

Abb. 15. UR-Dichroismus einer auf zweifache Länge feucht verstreckten PVA-Folie (Dicke 3–5 μ) in Abhängigkeit von der Wellenlänge. (||) bzw. (⊥) bedeutet Absorption von parallel bzw. senkrecht zur Reckachse polarisiertem Licht.

grad lassen sich möglicherweise Aussagen über diese offenen Probleme der Schwingungsanalyse des UR-Spektralbereiches gewinnen.

Herrn Dr. KIESSIG von der Firma Glanzstoff-Courtaulds/Köln sind wir für die Durchführung der RÖNTGEN-Strukturuntersuchung, den Herren Dr. MAENNCHEM und R. MAYER vom Leitz-Werk/Wetzlar für die Hilfe bei den UR-Versuchen und den Herren

Dr. GÜTTER, Dr. MAHL und Dr. SCHLUGE von der Firma Carl Zeiß/Oberkochen für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu großem Dank verpflichtet. Zu danken haben wir ferner Herrn Dr. A. SCHMILLEN für viele Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung einer Sachbeihilfe und der Firma Dr. Wacker/München für die Überlassung von PVA-Folien.

Spektralanalytische Untersuchung des Verdampfungsvorganges binärer Legierungen

Von E. SAUR und E. UNGER

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Gießen und dem
Laboratorium der Metrawatt AG., Nürnberg
(Z. Naturforsch. 13 a, 72–79 [1958]; eingegangen am 6. Januar 1958)

Herrn Professor Dr. L. BERGMANN zum 60. Geburtstag gewidmet

Schmelzen einer Reihe binärer Legierungen wurden bei konstanter Temperatur verdampft und in mehreren, getrennten Fraktionen kondensiert. Wägung der Kondensate und spektralanalytische Untersuchung ihrer Zusammensetzung ermöglichen die experimentelle Ermittlung der Entmischung während des Verdampfungsvorganges. Mit den bekannten Dampfdruckverhältnissen der Legierungskomponenten konnte unter Annahme der Gültigkeit des RAOUFSchen Gesetzes der Entmischungsverlauf der untersuchten Legierungen beim Verdampfungsprozeß berechnet werden. Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung des experimentell und theoretisch ermittelten Verlaufs der Entmischung. Es wird weiter vorgeschlagen, die entwickelte experimentelle Methodik zur Bestimmung des Dampfdruckverhältnisses zweier Metalle sowie zur Messung der Dicke aufgedampfter Schichten zu benutzen.

Dünne Schichten aufgedampfter binärer Legierungen zeigen in verschiedenen physikalischen Eigenschaften Anomalien¹. Die Herstellung dieser Schichten geschieht am einfachsten durch Aufdampfen der interessierenden Legierung. Bei diesem Verfahren ergibt sich die Frage, inwieweit während des Auf-

dampfens binärer Legierungen mit Komponenten verschiedenen Dampfdruckes eine Änderung der Zusammensetzung des Kondensates gegenüber der Ausgangslegierung eintritt. Diese Änderung der Zusammensetzung wird hier als Entmischung bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit soll die Frage sowohl im Hinblick auf die früher¹ behandelten Probleme als auch unter allgemeinen, physikalisch-chemischen Ge-

¹ H. MAYER, Physik dünner Schichten, Teil II, Wiss. Verlagsges. Stuttgart 1955.



sichtspunkten² untersucht werden. Messungen des Partialdruckes der Komponenten von Flüssigkeitsgemischen sind in zahlreichen Arbeiten mitgeteilt³. Dagegen liegen entsprechende *experimentelle* Untersuchungen an hochsiedenden Metalllegierungen bisher nicht vor⁴. Die kleinen zur Verfügung stehenden Kondensatmengen legen die Anwendung der spektralanalytischen Methoden zur Ermittlung der Zusammensetzung der Kondensate nahe.

1. Experimentelles

Es ist nicht möglich, die momentane Zusammensetzung des von einer Legierung ausgehenden Dampfstrahles experimentell unmittelbar zu bestimmen. Ähnlich wie bei der Untersuchung des Verdampfungsvorganges organischer Flüssigkeitsgemische kann man auch hier den Umweg über die Kondensation einschlagen. Zu diesem Zweck werden die einzelnen Fraktionen analysiert, die sich nacheinander auf verschiedenen Schichträgern niederschlagen und aus deren Zusammensetzung näherungsweise die momentane Zusammensetzung des Dampfstrahles ermittelt werden kann. Im vorliegenden Fall wurden an einem mit der zu untersuchenden Legierung gefüllten Öfchen bekannter Temperatur während des ganzen Verdampfungsvorganges mehrere Auffänger vorbeigeführt. Die durch Wägung ermittelte Masse jedes Kondensates diente zur Berechnung des bis zu einem bestimmten Kondensationsgeschritt bereits verdampften Legierungsbruchteiles. Die Zusammensetzung der Niederschläge wurde auf spektralanalytischem Wege untersucht und als Funktion des verdampften Legierungsbruchteiles aufgetragen.

