

## Struktur von geschmolzenem Wismut bei 325° und 750 °C

H. RICHTER und H. OEHME

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, und Kernforschungszentrum Karlsruhe

(Z. Naturforschg. 22 a, 655–657 [1967]; eingegangen am 19. Januar 1967)

Die Intensitätskurve von geschmolzenem Bi wurde bei verschiedenen Temperaturen mit Neutronen- und RÖNTGEN-Strahlen aufgenommen. Zeichnet man die zugehörige Atomverteilungskurve in der  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Darstellung bis zu großen Abstandswerten auf, so stellt man fest, daß die Maximalagen von den Atomabständen  $r_\nu = \nu r_1$  ( $\nu = 1, 2, 3, \dots$ ) der dichtesten Kugelpackung mit  $r_1 = 3,32 \text{ \AA}$  als kürzestem Atomabstand und von den Atomabständen  $r'_\nu = \nu r'_1$  der Flächengitterstruktur mit  $r'_1 = 3,10 \text{ \AA}$  als kürzestem Atomabstand bestimmt werden. Das fünfte Maximum ist erstmals in ein Maximum der Flächengitter-Struktur und in ein Maximum der dichtesten Kugelpackung aufgespalten. Danach kommen in geschmolzenem Bi die gerade Atomkette der dichtesten Kugelpackung und die gerade Atomkette der Flächengitter-Struktur nebeneinander vor. Weiter zeigen die Versuche, daß man bei Beugungsaufnahmen mit RÖNTGEN-Strahlen vorwiegend die Bereiche an der Oberfläche der Bi-Schmelze mit ausgeprägter Flächengitter-Struktur erfaßt, bei Aufnahmen mit Neutronenstrahlen dagegen auch die Bereiche im Inneren mit überwiegend dichtester Kugelpackung.

Bei festem amorphem Bi und Ga zeichnet sich nach LEONHARDT, RICHTER und ROSSTEUTSCHER<sup>1</sup> sowie RICHTER und BREITLING<sup>2</sup> die dichteste Kugelpackung als gerade Atomkette mit den Abständen  $r_\nu = \nu r_1$  in der Atomverteilungskurve ab; hierbei bedeutet  $r_1 = 3,32 \text{ \AA}$  den kürzesten Atomabstand der dichtesten Kugelpackung<sup>3</sup>. Danach bilden sich nur die Atome ab, die im kürzesten Atomabstande  $r_1$  lückenlos auf einer Geraden angeordnet sind. Wie liegen nun die Verhältnisse bei geschmolzenem Bi? Hierzu sei Abb. 1 a betrachtet, welche die  $4\pi r^2 \cdot [\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve einer Bi-Schmelze von 325 °C wiedergibt. Abb. 1 a wurde durch Neutronenbeugung (Durchstrahlungsaufnahme) erhalten. Die einfachen Pfeile  $\downarrow$  kennzeichnen die Atomabstände  $r_\nu = \nu r_1$  innerhalb der geraden Atomkette der dichtesten Kugelpackung mit  $r_1 = 3,32 \text{ \AA}$  als kürzestem Atomabstand, und die Pfeile mit Querbalken  $\downarrow$  markieren die Atomabstände  $r'_\nu = \nu r'_1$  innerhalb der geraden Atomkette der Flächengitter-Struktur mit  $r'_1 = 3,10 \text{ \AA}$  als kürzestem Atomabstand. Man sieht<sup>4</sup>, daß die Lagen des ersten und zweiten Maximums bei  $r = 3,32 \text{ \AA}$

