

# Struktur amorpher Aufdampfschichten der Legierung (Ag+50 At.-Proz. Cu)

G. Breitling

Medizinisches Strahleninstitut der Universität Tübingen

S. Mader

IBM-Thomas J. Watson Research Center, Yorktown Heights, NY, USA

und H. Richter

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1120–1130 [1973]; eingegangen am 4. November 1972)

## Structure of the Amorphous Alloy (Ag+50 at.-% Cu)

A discussion of the atomic distribution curves obtained by Fourier-analysis of electron diffraction patterns shows that thin films of the alloy (Ag+50 at.-% Cu) are liquid-like amorphous. The amorphous alloy (Ag+50 at.-% Cu) is composed of the 3 regions Cu, (Ag+50 at.-% Cu)<sub>alloy</sub> and Ag. Further investigations yield two different degrees of order. At lesser order only the distances of the 3 zigzag chains of the amorphous regions show up in the atomic distribution curve, while at more extended order the three  $(r_1)_{\text{Cu, alloy, Ag}}$   $\sqrt{3\frac{2}{3}}$ -distances of the hexagonal close packing are also observed. Finally, in the case of lesser order it is shown that the atomic distribution curve calculated from the 3 zigzag chains of the amorphous alloy (Ag+50 at.-% Cu) is in good agreement with the experimental one.

### I. Einleitung

Man hat zwischen festen gitterähnlich- und festen flüssigkeitsähnlich-amorphen Stoffen zu unterscheiden. Beispiele für gitterähnlich-amorphe Elemente sind: Si, Ge, As, Sb, Se sowie die Gläser SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. a. m. Diese amorphen Stoffe haben denselben Grundbaustein wie das zugehörige Gitter. Zu den flüssigkeitsähnlich-amorphen Elementen zählen: Au, Ag, Cu, Pb sowie Cr, Fe, Mo, Ta, W weiter Bi und Ga. Diese amorphen Elemente haben mit der zugehörigen Schmelze die dichteste Kugelpackung gemeinsam. Nichtkristalline Stoffe mit dichtester Kugelpackung sind also flüssigkeitsähnlich-amorph.

Im folgenden wird die Struktur von dünnen Aufdampfschichten der binären Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) untersucht. Wenn diese Schichten überhaupt amorph sind, so können sie nur flüssigkeitsähnlich-amorph sein.

### II. Berechnete und experimentelle Interferenzlagen der Legierung (Ag + 50 At.-% Cu) nach Elektronenbeugungsaufnahmen und den zugehörigen Intensitätskurven

Mader et al.<sup>1</sup> haben dünne Aufdampfschichten der Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) bei der Temperatur der flüssigen Luft hergestellt und sie mittels Elektronenbeugung untersucht (vgl. Fujime<sup>2</sup>). Die Schicht-

dicke betrug ca. 500 Å. Die Abb. 1 \* zeigt eine Durchstrahlungsaufnahme. Man beobachtet 3 verbreiterte Interferenzringe, wie sie für nichtkristalline Stoffe charakteristisch sind. Der zweite Ring ist allerdings von einer deutlichen Gitterinterferenz überlagert, zudem sind noch weitere kristalline Interferenzen zu beobachten. Die zu Abb. 1 gehörige Aufdampfschicht wird als Schicht I bezeichnet. Auf zwei anderen Elektronenbeugungsaufnahmen von Aufdampfschichten gleicher Herstellung — sie werden mit Schicht II und III benannt — treten z. Tl. recht scharfe Gitterinterferenzen auf. Bei der Aufnahme der Schicht II wurden die kristallinen Interferenzringe wegen zu geringer Intensität nicht ausgemessen. Woher rühren diese Gitterinterferenzen?

Hierzu sind in Tab. 1, Spalte 2, die Netzebenenabstände  $d_{(hkl)}$  für das Cu- und Ag-Gitter sowie für den Mischkristall (Ag + 50 At.-% Cu) angegeben. In der dritten und vierten Spalte sind die aus den Elektronenbeugungsbildern erhaltenen  $d_{(hkl)}$ -Werte der Schichten I und III zusammengestellt. Die Quadrate der reziproken Netzebenenabstände der Schicht I verhalten sich wie 1 : 3 : 4 : 7. Die Netzebenenabstände  $d_{(100)\text{hex.}}$ ,  $d_{(110)\text{hex.}}$ ,  $d_{(200)\text{hex.}}$  und  $d_{(210)\text{hex.}}$  im hexagonalen Gitter bzw. die zugehörigen Netzebenen

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Richter, Max-Planck-Institut für Metallforschung, D-7000 Stuttgart 1, Seestraße 75 a.

\* Abbildung 1 auf Tafel S. 1120 a.



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.

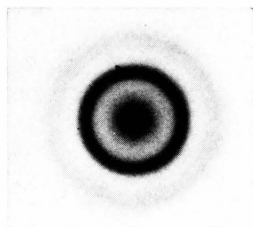


Abb. 1. Elektronenbeugungsaufnahme der amorphen Legierung (Ag+50 At.-% Cu).



Tab. 1. Vergleich der aus den Elektronenbeugungsaufnahmen der Schichten I und III erhaltenen  $d_{(hkl)}$ -Werte mit den Netzebenenabständen  $d_{(hkl)}$  des Cu-, Ag-Gitters und des Mischkristalls (Ag+50 At.-% Cu).

Indizes	$(d)_{\text{Cu}}$	$(d)_{\text{Ag}}$	$(d)_{\text{Leg.}}$	Schicht I	Schicht III
(111)	2,083	2,354	2,218	2,253	2,304
(200)	1,804	2,039	1,921		
(220)	1,276	1,442	1,359		1,435
(113)	1,088	1,229	1,159	1,297	1,302
(222)	1,041	1,177	1,109	1,114	
(400)	0,902	1,019	0,961		
(133)	0,828	0,935	0,882		0,936
(024)	0,807	0,912	0,859	0,854	
(224)	0,736	0,832	0,784		

$(hkl)_{\text{hex.}}$ , die zum Flächengitter mit der Basis  $(001)_{\text{hex.}}$  gehören, erfüllen die obige Beziehung. Danach kommen in der Schicht I Flächengitter von hexagonaler Struktur mit Laue-Streuung und der Zusammensetzung (Ag+87 At.-% Cu) vor. Der entstandene Mischkristall ist also kupferreicher als die Leg. (Ag+50 At.-% Cu). Die Netzebenenabstände  $d=1,435 \text{ \AA}$  und  $d=0,936 \text{ \AA}$  der Schicht III lassen sich dagegen dem Ag-Gitter zuordnen. Der Netzebenenabstand  $d=1,302 \text{ \AA}$  kommt offenbar durch Überlagerung verschiedener Interferenzen zustande. Mit Sicherheit sind in der Schicht I einzelne Bereiche des Mischkristalls (Ag+87 At.-% Cu), in der Schicht III dagegen isolierte kristalline Ag-Bereiche vorhanden.

Tab. 2. Experimentelle Winkellagen  $(\sin \vartheta)/\lambda$  bzw. Periodenwerte  $d$  des ersten und zweiten Maximums der Intensitätskurven von Schicht I, II bzw. III.

Schicht-Nr.	$\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)_{\text{I. Max.}}$	$d_{\text{I. Max.}}$	$\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)_{\text{II. Max.}}$	$d_{\text{II. Max.}}$
I	0,2219	2,253	0,3840	1,302
II	0,2236	2,236	0,3794	1,318
III	0,2170	2,304	0,3494	1,431 (220) Ag 0,3915 1,277 (220) Cu

In Tab. 2 sind die Winkellagen  $(\sin \vartheta)/\lambda$  bzw. die Periodenwerte  $d$  des ersten und zweiten Maximums der Intensitätskurven von Schicht I, II bzw. III zusammengestellt. Man sieht, daß sich der Periodenwert  $d_{\text{I. Max.}}$  in Richtung zum Netzebenenabstand  $d_{(111)}=2,354 \text{ \AA}$  des Ag-Gitters verschiebt. Weiter ist bei der Schicht III das zweite Maximum in 2 Maxima aufgespalten, die von den Gitterinterferenzen  $d_{(220)}=1,442 \text{ \AA}$  bzw.  $d_{(220)}=1,276 \text{ \AA}$  von Ag bzw. Cu herrühren. Hieraus folgt die Existenz diskreter kristalliner Ag- und Cu-Bereiche. Sieht man von den

Gitterinterferenzen ab, so besitzen die Elektronenbeugungsbilder einen ausgesprochenen Flüssigkeitscharakter.

Bei kristallinen (Ag–Cu)-Legierungen, die durch rasches Abschrecken aus der Schmelze hergestellt wurden, fanden Stoering und Conrad<sup>4</sup> eine ähnliche Trennung in Ag-, Cu- und (Ag–Cu)<sub>Leg.</sub>-Bereiche. Diese Bereiche sind allerdings größer als bei der vorliegenden Leg. (Ag+50 At.-% Cu).

