert ist [Basiskante des  $\text{As}_4$ -Tetraeders:  $(r_3)_{\text{amorph}} = 3,66 \text{ \AA}$ ], hat in Abb. 4 eine Verschiebung des zweiten Maximums nach größeren  $r$ -Werten zur Folge. Das zweite Maximum sollte eigentlich im Abstand  $r_3 = 3,66 \text{ \AA}$  auftreten. Dieser Abstandswert zeichnet sich in Abb. 4 andeutungsweise auf dem aufsteigenden Ast des zweiten Maximums durch einen leichten Knick im Kurvenverlauf ab, zudem läßt er sich, wie früher geschehen<sup>11</sup>, auch aus den Lagen der übrigen Maxima errechnen. Das zweite Maximum der Abb. 4 kommt vornehmlich durch Überlagerung zweier Koordinationen zustande. Man hat hier: 6 Atome in der Einzelschicht im Abstand  $r_3 = 3,66 \text{ \AA}$  und 3 Atome in der benachbarten Schicht im kürzesten Abstand  $r_{K1} \approx 3,80 \text{ \AA}$ , also insgesamt 9 Atome in der zweiten Sphäre, nach Tab. 2 steht diese Atomzahl in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. Die Schichtpakete, die sich auf kleinste Bereiche beschränken, hat man sich wegen der Forderung nach steter Raumerfüllung durch Übergangsgebiete mit weitgehend regelloser Atomverteilung miteinander verbunden zu denken (vgl. Abb. 8; a, b, c, d = geordnete Bereiche). Das Schichtmodell für das amorphe

<sup>10</sup> Berücksichtigt man, daß auch der Atomabstand  $r_5$  (Abstand zum ersten Randatom, vgl. Tab. 2 und Abb. 7) die Lage des zweiten Maximums in den Atomverteilungskurven der Präparate I, II und III (vgl. Abb. 4) beeinflusst, so ermittelt man in Übereinstimmung mit dem Experiment

als kürzesten Schichtabstand  $r_{K1} = r_2 \approx 3,80 \text{ \AA}$ , d. h. der kürzeste Schichtabstand des As-Gitters  $r_{K1} = r_2 = 3,15 \text{ \AA}$  vergrößert sich im amorphen Zustand auf  $r_{K1} \approx 3,80 \text{ \AA}$ .

<sup>11</sup> Von RICHTER und BREITLING<sup>2</sup> früher angegebene Werte:  $r_3 = 3,63 \text{ \AA}$  und  $r_{K1} = r_2 \approx 3,76 \text{ \AA}$ .

As ist also weitgehend an den Aufbau des As-Gitters angelehnt.

Berechnet man nach RICHTER, BREITLING und HERRE<sup>13</sup> mittels der Gleichung  $r \cdot \sin \vartheta / \lambda = \text{const}$  die Lagen der Maxima für die Interferenz-Funktion  $\sin k s r_v / k s r_v$  mit  $k = 2 \pi / \lambda$ ,  $s = 2 \sin \vartheta$  und  $r_1 = 2,51 \text{ \AA}$  bzw.  $r_3 = 3,66 \text{ \AA}$ , so erhält man die  $\sin \vartheta / \lambda$ -Werte der Tab. 3 bzw. die in Abb. 2 durch die Pfeile  $\downarrow$  bzw.  $\bullet$  markierten Interferenzlagen.

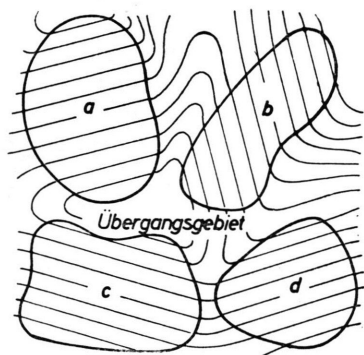


Abb. 8. Strukturmodell für den festen amorphen Körper.

