

# Die Röntgen-K-Absorptionsspektren des kubischen und hexagonalen Chroms\*

Von O. BRÜMMER, G. DRÄGER und H. BAUM

Aus dem Institut für experimentelle Physik der Universität Halle  
(Z. Naturforsch. 18 a, 1102–1106 [1963]; eingegangen am 2. August 1963)

Ergebnisse der Untersuchung des K-Absorptionsspektrums der kubischen und hexagonalen Form des Chroms werden mitgeteilt.

Der Einbau des Wasserstoffs im hexagonalen Chrom und sein Einfluß auf die K-Absorptionskante werden diskutiert. Die unterschiedlichen Feinstrukturen der beiden Chromformen lassen sich nach der KRONIGSchen Theorie erklären.

In der Literatur (siehe u. a. <sup>1</sup>) wird beim kubischen und hexagonalen Chrom verschiedentlich als von zwei Modifikationen gesprochen. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß die hexagonale Form nur bei Einlagerung von Wasserstoff existiert <sup>2</sup>.

In früheren Arbeiten <sup>3, 4</sup> konnte gezeigt werden, daß das hexagonale Chrom bei  $\sim 150^\circ\text{C}$  und Normaldruck oder bereits im Vakuum ohne Erhitzung unter Wasserstoffabgabe in die kubisch raumzentrierte Form übergeht. Das Verhältnis der Zahl der Chromatome zur Anzahl der freiwerdenden Wasserstoffatome hatte innerhalb der Fehlergrenzen stets den festen Wert 1 : 1.

In diesem Zusammenhang sind vergleichende Untersuchungen des K-Absorptionsspektrums der beiden Formen in zweifacher Hinsicht von besonderem Interesse:

Erstens sollte es möglich sein, aus dem Vergleich von Lage und Form der beiden Cr-K-Kanten Aussagen über den Bindungscharakter zwischen Cr und H im hexagonalen Cr-Gitter zu gewinnen. Wie eine Reihe von Autoren <sup>5</sup> gezeigt hat, ist beim Übergang vom reinen Metall zur Verbindung eine Modifizierung der Kante zu erwarten.

Zweitens besteht die Möglichkeit, den Einfluß des Gitteraufbaus auf die KRONIGSche Feinstruktur zu studieren. Nach KRONIG <sup>6</sup> soll die Feinstruktur allein vom Gittertyp und den Abmessungen der Elementar-

zelle abhängen. Die Minima der Absorption entsprechen den verbotenen Energiezonen des ausgestoßenen Photoelektrons im BRILLOUIN-Körper des Kristallgitters bzw. der BRAGGSchen Reflexion der Photoelektronen an den Netzebenen des Gitters. Ihre energetische Lage für den BRAGG-Winkel  $\Theta = 90^\circ$  ist durch die Beziehung

$$E = h^2/8 m d^2$$

gegeben, wobei  $h$  das PLANCKSche Wirkungsquantum,  $m$  die Elektronenmasse und  $d$  den Netzebenenabstand der betreffenden reflektierenden Netzebenenschar bedeuten. Die Energie aus obiger Formel ist nicht von der Kante, sondern vom Nullpotential des Kristalls her zu rechnen <sup>6, 7</sup>.

In neuerer Zeit festgestellte Diskrepanzen zwischen experimentellen Ergebnissen und der Theorie gaben Anlaß zu neuen theoretischen Ansätzen, nach denen vor allem die unmittelbare Umgebung des Atoms und weniger der Gitteraufbau selbst die Feinstruktur bestimmen. Diese Vorstellungen sollen hauptsächlich für die kantennahe Feinstruktur von Bedeutung sein <sup>8–11</sup>.

Unter diesen Umständen bieten die beiden vorliegenden Formen des Chroms eine Möglichkeit zur Überprüfung der KRONIGSchen Vorstellungen. Zu diesem Zweck müssen die experimentellen Feinstrukturen mit den nach der KRONIGSchen Theorie berechneten Strukturen verglichen werden.