und  $r = 6,65 \text{ \AA}$  vom einfachen Atomabstand  $r_1 = 3,32 \text{ \AA}$  und vom doppelten Atomabstand  $2r_1 = 2 \cdot 3,32 \text{ \AA} = 6,64 \text{ \AA}$  der dichtesten Kugelpackung bestimmt werden. Das dritte sowie das vierte Maximum kommen dagegen durch Überlagerung der Maxima der dreifachen Atomabstände  $3r'_1$  und  $3r_1$  sowie der Maxima der vierfachen Atomabstände  $4r'_1$  und  $4r_1$  der Flächengitter-Struktur und der dichtesten Kugelpackung zustande, dabei ist das vierte Maximum durch die beiden Strukturkomponenten plateauförmig verbreitert. Das fünfte Maximum ist in zwei Maxima aufgespalten. So zeichnet sich im Maximum bei  $r = 15,50 \text{ \AA}$  der fünffache Atomabstand  $5r'_1 = 5 \cdot 3,10 \text{ \AA} = 15,50 \text{ \AA}$  der Flächengitter-Struktur ab und im Maximum bei  $r = 16,63 \text{ \AA}$  der fünffache Atomabstand  $5r_1 = 5 \cdot 3,32 \text{ \AA} = 16,60 \text{ \AA}$  der dichtesten Kugelpackung, und zwar beide Male unverkürzt. Verkürzungen der Abstände innerhalb von Atomketten wurden von RICHTER und BREITLING<sup>5</sup> bei festem amorphem As, Ge, Si und Se beobachtet<sup>6</sup>. Im fünften Maximum ist erstmals eine deutliche Trennung des Maximums der dichtesten

<sup>1</sup> R. LEONHARDT, H. RICHTER u. W. ROSSTEUTSCHER, Z. Phys. **165**, 121 [1961].

<sup>2</sup> H. RICHTER u. G. BREITLING, Fortschr. Phys. **14**, 71 [1966].

<sup>3</sup> Der Literaturwert beträgt  $r_{12} = 3,64 \text{ \AA}$ .

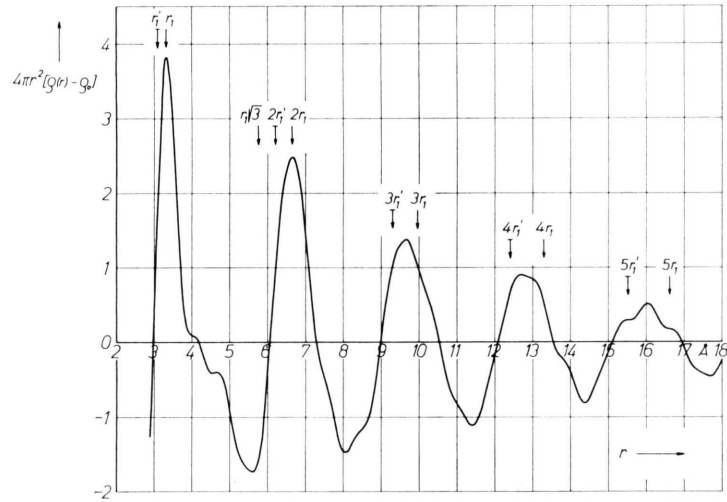
<sup>4</sup> Es ist zu beachten, daß in Abb. 1 a der Atomabstand  $r'_1 = 3,10 \text{ \AA}$  etwa mitten auf der ansteigenden Flanke des ersten Maximums zu liegen kommt. Sein Hauptmaximum fällt damit in die Nähe des -1. Minimums, das zum Hauptmaximum bei  $r_1 = 3,32 \text{ \AA}$  gehört. Entsprechendes gilt umgekehrt auch für den Atomabstand  $r_1 = 3,32 \text{ \AA}$ . Die zugehörige Atomzahl ist hier aber sehr groß, so daß das Hauptmaximum bei  $r_1 = 3,32 \text{ \AA}$  in seiner Höhe praktisch unver-

ändert bleibt. Man sieht hieraus, daß bei Vorliegen zweier Strukturen mit den nur wenig voneinander verschiedenen kürzesten Atomabständen  $r_1$  und  $r'_1$  die Bestimmung der Atomzahl selbst aus dem ersten Maximum recht problematisch ist.