Die weitere Auswertung der Elektronenbeugungsaufnahmen ergibt nach Takagi<sup>5</sup> für die Streufunktion

$$i(s)_{\text{exp.}} = [I_{\text{exp.}}^{\text{am.}} - (a F_{\text{E}}^2 + b I_{\text{U}}^{\text{krist.}} + c)] / a F_{\text{E}}^2.$$

Aus  $i(s)_{\text{exp.}}=0$  folgt für die Angleichung der durch die Untergrundstreuung modifizierten Atomformfaktorkurve  $I_{\text{angl.}}$  an die experimentelle Streukurve  $I_{\text{exp.}}^{\text{am.}}$  die Beziehung

$$I_{\text{exp.}}^{\text{am.}} = a F_{\text{E}}^2 + b I_{\text{U}}^{\text{krist.}} + c = I_{\text{angl.}}$$

mit  $a=N I_{\text{E}}$ , wobei  $N$  die Gesamtzahl streuender Atome und  $I_{\text{E}}$  die Intensität eines klassisch streuenden Elektrons bedeuten. Durch geeignete Wahl dreier Punkte auf der  $I_{\text{exp.}}^{\text{am.}}$ -Kurve kann man die Unbekannten  $a$ ,  $b$  und  $c$  der obigen Gleichung bestimmen (vgl. Steeb<sup>6</sup> sowie Leonhardt et al.<sup>7</sup>).

In den Aufdampfschichten der Leg. (Ag+50 At.-% Cu) kommen die 2 Atomarten Ag und Cu vor. Man kann daher für die Streufunktionen schreiben<sup>8</sup>

$$i(s)_{\text{exp.}} = \frac{(I_{\text{exp.}}^{\text{am.}} - b I_{\text{U}}^{\text{krist.}} - c) - I_{\text{E}} \sum_i N_i F_i^2}{I_{\text{E}} \sum_i N_i F_i^2}$$

oder

$$i(s)_{\text{exp.}} = \frac{(\dots) - I_{\text{E}} (N_{\text{Cu}} F_{\text{Cu}}^2 + N_{\text{Ag}} F_{\text{Ag}}^2 + N_{\text{Leg.}} F_{\text{Leg.}}^2)}{I_{\text{E}} (N_{\text{Cu}} F_{\text{Cu}}^2 + N_{\text{Ag}} F_{\text{Ag}}^2 + N_{\text{Leg.}} F_{\text{Leg.}}^2)}$$

Bei dem vorgegebenen Mischungsverhältnis 1 : 1 gilt

$$I_{\text{E}} (N_{\text{Cu}} F_{\text{Cu}}^2 + N_{\text{Ag}} F_{\text{Ag}}^2 + N_{\text{Leg.}} F_{\text{Leg.}}^2) = I_{\text{E}} \left( \frac{1}{2} N F_{\text{Cu}}^2 + \frac{1}{2} N F_{\text{Ag}}^2 \right) = \frac{1}{2} a (F_{\text{Cu}}^2 + F_{\text{Ag}}^2).$$

Damit erhält man für die Streufunktion

$$i(s)_{\text{exp.}} = \{ I_{\text{exp.}}^{\text{am.}} - [\frac{1}{2} a (F_{\text{Cu}}^2 + F_{\text{Ag}}^2) + b I_{\text{U}}^{\text{krist.}} + c] \} / \frac{1}{2} a (F_{\text{Cu}}^2 + F_{\text{Ag}}^2)$$

und für die modifizierte Atomformfaktorkurve

$$I_{\text{angl.}} = \frac{1}{2} a (F_{\text{Cu}}^2 + F_{\text{Ag}}^2) + b I_{\text{U}}^{\text{krist.}} + c.$$

In Abb. 2 ist die Intensitätskurve  $I_{\text{exp.}}^{\text{am.}}$  der amorphen Leg. (Ag+50 At.-% Cu) mit angeglicherer



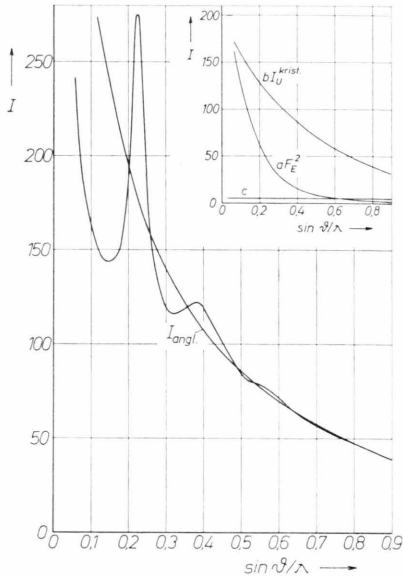


Abb. 2. Intensitätskurve  $I_{\text{exp}}^{\text{am.}}$  der amorphen Legierung (Ag + 50 At.-% Cu) mit angeglichenen Atomformfaktorkurve  $I_{\text{angl.}} = \frac{1}{2} a(F_{\text{Cu}}^2 + F_{\text{Ag}}^2) + b I_{\text{U}}^{\text{krist.}} + c$ . Schicht I.

Atomformfaktorkurve  $I_{\text{angl.}}$  wiedergegeben, und zwar für die Schicht I. Rechts oben sind die Streubeiträge  $a F_{\text{E}}^2 \sim \frac{1}{2} a(F_{\text{Cu}}^2 + F_{\text{Ag}}^2)$  und  $b I_{\text{U}}^{\text{krist.}}$  eingezeichnet. Der konstante Intensitätsunterschied  $c$  zwischen der kristallinen und der amorphen Aufnahme ist oft vernachlässigbar. Das erste Maximum ist sehr steil und hoch, es ist sicher auch bei der Schicht I durch die Gitterinterferenz<sup>9</sup>  $d_{(111)} = 2,354 \text{ \AA}$  von Ag angehoben. Die weiteren Maxima sind dagegen auffallend schwach. Eine Dämpfung der Intensitätskurve  $I_{\text{exp}}^{\text{am.}}$  zur Schwächung der Nebenoszillationen der Atomverteilungskurve ist physikalisch nicht berechtigt, zudem geht dabei der Vorteil der hohen Auflösung bei großer Integrationslänge  $s_2$  verloren.

### III. Experimentelle $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurven von Aufdampfschichten der Legierung (Ag + 50 At.-% Cu)

Die Aufdampfschichten I, II und III<sup>10</sup> der Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) wurden auf die gleiche Weise hergestellt. Die Fourier-Analyse der jeweiligen Intensitätskurve erfolgte bei verschiedenen Integrationslängen  $s_2$ .

#### a) $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve der Schicht I bei kleiner Integrationslänge

In Abb. 3 a ist die  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve der Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) dargestellt. Hier wurde die

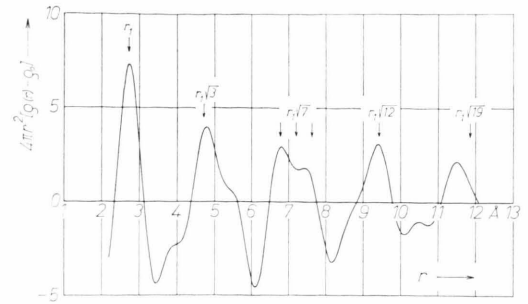


Abb. 3 a. Experimentelle  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve der amorphen Legierung (Ag + 50 At.-% Cu) bei der kleinen Integrationslänge  $s_2 = 6,87$ . Pfeile  $\downarrow$  = Berechnete Atomabstände  $r_1$ ,  $r_1/\sqrt{3}$ ,  $r_1/\sqrt{7}$  usw. innerhalb der Zickzackkette der dichtesten Kugelpackung mit  $r_1 = (r_1)_{\text{Leg.}} = 2,72 \text{ \AA}$  als kürzestem Atomabstand. Schicht I.

Intensitätskurve der Schicht I ausgewertet. Die Integrationslänge war klein, sie betrug  $s_2 = 6,87$ . Die beschrifteten Pfeile  $\downarrow$  markieren die Abstände  $r_1$ ,  $r_1/\sqrt{3}$ ,  $r_1/\sqrt{7}$ ,  $r_1/\sqrt{12}$  und  $r_1/\sqrt{19}$  innerhalb der Zickzackkette der dichtesten Kugelpackung mit  $r_1 = (r_1)_{\text{Leg.}} = 2,72 \text{ \AA}$  als berechnetem kürzestem Atomabstand. Bei diesem Abstandswert tritt das erste Maximum auf. Das dritte Maximum wird abweichend von den anderen Maxima nicht beim Atomabstand  $(r_1)_{\text{Leg.}}/\sqrt{7} = 7,196 \text{ \AA}$  (mittlerer Pfeil) erhalten, es läßt vielmehr 2 Maxima deutlich erkennen. Das linke Maximum tritt überraschenderweise bei  $(r_1)_{\text{Cu}}/\sqrt{7} = 6,773 \text{ \AA}$  auf. Dieser Atomabstand ist durch den linken Pfeil markiert; der entsprechende Atomabstand für Ag beträgt  $(r_1)_{\text{Ag}}/\sqrt{7} = 7,620 \text{ \AA}$ , er ist durch den rechten Pfeil gekennzeichnet. Die Auf-

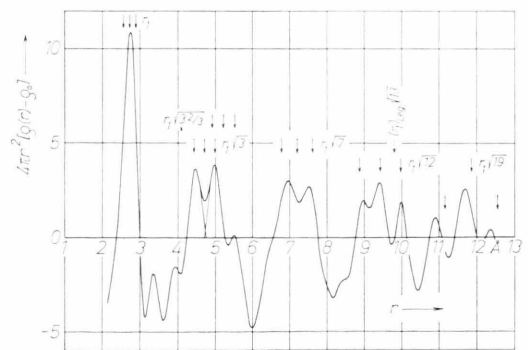


Abb. 3 b. Experimentelle  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve der amorphen Legierung (Ag + 50 At.-% Cu) bei der großen Integrationslänge  $s_2 = 11,52$ . Pfeile  $\downarrow$  = Berechnete Atomabstände  $r_1$ ,  $r_1/\sqrt{3}$ ,  $r_1/\sqrt{7}$  usw. innerhalb der 3 Zickzackketten sowie die 3 Atomabstände  $r_1/\sqrt{3}$  der hexagonal-dichtesten Kugelpackung für die 3 Bereiche Cu, (Ag + 50 At.-% Cu)<sub>Leg.</sub> und Ag mit  $r_1 = (r_1)_{\text{Cu}} = 2,56 \text{ \AA}$ ,  $(r_1)_{\text{Leg.}} = 2,72 \text{ \AA}$  und  $(r_1)_{\text{Ag}} = 2,88 \text{ \AA}$  als kürzestem Atomabstand. Schicht I.