\* Vorgetragen anlässlich der Physiker-Tagung in Leipzig am 2. April 1963 [siehe Phys. Verhandlg. 1–2 (1963), S. 13].

<sup>1</sup> W. A. WOOD, Phil. Mag. 24, 772 [1937].

<sup>2</sup> S. M. NEMNOWNOW, Zh. Tekhn. Fiz. (USSR) 18, 239 [1948].

<sup>3</sup> G. SUWALSKI, Diplomarbeit, Halle 1958.

<sup>4</sup> O. BRÜMMER u. G. SUWALSKI, Naturwiss. 46, 223 [1959].

<sup>5</sup> A. FAESSLER, siehe zusammenfassende Darstellung in Landolt-Börnstein, I. Bd., 4. Teil (1955), S. 847.

<sup>6</sup> R. DE KRONIG, Z. Phys. 70, 317 [1931]; 75, 191, 468 [1932].

<sup>7</sup> C. KURYLENKO, Extrait du Bull. Soc. Roy. Sci. Liège Nr. 5, 6 [1946].

<sup>8</sup> T. HAYASHI, Sci. Rep. Tôhoku Univ. 33, 123, 185 [1949]; 34, 185 [1950].

<sup>9</sup> T. SHIRAIWA, T. ISHIMURA u. M. SAWADA, J. Phys. Soc., Japan 13, 847 [1958].

<sup>10</sup> T. SHIRAIWA, J. Phys. Soc., Japan 15, 240 [1960].

<sup>11</sup> M. SAWADA, K. TSUTSUMI u. A. HAYASE, J. Phys. Soc., Japan 12, 628 [1957].



## Experimentelles

Die Herstellung der Präparate erfolgte durch elektrolytische Abscheidung aus einem Chromsäurebad (400 g  $\text{CrO}_3/\text{l} + 0,75\% \text{H}_2\text{SO}_4$ , bezogen auf den Chromsäureanteil des Bades) mit pulsierendem Gleichstrom von 0,25 A/cm<sup>2</sup> bei 20 °C. Es waren freitragende Cr-Folien mit einer Massenbelegung von 2–3 mg/cm<sup>2</sup> erforderlich. Die Abscheidung erfolgte daher auf Kupferblech von 0,1 mm Dicke, welches anschließend in Ammoniumpersulfat abgelöst wurde. Diese Präparate waren rein hexagonal, wie DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen ergaben. Die kubische Form wurde durch vierstündiges Tempern der hexagonalen Proben bei 180 °C gewonnen (Abb. 1). Kürzere Temperzeiten bei 150 °C ergaben gemischte Proben, deren prozentuale Zusammensetzung sich ebenfalls aus DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen bestimmen ließ.

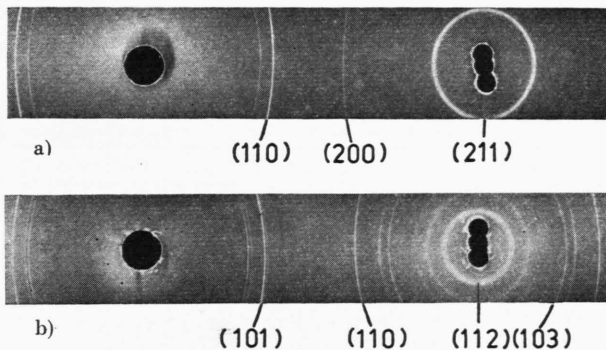


Abb. 1. DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen der beiden Cr-Formen mit  $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung. a) kubisch-raumzentrierte Form, b) hexagonale Form.

