

Struktur aufgedampfter Eisenschichten und ihrer Oxyde (untersucht mit Elektronenbeugung)

Von OSWALD HAASE

Aus dem Institut für angewandte Physik der Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. 14 a, 920—922 [1959]; eingegangen am 7. September 1959)

Eisen schlägt sich aus der Dampfphase sowohl orientiert als unorientiert (allgemein) als α -Eisen nieder. Auf Kupferoberflächen bei $350-450^\circ\text{C}$ hingegen kann man sehr dünne Niederschläge von γ -Eisen erhalten, das in dicker Schicht im Gleichgewicht erst ab 900°C existiert. Da Kupfer und γ -Eisen den gleichen Gittertyp und bis auf 2% die gleiche Gitterkonstante haben, geschieht der Nachweis des Eisens auf der Kupferoberfläche durch anschließende Oxydation und Untersuchung der entstandenen Oxyde.

Die beobachteten Orientierungsbeziehungen zwischen dem γ -Eisen und dem darauf gebildeten Oxyd lassen sich aus dem Platzbedarf der Sauerstoffionen erklären, die sich zu Beginn des Oxydationsvorganges auf der γ -Eisenoberfläche anlagern.

§ 1. Das Auftreten von raumzentriertem Eisen in Aufdampfschichten

Es wurde Eisen auf verschiedene Unterlagen aufgedampft und die entstandene Schicht mit Elektroneninterferenzen untersucht. Bei Raumtemperatur schlägt sich Eisen polykristallin nieder (z. B. auf Glas, Steinsalz), z. Tl. auch mit Vorzugsrichtungen (Faserstruktur). Auf Kupfer, und zwar auf der Oktaederfläche, ergaben sich orientierte Niederschläge^{1, *}.

Aufdampfversuche bei erhöhter Temperatur (350 bis 450°C) ergaben orientierte Schichten auf Spaltflächen von LiF und NaCl. Bei allen diesen Versuchen trat das in diesem Temperaturbereich beständige α -Eisen (raumzentriert) auf³.

§ 2. Das Auftreten von flächenzentriertem Eisen in Aufdampfschichten

Dampft man bei $350-450^\circ\text{C}$ statt auf eine LiF-Unterlage auf eine Kupferunterlage auf, so ist der Eisenniederschlag zwar orientiert, hat aber nicht die Struktur des α -Eisens, sondern den gleichen Gittertyp des Kupfers und praktisch die gleiche Gitterkonstante (Abb. 1 **). Dieses Ergebnis wurde an den drei untersuchten Flächen des Kupfereinkristalls (100), (110) und (111) erhalten. Die Verwachsungen beider Gitter waren in allen Fällen kantenparallel.

Die Aufdampfversuche wurden innerhalb der Elek-

tronenbeugungskamera durchgeführt. Mit Hilfe einer Molekularstrahlmeßmethode⁴ wurde während des Aufdampfprozesses die Aufdampfgeschwindigkeit konstant gehalten und auf $1/10$ Atomlage/sec eingestellt. Die orientierten Eisenschichten waren danach im Mittel 10 \AA dick.

Um nachzuweisen, daß der gebildete Niederschlag aus Eisenatomen besteht — der Versuch wurde an der (100)-Fläche des Kupferkristalls durchgeführt —, wurde der mit Eisen bedampfte Kupferkristall abgekühlt und einige Minuten getrockneter atmosphärischer Luft ausgesetzt, um am gebildeten Eisenoxyd den Nachweis von Eisen zu erbringen:

Es wurde ein orientierter Oxydfilm aus Spinell (Fe_3O_4 oder $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)*** gefunden. Wurde der Oxydfilm auf über 400°C erhitzt, so trat FeO auf. Die Struktur der Oxyde, ihre Bildungsgeschwindigkeit und das Verhalten gegenüber Erwärmung waren in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an Oxydfilmen auf α -Eiseneinkristallen³. Aus dem Oxydationsverhalten der eisenbedampften Kupferoberfläche ergibt sich also, daß die im Interferenzbild sichtbare flächenzentrierte Struktur aus Eisenatomen aufgebaut ist und folglich mit der γ -Modifikation des Eisens übereinstimmt. Sie ist vom gleichen Gittertyp wie das Kupfer, nämlich kubisch-flächenzentriert; die Gitterkonstanten sind innerhalb 2% gleich. Ob diese γ -Modifikation des Eisens unterhalb des CURIE-Punktes (768°C) ferromagnetisch ist, wäre interessant zu untersuchen.

¹ O. HAASE, Z. Naturforsch. 11 a, 862 [1956].