Tab. 3. Atomabstände  $r_i$  und Atomzahlen  $N_i$  bzw.  $\bar{N}_i$  des Cu-, Ag-Gitters und des Mischkristalls (Ag+50 At.-% Cu) sowie die drei  $(r_1)_{\text{Cu, Ag, Leg.}} \sqrt{3\frac{2}{3}}$ -Abstände der hexagonal-dichtesten Kugelpackung.

$\left(\frac{r_i}{r_1}\right)^2$	$(r_i)_{\text{Cu}}$	$(r_i)_{\text{Ag}}$	$(r_i)_{\text{Leg.}}$	$N_i$ für $R=\infty$	$\bar{N}_i$ für $R=6r_1$
1	2,5600	2,8800	2,7200	12	9,08
2	3,6204	4,0729	3,8467	6	3,93
3	4,4341	4,9883	4,7112	24	14,37
4	5,1200	5,7600	5,4400	12	6,58
5	5,7243	6,4399	6,0821	24	11,39
6	6,2707	7,0545	6,6626	8	3,62
7	6,7731	7,6198	7,1964	48	18,98
8	7,2408	8,1459	7,6933	6	2,14
9	7,6800	8,6400	8,1600	36	11,93
10	8,0954	9,1074	8,6014	24	7,32
11	8,4906	9,5519	9,0212	24	6,78
12	8,8681	9,9766	9,4224	24	6,10
13	9,2302	10,3840	9,8071	72	16,27
15	9,9148	11,1542	10,5345	48	8,68
16	10,2400	11,5200	10,8800	12	1,97
17	10,5552	11,8745	11,2148	48	7,05
18	10,8612	12,2188	11,5400	30	4,14
19	11,1588	12,5536	11,8562	72	8,95
20	11,4487	12,8798	12,1642	24	2,58
21	11,7314	13,1978	12,4646	48	4,34
22	12,0075	13,5084	12,7579	24	2,17
23	12,2773	13,8120	13,0447	48	3,25
24	12,5414	14,1091	13,3252	8	0,59
25	12,8000	14,4000	13,6000	84	4,20
26	13,0535	14,6852	13,8693	24	1,08
27	13,3022	14,9649	14,1335	96	3,80
28	13,5462	15,2395	14,3929	48	1,36
29	13,7860	15,5093	14,6476	24	0,81
31	14,2535	16,0352	15,1443	96	1,08
$(r_1)_{\text{Cu}} \sqrt{3\frac{2}{3}} = 4,9020 \text{ \AA} \quad (r_1)_{\text{Ag}} \sqrt{3\frac{2}{3}} = 5,5148 \text{ \AA}$ $(r_1)_{\text{Leg.}} \sqrt{3\frac{2}{3}} = 5,2084 \text{ \AA}$					

gliederung des dritten Maximums in 2 Maxima \*\* spricht für das Vorhandensein von Bereichen, die sich aus Cu- oder Ag-Atomen bei dichtester Packung aufbauen. Diese Bereiche zeichnen sich jeweils als Zickzackkette in der  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve ab. So ist die Struktur der Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) flüssigkeitsähnlich-amorph, aber nicht von einfachem Aufbau.

In Tab. 3 sind die Atomabstände  $r_i$  für das Cu- und Ag-Gitter sowie für den Mischkristall (Ag + 50 At.-% Cu) angegeben, ebenso die drei  $(r_1)_{\text{Cu, Ag, Leg.}} \cdot \sqrt{3\frac{2}{3}}$ -Abstände der hexagonal-dichtesten Kugelpackung. Die Atomzahlen  $N_i$  bzw.  $\bar{N}_i$  wurden für die Bereichsgröße  $R = \infty$  bzw.  $6r_1$  berechnet.

\*\* bei  $(r_1)_{\text{Cu}} \sqrt{7}$  und  $(r_1)_{\text{Ag}} \sqrt{7}$ .

### b) $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve der Schicht I bei großer Integrationslänge

Abbildung 3 b zeigt die  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve der Leg. (Ag + 50 At.-% Cu), wie man sie bei der großen Integrationslänge  $s_2 = 11,52$  erhält. Wieder bezeichnen die Pfeile  $\downarrow$  die Abstände  $r_1$ ,  $r_1 \sqrt{3}$ ,  $r_1 \sqrt{7}$  usf. innerhalb der Zickzackkette, und zwar diesmal für die Cu-, (Ag + 50 At.-% Cu)<sub>Leg.</sub>- und Ag-Bereiche. Jeder Atomabstand  $r_1$ ,  $r_1 \sqrt{3}$ ,  $r_1 \sqrt{7}$  usf. wird wegen der 3 sich abbildenden Zickzackketten mit den kürzesten Abständen  $r_1 = (r_1)_{\text{Cu}} = 2,56 \text{ \AA}$ ,  $(r_1)_{\text{Leg.}} = 2,72 \text{ \AA}$  und  $(r_1)_{\text{Ag}} = 2,88 \text{ \AA}$  bei Auflösung durch eine Gruppe von 3 Maxima dargestellt. Die drei  $(r_1)_{\text{Cu, Leg., Ag}} \sqrt{3\frac{2}{3}}$ -Abstände der hexagonal-dichtesten Kugelpackung sind durch dieselben Pfeile  $\downarrow$  markiert. Das erste Maximum tritt wieder bei  $(r_1)_{\text{Leg.}} = 2,72 \text{ \AA}$  auf. Beim zweiten Maximum beobachtet man je ein Maximum bei den äußeren Pfeilen, d. h. bei  $(r_1)_{\text{Cu}} \sqrt{3} = 4,434 \text{ \AA}$  und bei  $(r_1)_{\text{Ag}} \sqrt{3} = 4,988 \text{ \AA}$ . Beim mittleren Pfeil, also bei  $(r_1)_{\text{Leg.}} \cdot \sqrt{3} = 4,711 \text{ \AA}$ , ist kein Maximum feststellbar. An dieser Stelle besitzt die  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve einen tiefen Einschnitt. Die drei  $(r_1)_{\text{Cu, Leg., Ag}} \sqrt{3\frac{2}{3}}$ -Abstände zeichnen sich in der  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve nicht ab. Beim dritten Maximum sind Maxima ebenfalls nur bei den äußeren Pfeilen zu beobachten, sie sind allerdings in Richtung zum mittleren Pfeil verlagert, sicherlich wegen des Maximums bei  $(r_1)_{\text{Leg.}} \cdot \sqrt{7} = 7,196 \text{ \AA}$ . Das vierte Maximum zeigt wegen der größeren Pfeilabstände erstmalig 3 Maxima, und zwar bei den vorgegebenen Atomabständen  $(r_1)_{\text{Cu}} \sqrt{12} = 8,868 \text{ \AA}$ ,  $(r_1)_{\text{Leg.}} \sqrt{12} = 9,422 \text{ \AA}$  und  $(r_1)_{\text{Ag}} \sqrt{12} = 9,977 \text{ \AA}$ . Das Maximum bei  $(r_1)_{\text{Leg.}} \cdot \sqrt{19}$  ist wie bei geschmolzenem Ag erstmals nach kleinen Abstandswerten verschoben (vgl. Richter und Breitling<sup>11</sup>, Abb. 2); es besitzt beiderseits kleine Maxima, sie sind den entsprechenden Atomabständen  $(r_1)_{\text{Cu}} \sqrt{19}$  und  $(r_1)_{\text{Ag}} \sqrt{19}$  zuzuordnen. Diese Atomabstände sind ebenfalls durch einfache Pfeile markiert.

