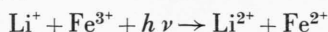


n-leitendes ZnO charakteristisch ist⁸. Hingegen fanden wir schon vor der UV-Bestrahlung das EPR-Spektrum des dreiwertigen Eisens^{9, 10}. Dies ist durchaus verständlich, da sich die überschüssige bzw. fehlende positive Ladung von Fe^{3+} und Li^+ gegenseitig kompensieren¹⁰. Nach der UV-Bestrahlung trat dann zusätzlich das Spektrum des Lithium-Zentrums auf, während die Intensität des Fe^{3+} -Spektrums stark abnahm. Offensichtlich hat man den Mechanismus



vorliegen, wobei unter Li^{2+} das oben diskutierte Lithium-Zentrum verstanden sei. Das dreiwertige Eisen wirkt also als Elektronenfalle. Durch zusätzliche Einstrahlung von sichtbarem und ultrarotem

Licht nach der UV-Anregung wird die Intensität des Lithium-Zentrums stark herabgesetzt, während das EPR-Signal des Fe^{3+} gleichzeitig stark ansteigt, da die vom Lithium-Zentrum abgespaltenen Löcher von Fe^{2+} -Ionen eingefangen werden können.

Die Quartett-Struktur des Lithium-Spektrums ließ sich auch an ZnO-Pulver-Proben beobachten, welche einige Stunden in Alkalihalogenid-Schmelze (NaCl , NaBr , KCl , KBr) bei 800°C bis 900°C getempert wurden. Das eingewanderte Lithium war vermutlich als Verunreinigung in den Alkalihalogeniden vorhanden.

Wir danken Herrn Prof. R. MECKE und Herrn Prof. W. MAIER für die Bereitstellung der Mittel des Instituts und für ihr dieser Arbeit entgegengebrachtes Interesse.

⁸ J. SCHNEIDER u. A. RÄUBER, Z. Naturforsch. **16 a**, 712 [1961].

⁹ J. SCHNEIDER, Z. Naturforsch. **17 a**, 189 [1962].

¹⁰ W. M. WALSH JR. u. L. W. RUPP JR., Phys. Rev. **126**, 952 [1962].

Zur Frage der Kristallbildung aus der Metallschmelze

Von H. RICHTER und G. BREITLING

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart
und dem Medizinischen Strahleninstitut der Universität Tübingen
(Z. Naturforsch. **18 a**, 23–26 [1963]; eingegangen am 2. April 1962)

Nach neueren Untersuchungen mit RÖNTGEN- und Elektronenstrahlen bilden sich in kleinsten Bereichen der Metallschmelze Atomanordnungen nach Art der Kugelmodell- und der Flächengitter-Struktur immer wieder von neuem, um gleichzeitig an anderen Stellen ineinander oder in die ungeordnete Atomverteilung überzugehen. Die geordneten Bereiche mit Abmessungen $< 20 \text{ \AA}$ stellen Subkeime der Kugelmodell- und der Flächengitter-Struktur mit Streuung nach DEBYE dar. Die Subkeime sind es, die den Streubildern von Metallschmelzen das charakteristische Aussehen geben. Bilden sich beim Abkühlen der Schmelze aus einzelnen Subkeimen der Flächengitter-Struktur Keime heraus, wie das bei Gittern mit homöopolarer Bindung der Fall ist, so treten im Streubild zusätzlich die Flächengitter-Interferenzen ($hk0$) auf.

Die Flächengitter der LAUESchen Form sowie die Subkeime beider Arten, insbesondere die der Flächengitter-Struktur mit ihrer homöopolaren Bindung, sind bis zu Temperaturen weit über dem Schmelzpunkt — bei Sn bis über 750°C — noch zu beobachten. Bei hohen Temperaturen sind offenbar beide Arten von Subkeimen bezüglich der Kristallbildung gleichwertig. Beim Abkühlen der Metallschmelze werden dagegen die Subkeime der einen Art an Zahl (Beispiele: Au, Ag, Cu u. a.) oder an Größe (Beispiele: Bi, Sb, Sn u. a.) überlegen und gewinnen dadurch entscheidenden Einfluß auf die Kristallbildung.

