

Die Erzeugungsrate $g(N_0)$ kann man sich formal aus einem thermischen Anteil, der nur von der Temperatur abhängt, und einem Stoßionisationsanteil, der u. a. von der Verteilungsfunktion der Ladungsträger f abhängt, zusammengesetzt denken:

$$g(N, f) = A_T(T) \cdot (N_D - N_A - N) + A_I(f) \cdot (N_D - N_A - N) N. \quad (4)$$

Der zweite Term von (4) ist von der Feldstärke abhängig und ergibt demnach den starken Zuwachs für W_i bei der Durchschlagsfeldstärke.

Der Abfall des Rauschens nach dem Maximum ist noch nicht eindeutig geklärt. Er tritt bei p- und n-Ge in gleicher Weise auf. Eine Deutungsmöglichkeit

ergibt sich, wenn man einen Rückgang der Erzeugungsrate $g(N_0)$ postuliert, der dann entstehen könnte, wenn energiereiche Ladungsträger direkt von einer Elektrode zur anderen fliegen. In diesem Falle würden die Rauschzahlen auf die Werte des Schrottrauschens abnehmen. Durch die Erhöhung der Ionenkonzentration im Gitter nimmt ferner die Beweglichkeit μ ab, wodurch sich W_i ebenfalls verringern würde.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. G. LAUTZ für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine wertvolle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. E. JUST danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung der Versuche. Der Firma *Telefunken* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sei ferner für materielle Unterstützung gedankt.

Struktur einatomiger Metallschmelzen nach einem neuen Auswertungsverfahren

Von H. RICHTER und G. BREITLING

Aus dem Röntgeninstitut der Techn. Hochschule Stuttgart und dem Med. Strahleninstitut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. 16 a, 187—202 [1961]; eingegangen am 14. September 1960)

Zur Auswertung der Intensitätskurven einatomiger Metallschmelzen wird ein neues Verfahren angegeben. Es erlaubt im Gegensatz zur FOURIER-Analyse der Streukurve, dicht beieinander liegende Atomabstände zu trennen. Nach diesem Verfahren konnte erstmalig gezeigt werden, daß in den Schmelzen einatomiger Metalle eine Anordnung der Atome nach Art einer aufgelockerten dichtesten Kugelpackung (Kugelmodell-Anordnung) vorliegt, wobei der kürzeste Atomabstand dominierend ist. Weiter konnte gezeigt werden, daß daneben kleinste geordnete Bereiche von Flächengitter-Gestalt vorhanden sind. Diese Schichtpakete mit Flächengitter-Charakter streuen nach v. LAUE proportional N^2 mit N als Anzahl der Streuzentren, wenn die Abmessungen der Schichtpakete mindestens von der Größenordnung 10^{-6} cm sind (Flächengitter-Interferenzen); sie streuen wie die Kugelmodell-Anordnung nach DEBYE, also proportional N , wenn die Schichtpakete etwa von der Größe 10^{-7} cm sind. In diesem Falle zeichnet sich der kürzeste Atomabstand der Kugelmodell- und Schichtpaket-Struktur in der r_1 -Kurve ab. Die Ergebnisse des neuen Auswertungsverfahrens werden durch FOURIER-Analyse von Elektronen- und RÖNTGEN-Aufnahmen bestens bestätigt.

Ferner wird an Hand eines Kugelmodells gezeigt, daß sich bei Lagestreuerung der Atome lediglich die Atome innerhalb einer Kette in der Verteilungskurve diskret abzeichnen können, d. h. die Seitenatome entziehen sich der Beobachtung. Hieraus folgt unmittelbar die Äquidistanz der Maximalagen in der Atomverteilungskurve. Eine Aussage über die räumliche Anordnung der Atome in den Metallschmelzen ist damit nur begrenzt möglich.

I. Strukturmodelle für einatomige Metallschmelzen

a) Kugelmodell

Man kann die Elemente auf Grund des Verlaufes der Intensitätskurve ihrer Schmelzen in zwei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe ist dadurch ausgezeichnet, daß die Streukurve wie in Abb. 1 einen ungestörten Verlauf besitzt. In diese Gruppe gehören Elemente wie Au, Ag, Al, die Alkalimetalle u. a., also Elemente mit metallischer Bindung im Gitter.

Bei der zweiten Gruppe treten in der Streukurve zusätzlich kleine Maxima auf (vgl. Abb. 2). Man hat ganz den Eindruck, daß es sich hier um ein Überlagerungsdiagramm verschiedener Strukturen handelt. Zu dieser Gruppe zählen Elemente mit homöopolarer Bindung im Gitter wie Bi, Sb, Ge, Ga u. a.

In Abb. 1 bzw. 2 ist die $i(s)$ - bzw. die normierte $I(s)$ -Kurve von geschmolzenem Au bzw. Bi wiedergegeben [$i(s) = (I(s) - NF^2)/NF^2$ bzw. $I(s) = (i(s) + 1)NF^2$ mit $NF^2 = 1$; F^2 = Atomformfaktor].



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.

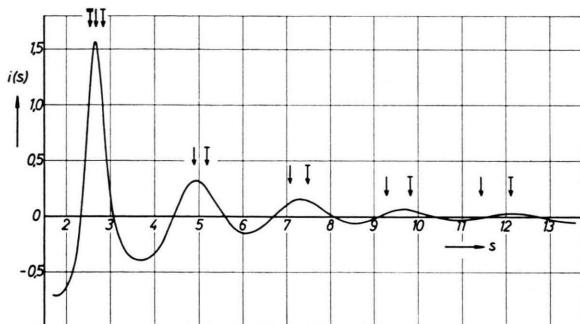


Abb. 1. $i(s)$ -Kurve von geschmolzenem Gold. Maximallagen der Interferenz-Funktionen mit $r_1 = 2,88 \text{ \AA}$ (↓) und $r_1' = 2,72 \text{ \AA}$ (↓). Lage der (100)_{hex}-Flächengitter-Interferenz mit $r_1 = a_H = 2,88 \text{ \AA}$ (↓).

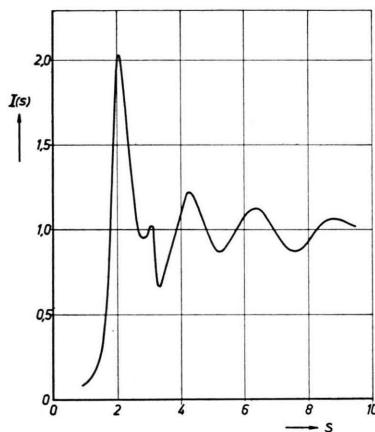


Abb. 2. $I(s)$ -Kurve von geschmolzenem Wismut.

Die Intensitätskurve $I(s)$ von Bi wurde durch Neutronenbeugung erhalten; sie ist wegen der Konstanz des Atomformfaktors praktisch mit der $i(s)$ -Kurve identisch. Die RÖNTGEN-Streukurve von Au wurde entsprechend umgezeichnet. Die $i(s)$ -Kurven sind für die weiteren Überlegungen geeigneter.

Betrachtet man die Intensitätskurven der ersten Gruppe etwas genauer, so findet man, daß die Verhältniswerte der Maximallagen besonders bei großen Winkelwerten etwa die gleichen sind wie bei der $\sin x/x$ -Funktion, d. h. der Verlauf der Intensitätskurve, insbesondere die Lagen der Maxima werden durch eine einzige Interferenz-Funktion, also durch einen einzigen Atomabstand festgelegt. Wohl sind noch weitere bevorzugte Atomabstände mit im Spiel, doch sind die Streuungen der Atomlagen hier bereits so groß, daß sie die Lagen der Maxima, wie sie vom

* $W(r)$ -Kurve = Wahrscheinlichkeitskurve für die Atomlagen.

kürzesten Abstand (stärkste Annäherung der Atome) bestimmt werden, nicht wesentlich zu beeinflussen vermögen.

Die Verhältnisse in den einatomigen Metallschmelzen bezüglich der Atomanordnung werden wie beim statistischen Kugelmodell vornehmlich durch den kürzesten Atomabstand festgelegt. Die Diskussion des statistischen Kugelmodells mit seiner statistisch isotropen Anordnung der Atome möge an Hand der Abb. 3 erfolgen. Hier ist die

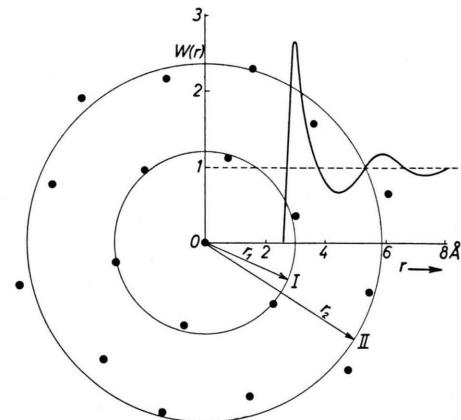


Abb. 3. Atomanordnung beim statistischen Kugelmodell.

$W(r)$ -Kurve * über r als Abszisse und mit 0 als Ausgangsatom gezeichnet. Die Ordinatenwerte dieser Kurve sind ein Maß für die Häufigkeit der Atomlagen. Man sieht, wie bestimmte Abstände bevorzugt eingenommen und andere gemieden werden. Bei großen r -Werten liegt eine völlig regellose Verteilung der Atome vor. Die Anordnung der Atome nach Art des statistischen Kugelmodells kann man auch durch eine Lagerung der Atome auf Kugelschalen beschreiben. Schlägt man nämlich um das Ausgangsatom 0 eine Kugelschale mit r_1 als Radius (r_1 = kürzester Atomabstand), so sieht man, daß die Atome der I. Koordination praktisch auf der Kugeloberfläche liegen; macht man dagegen den Radius der Kugelschale gleich dem zweiten bevorzugten Abstand (II. Koordination), so ist die Streuung der Atomlagen schon ganz beträchtlich. Für noch größere Abstandswerte ist kaum eine Bevorzugung der Atomverteilung vorhanden. Das Bild des statistischen Kugelmodells (Kugelmodell-Anordnung) ist mit der Vorstellung einer aufgelockerten dichtesten Packung der Atome identisch.

Beim statistischen Kugelmodell besteht Ordnung nur in der nächsten Umgebung des Ausgangsatoms

(Nahordnung). Hier ist der kürzeste Atomabstand vorherrschend; er bestimmt vornehmlich den Verlauf der Intensitätskurve. Nach der DEBYE-, ZERNIKE und PRINSSchen Flüssigkeitstheorie¹ gilt für die kohärent gestreute Intensität von N Atomen einer solchen Anordnung näherungsweise

$$I(s) \sim N F^2 (1 + 12 \sin x_1/x_1) \quad \text{mit} \quad x_1 = s r_1,$$

wobei $s = 4 \pi \cdot \sin \theta / \lambda$ ist [vgl. RICHTER, BREITLING u. HERRE²].

b) Schichtpaketmodell

Die Beugung an den Atomen der Kugelmodell-Anordnung ist nicht der einzige Beugungsvorgang, der den Verlauf der Streukurve von Metallschmelzen bestimmt. Hier sind noch weitere Beugungsvorgänge mit im Spiele, insbesondere an Flächengittern bzw. an Schichtpaketen mit Flächengitter-Charakter, von denen jetzt die Rede sein soll.

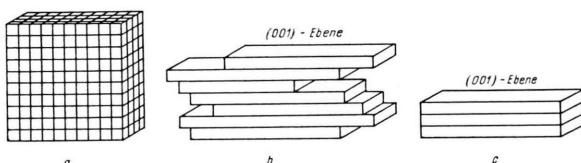


Abb. 4. Raumgitter (a), Schichtpaket (b) und Flächengitter (c) in schematischer Darstellung.