In Abb. 3 c wurde die  $i(s)_{\text{exp.}}$ -Kurve der Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) bis zu sehr großen Abstandswerten analysiert. Hier ist wegen der kleinen Integrationslänge  $s_2 = 8,34$  erst das fünfte Maximum bei  $r_1 \sqrt{19}$  in 3 Maxima aufgegliedert. Die scharfen Maxima der Atomabstände  $(r_1)_{\text{Leg.}} \sqrt{19}$ ,  $(r_1)_{\text{Leg.}} \sqrt{27}$  und  $(r_1)_{\text{Leg.}} \sqrt{37}$  zeigen eine zunehmende Verschiebung nach kleinen Abstandswerten. Die beiderseitigen kleinen Maxima sind real wie die bei  $(r_1)_{\text{Leg.}} \sqrt{19}$  in Abb. 3 b, sie rühren von den entsprechenden Atom-

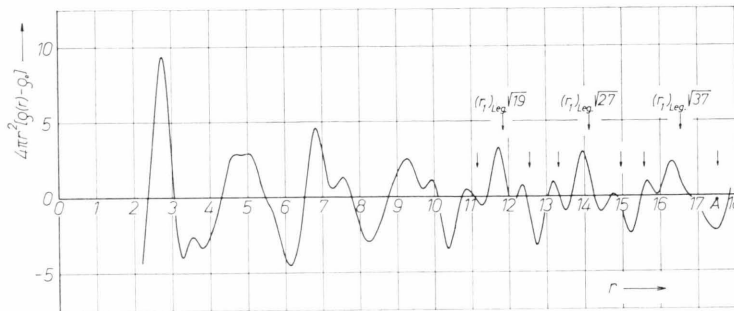


Abb. 3 c. Experimentelle  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve der amorphen Legierung (Ag+50 At.-% Cu) mit ausgeprägten Maxima der Atomabstände  $(r_1)_{\text{Leg.}}\sqrt{19}$ ,  $(r_1)_{\text{Leg.}}\sqrt{27}$  und  $(r_1)_{\text{Leg.}}\sqrt{37}$ . Schicht I,  $s_2 = 8,34$ .

abständen  $(r_1)_{\text{Cu}}\sqrt{19}$  und  $(r_1)_{\text{Ag}}\sqrt{19}$  bzw.  $(r_1)_{\text{Cu}}\sqrt{27}$  und  $(r_1)_{\text{Ag}}\sqrt{27}$  bzw.  $(r_1)_{\text{Cu}}\sqrt{37}$  und  $(r_1)_{\text{Ag}}\sqrt{37}$  her. Nach Abb. 3 b sind die Bereiche der Cu- und Ag-Komponenten maximal  $R = 1,5 \cdot 12,0 \text{ \AA} = 18 \text{ \AA}$  groß, die der Leg. (Ag+50 At.-% Cu) sind nach Abb. 3 c größer.

Sämtliche  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurven wurden bezüglich des ersten Maximums in die  $4\pi r^2\rho(r)$ -Darstellung umgezeichnet. Wegen fehlender Auflösung des ersten Maximums ist lediglich die Bestimmung der mittleren Atomzahl  $\bar{N}_I$  der Cu-, (Ag+50 At.-% Cu)<sub>Leg.</sub>- und Ag-Bereiche möglich. Die  $4\pi r^2\rho(r)$ -im Mittel  $\bar{N}_I = 9,4$ . Danach ist die mittlere Größe  $R$  der 3 amorphen Bereiche größer als  $6(r_1)_{\text{Leg.}} = 16,32 \text{ \AA}$ , da hierzu nach Tab. 3 die kleinere Atomzahl  $\bar{N}_{r_1} = \bar{N}_I = 9,08$  gehört.

Die  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve in Abb. 3 b spricht für das Vorliegen der 3 Bereiche Cu, (Ag+50 At.-% Cu)<sub>Leg.</sub> und Ag. In diesen Bereichen sind die Cu- und Ag-Atome sowie die des Substitutionsmischkristalls (Ag+50 At.-% Cu) jeweils zu Rhomboederketten I aneinandergesetzt. Wegen der unterschiedlichen Abstandsänderungen der Atome bei gleicher Lage- streuung spiegeln sich die Rhomboederketten I als Zickzackkette in der Atomverteilungskurve wider. Die amorphen Bereiche aus Cu- oder Ag-Atomen blockieren die Gitterbildung des Mischkristalls. So fehlen die Gitterabstände mit großen Atomzahlen<sup>12</sup> wie  $(r_1)_{\text{Leg.}}\sqrt{5} = 6,082 \text{ \AA}$  ( $N_i = 24$  Atome) und  $(r_1)_{\text{Leg.}}\sqrt{13} = 9,807 \text{ \AA}$  ( $N_i = 72$ ). In den Abb. 3 b sowie 4 a und 4 b ist der  $(r_1)_{\text{Leg.}}\sqrt{13}$ -Abstand als bevorzugter Gitterabstand durch den gestrichelten Pfeil  $\downarrow$  markiert. Die Aufdampfschichten der Leg. (Ag+50 At.-% Cu) sind mit Sicherheit amorph, und zwar sind sie flüssigkeitsähnlich-amorph. Ein Körper ist nämlich immer dann als flüssigkeitsähnlich-amorph zu bezeichnen, wenn die zugehörige Atomverteilungskurve die Abstände der

Zickzackkette oder die der geraden Kette der dichtesten Kugelpackung liefert.

Wie bei amorphem Ga und Bi sind auch bei der amorphen Leg. (Ag+50 At.-% Cu) nähere Aussagen über den Schichtaufbau möglich (vgl. Richter und Breitling<sup>13</sup>). Bei der amorphen Leg. (Ag+50 At.-% Cu) tritt die Struktur II nicht auf. Damit kann man das Verhältnis der Atomzahlen für das erste und zweite Maximum bei  $r_1$  und  $r_1/\sqrt{3}$  unmittelbar aus der  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve bestimmen, z. B. nach Abb. 3 b. Man findet als Atomzahlenverhältnis von I. zu II. Koordination  $\bar{N}_I/\bar{N}_{II} = 4,00/2,58 = 1,55$ . Die Abb. 3 a u. 3 c ergeben  $\bar{N}_I/\bar{N}_{II} = 1,58$  bzw. 1,54. Die Rhomboederkette I mit der Länge  $L = 5 r_1/\sqrt{3} = 23,56 \text{ \AA}$  und mit  $r_1 = (r_1)_{\text{Leg.}} = 2,72 \text{ \AA}$  liefert für die Abstände  $r_1$  und  $r_1/\sqrt{3}$  das Atomzahlenverhältnis  $\bar{N}_I/\bar{N}_{II} = 5,00/3,22 = 1,55$ . Bei der amorphen Leg. (Ag+50 At.-% Cu) ist wie bei amorphem Ga und Bi Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Verhältniswerten der Atomzahlen  $N_I/N_{II}$  vorhanden, weitgehend auch bezüglich der experimentellen und der berechneten Atomzahl  $\bar{N}_I$  bzw.  $\bar{N}_{II}$ . So kommen in der amorphen Legierung (Ag+50 At.-% Cu) Rhomboederketten I vor bzw. dünne Streifen der Dicke  $D = 0,82 r_1$  und der Breite  $B = 1,5 r_1$ . Weiter zeigt die Übereinstimmung, daß die Rhomboederkette I als Strukturmodell für die dichteste Kugelpackung der Metallschmelze richtig gewählt ist.

Die mittleren Atomzahlen  $\bar{N}_i$  in Tab. 4 können nicht zur Bestimmung des Atomzahlenverhältnisses  $\bar{N}_I/\bar{N}_{II}$  herangezogen werden, da hier ausschließlich die Abstände innerhalb dreier Zickzackketten betrachtet wurden; ihre Außenatomabstände  $r_1$  blieben also unberücksichtigt. Hierdurch erklärt sich die Abweichung im ersten Maximum der Abbildung 5.

Gitterähnlich-amorphes As, Ge und Si liefern bei der  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Darstellung der Atomvertei-

lungskurve keineswegs deutlichere Maxima als die flüssigkeitsähnlich-amorphe Leg. (Ag + 50 At.-% Cu). Die ausgeprägten Maxima bei den großen Atomabständen  $(r_1)_{\text{Leg.}} \sqrt{27}$  und  $(r_1)_{\text{Leg.}} \sqrt{37}$  in Abb. 3 c weisen auf die Existenz eines Strukturelementes und seine flächenhafte oder räumliche Verknüpfung hin, sie schließen eine statistische Verteilung der Atome aus. Nach Richter und Breitling<sup>13</sup> besitzen die Tetraederketten von festem amorphem As, Ge und Si sowie die Rhomboederketten I von festem amorphem Ag, Cu und der amorphen Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) eine begrenzte Ordnung, so daß die Atomverteilungskurve auf eine gewisse Eigenständigkeit der Zickzackkette schließen läßt, die in Wirklichkeit gar nicht vorhanden ist.

c)  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve der Schicht II

Zur Überprüfung der bisherigen Ergebnisse wurde die Schicht II untersucht. Die erhaltene  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve ist in Abb. 4 a dargestellt. Die Integrationslänge war  $s_2 = 11,39$ . Auffallend sind wieder die Gruppen von je 3 Maxima, die diesmal schon beim dritten Maximum zu beobachten sind. Die 3 Maxima des zweiten Maximums sind anderer Herkunft. Beim dritten Maximum treten die äußeren Maxima bei den berechneten Pfeillagen bzw. Atomabständen

$$(r_1)_{\text{Cu}} \sqrt{7} = 6,773 \text{ \AA} \text{ und } (r_1)_{\text{Ag}} \sqrt{7} = 7,620 \text{ \AA}$$

auf. Zwischen ihnen zeichnet sich jetzt im Gegensatz zu den Abb. 3 a und 3 b das Maximum bei  $(r_1)_{\text{Leg.}} \sqrt{7} = 7,196 \text{ \AA}$  ab, d. h. die Legierung (Ag + 50 At.-% Cu) ist in der Schicht II weit stärker als in der Schicht I vertreten. Beim 4. Maximum

ist diesmal die Trennung der Maxima z. Tl. noch deutlicher als in Abbildung 3 b. Wiederum ist das Maximum der Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) am größten, es tritt beim berechneten Atomabstand  $(r_1)_{\text{Leg.}} \sqrt{12} = 9,422 \text{ \AA}$  auf. Beim fünften Maximum setzt auch hier die Verschiebung nach kleinen Abstandswerten ein, und zwar wieder für alle 3 Maxima.

