

Gefügeformen im Eutektikum InSb—NiSb

A. MÜLLER und M. WILHELM

Forschungslaboratorium Erlangen der Siemens-AG

(Z. Naturforschg. 22 a, 264—269 [1967]; eingegangen am 4. November 1966)

Im anomalen Eutektikum InSb—NiSb können drei Arten des Matrixgefüges unterschieden werden: polykristallin, monokristallin, faserig. Gewinnung von Eutektikum der drei Gefügearten, sowie deren Einfluß auf die Ausrichtung des nadeligen, eingeschlossenen Gefügebestandteils NiSb werden beschrieben. Der Quotient aus Besetzungsdichte der Nadeln und Kristallisationsgeschwindigkeit ist konstant und gleich $8,2 \times 10^4 \text{ min/mm}^3$.

InSb bildet mit 1,8 Gew.-Proz. NiSb ein binäres Eutektikum. Das eutektische Gefüge ist diskontinuierlich: NiSb liegt in Form nadeliger Kristalle vor, die allseitig von der InSb-Matrix umschlossen sind^{1, 2}. Eutektische Legierungen, die durch gerichtetes Erstarren ihrer Schmelzen entstanden sind, besitzen polykristalline Matrix mit im allgemeinen unregelmäßig geformten InSb-Körnern. Daneben werden jedoch auch langgestreckte, faserartige Körner beobachtet, die aus Scharen von Zwillingen aufgebaut sind. Bei Verwendung geeigneter Keime kann Eutektikum gewonnen werden, dessen Matrix nur eine der beiden Gefügearten — monokristallin bzw. faserartig — zeigt.

Der nadelige, eutektische Gefügebestandteil NiSb des anomalen Eutektikums erweist sich nach gerichteter Kristallisation vorzugsweise in derselben Richtung angeordnet. Darüber hinaus scheint jedoch die Art des Matrixgefüges die Güte der Nadelausrichtung zu beeinflussen. Es wurden größere Barren des Eutektikums mit polykristalliner, einkristalliner und faseriger Matrix hergestellt und metallographisch untersucht. Als Ausgangsmaterialien dienten: In 99,999% (NV Hollandse Metallurgische Industrie Billiton, Arnheim, Holland); Sb 99,9999% (Unterharzer Berg- und Hüttenwerke GmbH, Goslar) und Ni 99,995% (Koch Light Laboratories Ltd., Colnbrook, England).

Barren mit ausschließlich eutektischem Gefüge wurden durch Erstarren homogener Schmelzen aus InSb und 1,8 Gew.-Proz. NiSb in bekohten, horizontal liegenden Quarzbooten unter Ar als Schutzgas gewonnen. Hierzu wurden In und Sb in äquivalenten Mengen und NiSb verwendet. NiSb kann unschwer durch Schmelzen von Ni und Sb im ge-

sandstrahlten Quarzboot unter Ar und nachfolgender gerichteter Erstarrung erhalten werden. Die rosafarbene intermetallische Verbindung erfuhr stets eine Reinigung durch mehrmaliges Zonenschmelzen.

I. Eutektikum InSb—NiSb mit polykristalliner InSb-Matrix

a) Ausrichtung der NiSb-Nadeln

Werden Schmelzen mit eutektischer Konzentration an InSb und NiSb rasch und ungerichtet zum Erstarren gebracht, dann erhält man Polykristalle mit regellos verteilten InSb-Körnern beliebiger Form. Die NiSb-Nadeln besitzen nur in mikroskopischen Bereichen einheitliche Ausrichtung, Abb. 1* (200mal). Ein anderes Gefügebild erhält man, wenn die Schmelze gerichtet kristallisiert. Dies geschieht durch einseitiges Erstarren oder Zonenschmelzen unter Bedingungen, die gleichmäßiges, ungestörtes Wachstum des Eutektikums erlauben³. Die Matrix des so gewonnenen Polykristalls besteht aus Körnern, die vorwiegend in Wachstumsrichtung des Barrens gestreckt sind, Abb. 2. Hat man während der Kristallisation durch geeignete Heizung und Kühlung für eine ebene Phasengrenze fest-flüssig gesorgt, so bildet Nickelantimonid Nadeln, deren Längsachsen von der Wachstumsrichtung des Polykristalls weitaus weniger abweichen als von einer dazu senkrechten Richtung. Es wurde versucht, ein Bild von der Ordnung der Nadelausrichtung zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden auf einer Fläche parallel zur Wachstumsrichtung eines Barrens (Kristallisationsgeschwindigkeit 1 mm/min) an mehreren Stellen die Richtungen von Nadellängsachsen bestimmt. Die zu un-

¹ H. WEISS u. M. WILHELM, Z. Phys. 176, 399 [1963].

² A. MÜLLER u. M. WILHELM, J. Phys. Chem. Solids 26, 2021 [1965].

* Abb. 1, 2, 5—9, 11—15 auf Tafel S. 264 a—d.

³ A. MÜLLER u. M. WILHELM, Z. Naturforschg. 20 a, 1190 [1965].