Der Begriff „Schichtpaket“ sei an Hand von Abb. 4 erläutert. In Abb. 4 a ist ein Raumgitter in schematischer Darstellung wiedergegeben. Es liefert bei geeigneter Kristallage die Raumgitter-Interferenzen (hkl). Baut man das Raumgitter, wie in Abb. 4 b geschehen, bis auf wenige Netzebenen ab, die einzeln oder paketweise gegeneinander parallel verschoben sind, so bezeichnet man das Ganze als „Schichtpaket“. In diesem Falle sind die Raumgitter-Interferenzen (hkl) bis auf die (001)-Interferenz praktisch ausgelöscht, und zudem besitzt das Schichtpaket Flächengitter-Charakter. Liegt wie in Abb. 4 c nur eine einzelne Netzebene vor, so spricht man von einem Flächengitter. Bei geeigneter Orientierung treten jetzt lediglich die Flächengitter-Interferenzen ($hk0$) auf. Das Schichtpaket lässt also im Gegensatz zum Flächengitter auch die Raumgitter-

¹ P. DEBYE u. H. MENKE, Erg. techn. Röntgenkde. **II**, 1 [1931]. — F. ZERNIKE u. J. A. PRINS, Z. Phys. **41**, 184 [1927]. — P. DEBYE, Ann. Phys., Lpz. **46**, 809 [1915]. — H. BOERSCH, Z. Phys. **119**, 154 [1942].

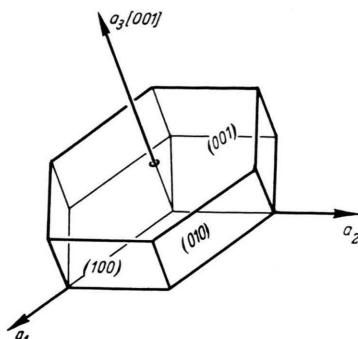


Abb. 5. Gitterzelle von hexagonaler Struktur.

Beugung zu, allerdings in sehr eingeschränktem Umfang.

Welches ist nun die Beugungerscheinung, die man von einem Haufwerk von Flächengittern bzw. von Schichtpaketen mit Flächengitter-Charakter zu erwarten hat? Diese Frage sei an Hand der Abb. 5 diskutiert. Hier ist eine Gitterzelle von hexagonaler Struktur gezeichnet. Es sei die (001)-Ebene die Basis des Flächengitters. Der Elementarbereich des betrachteten Flächengitters ist also ein reguläres Sechseck. Nach der Flächengittertheorie von v. LAUE³ über die Beugung an ungeordnet gelagerten, kleinsten zweidimensionalen Gitterbereichen⁴ hat man Reflexe nur von solchen Ebenen zu erwarten, die auf der Basisfläche senkrecht stehen. Im vorliegenden Falle sind das die Reflexe (100), (110), (200), (210) usf. oder allgemein ($hk0$).

Sind die Schichtpakete extrem klein, dann streuen sie nicht nach der v. LAUESchen Flächengittertheorie³, sondern wie das statistische Kugelmodell nach der DEBYESENschen Gasinterferenztheorie¹. Im Streubild der einatomigen Metallschmelzen können sich demnach verschiedene Beugungsvorgänge überlagern, und zwar die Beugung am:

1. Statistischen Kugelmodell,
2. Schichtpaketmodell und
3. Schichtpaketmodell mit extrem kleinen Abmessungen.

Im Falle 1 und 3 erfolgt die Streuung nach DEBYE¹, d. h. sie ist proportional der Anzahl N der Streuzentren; im Falle 2 erfolgt sie dagegen nach v. LAUE³, d. h. die Streuung ist proportional N^2 .

² H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, Z. Naturforsch. **12 a**, 896 [1957].

³ M. v. LAUE, Z. Krist. **82**, 127 [1932].

⁴ Vgl. auch WARREN⁵.

⁵ B. E. WARREN, Phys. Rev. **59**, 693 [1941].

II. Konstruktion der r_1 -Kurve

Nach oben ist die gestreute Intensität bei statistisch homogener Anordnung der Atome (Kugelmodell-Anordnung) durch ein einziges Interferenzglied mit r_1 als kürzestem Atomabstand gegeben; denn alle übrigen Abstandswerte $r > r_1$ zeigen eine starke Streuung der Atomlagen. Damit ist es möglich, die Interferenzlagen zu berechnen. Für die Lagen der Maxima gilt die Bedingungsgleichung $x = \tan \vartheta$ mit den Lösungen $x_n = 7,708; 14,064 \dots = c_n$, andererseits besteht die Definitionsgleichung $x = s \cdot r = 4 \pi (\sin \vartheta/\lambda) \cdot r$. Somit folgt für die Winkellagen der Maxima mit r_1 als kürzestem Atomabstand die einfache Beziehung $(\sin \vartheta_n/\lambda) \cdot r_1 = C_n$ mit $C_n = c_n/4\pi$. Diese Gleichung ist bei der Diskussion der Streukurven nichtkristalliner Stoffe von grundsätzlicher Bedeutung; sie wurde bereits von RICHTER, BREITLING und HERRE² sowie von RICHTER⁶ zur Berechnung der Interferenzlagen in den Streukurven von Metallschmelzen sowie von festen amorphen Stoffen benutzt. Bei den folgenden Betrachtungen⁷ wird sie in der Form $r_1 = c_n/s_n$ angewandt⁸, dabei gibt s_n die Maximallagen der Intensitätskurve bzw. der bei großen Streuwinkeln mit ihr identischen Interferenzfunktion $\sin s r_1/s r_1$ an. Der Quotient c_n/s_n muß demnach gleich r_1 , also konstant sein, wenn der Atomabstand r_1 allein bestimmt ist. Nun sind aber beim statistischen Kugelmodell noch weitere Atomabstände, und zwar in steter Folge und mit z. Tl. sehr starken Streuungen mit im Spiele. Diese Abstände r sind größer als r_1 . Die Maxima der zugehörigen Interferenzfunktionen $\sin s r/s r$ liegen somit bei kleineren Winkelwerten, d. h. sie haben eine Verschiebung der Maxima der Ausgangsfunktion $\sin s r_1/s r_1$ nach kleinen s -Werten zur Folge und damit ein Anwachsen des Quotienten c_n/s_n . Beim Zusammenstoß zweier Atome ist deren Verweilzeit im Abstande r_1 besonders groß. Diesem Abstandswerte kommt daher im Gegensatz zu den Atomabständen $r > r_1$ eine große Häufigkeit und damit eine große effektive Atomzahl zu. Für Atomabstände $r > r_1$ klingen wegen der stärkeren Lage-

streuung der Atome die zugehörigen Interferenzfunktionen $\sin s r/s r$ mit wachsendem Winkel rascher ab als die Ausgangsfunktion $\sin s r_1/s r_1$, deren Oszillationen schließlich allein übrig bleiben. Der Quotient c_n/s_n muß sich daher asymptotisch dem Werte r_1 nähern bzw. er muß, über x bzw. $s r$ als Abszisse aufgetragen, asymptotisch in eine Parallele zur Abszissenachse im Abstande r_1 einmünden. Die so erhaltene Kurve sei im folgenden als „ r_1 -Kurve“ bezeichnet, dabei bedeutet r_1 den kürzesten Atomabstand der I. Koordination. Hier bietet sich also eine neue Möglichkeit, bevorzugte Atomabstände in Metallschmelzen unmittelbar aus der Intensitätskurve zu ermitteln.

III. Ergebnisse

a) Wismut

Zunächst sei der Nachweis für das Vorliegen von Schichtpaketen mit Flächengitter-Charakter in nichtkristallinem Bi erbracht. Hierzu wurden dünne kristalline Bi-Schichten im Elektronenbeugungsrohr aufgeschmolzen und deren Streubilder aufgenommen (vgl. RICHTER und LEONHARDT⁹). Das Beugungsdiagramm von geschmolzenem Bi in Abb. 6 a zeigt wenige verbreiterte Interferenzringe, wie sie für den flüssigen Zustand charakteristisch sind. Mitunter erhält man bei diesen Aufschmelzversuchen auch das Flächengitter-Diagramm der Abb. 6 b. Man beobachtet hier drei Ringe, denen die Netzebenenabstände $d_{(100)} = 3,10 \text{ \AA}$; $d_{(110)} = 2,11 \text{ \AA}$ und $d_{(200)} = 1,54 \text{ \AA}$ zuzuordnen sind. Es sei hervorgehoben, daß diese Interferenzringe im Beugungsbild des Bi-Gitters nicht auftreten.

In Tab. 1 sind die berechneten $\sin \vartheta/\lambda$ -Werte für die Flächengitter- und Flüssigkeits-Interferenzen von Bi zusammengestellt, ebenso die entsprechenden Werte für die Interferenzringe der Abb. 6 a und b sowie die der Neutronenstreukurve von SHARRAH und SMITH¹⁰ entnommenen Werte (vgl. auch CHAMBERLAIN¹¹). Weiter sind die Winkellagen der Interferenzen für das feste amorphe Bi nach den Elektronen-Beugungsversuchen von BUCKEL¹² bei sehr

⁶ H. RICHTER, Z. Naturforschg. **13a**, 32 [1958].

⁷ Hier sind lediglich die Lagen s_n der Maxima von Interesse. Von einem bestimmten x -Wert ab ist die experimentelle Streukurve in ihrem Verlauf mit einer $\sin x/x$ -Funktion identisch. Für die experimentellen und berechneten Maximallagen x_n gilt daher $[x_n]_{\text{exp.}} = [x_n]_{\text{theor.}}$ oder $[s_n \cdot r_1]_{\text{exp.}} = c_n$ bzw. $r_1 = c_n/s_n$ mit $c_n = 7,708; 14,064; 20,371; 26,667; 32,956; 39,244; 45,531$ usf.

⁸ Mit anderen Worten heißt das: Man berechnet aus jedem Maximum der Streukurve den Wert

$$r_1 = C_n / \sin \vartheta_n/\lambda = c_n/s_n.$$

⁹ H. RICHTER u. R. LEONHARDT, Naturwiss. **47**, 494 [1960]; Dipl.-Arbeit, Techn. Hochschule Stuttgart 1960.

¹⁰ P. C. SHARRAH u. G. P. SMITH, J. Chem. Phys. **21**, 228 [1953].

¹¹ O. CHAMBERLAIN, Phys. Rev. **77**, 305 [1950].

¹² H. BUCKEL, Z. Phys. **138**, 136 [1954]; Naturwiss. **42**, 451 [1955].

(100)	(110)	(200)	(210)	(220)	Berechnete Flächengitter-Interferenzen $a_{\text{Flg.}} = 3,10 \text{ \AA}$		
0,161	0,228	0,323	0,361	0,456			
0,185	0,337	0,488	0,639			Berechn. Flüssigk. Interferenzen (r_1) _{Fl.} = 3,32 \AA	
0,165	0,321	0,490	0,655			geschmolzen	nach Abb. 6a nach Abb. 6b
0,161	0,237	0,324	—	—			Elektr. Beugung } nach LEONHARDT ⁹
0,160	0,239	—	0,366	—			Neutr. Beugung; vgl. Anm. ^{10, 11}
0,157 ₅	0,232	0,315	—	0,462	fest amorph		Elektr. Beugung; vgl. Anm. ^{12,13}

Tab. 1. Lagen der Flächengitter- und Flüssigkeits-Interferenzen von geschmolzenem und festem amorphem Wismut (sin ϑ/λ -Werte).