Die Registrierung der Absorptionsspektren auf Film erfolgte in einem Hochvakuum-spektrographen<sup>12</sup> mit einem gekrümmten Quarzkristall durch Reflexion an der (10 $\bar{1}$ 1)-Ebene in 2. Ordnung. Die mittlere Dispersion im untersuchten Spektralbereich betrug 4,45 XE mm<sup>-1</sup>  $\cong$  13,5 eV mm<sup>-1</sup>. Die erforderliche Bremsstrahlung wurde an einer Mo-Anode bei 9 kV erzeugt. Als Referenzlinien, die ebenfalls auf den Film exponiert wurden, dienten  $\text{MnK}\alpha_1$ ,  $\text{MnK}\alpha_2$  und  $\text{MnK}\beta_1$ .

Um das hexagonale Cr vor der Umwandlung durch Entgasen im Hochvakuum-spektrographen zu schützen, befanden sich sämtliche Präparate während der Aufnahme in einer druckdichten Kassette mit Perlonfenstern unter Atmosphärendruck.

Der relative Intensitätsverlauf  $I$  wurde durch Ausphotometrieren der Filme gewonnen. Die spektrale Verteilung  $I_0$  der Primärintensität ergab sich aus Nullaufnahmen, die ohne Präparat exponiert wurden. Somit konnte auch der Intensitätsverlauf  $I/I_0$  bestimmt werden, aus dem sich der Wert des Absorptionskoeffizienten  $\mu$  nach der Formel  $I/I_0 = e^{-k\mu}$  berechnete. Graphisch dargestellt wird die Größe  $k\mu$ , wobei  $k$  die nicht genau bekannte Präparatdicke bedeutet.

## Ergebnisse

Die Abb. 2 zeigt den Verlauf von  $k\mu$  für hexagonales und kubisches Cr in Abhängigkeit von Wellenlänge bzw. Photonenergie. Die K-Kante des hexagonalen Cr weist nahezu die Form einer arctg-Kurve auf. Der Wendepunkt liegt bei 2065,8 XE  $\cong$  5989,2

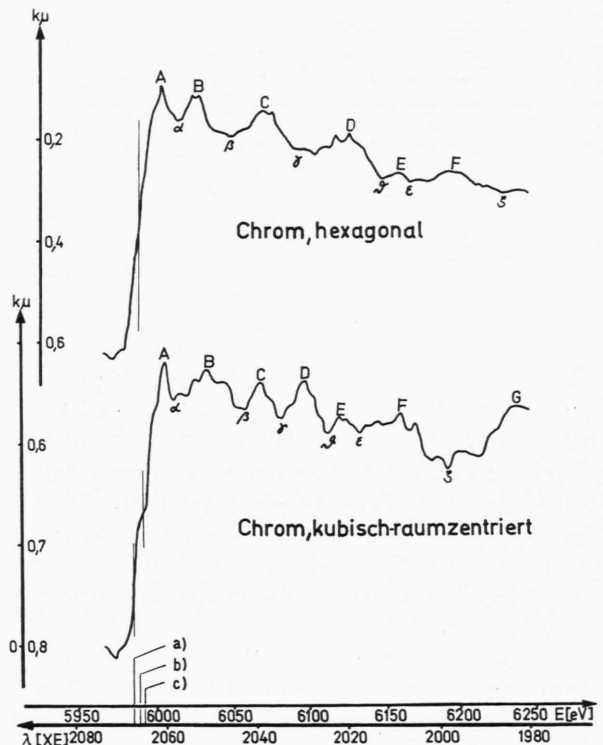


Abb. 2. K-Absorptionsspektren der beiden Cr-Formen. Die Markierungen auf der Abszisse bedeuten: a) Lage der K-Kante bzw. FERMI-Grenze des kubischen Chroms bei Auswertung nach BOROWSKI (2067,1 XE), b) Lage der K-Kante des hexagonalen Chroms (2065,8 XE), c) Lage des Wendepunktes der Stufe in der K-Kante des kubischen Chroms (2064,9 XE).

eV. Die Kantenlage des kubischen Cr läßt sich weniger genau bestimmen, da in der Kantenmitte die für die Übergangsmetalle typische Stufe auftritt. Der Wendepunkt der Stufe, der sich etwa in halber Höhe der Kante befindet, liegt bei 2064,9 XE  $\cong$  5991,8 eV. Nach theoretischen Vorstellungen von BOROWSKI<sup>13</sup>, die in der Diskussion behandelt werden, entspricht die Lage der FERMI-Grenze im Metall und damit auch die der K-Kante dem Wendepunkt des Kurvenstückes zwischen Kantenbeginn und Stufe. Dieser Punkt liegt bei 2067,1 XE  $\cong$  5985,4 eV.