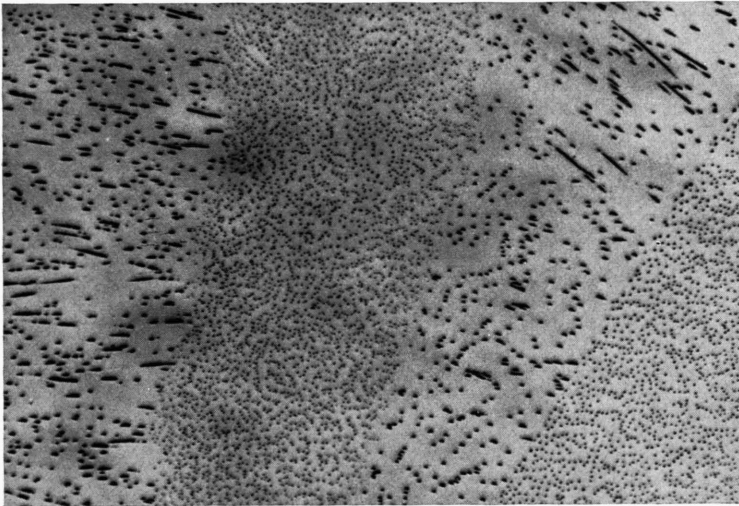


Abb. 1. Gefüge von ungerichtet kristallisiertem Eutektikum; willkürliche Lage der NiSb-Nadeln, teilweise lotrecht zur Probenfläche. Hier wie bei allen Abbildungen wurde, wenn nicht anders angegeben, die Probe geschliffen und mit Aerosil/FeCl₃/Glykol/Wasser auf Samt poliert; 200-mal.

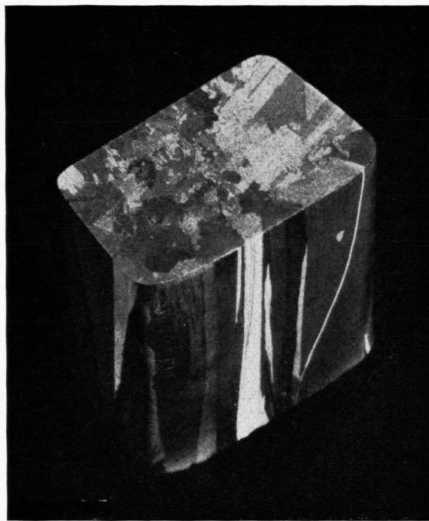


Abb. 2. Matrixgefüge eines Barrens, der durch gerichtete Kristallisation entstand; geätzt mit verdünntem CP4 (20 Vol.-Teile HNO₃, 15 Vol.-Teile HF, 12 Vol.-Teile CH₃COOH, 0,24 Vol.-Teile Br₂, 50 Vol.-Teile H₂O); natürliche Größe.

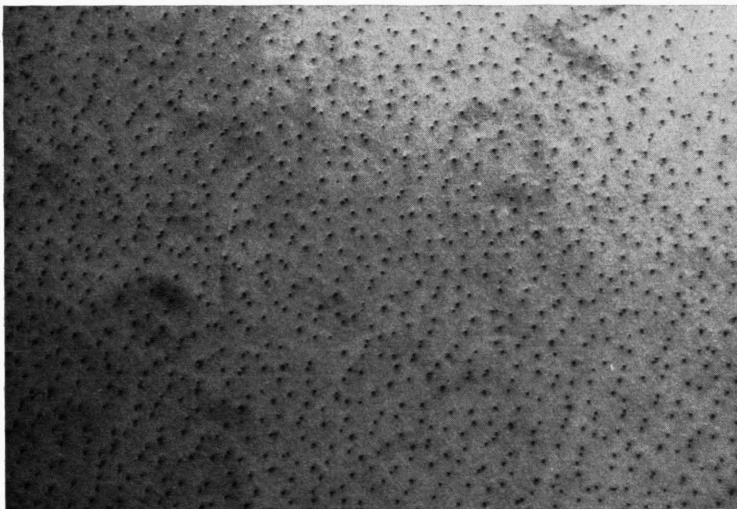


Abb. 5. Eutektisches Gefüge auf einer Fläche senkrecht zur Kristallisationsrichtung einer Probe ($v=1$ mm/min); 500-mal.

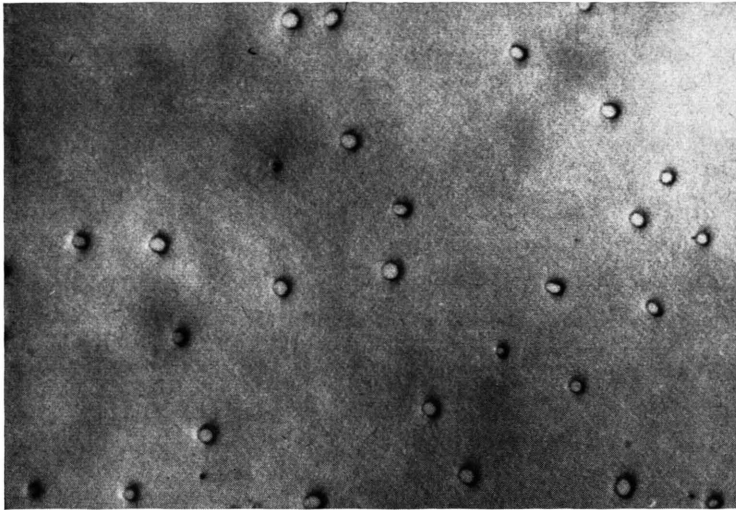


Abb. 6. wie Abb. 5; $v=0,01$ mm/min;
500-mal.

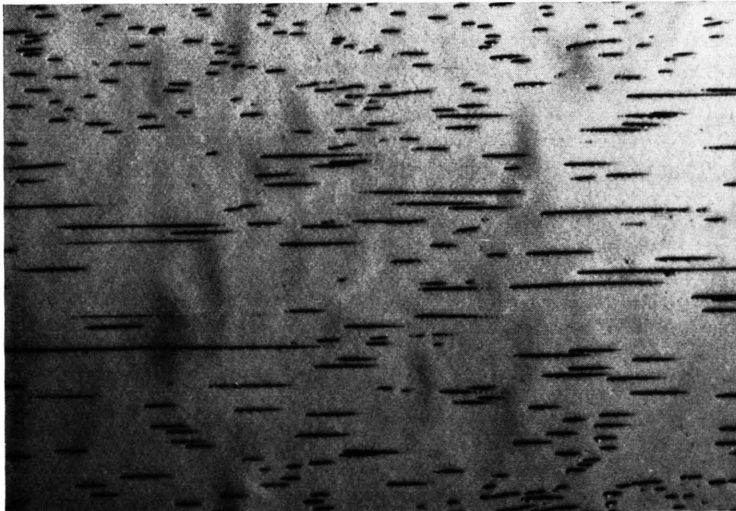


Abb. 7. Eutektisches Gefüge auf einer Fläche parallel zur Kristallisationsrichtung einer Probe ($v=1$ mm/min); 200-mal.