In den Metallschmelzen liegen zwei Strukturen mit verschiedener Bindung vor: Eine aufgelockerte dichteste Kugelpackung (Kugelmodell-Struktur) und eine Flächengitter-Struktur. Die Atomanordnung nach Art der Kugelmodell-Struktur ist in Abb. 1 und 2 durch

kleine Kreise dargestellt. Die Bereiche der Kugelmodell-Struktur streuen nach der DEBYESchen Gasinterferenztheorie¹. Die Quadrate von unterschiedlicher Größe bezeichnen die Flächengitter-Struktur. Die Flächengitter in der Sn-Schmelze² besitzen näm-

¹ P. DEBYE, Ann. Phys., Lpz. **46**, 809 [1915].

² Streng genommen, bauen sich die Flächengitter in der Sn-Schmelze aus Parallelogrammen mit denselben Abmessungen, auch bezüglich der Winkel und der Verknüpfung, wie in der (100)-Ebene des weißen Sn-Gitters auf [vgl. RICHTER, HANDTMANN u. BRÖZEL⁴]. Die freien Bereiche zwi-

schen den Kreisen und Quadraten bedeuten Übergangsbereiche mit regelloser Atomverteilung. Ihr Anteil läßt sich nicht unmittelbar angeben; er ist in Wirklichkeit weit geringer als in den Abb. 1 a, 1 b und 2 gezeichnet. Die einzelnen Bereiche stoßen nämlich in der Metallschmelze teils aneinander, teils sind sie miteinander verbunden.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

lich eine quadratische Gitterzelle, ebenso in geschmolzenem Au und Ag. Flächengitter, die durch die kleinen Quadrate wiedergegeben sind, streuen wie die Kugelmodell-Struktur nach der DEBYESchen Gasinterferenztheorie¹; ausgedehnte Flächengitter, die durch die großen Quadrate gekennzeichnet sind,

reiche mit Streuung nach DEBYE¹ angegeben, wie man es nach der Methode der sukzessiven Analyse der $i(s)$ -Kurve erhält (vgl. RICHTER, HANDTMANN u. BRÖZEL⁴ sowie BREITLING u. RICHTER⁵). Dieses Verhältnis entspricht den Anteilen an Subkeimen beider Strukturen.

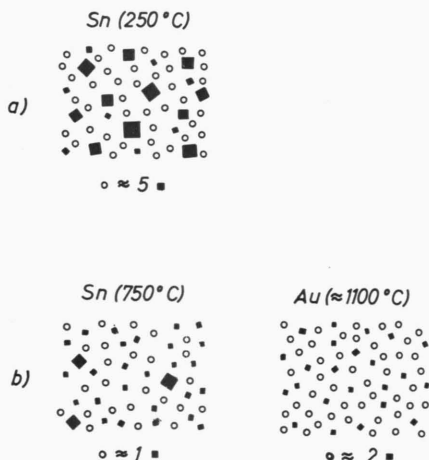


Abb. 1.

Abb. 2.

Abb. 1 und 2. Aufbau der Sn- und Au-Schmelze.

- = Subkeime der Kugelmodell-Struktur,
- = Subkeime der Flächengitter-Struktur und
- = Keime für die Kristallbildung.

streuen dagegen nach der LAUESchen Flächengittertheorie³. Atomgruppierungen nach Art der Kreise sind als „Subkeime“ für Gitter mit dichtester Kugelpackung, also für Gitter mit metallischer Bindung anzusehen, und Atomanordnungen nach Art der kleinen Quadrate bedeuten Subkeime für Gitter mit homöopolarer Bindung. In den Metallschmelzen liegen demnach zwei Arten von Subkeimen vor, und zwar Subkeime mit Kugelmodell- und mit Flächengitter-Struktur. Weiter ist in den Abb. 1 a, 1 b und 2 das ungefähre Verhältnis von Kugelmodell- zu Flächengitter-Struktur für Be-

