

kül soll kurzzeitig sein und nicht zu stabilen negativen Ionen führen. Infolgedessen wird die Driftzeit verlängert und damit die Driftgeschwindigkeit verkleinert. Die zusätzliche Abhängigkeit des Effektes von der Größe E/N und damit von der mittleren Elektronenenergie ist bei diesem Modell verständlich, da der Anlagerungswirkungsquerschnitt von der Elektronenenergie abhängt. In Äthan hat Q_a

bei 80 meV ein Resonanzmaximum, in Propan scheint dieses bei Energien ≤ 40 meV zu liegen. Insgesamt erscheint das Modell der kurzzeitigen Elektronenablagerung zur Beschreibung des experimentellen Tatbestandes gut geeignet.

Der Verfasser dankt Professor H. RAETHER für die Anregung und Unterstützung der Arbeit sowie Dr. R. GRÜNBERG für zahlreiche Diskussionen.

Zerstörung der Fernordnung in festem Sauerstoff durch Fremdatome

O. BOSTANJOGLO und C. GOERTZ

I. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 24 a, 584—586 [1969]; eingegangen am 13. Dezember 1968)

The hexagonal lattice constants a , c of β -O₂ and Ar/ β -O₂ mixtures were measured in the range 32 ... 4 °K by electron diffraction. A sharp maximum of c accompanied with a sudden decrease of the mean crystal size by more than an order of magnitude at 18 °K was found for impure β -O₂. The transformation β -O₂ → „amorphous“ O₂ which takes place on electron-irradiation of β -O₂ below 17 °K may therefore be simply a breaking up of the impure O₂-crystals into tiny pure crystals caused by mechanical stress due to built in foreign molecules.

Fester Sauerstoff tritt im kompakten Material in drei kristallinen Modifikationen auf: Der monoklinen α -Phase^{1, 2, 3}, der hexagonalen β -Phase^{4, 5} und der kubischen γ -Phase^{6, 7}. In Abb. 1a sind die Umwandlungstemperaturen der verschiedenen Modifikationen beim Abkühlen und nachfolgendem Erwärmen dargestellt. Fester Sauerstoff, in dünnen Schichten kondensiert (Dicke < 1000 Å), zeigt demgegenüber Abweichungen (Abb. 1b). Die Kondensation erfolgte auf eine Trägerfolie aus Al_2O_3 oder Formvar. Die Schichten wurden durch Elektronenbeugung mit einem tiefkühlbaren Präparathalter⁸ untersucht. Als Eichsubstanz war Magnesiumoxid auf der dem Sauerstoff entgegengesetzten Seite der Folie aufgerautcht.

Bei Kondensation oberhalb 24°K entsteht $\beta - O_2$ ^{4,8,9}. Bei langsamer Abkühlung geht diese Modifikation unterhalb 24°K teilweise in $\alpha - O_2$ über, wie im kompakten Material. Daß dieser Über-

¹ M. F. COLLINS, Proc. Phys. Soc. **89**, 415 [1966].

² R. A. ALIKHANOV, Soviet Phys.-JETP Letters **5**, 349 [1967].

³ C. S. BARRETT u. L. MEYER, Phys. Rev. **160**, 694 [1967]. — C. S. BARRETT, L. MEYER u. J. WASSERMANN, J. Chem. Phys. **47**, 592 [1967].

⁴ E. M. HÖRL, Acta Cryst. **15**, 845 [1962]. — Bei der hier und in ⁸ mit α bezeichneten Phase handelt es sich um eine neuartige, bisher nur in dünnen Schichten bekannte α -Phase.

⁵ B. A. ALIKHANOV, Soviet Phys. -JETP **18**, 556 [1964].

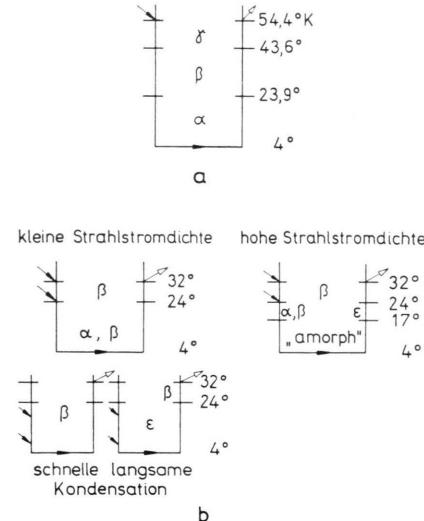


Abb. 1. Phasentransformationen im festen Sauerstoff;
a) kompaktes Material, b) dünne Schichten. ↘ Erstarren
bzw. Kondensation, ↙ Schmelzen bzw. Sublimation.