Nun zur Deutung des zweiten Maximums. Hier werden vorerst nur die drei  $r_1 \sqrt{3}$ -Abstände der Cu-, (Ag + 50 At.-% Cu)<sub>Leg.</sub>- und Ag-Bereiche betrachtet. Wie in Abb. 3 b beobachtet man Maxima lediglich bei den äußeren Pfeilen, und zwar wieder mit einem dazwischen liegenden, tiefen Einschnitt bei  $(r_1)_{\text{Leg.}} \sqrt{3} = 4,711 \text{ \AA}$ . Die drei  $r_1 \sqrt{3\frac{2}{3}}$ -Abstände der hexagonal-dichtesten Kugelpackung für die Cu-, (Ag + 50 At.-% Cu)<sub>Leg.</sub>- und Ag-Bereiche liefern Maxima ebenfalls nur bei den äußeren Pfeilen, und zwar auch hier mit einem dazwischen liegenden, tiefen Einschnitt, diesmal bei  $(r_1)_{\text{Leg.}} \sqrt{3\frac{2}{3}} = 5,208 \text{ \AA}$ . Der  $(r_1)_{\text{Ag}} \sqrt{3}$ -Abstand und der  $(r_1)_{\text{Cu}} \sqrt{3\frac{2}{3}}$ -Abstand liegen nach Tab. 3 dicht beieinander. Die zugehörigen Maxima überlagern sich daher zu einem hohen Maximum. Damit kommen in der Schicht II auch die drei  $(r_1)_{\text{Cu, Leg., Ag}} \sqrt{3\frac{2}{3}}$ -Abstände der hexagonal-dichtesten Kugelpackung vor. Die 3 amorphen Bereiche Cu, (Ag + 50 At.-% Cu)<sub>Leg.</sub> und Ag besitzen jetzt eine begrenzte räumliche Ordnung, da der  $r_1 \sqrt{3\frac{2}{3}}$ -Abstand zur übernächsten Schicht<sup>14</sup> führt. Der Ordnungsgrad in der Schicht II ist demnach größer als in der Schicht I.

Neben Bi (vgl. Richter und Breitling<sup>15</sup> sowie Richter und Oehme<sup>16</sup>) ist jetzt auch für Ag der enge Zusammenhang zwischen der Struktur seines festen amorphen Zustandes und seiner Schmelze aufge-

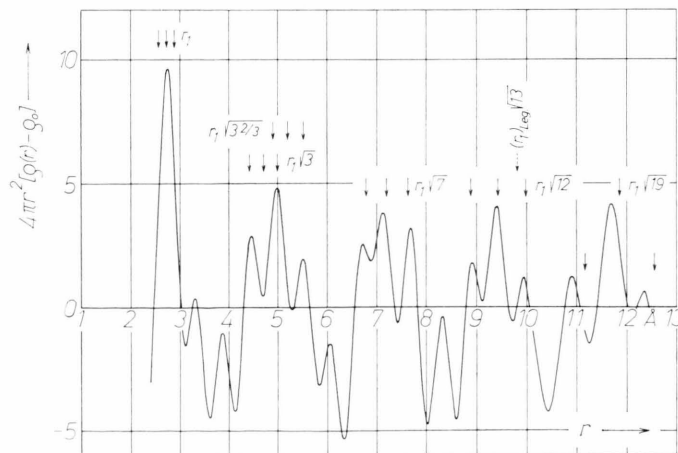


Abb. 4 a. Experimentelle  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve der amorphen Legierung (Ag + 50 At.-% Cu). Schicht II,  $s_2 = 11,39$ .

zeigt, bei Ag allerdings nur bezüglich der dichtesten Kugelpackung.

Auch bei der Schicht I ist mitunter das zweite Maximum wie in Abb. 4 a aufgegliedert. Abbildung 4 b gibt ein Beispiel hierfür. Die Integrationslänge<sup>17</sup> betrug  $s_2 = 9,07$ . Hier sind ebenfalls die drei  $(r_1)_{\text{Cu, Leg., Ag}} \sqrt{3\frac{2}{3}}$ -Abstände wirksam. Beim  $r_1 \sqrt{3\frac{2}{3}}$ -Abstand handelt es sich um den nächsten

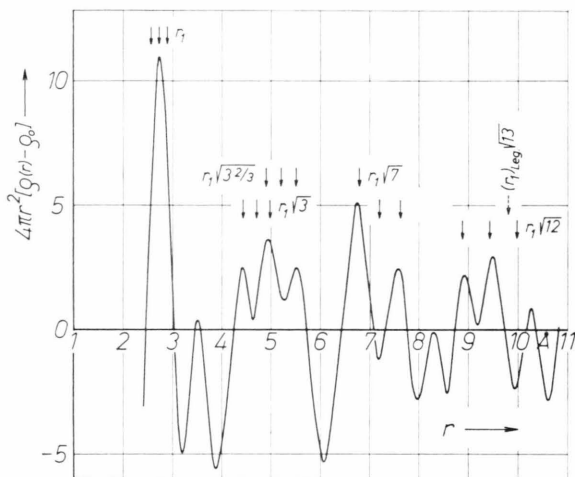


Abb. 4 b. Experimentelle  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve der amorphen Legierung (Ag + 50 At.-% Cu). Schicht I,  $s_2 = 9,07$ .

Atomabstand, der bei hexagonal-dichtester Kugelpackung auf den  $r_1 \sqrt{3}$ -Abstand folgt. So erstreckt sich auch bei der Schicht I die Ordnung – wenigstens teilweise – auf begrenzte räumliche Bereiche. Das dritte Maximum zeigt Maxima nur bei den äußeren Pfeilen, dabei ist das Maximum bei  $(r_1)_{\text{Cu}} \sqrt{7} = 6,773 \text{ \AA}$  überragend groß. In den  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurven der Schicht I ist dieses Maximum häufig sehr hoch. Die vierte Maximagruppe bei  $r_1 \sqrt{12}$  gleicht wieder der in Abbildung 4 a.

Durch die charakteristische Aufspaltung des zweiten Maximums in den Abb. 4 a und 4 b ist die Existenz der drei  $(r_1)_{\text{Cu, Leg., Ag}} \sqrt{3\frac{2}{3}}$ -Abstände der hexagonal-dichtesten Kugelpackung direkt nachgewiesen. Schon früher haben Richter und Breitling<sup>18</sup> bei Aufteilung des zweiten Maximums der  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurven von geschmolzenem Au und Na gezeigt, daß der  $r_1 \sqrt{3\frac{2}{3}}$ -Abstand an der Fixierung des zweiten Maximums maßgeblich beteiligt ist. Weiter hat nach S. 1121 die Diskussion der Elektronenbeugungsbilder und der Intensitätskurven der Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) zu einem Mischkristall mit hexagonaler Flächengitterstruktur geführt. Die gleiche Flächengitterstruktur wird auch bei der Leg. (Au + 45 At.-% Co) be-

obachtet, diesmal besitzt aber der Mischkristall dieselbe Zusammensetzung wie die Legierung.

Die Atomlagen der Rhomboederkette werden durch das rhomboedrische System beschrieben. Die Über-einanderlagerung von 3 oder 4 Atomsschichten legt die Beschreibung durch das hexagonale oder kubische System fest. Experimentell wird der  $r_1 \sqrt{3\frac{2}{3}}$ -Abstand bei allen 3 Bereichen der amorphen Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) beobachtet. Hier liegt ohne Zweifel die hexagonal-dichteste Kugelpackung vor. Da praktisch alle Atomabstände der kubisch-dichtesten Kugelpackung bei der hexagonal-dichtesten ebenfalls vorkommen, kann man nicht ausschließen, daß eine Anlagerung der Atomsschichten auch nach Art der kubisch-dichtesten Kugelpackung erfolgt. Gittertheoretisch ist eine solche Schichtenanordnung durchaus naheliegend. Die gleichzeitige Anordnung der Schichten nach der kubisch- und der hexagonal-dichtesten Kugelpackung würde die Stabilität der 3 amorphen Bereiche Cu, (Ag + 50 At.-% Cu)<sub>Leg.</sub> und Ag nur noch erhöhen.