Setzt man bei eng benachbarten Pfeil-Lagen die einzelnen Pfeile entsprechend den beobachteten Atomzahlen in Rechnung, so gibt der eingezeichnete Pfeil  $\downarrow$  die Lage des resultierenden Maximums an. Man sieht (Abb. 2), daß die berechneten und beobachteten Interferenzlagen bestens miteinander übereinstimmen. Danach werden die Lagen der Maxima in der Streukurve von amorphem As im wesentlichen von den beiden Abmessungen des Elementar-Tetraeders  $r_1$  und  $r_3$  bestimmt. Wäre die Lage des ersten Maximums in Abb. 2 allein durch die Tetraederkante  $r_3 = 3,66 \text{ \AA}$  verursacht, dann müßte nach Tab. 3 das erste Intensitäts-Maximum von amorphem As bei  $\sin \vartheta / \lambda = 0,168$  ( $d_1 = 2,98 \text{ \AA}$ ) auftreten. Nun kommt aber das erste Interferenz-Maximum der Funktion  $\sin k s r_1 / k s r_1$  mit  $r_1 = 2,51 \text{ \AA}$  bei  $\sin \vartheta / \lambda = 0,245$  zu liegen, d. h. seine Lage kann u. U. das 1. Intensitäts-Maximum geringfügig nach größeren  $\sin \vartheta / \lambda$ -Werten bzw. kleineren  $d$ -Werten verschieben, wie es z. Tl. beobachtet wird (vgl. Tab. 1). Dieser Sachverhalt erklärt auch die Anhebung des ersten Maximums in der Streukurve von Abb. 2. Der kürzeste Schichtabstand  $r_{K1} \approx 3,80 \text{ \AA}$  mit seinem ersten Interferenz-

<sup>12</sup> L. R. MAXWELL, S. B. HENDRICKS u. V. M. MOSLEY, J. Chem. Phys. 3, 699 [1935].

<sup>13</sup> H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, Z. Naturforsch. 12 a, 896 [1957].

Kristallines As	1. Koord.		2. Koord.		3. Koord.		4. Koord.		5. Koord.		
	$r_1 \text{ \AA}$	$n_1$	$r_2 \text{ \AA}$	$n_2$	$r_3 \text{ \AA}$	$n_3$	$r_4 = a_{Rh}$	$n_4$	$r_5 \text{ \AA}$	$n_5$	
	2,51	3	3,15	3	3,77	6	4,14	6	4,52	3	7,54(6) . . . . .
Amorphes As	Präp. I	2,50			3,85	9,4			$\approx 4,40$		5,89(6) 6,53(6) 7,54(6) . . . . .
	Präp. II	2,51			3,78	9,6			5,75	6,06	4,78(1); 4,91(3); 5,60(6); 5,81(1); 6,09(6); 6,19(6); 6,75(12); 6,93(6); 7,39(6) . . . . .
	Präp. III	2,51			3,88	9,4			5,78	7,28	
	Präp. IV	2,51	3,20	1,3	3,71		4,10				9,30
	Präp. V	2,51	3,21	1,1	3,74		4,11				
RICHTER u. BREITLING <sup>2</sup>		2,45			3,79	8,6			$\approx 4,36$		
		2,46			3,80	9,1			$\approx 4,37$		
As-Molekül der Dampfphase nach MAXWELL <sup>12</sup>	2,44	3									
As-Einzelkette v. amorphem As	2,51	3			3,66	4			4,44	2	5,76 6,33 7,32 7,74 9,30

Tab. 2. Atomabstände und Atomzahlen bei Arsen.

Maximum bei  $\sin \vartheta/\lambda = 0,162$  hat dagegen eine geringe Verschiebung des ersten Intensitäts-Maximums nach der entgegengesetzten Richtung zur Folge. Weiter stellt man in Abb. 2 fest, daß sich das zu erwartende schwache Maximum der Interferenzfunktion  $\sin k s r_3/k s r_3$  mit  $r_3 = 3,66 \text{ \AA}$  bei  $\sin \vartheta/\lambda = 0,580$  (vgl. Tab. 3) nicht abzeichnet, in Abb. 3 tritt es dagegen auf. Aus dem Fehlen dieses und der weiteren Maxima von  $\sin k s r_3/k s r_3$  ist zu schließen, daß in amorphem As die Tetraeder-Kante bzw. der Tetraeder-Winkel nicht nur kleiner geworden ist, sondern zudem geringfügig in der Größe schwankt. Auch hierdurch ließe sich die variable Lage des ersten Maximums erklären (vgl. Tab. 1).

