

Das orientierte Aufwachsen von Wolframkarbid auf Kupfer-Einkristall-Kugeln

Von CHR. MENZEL-KOPP

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt
(Z. Naturforsch. 12 a, 1003—1006 [1957]; eingegangen am 30. Oktober 1957)

Auf Kupfer-Einkristall-Kugeln, die im Hochvakuum auf Wolfram-Band durch asymmetrische Abkühlung entstanden sind und die eine reine, sehr wenig gestörte Oberfläche haben, findet sich nach der Belegung mit einer kohlenstoffhaltigen Verbindung und kurzfristigem Tempern eine Deckschicht aus hexagonalem W_2C . Elektronen-Beugung in Reflexion zeigt eine vollständige Epitaxie des Karbids zum Kupfer. Man findet in beiden Gittern dichtest mit Metallatomen besetzte Ketten in den Verwachsungsebenen einander parallel. In größerem Winkelbereich um den Oktaederpol des Kupfers liegt — bis auf geringe systematische Verkantungen — $W_2C(001)$ parallel zu $Cu(111)$; in der Umgebung des Kupfer-Würfel-Pols liegt $W_2C(001)$ parallel zu $Cu(001)$.

Diese Verwachsungen werden verglichen mit der sehr ähnlichen Orientierung des kubischen Cu_2O auf Kupfer.

Für Untersuchungen verschiedener Art fordert man Metalleinkristalle mit 1. guter Kristallqualität, 2. glatter und 3. sehr reiner Oberfläche sowie 4., wegen der Mannigfaltigkeit der an der Oberfläche dargebotenen Netzebenen, solche mit Kugel- oder Halbkugelgestalt. Diese Forderungen werden für eine Reihe von Metallen gut erfüllt, wenn man die Kristalle auf Wolframband züchtet, wie früher¹ näher beschrieben wurde. Dabei sorgt die Oberflächenspannung der Schmelze für eine Halbkugelgestalt des erstarrten Kristalls. Die Abb. 1* zeigt von einem so hergestellten Kupfer-Kristall eine Elektronenbeugungs-Aufnahme in Reflexion. (Der Primärfleck ist zum Teil abgedeckt, um Überstrahlung zu vermeiden.) Die Schärfe des KIKUCHI-Diagramms beweist die gute Kristallqualität, die Schwänzung der LAUE-Reflexe die Glätte der Oberfläche². Deckschichten sind nicht erkennbar; deshalb wurden nach dieser Methode hergestellte Oberflächen „reine Oberflächen“ genannt. Das Fehlen von Cu_2O -Reflexen, auch in der Nähe des Primärflecks, zeigt, daß sich im Verlauf der Abkühlung nicht der von LADAGE³ gefürchtete Oxydfilm gebildet hat. Bei der Fortsetzung älterer Untersuchungen an solchen Kristallen^{4,5} zeigte sich gelegentlich eine andere Störung, über die im folgenden berichtet werden soll.

1. Entstehung und Struktur von W_2C (Mo_2C) auf „reinen“ Kupfer-Einkristall-Oberflächen

Stand ein auf Wolfram- oder Molybdänband gezüchteter Einkristall aus Kupfer — Gehalt an Fremd-

metallen etwa $5 \cdot 10^{-3}$ Gew.-% — einige Zeit im Vakuum oder wenige Minuten an Luft, so war das Elektronenbeugungsbild anschließend häufig verschleiert. Nach Erhitzen im Vakuum auf $1050^\circ C$ war dann neben dem wieder kontrastreichen Kupfer-Diagramm ein Muster aus sehr scharfen Reflexen sichtbar. Abb. 2 zeigt eine Aufnahme vom Oktaederpol des Kupfers. In der Nähe des Primärflecks entspricht das zusätzliche Diagramm dem Gitter des Cu_2O in der zu erwartenden Orientierung^{6,7}, jedoch mit einigen Auslöschungen. In einiger Entfernung vom Primärfleck, im Bereich des ersten LAUE-Kreises, sind mehr Reflexe vorhanden als beim Cu_2O . Das Gitter ist nicht kubisch. Dies wird sehr deutlich in der Abb. 3. Dieses Diagramm gibt ebenfalls das Beugungsbild des Kupfer-Oktaeder-Pols, jedoch mit gegenüber Abb. 2 um 90° gedrehter Einschubrichtung. Die scharfen, nicht geschwänzten Reflexe des zusätzlichen Diagramms zeigen, daß die Deckschicht keine glatte Oberfläche hat, sondern daß sie für 60-kV-Elektronen durchstrahlbare Spitzen besitzt. Im Lichtmikroskop zeigt sich die ursprünglich glatte Oberfläche in ein „Löcherfeld“ verwandelt.

Tempert man den Kristall einige Minuten bei $1050^\circ C$, so ist das zusätzliche Diagramm verschwunden und das ungestörte Kupfer-Diagramm ist allein vorhanden.

Die Strukturbestimmung der Deckschicht führte auf W_2C bzw. Mo_2C . Die Metallatome sind in beiden Gittern in der hexagonal dichtesten Packung angeordnet. Der Unterschied für die Gitterkonstan-

¹ E. MENZEL, W. STÖSSEL u. M. OTTER, Z. Phys. 142, 241 [1955].

* Abb. 1 bis 3 auf Tafel S. 1004 a.