⁶ L. VEGARD, Z. Phys. **98**, 1 [1935]. — W. H. KEESEOM u. K. W. TACONIS, Leiden Comm. **240**d [1936].

7 R. W. TACONS, *Balkan Comm.* 21, 626 [1959].
 T. H. JORDAN, W. E. STREIB, H. W. SMITH u. W. N. LIPSCOMB, *Acta Cryst.* **17**, 777 [1964]. — T. H. JORDAN, W. E. STREIB u. W. N. LIPSCOMB, *J. Chem. Phys.* **41**, 760 [1964].

⁸ O. BOSTANJOGLO u. B. LISCHKE, Z. Naturforsch. **22a**, 1620 [1967].

⁹ A. E. CURZON u. A. T. PAWLOWICS, Proc. Phys. Soc. London **85**, 375 [1965].

gang bisher bei dünnen Schichten übersehen wurde, liegt an der sehr unvollkommenen Umwandlung und an der Ähnlichkeit der α - und β -Phase. Wird Sauerstoff bei Temperaturen unter 24 K kondensiert, so entsteht bei hohen Kondensationsraten von ca. 5 Moleküllagen pro Sekunde die β -Phase. Bei kleinen Kondensationsraten von ca. 0,5 Lagen pro Sekunde tritt hingegen eine neue Phase auf^{4,8}, die mit ϵ -O₂ bezeichnet werden soll. Eine dieser Phase sehr ähnliche wurde in dünnen Schichten von Argon-Sauerstoff-Gemischen (ϵ -Sauerstoff tritt im Bereich 20% ... 40% Argon auf neben β -Sauerstoff und **kubisch-flächenzentriertem Argon**. Bei Argongehalt > 40% wurden nur Beugungsringe von kfz Argon beobachtet, jedoch nicht von Sauerstoff. Eine hexagonale Phase von Argon wurde im Gegensatz zu Messungen an kompakten Argon-Sauerstoff-Gemischen¹⁰ nicht festgestellt.) gefunden, wo sie sowohl bei Abkühlung der β -Phase unter 24 K als auch bei schneller Kondensation unterhalb 24 K entstand. Daher ist sie vermutlich durch Fremdatome bedingt. Bei kleinen Stromdichten des Elektronenstrahls (< 10⁻⁵ A/cm²) ist ϵ -O₂ stabil bis hinab zu 3 K und wandelt sich bei Erwärmung über 24 K in die β -Phase um. Bei höheren Strahlstromdichten (die für eine Umwandlungszeit von einigen Sekunden benötigte Mindeststromdichte beträgt \approx 10⁻³ A/cm² bei Formvar und \approx 10⁻² A/cm² bei Al₂O₃) tritt hingegen bei Abkühlung der kristallinen Schicht unter 17 K eine Umwandlung in eine „amorphe“ Phase auf⁸, die bis hinab zu 3 K stabil ist. Bei Erwärmung über 17 K geht sie in die kristalline ϵ -Phase über, die sich bei 24 K in die β -Phase umwandelt. Die Zeit für die Umwandlung kristallin \rightarrow „amorph“ sinkt mit wachsender Stromdichte des Elektronenstrahls und mit Zunahme von beigefügten Fremdgasen (CO₂, CH₄, Ar). Die Umwandlungszeit ist unabhängig von der Elektronenenergie im Bereich 60–100 keV.