* Die Orientierung ist übrigens die gleiche, die von COCHRANE² bei elektrolytisch aufgebrachten Eisenschichten gefunden wurde.

² C. COCHRANE, Proc. Phys. Soc., Lond. 48, 723 [1936].

³ O. HAASE, Z. Naturforsch. 11 a, 46 [1956].

⁴ O. HAASE, Z. Naturforsch. 12 a, 941 [1957].

** Abb. 1 a und 1 b auf Tafel S. 914 b.

*** Die beiden Gitter lassen sich mit Elektroneninterferenzen nicht unterscheiden.



§ 3. Die Orientierung der Oxyde auf dem flächenzentrierten Eisen

Bei diesen Versuchen ergab sich weiterhin die Verwachsungsrelation des Eisenoxyds mit dem γ -Eisen. Es wurde gefunden, daß das Oxyd mit seiner Würfelfläche auf die Würfelfläche des Eisens aufwächst und in dieser Ebene gegenüber der Eisenzelle um 45° gedreht ist, so daß

$$(001)_{\text{Oxyd}} \parallel (001)_{\gamma\text{-Eisen}}, \\ [100]_{\text{Oxyd}} \parallel [110]_{\gamma\text{-Eisen}}.$$

Das Eisengitter, das z. B. im FeO — von der Gitterkonstanten abgesehen — die gleiche Anordnung hat wie im γ -Eisen, bleibt also nicht erhalten, sondern ist im Oxyd um 45° gedreht. Für die Verwachsung scheidet somit die Möglichkeit aus, daß der Sauerstoff eindringt und bei der Oxydation das Eisengitter aufweitet. Es bleibt nur die Möglichkeit, daß das Oxyd an der Grenzfläche Oxyd — Sauerstoff weiterwächst und die Eisenatome ihre Plätze verlassen. Bei der Oxydation von α -Eisen war vom Orientierungsbefund her keiner der beiden Fälle auszuschließen³.

Die gefundene Orientierung läßt sich veranschaulichen, wenn man von einer Sauerstoffsicht auf der Eisenoberfläche ausgeht, mit der die Oxydation eingeleitet wird. Beim α -Eisen ergibt sich die Orientierung zwangsläufig, wenn sich die Sauerstoffionen über den Lücken des Eisens anordnen. Damit ist die Orientierung des Oxyds festgelegt (Abb. 2 a). Die Eisenatome verlassen ihre Gitterplätze und treten als Ionen in die oktaedrischen Lücken des Sauerstoffgitters⁵.

Nähme man jetzt auch beim γ -Eisen (Abb. 2 b) über jeder Lücke ein Sauerstoffion an, so würde man in Widerspruch zu der im Experiment beobachteten Orientierung geraten. Es ist die räumliche Ausdehnung des Sauerstoffions zu berücksichtigen: Man stellt nämlich fest, daß an den mit * versehenen Stellen nicht genügend Platz für ein Sauerstoffion ist, wenn die übrigen Lücken schon mit Sauerstoffionen angefüllt sind; denn auf die Diagonale der γ -Eisenzelle ($a = 3,56 \text{ \AA}$) [bei 20°C], $d = 5,04 \text{ \AA}$ passen nicht 4 Sauerstoffionenradien ($4 \cdot 1,32 \text{ \AA} = 5,28 \text{ \AA}$). Berücksichtigt man dies, so gelangt man zwangsläufig zu der im Experiment beobachteten, um 45° gedrehten Orientierung des Oxyds. In die Lücken dieses Sauerstoffgerüsts diffundieren jetzt die Eisenionen.

⁵ Das Sauerstoffgitter ist bei allen kubischen Oxyden des Eisens kubisch-flächenzentriert.

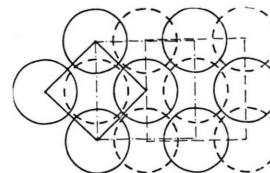


Abb. 2 a. Zur Erklärung der Orientierungsbeziehungen zwischen Oxyd und Eisen bei der Oxydation des α -Eisens [(100)-Fläche]. Ausgezogene Linien: Lage der kubisch-raumzentrierten Eisenzelle $a = 2,86 \text{ \AA}$. Ausgezogene Kreise: Eisenatome. Gestrichelte Kreise: Sauerstoffionen, die sich über den Lücken des Eisengitters zu Beginn des Oxydationsvorganges anlagern (gestrichelte Zelle) und damit die Orientierung des Oxyds festlegen. Strichpunktierter Eisenzelle: Auffassung der obersten Schicht der Eisenatome als quadratisch-flächenzentrierte Anordnung (Kantenlänge $2,86$; $\sqrt{2} = 4,04 \text{ \AA}$) zum Vergleich mit der γ -Eisenanordnung in Abb. 2 b, die vom gleichen Typ ist und lediglich eine kleinere Gitterkonstante ($a = 3,56 \text{ \AA}$) besitzt.