Abb. 8. Geringe Entmischung des Eutektikums bei langsamer Kristallisation ($v=0,01$ mm/min). Grobe NiSb-Kristallite an der Unterseite des Barrens durch eine schmale Zone von InSb vom eutektischen Gefüge getrennt; Schnitt senkrecht zur Kristallisationsrichtung; 200-mal.

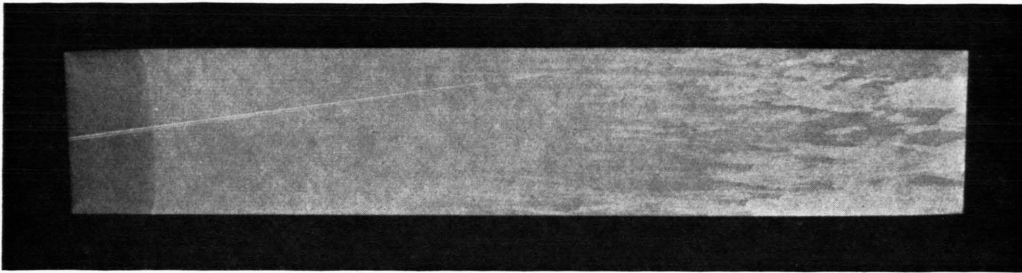


Abb. 9. Eutektikum mit einkristalliner Matrix; links InSb-Keim mit Zwillingen; natürliche Größe.



Abb. 11. In CP4 geätzte In{111}-Matrixfläche des Eutektikums; zahlreiche Ätzgruben und NiSb-Nadeln parallel der längeren Bildkante; 500-mal.

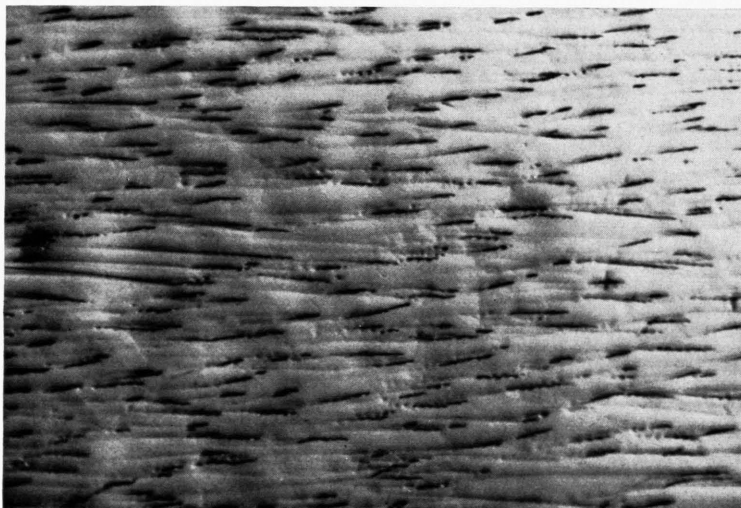


Abb. 12. In CP4 geätzte Sb{111}-Matrixfläche des gleichen Kristalls; Ätzgruben werden nicht gebildet; 500-mal.

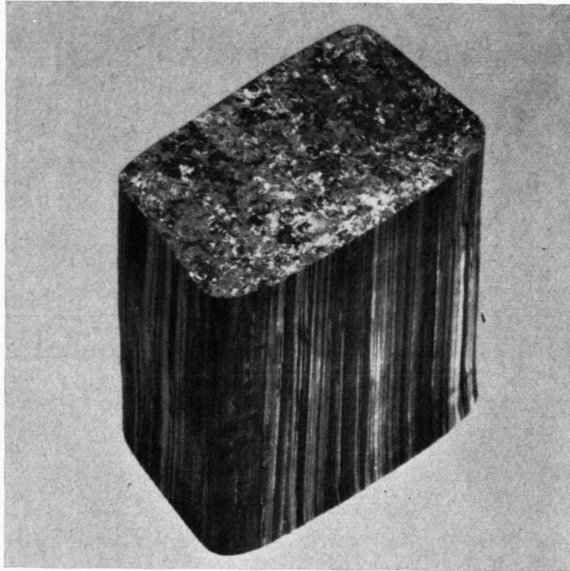


Abb. 13. Eutektikum mit faserartiger InSb-Matrix; Wachstumsrichtung senkrecht zur Stirnfläche; in verdünntem CP_4 geätzt; natürliche Größe.