### b) Getemperte Präparate

Die amorphen As-Präparate sind für das Studium des Kristallisationsvorganges sehr geeignet, da in den zugehörigen Atomverteilungskurven die zweite Atomgruppe des Gitters mit  $r_{K1} = r_2 = 3,15 \text{ \AA}$  fehlt (vgl. Abb. 4 mit 5 bzw. 6). Aus dem Auftreten dieser Atomgruppe läßt sich die beginnende Kristallisation feststellen sowie der Anteil der kristallinen Komponente abschätzen.

Tempert man die amorphen As-Präparate, dann zeichnen sich neue Maxima, neue Atomabstände, in den zugehörigen Atomverteilungskurven ab. So treten in den Abb. 5 und 6 neue Maxima bei  $r \approx 3,15$ ;  $4,14$  und  $4,52 \text{ \AA}$  auf. Die ersten beiden Abstände entsprechen nach Tab. 2 den kürzesten Schichtabständen im As-Gitter, wobei  $r_{K2} = r_4 = a_{Rh} = 4,14 \text{ \AA}$  mit der Kantenlänge der rhomboedrischen Elementarzelle identisch ist. Der Atomabstand  $r_5 = 4,52 \text{ \AA}$  stimmt dagegen mit dem Abstand zum ersten Randatom in der Einzelkette von As überein; er ist in Abb. 4 nur sehr schwach zu beobachten. Die kleinen Maxima für  $r > 5 \text{ \AA}$  rühren von Nebenoszillationen her. Diese Maxima sind also nicht reell. Aus den Atomvertei-

lungskurven der Abb. 5 und 6 folgt in aller Deutlichkeit, daß sich bereits unterhalb des Umwandlungspunktes ( $T_U = 285^\circ \text{ C}$ ) das normale As-Gitter in kleinsten Bereichen herausgebildet hat. Diese Kristall-Bereiche mit Abmessungen von etwa  $8 \text{ \AA}$  sind so klein<sup>14</sup>, daß sie sich in den Streudiagrammen der Abb. 1 b und c (getemperte Präparate) nicht als scharfe Linien abheben; sie sind zudem wegen des Fehlens von Kleinwinkel-Streuung in steter Verbindung mit der Kontinuität der regellosen Atomverteilung. In den getemperten Präparaten IV und V liegt also eine gemischte Phase aus kristallinen und amorphen (nicht-kristallinen) Bereichen vor, und zwar beträgt der kristalline Anteil in Präp. V nach Abb. 6 etwa 40%, in Präp. IV ist er nach Abb. 5 sogar noch etwas größer.

Die Streubilder fester amorpher Stoffe spiegeln einen über Raum und Zeit (Aufnahmedauer) gemittelten Ordnungszustand der Atome wider, ähnlich wie die Streudiagramme geschmolzener Metalle. Bei den Metallschmelzen ist es bisher nicht gelungen, kleinste Gitterbereiche mit den Abmessungen der Elementarzelle nachzuweisen; denn in den Metallschmelzen ist der Ordnungszustand beträchtlich geringer als in den festen amorphen Stoffen. Der feste amorphe Körper hat zudem mit dem Gitter den Grundbaustein gemeinsam; er zeigt bei Si, Ge, As, Sb, Se,  $\text{B}_2\text{O}_3$  u. a. ganz allgemein eine mehr oder weniger ausgeprägte Tendenz zur flächenhaften Verknüpfung des Grundbausteines (Schichtpaket-Struktur von sehr geringer Ausdehnung). Diese Bereiche sind in steter Verbindung mit der Kontinuität der regellosen Atomverteilung (vgl. Abb. 8). Der Einbau von Fremdatomen stabilisiert dabei den amorphen Zustand. Danach ist der feste amorphe Körper als eine „verhinderte Kristallisation“ aufzufassen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für mannigfache Unterstützung dieser Untersuchungen bestens gedankt.

<sup>14</sup> Hierfür sprechen auch die beobachteten Atomzahlen in Tab. 2.