#### IV. Vergleich der berechneten $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve der amorphen Legierung (Ag + 50 At.-% Cu) mit der experimentellen Kurve der Abb. 3 b

Nach Richter et al.<sup>19</sup> sowie Breitling et al.<sup>20</sup> kann man die  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve nach der Gleichung

$$4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0] = \sum_i N_i \frac{r}{\pi r_i} \cdot \left[ s \frac{\sin(r_i - r) s}{(r_i - r) s} - s \frac{\sin(r_i + r) s}{(r_i + r) s} \right]^{s_2}_{s_1}$$

berechnen [vgl. Herre und Richter<sup>21</sup>, Gln. (14) und (19)]. Bei begrenzten Bereichen ist  $N_i$  durch  $\bar{N}_i$  zu ersetzen, wobei  $\bar{N}_i$  die mittlere Atomzahl bedeutet, sie ist definiert durch

$$\bar{N}_i =$$

Häufigkeit des Atomabstandes  $r_i$ , von jedem Atom aus gerechnet  
Gesamtzahl der Atome

So ist nach Tab. 3 \* im Falle der kubisch-dichtesten Kugelpackung z. B.  $\bar{N}_{r_1} = 9,08$  (12),  $\bar{N}_{r_1/\sqrt{3}} = 14,37$  (24) und  $\bar{N}_{r_1/\sqrt{12}} = 0,20$  (36), dabei geben die Zahlen in runden Klammern die Atomzahlen  $N_i$  für das unendlich ausgedehnte flächenzentriert-kubische Gitter an.

\* auf Seite 1123, letzte Spalte.

Die Berechnung der Atomverteilung der amorphen Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) erfolgte für den Fall geringer Ordnung (vgl. Abb. 3 b). Dabei wurden die Längen der 3 Zickzackketten für Cu und Ag zu  $L = 2,5 r_1 \sqrt{3}$  sowie für die Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) zu  $L = 5 r_1 \sqrt{3}$  bestimmt, wobei  $(r_1)_{\text{Cu}} = 2,56 \text{ \AA}$ ,  $(r_1)_{\text{Ag}} = 2,88 \text{ \AA}$  und  $(r_1)_{\text{Leg.}} = 2,72 \text{ \AA}$  jeweils der kürzeste Atomabstand<sup>22</sup> der dichtesten Kugelpackung ist. Die hieraus erhaltenen mittleren Atomzahlen  $\bar{N}_i$  und die auf die Teilmaxima des zweiten Maximums der Abb. 3 b normierten Atomzahlen  $\bar{N}_i'$  sind in Tab. 4 zusammengestellt. Bei Summation der Bei-

Tab. 4. Berechnete und normierte mittlere Atomzahlen  $\bar{N}_i$  bzw.  $\bar{N}_i'$  für die 3 Zickzackketten der Cu-, (Ag + 50 At.-% Cu) Leg.- und Ag-Bereiche. Kettenlängen  $L = 2,5 r_1 \sqrt{3}$  bei Cu und Ag sowie  $L = 5 r_1 \sqrt{3}$  bei der Legierung (Ag + 50 At.-% Cu).

Atom- abstände	Kupfer		Legierung		Silber	
	$\bar{N}_i$	$\bar{N}_i'$	$\bar{N}_i$	$\bar{N}_i'$	$\bar{N}_i$	$\bar{N}_i'$
$r_1$	1,67	1,43	1,82	0,95	1,67	1,43
$r_1 \sqrt{3}$	<b>1,33</b>	<b>1,14</b>	1,64	0,85	<b>1,33</b>	<b>1,14</b>
$r_1 \sqrt{7}$	1,00	0,86	1,45	0,76	1,00	0,86
$r_1 \sqrt{12}$	0,67	0,57	1,27	0,66	0,67	0,57

träge  $4 \pi r^2 [\varrho(r) - \varrho_0]_{\text{Cu, Leg., Ag}}$  der 3 Zickzackketten erhält man die berechnete  $4 \pi r^2 [\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve in Abb. 5, sie ist als gestrichelte Linie dargestellt. Die experimentelle  $4 \pi r^2 [\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve der Abb. 3 b wurde als ausgezogene Linie eingezeichnet. Bei einem Vergleich dieser Kurven sieht man, daß in beiden Fällen das erste Maximum beim kürzesten Atomabstand  $(r_1)_{\text{Leg.}} = 2,72 \text{ \AA}$  auftritt. Das zweite Maximum besitzt in Übereinstimmung

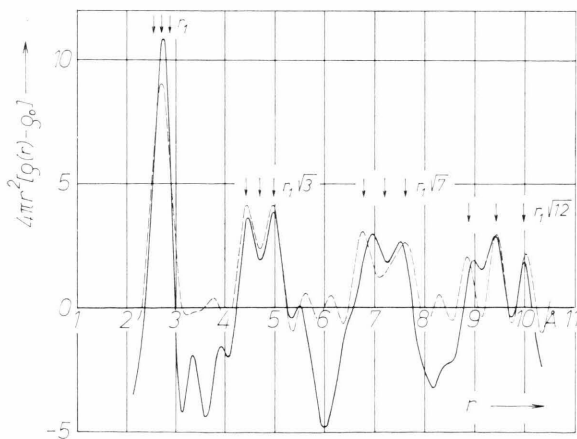


Abb. 5. Gestrichelte Kurve = Berechnete  $4 \pi r^2 [\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve der amorphen Legierung (Ag + 50 At.-% Cu).  $s_2 = 11,52$ . Ausgezogene Kurve = Experimentelle  $4 \pi r^2 [\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve der Abbildung 3 b.

mit dem Experiment nur bei den äußeren Pfeilen, also bei  $(r_1)_{\text{Cu}} \sqrt{3}$  und  $(r_1)_{\text{Ag}} \sqrt{3}$ , je ein ausgeprägtes Maximum mit einem dazwischen liegenden, tiefen Einschnitt. Danach wird wie im Experiment das Maximum bei  $(r_1)_{\text{Leg.}} \sqrt{3}$  durch die beiderseitigen starken Oszillationsminima der äußeren Atomabstände ausgelöscht (vgl. Tab. 4). Das dritte Maximum bei  $r_1 \sqrt{7}$  ist wie das zweite aufgegliedert. Auch hier treten Maxima nur bei den äußeren Pfeilen auf, experimentell sind sie etwas in Richtung zum mittleren Pfeil verlagert. Das vierte Maximum ist wie beim Experiment infolge der größeren Abstände der Pfeile voneinander in 3 Maxima bei  $(r_1)_{\text{Cu}} \sqrt{12} = 8,868 \text{ \AA}$ ,  $(r_1)_{\text{Leg.}} \sqrt{12} = 9,422 \text{ \AA}$  und  $(r_1)_{\text{Ag}} \sqrt{12} = 9,977 \text{ \AA}$  aufgeteilt. So stimmt die berechnete  $4 \pi r^2 [\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve mit der experimentellen gut überein. Danach baut sich die amorphe Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) aus den 3 Bereichen Cu, (Ag + 50 At.-% Cu) Leg. und Ag mit dichtester Atompäckung auf. Diese Bereiche bestehen ihrerseits aus Rhomboiderketten I, die sich als Zickzackkette in der Atomverteilungskurve abbilden. Die 3 amorphen Bereiche blockieren sich bei Gitterbildung gegenseitig. Abweichend davon stabilisiert bei den festen flüssigkeitsähnlich-amorphen Elementen eine zweite Struktur von gittergleichem oder gitterverwandtem Aufbau den amorphen Zustand<sup>23</sup>. Analog hierzu wird bei den einatomigen Metallen der Zustand der Schmelze durch Bildung der Struktur II stabilisiert.

#### V. Vergleich der berechneten $4 \pi r^2 [\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve für kleinste Gitterbereiche mit den experimentellen Kurven der amorphen Legierung (Ag + 50 At.-% Cu)

Die  $4 \pi r^2 [\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve in Abb. 6 wurde für begrenzte räumliche Gitterbereiche der Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) nach der obigen Gleichung berechnet. Der Durchmesser der betrachteten Bereiche betrug  $R = 6 r_1 = 16,32 \text{ \AA}$  mit  $r_1 = (r_1)_{\text{Leg.}} = 2,72 \text{ \AA}$  als kürzestem Atomabstand. Hier zeichnen sich die Gitterabstände mit großen Atomzahlen wie  $r_1$ ,  $r_1 \sqrt{3}$ ,  $r_1 \sqrt{5}$ ,  $r_1 \sqrt{7}$ ,  $r_1 \sqrt{13}$  usw. besonders deutlich ab (vgl. Tabelle 3). Bei Gittern mit flächenzentriert-kubischer Struktur bildet sich nach Abb. 6 der  $r_1 \sqrt{12}$ -Abstand nicht ab, er fällt in ein Minimum. Abweichend hiervon ist der  $r_1 \sqrt{12}$ -Abstand bei festem flüssigkeitsähnlich-amorphem Ag und Cu sowie bei geschmolzenem Au, Ag, Pb, Tl und Na, Cs ein markanter Atomabstand (vgl. Breitling und Richter<sup>24</sup>).