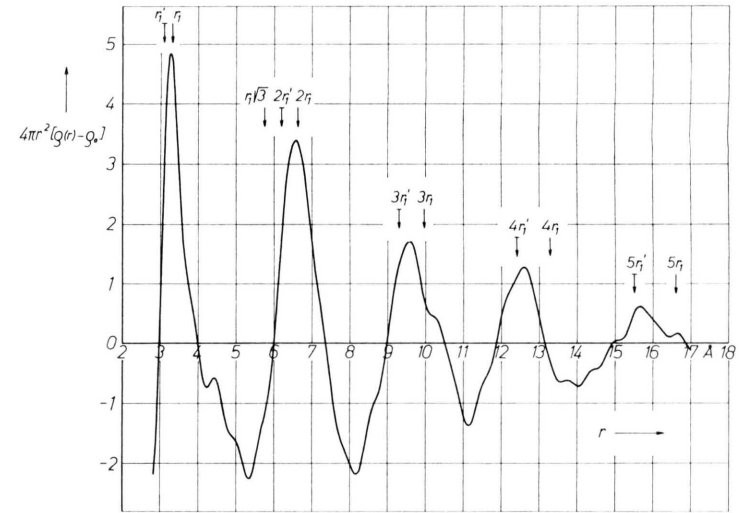
<sup>5</sup> H. RICHTER u. G. BREITLING, Z. Naturforschg. **6 a**, 721 [1951]; **13 a**, 988 [1958]. — H. RICHTER u. G. GOMMEL, Z. Naturforschg. **12 a**, 996 [1957]. — H. RICHTER u. G. BREITLING, Z. Naturforschg. **21 a**, 1710 [1966].

<sup>6</sup> Hierzu sind die  $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurven in die  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ - oder  $4\pi r[\rho(r) - \rho_0]$ -Darstellung umzuzeichnen.

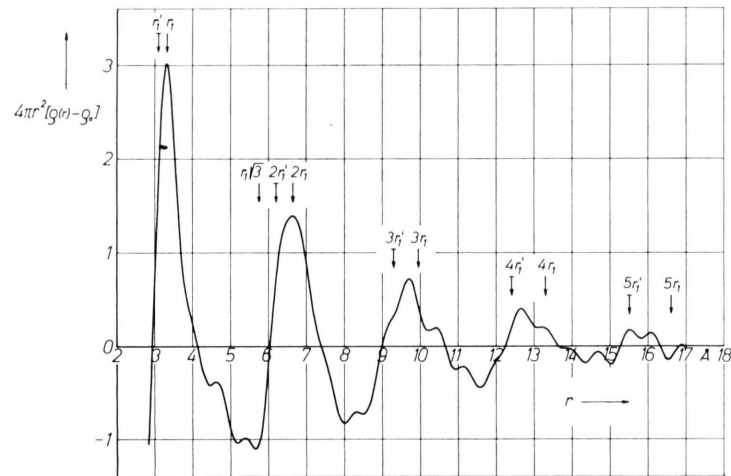




1 a



1 c



1 b

Abb. 1 a.  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve von geschmolzenem Wismut bei 325 °C. Integrationslänge  $s_2=9,0$  (Neutronenbeugungsaufnahme).

↓ = Berechnete Atomabstände der dichtesten Kugelpackung  $r_v = \gamma r_1$  mit  $r_1=3,32$  Å;

⇓ = Berechnete Atomabstände der Flächengitter-Struktur  $r_v' = \gamma r_1'$  mit  $r_1'=3,10$  Å.

Abb. 1 b.  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve von geschmolzenem Wismut bei 750 °C. Integrationslänge  $s_2=8,7$  (Neutronenbeugungsaufnahme). Bedeutung der Pfeile wie in Abb. 1 a.

Abb. 1 c.  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve von geschmolzenem Wismut bei 360 °C. Integrationslänge  $s_2=10,8$  (Röntgen-Strahlenbeugungsaufnahme). Bedeutung der Pfeile wie in Abb. 1 a.

Kugelpackung vom Maximum der Flächengitter-Struktur festzustellen. Die Flächengitter-Struktur ist im ersten und zweiten Maximum ebenfalls vorhanden, doch ist sie hier weit schwächer als die dichteste Kugelpackung vertreten, sie vermag daher deren Maximalagen nicht merklich zu beeinflussen.

