

Deutsche Mineralogische Gesellschaft

Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde 1. und 2. März 1961 in Hamburg

Aus den Vorträgen:

Kristallbau

H. BETHGE, Halle/S.: *Oberflächenstrukturen im elektronenmikroskopischen Bild und ihre Beziehung zu Kristallbaufehlern.*

Einige Verfahren gestatten es, am Ionenkristall Stufen atomarer Höhe abzubilden. Vor allem am NaCl wurde die Abhängigkeit der Oberflächenstruktur von der Vorbehandlung untersucht und dem Zusammenhang zwischen Oberflächenstruktur und Baufehlern nachgegangen.

Bei Abdampfung im Hochvakuum entstehen Strukturen, die sehr gut mit der Kossel-Stranskischen Wachstumstheorie übereinstimmen. Sie werden stark von Versetzungen beeinflusst. Sehr eindrucksvolle Bilder ließen die Art der Versetzung eindeutig erkennen. Verunreinigungen im Kristall, sowohl größere als auch atomare, lassen sich an den Spalt- bzw. Abdampfstrukturen gut erfassen. Geringe Mengen Wasserdampf in der Atmosphäre verändern die Oberflächenverhältnisse.

M. DRECHSLER, Berlin: *Über Gitterdeformationen an der Oberfläche von kubisch raumzentrierten und flächenzentrierten Kristallen.*

Bei Kristallen sind in der Oberfläche Deformationen zu erwarten. Bei den (112)- und (233)-Flächen von Wolfram konnten mit dem Feldionemikroskop tangentielle Deformationen nachgewiesen werden, deren Richtung mit den theoretisch zu erwartenden Deformationen übereinstimmt. Man hat experimentelle Hinweise, daß solche Deformationen einen Einfluß auf die Adsorption, Epitaxie, Diffusion und das Kristallwachstum haben.

G. ROHDE und K. L. WEINER, Karlsruhe: *Röntgenographische Untersuchungen an den Suboxyden des Siliciums (SiO und Si_2O_3).*

Im Hochvakuum aus Si und SiO_2 (Quarz) dargestelltes SiO ist amorph. Nach dem Tempern ab etwa 700 °C erhält man Röntgenreflexe von kristallinem Si und SiO_2 (Cristobalit). Es gibt Hinweise auf die Existenz von kristallinem Si_2O_3 .

F. LIEBAU, Würzburg und F. WODTKE, Berlin: *Darstellung und Kristallstruktur von Phyllokiesselsäure, $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.*

Behandelt man $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit 80-proz. H_2SO_4 , so wird in wenigen Stunden das gesamte Na gegen H ausgetauscht. Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen der gut kristallisierten $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ergaben Isotypie mit $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Behandlung von $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit Lösungen von Phenol bzw. Eisessig in Methanol ergab eine Phyllokiesselsäure derselben Formel, die dem $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ isotyp ist. Beide Formen unterscheiden sich durch eine Parallelverschiebung der Si_2O_5 -Schichten gegeneinander. Eine Umwandlung der einen in die andere Modifikation gelang nicht. Die von Pabst 1959 durch Auslaugen von Gillespit $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$ mit konz. HCl hergestellte Phyllokiesselsäure besitzt eine andere Struktur. Durch Umsetzung einer Wasserglas-Lösung mit H-Wofatit und Ausfrieren des erhaltenen Sols hergestellte Phyllokiesselsäure (Kautsky) ist röntgenamorph.

H. BECKMANN, Bonn: *Besonderheiten des Kristallwachstums von K-Al- und K-Cr-Alaun.*

Nachdem sich ergeben hatte, daß die Vorgeschichte einer wäßrigen CuCl_2 -Lösung einen erheblichen Einfluß auf das Kristallwachstum des $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besitzt, wurden ähnliche Versuche an K-Al- und K-Cr-Alaun unternommen. Bei K-Cr-Alaun ist die Wachstumsgeschwindigkeit des Alaun-Einkristalls nur mittelbar von der Übersättigung abhängig, sie wird weitgehend durch den Strukturzustand der Lösung bestimmt. Der Grund hierfür ist in der starken Komplexbildungstendenz des Cr^{3+} zu sehen. Dementsprechend verhalten sich K-Al-Alaun-Lösungen anders; bei ihnen geschieht die Gleichgewichtseinstellung in der Lösung so rasch, daß Wachstumsanomalien auf Grund einer Vorbehandlung der Lösung weit weniger zu beobachten sind.