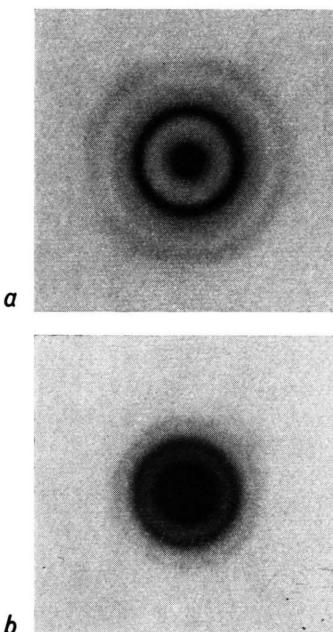


Abb. 6. Elektronenbeugungs-Aufnahmen von geschmolzenem Wismut. 6 a) Flüssigkeitsdiagramm. 6 b) Flächengitterdiagramm.

tiefen Temperaturen entsprechend den Auswertungen von STEEB¹³ angegeben. Man sieht aus Tab. 1, den Abb. 6 a und b, vornehmlich aber aus den zugehörigen Intensitätskurven (vgl. LEONHARDT⁹ und STEEB¹³), daß das Streubild von geschmolzenem Bi ein Überlagerungsdiagramm von Flüssigkeits- und Flächengitter-Struktur darstellt, wie bereits von RICHTER, BREITLING und HERRE² gezeigt wurde; dabei ist in Abb. 6 a das Flüssigkeits- und in Abb. 6 b das Flächengitter-Diagramm vorherrschend. So stellt man bezüglich der sin ϑ/λ -Werte von Abb. 6 b fest, daß der

3. Interferenzring beim doppelten sin ϑ/λ -Wert des 1. Ringes auftritt; beim festen amorphen Bi trifft diese Feststellung auch für den 2. und 4. Ring zu, d. h. es liegt hier die erste und zweite Ordnung der Flächengitter-Interferenz (100) bzw. (110) vor (vgl. Tab. 1). Aus Abb. 6 b errechnet man für die Kantenlänge der in der Bi-Schmelze vorhandenen Flächengitter bzw. Schichtpakete mit Flächengitter-Charakter

$$a_{\text{Flg.}} = r_1' = 3,10 \text{ \AA} \text{ und } \varphi_{\text{Flg.}} = 94^\circ 7' \approx 94^\circ$$

in Übereinstimmung mit den Gitterwerten

$$a_{\text{Flg.}} = [r_1]_{\text{G}} = 3,10 \text{ \AA} \text{ und } \varphi_{\text{Flg.}} = 93^\circ 53' \approx 94^\circ,$$

wenn die (001)-Ebene die Basis des Flächengitters ist. Aus den sin ϑ/λ -Werten der Neutronenstreukurve von geschmolzenem Bi (vgl. Tab. 1, Zeile 6) erhalten RICHTER, BREITLING und HERRE² (vgl. Tab. 5 b) für die Kantenlänge $a_{\text{Flg.}} = r_1' = 3,08 \text{ \AA}$ in guter Übereinstimmung mit dem obigen Wert. Die Interferenzringe der Abb. 6 b und besonders die von festem amorphem Bi nach BUCKEL¹² (vgl. Tab. 1, Zeile 7) röhren also von einem Flächengitter mit nahezu quadratischer Gestalt her [(001)-Ebene des Bi-Gitters]. Die Elektronen-Beugungsaufnahme in Abb. 6 b beweist somit das Vorhandensein von Schichtpaketen mit Flächengitter-Charakter in aufgeschmolzenem Bi. Man findet diese Schichtpaket-Struktur mit $a_{\text{Flg.}} = r_1' = 3,10 \text{ \AA}$ als Kantenlänge bei RÖNTGEN-, Elektronen- und Neutronen-Beugungsversuchen an aufgeschmolzenem Bi immer wieder, ebenso bei der Beugung von Elektronen an festem amorphem Bi (vgl. Tab. 1). Es ist hierbei zu beachten, daß selbst in geschmolzenem Bi die Schichtpakete so groß sind, daß sie nach der v. LAUESchen Flächengittertheorie³ streuen (Größe der Schichtpakete $\geq 10^{-6} \text{ cm}$).

Das Beugungsbild von Bi ist nach den Abb. 6 a und b ein Überlagerungsdiagramm von zwei ver-

¹³ H. RICHTER u. S. STEEB, Naturwiss. **45**, 461 u. 512 [1958]; Z. Metallkd. **50**, 369 [1959]. — S. STEEB, Dissertation, Techn. Hochschule Stuttgart 1958.

Element	FOURIER-Analyse		Graphische Bestimmung		Flächengitter nach v. LAUE r_1'	Dichteste Packung r_1	Verhältnis r_1/r_1'
	r_1	r_1'	r_1	r_1'			
Bi ^{2,15} ₉	3,32	3,32	3,10	3,32		3,08 3,10	$\left. \begin{array}{l} 3,64 \\ 1,07 \end{array} \right\}$
Sb ¹⁶	3,12			3,13	2,92	2,92	3,22
Sn ^{2,15} _{9,19}	3,20	3,16	3,02	3,18	3,01	3,00	$\left. \begin{array}{l} 3,16 \\ - \end{array} \right\}$
In ²⁰	3,16 → 3,24				3,23	$\approx 3,24$	3,14
Hg ^{2,19}	3,00 → 3,13				2,98		3,10
Ag ¹⁹	2,87	2,71		2,93	2,71		2,88
Au ¹⁹	2,87	2,71		2,89	2,72		2,88
Ge ^{2,19} flüssig	2,77				2,70	2,72	2,78
Ga flüssig ²⁰ amorph ²⁰	2,79	2,79		2,78 2,79			$\left. \begin{array}{l} 2,78 \\ - \end{array} \right\}$
Bi ^{12,13} amorph	3,32			3,32	3,10	3,01	3,64
							1,07

Tab. 2. Kürzeste Atomabstände r_1 und r_1' nach der FOURIER-Analyse, der graphischen Methode, der Flächengittervorstellung und nach der dichtesten Kugelpackung.

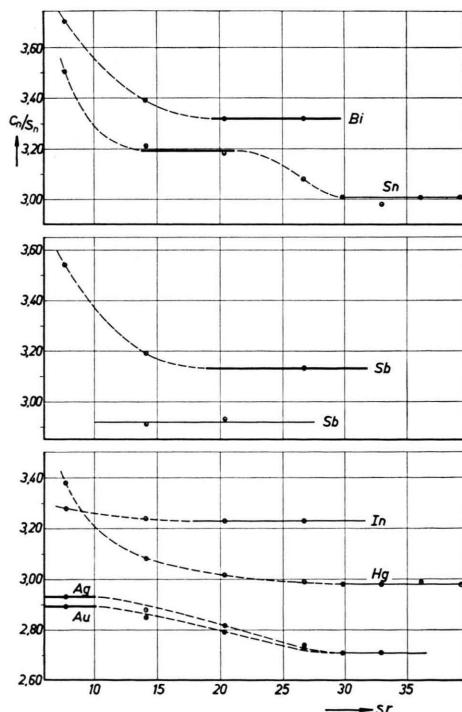


Abb. 7. r_1 -Kurven einiger geschmolzener Metalle.
Kürzester Atomabstand r_1 der Kugelmodell-Struktur —
Kürzester Atomabstand r_1' der Schichtpaket-Struktur —

¹⁴ Bei den festen amorphen Stoffen mit Flüssigkeits-Struktur wie Ga und Bi erfolgt dieses Einbiegen wegen der etwas

schiedenen Strukturen. Welches ist nun die andere Komponente in der Bi-Schmelze? Hierzu sei Abb. 7 betrachtet, in welche die r_1 -Kurven einiger geschmolzener Elemente eingezeichnet sind. Das Einbiegen dieser Kurven in eine Parallele zur Abszissenachse erfolgt offensichtlich um so früher¹⁴, d. h. bei um so kleineren sr -Werten, je größer die Streuungen der Atomlagen für $r > r_1$ sind bzw. je weniger stark der kürzeste Atomabstand r_1 streut. Aus Abb. 7 ersieht man deutlich, wie sich die r_1 -Kurve von Bi, die aus Abb. 6 a folgt, asymptotisch dem Werte $r_1 = 3,32 \text{ \AA}$ nähert. Dieser Abstandswert wurde auch durch FOURIER-Analyse der Streukurve von Abb. 6 a erhalten; er stimmt nach Tab. 2 mit dem Ergebnis der FOURIER-Analyse der Intensitätskurve von geschmolzenem Bi nach HENDUS¹⁵, STEEB¹³ u. a. überein. Der Abstandswert $r_1 = 3,32 \text{ \AA}$ entspricht offenbar dem kürzesten Atomabstand einer aufgelockerten dichten Kugelpackung (statistisches Kugelmodell). In Tab. 2 sind die Atomabstände r_1 und r_1' eingetragen, wie man sie nach den verschiedenen Methoden erhält. In der zweiten Spalte sind neben r_1 auch die r_1' -Werte für Bi, Sn, Ag und Au aufgeführt, die ebenfalls durch FOURIER-Analyse der Intensitätskurve erhalten wurden. Bei großer Integrationslänge wird

größeren Ordnung später als bei den zugehörigen Schmelzen.

¹⁵ H. HENDUS, Z. Naturforsch. 2 a, 505 [1947].

nämlich das zweite Maximum in zwei Maxima aufgelöst; für sie gilt $r_2' = 2r_1'$ und $r_2 = 2r_1$. Damit folgen auch die Abstandswerte r_1' aus der Atomverteilungskurve [$4\pi r^2 \varrho(r)$ -Kurve mit $\varrho(r)$ = radialer Atomdichte]. So gelang es neuerdings LEONHARDT⁹ durch FOURIER-Analyse der Streukurve von Abb. 6 b, das zweite Maximum der Atomverteilungskurve in $r_2' = 2r_1' = 6,20 \text{ \AA}$ und $r_2 = 2r_1 = 6,62 \text{ \AA}$ aufzulösen, mithin ist auch hier $r_1' = 3,10 \text{ \AA}$ und $r_1 = 3,31 \text{ \AA}$. Das erste (resultierende) Maximum ist in der Regel nicht aufgelöst und oft von unterschiedlicher Lage. Im Falle des aufgeschmolzenen Bi ist $(r_1)_{\text{res.}} \leqq 3,32 \text{ \AA}$; als kleinsten Wert wurde bei FOURIER-Analyse der Streukurve der Abb. 6 b erhalten $(r_1)_{\text{res.}} = 3,22 \text{ \AA}$. Diese Verschiebung nach kleinen r -Werten spricht ebenfalls für die Existenz des kürzesten Atomabstandes $r_1' = 3,10 \text{ \AA}$ in den Schichtpaketen. Mit den Ergebnissen der FOURIER-Analyse der Intensitätskurve von Abb. 6 a bzw. 6 b ($r_1 = 3,32 \text{ \AA}$ bzw. $r_1' = \frac{1}{2}r_2' = 3,10 \text{ \AA}$ und $r_1 = \frac{1}{2}r_2 = 3,31 \text{ \AA}$) ist ein weiterer Beweis für die komplexe Struktur des geschmolzenen Bi erbracht. Für das Abstandsverhältnis r_1/r_1' ergibt sich der Wert 1,07 (vgl. Tab. 2).

Das Streudiagramm von aufgeschmolzenem und festem amorphem Bi ist also ein Überlagerungsdia gramm der beiden Strukturen:

1. Statistisch homogene Anordnung der Atome mit dichtester Kugelpackung und mit $r_1 = 3,32 \text{ \AA}$ als kürzestem Atomabstand und

2. Schichtpaket-Struktur mit Flächengitter-Charakter und mit $a_{\text{Flg.}} = r_1' = 3,10 \text{ \AA}$ als Kantenlänge.

Bei den Schichtpaketen handelt es sich praktisch um eine einfach kubische Struktur, wobei die (001)-Ebenen einzeln oder paketweise gegeneinander parallel verschoben sind. Der Verlauf der Intensitätskurve von geschmolzenem Bi, insbesondere bezüglich der Lage der Maxima, wird bei kleinen Streuwinkeln im allgemeinen durch die Flächengitter- (v. LAUESche Gittertheorie³) und bei großen Winkeln durch die Kugelmodell-Struktur (DEBYE-, ZERNIKE und PRINSSche Flüssigkeitstheorie¹) festgelegt; vgl. hierzu Tab. 1.