Abb. 1 gibt die zur Herstellung der Kondensate benutzte Anordnung wieder. Zur schrittweisen Aufnahme der Kondensate dienen sechs Uhrgläser U, die in einen mit entsprechenden Öffnungen versehenen drehbaren Teller T eingelegt sind. Die Uhrgläser werden nacheinander so über die mit der zu untersuchenden Legierung beschickten, elektrisch geheizten Wolfram-Wanne W geführt, daß bei Erreichen des letzten Uhrglases der Ofen gerade leerdampft. Hierzu wird der Teller mit Hilfe eines auf die Weicheisenzyliner Z wirkenden Permanentmagneten N schrittweise weitergedreht. Der umgebende Metallmantel M verhindert die Bedampfung der seitlich liegenden Uhrgläser. Der Schieber S läßt sich zwecks Messung der Temperatur der Wanne auf pyrometrischem Wege zur Seite klappen. Die über die Anordnung gestülpte Glasglocke wird mit einer Hg-Diffusionspumpe bei P evakuiert.

Die geometrischen Verhältnisse bleiben bei jedem Aufdampfschritt unverändert. Daher ist der jeweils am Auffänger kondensierte Bruchteil der verdampften Legierungsmenge konstant, sofern keine bevorzugte Re-

flexion einer Komponenten stattfindet. Es wurden nur binäre Legierungen mit kleinem Zusatzgehalt einer Komponenten untersucht. Daher kann in weiten Entmischungsbereichen angenommen werden, daß die Dichten von Schmelze und Kondensat näherungsweise gleich sind. Nach jedem Verdampfungsschritt ist also der bis dahin verdampfte Legierungsbruchteil gleich dem Verhältnis der Summe der Massen der Kondensate bis zu diesem Schritt zu der Summe der Massen aller Kondensate. Die Massen der Kondensate werden mittels einer Analysenwaage einzeln bestimmt. Daraus kann also der Bruchteil der Ausgangslegierung berechnet werden, der bis zu einem bestimmten Schritt bereits verdampft ist. Da der Verlauf der Entmischung am Anfang und Ende der Verdampfung besonders interessiert, werden dort die Schritte kürzer gewählt.

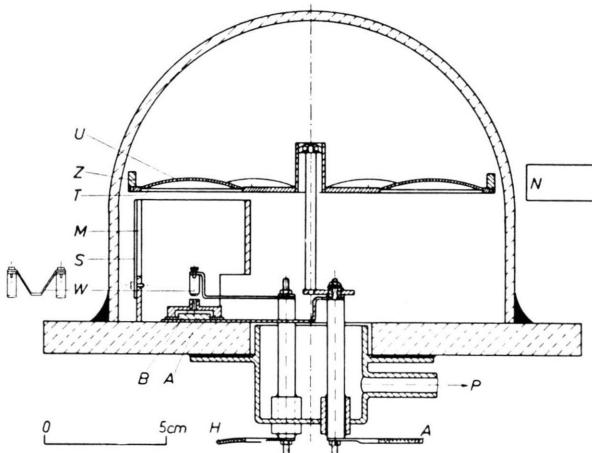


Abb. 1. Aufbau der Aufdampfapparatur im Schnitt. W Wolfram-Wanne, M Metallmantel, T Dreh-Teller, U Uhrgläser, S Schieber, Z Eisenzylinder, N Permanentmagnet, H Heizstromzuführung, B Blende, A Stahlspitze, P Pumpleitung.

Die Temperatur der Wolfram-Wanne wird im unbeladenen Zustand pyrometrisch gemessen. Da im beladenen Zustand infolge der Bedampfung der Glasklocke eine solche Messung nicht möglich ist, wird während der pyrometrischen Messung der Sättigungsstrom I_s ermittelt, der von der Unterseite der Wanne emittiert wird. Dieser Sättigungsstrom ist unabhängig von der Beschickung der Wanne und kann daher zur Kontrolle der Wannentemperatur benutzt werden. Abb. 2 zeigt die erforderliche Schaltung. Als Anode dient eine Stahlspitze A. Die Blende B läßt nur die von der Unterseite der Wanne ausgehenden Elektronen zur Anode gelangen.

Um kontrollieren zu können, ob eine der beiden Legierungskomponenten bevorzugt reflektiert wird, wurden einige Milligramm der Legierung vollständig auf

² S. DUSHMAN, *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, Wiley, New York 1949, S. 764.
³ C. WAGNER, *Handbuch d. Metallphysik 1, Teil 2*, Akadem. Verlagsges. Leipzig 1940, S. 18.

⁴ vgl. z. B. A. EUCKEN, *Grundriß d. physikalischen Chemie*, 5. Aufl., Akadem. Verlagsges. Leipzig 1942, S. 248.

⁴ G. SCHEIBE, *Physikalische Methoden der analytischen Chemie*, Teil 3, Akadem. Verlagsges. Leipzig 1939, S. 81.

einen Auffänger aufgedampft. Die mittlere Zusammensetzung dieses Kondensates mußte derjenigen der Ausgangslegierung entsprechen, sofern keine bevorzugte Reflexion stattfand. Dies wurde für die Legierungen **Sn**—**Cu**⁵ und **Ag**—**Cu** experimentell geprüft und innerhalb der Meßgenauigkeit bestätigt.