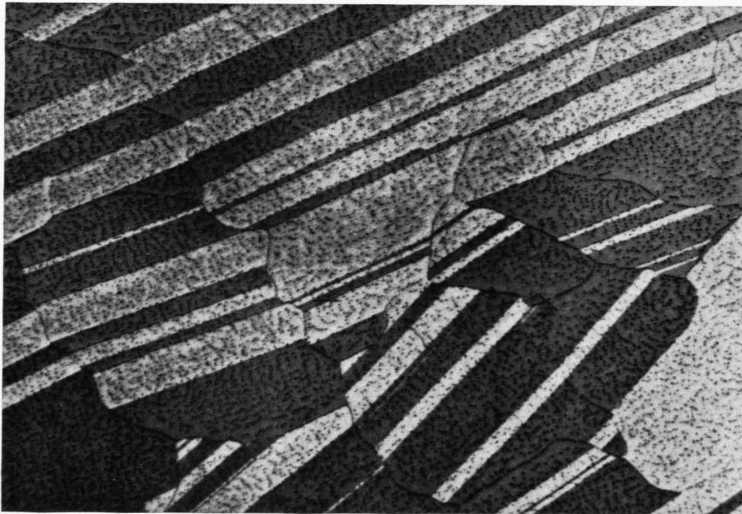


Abb. 14. Eutektisches Gefüge und Matrix-Gefüge im Faserkristall auf einer Querschnittsfläche, deren Normale 20° gegen die Faserrichtung geneigt ist; im CuSO_4 -Bad geätzt; 200-mal.

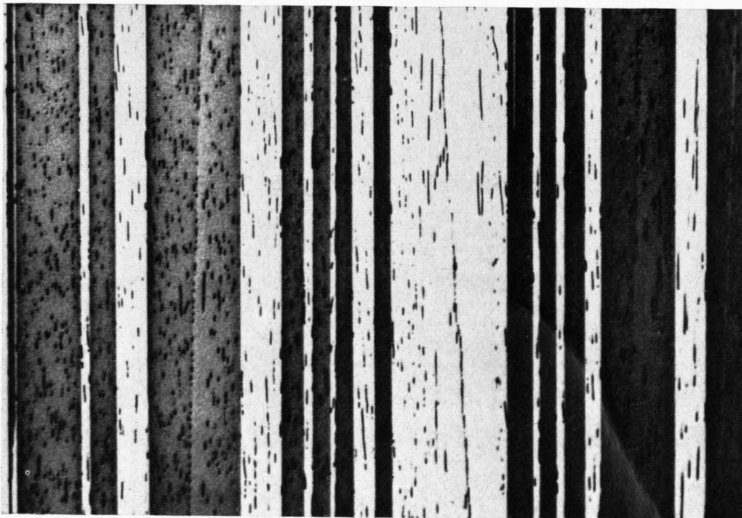


Abb. 15. Schnitt parallel zur Faserrichtung entsprechend der kürzeren Bildkante; Aufreihung von Nadeln an Korngrenzen; geätzt im CuSO_4 -Bad; 100-mal.

tersuchende Fläche war mit Diamantpaste vorpoliert und mit einer Suspension von Aerosil in einer Lösung von 8 ml 1-m. FeCl₃, 12 ml Wasser und 20 ml Glykol feinpoliert worden. Diese Präparation ergibt geringe Rauigkeiten und nur schwache Welligkeit des Schliffes. Es wurden deshalb auf der Probe nur diejenigen Nadeln auf ganzer Länge sichtbar, die in unmittelbarer Nähe der angeschliffenen Flächen gewachsen waren und parallel zu ihr verlaufen. Alle Nadeln, die zur Schlißfläche mehr als etwa 5° geneigt waren, wurden bei der Politur angeschnitten. Ihr ovaler Querschnitt erlaubte keine Richtungsbestimmung. An jeder Meßstelle wurden mit Hilfe des Mikroskops die Abweichungen der Nadelrichtungen von der Barrenlängsachse an wenigstens 100 Nadeln bestimmt. Die gefundenen Werte wurden in Gruppen eingeteilt, die sich jeweils um 2,3° unterschieden. Die Häufigkeitsverteilung der Nadelrichtungen ist in Abb. 3 für sechs ausgewählte Meßpunkte dargestellt. Die erhaltenen Ergebnisse haben sich als typisch für die Richtungsbestimmung an beliebigen Stellen auf Barrenlängsschnitten erwiesen, sofern diese Barren durch gerichtete Kristallisation entstanden sind. Es kann festgestellt werden, daß Richtungen benachbarter Nadeln bis zu 30° verschieden sein können und daß ihre Abweichung von der Wachstumsrichtung des Barrens maximal 20° beträgt. Die Richtungen von mindestens der Hälfte aller Nadeln weichen von der Kristallisationsrichtung nicht mehr als 10° ab. Diese Regel wird stets gefunden, wenn die Schmelze frei von Verunreinigungen, gerichtet und mit ebener Phasengrenze festflüssig bei Einhaltung der unter ³ beschriebenen thermischen Bedingungen erstarrt. Die Geschwindigkeit der Kristallisation ist zwischen 0,05 und 3 mm pro Min. ohne Einfluß auf die Nadelausrichtung.

b) Einfluß der Kristallisationsgeschwindigkeit

Die Kristallisationsgeschwindigkeit bestimmt jedoch die Anzahl der Nadeln im Eutektikum. Ein Maß für sie ist die Besetzungsdichte, das ist die Anzahl der Durchstoßpunkte von Nadeln je Flächeneinheit auf einer zu ihrer Wachstumsrichtung senkrechten Ebene. Die Abhängigkeit der Besetzungsdichte von der Kristallisationsgeschwindigkeit wurde an Barren untersucht, die durch einseitiges Erstarren von Schmelzen mit Geschwindigkeiten von 0,01 bis 2,75 mm/min erhalten worden waren. Es ergab sich, daß die mittlere Besetzungsdichte *n* direkt proportional der Kristallisationsgeschwindigkeit *v* ist, wo-