H. PEIBST, Berlin: *Entstehung wachstumsbedingter Kristallfehler bei der Kristallisation aus der Schmelze.*

Es wurde versucht, das Kristallwachstum mit einem Fehlernungsmechanismus zu beschreiben. Es wird angenommen, daß der Einkristall orientierend auf die in der Schmelze vorhandenen Kristallbausteine einwirkt, so daß zwischen Kristall und Schmelze eine orientierte Zwischenschicht entsteht. Diese besitzt eine höhere

Gleichgewichtsfehlordnung als der Kristall. Die Kristallisation besteht in der Ausscheidung der Eigenfehlordnung. Dadurch läßt sich das in der Natur beobachtete nichtideale Kristallwachstum erklären. Die mathematische Behandlung führt zu ähnlichen Gleichungen, wie sie von Kossel und Stranski für das Kristallwachstum entwickelt wurden, die Konstanten haben jedoch eine andere Bedeutung.

H.-J. MEYER, Bonn: *Diffusion in oberflächennahen Bereichen von Einkristallen.*

Es wurde eine neue Untersuchungsmethode beschrieben, bei der die Diffusion im oberflächennahen Bereich mit Hilfe radioaktiver Isotope verfolgt wird. Hierbei wird die Oberfläche ins Hochvakuum abgedampft und gleichzeitig einem Molekularstrahl radioaktiv indizierter Molekeln ausgesetzt. Das Verfahren gestattet die Messung sehr niedriger Diffusionskoeffizienten, der Hemmungen an der Phasengrenzfläche und der Kinetik von Verdampfung und Kondensation.

Neutronenbeugung

Einer der insgesamt vier Übersichtsvorträge behandelte die Thematik der Neutronenbeugung. Diese Untersuchungsmethode konnte in Deutschland erst etwa 10 Jahre später als in einigen anderen Ländern aufgenommen werden. Das spiegelte sich auch in den Vorträgen wider: Während der Übersichtsvortrag von G. E. Bacon (Harwell) gehalten wurde, behandelten die deutschen Beiträge ausschließlich apparative und methodische Probleme. Von den auf dem Gebiet Neutronenbeugung arbeitenden deutschen Gruppen sind die des Instituts für Technische Physik der T.H. München und die des Zentralinstituts für Kernphysik Rossendorf bei Dresden gemeinsam mit dem Institut für Röntgenkunde und Metallphysik der T.H. Dresden in apparativer Hinsicht recht weit fortgeschritten. Mit angewandten Untersuchungen wurde aber auch in diesen Arbeitsgruppen erst Mitte des Jahres 1960 begonnen.

G. E. Bacon (Harwell) berichtete über „die allgemeinen Prinzipien der Neutronenbeugung und einige neuere Anwendungen in Physik und Chemie“. Von den die Chemie betreffenden Anwendungen wurde an den kristallinen Substanzen 4-4'($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) $_2\text{SO}_4$ und ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO}$) $_2\text{KH}$ eindringlich demonstriert, wie und mit welchem Erfolg die Neutronenbeugung die Röntgenstrahlenbeugung bei strukturanalytischen Untersuchungen ergänzen kann. Für die genannten Substanzen wurden die Ergebnisse der Fourier-Synthesen mitgeteilt und Aussagen auch über die Lagen der H-Atome im Kristallgitter, über die Natur der Wasserstoff-Bindungen und über die thermische Bewegung der H-Atome gemacht. Weiterhin wurde über einige neue Untersuchungen zur Aufklärung der magnetischen Strukturen von Cr, MnAu und Pt_2Fe berichtet.

Über den Grundaufbau und einige neuartige Elemente zur Steuerung und Registrierung des im Zentralinstitut für Kernphysik Rossendorf gebauten und vollautomatisierten Neutronen-Diffraktometers sprachen M. Betzel und K. Kleinstück. Das Gerät ist für Pulveruntersuchungen eingerichtet und verfügt über Vorrichtungen zur Messung auch „absoluter“ Intensitäten. In einem weiteren Vortrag von K. Kleinstück und D. Sippel (Dresden) wurde über Experimente mit Bi-Absorbern vorgetragen. Bi im Innern des Experimentierkanals und möglichst nahe der aktiven Zone angeordnet ist ein brauchbares Filter für thermische Neutronen bei Vorhandensein starker γ -Komponenten: ein 130 mm-Bi-Absorber beispielsweise reduziert die γ -Komponente auf 3,3 %, den thermischen Fluß hingegen nur auf 20 %. Das Spektrum im Bereich thermischer Neutronen wird durch das Bi-Filter praktisch nicht verändert.