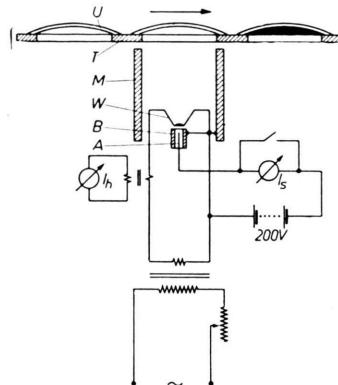


Abb. 2. Aufdampfapparatur, schematisch mit Stromkreisen. W Wolfram-Wanne, M Metallzylinder, T Dreh-Teller, U Uhrgläser, B Blende, A Stahlspitze, I_h und I_s Meßinstrumente für den Heiz- und Sättigungsstrom.

Die spektralanalytische Untersuchung der Zusammensetzung der Kondensate erfolgte nach einem von RIVAS und SCHEIBE⁶ angegebenen Verfahren. Die Kondensate wurden in einigen mm^3 Salpetersäure oder Königswasser gelöst. Nach Tränken spektralreiner Kohlen mit diesen Lösungen konnten nach völligem Eintrocknen unter Einhaltung einer Vorfunkzeit die Spektren der Lösungen aufgenommen werden. Zur Anregung diente dabei ein Abreißbogengerät nach PFEILSTICKER⁷, zur Aufnahme der Spektren der Quarzspektrograph Q 24 von Zeiß mit einem Platin-Dreistufenfilter⁸. Auf Platten gleicher Emulsion wurden von jedem Kondensat zwecks Mittelbildung drei Aufnahmen, sowie Spektren von Testlösungen bekannter Zusammensetzung hergestellt. Gemeinsame Entwicklung dieser Aufnahmen erlaubte die Verwendung der Spektren der Testlösungen zur Eichung des Verfahrens. Die Messung der Schwärzung der Spektrallinien erfolgte mit dem Schnellphotometer von Zeiß. Die Eichkurven wurden, wie üblich⁸, durch Auftragen der Differenz der Schwärzung geeigneter Linien gegen die Schwärzung des Untergrundes als Funktion des Logarithmus der Konzentration des Zusatzelementes erhalten.

Als Beispiel für den Gang einer Auswertung sei die Untersuchung der Legierung **Ag**—**Cu** gewählt. Die Meßwerte sind in Tab. 1 und 2 aufgeführt; bei den anderen Legierungen erfolgt die Auswertung in gleicher Weise.

⁵ Das Grundelement mit höherer Konzentration ist in den Legierungsbezeichnungen durch **halbfetten** Druck seines Symbols gekennzeichnet.

Tab. 1 gibt die durch Wägung bestimmten Massen der Kondensate und die daraus berechneten Werte der verdampften Legierungsbruchteile wieder. Weiter

| Konden-sat. Nr. | Masse des unbed. Glases | Masse des bed. Glases | Masse des Kondens. | $\frac{m_i}{m_0}$ |
|-----------------|-------------------------|-----------------------|--------------------|-------------------|
| | g | g | mg | |
| 1 | 6,7647 | 6,7655 | 0,8 | 0,05 |
| 2 | 5,7900 | 5,7945 | 4,5 | 0,33 |
| 3 | 7,9875 | 7,9910 | 3,5 | 0,55 |
| 4 | 7,1747 | 7,1782 | 3,5 | 0,77 |
| 5 | 6,2274 | 6,2309 | 3,5 | 0,99 |
| 6 | 7,8440 | 7,8441 | 0,1 | 1,00 |
| m_0 | — | — | 15,9 | — |

Tab. 1. Bestimmung der Massen der Kondensate am Beispiel der Legierung **Ag**—**Cu** mit 3,4 At-% Cu, Verdampfungstemperatur 1580 °C. m_0 Summe der Massen aller Kondensate; m_i Summe der Massen der Kondensate vom ersten bis zum i -ten Schritt.

sind in Tab. 2 die aus den Spektralaufnahmen mit Hilfe der zugehörigen Eichkurve ermittelten Kupfergehalte aufgeführt. Diese mittleren Kupfergehalte sind jeweils auf den ganzen Verdampfungsschritt zur Herstellung eines Kondensates bezogen. Die

| Kondensat Nr. | Schwärzungsdifferenz ΔS | Cu-Gehalt At-% |
|---------------|---------------------------------|----------------|
| 1 | — 0,37 | 0,25 |
| 2 | — 0,18 | 0,45 |
| 3 | — 0,05 | 0,70 |
| 4 | — 0,02 | 0,84 |
| 5 | 0,78 | 10 |
| 6 | 1,94 | 70 |
| Ausg.-Leg. | 0,46 | 3,5 |

Tab. 2. Zur Spektralanalyse der sechs Kondensate von **Ag**—**Cu** mit 3,4 At-% Cu, verdampft bei 1580 °C, sowie der Ausgangslegierung. ΔS Differenz zwischen der Schwärzung einer Spektrallinie des Grundelements Ag und einer Spektrallinie des Zusatzelementes Cu.

Verhältnisse sind in Abb. 3 dargestellt, in der als Funktion des verdampften Legierungsbruchteils nach Tab. 1 der spektralanalytisch bestimmte Cu-Gehalt dargestellt ist. Die Länge jedes Verdampfungsschrittes ist in dieser Abbildung durch eine Gerade parallel zur Abszisse mit dem Kupfergehalt des Kon-

⁶ A. RIVAS u. G. SCHEIBE, Z. angew. Chemie **49**, 443 [1936].