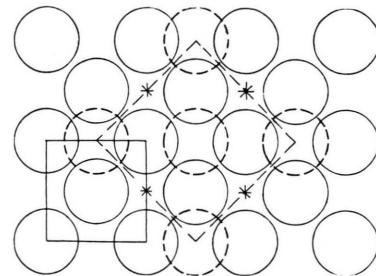


Abb. 2 b. Zur Erklärung der beobachteten Orientierung des Oxyds zum γ -Eisen. Ausgezogene Linien: Zelle des kubisch-flächenzentrierten γ -Eisens ($a = 3,56 \text{ \AA}$). Ausgezogene Kreise: Eisenatome. Gestrichelte Kreise: Lage der angelagerten Sauerstoffionen zu Beginn des Oxydationsvorganges. Nicht über allen Lücken des Eisengitters können sich Sauerstoffionen anlagern. An den mit einem Stern bezeichneten Stellen ist nicht genügend Platz für weitere Sauerstoffionen, da die Diagonale der γ -Eisenzelle ($d = 3,56 \cdot \sqrt{2} = 5,04 \text{ \AA}$) kleiner ist als vier Sauerstoffionenradien $4 \cdot 1,32 \text{ \AA} = 5,28 \text{ \AA}$. Infolge der Lage des Sauerstoffgitters ist die Oxydzelle gegenüber der γ -Eisenzelle um 45 Grad gedreht.

Im vorliegenden Fall der (100)-Flächen des α - und des γ -Eisens lasen sich somit zwei Flächen vergleichen, die aus der gleichen Atomsorte bestehen und in der Oberfläche die gleiche quadratisch-flächenzentrierte Anordnung besitzen. Man vergleiche die γ -Eisenzelle in Abb. 2 b mit der strichpunktuierten Zelle des α -Eisens in Abb. 2 a. Beide Gitter unterscheiden sich lediglich in der Gitterkonstanten. Diese ist in diesem Fall für die Orientierung des sich bildenden Oxyds entscheidend.

Das Eisenoxyd ist schon durch seine Orientierung sicher vom Kupferoxyd zu trennen. Dieses wächst nämlich zum Kupfer kantenparallel auf. Das erscheint zunächst verwunderlich, denn das Kupfer hat die gleiche Atomanordnung und auch fast die gleiche

Gitterkonstante wie das γ -Eisen. Das Sauerstoffgerüst im Kupferoxydul ist aber nicht flächenzentriert wie im Spinell und im FeO, sondern raumzentriert. An den mit * bezeichneten Stellen sitzen beim Kupferoxydul die Sauerstoffionen nicht in der Fläche, sondern im Abstand $\frac{1}{2}a_{\text{Oxyd}}$ darüber und behindern sich daher nicht.

Durch diese Verschiedenheit der Orientierung der

Oxyde des Eisens und des Kupfers wird also die Existenz des flächenzentrierten Eisens im obigen Versuch weiter gesichert.

Die Untersuchungen wurden im Institut für angewandte Physik der Universität Hamburg durchgeführt. Herrn Prof. Dr. H. RAETHER danke ich für die Förderung der Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung und die Bereitstellung von Geräten.

NOTIZEN

Über die (γ, p) -Reaktion in CsJ mit der γ -Strahlung der $\text{Li}(p, \gamma)$ -441 keV-Resonanz

Von M. BORMANN und H. NEUERT

Physikalisches Staatsinstitut, I. Institut f. Experimentalphysik, Hamburg

(Z. Naturforschg. 14 a, 922—923 [1959]; eingeg. am 7. September 1959)