Die an der T.H. München befindliche Neutronenbeugungs-Anlage beschrieb F. Sirach (Augsburg). Das Gerät ermöglicht Pulver- und Drehkristall-Untersuchungen, letztere durch die Schwenkmöglichkeit des Zählrohrarmes auch in vertikaler Richtung bis zu 30°. Das Diffraktometer ist automatisiert und kann durch einen Zusatz zum Dreikristall-Spektrometer erweitert werden.

In zwei Vorträgen von W. Hase und K. Kleinstück (Dresden) wurde ausgeführt, wie die Diagrammverhältnisse bei Neutronenbeugungs-Pulveruntersuchungen durch die Kollimation, durch die Totalreflexion an den Kollimatorlamellen, durch die Mosaikstreuung des Monochromatorkristalls und durch die Präparatabsorption beeinflusst werden: 1. Für die verschiedenen Reflexionswinkelbereiche wurden die jeweils günstigsten Kollimatorkombinationen

angegeben und nachgewiesen, daß die Verwendung von nur zwei an Stelle von drei Kollimatoren keine prinzipielle Verschlechterung des Diagramms bewirkt. 2. Durch die Totalreflexion an den Kollimatorlamellen ist keine Diagrammverschlechterung zu erwarten, da die Reflexintensität merklich anwächst, die Halbwertbreite jedoch fast unverändert bleibt. Die Vergrößerung der Intensitäten geschieht für alle Reflexe im gleichen Verhältnis, so daß bei der Intensitäts-Auswertung ein Korrekturfaktor zur Berücksichtigung

der Totalreflexion entfällt. 3. Es wird für eine praktisch mögliche, nichtkonstante Intensitätsbelegung des Primärstrahlquerschnittes gezeigt, daß die gemessenen Intensitäten für zylindrische Proben sehr falsch ausgerechnet werden, wenn die tabellierten und für konstante Intensitätsbelegung berechneten Absorptionskorrekturen benutzt werden. Die hieraus auch für die Verhältnisse von Reflexintensitäten resultierenden Fehler können wesentlich größer als die Meßungenauigkeit sein. [VB 458]

Strahlenwirkungen in anorganischen Festkörpern

Über dieses Thema veranstaltete die Faraday Society am 11. und 12. April 1961 im französischen Kernforschungszentrum in Saclay bei Paris eine Diskusstagung. Von 25 Beiträgen entfielen 10 auf amerikanische, 9 auf britische, 4 auf französische und 2 auf sowjetische Autoren.

Eine erste Gruppe von Arbeiten beschäftigte sich mit der Strahlungswirkung auf Metalle. G. H. Vineyard (Brookhaven) berichtete über Strahlenschädigungen in Kupfer, Befunde, welche mittels der elektronischen Rechenmaschine IBM 704 erhalten worden sind. Die Maschine berechnete, wie die ursprünglich nur einem Atom zugeordnete kinetische Energie auf andere Atome übertragen wird und zur Bildung von Leer- und Fehlstellen führt. Die von den Atomen zurückgelegten Wege sind bei Energien um 100 eV nur von der Größe etwa eines Atomabstandes. Während die Fehlstellen mehr am Rande des gestörten Bereiches entstehen, bilden sich die Leerstellen vorwiegend in der Nähe des Primäratoms. Sie neigen zur Bildung von „Clustern“, deren Stabilität ebenfalls berechnet wurde. Ein Film von den auf einem Oszillatorschirm sichtbar gemachten Vorgängen zeigte u. a. auch die Fokussierung bzw. Defokussierung der Stoßvorgänge im Gitter. Die mit der Bewegung verbundene Aufheizung des Gitters erreicht zu Beginn ihre Höchstwerte längs solcher Fokussierungslinien, wird dann jedoch sehr schnell unübersichtlich. Das wichtigste Ergebnis ist, daß die Dauer der Aufheizung nur etwa 10^{-12} sec beträgt, also rund ein bis zwei Größenordnungen kleiner ist als bisher auf Grund von Kontinuumsmodellen angenommen wurde. J. S. Koehler und F. Seitz (Urbana) bestrahlten Kupfer, Silber und Gold mit 1,4 MeV-Elektronen, 9 MeV-Deuteronen und Reaktorneutronen. Rechnungen nach Huntington-Seitz zeigten, daß bei Elektronenstrahlung praktisch nur Einzelfehlstellen entstehen, daß bei Deuteronenstrahlung eine ziemlich gleichmäßige Verteilung der Fehlstellen auf Cluster von 1 bis 10^4 Atome eintritt, während bei Reaktorstrahlung fast 90 % der Fehlstellenatome in Clustern von 10^2 bis 10^4 angeordnet sind. Die Wärmeentwicklung führt jedoch dazu, daß die Strahlenschäden in den großen Anhäufungen schon im Augenblick der Entstehung wieder ausheilen. Der Anteil dieser Ausheilung nimmt mit wachsendem Atomgewicht ab. Die Ausheilung erklärt einen Teil der Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment.