⁷ K. PFEILSTICKER, Z. Elektrochem. **43**, 719 [1937].

⁸ W. SEITH u. K. RUTHARDT, Chemische Spektralanalyse, 4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1944.

denses als Ordinate eingezeichnet. Nur diese unstetige Verteilung des Zusatzelementes in den verschiedenen Kondensaten kann experimentell bestimmt werden. Tatsächlich verändert sich die Zusammensetzung des Dampfstrahls stetig mit dem bereits verdampften Legierungsbruchteil. Diese differentielle Veränderung ist experimentell nicht zu erfassen; doch kann man näherungsweise aus der schrittweisen Veränderung der Kondensate den differentiellen Verlauf rekonstruieren. Die ausgezogene Kurve in Abb. 3 zeigt diesen Verlauf. Zur Kontrolle dieses Verlaufes sind in einer Nebenfigur der Abb. 3 punktiert noch die Ergebnisse einer Messung eingetragen, bei der eine Füllung nur zur Hälfte, jedoch ebenfalls auf sechs Auffänger verteilt niedergeschlagen ist. Offenbar passen sich die dabei erhaltenen kürzeren Stufen besser dem bereits ermittelten stetigen Verlauf der Entmischung an.

2. Experimentelle Ergebnisse

Wie in Abschnitt 3 gezeigt wird, sind die Dampfdruckverhältnisse der beiden Legierungskomponenten entscheidend für den Verlauf der Entmischung. Die Auswahl charakteristischer Legierungen erfolgt unter dem Gesichtspunkt, daß die Dampfdruckverhältnisse der Legierungskomponenten für eine Diskussion der Ergebnisse bekannt sein müssen; außerdem müssen die beiden Komponenten zur Analyse geeignete Spektrallinien besitzen. Die untersuchten Legierungen sind mit den benützten Analysenlinien und den Dampfdruckverhältnissen der Komponenten in Tab. 3 zusammengestellt.

In den Abb. 3 bis 8 sind die Konzentrationen der Zusatzelemente in den verschiedenen Kondensaten als Funktion der jeweils verdampften Legierungsbruchteile aufgetragen. Die ausgezogenen Kurven geben die daraus zu erwartenden kontinuierlichen Verteilungen wieder.

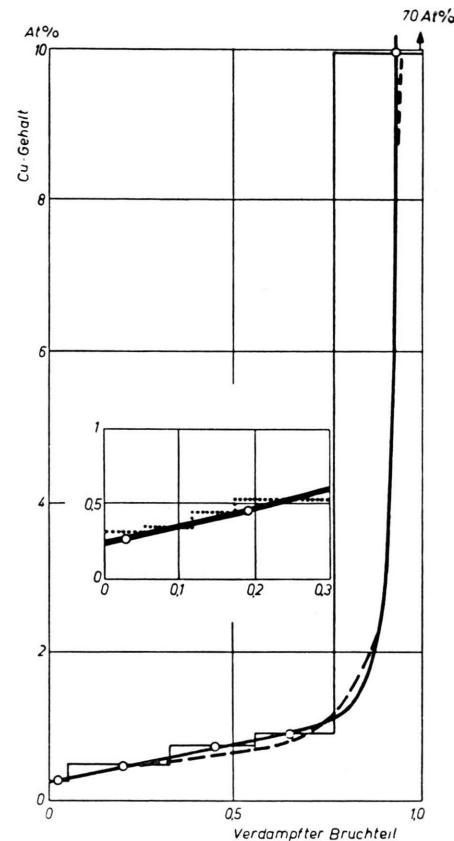


Abb. 3. Verdampfungsvorgang einer Ag-Cu-Legierung mit 3,4 At-% Cu bei 1580 °C.

a) **Ag-Cu:** Diese Legierung ist mehrfach untersucht mit dem Ergebnis (vgl. Abb. 3), daß sich zunächst ein Kondensat niederschlägt, das nur etwa ein Zehntel des Cu-Gehaltes der Ausgangslegierung enthält. Dadurch wird in der Schmelze Cu angereichert, welches dann gegen Ende der Verdampfung in zunehmendem Maße kondensiert. Abb. 3 gilt für eine Ausgangslegierung mit 3,3 At-% Cu; die Verdampfungstemperatur beträgt 1580 °C.

b) **Cu-Ag:** Die beim Verdampfen dieser Legierung auftretende Entmischung ist in Abb. 4 dargestellt. Die

| Legierung | Dampfdruckverhältnis für $T = 1600^\circ\text{C}$ | Benützte Analysenlinien (\AA) |
|-----------|---|--|
| Ag-Cu | $p_{\text{Ag}} : p_{\text{Cu}} = 9,5 : 1$ | Ag 3281 Cu 3248 |
| Cu-Ag | $p_{\text{Cu}} : p_{\text{Ag}} = 1 : 9,5$ | Cu 3248 Ag 3281 |
| Sn-Cu | $p_{\text{Sn}} : p_{\text{Cu}} = 2,25 : 1$ | Sn 3175 Cu 3274 |
| Sn-Pb | $p_{\text{Sn}} : p_{\text{Pb}} = 1 : 22$ | Sn 2840 Pb 2833 |
| Sn-Ag | $p_{\text{Sn}} : p_{\text{Ag}} = 1 : 4,2$ | Sn 3262 Ag 3281 |
| Ag-Al | $p_{\text{Ag}} : p_{\text{Al}} = 19 : 1$ | Ag 3281 Al 3962 |

Tab. 3. Untersuchte Legierungen mit Analysenlinien und Dampfdruckverhältnissen der Komponenten nach BAUR und BRUNNER⁹.