¹⁶ H. HENDUS u. H. K. F. MÜLLER, Z. Naturforsch. **10a**, 254 [1955]; **12a**, 102 [1957].

¹⁷ Die Atomabstände $(r_1)_{\text{Sb}} = 3,13 \text{ \AA}$ und $(r_1)_{\text{Bi}} = 3,32 \text{ \AA}$ scheinen die tatsächlich kürzesten Abstandswerte der dichtensten Kugelpackung (12er-Koordination) in der Sb- und Bi-Schmelze zu sein [Literaturwerte: $(r_1)_{\text{Sb}} = 3,22 \text{ \AA}$ und $(r_1)_{\text{Bi}} = 3,64 \text{ \AA}$]; denn nach Tab. 2 ist $(r_1/r_1')_{\text{Sb}} = (r_1/r_1')_{\text{Bi}} = 1,07 \approx (r_1/r_1')_{\text{Au}} = (r_1/r_1')_{\text{Ag}} = 1,06$.

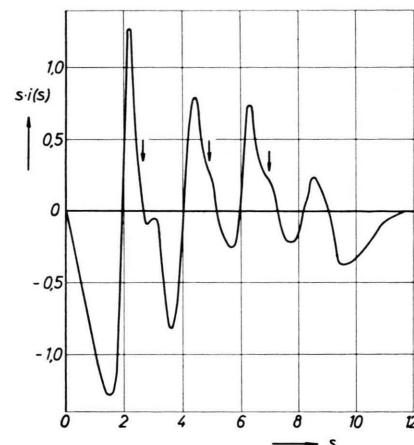


Abb. 8. $s \cdot i(s)$ -Kurve von geschmolzenem Antimon.

b) Antimon

Da die Maxima in der Intensitätskurve nichtkristalliner Stoffe durch den Atomformfaktor stark abgeflacht und nach kleinen Winkeln verschoben werden, sind die $i(s)$ - bzw. $s \cdot i(s)$ -Kurven für die vorliegenden Betrachtungen geeigneter. So ist in Abb. 8 die $s \cdot i(s)$ -Kurve von geschmolzenem Sb nach HENDUS und MÜLLER¹⁶ wiedergegeben; aus ihr folgt die r_1 -Kurve von Sb in Abb. 7. Diese Kurve zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die entsprechende Kurve für Bi. Die r_1 -Kurve von Sb liefert als kürzesten Atomabstand¹⁷ $r_1 = 3,13 \text{ \AA}$ in guter Übereinstimmung mit dem Befund von HENDUS und MÜLLER¹⁶ aus der FOURIER-Analyse der Streukurve ($r_1 = 3,12 \text{ \AA}$; vgl. Tab. 2). Offensichtlich liegt im geschmolzenen Sb eine Atomanordnung nach Art des statistischen Kugelmodells mit $r_1 = 3,13 \text{ \AA}$ als kürzestem Atomabstand vor. Nimmt man in Analogie zu Bi an, daß auch in aufgeschmolzenem Sb Schichtpakete mit Flächengitter-Charakter vorhanden sind, und identifiziert man in Abb. 8 das kleine Maximum auf der abfallenden Flanke des ersten Maximums bei $s = 3,04$ mit der (110)-Interferenz eines Flächengitters von quadratischer Gestalt, so erhält¹⁸ man $a_{\text{Flg.}} = r_1' = 2,92 \text{ \AA}$ in guter Übereinstimmung mit dem kürzesten Atomabstand im Sb-

Bei Benutzung der Literaturwerte ist dagegen $(r_1/r_1')_{\text{Sb}} = 1,11$ und $(r_1/r_1')_{\text{Bi}} = 1,17$.

¹⁸ RICHTER, BREITLING u. HERRE² [vgl. Tab. 5 b] geben im Falle des geschmolzenen Sb für die Kantenlänge des Flächengitters $a_{\text{Flg.}} = r_1' = 3,06 \text{ \AA}$ an; sie sind dabei von der Intensitätskurve ausgegangen, aus der die Lage der Flächengitter-Interferenz (110) nicht exakt zu bestimmen ist.

Gitter $[r_1]_G = 2,89 \text{ \AA}$. Die Streudiagramme von geschmolzenem Sb, Sn, In u. a. lassen weitere Flächengitter-Interferenzen nicht erkennen; trotzdem ist man zu der Annahme berechtigt, daß auch hier eine Schichtpaket-Struktur ähnlich wie in der Bi-Schmelze vorliegt. Macht man weiter die Annahme, daß die Schichtpakete z. Tl. so klein sind, daß die Streuung nach der DEBYE'schen Gasinterferenztheorie¹ zu berechnen ist, so erhält man aus den mit einem Pfeil markierten Nebenmaxima der Abb. 8 (zweiter und dritter Pfeil) $r_1' = 2,91$ bzw. $2,93 \text{ \AA}$. Danach liegen in geschmolzenem Sb Schichtpakete mit Flächengitter-Charakter und von unterschiedlicher Größe vor, so daß die Streuung bald nach v. LAUE³, bald nach DEBYE¹ erfolgt. Die mit einem Pfeil gekennzeichneten Nebenmaxima der Abb. 8 ergeben in Abb. 7 als r_1 -Kurve eine Parallele zur Abszissenachse im Abstande $r_1' = 2,92 \text{ \AA}$. Die r_1 -Kurve verläuft hier geradlinig bis zu kleinen $s r$ -Werten. Dieser Befund spricht für eine weitgehende Konstanz des kürzesten Atomabstandes r_1' innerhalb der Schichtpakete.

Die beiden Atomabstände r_1 und r_1' bestimmen, von den Flächengitter-Interferenzen abgesehen, vornehmlich den Verlauf der Intensitätskurve von geschmolzenem Sb. Lägen nur diese beiden Abstandswerte vor, dann müßte die Streukurve den ungestörten Verlauf einer $\sin x/x$ -Funktion zeigen. In der Sb-Schmelze sind aber die Schichtpakete z. Tl. so groß, daß weitere Atomabstände mit im Spiele sind. Die $i(s)$ -Kurve der Abb. 8 läßt daher bezüglich der Interferenzen der Schichtpakete bereits eine erste Annäherung an die „Gitterinterferenzen“ nach v. LAUE³ erkennen (vgl. BOERSCH¹). Hierfür sind besonders die Atomabstände r_1' ; $2r_1'$; $3r_1'$ usf. bestimmend; sie sind durch eine geringe Streuung der Atomlagen begünstigt.

Nimmt man bei Sb für den Übergang von der 12er- zur 6er-Koordination denselben Faktor 1,07 wie bei Bi an, so erhält man mit $r_1 = 3,13 \text{ \AA}$ den Abstandswert $r_1' = 2,92 \text{ \AA}$. Damit führen die Beugung an regellos gelagerten Flächengittern nach v. LAUE³, die Streuung an kleinsten zweidimensiona-

len Gitterbereichen nach DEBYE¹ und die Quotientenbildung $r_1/r_1' = 1,07$ zu demselben Wert $a_{\text{Flg.}} = r_1' = 2,92 \text{ \AA}$ (vgl. Tab. 2).

In aufgeschmolzenem Sb liegt somit die gleiche Struktur wie in der Bi-Schmelze vor, d. h. eine aufgelockerte dichteste Kugelpackung und eine Schichtpaket-Struktur mit Flächengitter-Charakter. Die Flächengitter-Bereiche sind dabei z. Tl. so klein, daß sie nach DEBYE¹ streuen. Ähnlich kleine zweidimensionale Bereiche sind sicherlich auch in geschmolzenem Bi vorhanden, nur fehlt hier noch der experimentelle Nachweis.

c) Zinn

Aus der Intensitätskurve von Sn (vgl. HENDUS¹⁵ und GAMERTSFELDER²¹) errechneten RICHTER, BREITLING und HERRE² (vgl. Tab. 5 b) für die Kantenlänge der in der Sn-Schmelze vorliegenden Schichtpakete mit Flächengitter-Charakter $a_{\text{Flg.}} = r_1' = 3,00 \text{ \AA}$ (kürzester Atomabstand im Sn-Gitter $[r_1]_G = 3,02 \text{ \AA}$). Weiter verlangten sie eine dichteste Packung der Atome nach Art des statistischen Kugelmodells. Die RÖNTGEN-Untersuchungen von HENDUS¹⁵ und neuere Versuche mit Elektronenstrahlen von LEONHARDT⁹ liefern bei FOURIER-Analyse der Streukurve als kürzesten Atomabstand in geschmolzenem Sn $r_1 = 3,20$ bzw. $3,16 \text{ \AA}$ in sehr guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert für die dichteste Atompackung $r_1 = 3,16 \text{ \AA}$ (vgl. Tab. 2).

Beide Resultate gibt mit einem Schlage die r_1 -Kurve von geschmolzenem Sn in Abb. 7 nach den RÖNTGEN-Untersuchungen von PFANNENSCHEID¹⁹ wieder; sie ist durch zwei horizontale Kurvenstücke gekennzeichnet. Diese Kurve biegt zunächst in das horizontale Kurvenstück der dichtesten Kugelpackung²² mit $r_1 = 3,18 \text{ \AA}$ ein (theoretischer Wert $r_1 = 3,16 \text{ \AA}$). In einem geschweiften Linienzug über einen größeren Winkelbereich nähert sie sich dann asymptotisch dem Werte²³ $r_1' = 3,01 \text{ \AA}$ (entsprechender Gitterwert $[r_1]_G = 3,02 \text{ \AA}$), d. h. in geschmolzenem Sn liegen, wie von RICHTER, BREITLING und HERRE² bereits verlangt wurde, Schichtpakete

¹⁹ O. PFANNENSCHEID, Z. Naturforschg. **15 a**, 603 [1960]; Dissertation, Techn. Hochschule Stuttgart 1959.

²⁰ W. ROSSTEUTSCHER, Dipl.-Arbeit, Techn. Hochschule Stuttgart 1959.

²¹ G. GAMERTSFELDER, Phys. Rev. **55**, 1116 [1939]; **57**, 1055 [1940]; J. Chem. Phys. **9**, 450 [1941].

²² Die r_1 -Kurve für geschmolzenes Sn nach Elektronen-Beugungsaufnahmen von LEONHARDT⁹ verläuft im Bereich

$s r = 20,37$ bis $26,67$ parallel zur Abszissenachse, und zwar im Abstande $r_1 = 3,15 \text{ \AA}$.

²³ Nach Elektronen-Beugungsversuchen von LEONHARDT⁹ tritt das zweite Maximum in der Atomverteilungskurve von geschmolzenem Sn mitunter bei $r_2' = 2r_1' = 6,04 \text{ \AA}$ auf, also ist auch hier $r_1' = 3,02 \text{ \AA}$. Das erste Maximum ist nicht aufgelöst und kommt durch Überlagerung der beiden Maxima mit $r_1 = 3,16 \text{ \AA}$ und $r_1' = 3,02 \text{ \AA}$ zustande.

mit Flächengitter-Charakter und mit $a_{\text{Flg.}} = r_1' = 3,01 \text{ \AA}$ als Kantenlänge einer quadratischen Gitterzelle vor; allerdings sind die Schichtpakete mitunter so klein, daß sie nach DEBYE¹ streuen.

Die r_I -Kurve von aufgeschmolzenem Sn in Abb. 7 läßt unmittelbar das Nebeneinander zweier Strukturen, von Kugelmodell- und Schichtpaket-Struktur, erkennen. Das graphische Auswertungsverfahren erlaubt hier im Gegensatz zur FOURIER-Analyse der Streukurve, die dicht beieinander liegenden Atomabstände $r_1 = 3,18 \text{ \AA}$ und $r_1' = 3,01 \text{ \AA}$ zu trennen. Von kleinen Streuwinkeln abgesehen, wird der Verlauf der Intensitätskurve von geschmolzenem Sn allein durch die Interferenzwirkung der beiden kürzesten Atomabstände der Kugelmodell- und der Schichtpaket-Struktur bestimmt.