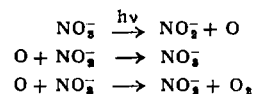
Weitere Arbeiten befaßten sich mit Strahlenschäden an Halbleitern. So untersuchten P. Baruch et al. (Paris) die Verschiebung der p-n-Grenze in phosphor-dotiertem Silicium, in das von außen Gallium eindiffundiert war, bei Bestrahlung mit 275 keV-Protonen. Bei einer Eindringtiefe der Protonen von nur 3 μ wird die in 6 μ Tiefe befindliche Grenze bei 1000 °C weiter nach innen verschoben. Dies wird durch die Erzeugung von neuen, die Diffusion beschleunigenden, Fehlstellen durch die Protonen erklärt. Eine ähnliche Verschiebung der p-n-Grenze wird beobachtet, wenn durch Eindiffundieren von Phosphor auf der Oberfläche eine neue n-Zone erzeugt wird. Auch dieser Effekt wird durch die Erzeugung von Fehlstellen erklärt, die durch die Gallium-Zone wandern und die Diffusion der Gallium-Atome erhöhen.

Über Strahlenwirkungen in Quarzglas und α - Al_2O_3 berichteten W. D. Compton und G. W. Arnold (Washington, D. C.). Sie zeigten, daß in SiO_2 die C-Bande bei 215 m μ durch Ionisierung einer Si-O-Bindung entsteht. Eine Bande bei 205 m μ in Al_2O_3 wird hingegen durch (wahrscheinlich Al-)Atomfehlstellen erzeugt. Dazu ist eine minimale Elektronenenergie von 0,37 MeV entsprechend einer auf das Aluminium-Atom übertragenen Energie von 40 eV erforderlich. Die Oszillatorstärke einer solchen Fehlstelle beträgt 0,48.

R. Smoluchowski und D. A. Wiegand (Princeton) haben die Bildung von Fehlstellen und Leerstellen in Alkalihalogeniden unter dem Einfluß von Röntgenstrahlung untersucht. Die Änderungen der Dichte und der optischen Absorption zeigen, daß der Mechanismus der F-Zentren-Bildung in diesen Stoffen nicht völlig gleichartig ist. Es wurde ein neuer Mechanismus der Deaktivierung durch Kollision (*de-excitation collisions*) vorgeschlagen. Danach bildet in Alkalihalogeniden ein durch Doppelionisierung infolge Röntgenstrahlung entstandenes Cl^+ -Ion mit einem benachbarten Cl^- -Ion ein Cl_2 -Molekül. Die dabei frei werdende Energie von mehr als 3 eV

wird in einer Folge von fokussierten Stößen auf weitere Chlorionen übertragen und erzeugt in der (110)-Richtung in einigem Abstand eine Fehlstelle. Stark positive Ionen in Alkalihalogeniden werden auch durch Ionisierung einer inneren Elektronenschale mit anschließendem Auger-Effekt erzeugt. J. Durup und R. L. Platzman (Paris) berechneten die Wahrscheinlichkeit eines solchen Prozesses bei verschiedenen Elektronenenergien für LiF und KCl. Die sich daraus ergebenden Veränderungen im Gitter lassen sich allerdings noch nicht genauer kennzeichnen.