<sup>12</sup> G. BECHERER, O. BRÜMMER u. H. ILTZSCHE, Exp. Tech. Physik 6, 31 [1958].

<sup>13</sup> J. B. BOROWSKI, siehe M. A. BLOCHIN, Physik der Röntgenstrahlen, VEB Verlag Technik, Berlin 1957, S. 390.

Die Feinstruktur auf der kurzwelligen Seite der Kante hat für die beiden Chromformen einen verschiedenartigen Verlauf (Tab. 1).

	kub. Cr	hex. Cr
A	13,2	15
$\alpha$	19,7	26
B	41	36
$\beta$	66	59
C	77	81
$\gamma$	90	112
D	106	136
$\delta$	120	161
E	129	168
$\varepsilon$	142	178
F	168	212
$\zeta$	201	—
G	244	—

Tab. 1.  
Energieabstand  
der Feinstruktur  
der beiden Cr-Formen  
vom Wendepunkt  
der Stufe in der  
K-Kante (kub. Cr)  
bzw. von der K-Kante  
(hex. Cr) in eV.

### Auswertung und Diskussion

Wie oben beschrieben, unterscheiden sich die K-Kanten der beiden Cr-Formen nach Lage und Gestalt. Besonders auffallend ist die Stufe, die beim kubischen Cr auftritt und die genaue Festlegung von Kantenlage und FERMI-Grenze erschwert. Diese Stufe zeigte sich auch bei kubischem Chrom, welches nicht durch thermische Umwandlung aus der hexagonalen Form, sondern direkt aus der Schmelze gewonnen war.

Nach Untersuchungen von BOROWSKI<sup>13</sup> an den Übergangselementen zwischen 22 (Ti) und 29 (Cu) ist diese Erscheinung so zu erklären, daß der Anstieg des Absorptionskoeffizienten  $\mu$  bis zur Stufe den Photoelektronenübergängen in das nicht voll besetzte 3d-Band entspricht. Der Wendepunkt dieses Kurventeils entspricht somit auch der Lage der FERMI-Grenze bei 2067,1 XE. Der weitere Anstieg von  $\mu$  rührt von den Übergängen in das beginnende 4p-Band her.

Der relativ glatte Verlauf der Kante beim hexagonalen Chrom läßt eine Auffüllung des 3d-Bandes als Folge der Wasserstoffeinlagerung und eine damit verbundene Glättung der Stufe vermuten. Daneben ist auch die veränderte Kristallstruktur zu berücksichtigen, die Form und Lage der FERMI-Grenze beeinflusst.

Die K-Kante des hexagonalen Cr ist gegen die des kubischen Cr um etwa 3,8 eV nach höheren Energien verschoben. Im Vergleich zu den bei chemischen Verbindungen des Cr gemessenen Kantenverschiebungen von 7 bis annähernd 20 eV<sup>5</sup> ist die hier gefundene Verschiebung gering. Dies spricht für eine sehr

lockere Bindung des Wasserstoffs im hexagonalen Cr, die jedoch nach einem festen stöchiometrischen Verhältnis erfolgt, wie das bei der Umwandlung gemessene feste Atomverhältnis zeigt.

Ergänzende Untersuchungen an teilweise umgewandelten Proben ergaben, daß es sich bei ihnen um ein reines Gemisch der beiden Cr-Formen handelt. Das folgte aus DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen und den entsprechenden Absorptionsspektren. Sie stellen eine anteilmäßige Überlagerung der abgebeugten Intensitäten bzw. der Absorptionskoeffizienten des kubischen und hexagonalen Chrms dar.