Um einen Einblick in die überraschende Umwandlung $\beta \rightarrow$ „amorph“ zu bekommen, wurde die

Temperaturabhängigkeit der hexagonalen Gitterkonstanten a, c von verschiedenen reinen β -O₂ Schichten gemessen (Abb. 2). Durch geringe Strahlstromdichten wurde dabei die Umwandlung kristallin \rightarrow „amorph“ verhindert. Bei reinem β -O₂ auf Al₂O₃ hat die a -Achse bei 18 K ein schwaches Minimum, während die c -Achse schwach mit der Temperatur steigt. Bei einer 5% Ar/O₂-Schicht hingegen ist der Temperaturkoeffizient von a oberhalb 18 K wesentlich größer als bei reinem β -O₂, und die c -Achse weist bei 18 K ein scharfes Maximum auf. Dieses Maximum tritt, wenn auch schwächer, schon bei „reinem“ Sauerstoff auf Formvar auf. Daneben hat die a -Achse ebenfalls bei 18 K ein schwaches Maximum. Zusätzlich wurde aus den Halbwertsbreiten der Beugungsringe die mittlere Kristallitgröße D als Funktion der Temperatur bestimmt. Es wurden nur solche Ringe berücksichtigt, die nicht durch Gitterfehler verbreitert sind ($\{00l\}$ mit $l = 3n$). Für die saubere O₂-Schicht ist die mittlere Kristallitgröße konstant über den ganzen Temperaturbereich (Abb. 3). Für das 5% Ar/O₂ Gemisch ist sie ebenfalls konstant für $T > 20$ K, nimmt aber bei Abkühlung unter \approx 18 K plötzlich stark ab. Erwärmung über 18 K führt zu einer allmählichen Rekristallisation.

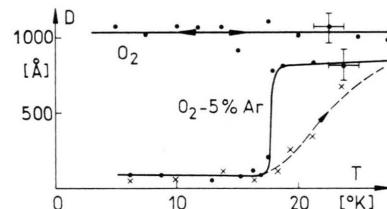


Abb. 3. Mittlere Kristallitgröße D der Sauerstoff-Schichten von Abb. 2. Pfeil gibt Temperaturgang an.

Die Umwandlung kristallin \rightarrow „amorph“ kann nun wie folgt gedeutet werden. Die Abb. 2, 3 zeigen, daß Fremdatome das Sauerstoffgitter oberhalb 20 K nicht wesentlich verändern. Es wird eine Diffusion der Fremdatome hauptsächlich über die

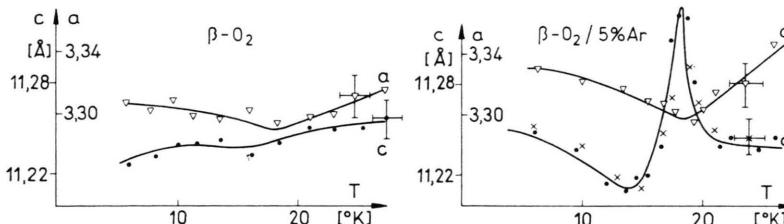


Abb. 2. Gitterkonstanten a, c von β -O₂ und β -O₂/5% Ar auf Al₂O₃ als Funktion der Temperatur, ● bei Abkühlung, × bei Erwärmung.

¹⁰ C. S. BARRETT, L. MEYER u. J. WASSERMANN, J. Chem. Phys. **44**, 998 [1966].

Zwischengitterplätze stattfinden, bis sie aus dem Kristall herausgelangen oder an Leerstellen eingefangen werden. Eine solche Vernichtung von Fehlstellen führt zu keiner großen Verzerrung des Gitters. Bei niedrigeren Temperaturen ($kT < U$, mit der Platzwechselenergie U der Fremdatome über Zwischengitterplätze) werden die Fremdatome auf Zwischengitterplätzen „eingefroren“. Diese eingefrorenen Fremdatome werden jedoch das Gitter bleibend verzerren. Da wegen des größeren Abstandes nächster Nachbarn die Bindungskräfte zwischen den O_2 -Molekülen in Richtung der c -Achse kleiner sind als senkrecht dazu, führt das Einfrieren von Fremdatomen zu einem starken Anstieg der c -Achse bei $\approx 20^\circ\text{K}$. Wegen dieser Dehnung entstehen Spannungen im Kristall, die die schwachen van der Waal's-Bindungskräfte überwinden und den Kristall sprengen können. Die Verhinderung einer „martensitischen“ Transformation (kubisch-flächenzentriert \rightleftharpoons hexagonal dichtgepackt), wie sie in dünnen Schichten z.B. bei Wasserstoff^{8,11} und Ar/O_2 -Gemischen auftritt, deutet auf innere Spannungen. Die neuen Kristallite sind weitgehend frei von Fremdatomen und Spannungen, so daß ihre Gitterkonstanten denen eines sauberen Kristalls entsprechen.