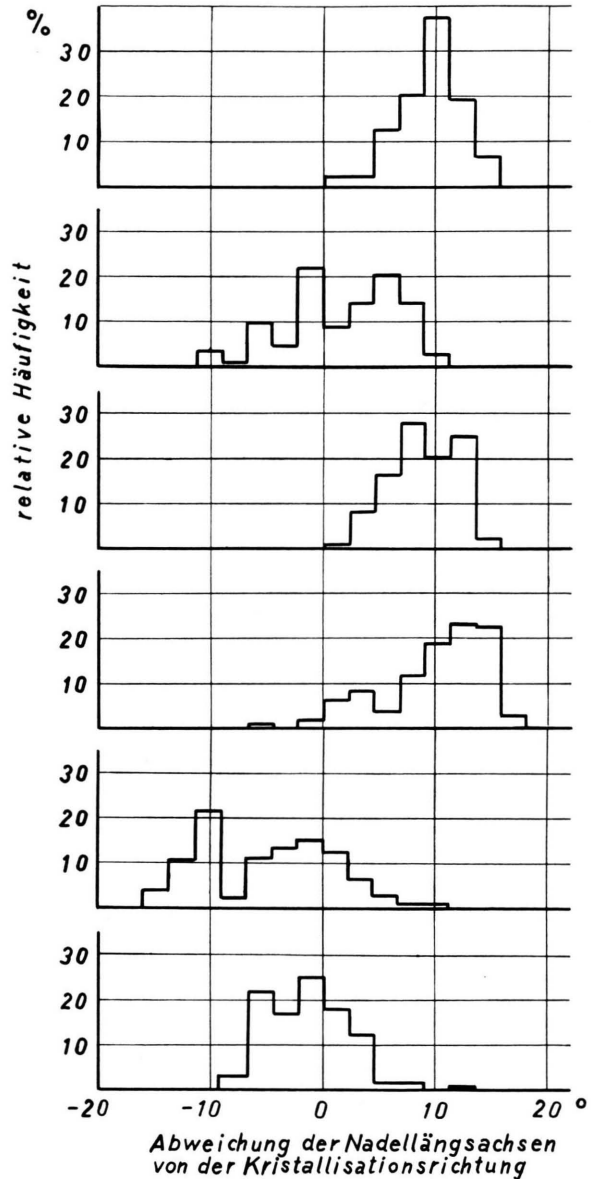


Abb. 3. Relative Häufigkeit der Richtungen von Nadellängsachsen an sechs ausgewählten Stellen auf einer Fläche parallel zur Kristallisationsrichtung (Krist.-Richtung $\hat{=}$ 0°).

bei die Proportionalitätskonstante den Wert $8,2 \cdot 10^4$ min/mm³ besitzt. In Abb. 4 ist dieses Ergebnis graphisch dargestellt. Die Beziehung $n/v = \text{const}$ kann aus Theorien über das Zustandekommen interlamellarer Abstände in binären Eutektika abgeleitet werden, die von verschiedenen Autoren, erstmals von TILLER, erarbeitet⁴ und für Eutektika mit nadeli-

⁴ W. A. TILLER, Liquid Metals and Solidification, Amer. Soc. Metals, Cleveland, Ohio 1958, S. 276. — G. A. CHADWICK, Progr. Mater. Sci. 12, No. 2 [1963].

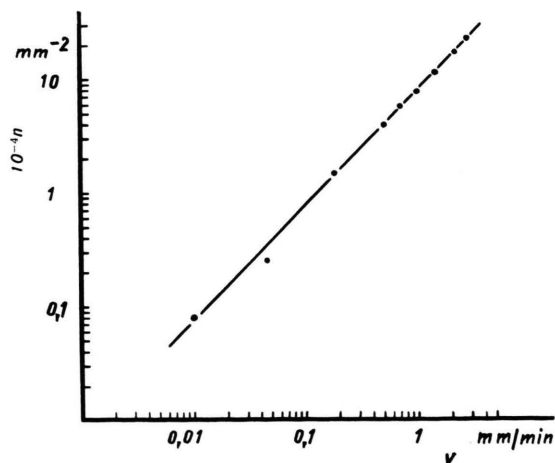


Abb. 4. Mittlere Besetzungsdichte n der Nadeln in Abhängigkeit von der Kristallisationsgeschwindigkeit v .

gem Gefügebestandteil bereits bestätigt worden sind⁵.

Für das Eutektikum InSb mit 1,8 Gew.-Proz. entsprechend 1,4 Vol.-Proz. NiSb errechnet sich der mittlere Nadeldurchmesser bei einer Kristallisationsgeschwindigkeit von 1 bzw. 0,01 mm/min zu 0,5 bzw. 5 μm . Der mittlere Abstand zweier Nadeln senkrecht zu ihrer Längsachse beträgt für die gleichen Geschwindigkeiten 3,9 bzw. 39 μm . Dabei wird als mittlerer Abstand der Durchmesser einer Kreisfläche gleich der reziproken Besetzungsdichte verstanden, in der nur ein Nadel-Durchstoßpunkt gefunden wird. Die Abb. 5 und 6 (500-mal) zeigen das eutektische Gefüge auf Flächen senkrecht zur Wachstumsrichtung zweier Proben, die durch einseitiges Erstarren mit Geschwindigkeiten von 1 bzw. 0,01 mm/min entstanden sind. Die Länge der NiSb-Nadeln ist nicht merklich abhängig von der Kristallisationsgeschwindigkeit und liegt zwischen 10 und 200 μm bei einer durchschnittlichen Länge von 30 μm , Abb. 7 (200-mal). Erst bei Kristallisationsgeschwindigkeiten kleiner 50 $\mu\text{m}/\text{min}$ beginnt Entartung des eutektischen Gefüges. So wurden an der Unterseite von Barren, die mit 0,01 mm/min entstanden waren, NiSb-Einschlüsse gefunden, welche sehr viel größer waren als Nadeln des zum gleichen Barren gehörenden eutektischen Gefüges, Abb. 8 (200-mal). Ähnliche Entmischung wurde von TAMMANN und BOTSCHWAR⁶ beschrieben und von SCHEIL⁷ als Koppplungsentartung gedeutet.

