

Gitterkonstantenmessungen in dünnen γ -Eisen- und Nickelschichten

Von H. KORITKE

Institut für Angewandte Physik, Hamburg

(Z. Naturforschg. 16 a, 531—532 [1961]; eingegangen am 21. April 1961)

Eisen und Nickel schlagen sich beim Aufdampfen auf 400 °C heiße einkristalline Kupferoberflächen (die vorher elektrolytisch poliert und durch Kathodenzerstäubung gereinigt wurden) in dünner Schicht orientiert nieder¹. Das Eisen nimmt dabei die kubisch-flächenzentrierte γ -Modifikation an, die gewöhnlich erst oberhalb 906 °C stabil und in einigen Legierungen auch bei tieferen Temperaturen metastabil ist. Ähnliche Verschiebungen der Stabilitätsgrenze sind auch an dünnen Eisenoxidschichten beobachtet worden. Und zwar fanden GULBRANSEN² und HAASE³, daß sich Fe_3O_4 (Spinell-Typ) in 100 Å dicken Schichten bereits bei 440 °C bzw. 350 °C (im Vakuum von 10^{-5} Torr) in FeO umwandelt, während im kompakten Material die Umwandlung erst oberhalb 570 °C stattfindet. — Nickel wächst in der normalen flächenzentrierten Struktur auf Kupfer auf.

Im folgenden wird über Gitterkonstantenmessungen an den einkristallinen Aufdampfschichten berichtet.

Die Messungen wurden mit Hilfe eines Doppelbelichtungsverfahrens durchgeführt. Dabei werden die Reflexe der Kupferunterlage als Eichsubstanz und die der Aufdampfschicht nach magnetischer Ablenkung nebeneinander auf einer Photoplatte registriert. Auf diese Weise sind Gitterkonstantenunterschiede zwischen Kupfer und Aufdampfschicht zu erfassen, die größer als 2‰ sind. Die Schichtdicke konnte mit $\pm 10\%$ Genauigkeit reproduzierbar hergestellt werden.

1. Eisen. Orientierte γ -Eisenschichten lassen sich bis zu 80 Å Dicke herstellen. Oberhalb 80 Å schlägt sich das Eisen nur unorientiert nieder und tritt ausschließlich in der raumzentrierten α -Phase auf. Eisenschichten, die bei 400 °C erhalten werden, sind nach dem Abkühlen auch bei Zimmertemperatur in der γ -Phase stabil. Bei 400 °C stimmt die Gitterkonstante des γ -Eisens bis auf 2‰ (Meßgenauigkeit) mit der des Kupfers überein, und zwar bis in 80 Å dicke Schichten. Andererseits ergibt die Extrapolation der Gitterkonstanten des γ -Eisens von hohen Temperaturen oder aus Legierungen bei 400 °C: $3,605 \text{ Å} \pm 2\text{‰}$; sie ist mithin um 9,5‰ kleiner als die des Kupfers (3,6402 Å).

Eine Erklärung für die beobachtete Aufweitung des Eisengitters gegenüber dem extrapolierten Wert durch Kupferatome kommt nicht in Frage, da die Löslichkeit von Fe in Cu bei 400 °C nur 10^{-4} beträgt. Eine Aufweitung des reinen Eisengitters durch Gitterkräfte der Unterlage bis in 80 Å dicke Schichten („Pseudomor-

phie“) ist unwahrscheinlich. Selbst in wesentlich dünneren Schichten konnte eine derartige Wirkung einer Unterlage bisher nicht nachgewiesen werden⁴. Möglicherweise wird das Eisengitter durch Kohlenstoff- oder andere Fremdatome aufgeweitet. Ein Gehalt von 0,7% C würde bereits ausreichen, um beide Gitterkonstanten zur Deckung zu bringen.

Ein weiteres Ergebnis ist, daß die Schicht nur bis zu 80 Å orientiert ist. Daraus wird geschlossen, daß die einkristalline Kupferunterlage bis zu dieser Entfernung auf die Ausbildung der γ -Struktur des Fe wirksam ist.