Für den Vergleich der experimentellen und der theoretisch zu erwartenden Feinstruktur wird die Darstellung der relativen Durchlässigkeit  $I/I_0$  gewählt (Abb. 3 und 4). Durchlässigkeitsmaxima bzw. Absorptionsminima müßten an den von der KRONIGSchen Formel geforderten Stellen liegen. Ihre Markierung auf der Energieskala durch Säulen, deren Höhe gleich der Flächenhäufigkeit der betreffenden Netzebenenschar ist, bietet noch keine befriedigende Vergleichsmöglichkeit zwischen Theorie und Experiment (siehe die unteren Darstellungen in Abb. 3 und 4).

Deshalb wurde eine von KURYLENKO<sup>7</sup> verbesserte Methode benutzt, die jedes Durchlässigkeitsmaximum durch ein Dreieck folgender Eigenschaften charakterisiert. Die energetische Lage des Dreiecks wird durch die KRONIGSche Formel bestimmt. Höhe bzw. Breite desselben sind proportional zur Stärke der betreffenden Photoelektronenreflexion bzw. zur Breite der verbotenen Energiezone. Beide Größen ergeben sich aus der Berechnung der FOURIER-Koeffizienten des Gitterpotentials<sup>14</sup>. Der Abstand des Nullpotentials von der K-Kante wurde als energetischer Radius der FERMI-Kugel unter der Annahme von einem Valenzelektron pro Cr-Atom berechnet<sup>6,7</sup>. Er stimmte mit dem experimentell gefundenen Wert gut überein, der durch gegenseitige Verschiebung der berechneten und experimentellen Feinstruktur bis zur Deckung der beiden Strukturen ermittelt wurde.

Für die Berechnung der Feinstruktur ist die genaue Kenntnis der Gitterstrukturen notwendig. Diese war beim kubisch raumzentrierten Cr ( $a = 2,885 \text{ \AA}$ ) vorhanden, während beim hexagonalen Cr, besonders im Hinblick auf den eingelagerten Wasserstoff, folgende Strukturannahme gemacht wurde. Das Cr

<sup>14</sup> H. BETHE, Ann. Phys., Lpz. **87**, 55 [1928].

Abb. 3. Zum Vergleich der experimentellen und der theoretischen Feinstruktur des kubischen Chrms. a) KRONIGSche Darstellung. b) Dreiecksdarstellung nach KURYLENKO mit Netzebenenindizierung. c) Theoretische Kurve, erhalten aus der Summation über die Dreiecke; unten: genaue Summe, oben: in Ordinatenrichtung gestaucht (zwecks besserer Anpassung an die experimentelle Kurve oberhalb 200 eV stärker gestaucht und angehoben). d) Experimentelle Kurve.