Bei aufgeschmolzenem Sn ist der kürzeste Atomabstand $r_1 = 3,18 \text{ \AA}$ der Kugelmodell-Struktur aus der kontinuierlichen Abstandsfolge $r \geq r_1$ hervorgehoben, ein Befund, der sich im vorderen horizontalen Kurvenstück der r_I -Kurve von Sn in Abb. 7 widerspiegelt. Die zugehörige Interferenzfunktion $\sin s r_1 / s r_1$ ist gegenüber der Funktion $\sin s r_1' / s r_1'$ mit $r_1' = 3,01 \text{ \AA}$ als kürzestem Atomabstand der Schichtpaket-Struktur durch ihre größeren Amplitudenwerte (hohe effektive Atomzahl und großer Anteil an Bereichen mit Kugelmodell-Struktur) ausgezeichnet. Der Atomabstand $r_1' = 3,01 \text{ \AA}$ folgt aus dem hinteren horizontalen Kurvenstück der r_I -Kurve von Sn. Danach klingen bei großen s -Werten die Oszillationen von $\sin s r_1 / s r_1$ allmählich ab, und gleichzeitig setzt sich die Interferenzfunktion der Schichtpakete $\sin s r_1' / s r_1'$ wegen der überragenden Konstanz von r_1' durch. Im Übergangsgebiet zwischen den horizontalen Kurvenstücken sind beide Interferenzfunktionen wirksam. Die r_I -Kurve für geschmolzenes Sn setzt sich gleichsam aus zwei Kurventeilen (jeweils steiler oder allmählicher Abfall und anschließendes horizontales Kurvenstück) zusammen.

Einen unmittelbaren Beweis für die Richtigkeit des graphischen Verfahrens liefert eine Abwandlung der FOURIER-Analyse der Intensitätskurve. Analyisiert man nämlich die Streukurve von Sn, Hg u. a. bei Weglassung der vorderen Maxima, aber unter Beibehaltung der jeweiligen Integrationslänge, so erhält man beträchtlich kleinere Abstandswerte (r_1)_{res.} als bei Analyse der unveränderten Streukurve. Dieser Befund steht im Einklang mit dem Ergebnis des graphischen Verfahrens.

d) Allgemeine Betrachtungen zu Zinn, Antimon und Wismut

Nach Abb. 7 sind die beiden horizontalen Kurvenstücke von aufgeschmolzenem Sn durch einen geschwungenen Linienzug miteinander verbunden. Im Falle der Sb-Schmelze laufen beide horizontalen Kurvenstücke parallel zueinander, und bei geschmolzenem Bi fehlt der zweite Kurventeil, der nach den obigen Ergebnissen im Abstande $r_1' = 3,10 \text{ \AA}$ in eine Parallele zur Abszissenachse übergehen müßte. Es ist hierbei zu beachten, daß jedes horizontale Kurvenstück der Abb. 7 einen bevorzugten Atomabstand repräsentiert, und zwar im allgemeinen bei kleinen $s r$ -Werten den kürzesten Atomabstand r_1 der Kugelmodell-Anordnung und bei großen $s r$ -Werten den kürzesten Abstand r_1' der Schichtpaket-Struktur oder anders ausgedrückt: Es wird sich immer derjenige Atomabstand in der r_I -Kurve abzeichnen, und zwar bei kleinen $s r$ -Werten, der stark vertreten ist (großer Anteil), selbst wenn er etwas streut und bei großen $s r$ -Werten derjenige Atomabstand, der sehr konstant ist, selbst wenn er schwach vertreten ist.

Den gleichen Sachverhalt spiegeln bereits die zugehörigen $i(s)$ - bzw. $s \cdot i(s)$ -Kurven wider. So zeigt die $s \cdot i(s)$ -Kurve der Sn-Schmelze nach PFANNEN-

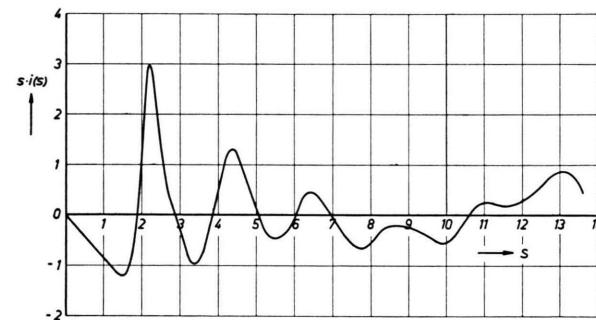


Abb. 9. $s \cdot i(s)$ -Kurve von geschmolzenem Zinn.

SCHMID¹⁹ in Abb. 9 – in Analogie zur r_I -Kurve von Sn in Abb. 7 –, daß die $\sin x/x$ -Funktion der Kugelmodell-Anordnung mit $r_1 = 3,18 \text{ \AA}$ als kürzestem Abstandswert schon mit dem vierten Maximum abgeklungen ist und daß die $\sin x/x$ -Funktion der Schichtpaket-Struktur mit ihrem schärfer eingehaltenen kürzesten Atomabstand $r_1' = 3,01 \text{ \AA}$ den weiteren Verlauf der Intensitätskurve bestimmt. Ferner läßt die $s \cdot i(s)$ -Kurve von geschmolzenem Sb nach HENDUS und MÜLLER¹⁶ in Abb. 8, besonders im Bereich des zweiten und dritten Maximums (einge-

zeichnete Pfeile) erkennen, daß sie in erster Näherung ebenfalls durch Überlagerung zweier $\sin x/x$ -Funktionen mit dem Periodenverhältnis $r_1/r_1' = 3,13/2,92 = 1,07$ zustande kommt (vgl. IIIb, S. 194; BOERSCH¹).

Die $s \cdot i(s)$ -Kurve von festem amorphem Bi (vgl. RICHTER und STEEB¹³) zeigt wie die $s \cdot i(s)$ -Kurve von geschmolzenem Sb in Abb. 8 kleine Maxima²⁴ auf den abfallenden Flanken der Hauptmaxima, die zur Interferenzfunktion $\sin x/x$ mit $r_1 = 3,32 \text{ \AA}$ als kürzestem Atomabstand gehören. Diese Nebenmaxima sind in erster Näherung auch als Oszillationen einer $\sin x/x$ -Funktion mit $r_1' = 3,10 \text{ \AA}$ als kürzestem Abstandswert zu deuten. Hier liegt also Streuung nach DEBYE¹ an kleinsten geordneten Bereichen vor, d. h. an Schichtpaketen mit sehr geringen Abmessungen. Die $s \cdot i(s)$ -Kurve von festem amorphem Bi stellt somit ebenfalls eine Überlagerung zweier $\sin x/x$ -Funktionen dar, und zwar mit dem Periodenverhältnis $r_1/r_1' = 3,32/3,10 = 1,07$. Die aus den Nebenmaxima berechnete r_1 -Kurve verläuft, wie oben für die Bi-Schmelze verlangt wurde, im Abstande $r_1' = 3,10 \text{ \AA}$ parallel zur Abszissenachse, und zwar wie bei geschmolzenem Sb bis zu kleinen $s \cdot r$ -Werten.

In festem amorphem Bi sind die Atome nach Art der Kugelmodell-Struktur mit $r_1 = 3,32 \text{ \AA}$ und in Form von Schichtpaketen mit $a_{\text{Flg.}} = r_1' = 3,10 \text{ \AA}$ angeordnet. Die Schichtpakete sind hier von unterschiedlicher Größe und streuen bald nach v. LAUE³, bald nach DEBYE¹. Im letzten Falle zeigen die Schichtpakete eine starke Streuung der Atomlagen für $r' > r_1'$ oder deutliche Anzeichen der Auflösung. Für die Bi-Schmelze ist die Streuung an den Schichtpaketen nach DEBYE¹ bisher nicht nachgewiesen worden, dagegen zeichnen sich die Flächengitter-Interferenzen der Schichtpakete im Streubild besonders deutlich ab (vgl. Abb. 6 b).

e) Indium und Quecksilber

In den Schmelzen von Bi, Sb und Sn kommen also zwei verschiedene Strukturen vor, dennoch tritt

²⁴ Bei Division der Intensitätskurve durch die Atomformfaktorwerte treten die Nebenmaxima besonders deutlich hervor.

²⁵ Der Atomabstand r_1' der Schichtpakete ist in den Atomverteilungskurven nicht unmittelbar zu beobachten, zumindest nicht im ersten Maximum; er kann bestenfalls eine Verschiebung des zu r_1 gehörigen Maximums zur Folge haben (vgl. Abschnitt III c; Anm. ²³ bzw. Tab. 3). In der Intensitätskurve können sich dagegen die Schichtpakete weit eher abzeichnen, da die Interferenzintensität für ausgedehntere Bereiche proportional N^2 ist und zu schärferen Interferenzen führt. Diese Interferenzen sind aber auf das

das erste Maximum in den zugehörigen Atomverteilungskurven mit nur geringen Schwankungen etwa beim Atomabstand der 12er-Koordination²⁵ auf. Erheblich größer sind die Lagestreuungen für das erste Maximum bei geschmolzenem In und flüssigem Hg; sie reichen bei In von $r_1 = 3,16$ bis $3,24 \text{ \AA}$ (vgl. ROSSTEUTSCHER²⁰; Mittelwerte: $\bar{r}_1 = 3,18 \text{ \AA}$ und $N_1 \approx 8$) und bei Hg von $r_1 = 3,00$ bis $3,13 \text{ \AA}$ (vgl. RICHTER, BREITLING und HERRE², S. 903, Tab. 1; Mittelwert: $\bar{r}_1 = 3,05 \text{ \AA}$). Eine der Grenzen für diese Abstandsschwankungen scheint durch den Atomabstand der 12er-Koordination gegeben zu sein, also durch $[r_1]_{\text{In}} = 3,14 \text{ \AA}$ und $[r_1]_{\text{Hg}} = 3,10 \text{ \AA}$ (vgl. Tab. 2). Wodurch ist nun die andere Grenze festgelegt? Hierüber geben die r_1 -Kurven von In und Hg in Abb. 7 Auskunft. Man sieht, daß die r_1 -Kurve von geschmolzenem In sehr früh in das horizontal auslaufende Kurvenstück mit $r_1' = 3,23 \text{ \AA}$ übergeht. Diese Kurve entspricht dem zweiten (hinteren) Kurventeil der r_1 -Kurve von Sn. Der vordere Kurventeil, der für die dichteste Atompackung charakteristisch ist, fehlt bei In sicherlich infolge zu starker Streuung der Atomabstände²⁶ der Kugelmodell-Anordnung mit $r_1 = 3,14 \text{ \AA}$ bzw. wegen der überragenden Konstanz des kürzesten Atomabstandes $r_1' = 3,23 \text{ \AA}$ der in der In-Schmelze vorliegenden Schichtpakete mit Flächengitter-Charakter. Ein zu geringer Anteil an Bereichen mit Kugelmodell-Struktur ist nach den Ergebnissen der FOURIER-Analyse $[\bar{r}_1 = 3,18 \text{ \AA}, N_1 \approx 8]$ als Ursache für das Fehlen des vorderen Kurventeiles auszuschließen. Der Atomabstand²⁷ $r_1' = 3,23 \text{ \AA}$ stimmt mit dem kürzesten Abstandswert in der (001)-Ebene des In-Gitters

$$([r_1]_{\text{G}} = \frac{1}{2} a_{\text{tetra.}} \sqrt{2} = 3,24 \text{ \AA})$$

überein. Weiter liefern die Elektronen-Beugungsaufnahmen²⁸ von aufgeschmolzenem In nach ROSSTEUTSCHER²⁰ die (110)-Interferenz eines Flächengitters; aus ihr folgt bei Annahme einer quadratischen Gitterzelle als Kantenlänge ebenfalls $a_{\text{Flg.}} = r_1' \approx 3,24 \text{ \AA}$,

Ergebnis der FOURIER-Analyse ohne wesentlichen Einfluß.
²⁶ Für sämtliche Abstandswerte $r \geq r_1$.