2. Eutektikum InSb – NiSb mit einkristalliner Matrix

a) Herstellung und Matrix-Gefüge

InSb-Schmelzen bilden beim gerichteten Erstarren bevorzugt dann Einkristalle, wenn sie frei von Schlacke sind und das Schmelzgut nicht am Tiegel klebt. Das gleiche gilt für Schmelzen des Eutektikums InSb – NiSb. Zur Entfernung der Schlacke wurde die eutektische Schmelze unter Ar als Schutzgas über Nacht in einem Quarzboot flüssig gehalten und nachfolgend durch eine Öffnung (ϕ 3 mm) in der vorderen Schiffchenwandung in ein angeschmolzenes, zweites Boot gegossen. Letzteres enthielt an seinem Ende einen InSb-Keim. Nach raschem Erstarren der Schmelze wurde dann versucht, durch Zonenschmelzen (Geschwindigkeit etwa 1 mm/min) die kristallographische Orientierung des Keims in der Matrix des Eutektikums fortzusetzen.

Abb. 9 zeigt in natürlicher Größe einen Schnitt parallel zur Wachstumsrichtung [211] eines so gewonnenen Kristalls. Die Probe wurde zur Unterscheidung verschieden orientierter Kornflächen, wie bei Abb. 2 geschehen, mit verdünntem CP4 geätzt. Man erkennt am linken Ende des Stabes den InSb-Keim, der ein Bündel schmaler Zwillinglamellen enthält. Der Beginn des eutektischen Gefüges ist durch hellere, zunächst einheitliche Farbe der präparierten Fläche gekennzeichnet. Etwa 4 cm vom Keim entfernt weist die Matrix schwach angedeutete Streifen auf, die mit wachsender Entfernung ausgeprägter werden und dem Barren schließlich ein schuppiges Aussehen verleihen. Die Helligkeitsunterschiede der verschieden dunklen Bereiche sind jedoch deutlich geringer als bei polykristallinen Proben üblich. Die im Eutektikum sich fortsetzenden Zwillinglamellen zeigen, daß die Matrix dort gleiche oder doch sehr ähnliche kristallographische Orientierung wie im Keim besitzt. Die Matrix hat zwar eine Vorzugsorientierung, ist aber mit zunehmendem Abstand vom Keim aus einzelnen Bereichen von der Größe weniger mm^3 zusammengesetzt, die geringe Abweichungen von der Keim-Orientierung aufweisen. LAUE-Rückstrahltaufnahmen von Flächen senkrecht zur Wachstumsrichtung bestätigen diese Deutung. Aus der Verbreiterung der Reflexe ergeben

⁵ W. K. LIEBMANN u. E. A. MILLER, J. Appl. Phys. **34**, 2653 [1963]. — F. D. LEMKEY, R. W. HERTZBERG u. J. A. FORD, Trans. Met. Soc. AIME **233**, 334 [1965].

⁶ G. TAMMANN u. A. A. BOTSCHWAR, Z. Anorg. Allg. Chem. **178**, 325 [1929].

⁷ E. SCHEIL, Z. Metallk. **45**, 298 [1954].

sich an Proben 15 cm vom Keim entfernt Abweichungen bis 5° von der Keim-Orientierung in beliebiger Richtung. Dieser Befund wurde auch an anderen Kristallen erhalten, deren InSb-Matrix in Wachstumsrichtung nach [110], [111] und [211] orientiert war. Es gelang hingegen nicht, das Eutektikum mit [100] als Kristallisationsrichtung zu gewinnen. Die Proben erwiesen sich stets kurz nach dem Keim als polykristallin.

b) Richtung der Nadeln in einkristalliner Matrix

Die Beurteilung der Nadelausrichtung im Eutektikum mit einkristalliner Matrix erfolgte wie unter 1 a) für die polykristalline Matrix beschrieben. Es ergab sich, daß die NiSb-Nadeln in jeder der durch InSb-Keime vorgegebenen Richtungen im eutektischen Gefüge wachsen können. Davon war auch die [100]-Richtung nicht ausgenommen, obwohl es hier nicht zur Kristallisation größerer Barren kam. Die Abweichungen der Nadellängsachsen von der durch den Keim gegebenen Wachstumsrichtung entsprachen, soweit abschätzbar, dem Winkel, den die Normale auf die Phasengrenze fest-flüssig mit der Kristallisationsrichtung bildete. Die mittlere Häufigkeitsverteilung der Richtungen von Nadellängsachsen, wie sie auf einer Fläche parallel zur Wachstumsrichtung eines Kristalls gefunden wurden, gibt Abb. 10 wieder. Die Matrix der Probe war in Wachstumsrichtung vorzugsweise [110]-orientiert. Die Meßpunkte lagen nahe den Rändern und in der Mitte der untersuchten Fläche jeweils 2, 5, 10, 15 bzw. 20 cm vom Keim entfernt. An Meßpunkten, die vom Keim gleichen Abstand besaßen, wurde im wesentlichen die gleiche Häufigkeitsverteilung der Nadelrichtungen gefunden. Abb. 10 läßt erkennen, daß Richtungen benachbarter Nadeln auch im Eutektikum mit einkristalliner Matrix bis zu 30° verschieden sein können. Wie im Eutektikum mit polykristalliner Matrix weichen die Richtungen der Häufigkeitsmaxima von der Kristallisationsrichtung um $5 - 10^\circ$ ab. Ein Unterschied zwischen dem Eutektikum mit polykristalliner und dem mit einkristalliner Matrix besteht jedoch insofern, als in letzterem die Richtungen der Häufigkeitsmaxima an allen Meßstellen des Barrens nur um etwa 5° verschieden sind.