2. Nickel. Nickel wächst im Gegensatz zu Eisen bei sorgfältigem Aufdampfen unbegrenzt einkristallin auf Kupfer von 400 °C auf. Man erhält jedoch oft einen kleinen polykristallinen Anteil. Die Gitterkonstante des reinen Nickels beträgt 3,5456 Å bei 400 °C. Sie ist damit um 2,6% kleiner als die des reinen Kupfers. Die Gitterkonstantenmessungen ergaben, daß ein allmählicher Übergang vom Gitterabstand des Kupfers zu dem des Nickels mit wachsender Schichtdicke stattfindet. Dieser Übergang ist stark temperaturabhängig. In Abb. 1 sind die Messungen graphisch dargestellt. Die Kurven wurden nach 800 sec aufgenommen.

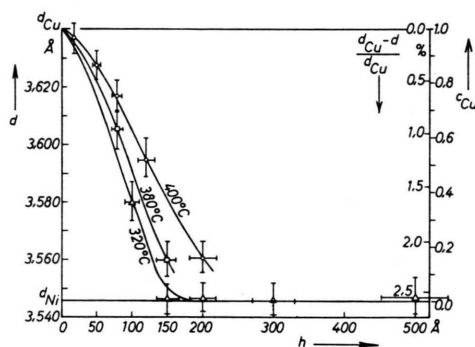


Abb. 1.

Da Mischkristallbildung durch Diffusion in der Aufdampfschicht vermutet wird, wurden die Diffusionskoeffizienten nach

$$c_{\text{Ni}} = \psi \left(\frac{h}{2 \sqrt{D \cdot t}} \right)$$

berechnet (Lösung der Diffusionsgleichung für dünne Schichten⁵). c_{Ni} ist die Konzentration von Ni, wie sie nach der VEGARDSchen Regel direkt gemessen werden kann, ψ ist die GAUSSsche Fehlerfunktion, h die Schichtdicke, D der Diffusionskoeffizient und t die Zeit.

Die so berechneten Diffusionskoeffizienten stimmen für kleine Zeiten befriedigend mit den von anderen Autoren^{5, 6} gemessenen überein.

¹ O. HAASE, Z. Naturforschg. 14 a, 919 [1959].

² E. A. GULBRANSEN u. J. W. HICKMANN, Metals Techn. T. P. 2068 [1946].

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

⁴ Zusammenfassender Bericht in Hdb. d. Physik (Springer-

Verlag), Bd. 32, S. 540 [H. RAETHER, Elektroneninterferenzen] sowie D. W. PASHLEY, Phil. Mag., Suppl. 5, 173 [1956].

⁵ W. SEITH, Diffusion in Metallen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955.

⁶ O. MATANO, Jap. J. Phys. 9, 41 [1934].



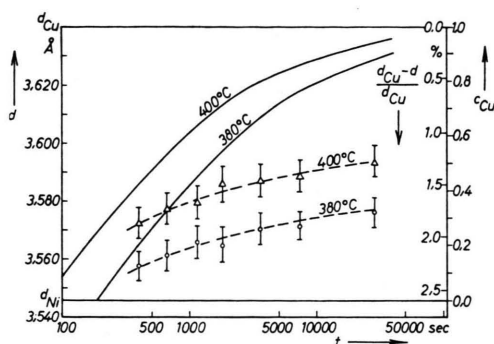


Abb. 2.

Eine starke Abweichung vom theoretischen Verlauf erhält man, wenn man den Diffusionsverlauf über mehrere Stunden aufnimmt. In Abb. 2 sind ausgezogen die theoretischen Kurven (nach obiger Gleichung) und gestrichelt die gemessenen Kurven für zwei verschiedene Temperaturen dargestellt. Die Schichtdicke betrug 150 Å. Die aus den gemessenen Kurven ermittelten Diffusionskoeffizienten weichen zunehmend bis ca. 2 Zehnerpotenzen nach 8 Stunden Temperungsdauer von den normalen Werten ab. Worauf dieser Effekt beruht, konnte nicht geklärt werden. Aus den für kleine Zeiten erhaltenen Ergebnissen wird jedoch geschlossen, daß sich in der Aufdampfschicht eine Cu-Ni-Legierung durch Diffusion bildet.