I. Gitter mit homöopolarer Bindung

In der Sn-Schmelze von 250 °C, also in der Nähe des Schmelzpunktes (232 °C), liegen neben der Kugelmodell-Struktur Bereiche mit Flächengitter-Struktur vor, die nach DEBYE¹ streuen; ihr Anteil ist gering. Der Anteil an Kugelmodell-Struktur ist um ein Mehrfaches größer (vgl. Abb. 1 a). Weiter sind nach BRÖZEL, HANDTMANN u. RICHTER⁶ ausgedehnte Flächengitter vorhanden, die nach v. LAUE³ streuen; ihre Anzahl kann nicht direkt erfaßt oder abgeschätzt werden. Die großen geordneten Flächengitter-Bereiche stellen die unmittelbare Vorstufe zum Sn-Gitter dar. Besitzen nämlich die Flächengitter eine gewisse Größe — es genügt vollkommen, wenn sie so groß sind, daß sie nach v. LAUE³ streuen —, so sind sie für die Kristallbildung bestimmend. In diesem Falle wirken sie als Kristallisationszentren, als „Keime“. Flächengitter stellen also die Keime für die Kristallbildung in der Sn-Schmelze⁷ dar. Bei großer Ausdehnung der Flächengitter-Bereiche (geringe Keimzahl) sind die erstarrten Schmelzen von Bi, Sb, Sn u. a. grobkristallin (Teilchengröße $> 10^{-2}$ mm), d. h. die Probe besteht aus einer kleinen Anzahl großer Kristallite.

Erhitzt man die Sn-Schmelze von 250 auf 750 °C, so werden die großen Flächengitter-Bereiche mit Streuung nach v. LAUE³ teilweise aufgelockert (Verringerung der Keimzahl). Dadurch steigt der Anteil an Flächengitter-Struktur mit Streuung nach DEBYE¹ auf das Fünffache an; der Anteil an Kugelmodell-Struktur bleibt dagegen praktisch unverändert (vgl. RICHTER, HANDTMANN u. BRÖZEL⁴). Mit wachsender Temperatur werden also die großen Flächengitter-

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

⁴ R. BRÖZEL, D. HANDTMANN u. H. RICHTER, Naturw. **49**, 202 [1962]. — H. RICHTER, D. HANDTMANN u. R. BRÖZEL, Z. Phys. [1963].

⁵ G. BREITLING u. H. RICHTER, Z. Phys. [1963], z. Zt. im Druck.

⁶ R. BRÖZEL, D. HANDTMANN u. H. RICHTER, Naturw. **49**, 129 [1962]. — R. BRÖZEL, D. HANDTMANN u. H. RICHTER, Z. Phys. **168**, 322 [1962].

⁷ Die Flächengitter der Bi-Schmelze sind mit der (001)-Ebene des Bi-Gitters bei kubischer Indizierung identisch

(vgl. LEONHARDT, RICHTER u. ROSSTEUTSCHER⁸). Eine niedrig indizierte Ebene des Gitters führt auch hier zur Kristallbildung. In der Literatur wird im allgemeinen verlangt, daß die Keime bereits die volle Symmetrie des zugehörigen Raumgitters besitzen; sie sollten daher mindestens eine Elementarzelle umfassen. Keime mit den (räumlichen) Abmessungen der Gitterzelle sind aber in den Metallschmelzen bisher nicht beobachtet worden.

⁸ R. LEONHARDT, H. RICHTER u. W. ROSSTEUTSCHER, Z. Phys. **165**, 121 [1961]. — H. RICHTER, Z. Phys., z. Zt. im Druck.

Bereiche, die nach v. LAUE³ streuen, teilweise zu kleinsten Bereichen mit Streuung nach DEBYE¹ aufgelockert, d. h. die Keimzahl wird bei Überhitzung der Schmelze immer stärker herabgesetzt. Beim Abkühlen der Sn-Schmelze tritt Keimbildung durch Vergrößerung der Flächengitter-Bereiche mit Streuung nach DEBYE¹ ein (vgl. Abb. 1).