c) Das anomale Eutektikum InSb—NiSb

Mit Hilfe des Elektronenmikroskops und durch röntgenographische Untersuchung wurde gefunden, daß NiSb-Nadeln im eutektischen Gefüge einkristal-

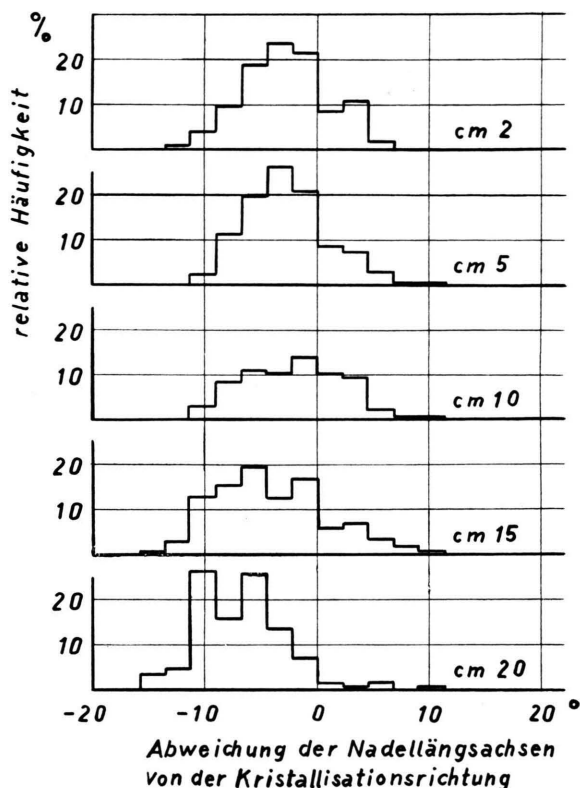


Abb. 10. Relative Häufigkeit der Richtungen von Nadellängsachsen 2, 5, 10, 15 und 20 cm vom Keim entfernt auf einer Fläche parallel zur Wachstumsrichtung [110] der Matrix.

lin sind. Ihre Längsachsen fallen mit der c-Richtung des hexagonalen NiSb-Gitters (NiAs-Typ) zusammen. Da keine Abhängigkeit dieser Richtung von der kristallographischen Orientierung der Matrix gefunden wurde, ist anzunehmen, daß beide Gefügebestandteile des Eutektikums ohne bestimmte Gitterbeziehungen miteinander verwachsen. Nach SCHEIL⁷ ist das Eutektikum InSb—NiSb demnach anomal. Dem entspricht, daß Flächen senkrecht zur Kristallisationsrichtung zwar gleichmäßig dicht mit Nadelquerschnitten besetzt sind, jedoch zwischen den einzelnen Nadeln keine Nahordnung besteht, vgl. Abb. 5 und 6. Die Bildung des eutektischen Gefüges InSb—NiSb kann unter diesen Umständen nur unter erheblicher Verzerrung der Gitter beider Gefügebestandteile möglich sein. Diese Gitterstörungen dürften die Ursache dafür sein, daß größere Bereiche mit streng einkristalliner InSb-Matrix nicht zu wachsen vermögen, sondern daß, wie unter 2 a)

beschrieben, Kristalle mit vielen kleinen Bereichen wenig unterschiedlicher Orientierung entstehen.

Die Verzerrung des InSb-Gitters sollte zahlreiche Versetzungen zur Folge haben. Im reinen InSb können Versetzungen auf In{111}-Ebenen, nicht jedoch auf Sb{111}-Ebenen als Ätzgruben erkannt werden, wenn mit CP4 geätzt wird⁸. Das Eutektikum mit NiSb zeigt analoges Ätzverhalten. Eine In(111)-Fläche erschien nach 5 sec in CP4 matt, die Gegenfläche glänzend. Bei 500-facher Vergrößerung erkannte man auf der matt geätzten Fläche neben NiSb-Nadeln zahlreiche Ätzgruben (Ätzgrubendichte rund 10^4 mm^{-2} , Abb. 11). Auf der Gegenfläche waren in polierend geätztem InSb nur Nadeln zu sehen, Abb. 12.

3. Eutektikum InSb – NiSb mit faserartiger Matrix

a) Herstellung

Bei den Eutektika GaSb – V_2Ga_5 und GaSb – GaV_3Sb_5 wurde ein faserartiges Matrixgefüge beschrieben⁹. GaSb bildet einen Polykristall, dessen Körner langgestreckte Fasern darstellen. Die Fasern sind parallel und zeigen in die Wachstumsrichtung des Polykristalls, die mit der $\langle 110 \rangle$ -Richtung in GaSb zusammenfällt. Die GaSb-Kristallite besitzen Scharen von Zwillingsverwachsungsflächen parallel zur Wachstumsrichtung.

Der Unterschied in der kristallographischen Orientierung der faserartigen GaSb-Körner besteht in Drehung um die in Wachstumsrichtung zeigende $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Ein weitgehend ähnliches Gefüge vermag die Matrix im Eutektikum InSb – NiSb zu bilden. Auch hier erhält man Keime zur Gewinnung von Faserkristallen durch parallele Anordnung faserartiger Kristallbereiche, die aus einem Polykristall, wie ihn Abb. 2 zeigt, herausgeschnitten werden. Durch Anschmelzen des Keims an einen Barren aus unkontrolliert erstarrtem Eutektikum und nachfolgend einmaligem Zonenschmelzen läßt sich das faserartige InSb-Gefüge des Keims in der Matrix des Barrens fortsetzen. Abb. 13 zeigt in natürlicher Größe einen Teil eines Faserkristalls. LAUE-Rückstrahltaufnahmen von Schnitten senkrecht zur Faserrichtung haben ergeben, daß InSb-Körner in Wachstumsrichtung maximal 5° von $\langle 110 \rangle$ abweichen.