Über die Struktur der im Hochfrequenzfunken entstehenden vielatomigen Kohlenstoffmoleküle

Von E. DÖRNENBURG, H. HINTENBERGER und J. FRANZEN

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. 16 a, 532–534 [1961]; eingegangen am 29. März 1961)

I. In einer vorangegangenen Arbeit¹ haben wir über vielatomige Kohlenstoffionen berichtet, die im Massenspektrum des im Funken verdampften und ionisierten Graphits auftreten. Die periodische Häufigkeitsverteilung der Ionen (Abb. 1) versuchten wir durch die Annahme zu deuten, daß das Graphitgitter in aneinandergeordnete Ringsysteme ohne Seitenketten zerstäubt werde. Diese Annahme erklärte zwar die beobachtete Vierer-Periodizität bei Molekülen mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen, nicht aber die Zweier-Periodizität, die für Moleküle mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen beobachtet wird. Eine viel befriedigendere Deutung läßt

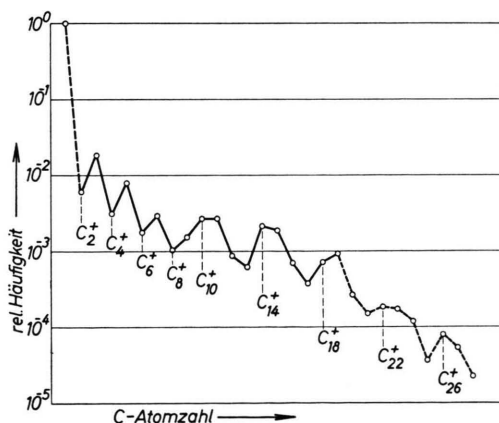


Abb. 1. Häufigkeitsverteilung der einfachgeladenen C_n^+ -Ionen als Funktion der Kohlenstoffatomzahl im Massenspektrum des im Hochfrequenzfunken ionisierten Graphits.

nunmehr eine in der Zwischenzeit erschienene theoretische Arbeit von PITZER und CLEMENTI² zu.

II. Frühere Experimente von CHUPKA, INGRAM und Mitarbeitern³ zeigten, daß Graphit, der auf Temperaturen von 2000 bis 3000 °K gebracht wird, in großem Maß molekular verdampft. Im Dampf, der bei diesen Temperaturen mit der festen Graphitoberfläche im Gleichgewicht steht, konnten Kohlenstoffmoleküle mit maximal 5 Atomen nachgewiesen werden. Die Analyse der molekularen Zusammensetzung dieses Dampfes ergab, daß Kohlenstoffmoleküle mit ungerader Atomzahl häufiger sind als solche mit den jeweils benachbarten geraden Atomzahlen.

III. PITZER und CLEMENTI² diskutierten die Elektronen-anordnung neutraler Kohlenstoffmoleküle und schlossen, daß Kohlenstoff nur dann in beträchtlichem Maß molekular sublimieren kann, wenn dabei kettenförmige Moleküle mit einer Elektronenstruktur gebildet werden, die der des OCO und OC_3O ähnlich ist. Solche gestreckten Kettenmoleküle sind durch axialsymmetrische π -Elektronenwolken bevorzugt stabilisiert, wenn gerade eine Gruppe miteinander entarteter π -Zustände durch Elektronen voll besetzt ist. Von den $4n$ Valenzelektronen eines gestreckten C_n -Moleküls werden $2n-2$ Elektronen in π -Zuständen aufgenommen. Ein π -Zustand kann maximal mit 4 Elektronen besetzt werden. Wenn $2n-2=4r$ (r ganzzahlig) ist, sind gerade im Grundzustand alle entarteten Zustände der π -Niveaus, in denen sich Elektronen befinden, voll aufgefüllt. Das ist dann der Fall, wenn $n=2r+1$, n also ungerade ist.

Außerdem ziehen PITZER und CLEMENTI die Bildung ringförmiger Kohlenstoffmoleküle in Erwägung, die man aus diesen Ketten durch Zusammenschluß der nur einseitig gebundenen Endatome aufbauen könnte. Dieser Ringschluß würde bei Molekülen mit weniger als 10 Atomen zu so hohen Ringspannungen führen – wie aus der Biegekonstanten des OC_3O -Moleküls folgt –, daß sie im Dampf kaum zu erwarten sind. Bei Molekülen mit 10 und mehr Atomen wird dagegen die Ringbildung energetisch günstiger, und zwar sollten von

¹ E. DÖRNENBURG u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. 14 a, 765 [1959].

² K. S. PITZER u. E. CLEMENTI, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4477 [1959].

³ W. A. CHUPKA u. M. G. INGRAM, J. Chem. Phys. 21, 371 [1953]; 22, 1472 [1954]; J. Phys. Chem. 59, 100 [1955]. — J. DROWART, R. P. BURNS, G. DE MARIA u. M. G. INGRAM, J. Chem. Phys. 31, 1131 [1959].