II. Gitter mit metallischer Bindung

In der Au- und Ag-Schmelze sind die Bereiche mit Flächengitter-Struktur ausgedehnt, aber stark gestört (vgl. BREITLING u. RICHTER⁵), so daß die Streuung ausschließlich nach DEBYE¹ erfolgt, d. h. es fehlen hier die großen geordneten Flächengitter-Bereiche mit Streuung nach v. LAUE³. Damit liegen in den Schmelzen von Au und Ag lediglich Subkeime der Kugelmodell- und der Flächengitter-Struktur vor. Die Intensitätskurven von aufgeschmolzenem Au und Ag zeigen daher einen stetigen, ungestörten Verlauf. Nach Abb. 2 ist in der Nähe des Schmelzpunktes die Kugelmodell-Struktur stärker als die Flächengitter-Struktur vertreten; unmittelbar am Schmelzpunkt⁹ ist dieses Verhältnis sicherlich noch stärker zugunsten der Kugelmodell-Struktur verschoben. Gleichzeitig sollten die Subkeime der Kugelmodell-Struktur — wenigstens teilweise — größer geworden sein, um beim Kristallisationsprozeß als Keime¹⁰ zu dienen. Wegen des Fehlens jeglicher Flächengitter-Interferenzen ($hk0$) nach v. LAUE³ sind die Keime (Kugelmodell-Struktur) in der Au- und Ag-Schmelze erheblich kleiner als die Keime (Flächengitter-Struktur) in den Schmelzen von Bi, Sb, Sn u. a. Die Kugelmodell-Struktur, die in geschmolzenem Au und Ag vorherrschend ist, bestimmt hier die Kristallbildung. Bei einer Vielzahl von Keimen erstarrt die Au- bzw. Ag-Schmelze feinkristallin (Teilchengröße 10^{-2} bis 10^{-4} mm), d. h. die Probe besteht aus einer großen Anzahl kleiner Kristallite.

In den Schmelzen von Sn bei 750 °C und von Au in der Nähe des Schmelzpunktes (1063 °C) liegen weitgehend die gleichen Verhältnisse in Hinblick auf die Anteile der Subkeime beider Strukturen und und auch in Hinblick auf die Abstandsschwankungen der Atome vor (vgl. RICHTER, HANDTMANN u. BRÖZEL⁴ sowie BREITLING u. RICHTER⁵). Der wesentlichste Unterschied besteht darin, daß im aufgeschmolzenen

Sn noch Flächengitter mit Streuung nach v. LAUE³ vorkommen. Für das flüssige Hg bei Zimmertemperatur ist das Verhältnis von Kugelmodell- zu Flächengitter-Struktur dasselbe wie bei geschmolzenem Sn von 750 °C, d. h. es ist $\bullet \approx 1 \blacksquare$. Auch die Größe der Abstandsschwankungen der Atome ist praktisch die gleiche. Danach verhält sich das flüssige Hg bereits bei Zimmertemperatur wie andere Metallschmelzen bei sehr hohen Temperaturen.

Die Streukurven der Alkalimetall-Schmelzen zeigen wie die von aufgeschmolzenem Au und Ag einen ungestörten Verlauf, d. h. es fehlen die Flächengitter-Interferenzen ($hk0$) nach v. LAUE³. In den Alkalimetall-Schmelzen sind sicherlich auch die beiden Arten von Subkeimen vorhanden. Die Intensitätskurven kommen daher wie bei Au und Ag durch bloße Streuung nach DEBYE¹ an den Subkeimen der Kugelmodell- und der Flächengitter-Struktur zustande. Unmittelbar am Schmelzpunkt sollte die Flächengitter-Struktur dominierend sein; sie führt zur Kristallbildung; denn das raumzentrierte kubische Gitter läßt sich leicht aus Flächengittern mit quadratischer Gitterzelle erhalten.

III. Kristallisation bei Abkühlung der Schmelze

Der Kristallisationsprozeß aus der Schmelze ist in Abb. 3 schematisch dargestellt. In den einatomigen Metallschmelzen liegen unabhängig von der Gitterstruktur Subkeime mit Kugelmodell- und mit Flächengitter-Struktur nebeneinander vor. Bei Gittern mit homöopolarer Bindung wie Bi, Sb, Sn u. a. erfolgt die Kristallbildung beim Abkühlen der Schmelze über die LAUESche Flächengitterform, d. h. Flächengitter bilden hier die Keime für die



Abb. 3. Kristallbildung aus der Metallschmelze in schematischer Darstellung.

⁹ Bei Au und Ag stehen die diesbezüglichen Versuche noch aus.

¹⁰ Vorausgesetzt, daß die Kristallbildung nicht unmittelbar aus den Subkeimen heraus erfolgt.

Kristallbildung. Bei Gittern mit metallischer Bindung wie Au, Ag, Cu u. a. scheinen dagegen Keime mit Flächengitter-Struktur, also mit Streuung nach v. LAUE³, nicht vorhanden zu sein. Dieser unterschiedliche Kristallisationsvorgang ist sicherlich auf die Korngröße der erstarrten Schmelzen von entscheidendem Einfluß. Die Gitter mit 8er-Koordinaten wie z. B. die Alkalimetalle besitzen noch einen deutlichen homöopolaren Bindungsanteil, andererseits zeigen sie aber eine ausgeprägte metallische Leitfähigkeit (metallische Bindung). Diese Elemente sind offenbar zwischen den beiden Spalten der Abb. 3 einzuordnen.