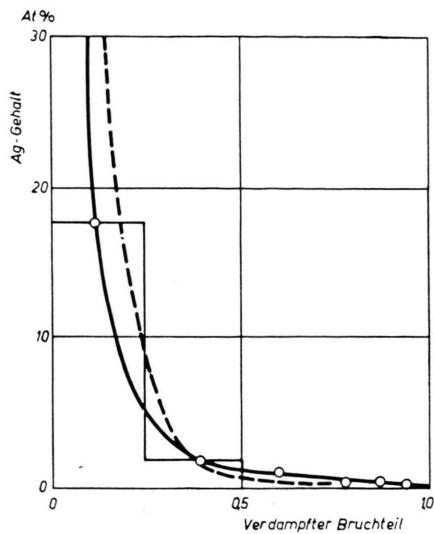


Abb. 4. Verdampfungsvorgang einer Cu—Ag-Legierung mit 10 At-% Ag bei 1580 °C.

kleine Menge des vorhandenen Ag verdampft bevorzugt, so daß in den letzten Kondensaten kaum mehr Ag-Spuren nachweisbar sind. Abb. 4 gilt für die Verdampfung einer Legierung mit 10 At-% Ag bei 1580 °C.

c) Sn—Cu: Die Entmischungstendenz dieser eingehend untersuchten, zinnreichen Legierung ist dieselbe, wie bei Ag—Cu, jedoch weniger ausgeprägt. Wie Abb. 5 zeigt, kondensieren anfänglich Legierungen mit etwa dem halben Cu-Gehalt der Ausgangslegierung. Die Entmischungskurven der Abb. 5 für Legierungen mit 10, 5 und 2,5 At-% Cu sind bei einer Verdampfungstemperatur von 1580 °C aufgenommen. Das Ergebnis ist jedoch auch bei einer Temperatur von 1400 °C kein wesentlich anderes.

d) Sn—Pb: Wie Abb. 6 zeigt, schlägt sich fast der gesamte Pb-Gehalt auf den ersten Auffänger nieder. Diese Entmischung ist auch schon an den Kondensaten ohne Analyse erkennbar: das erste Kondensat zeigt gegenüber den folgenden einen bleigrauen Glanz und ist schwer löslich. Verdampfungstemperatur der Legierung mit 1 At-% Pb wiederum 1580 °C.

e) Sn—Ag: Diese Legierung zeigt dieselbe Entmischungstendenz wie Cu—Ag, jedoch weniger stark ausgeprägt, wie Abb. 7 zeigt. Die Verdampfungstemperatur

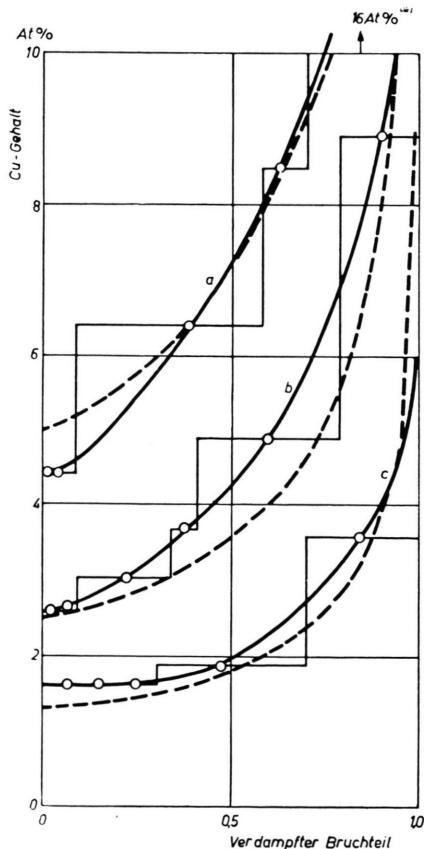


Abb. 5. Verdampfungsvorgang von Sn—Cu-Legierungen mit a) 10 At-%, b) 5 At-% und c) 2,5 At-% Cu bei 1580 °C.

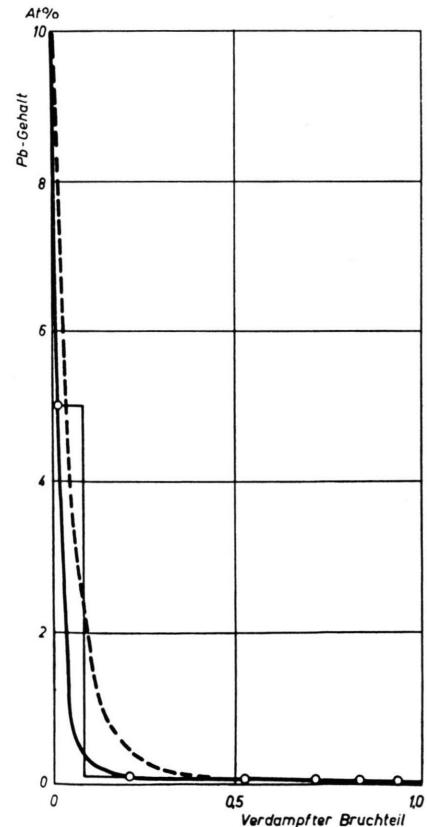


Abb. 6. Verdampfungsvorgang einer Sn—Pb-Legierung mit 1 At-% Pb bei 1580 °C.