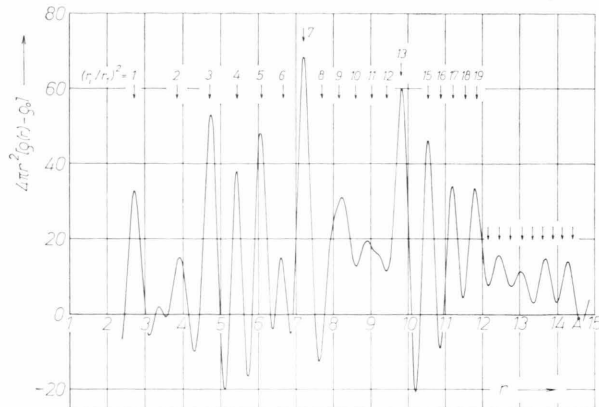


Abb. 6. Berechnete  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve für kleinste Gitterbereiche der Legierung (Ag + 50 At.-% Cu) mit  $(r_1)_{\text{Leg.}} = 2,72 \text{ \AA}$ ,  $s_2 = 11,52$ .

Die berechnete  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve für kleinste Gitterbereiche in Abb. 6 hat ein anderes Aussehen als die experimentellen  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurven der amorphen Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) in den Abb. 3 b sowie 4 a und 4 b. Danach besitzt die amorphe Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) einen anderen Aufbau als das zugehörige Gitter bzw. seine verwinkelte Struktur, sie besitzt eine zwei- oder dreidimensionale Atomanordnung mit dem einfach-primitiven Rhomboeder ( $a_{\text{Rh}} = r_1$  und  $\alpha_{\text{Rh}} = 60^\circ$ ) als Strukturelement. Diese Versuche zeigen, daß sogar Aufdampfschichten einer ausgesprochen metallischen Legierung amorph sind, wenn sie nur dünn genug sind und bei tiefer Temperatur hergestellt werden.

Wagner et al.<sup>25</sup> haben Aufdampfschichten von (Ag - Cu)-Legierungen ähnlicher Zusammensetzung bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs hergestellt. Diese Schichten, welche etwa 20-mal dicker waren als die hier verwandten, wurden mittels Röntgen-Strahlenbeugung untersucht. Aus den beobachteten Interferenzringen schließen die Autoren auf das Vorliegen einer feinkristallinen flächenzentriert-kubischen Struktur. Dieses abweichende Ergebnis deutet auf eine Abhängigkeit der Struktur von der Schichtdicke hin. Eine solche Abhängigkeit wird z. B. von Behrndt<sup>26</sup> diskutiert.

## VI. Vergleich der Struktur der amorphen Legierung (Ag + 50 At.-% Cu) sowie der amorphen Metalle Cr und Fe mit der Struktur der Metallschmelze

Die Struktur der amorphen Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) sei kurz zusammenfassend dargestellt. Man hat hier zwei Grade des amorphen Zustandes zu unterscheiden.

### a<sub>1</sub>) Struktur der amorphen Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) bei geringer Ordnung

Bei der amorphen Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) kommen die 3 Bereiche Cu, (Ag + 50 At.-% Cu)<sub>Leg.</sub> und Ag mit dichtester Kugelpackung nebeneinander vor. Die Struktur jedes der 3 Bereiche ist daher flüssigkeitsähnlich-amorph. Diese Bereiche bauen sich aus Rhomboederketten I auf. Wegen der Lagestreuung der Atome zeichnen sich die Rhomboederketten I jeweils als Zickzackkette in der Atomverteilungskurve ab. In der Schicht I treten die drei  $(r_1)_{\text{Cu, Leg., Ag}} \cdot \sqrt{3/2}$ -Abstände der hexagonal-dichtesten Kugelpackung im allgemeinen nicht auf.

### a<sub>2</sub>) Struktur der amorphen Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) bei größerer Ordnung

Der amorphe Zustand der Schicht II mit begrenzter räumlicher Ordnung unterscheidet sich vom obigen amorphen Zustand dadurch, daß jetzt auch die  $(r_1)_{\text{Cu, Leg., Ag}} \sqrt{3/2}$ -Abstände vorkommen, genau wie bei den Schmelzen von Au, Ag, Pb, Tl sowie von Na und Cs. In diesem Falle besitzt die amorphe Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) eine ausgeprägte Flüssigkeitsstruktur, sie hat denselben Ordnungsgrad wie die obengenannten Schmelzen, und zwar hinsichtlich der dichtesten Kugelpackung.

### b) Struktur von amorphem Cr und Fe

Fujime<sup>27</sup> hat dünne Aufdampfschichten von Cr sowie Fe bei 4 °K hergestellt und sie bei derselben Temperatur mit Elektronenstrahlen untersucht. Die experimentellen  $4\pi r[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurven liefern nach Richter<sup>16</sup> die Abstände der Zickzackkette der dichtesten Kugelpackung. Die Aufdampfschichten von Cr sowie Fe sind daher flüssigkeitsähnlich-amorph<sup>23</sup>. Der  $r_1 \sqrt{3/2}$ -Abstand wird bei amorphem Cr sowie Fe nicht beobachtet. Damit tritt das zweite Maximum bei Atomabstand  $r_1 \sqrt{3}$  auf. Bei amorphem Cr sowie Fe ist wie beim Fall a<sub>1</sub>) der amorphen Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) der Ordnungsgrad geringer als in geschmolzenem Au, Ag, Pb, Tl sowie in Na und Cs. Die amorphen Bereiche, in die Flächengitter aus Cr bzw. Fe eingelagert sind, blockieren hier die Gitterbildung.

### c) Hinweis auf die Existenz der Struktur II in einatomigen Metallschmelzen

Abbildung 3 b läßt eine interessante Aussage über den Aufbau der Schmelzen von Au, Ag, Pb, Tl sowie



von Na und Cs zu. Hier ist das zweite Maximum der  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve der amorphen Leg. (Ag + 50 At.-% Cu) in 2 Maxima bei den äußeren Pfeilen  $(r_1)_{\text{Cu}} \sqrt{3} = 4,434 \text{ \AA}$  und  $(r_1)_{\text{Ag}} \sqrt{3} = 4,988 \text{ \AA}$  aufgegliedert. Das Maximum beim mittleren Pfeil  $(r_1)_{\text{Leg.}} \sqrt{3} = 4,711 \text{ \AA}$  vermindert lediglich die Tiefe des Einschnittes zwischen den äußeren Maxima. Der Abstand dieser Maxima beträgt

$$\Delta = (r_1)_{\text{Ag}} \sqrt{3} - (r_1)_{\text{Cu}} \sqrt{3} = 0,55 \text{ \AA}.$$

Bei den obigen Metallschmelzen sind die Atomabstände  $r_1 \sqrt{3}$  und  $r_1 \sqrt{3\frac{2}{3}}$  an der Fixierung des zweiten Maximums der Atomverteilungskurve maßgeblich beteiligt, zwischen ihnen kommt kein Atomabstand der dichtesten Kugelpackung vor; mitbeteiligt ist der Atomabstand  $2r_1'$  der Struktur II (Quadratkette I), er liegt zwischen dem  $r_1 \sqrt{3}$ - und dem  $r_1 \sqrt{3\frac{2}{3}}$ -Abstand. Im Falle von geschmolzenem Au beträgt der Abstand der äußeren Maxima

$$\begin{aligned} \Delta &= (r_1)_{\text{Au}} \sqrt{3\frac{2}{3}} - (r_1)_{\text{Au}} \sqrt{3} \\ &= 5,515 \text{ \AA} - 4,988 \text{ \AA} = 0,53 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

In beiden Fällen ist der Abstand  $\Delta$  etwa gleich groß.

Nimmt man an, daß bei geschmolzenem Au die Struktur II an der Festlegung des zweiten Maximums nicht beteiligt ist, so müßte das zweite Maximum einen tiefen Einschnitt zwischen den Maxima bei  $(r_1)_{\text{Au}} \sqrt{3}$  und  $(r_1)_{\text{Au}} \sqrt{3\frac{2}{3}}$  zeigen, etwa wie in Abbildung 3 b. Richter und Breitling<sup>18</sup> (vgl. Abb. 5 b) haben für diesen Fall die  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve von geschmolzenem Au im Bereich des zweiten Maximums berechnet; sie finden zwischen den Maxima bei  $(r_1)_{\text{Au}} \sqrt{3}$  und  $(r_1)_{\text{Au}} \sqrt{3\frac{2}{3}}$  einen tiefen Einschnitt, weit tiefer als in Abbildung 3 b. Ein solcher Einschnitt wird aber experimentell nicht beobachtet. Dieser Sachverhalt zeigt, daß sich ganz allgemein die Metallschmelze aus der dichtesten Kugelpackung (Struktur I) und aus der Struktur II aufbaut, die diesen Einschnitt vollständig auffüllt. So beträgt nach der  $4\pi r^2 \varrho(r)$ -Kurve der Anteil der Struktur II bei geschmolzenem Au etwa 45% und bei Ag ungefähr 30% (vgl. Richter und Breitling<sup>28</sup>).