# Das orientierte Aufwachsen von Wolframkarbid auf Kupfer-Einkristall-Kugeln

Von CHR. MENZEL-KOPP

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt  
(Z. Naturforsch. 12 a, 1003—1006 [1957]; eingegangen am 30. Oktober 1957)

Auf Kupfer-Einkristall-Kugeln, die im Hochvakuum auf Wolfram-Band durch asymmetrische Abkühlung entstanden sind und die eine reine, sehr wenig gestörte Oberfläche haben, findet sich nach der Belegung mit einer kohlenstoffhaltigen Verbindung und kurzfristigem Tempern eine Deckschicht aus hexagonalem  $W_2C$ . Elektronen-Beugung in Reflexion zeigt eine vollständige Epitaxie des Karbids zum Kupfer. Man findet in beiden Gittern dichtest mit Metallatomen besetzte Ketten in den Verwachsungsebenen einander parallel. In größerem Winkelbereich um den Oktaederpol des Kupfers liegt — bis auf geringe systematische Verkantungen —  $W_2C(001)$  parallel zu  $Cu(111)$ ; in der Umgebung des Kupfer-Würfel-Pols liegt  $W_2C(001)$  parallel zu  $Cu(001)$ .

Diese Verwachsungen werden verglichen mit der sehr ähnlichen Orientierung des kubischen  $Cu_2O$  auf Kupfer.

Für Untersuchungen verschiedener Art fordert man Metalleinkristalle mit 1. guter Kristallqualität, 2. glatter und 3. sehr reiner Oberfläche sowie 4., wegen der Mannigfaltigkeit der an der Oberfläche dargebotenen Netzebenen, solche mit Kugel- oder Halbkugelgestalt. Diese Forderungen werden für eine Reihe von Metallen gut erfüllt, wenn man die Kristalle auf Wolframband züchtet, wie früher<sup>1</sup> näher beschrieben wurde. Dabei sorgt die Oberflächenspannung der Schmelze für eine Halbkugelgestalt des erstarrten Kristalls. Die Abb. 1\* zeigt von einem so hergestellten Kupfer-Kristall eine Elektronenbeugungs-Aufnahme in Reflexion. (Der Primärfleck ist zum Teil abgedeckt, um Überstrahlung zu vermeiden.) Die Schärfe des KIKUCHI-Diagramms beweist die gute Kristallqualität, die Schwänzungen der LAUE-Reflexe die Glätte der Oberfläche<sup>2</sup>. Deckschichten sind nicht erkennbar; deshalb wurden nach dieser Methode hergestellte Oberflächen „reine Oberflächen“ genannt. Das Fehlen von  $Cu_2O$ -Reflexen, auch in der Nähe des Primärflecks, zeigt, daß sich im Verlauf der Abkühlung nicht der von LADAGE<sup>3</sup> gefürchtete Oxydfilm gebildet hat. Bei der Fortsetzung älterer Untersuchungen an solchen Kristallen<sup>4,5</sup> zeigte sich gelegentlich eine andere Störung, über die im folgenden berichtet werden soll.

## 1. Entstehung und Struktur von $W_2C$ ( $Mo_2C$ ) auf „reinen“ Kupfer-Einkristall-Oberflächen

Stand ein auf Wolfram- oder Molybdänband gezüchteter Einkristall aus Kupfer — Gehalt an Fremd-

metallen etwa  $5 \cdot 10^{-3}$  Gew.-% — einige Zeit im Vakuum oder wenige Minuten an Luft, so war das Elektronenbeugungsbild anschließend häufig verschleiert. Nach Erhitzen im Vakuum auf  $1050^\circ C$  war dann neben dem wieder kontrastreichen Kupfer-Diagramm ein Muster aus sehr scharfen Reflexen sichtbar. Abb. 2 zeigt eine Aufnahme vom Oktaederpol des Kupfers. In der Nähe des Primärflecks entspricht das zusätzliche Diagramm dem Gitter des  $Cu_2O$  in der zu erwartenden Orientierung<sup>6,7</sup>, jedoch mit einigen Auslöschungen. In einiger Entfernung vom Primärfleck, im Bereich des ersten LAUE-Kreises, sind mehr Reflexe vorhanden als beim  $Cu_2O$ . Das Gitter ist nicht kubisch. Dies wird sehr deutlich in der Abb. 3. Dieses Diagramm gibt ebenfalls das Beugungsbild des Kupfer-Oktaeder-Pols, jedoch mit gegenüber Abb. 2 um  $90^\circ$  gedrehter Einschubrichtung. Die scharfen, nicht geschwänzten Reflexe des zusätzlichen Diagramms zeigen, daß die Deckschicht keine glatte Oberfläche hat, sondern daß sie für 60-kV-Elektronen durchstrahlbare Spitzen besitzt. Im Lichtmikroskop zeigt sich die ursprünglich glatte Oberfläche in ein „Löcherfeld“ verwandelt.