²⁷ Bei geschmolzenem In ist erstmalig $r_1 < r_1'$, d. h. das horizontale Kurvenstück der dichtesten Kugelpackung mit $r_1 = 3,14 \text{ \AA}$ müßte, falls es sich in der r_1 -Kurve von In in Abb. 7 abzeichnen würde, tiefer liegen als das zu beobachtende horizontale Kurvenstück der Schichtpaket-Struktur mit $r_1' = 3,23 \text{ \AA}$.

²⁸ Die Elektronen-Beugungsaufnahmen geschmolzener Metallschichten zeigen den Flächengitter-Charakter der Schichtpakete besonders deutlich.

d. h. in geschmolzenem In liegen Schichtpakete mit der (001)-Ebene des zugehörigen Raumgitters als Basis vor. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis liefern die Atomverteilungskurven von In ein deutliches Maximum bei $r = 4,40$ bis $4,55$ Å. Diese Abstandsreihen stimmen praktisch mit der Kantenlänge $a_{\text{tetr.}} = r_1' \cdot \sqrt{2} = 4,58$ Å des In-Gitters überein. So sprechen auch die Atomverteilungskurven für das Vorliegen von Schichtpaketen mit Flächengitter-Charakter in der In-Schmelze, und zwar mit der (001)-Ebene des Raumgitters als Basis. Weitere Gitterabstände ($[r]_G = 3,24; 3,34; 4,58; 4,86$ Å usf.) zeichnen sich in den Intensitäts- und Atomverteilungskurven nicht ab. Die Schmelze ist daher nicht als eine bloße Verwackelung des zugehörigen Raumgitters aufzufassen.

In geschmolzenem In sind also neben der Kugelmodell-Struktur Schichtpakete mit Flächengitter-Charakter vorhanden. Die Schichtpakete sind im allgemeinen von so geringen Abmessungen, daß die Streuung vorwiegend nach DEBYE¹ erfolgt. In solchem Falle streuen die Atomlagen in den Schichtpaketen mit $r' > r_1'$ sehr stark. Die Atomabstände r_1 und r_1' beider Strukturen führen zu den oben angegebenen Lagen für das erste Maximum in den Atomverteilungskurven.

Analog liegen die Verhältnisse bei flüssigem Hg. Der Verlauf der r_1 -Kurve von Hg in Abb. 7 entspricht praktisch dem von geschmolzenem In, nur ist bei Hg der Abfall steiler und der Übergang in das horizontale Kurvenstück mit $r_1' = 2,98$ Å erfolgt später. In flüssigem Hg ist ebenfalls ein Nebeneinander von Kugelmodell-Struktur mit $r_1 = 3,10$ Å als kürzestem Atomabstand und von Schichtpaket-Struktur mit Flächengitter-Charakter und mit $a_{\text{flg.}} = r_1' = 2,98$ Å als Kantenlänge vorhanden. Über die Gestalt der Gitterzelle läßt sich wegen des Fehlens jeglicher Flächengitter-Interferenzen nach v. LAUE³ keine Aussage machen. Die Schichtpakete sind hier offenbar so klein, daß sie lediglich nach DEBYE¹ streuen. Bemerkenswert ist, daß der aus Abb. 7 erhaltene Atomabstand $r_1' = 2,98$ Å praktisch mit dem kürzesten Abstand im Hg-Gitter $[r_1]_G = 2,999$ Å übereinstimmt; vielleicht liegen in flüssigem Hg noch kleinste Gitterbereiche mit starker Streuung der Atomlagen $r' > r_1'$ vor.

Bei diesem Sachverhalt ist es nicht verwunderlich, wenn die höheren Maxima der $i(s)$ -Kurve von Hg in Abb. 10 gegenüber den aus dem Atomabstand für 12er-Koordination $r_1 = 3,10$ Å berechneten Ma-

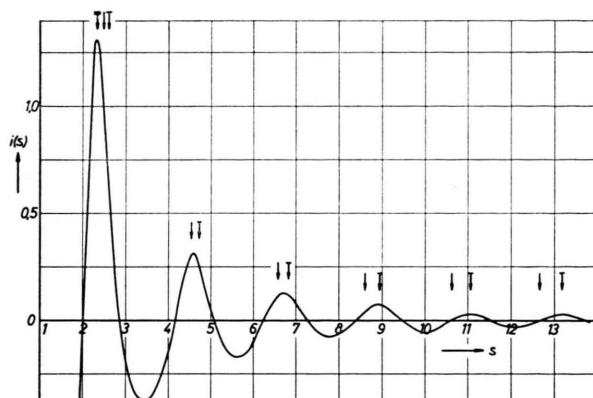


Abb. 10. $i(s)$ -Kurve von flüssigem Quecksilber. Maximalagen der Interferenz-Funktionen mit $r_1 = 3,10$ Å (↓) und $r_1' = 2,98$ Å (↓). Lage der $(100)_{\text{hex.}}$ -Flächengitter-Interferenz mit $r_1 = a_{\text{H}} = 3,10$ Å (↓).

ximalagen, durch die Pfeile ↓ hervorgehoben, nach großen s -Werten verschoben sind (vgl. auch RICHTER, BREITLING und HERRE², S. 920, Abb. 14 a). Im Streubild von Hg ist nämlich neben der Kugelmodell-Struktur mit $r_1 = 3,10$ Å auch der kürzeste Atomabstand der Schichtpakete $r_1' = 2,98$ Å über die Interferenzfunktion $\sin x/x$ mit ihren Maximalagen (↓) wirksam. Nach Abb. 10 wird das zweite Maximum vom Atomabstand $r_1 = 3,10$ Å und das dritte von den beiden Atomabständen $r_1 = 3,10$ Å und $r_1' = 2,98$ Å festgelegt. Bei größeren s -Werten setzt sich sehr rasch der kürzeste Atomabstand der Schichtpakete $r_1' = 2,98$ Å durch und bestimmt allein den weiteren Verlauf der Streukurve (vgl. Abb. 7). Die Verschiebung des ersten Maximums nach kleinen Winkelwerten gegenüber der berechneten Lage (↓) könnte ähnlich wie bei Bi (vgl. Tab. 1) durch die $(100)_{\text{hex.}}$ -Flächengitter-Interferenz verursacht sein (vgl. RICHTER, BREITLING und HERRE²). Inwieweit dabei das kontinuierliche Abstandsspektrum mit im Spiele ist, bleibt zu prüfen.

In flüssigem In und Hg ist der kürzeste Atomabstand r_1 der Kugelmodell-Struktur nicht so deutlich ausgeprägt, daß er sich in Abb. 7 durch ein horizontales Kurvenstück abzeichnen könnte. Die Atomabstände r_1 und r_1' beider Strukturen werden bei der FOURIER-Analyse der Intensitätskurve nicht aufgelöst, zumindest nicht im ersten Maximum; sie führen daher zu resultierenden Maxima mit variablen Lagen in den Atomverteilungskurven entsprechend den unterschiedlichen Beiträgen der beiden Atomanordnungen, der Kugelmodell- und der Schichtpaket-Struktur.

f) Gold und Silber

Als letztes Beispiel seien die r_1 -Kurven von geschmolzenem Au und Ag in Abb. 7 betrachtet. Beide Kurven zeigen praktisch denselben Verlauf; sie sind diesbezüglich der r_1 -Kurve von aufgeschmolzenem Sn sehr ähnlich. So besitzen sie ebenfalls zwei horizontal verlaufende Kurvenstücke, die diesmal aber über einen langgestreckten Linienzug miteinander verbunden sind, und zudem fehlt jetzt der Anstieg bei kleinen sr -Werten. Die beiden horizontalen Kurvenstücke liefern als kürzeste Atomabstände der dichtesten Kugelpackung

$$[r_1]_{\text{Au}} = 2,89 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad [r_1]_{\text{Ag}} = 2,93 \text{ \AA}$$

(Gitterwerte: $[r_1]_{\text{Au}} = [r_1]_{\text{Ag}} = 2,88 \text{ \AA}$) sowie als kürzeste Abstandswerte einer neuen Struktur (Schichtpaket-Struktur)

$$[r_1']_{\text{Au}} = 2,72 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad [r_1']_{\text{Ag}} = 2,71 \text{ \AA}.$$

Diese beiden Atomabstände r_1' sind sehr konstant, da sie nach Abb. 7 bei großen sr -Werten den Verlauf der Streukurve allein bestimmen (vgl. auch Abb. 1). Das graphische Verfahren gestattet auch hier im Gegensatz zur FOURIER-Analyse der Streukurve die dicht beieinander liegenden Atomabstände

$[r_1]_{\text{Au, Ag}} = 2,89$ bzw. $2,93 \text{ \AA}$ und $[r_1']_{\text{Au, Ag}} = 2,72$ bzw. $2,71 \text{ \AA}$ zu trennen. Das gleichzeitige Vorhandensein der beiden kürzesten Atomabstände r_1 und r_1' bzw. zweier Strukturen in aufgeschmolzenem Au und Ag spricht für die Existenz von Bindungskräften in Metallschmelzen. Aus dem fehlenden Anstieg der vorderen Kurvenstücke ist zu schließen, daß die Atomlagen der Kugelmodell-Anordnung für $r > r_1$ stark streuen, so daß sich die kürzesten Atomabstände

$$[r_1]_{\text{Au}} = 2,89 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad [r_1]_{\text{Ag}} = 2,93 \text{ \AA}$$

sehr früh abzuzeichnen beginnen. Der langgestreckte Linienzug, der die beiden horizontalen Kurvenstücke miteinander verbindet, ist wie bei Sn durch das Zusammenspiel der beiden Interferenzfunktionen mit r_1 und r_1' als kürzesten Abstandswerten der Kugelmodell- und Schichtpaket-Struktur bedingt. Das bei Au und Ag gefundene Abstandsverhältnis $r_1/r_1' = 2,88/2,71 = 1,06$ ist etwa dasselbe wie bei Bi und Sb (vgl. Tab. 2), d. h. die neue Struktur besitzt offensichtlich auch eine 6er-Koordination.

In den r_1 -Kurven von aufgeschmolzenem Au und Ag (vgl. Abb. 7) zeichnet sich das Abstandsspektrum $r > r_1$ wegen zu starker Streuung der Atom-

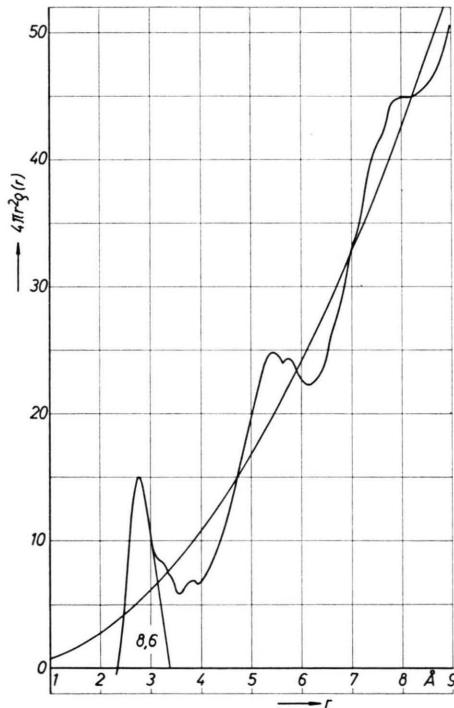
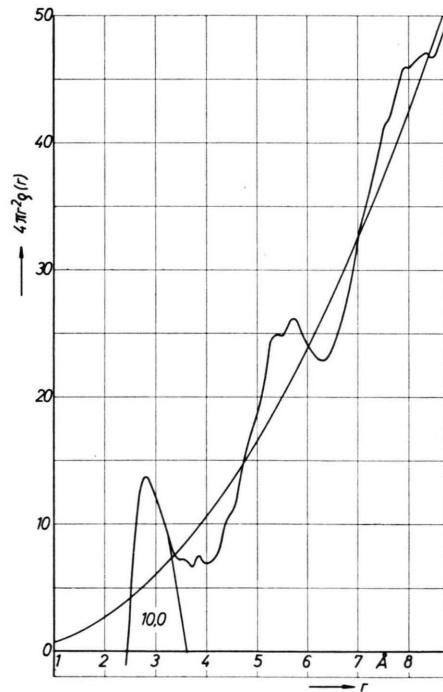
11 a) Atomverteilungskurve von Gold ($s_{\text{max.}} = 12,5$);

Abb. 11. Atomverteilung in geschmolzenem Gold und Silber.