Die  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve einer Bi-Schmelze von  $750^\circ\text{C}$  in Abb. 1 b, die ebenfalls durch Neutronenbeugung erhalten wurde, zeigt zwei ausgeprägte Maxima bei  $r_1 = 3,31 \text{ \AA}$  und  $2r_1 = 6,64 \text{ \AA}$ , woraus  $r_1 = 3,32 \text{ \AA}$  folgt. Das dritte und vierte Maximum sind wie in Abb. 1 a zunehmend nach kleinen Abstandswerten verschoben – die Flächengitter-Struktur kommt also immer stärker zum Zuge –, doch sind sie jetzt weniger hoch. Ein fünftes Maximum ist nicht mit Sicherheit festzustellen. Danach sind die geraden Atomketten der dichtesten Kugelpackung und der Flächengitter-Struktur noch an die 5 Atomabstände lang. Die Flächengitter-Struktur bildet sich auch hier im ersten und zweiten Maximum nicht ab. Trotz der Temperatursteigerung von mehr als  $400^\circ\text{C}$  hat sich die Struktur von geschmolzenem Bi nicht grundsätzlich geändert.

Die  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve einer Bi-Schmelze von  $360^\circ\text{C}$  in Abb. 1 c, deren  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve<sup>7</sup> mit RÖNTGEN-Strahlen (Reflexionsaufnahme) aufgenommen wurde, stimmt mit der  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve in Abb. 1 a recht gut überein; diesmal wird allerdings das fünfte Maximum bei  $r = 15,64 \text{ \AA}$  vom fünffachen Atomabstand  $5r_1' = 15,50 \text{ \AA}$  der Flächengitter-Struktur festgelegt. Die Abweichung beträgt knapp 1%. Das fünfte Maximum der dichtesten Kugelpackung bei  $r = 5r_1 = 16,60 \text{ \AA}$  bildet sich dagegen in Abb. 1 c nicht ab, selbst ihr viertes Maximum bei  $r = 4r_1$

$= 13,28 \text{ \AA}$  wirkt sich kaum aus<sup>9</sup>. Die Flächengitter-Struktur zeichnet sich auch in einer geringen Verschiebung des ersten und zweiten Maximums nach kleinen Abstandswerten ab. So werden bei der Beugungsaufnahme mit RÖNTGEN-Strahlen vorwiegend die Bereiche an der Oberfläche der Bi-Schmelze mit ausgeprägter Flächengitter-Struktur erfaßt, bei der Aufnahme mit Neutronenstrahlen dagegen auch die Bereiche im Innern mit überwiegend dichtester Kugelpackung. Durch die verschiedenen Strahlenarten lassen sich somit Feinheiten im Aufbau von geschmolzenem Bi nachweisen.

Nach den Abb. 1 a, b und c wird die Struktur der Bi-Schmelze an der Oberfläche und im Innern durch dieselben Atomketten bestimmt. Danach kommen in geschmolzenem Bi die gerade Atomkette der dichtesten Kugelpackung und die gerade Atomkette der Flächengitter-Struktur nebeneinander vor. Die gerade Atomkette der Flächengitter-Struktur leitet sich nach RICHTER und BREITLING<sup>2,10</sup> aus der  $(110)_{\text{Rh.}}$ -Ebene des Bi-Gitters ab. Die Atomketten beider Strukturen sind flächenhaft oder räumlich angeordnet. Bei geschmolzenem Bi bestimmen lediglich deren Atomabstände  $r_\nu = \nu r_1$  und  $r_\nu' = \nu r_1'$  mit  $\nu = 1, 2, 3, 4$  und  $5$  den charakteristischen Verlauf der Intensitäts- und der Atomverteilungskurve, nur wenige Atomabstände sind also an ihrer Fixierung beteiligt. Der  $r_1\sqrt{3}$ -Abstand, ein charakteristischer Atomabstand der Zickzackkette der dichtesten Kugelpackung, hebt sich in den Abb. 1 a, b und c nicht ab ( $r_1\sqrt{3} = 3,32\sqrt{3} \text{ \AA} = 5,75 \text{ \AA}$ ).

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

<sup>7</sup> Die  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve wurde von HANDTMANN<sup>8</sup> erhalten.

<sup>8</sup> D. HANDTMANN, Dissertation, Techn. Hochschule Stuttgart 1964.

<sup>9</sup> Das dritte Maximum bei  $r \approx 3r_1 = 9,96 \text{ \AA}$  ( $\downarrow$ ) ist indes- sen noch deutlich zu erkennen.

<sup>10</sup> H. RICHTER u. G. BREITLING, Adv. Physics 1967.