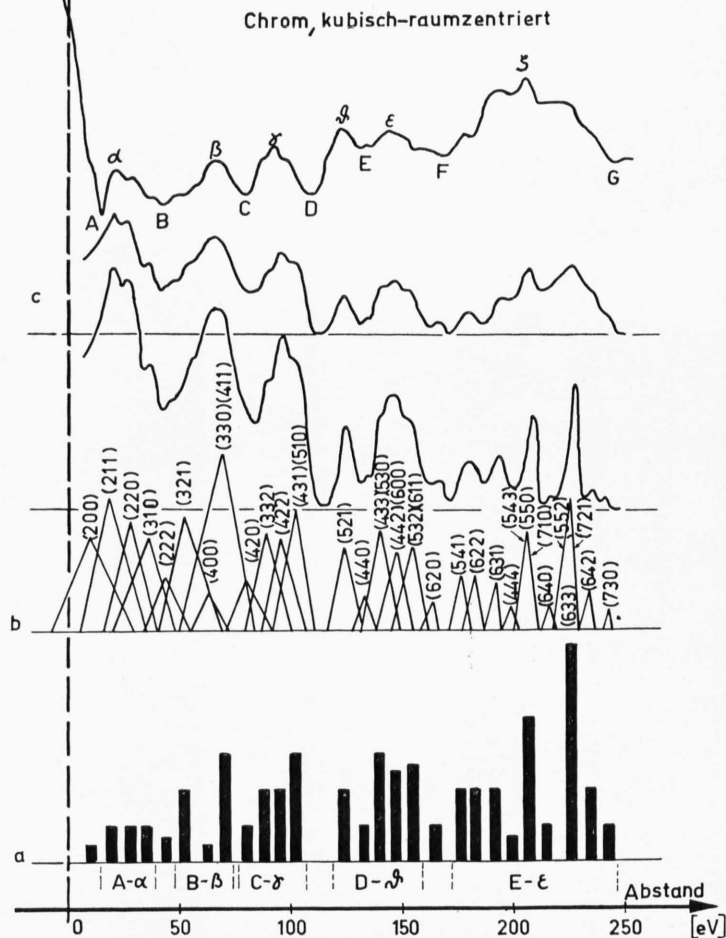
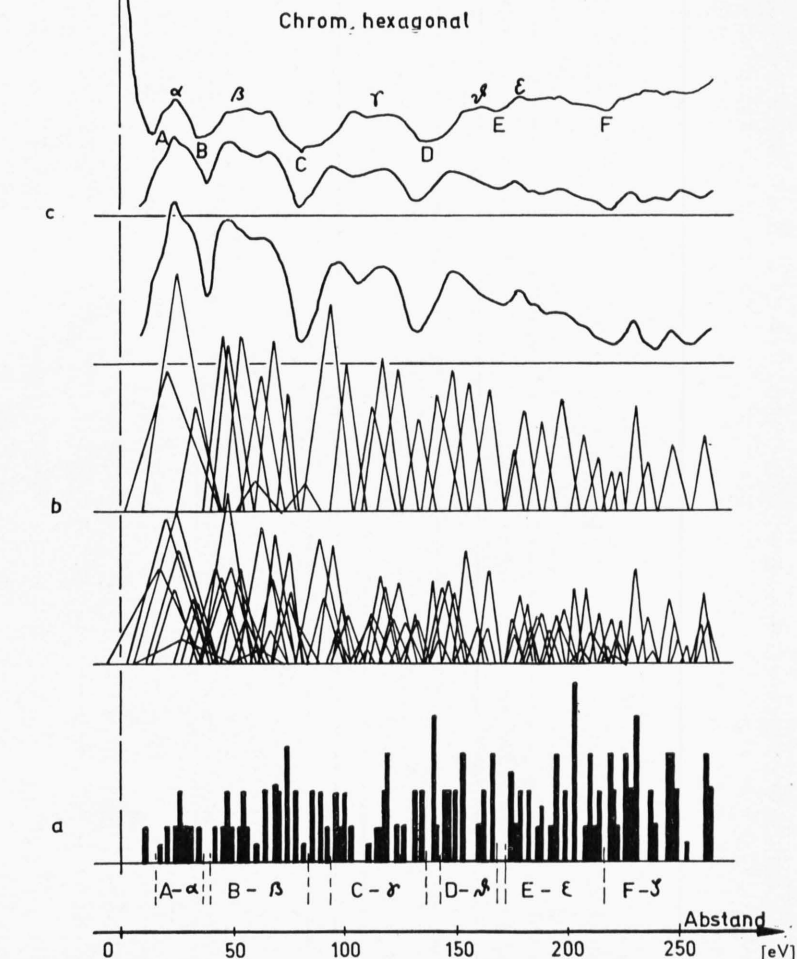


Abb. 4. Zum Vergleich der experimentellen und der theoretischen Feinstruktur des hexagonalen Chrms. a) KRONIGSche Darstellung. b) Dreiecksdarstellung nach KURYLENKO; unten: Dreiecksdarstellung für alle reflektierenden Netzebenen, oben: Zusammenfassung mehrerer Dreiecke zur Vereinfachung der Rechnung. c) Theoretische Kurve, erhalten aus der Summation über die Dreiecke; unten: genaue Summe, oben: in Ordinatenrichtung gestaucht. d) Experimentelle Kurve.