Durch den Einbau von hinreichend vielen Fremdatomen kann die Zerstörung zu sehr kleinen Kristalliten führen („amorphe“ Phase). Ist die Dichte der Fremdatome außerhalb des O_2 -Kristalls größer als im Inneren, so werden bei tiefen Temperaturen durch Aktivierung mit dem Elektronenstrahl mehr Fremdatome in den Sauerstoffkristall hinein als heraus diffundieren. Eine Erhöhung der Strahlstromdichte und Zugabe von Fremdatomen beschleunigt daher die Zerstörung des Kristalls bei tiefen Temperaturen.

Das geschilderte Modell fordert für die amorphe Phase eine Nahordnung, die derjenigen der β -Phase ähnlich ist. Daher wurde aus dem Beugungsdia gramm der amorphen Phasen die radiale Verteilungskurve der O_2 -Molekülzentren bestimmt¹². Für

¹¹ C. S. BARRETT, L. MEYER u. J. WASSERMANN, J. Chem. Phys. **45**, 834 [1966].

¹² R. W. JAMES, The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays, G. Bell & Sons, London 1962, p. 494.

den Atomabstand im O_2 -Molekül wurde der Wert des Gases ($1,2 \text{ \AA}$) angesetzt. Die experimentelle kohärente Streuintensität der amorphen Phase wurde durch Subtraktion des Streuuntergrundes der rekristallisierten β -Phase von der gemessenen Intensitätsverteilung der amorphen Phase gewonnen.¹³ Bei der Berechnung wurden reelle Atomformfaktoren¹⁴ benutzt und der Abbruch der Integration wie bei FIJUME¹³ berücksichtigt. Die Abb. 4 zeigt die

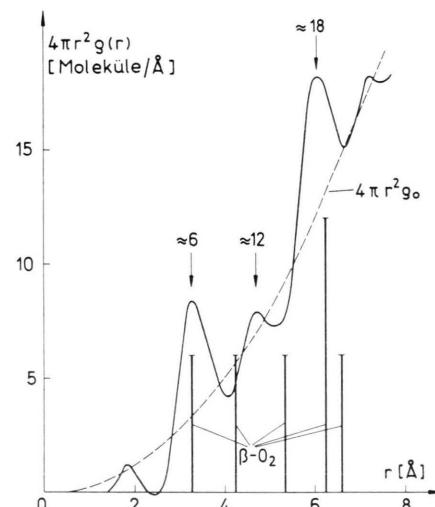


Abb. 4. Radiale Verteilungsfunktion der Zentren von O_2 -Molekülen im „amorphen“ Sauerstoff bei 5°K . Die Zahlen geben die Anzahl der nächsten Nachbarn. Die senkrechten Balken geben die Lage und Anzahl der nächsten Nachbarn in β - O_2 an. r Abstand von einem als Ursprung gewählten Molekülzentrum, $g(r)$ Anzahldichte der Molekülzentren im Abstand r ; g_0 Anzahldichte in β - O_2 ($\approx 1,5 \text{ g/cm}^3$).

Verteilung der O_2 -Molekülzentren im amorphen Sauerstoff. Erwartungsgemäß liegt eine näherungsweise Übereinstimmung der Orte und Anzahl nächster Nachbarn in der amorphen und kristallinen Phase vor. Der kleine Peak bei $1,8 \text{ \AA}$ kann durch Fremdatome bedingt sein.

Herrn Prof. Dr. H. BOERSCH sind die Verfasser für die Förderung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet. — Der Senator für Wirtschaft unterstützte diese Arbeit durch Bereitstellung von ERP-Mitteln.

¹³ S. FIJUME, Jap. J. Appl. Phys. **5**, 764, 778 [1966].

¹⁴ Internat. Tables for X-Ray Crystallography, **3**, p. 218, Birmingham (Engl.) 1962.