11 b) Atomverteilungskurve von Silber ($s_{\text{max.}} = 14,5$).

Element	$(r_1)_{\text{res}}$	r_2'	r_2	s_{max}	Beobachtete Atomzahl N_I	Vorherrschend
		$(r_2)_{\text{res}}$				
Au ¹⁹	2,83	5,58		11,5	8,6	Neue Struktur $N_I \approx 6$
	2,77	5,42	5,74	12,5 (Aufsp.)		
Ag ¹⁹	2,86	5,65		10,6	10,0	Dicht. Kugelpackung $N_I = 12$
	2,80	5,42	5,74	14,5 (Aufsp.)		

Tab. 3. Lagen des ersten und zweiten Maximums in den Atomverteilungskurven von geschmolzenem Gold und Silber, maximale Integrationslängen und Atomzahlen für die I. Koordination.

lagen nicht ab. Diese Streuung ist der Grund für die Übereinstimmung der Winkellagen des experimentellen und berechneten (↓) ersten Maximums in der $i(s)$ -Kurve von geschmolzenem Au in Abb. 1 (vgl. hierzu die r_1 -Kurve von Hg in Abb. 7 und die zugehörige $i(s)$ -Kurve in Abb. 10).

In den Abb. 11 a und b sind die Atomverteilungskurven von aufgeschmolzenem Au und Ag nach PFANNENSCHMID¹⁹ wiedergegeben. Danach liefert die FOURIER-Analyse der Intensitätskurve bei sehr großer Integrationslänge s_{max} ebenfalls die neuen Atomabstände $[r_1']_{\text{Au}} = [r_1']_{\text{Ag}} = 2,71 \text{ \AA}$; man vergleiche hierzu Tab. 3, in welche die erhaltenen Maximallagen, die maximalen Integrationslängen und die beobachteten Atomzahlen N_I eingetragen sind. So läßt das zweite Maximum besonders in Abb. 11 b eine deutliche Aufspaltung in zwei Maxima bei $r_2' = 5,42 \text{ \AA}$ und $r_2 = 5,74 \text{ \AA}$ erkennen (vgl. Tab. 3, Zeile 5). Die zugehörigen r_1' - und r_1 -Werte sind $r_1' = 2,71 \text{ \AA}$ und $r_1 = 2,87 \text{ \AA}$; sie stimmen praktisch mit denen aus dem obigen graphischen Verfahren überein. Die beiden Atomabstände r_1 und r_1' sind im ersten Maximum der Abb. 11 b mit $[r_1]_{\text{res.}} = 2,80 \text{ \AA}$ und $N_I = 10$ Atomen nicht aufgelöst (vgl. Tab. 3, Zeile 5), wohl aber im zweiten und schwach im dritten Maximum; Gleiches gilt nach Abb. 11 a auch für das geschmolzene Au. Die Atomverteilungskurven in den Abb. 11 a und b zeigen ferner bei $r = 3,84 \text{ \AA}$ ein kleines Maximum²⁹. Dieser Abstandswert ist das $\sqrt{2}$ -fache des kürzesten Atomabstandes $r_1' = 2,71 \text{ \AA}$ der Schichtpaket-Struktur, d. h. in geschmolzenem Au und Ag liegen Schichtpakete mit Flächengitter-Charakter und mit $r_1' = 2,71 \text{ \AA}$ als Kantenlänge einer quadratischen Gitterzelle vor. Weiter folgt aus den Abb. 11 a und b, daß sich die Ordnung in den Be-

reichen der Kugelmodell- und Schichtpaket-Struktur der Au- und Ag-Schmelze über etwa 15 Å erstreckt. Das Nebeneinander dieser beiden Strukturen bedingt nach RICHTER, BREITLING und HERRE² die z. Tl. sehr niedrigen Atomzahlen $[N_I]_{\text{Au}} = 8,6$ und $[N_I]_{\text{Ag}} = 10,0$ für die I. Koordination (vgl. Tab. 3). Bei aufgeschmolzenem Au ist nämlich nach Abb. 11 a die neue Struktur³⁰ mit $r_1' = 2,71 \text{ \AA}$ vorherrschend, daher ist hier die Atomzahl N_I kleiner als bei Ag, wo nach Abb. 11 b die dichteste Kugelpackung mit $r_1 = 2,87 \text{ \AA}$ überwiegt. Entsprechendes gilt nach Tab. 3 auch für die resultierenden Maximallagen bzw. Atomabstände $[r_1]_{\text{res.}}$ von Au und Ag. Bei Nichtauflösung des zweiten Maximums ($s_{\text{max.}} = 10,6$; vgl. Tab. 3, Zeile 4) erhält man im Falle von Ag $[r_1]_{\text{res.}} = 2,86 \text{ \AA}$ und $[r_2]_{\text{res.}} = 5,65 \text{ \AA}$; es ist dann wie früher $[r_2]_{\text{res.}} < 2[r_1]_{\text{res.}}$. Die Atomverteilungskurven von aufgeschmolzenem Au und Ag in den Abb. 11 a und b zeigen wie die von vielen anderen einatomigen Metallschmelzen eine völlige Äquidistanz der Maximallagen, und zwar sowohl für $[r_1']_{\text{Au, Ag}} = 2,71 \text{ \AA}$ als auch für $[r_1]_{\text{Au, Ag}} = 2,87 \text{ \AA}$ (vgl. RICHTER³¹ und PFANNENSCHMID¹⁹).

Die Intensitätskurven von geschmolzenem Au und Ag kommen praktisch durch die Interferenzwirkung der beiden Atomabstände r_1' und r_1 zustande; sie zeigen somit einen ungestörten Verlauf (vgl. Abb. 1). In der Au- und Ag-Schmelze sind offenbar die Schichtpakete so klein oder so stark gestört, daß sie lediglich nach DEBYE¹ streuen. In der Bi-Schmelze sind dagegen die Schichtpakete so groß, daß sie nur nach v. LAUE³ streuen, d. h. die Intensitätskurve zeigt hier zusätzlich Flächengitter-Interferenzen (vgl. Abb. 2). Eliminiert man diese Interferenzen, so ist die Äquidistanz der Maximallagen in der Atomverteilungs-

²⁹ Dieses Maximum ist meistens sehr scharf; es tritt bei Au und Ag immer bei demselben r -Wert auf, und zwar unabhängig von der Integrationslänge.

³⁰ Bei geschmolzenem Au beträgt das Verhältnis von neuer Struktur (Schichtpaket-Struktur) und Kugelmodell-Struktur etwa 3 : 2, bei geschmolzenem Ag dagegen etwa 2 : 3.

³¹ H. RICHTER, Fortschr. Phys. 8, 493 [1960].

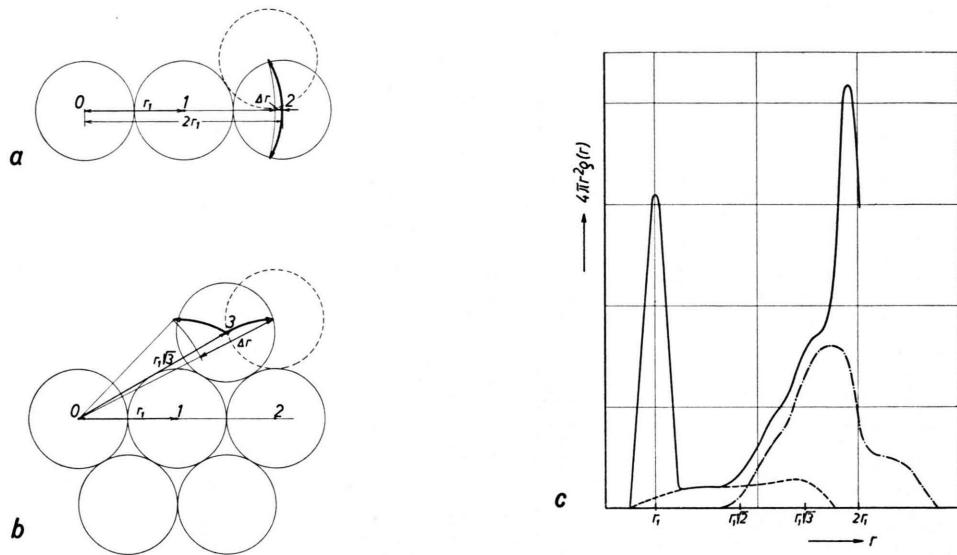


Abb. 12. Abstandsänderung der Atome und konstruierte Atomverteilungskurve. 12 a) Abstandsänderung Δr für Kettenatome. 12 b) Abstandsänderung Δr für Seitenatome. 12 c) Graphisch erhaltene Atomverteilungskurve —. Beitrag der II. Koordination ($r_{12} = r_1 \cdot \sqrt{2}$) — —. Beitrag der III. Koordination ($r_{13} = r_1 \cdot \sqrt{3}$) — — —.

kurve stärker ausgeprägt als vordem (vgl. ROSENTHALER²⁰). Bei größeren Winkelwerten wird der Verlauf der Streukurve von aufgeschmolzenem Bi allein vom kürzesten Atomabstand der Kugelmodell-Struktur $r_1 = 3,32 \text{ \AA}$ bestimmt. Die Äquidistanz der Maxima ist daher in der Atomverteilungskurve der Bi-Schmelze mit $r_1 = 3,32 \text{ \AA}$ als Grundabstand besonders gut zu beobachten (vgl. RICHTER und STEEB¹³).

Das feste amorphe Bi ist flüssigkeitsähnlich, d. h. es besitzt die gleiche Struktur wie die Bi-Schmelze. Danach sollten auch das feste amorphe Au, Ag u. a. flüssigkeitsähnlich sein, d. h. sie sollten ebenfalls aus einem Nebeneinander von Kugelmodell- und Schichtpaket-Struktur bestehen. Während bei Bi die Kugelmodell-Anordnung die amorphe Phase stabilisiert, fiele diese Rolle bei Au, Ag u. a. der Schichtpaket-Struktur zu.

Hinsichtlich der Struktur der besprochenen Metallschmelzen läßt sich zusammenfassend sagen:

Liegt im Gitter eine homöopolare Bindung vor, so baut sich die Schichtpaket-Struktur der Schmelze sehr häufig aus zweidimensionalen Bereichen des zugehörigen Raumgitters auf. In diesem Falle ist meistens die Kugelmodell-Struktur vorherrschend.

Liegt im Gitter eine metallische Bindung vor, dann sind in der Schmelze wiederum die beiden

Strukturen: Kugelmodell- und Schichtpaket-Struktur vorhanden; diesmal baut sich aber die Schichtpaket-Struktur aus zweidimensionalen Bereichen einer neuen Struktur auf.

In beiden Fällen ist die Schmelze durch das Nebeneinander zweier Strukturen mit verschiedenen kürzesten Atomabständen charakterisiert. Dieses Nebeneinander zweier Strukturen scheint ein wesentliches Merkmal der Schmelze zu sein.