Tempert man den Kristall einige Minuten bei  $1050^\circ C$ , so ist das zusätzliche Diagramm verschwunden und das ungestörte Kupfer-Diagramm ist allein vorhanden.

Die Strukturbestimmung der Deckschicht führte auf  $W_2C$  bzw.  $Mo_2C$ . Die Metallatome sind in beiden Gittern in der hexagonal dichtesten Packung angeordnet. Der Unterschied für die Gitterkonstan-

<sup>1</sup> E. MENZEL, W. STÖSSEL u. M. OTTER, Z. Phys. 142, 241 [1955].

\* Abb. 1 bis 3 auf Tafel S. 1004 a.

<sup>2</sup> H. RAETHER, Ergebn. exakt. Naturwiss. 24, 54 [1951].

<sup>3</sup> A. LADAGE, Z. Phys. 144, 372 [1956].

<sup>4</sup> CHR. MENZEL-KOPP u. E. MENZEL, Z. Phys. 142, 245 [1955].

<sup>5</sup> CHR. MENZEL-KOPP u. E. MENZEL, Z. Phys. 144, 538 [1956].

<sup>6</sup> E. MENZEL, Ann. Phys., Lpz. 5, 163 [1949].

<sup>7</sup> E. MENZEL, W. STÖSSEL u. CHR. MENZEL-KOPP, Z. Naturforsch. 12 a, 404 [1957].



ten von  $W_2C$  und  $Mo_2C$  beträgt nach RÖNTGEN-Messungen 30/00, um diesen Betrag schwanken aber auch die Angaben verschiedener Autoren für die gleiche Substanz. Die beiden Gitter sind also durch Elektronen-Beugung in Reflexion nicht zu unterscheiden. Es ergaben sich die Gitterkonstanten  $a = 2,99 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,58$ .

Bei einer hexagonal dichtesten Packung fehlen alle Reflexe mit  $l = (2n + 1)$  und  $(h + 2k) = 3m$ . In manchen Präparaten traten jedoch einige der verbotenen Reflexe auf. Ausgelöscht waren dann nur die Reflexe mit  $l = (2n + 1)$  und  $h = k$ . Es konnte nicht entschieden werden, ob es sich um eine andere Struktur oder um Umweganregung bei der Elektronenbeugung handelt.

Fragen wir nun zunächst nach der Herkunft der beiden Partner in der Deckschicht, also des Wolframs und Molybdäns einerseits und des Kohlenstoffs andererseits. Die Kristalle entstehen, wie schon erwähnt, auf Wolframband. Nach Angaben aus der Metallographie wird Wolfram von Kupfer nicht gelöst. Auch spektralanalytisch ist es in den Kristallen nicht nachzuweisen. Die Nachweisempfindlichkeit ist aber nicht größer als  $10^{-2}$  Gew.-%. Molybdän ist im Wolframband etwa zu  $2 \cdot 10^{-2}$  % vorhanden. Auch im Ausgangskupfer ist es nachweisbar, ebenso in den fertigen Kristallen; sein Anteil ist aber kleiner als  $10^{-3}$  Gew.-%. Möglicherweise genügt der geringe Anteil an Molybdän oder der nicht ganz auszuschließende Anteil an Wolfram schon, um die sehr dünne Deckschicht zu bilden. Darüber hinaus könnte man auch vermuten, daß das Wolfram (oder Molybdän) durch Oberflächenwanderung auf den Kristall gelangt, oder daß es sich über die Gasphase seines Oxyds auf der Oberfläche des Kristalls niederschlägt.