b) Gefügebeschreibung

Zur metallographischen Untersuchung wurden polierte Proben in einem CuSO_4 -Bad bei 80°C geätzt¹⁰. Der Ätzer erzeugt durchsichtige Oxidschichten auf InSb, deren Stärke von der kristallographischen Orientierung der geätzten Fläche abhängt. Kornflächen können dann durch Interferenzfarben unterschieden werden. Auf Flächen mit $\{110\}$ -naher Orientierung senkrecht zur Wachstumsrichtung wurden nur geringe Farbunterschiede beobachtet. Erst wenn die Schlißflächen um einen geringen Winkel gegen die Faserrichtung geneigt waren, konnten Korn- und Zwillingsbereiche erkannt werden. So gibt Abb. 14 (200-mal) einen Schnitt wieder, dessen Normale sich um 20° von der Faserrichtung unterschied; parallel zu ihr lag die in Abb. 15 (100-mal) gezeigte Fläche. Auf Abb. 14 können Querschnitte einkristalliner InSb-Fasern daran erkannt werden, daß Spuren der in ihnen verlaufenden Zwillingsverwachsungsflächen an den Korngrenzen enden oder ihre Richtung ändern. Diese Richtungsänderung kann mehr oder minder groß sein entsprechend unterschiedlicher Drehung der InSb-Fasern um die gemeinsame, in Wachstumsrichtung zeigende $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Regelmäßige Drehung, wie sie in den obengenannten Eutektika mit GaSb als Matrix durch wiederholte Zwillingsbildung an $\{111\}$ -Ebenen verschiedener Indizierung meist beobachtet wurde, tritt nur ausnahmsweise auf. Man sieht ferner, daß Korngrenzen durch Aufreihung von Querschnitten der NiSb-Nadeln gekennzeichnet sind. Für Großwinkelkorngrenzen kann dies durch verstärkte Keimbildung infolge Anreicherung von Verunreinigung im Grenzbereich benachbarter InSb-Kristallite während der Kristallisation verstanden werden. Die Erklärung für erhöhte Besetzungsdichte der Nadeln längs Kleinwinkelkorngrenzen, wie sie auch auf Abb. 14 zu sehen sind, ist schwieriger. Es ist möglich, daß dort Gitterverzerrungen keimbildend wirken. So wären auch kurze Reihen weniger Nadeln zu verstehen, die häufig beobachtet werden. In Übereinstimmung mit der an Faserkristallen gewonnenen Zuordnung von Nadelreihen und Klein- bzw. Großwinkelkorngrenzen werden im Eutektikum mit einkristalliner Matrix erst dann ininigem Abstand vom InSb-Keim Nadelreihen gefunden, wenn gleichzeitig Matrix-

⁸ J. W. ALLEN, Phil. Mag. **2**, 1475 [1957]. — E. P. WAREKOIS, zitiert bei H. C. GATOS u. M. C. LAVINE, J. Phys. Chem. Solids **14**, 169 [1960].

⁹ A. MÜLLER u. M. WILHELM, Die Eutektika GaSb – V_2Ga_5 und GaSb – GaV_3Sb_5 , J. Phys. Chem. Solids **28**, 219 [1967].

¹⁰ A. MÜLLER u. M. WILHELM, Z. Naturforschg. **21 a**, 555 [1966].

bereiche mit geringen Abweichungen von der Keimorientierung unterschieden werden können.

c) Richtung der NiSb-Nadeln in faserartiger Matrix

Im Eutektikum mit faserartiger Matrix ist die Ausrichtung der NiSb-Nadeln wesentlich besser als in den beiden unter 1) und 2) beschriebenen InSb-Gefügearten. Auf Flächen parallel zur Wachstums-

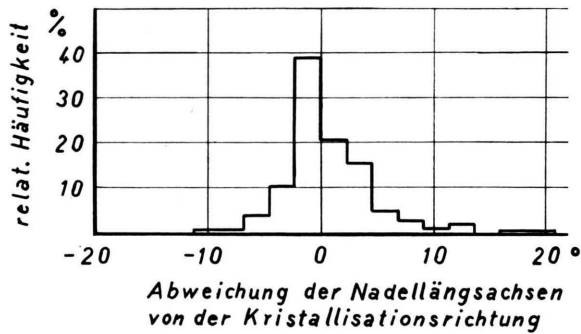


Abb. 16. Relative Häufigkeit der Richtungen benachbarter NiSb-Nadeln im Faserkristall auf einer Fläche parallel zur Wachstumsrichtung.

richtung von Faserkristallen wurden wiederum die Richtungen von Nadellängsachsen bestimmt. Es wurde gefunden, daß die Häufigkeitsverteilung der Nadelrichtungen an allen Stellen des Barrens weitgehend ähnlich ist. Sie wird durch Abb. 16 wiedergegeben. Nahezu 40% aller Nadeln folgen der Richtung der InSb-Fasern. 80% der Nadeln weichen von der Kristallisationsrichtung des Barrens nicht mehr als 5° ab. Es scheint, daß die zahlreichen, dünnen parallel wachsenden InSb-Fasern während des Zonenschmelzens stabilisierend auf die Richtung des Wärmestroms Schmelze – Kristall wirken. Diese Richtung des Wärmestroms ist maßgebend für die Ausrichtung des eingeschlossenen Gefügebestandteils im anomalen Eutektikum InSb – NiSb.

Anerkennung: Frau Dr. GIESECKE sind wir für Aufnahme und Auswertung von LAUE-Rückstrahlaufnahmen zu Dank verpflichtet. – Den Herren Dr. PFISTER und JABLONSKI haben wir für röntgenographische Untersuchung von NiSb-Nadeln, Herrn WESTERBOER für elektronenmikroskopische Aufnahmen und ihre Deutung zu danken.