IV. Atomkette als Ausdruck einer räumlichen Anordnung der Atome

Die Abb. 1, 10; 8, 9; 7 und 11 a, b zeigen, daß letztlich die beiden kürzesten Atomabstände r_1 und r_1' der Kugelmodell- und Schichtpaket-Struktur den Verlauf der Intensitäts-³² und Atomverteilungskurven bestimmen. Alle weiteren Atomabstände, selbst die der Schichtpakete, sind wegen zu starker Streuung der Atomlagen praktisch ohne Einfluß. Durch diesen Sachverhalt wird die Diskussion der Struktur der Metallschmelzen wesentlich vereinfacht und erleichtert. Unverständlich erscheint zunächst die beobachtete Äquidistanz der Maximalagen in den Atomverteilungskurven (vgl. die Abb. 11 a und b); aus ihr wurde auf die Existenz von Atomketten in Metallschmelzen geschlossen. Liegen nun tatsächlich solche Ketten in den Schmelzen vor oder wird deren Vorhandensein lediglich vorgetäuscht? Zur Beant-

³² Bei Bi, Sb u. a. können die Flächengitter-Interferenzen der Schichtpakete das Streubild entscheidend beeinflussen (vgl. die Abb. 6 a und b).

wortung dieser Frage sei Abb. 12 betrachtet. In Abb. 12 a ist eine Atomkette mit r_1 als kürzestem Atomabstand gezeichnet. Läßt man das Atom 2 in Richtung der stark ausgezogenen Pfeile um die Pfeillänge auf dem Atom 1 abrollen, dann ändert sich der Abstand zum Ausgangsatom 0 nur unbedeutlich um Δr . Macht man dagegen dasselbe in Abb. 12 b, wo eine flächenhafte Anordnung der Atome bei dichtester Kugelpackung [(111)_{kub.}- bzw. (001)_{hex.}-Ebene] vorliegt, mit dem Atom 3 im Abstande $r_1 \sqrt{3}$ vom Ausgangsatom 0, d. h. läßt man das Atom 3 in Richtung der starken Pfeile um die gleiche Pfeillänge auf dem Atom 1 bzw. 2 abrollen, dann ist die Abstandsänderung Δr ganz beträchtlich. Verallgemeinert heißt das, daß die seitlich zur betrachteten Kette gelegenen Atome ein breites Abstandsintervall durchlaufen; diese Atome zeichnen sich daher in der Verteilungskurve nicht diskret ab, wohl aber die in der Kette gelegenen Atome. Die sog. „Atomkette“ in den Metallschmelzen wird also durch die ortsabhängige Streuung der Atomabstände vorgetäuscht, sie ist nicht reell. Die gleiche Feststellung wurde bereits früher von RICHTER und BREITLING³³ bei Untersuchungen über den Aufbau des festen amorphen As, Si und Ge gemacht.

Die hier vorliegenden Verhältnisse lassen sich graphisch erfassen. So ist in Abb. 12 c die Atomverteilungskurve bei dichtester Kugelpackung, und zwar für den Fall des Aufeinanderabrollens³⁴ der Atome gezeichnet. Die unterbrochenen Linien stellen die Beiträge der Koordinationen $r_{II} = r_1 \sqrt{2}$ und $r_{III} = r_1 \sqrt{3}$ zur Verteilungskurve dar. Diese Beiträge erstrecken sich, wie erwartet, über ein größeres Abstandsintervall. Die so erhaltene Atomverteilungskurve zeigt wie im Experiment zwei Maxima mit praktisch äquidistanten Lagen. Offensichtlich bilden sich in den Schmelzen einatomiger Metalle gewisse Atomgruppierungen heraus, in denen die Atome praktisch kettenförmig angeordnet sind. Diese kettenförmige Lagerung der Atome ist es, die sich in den Verteilungskurven abzeichnet, und zwar sehr häufig mit den Abstandswerten der 12er-Koordination. Bei den Atomketten handelt es sich also keineswegs um starre, stabile Gebilde, sondern um eine bloße Aneinanderlagerung einzelner Atome mit geringer seitlicher Streuung. Diese Atomgruppierungen entstehen als Momentanzustände in kleinsten

Bereichen immer wieder von neuem, um gleichzeitig in anderen Bezirken zu verschwinden. Auch die Streuung der Atome in kleinsten zweidimensionalen Gitterbereichen führt zum Bild der Atomkette (vgl. z. B. III f: Au und Ag).

Die FOURIER-Analyse der Intensitätskurve von Metallschmelzen liefert also nur die Abstandswerte innerhalb der Atomkette. Jedes Seitenatom entzieht sich bei Lagestreuung der Beobachtung. Damit wird jede Aussage über eine räumliche Anordnung der Atome in der Schmelze unmöglich. Trotz dieser Erkenntnis darf man aus der beobachteten Äquidistanz der Maximalagen durchaus auf eine räumliche Anordnung der Atome schließen; allerdings nur insoweit, als man bei Vorliegen der Abstandswerte der 12er-Koordination, evtl. deren Vielfachen, mit einer aufgelockerten dichtesten Packung der Atome zu rechnen hat.

Bei den betrachteten Abrollprozessen gelangt das Atom 3 (vgl. Abb. 12 b) schließlich in den Abstand $r_1 \sqrt{2}$ zum Ausgangsatom 0. In solchem Falle kann das Atom 1 von 6 nächsten Nachbarn umgeben sein. Dieser Wechsel der Koordination ist sicherlich mit einer Änderung der Bindungskräfte und Atomabstände verknüpft. In solchem Falle macht der obige Abrollvorgang der Atome das Nebeneinander von Kugelmodell- und Schichtpaket-Struktur verständlich; vielleicht kann man dadurch die Schichtpaket-Bildung in der Au- und Ag-Schmelze erklären, ohne daß hierfür eine besondere Struktur eingeführt werden müßte. Die Schichtpaket-Struktur in den Schmelzen von Bi, Sb, Sn u. a., also mit homöopolarer Bindung im Gitter, ist vielleicht auch hierdurch zu erklären.

In Wirklichkeit rollen die Atome in den Metallschmelzen nicht längs der starken Pfeile, wie in den Abb. 12 a und b gezeichnet, aufeinander ab, sondern sie kommen infolge der Temperaturbewegung über diese Pfeile statistisch verteilt zu liegen. Eine solche Lagerung der Atome führt unmittelbar zur beobachteten Äquidistanz der Maxima in der Atomverteilungskurve und damit zum Bild der Atomkette.

Das graphische Verfahren der r_1 - und r_1' -Bestimmung ist für die Diskussion der Intensitätskurven einatomiger Metallschmelzen sehr geeignet, denn es liefert unmittelbar die kürzesten Atomabstände r_1 und r_1' der Kugelmodell- und Schichtpaket-Struktur

³³ H. RICHTER u. G. BREITLING, Z. Naturforsch. **6a**, 721 [1951]; **13a**, 988 [1958].

³⁴ Die Atomverteilungskurve von festem amorphen Bi nach

RICHTER u. STEEB¹³ zeigt vier ausgeprägte und völlig äquidistante Maxima. Dieser Befund spricht für eine sehr geringe seitliche Streuung der Atome innerhalb der Ketten.

und damit den direkten Beweis für das Vorhandensein zweier verschiedener Atomanordnungen in den Metallschmelzen (vgl. III b, c, f: Sb, Sn sowie Au und Ag). Weiter zeigt es, daß die Schichtpakete in den Schmelzen z. Tl. so klein sind, daß sie nach der DEBYE-schen Gasinterferenztheorie¹ streuen (vgl. Abb. 1, 10 und 8, 9 sowie Abb. 7). Ferner erlaubt diese Methode, über die Bevorzugung gewisser Atomabstände und über die Größe der Lagestreuungen der Atome eine gewisse Aussage zu machen (vgl. III c, e, f: Sn; In und Hg sowie Au und Ag). Ein weiterer Vorteil gegenüber der FOURIER-Analyse besteht darin, daß man in einigen Fällen dicht beeinanderliegende

Atomabstände trennen kann und dadurch neue Abstandswerte erhält (vgl. III, insbesondere III c, f: Sn sowie Au und Ag). Schließlich kann man nach dieser Methode die Temperaturabhängigkeit der Schmelzstrukturen unmittelbar feststellen und verfolgen. Das graphische Verfahren ist äußerst einfach und wegen der asymptotischen Annäherung an den jeweiligen r_1 - bzw. r_1' -Wert sehr genau, andererseits verlangt es aber exakt vermessene Intensitätskurven, besonders bei großen Winkelwerten.

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

Zur Orientierung von Metallaufdampfschichten auf Kupfereinkristallen (nach Beobachtung mit Elektroneninterferenzen)

Von O. HAASE

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. 16 a, 202—206 [1961]; eingegangen am 15. September 1960)

In Fortsetzung einer früheren Arbeit an Kupfer-(111)-Einkristallflächen wird die Struktur von Aufdampfschichten von Metallen auf der (110)- und der (100)-Fläche eines Kupferkristalls untersucht. Es zeigte sich, daß die Bedingungen für eine Orientierung der Aufdampfschicht zur Kupferunterlage auf den einzelnen Kupferflächen verschieden sind. Während auf der Kupfer-(111)-Fläche eine orientierte Verwachsung der Aufdampfschichten von Cu, Pd, Ni, Au, Ag, Fe und Zn bereits eintrat, wenn sich die Kupferunterlage auf Raumtemperatur befand, war dies auf der (110)-Fläche nur bei Kupferschichten der Fall. Auf der (100)-Fläche wurden bei Raumtemperatur keine orientierten Schichten gefunden; bei höherer Temperatur (400 °C) waren Nickel, Palladium und Eisen (als γ -Eisen) kantenparallel orientiert, während Gold und Silber nicht bzw. nur unvollkommen orientiert waren.

Die Methode der Elektroneninterferenzen in Reflexion liefert Aussagen über die Gitterstruktur einer Oberflächenschicht und über die Orientierung der Kristalle relativ zu denen der Unterlage. Sie ist daher ein ideales Verfahren, um die Gesetzmäßigkeiten der Verwachsung von Oberflächenschichten mit der Kristallunterlage zu untersuchen. Die Empfindlichkeit der Methode ist so hoch, daß Oberflächenschichten von wenigen Atomlagen Dicke nachgewiesen werden können.

Voraussetzung für solche Untersuchungen ist eine ebene, unzerstörte und reine Oberfläche. Bei Verwendung von Nichtmetallflächen, wie Spaltflächen von Alkalihalogeniden, Glimmer u. a., sind diese Bedingungen einigermaßen erfüllt. Schwieriger ist es, Metallkristallflächen mit den genannten Eigen-

schaften herzustellen. Einen Weg hierzu bietet die elektrolytische Politur von Einkristallen (sie ergibt nahezu ebene und unzerstörte Oberflächen) mit anschließender Kathodenerstäubung (Reinigung der Oberflächen)¹.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Struktur der aufgedampften dünnen Schichten auf Kupferunterlagen zu untersuchen. In einer früheren Arbeit wurden (111)-Kupferflächen und Aufdampfschichten auf diesen Flächen untersucht². Es ergab sich, daß sich auf elektrolytisch polierten und durch Kathodenerstäubung gereinigten Kupferflächen die Metalle Kupfer, Silber, Gold, Palladium, Eisen, Zink und Nickel bei Raumtemperatur orientiert niederschlagen. Im Gegensatz dazu waren die Niederschläge auf unzerstörten Kupferflächen nur unvollständig (z. B. bei Kupferschichten) oder überhaupt nicht orientiert (Zinkschichten). Im folgenden wird über die Struktur von Aufdampfschichten auf der Kupfer-(110)- und der (100)-Fläche berichtet.

¹ A. LADAGE, Z. Phys., 144, 354 [1956]; s. a. H. RAETHER, Hdb. d. Phys., Art. Elektroneninterferenzen Bd. 32, Springer-Verlag, Berlin 1957, S. 499.

² O. HAASE, Z. Naturforsch. 11 a, 862 [1956].