## VII. Einfluß der Temperatursteigerung auf die Struktur der Metallschmelze

Das zweite Maximum der  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurven von geschmolzenem Na bei 110 °C und Cs bei

48 °C, also in der Nähe des Schmelzpunktes, wird wie bei geschmolzenem Au, Ag, Pb und Tl vornehmlich von den Atomabständen  $r_1 \sqrt{3}$  und  $r_1 \sqrt{3\frac{2}{3}}$  der dichtesten Kugelpackung sowie vom Atomabstand  $2r_1'$  der Quadratkette I der Struktur II festgelegt. Bei höheren Temperaturen geht nach Richter und Breitling<sup>18</sup> (Na: 525 °C, vgl. die Abb. 2 und 3) sowie Oehme<sup>29</sup> (Cs: 290 °C, vgl. die Abb. 8.5 a, b) der Beitrag des  $r_1 \sqrt{3\frac{2}{3}}$ -Abstandes und der des Atomabstandes  $2r_1'$  erheblich zurück, so daß der  $r_1 \sqrt{3}$ -Abstand dominiert. Dadurch rückt das zweite Maximum in die Nähe des  $r_1 \sqrt{3}$ -Abstandes, der seinerseits mit der Temperatur größer wird. Mit steigender Temperatur der Na- bzw. Cs-Schmelze wird also die Quadratkette I abgebaut, ebenso die dichteste Kugelpackung. Ähnliches dürfte auch bei den Schmelzen von Au, Ag, Pb und Tl weit über dem Schmelzpunkt der Fall sein.

Bei geschmolzenem Na und Cs wird nach Richter und Breitling<sup>13, 18</sup> der Beitrag des Atomabstandes  $2r_1'$  der Quadratkette I wegen der schwachen Punkt-kopplung mit wachsender Temperatur geringer. Im Gegensatz hierzu liefert die Quadratkette II bei geschmolzenem In nach Knosp<sup>30</sup> wegen der stärkeren Seitenkopplung ausgeprägte Maxima bei den Atomabständen  $2r_1'$ ,  $3r_1'$  und  $4r_1'$ , und zwar selbst bei hohen Temperaturen. Weiter treten nach Richter und Handtmann<sup>31</sup> in der  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve von geschmolzenem Sn ausgeprägte Maxima bei  $3r_1'$  und  $4r_1'$  auf, auch hier wegen der starken Seitenkopplung noch bei hohen Temperaturen. Diese Maxima sind ausschließlich der Struktur II zuzuordnen. Bei flüssigem Hg und geschmolzenem Bi sind die Verhältnisse ähnlich.

Wie die Aufteilung des ersten Maximums der  $4\pi r^2 \varrho(r)$ -Kurven von geschmolzenem Na und Cs ergibt, nimmt der Anteil der Struktur II bei der obigen Temperatursteigerung um etwa 12% zu, entsprechend wird, da hier keine Flächengitter vorhanden sind, der Anteil der dichtesten Kugelpackung geringer (bezügl. Sn<sup>32</sup> vgl. Richter und Handtmann<sup>31</sup>, Tab. 2 a). Damit wird das erste Maximum der Atomverteilungskurve einatomiger Metallschmelzen mit steigender Temperatur durch den kürzesten Atomabstand  $r_1'$  der Struktur II immer mehr nach kleinen Abstandswerten verlagert.

- <sup>1</sup> S. Mader, H. Widmer, F. M. d'Heurle u. A. S. Nowick, Appl. Phys. Letters **3**, 201 [1963]. — S. Mader, A. S. Nowick u. H. Widmer, Acta Met. **15**, 203 [1967].
- <sup>2</sup> S. Fujime, Japan J. Appl. Phys. **5**, 59, 643, 739 [1969].
- <sup>3</sup> Die Periodenwerte  $d$  erhält man rein formal nach der Braggschen Gleichung zu  $d=0,5/(\sin \vartheta)/\lambda$ .
- <sup>4</sup> R. Stoering u. H. Conrad, Acta Met. **17**, 933 [1969].
- <sup>5</sup> M. Takagi, J. Phys. Soc. Japan **11**, 396 [1956].
- <sup>6</sup> S. Steeb, Dissertation, Techn. Hochschule Stuttgart 1958.
- <sup>7</sup> R. Leonhardt, H. Richter u. W. Roßteutscher, Z. Phys. **165**, 121 [1961].
- <sup>8</sup> Hier wurde  $F_E = F$  gesetzt.
- <sup>9</sup> Die zugehörige Winkellage ist  $(\sin \vartheta/\lambda)_{(111)} = 0,212$ .
- <sup>10</sup> Die Aufnahmen der Schicht III sind für eine quantitative Auswertung nicht geeignet.
- <sup>11</sup> H. Richter u. G. Breitling, Z. Naturforsch. **21 a**, 1710 [1966].
- <sup>12</sup> Die angegebenen Atomzahlen  $N_i$  beziehen sich auf das unendlich ausgedehnte Gitter (vgl. Tab. 3).
- <sup>13</sup> H. Richter u. G. Breitling, Z. Naturforsch. **23 a**, 1114 [1973].
- <sup>14</sup> Für den Abstand  $\Delta = r_1 \sqrt{3\frac{2}{3}}$  gilt  $\Delta^2 = r_1^2 + c_H^2$ . Mit  $c_H = 2\sqrt{2/3} r_1$  folgt  $\Delta^2 = (1 + 4 \cdot \frac{2}{3}) r_1^2 = (11/3) r_1^2$  oder  $\Delta = r_1 \sqrt{3\frac{2}{3}}$ .
- <sup>15</sup> H. Richter u. G. Breitling, Z. Naturforsch. **16 a**, 187 [1961]; Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract. **4**, 213 [1967].
- <sup>16</sup> H. Richter u. H. Oehme, Z. Naturforsch. **22 a**, 655 [1967]. — H. Richter, J. Vac. Sci. Tech. **6**, 855 [1969].
- <sup>17</sup> Ein Vergleich der Abb. 4 a und b läßt wegen der unterschiedlichen Integrationslängen  $s_2$  die realen Maxima leicht erkennen. Diese Maxima ändern nämlich ihre Lage nicht mit der Integrationslänge  $s_2$ , wohl aber die Nebenmaxima. Das Maximum bei  $r \approx 8,30 \text{ \AA}$  fehlt in den Abb. 3 a, b und c, demnach ist es ein Nebenmaximum.
- <sup>18</sup> H. Richter u. G. Breitling, Z. Naturforsch. **23 a**, 2063 [1968].
- <sup>19</sup> H. Richter, G. Breitling u. F. Herre, Z. Angew. Phys. **8**, 433 [1956].
- <sup>20</sup> G. Breitling, D. Handtmann u. H. Richter, Z. Phys. **178**, 294 [1964].
- <sup>21</sup> F. Herre u. H. Richter, Z. Phys. **150**, 149 [1958].
- <sup>22</sup> Damit folgt  $L_{Cu} = 11,08 \text{ \AA}$ ,  $L_{Ag} = 12,47 \text{ \AA}$  und  $L_{Leg.} = 23,56 \text{ \AA}$ .
- <sup>23</sup> Das feste flüssigkeitsähnlich-amorphe Bi besteht aus der dichtesten Kugelpackung und einer gitterverwandten Flächengitterstruktur, entsprechend bauen sich flüssigkeitsähnlich-amorphe Ga, Cr und Fe aus der dichtesten Kugelpackung und diesmal aus einer gittergleichen Flächengitterstruktur auf. Man sieht, daß auch der feste flüssigkeitsähnlich-amorphe Zustand durch zwei Strukturen gekennzeichnet ist. An die Stelle der Struktur II der Metallschmelze tritt beim flüssigkeitsähnlich-amorphen Zustand eine Flächengitterstruktur des betreffenden Gitters; sie bildet sich wegen der Schärfe der Gitterinterferenzen wohl im Beugungsbild ab, aber wegen zu geringen Streubeitrages nicht in der Atomverteilungskurve.
- <sup>24</sup> G. Breitling u. H. Richter, Z. Naturforsch. **23 a**, 334 [1968].
- <sup>25</sup> C. N. J. Wagner, T. B. Light, N. C. Halder u. W. E. Lukens, J. Appl. Phys. **39**, 3690 [1968].
- <sup>26</sup> K. H. Behrndt, J. Vac. Sci. Tech. **7**, 385 [1970].
- <sup>27</sup> S. Fujime, Japan. J. Appl. Phys. **5**, 1029 [1966].
- <sup>28</sup> H. Richter u. G. Breitling, Z. Metallkde. **61**, 628 [1970].
- <sup>29</sup> H. Oehme, Dissertation, Techn. Hochschule Stuttgart 1968.
- <sup>30</sup> H. Knosp, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Stuttgart 1964.
- <sup>31</sup> H. Richter u. D. Handtmann, Z. Phys. **181**, 206 [1964].
- <sup>32</sup> Bei geschmolzenem Sn beträgt bei einer Temperatursteigerung von 250 auf 750 °C die Zunahme an Struktur II nach der sukzessiven Analyse der Intensitätskurve etwa 14% [vgl. Breitling und Richter <sup>33</sup>] und bei Aufteilung des ersten Maximums der  $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve ungefähr 12%.
- <sup>33</sup> G. Breitling u. H. Richter, Z. Phys. **172**, 338 [1963].