bildet ein Gitter mit hexagonal dichtester Kugelpackung ( $a = 2,717 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,63$ <sup>15</sup>). Die Lagekoordinaten der Cr-Atome in der hexagonalen Elementarzelle sind also  $[0, 0, 0]$  und  $[\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}]$ . Entsprechend dem früher von uns gemessenen Atomverhältnis entfallen auf die beiden Cr-Atome 2 H-Atome. Diese müssen aus Gründen des Raumbedarfs die Koordinaten  $[\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}]$  und  $[\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}]$  haben

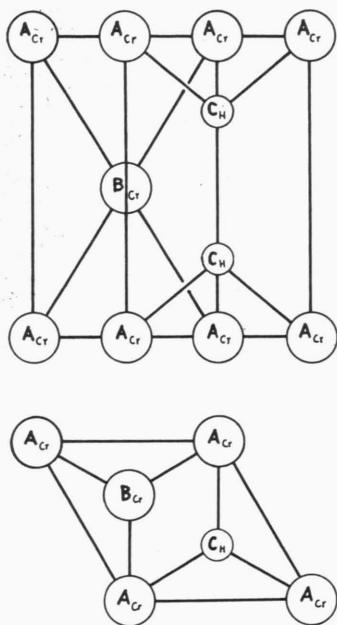


Abb. 5. Hypothetische Elementarzelle des hexagonalen Chroms in Seiten- (oben) und Aufsicht (unten). Die Buchstaben A, B, C bezeichnen die Lagen der dichtgepackten Kugelschichten. Die Indizes beziehen sich auf die Atomart.

<sup>15</sup> O. BRÜMMER u. W. MICHEL, Phys. Verhandl. 12, 1–3 [1961].

(Abb. 5). Setzt man das hexagonale Cr-Gitter aus dichtestgepackten Kugelschichten in der Folge AB AB zusammen, so ist der Wasserstoff in Form solcher Kugelschichten in C-Stellung zwischen den Cr-Schichten eingebaut. Die Folge lautet also

$$A_{Cr} C_H B_{Cr} C_H A_{Cr} C_H B_{Cr} \dots^{16}.$$

Wegen des geringen Beitrages, den der Wasserstoff zu den FOURIER-Koeffizienten des Gitterpotentials liefert, brauchten nur die Cr-Atome in ihrer oben angeführten Lage berücksichtigt werden. Die beiden berechneten Feinstrukturen sind somit charakteristisch für polykristalline Substanzen mit kubisch raumzentriertem bzw. hexagonal dichtestgepacktem Gitter. Ihre Übereinstimmung mit den experimentellen Kurven ist überraschend gut. Bemerkenswert ist vor allem, daß sie bis in unmittelbare Kantennähe reicht, wo ein strukturunabhängiger Absorptionsverlauf erwartet wird. Beim kubischen Cr ist es sogar möglich, die meisten Absorptionsminima über die Dreiecksnäherung den entsprechenden Netzebenen zuzuordnen.

Damit konnte zumindest im vorliegenden Falle der beiden Gitterformen des Cr gezeigt werden, daß die KRONIGSche Theorie die RÖNTGEN-Absorptionsfeinstruktur an der K-Kante gut erklärt. Entsprechende Untersuchungen am kubisch flächenzentrierten und hexagonal dichtestgepackten Kobalt sind in Vorbereitung.

Dem Direktor des Instituts für experimentelle Physik, Herrn Prof. Dr. W. MESSERSCHMIDT, danken wir für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse.

<sup>16</sup> Nach brieflicher Mitteilung von Herrn Dr. KLEINSTÜCK, Dresden, ergab sich nach neueren neutronographischen Untersuchungen für das hexagonale Cr der Anti-Ni-As-Typ, was unsere Strukturannahme bestätigt.