Auch die Entstehungsbedingungen geben keinem der beiden Karbide einen eindeutigen Vorzug. Wenn im folgenden Text der Kürze wegen nur  $W_2C$  genannt wird, so soll diese Bezeichnung das  $Mo_2C$  nicht ausschließen.

Der Kohlenstoff stammt wohl aus dem Öl der Diffusionspumpe. Dies erklärt einerseits, daß die Karbide erst beobachtet wurden, nachdem die Hg-Pumpe durch eine Öl-Diffusionspumpe ersetzt worden war, andererseits deutet es die schlechte Reproduzierbarkeit der Schichten. Sie konnten erst mit Sicherheit hergestellt werden nach dem Aufdampfen

von Fett auf die Kupfer-Kristalle oder nach kräftigem Elektronenbeschuß. Auch dabei schlugen sich Kohlenstoffverbindungen nieder<sup>8</sup>. In der Elektronen-Mikroskopie verwendet man sie, um auf undurchsichtigen Objekten „Kohlehüllen“ herzustellen, die nach Entfernen der eigentlichen Objekte durchstrahlbar sind und dann das Oberflächenrelief der Objekte zeigen<sup>9</sup>. Die gleichen Schichten bilden sich auch durch Ionenbeschuß. Sie wurden in einer Reihe von Arbeiten von KÖNIG und Mitarbeitern näher untersucht und aufgeklärt<sup>10, 11</sup>. In unserem Falle genügte zur Herstellung der Deckschicht eine 15 sec dauernde Bestrahlung mit 2-kV-Elektronen bei einer Stromstärke von 2 mA. Das Vakuum betrug wenige  $10^{-5}$  Torr. Aus den auf den Kupfer-Kristallen niedergeschlagenen Kohlenstoff-Verbindungen bildet sich dann durch kurzes Tempern bei  $1050^\circ C$  das kristalline  $W_2C$ .

Durch dieses Vorgehen läßt sich Kohlenstoff in der Vakuumatmosphäre mit großer Empfindlichkeit nachweisen. Die Methode ließe sich wohl zu einer quantitativen Kohlenstoffbestimmung ausbauen. Sie hätte zwei Vorzüge: Erstens weist sie nicht nur einen Niederschlag nach, sondern in Form einer definierten Verbindung den Kohlenstoff selbst. Zweitens wäre sie, da die Kohlenstoff-Verbindung einkristallin ist, empfindlicher als die Methoden, die den Kohlenstoff durch Elektronenbeugung in „amorpher“ oder feinkristalliner Form nachweisen, denn die Intensitätsdichte ist bei gleichen Schichtdicken in den Reflexen eines Punktdiagramms größer als in den Ringen eines DEBYE-SCHERRER-Diagramms.

## 2. Epitaxie von $W_2C$ auf Kupfer

Die Deckschicht liefert meist das Beugungsdiagramm einer einkristallin orientierten Schicht, d. h.  $W_2C$  wächst auf Kupfer meist völlig orientiert auf. Die Verknüpfungsgesetze sind im linken Teil der Abb. 4 skizziert. Der Viertelkreis stelle einen Rhombendodekaeder-Schnitt durch die Kupferkugel mit der angegebenen Orientierung dar. Im Mittelpunkt ist ein Elementarwürfel des kubisch flächenzentrierten Kupfers in gleicher Orientierung gezeichnet. Es fanden sich nun in der gezeichneten Zone des Kupfers, der  $[110]$ -Zone, die in der Zeichnung dargestellten Orientierungen des  $W_2C$ . (Die zwei Rechtecke stellen das Elementarprisma des hexagonalen

<sup>8</sup> R. L. STEWART, Phys. Rev. **45**, 488 [1934].

<sup>9</sup> H. KÖNIG, Naturwiss. **35**, 261 [1948].

<sup>10</sup> H. KÖNIG u. G. HELWIG, Z. Phys. **129**, 491 [1951].

<sup>11</sup> A. BROCKES, Darmstädter Dissertation 1956.