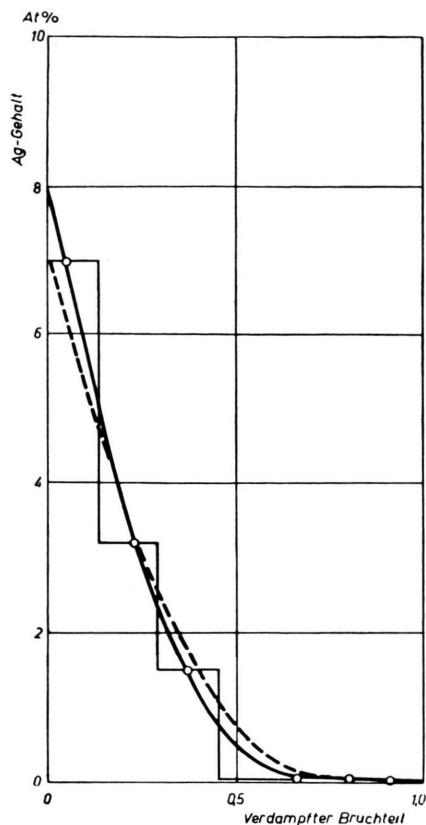


Abb. 7. Verdampfungsvorgang einer Sn—Ag-Legierung mit 1,75 At-% Ag bei etwa 1580 °C.

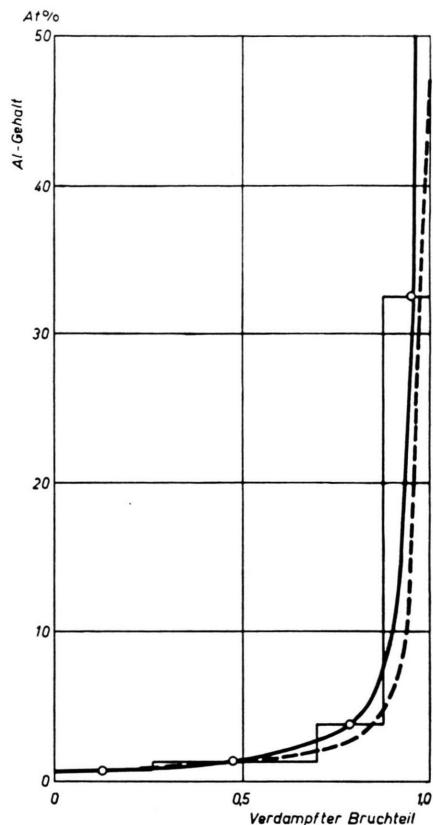


Abb. 8. Verdampfungsvorgang einer Ag—Al-Legierung mit 10 At-% Al bei 1600 °C.

| Autoren, Jahr | Dampfdrucke in Torr für | | | | | $p_{\text{Ag}}/p_{\text{Cu}}$ | $p_{\text{Sn}}/p_{\text{Cu}}$ |
|---|-------------------------|------|-----|-----|-----|-------------------------------|-------------------------------|
| | Al | Cu | Sn | Ag | Pb | | |
| BAUR u. BRUNNER ⁹ 1934 | 4 | 8 | 18 | 76 | 400 | 9,5 | 2,25 |
| FISCHER ¹¹ 1934 u. HARTECK ¹¹ 1928 | 0,8 | 0,35 | 1,0 | 7,5 | — | 21 | 2,8 |
| LANGMUIR u. JONES ¹⁰ 1929 | — | 0,30 | — | 4,0 | — | 13 | — |

Tab. 4. Literaturangaben über die Dampfdrucke der hier untersuchten Metalle bei 1600 °C.

ratur der Legierung mit 1,75 At-% Ag liegt bei etwa 1580 °C.

f) Ag—Al: Wegen geringer Intensität der in Frage kommenden Al-Linie ist die Spektralanalyse bei diesem System nur mit geringerer Genauigkeit durchführbar. Jedoch ist das in Abb. 8 dargestellte Ergebnis als sicher zu betrachten. Es ist gewonnen durch Verdampfen einer Legierung mit 10 At-% Al bei etwa 1600 °C.

3. Diskussion der Ergebnisse

Zur Berechnung des Entmischungsverlaufes beim Verdampfen einer Legierung werden die Dampfdruckverhältnisse der Legierungskomponenten benötigt. In Tab. 4 sind die Dampfdruckangaben verschiedener Autoren^{9, 10, 11} für die hier interessieren-

⁹ E. BAUR u. R. BRUNNER, Helv. Chem. Acta **17**, 958 [1934].

¹⁰ I. LANGMUIR u. H. A. JONES, Phys. Rev. **30**, 212 [1927].