Etwa ein Viertel der vorgelegten Arbeiten betraf chemische Aspekte der Strahlenwirkungen. E. R. Johnson und J. Forten (Hoboken) untersuchten die Bildung von Nitrit sowie die Änderungen in der Dichte und der Lösungswärme bei der γ -Bestrahlung der Nitrate des Natriums, Kaliums, Cäsiums und Bleis. Für alle zeigt die gegen die Dosis aufgetragene Kurve der Nitrit-Bildung Knicke, die der Dichte Sprünge und die der Lösungswärme ebenfalls Sprünge oder gar Zacken. Die Veränderungen sind zum Teil sogar gegen thermische Ausheilung beständig. Auch die G-Werte erleiden Veränderungen. Als verantwortlich für die Diskontinuitäten werden durch Radiolyseprodukte hervorgerufene Spannungszustände erachtet, die bei gewissen Dosen zusammenbrechen und damit die Unstetigkeitsstellen hervorbringen. Die Veränderungen der Parameter der Elementarzelle würden eine Rotation der NO_3 -Gruppen zulassen. Für Natrium- und Cäsiumnitrat entspricht die Kinetik der Nitrit-Bildung folgender Reaktionsfolge:



A. G. Maddock und S. R. Mohanty (Cambridge) untersuchten die thermische Ausheilung der Strahlenschädigung in Bleinitrat. Die Menge des durch Bestrahlung mit 2 MeV-Elektronen, ^{60}Co - γ -Quanten oder ultraviolettem Licht erzeugten Nitrits nimmt beim Erhitzen der Kristalle wieder ab. In elektronenbestrahlten Kristallen heilen 15,7 % nach einem Gesetz erster, der Rest nach einem solchen zweiter Ordnung aus. Die zugehörigen Aktivierungsenergien betragen 13 und 31,5 kcal/mol. Die Reaktion 1. Ordnung wird auf die Rekombination von Fragmenten zurückgeführt, die dem gleichen Schädigungsakt entstammen und nahe benachbart blieben, diejenige 2. Ordnung auf Fragmente aus verschiedenen Zerstörungszentren. Aus energetischen und kinetischen Gründen kann es sich bei der Rekombination nicht um die Reaktionen $\text{NO}_2^- + \text{O} \rightarrow \text{NO}_3^-$ oder $\text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}$ handeln. Die bisherigen Experimente lassen keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Natur der Fragmente zu, immerhin wird vermutet, daß es sich um Stickstoff-Sauerstoff-Radikale handelt.

V. V. Voevodsky et al. (Moskau) untersuchten mittels der Elektronenspinresonanz die Änderungen der Oberflächeneigenschaften von Silicagel nach γ -Bestrahlung bei -196 °C. Dabei entstehen aus oberflächlichen OH-Gruppen Wasserstoffatome, die in etwa 10 Å Tiefe eingefroren werden. Die Rekombination beginnt erst zwischen -150 und -120 °C nach einem Gesetz erster Ordnung und mit einer Aktivierungsenergie von nur 2 kcal/mol. Unter Sauerstoff- oder Äthylen-Atmosphäre vervielfacht sich die Geschwindigkeit; im letzteren Falle beobachtet man dabei das Auftreten von Äthyl-Radikalen. Bestrahlt man bei Zimmertemperatur im Vakuum, so beobachtet man auch das zugehörige Radikal $-\text{O}_2\equiv\text{Si}-\text{O}$; nach Zugabe von Sauerstoff tritt das Peroxyd-Radikal auf. Die Peroxyd-Bildung wird durch vorherige Zugabe von NO verhindert.

Den Zerfall von Bleijodid im Elektronenstrahl eines Elektronenmikroskops beobachtete A. J. Forty (Bristol) sowohl direkt als auch mittels Elektronenbeugung. Die zu Beginn sichtbare streifige Anordnung von Versetzungen verwandelt sich bei Bestrahlung infolge Wärmewirkung zunächst in eine zickzackförmige als Zeichen einer helixartigen Anlagerung molekularer Defekte senkrecht zur ursprünglichen Versetzungsanordnung (1011), wobei angenommen wird, daß eine schraubenförmige Orientierung der Versetzungen von Anfang an vorgegeben war. Bei weiterer Bestrahlung entstehen diskusförmige Hohlräume von 100 Å bis