Wie vor kurzem berichtet wurde^{1, 2}, lassen sich in den anorganischen Szintillationskristallen CsJ(Tl), KJ(Tl) und NaJ(Tl) Impulse an sich gleicher Höhe noch nach ihrer Herkunft (z-Teilchen, Protonen- oder Elektronenimpulse) auf Grund der verschiedenen Impulsanstiege unterscheiden. Dieses Verfahren gibt also die Möglichkeit, geladene Teilchen, die im Szintillationskristall durch Kernreaktionen entstehen, gegenüber einem Untergrund von γ -Strahlung herauszufinden. Beim CsJ ist dieser Effekt besonders ausgeprägt, so daß er durch ein einfaches elektronisches Verfahren direkt die Trennung der Impulse nach Teilchensorten ermöglicht (vgl. hierzu Anm. ²). Als Anwendung der Methode wurde hier unter Verwendung der 17,6 MeV- und 14,8 MeV-Strahlung aus $\text{Li}^7(p, \gamma)$ bei 441 keV nach den Protonen der (γ, p) -Reaktion in einem CsJ(Tl)-Kristall (5 mm dick, 20 mm Durchmesser) gesucht. Diese Reaktion ist unter Verwendung derselben γ -Strahlung ebenfalls mit einem CsJ-Kristall vor kurzem von KESZTHELYI und ERÖ³, aber nach einem anderen Meßverfahren, untersucht worden. Die Verfasser mußten bei ihrem Verfahren einen starken γ -Untergrund mit in Rechnung setzen, wodurch vermutlich die Registrierung von Protonen geringer Energie gestört wurde. Das von ihnen angegebene Protonenspektrum enthält nur Protonen mit Energien oberhalb 6 MeV. Es erschien uns daher gerechtfertigt, diesen Prozeß mit dem von uns vorgeschlagenen Verfahren, bei dem gerade der starke γ -Untergrund ausgeschaltet werden kann, erneut zu untersuchen.

Die γ -Strahlung wurde in der üblichen Weise mit dem Bandgenerator des hiesigen Instituts erzeugt, wobei die Intensität der γ -Strahlung aus der bekannten Li-Target-

Dicke und der Stromstärke (bzw. Gesamtladung) ermittelt werden konnte. Die Eichung des Kristalls hinsichtlich der Protonenenergien wurde mit den Protonen der (D, D)-Reaktion vorgenommen. Insgesamt wurden als vorläufiges Meßresultat 213 Protonenspuren erfaßt. Nimmt man die Wirkungsquerschnitte für $\text{Cs}(\gamma, p)$ und $\text{J}(\gamma, p)$ wegen der praktisch gleichen Q -Werte beider Prozesse und der kaum unterschiedlichen Ordnungszahl der beiden Elemente als ungefähr gleich an, so würde sich ein $\sigma(\gamma, p)$ für die hier vorliegende Mischung von 14,8 und 17,6 MeV-Strahlung zu je $1,4 \pm 0,5 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2$ ergeben.

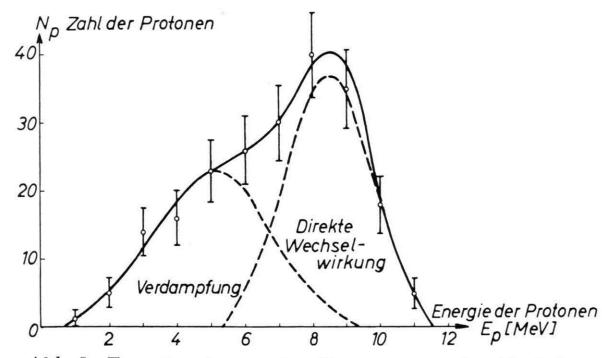


Abb. 1. Energiespektrum der Protonen aus den Reaktionen $\text{J}(\gamma, p)$ und $\text{Cs}(\gamma, p)$.

Das gefundene Protonenspektrum zeigt Abb. 1; es unterscheidet sich selbst in Anbetracht der schlechten Statistik deutlich von dem Protonenspektrum nach³. Die Protonen mit Energien oberhalb 6 MeV wurden auch hier gefunden, daneben treten aber noch Protonen mit Energien bis zu 1 MeV herunter auf. Die Herkunft der Protonen läßt sich nach den Aussagen der statistischen Theorie oder an Hand von Betrachtungen direkter Wechselwirkungen diskutieren. Um zu entscheiden, ob das gesamte Spektrum einheitlich einem Verdampfungs- spektrum nach der statistischen Theorie von BLATT und WEISSKOPF⁴ entspricht, wurde in Abb. 2 in der üblichen

¹ R. S. STOREY, W. JACK u. A. WARD, Proc. Phys. Soc., Lond. **72**, 1 [1958].

² M. BORMANN, G. ANDERSSON-LINDSTRÖM, H. NEUERT u. H. POLLEHN, Z. Naturforschg. **14 a**, 681 [1959].

³ L. KESZTHELYI u. J. ERÖ, Nucl. Phys. **8**, 650 [1958].

⁴ J. M. BLATT u. V. F. WEISSKOPF, Theoretical Nuclear Physics, Wiley, New York 1952.