Beim Abkühlen von Metallschmelzen behindert der jeweilige gitterfremde Subkeim die Ausbildung des Raumgitters. Beim Abschrecken „überhitzter“ Metallschmelzen kann die Kristallbildung sogar blockiert werden. Dabei entsteht die feste amorphe Phase mit Flüssigkeits-Struktur. Das amorphe Ge¹¹ und Te¹², die durch Abschrecken der Schmelze erhalten wurden, sind Beispiele hierfür (vgl. LEONHARDT, RICHTER u. ROSSTEUTSCHER⁸; insbesondere Tab. 8).

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

¹¹ A. F. HOLLEMAN u. E. WIBERG, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 40. bis 46. Auflage, Verlag Walter de Gruyter u. Co., Berlin 1958, S. 348.

¹² H. REMY, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 5. Auflage, Akademische Verlagsges., Leipzig 1950, I. Bd., S. 659.

Zur Kontrastbreite röntgenographisch abgebildeter Versetzungen

Von MANFRED WILKENS und FRIEDBERT MEIER

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung und dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule, Stuttgart

(Z. Naturforschg. **18 a**, 26—31 [1963]; eingegangen am 26. September 1962)

The breadths of the dislocation images, found by x-ray topography of nearly perfect crystals, are explained by two simple models. In the first model the breadth is determined by a critical value of the reflecting plane curvature near the dislocation line. In the second model a critical value of the reflecting plane disorientation is used. Both models are compatible with experimental values of image breadths. As it can be shown, the kinematical theory of dislocation contrast in electron transmission microscopy¹¹ is in better agreement with the first model.

In nahezu idealen Kristallen mit geringer Versetzungsdichte lassen sich die Versetzungen unter bestimmten experimentellen Anordnungen mit Hilfe von RÖNTGEN-Strahlen einzeln abbilden, so z. B. NEWKIRK¹, LANG², BORRMANN und Mitarb.³, BONSE⁴, GEROLD und MEIER⁵. Die Breite dieser Versetzungsbilder — im folgenden kurz Kontrastbreite genannt — ist durch wahrscheinlich sehr komplizierte Beugungserscheinungen an den Gitterverzerrungen in der Umgebung der Versetzungen gegeben. Um die beobachteten Kontrastbreiten verstehen zu können, müßten also diese Beugungserscheinungen theoretisch untersucht werden. Das stößt aber zur Zeit noch auf große Schwierigkeiten, da z. B. die von TAKAGI⁶ entwickelten partiellen Differentialglei-

chungen für das Wellenfeld im gestörten Kristall im Falle von Versetzungen nicht geschlossen integriert werden können. Die wesentlich einfachere Theorie von PENNING und POLDER⁷ kann dagegen in unmittelbarer Nähe der Versetzungen nicht angewandt werden.

Für eine Näherungsabschätzung der zu erwartenden Kontrastbreiten wird in der Literatur deshalb die Netzebenenendorientierung in der Umgebung der Versetzungen mit der endlichen Ansprechbreite der Reflexionskurve in Beziehung gebracht, siehe z. B. LANG² und BONSE⁴. AUTHIER⁸ und BONSE⁴ konnten so einige charakteristische Kontrasterscheinungen deuten. Wir kommen weiter unten in Abschnitt II auf dieses Modell (hinfort mit Modell B bezeichnet)

¹ J. B. NEWKIRK, Phys. Rev. **110**, 1465 [1958].

² A. R. LANG, J. Appl. Phys. **30**, 1748 [1959].

³ G. BORRMANN, W. HARTWIG u. H. IRMLER, Z. Naturforschg. **13 a**, 423 [1958].

⁴ U. BONSE, Z. Phys. **153**, 278 [1958].

⁵ V. GEROLD u. F. MEIER, Z. Phys. **155**, 387 [1959].

⁶ S. TAKAGI, im Druck.

⁷ P. PENNING u. D. POLDER, Philips Res. Rep. **16**, 419 [1961].

⁸ A. AUTHIER, Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. **84**, 115 [1961].