¹¹ P. HARTECK, Z. phys. Chem. **134** A, 1 [1928]. — J. FISCHER, Z. anorg. Chem. **219**, 1 u. 367 [1934].

den Metalle wiedergegeben. Wie die Tabelle zeigt, schwanken die einzelnen Meßwerte erheblich, jedoch sind die danach ermittelten Dampfdruckverhältnisse bei allen Autoren von der gleichen Größenordnung. EUCKEN¹² gibt in einer kritischen Betrachtung bezüglich der Absolutwerte den Dampfdruckmessungen mittels der Effusionsmethode den Vorzug. Da es hier nur auf die Dampfdruckverhältnisse, also auf die relative Meßgenauigkeit ankommt, wurden neuere Messungen nach der Expansionsmethode⁹ benutzt, welche für die hier interessierenden Elemente und Temperaturen vollständig vorliegen und nur eine geringe Streuung aufweisen.

Zur Deutung des Entmischungsvorganges wird angenommen, daß die Zusammensetzung des Dampfes über der Schmelze dem Verhältnis der Partialdampfdrucke p_Z/p_G entspricht. Die Partialdampfdrucke sind näherungsweise proportional den Molenbrüchen bzw. den Atomkonzentrationen^{1, 2}: Ist p_Z der Dampfdruck des Zusatzelementes Z und p_G derjenige des Grundelementes G, sind ferner zur Zeit t insgesamt $(n_Z)_t$ Atome von Z in $(n_G)_t$ Atomen von G gelöst, so kann man nach RAOUULT näherungsweise für die Partialdrücke p'_Z bzw. p'_G der Elemente über der Schmelze setzen:

$$\left. \begin{aligned} p'_Z &= p_Z \frac{(n_Z)_t}{(n_Z)_t + (n_G)_t} \\ p'_G &= p_G \frac{(n_G)_t}{(n_Z)_t + (n_G)_t} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Nach einigen Zwischenrechnungen folgt daraus:

$$\frac{d(n_Z)_t}{d(n_G)_t} = \frac{p_Z}{p_G} \left[1 - \frac{(n_G)_k}{(n_G)_0} \right] \frac{p_Z}{p_G} - 1 \frac{(n_Z)_0}{(n_G)_0}, \quad (2)$$

wobei bedeuten: $(n_G)_0$ und $(n_Z)_0$ die zur Zeit $t = 0$ vorhandenen Atomzahlen von Grund- und Zusatzelement, $(n_G)_k$ die Anzahl der zur Zeit t bereits kondensierten Atome des Grundelementes.

Die Gültigkeit von Gl. (2) ist an das RAOUULTsche Gesetz gebunden und gilt daher exakt nur für kleine Zusatzgehalte, doch darf man bei Metallen wenigstens eine näherungsweise Gültigkeit über den ganzen Konzentrationsbereich annehmen^{2, 13}. Eine Beschränkung der genau meßbaren Zusatzgehalte wird durch die spektralanalytische Methode auferlegt, so daß quantitative Betrachtungen im wesentlichen auf den Bereich $n_Z \ll n_G$ beschränkt sind. In diesem Bereich kann in Gl. (2) näherungsweise gesetzt werden:

$$(n_G)_k / (n_G)_0 \approx m_i / m_0, \quad (3)$$

¹² A. EUCKEN, Metallwirtsch. **15**, 27 u. 63 [1936].

wobei m_i nach der Definition in Tab. 1 diejenige Kondensatmenge ist, die sich bis zur Zeit t insgesamt niedergeschlagen hat. In Abb. 9 sind die nach Gl. (2) berechneten Entmischungskurven von Legierungen verschiedener Dampfdruckverhältnisse bei 1 At-% Zusatzgehalt wiedergegeben. Aus Gl. (2) ersieht man die beiden Sonderfälle, die auch in der Darstellung der Abb. 9 zum Ausdruck kommen:

für $p_Z/p_G = 1$ ist die Zusammensetzung des Dampfstrahls konstant, und zwar gleich derjenigen der Ausgangslegierung,

für $(n_G)_k = 0$, d. h. zu Beginn der Verdampfung ist die Zusammensetzung des Dampfstrahls gleich der Zusammensetzung der Ausgangslegierung multipliziert mit dem Dampfdruckverhältnis der Komponenten.

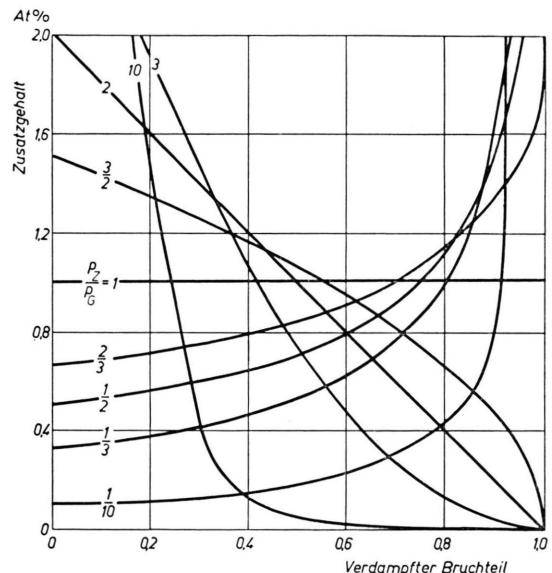


Abb. 9. Berechnete Entmischungskurven mit den Dampfdruckverhältnissen p_Z/p_G als Parameter für 1 At-% Zusatzgehalt.

Mit den Gl. (2) und (3) sowie den von BAUR und BRUNNER⁹ gemessenen Dampfdruckverhältnissen (vgl. Tab. 4) wurde der Entmischungsverlauf für die Legierungen berechnet, für die in Abschnitt 2 die experimentellen Ergebnisse aufgeführt sind. Die Ergebnisse der Rechnung sind gestrichelt in den Abb. 3 bis 8 eingetragen. Der unter den gemachten Voraussetzungen berechnete Entmischungsverlauf stimmt mit dem experimentell ermittelten Verlauf befriedigend überein.

¹³ A. BOETTCHER, Z. angew. Phys. **2**, 193 [1950].

BOETTCHER¹³ hat den Entmischungsverlauf von Ag-Al stufenweise vorausberechnet. Das Experiment zeigt eine wesentlich stärkere Entmischung als die von BOETTCHER errechnete. Die Diskrepanz kann nicht durch die unterschiedliche Verdampfungs-temperatur (1600 °C in der vorliegenden Untersuchung gegen 2000 °C bei BOETTCHER) bedingt sein, wie die Dampfdruckkurven zeigen¹⁴. BOETTCHER benutzte zur Rechnung ein Dampfdruckverhältnis $p_{\text{Ag}}/p_{\text{Al}} = 2,5$, während BAUR und BRUNNER⁹ ein Dampfdruckverhältnis von etwa 10 gemessen haben, was dem in Abb. 8 wiedergegebenen experimentellen Verlauf etwa entspricht.

4. Anwendungsmöglichkeiten

a) Bestimmung von Dampfdruckverhältnissen

Wie in Abschnitt 3 gezeigt, ist die Kenntnis der Dampfdrucke hochsiedender Metalle im allgemeinen noch ziemlich unsicher. Das oben beschriebene Verfahren bietet eine einfache Möglichkeit zur Ermittlung der relativen Dampfdrucke: ist der Dampfdruck wenigstens eines Metalles genau bekannt – als ein solches wird Ag angegeben¹⁴ –, so kann

¹⁴ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tab., 3. Erg.-Bd., Springer-Verlag, Berlin 1936, S. 2434.

man bei bekannten Dampfdruckverhältnissen die Absolutwerte der Dampfdrucke anderer Metalle leicht bestimmen. Das Dampfdruckverhältnis zweier Legierungskomponenten lässt sich aber aus dem Verlauf der Entmischungskurve zu Beginn des Verdampfungsvorganges entnehmen [vgl. Gl. (2) und Abb. 9].

b) Spektralanalytische Dickenbestimmung an aufgedampften, dünnen Metallschichten

Die genaue Bestimmung der Schichtdicke aufgedampfter Metallschichten ist schwierig¹⁵; die üblichen optischen Methoden versagen häufig. Nach der hier benutzten spektralanalytischen Methodik kann die Schichtdicke bestimmt werden durch Mitbedampfen eines kleinen Stückes (Fläche einige mm^2) einer Folie bekannter Dicke aus einem anderen Metall. Die bedampfte Folie wird aufgelöst und die Lösung, wie in Abschnitt 1 beschrieben, auf ihren bei dünnen Schichten geringen Zusatzgehalt untersucht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sagen wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichen Dank für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Untersuchungen.

¹⁵ H. MAYER, Physik dünner Schichten, Teil 1, Wiss. Verlagsges., Stuttgart 1950.

Anregungsmechanismus beim Beschuß von Xenon mit schnellen Elektronen

Von W. FRIEDL und K. SCHMIDT

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Gießen
(Z. Naturforsch. 13 a, 79–83 [1958]; eingegangen am 22. Dezember 1957)

Herrn Professor Dr. L. BERGMANN zum 60. Geburtstag gewidmet

Die vorliegende Arbeit soll dazu beitragen, den Mechanismus der Anregung von Xenon beim Beschuß durch schnelle Elektronen zu klären. Hierzu wurden sowohl die Spektren als auch die Abklingzeiten der Xenon-Lumineszenz in Abhängigkeit vom Gasdruck untersucht und Versuche mit Xenon/Stickstoff- bzw. Xenon/Sauerstoff-Gemischen durchgeführt.

Die Ergebnisse lassen sich deuten, wenn man annimmt, daß neben der direkten Anregung auch Stufenanregungen über die metastabilen Niveaus auftreten, deren Häufigkeit mit dem Gasdruck zunimmt.

In Fortsetzung einer früheren Untersuchung¹ über den Anregungsmechanismus und das Abklingen der Lumineszenz von Gasen bzw. Gasgemischen beim

Beschuß mit schnellen Elektronen wird in der vorliegenden Arbeit versucht, den Anregungsmechanismus der Xenon-Lumineszenz zu klären.

Zur Anregung der Lumineszenz wurden schnelle Elektronen (50 keV) durch ein LENARD-Fenster in den

¹ K. SCHMIDT, Z. Naturforsch. 11 a, 1023 [1956].