² H. RAETHER, Ergebn. exakt. Naturwiss. 24, 54 [1951].

³ A. LADAGE, Z. Phys. 144, 372 [1956].

⁴ CHR. MENZEL-KOPP u. E. MENZEL, Z. Phys. 142, 245 [1955].

⁵ CHR. MENZEL-KOPP u. E. MENZEL, Z. Phys. 144, 538 [1956].

⁶ E. MENZEL, Ann. Phys., Lpz. 5, 163 [1949].

⁷ E. MENZEL, W. STÖSSEL u. CHR. MENZEL-KOPP, Z. Naturforsch. 12 a, 404 [1957].

ten von W_2C und Mo_2C beträgt nach RÖNTGEN-Messungen 30/100, um diesen Betrag schwanken aber auch die Angaben verschiedener Autoren für die gleiche Substanz. Die beiden Gitter sind also durch Elektronen-Beugung in Reflexion nicht zu unterscheiden. Es ergaben sich die Gitterkonstanten $a = 2,99 \text{ \AA}$, $c/a = 1,58$.

Bei einer hexagonal dichtesten Packung fehlen alle Reflexe mit $l = (2n + 1)$ und $(h + 2k) = 3m$. In manchen Präparaten traten jedoch einige der verbotenen Reflexe auf. Ausgelöscht waren dann nur die Reflexe mit $l = (2n + 1)$ und $h = k$. Es konnte nicht entschieden werden, ob es sich um eine andere Struktur oder um Umweganregung bei der Elektronenbeugung handelt.

Fragen wir nun zunächst nach der Herkunft der beiden Partner in der Deckschicht, also des Wolframs und Molybdäns einerseits und des Kohlenstoffs andererseits. Die Kristalle entstehen, wie schon erwähnt, auf Wolframband. Nach Angaben aus der Metallographie wird Wolfram von Kupfer nicht gelöst. Auch spektralanalytisch ist es in den Kristallen nicht nachzuweisen. Die Nachweisempfindlichkeit ist aber nicht größer als 10^{-2} Gew.-%. Molybdän ist im Wolframband etwa zu $2 \cdot 10^{-2}$ % vorhanden. Auch im Ausgangskupfer ist es nachweisbar, ebenso in den fertigen Kristallen; sein Anteil ist aber kleiner als 10^{-3} Gew.-%. Möglicherweise genügt der geringe Anteil an Molybdän oder der nicht ganz auszuschließende Anteil an Wolfram schon, um die sehr dünne Deckschicht zu bilden. Darüber hinaus könnte man auch vermuten, daß das Wolfram (oder Molybdän) durch Oberflächenwanderung auf den Kristall gelangt, oder daß es sich über die Gasphase seines Oxyds auf der Oberfläche des Kristalls niederschlägt.

Auch die Entstehungsbedingungen geben keinem der beiden Karbide einen eindeutigen Vorzug. Wenn im folgenden Text der Kürze wegen nur W_2C genannt wird, so soll diese Bezeichnung das Mo_2C nicht ausschließen.

Der Kohlenstoff stammt wohl aus dem Öl der Diffusionspumpe. Dies erklärt einerseits, daß die Karbide erst beobachtet wurden, nachdem die Hg-Pumpe durch eine Öl-Diffusionspumpe ersetzt worden war, andererseits deutet es die schlechte Reproduzierbarkeit der Schichten. Sie konnten erst mit Sicherheit hergestellt werden nach dem Aufdampfen

von Fett auf die Kupfer-Kristalle oder nach kräftigem Elektronenbeschuß. Auch dabei schlugen sich Kohlenstoffverbindungen nieder⁸. In der Elektronen-Mikroskopie verwendet man sie, um auf undurchsichtigen Objekten „Kohlehüllen“ herzustellen, die nach Entfernen der eigentlichen Objekte durchstrahlbar sind und dann das Oberflächenrelief der Objekte zeigen⁹. Die gleichen Schichten bilden sich auch durch Ionenbeschuß. Sie wurden in einer Reihe von Arbeiten von KÖNIG und Mitarbeitern näher untersucht und aufgeklärt^{10, 11}. In unserem Falle genügte zur Herstellung der Deckschicht eine 15 sec dauernde Bestrahlung mit 2-kV-Elektronen bei einer Stromstärke von 2 mA. Das Vakuum betrug wenige 10^{-5} Torr. Aus den auf den Kupfer-Kristallen niedergeschlagenen Kohlenstoff-Verbindungen bildet sich dann durch kurzes Tempern bei $1050^\circ C$ das kristalline W_2C .

Durch dieses Vorgehen läßt sich Kohlenstoff in der Vakuumatmosphäre mit großer Empfindlichkeit nachweisen. Die Methode ließe sich wohl zu einer quantitativen Kohlenstoffbestimmung ausbauen. Sie hätte zwei Vorzüge: Erstens weist sie nicht nur einen Niederschlag nach, sondern in Form einer definierten Verbindung den Kohlenstoff selbst. Zweitens wäre sie, da die Kohlenstoff-Verbindung einkristallin ist, empfindlicher als die Methoden, die den Kohlenstoff durch Elektronenbeugung in „amorpher“ oder feinkristalliner Form nachweisen, denn die Intensitätsdichte ist bei gleichen Schichtdicken in den Reflexen eines Punktdiagramms größer als in den Ringen eines DEBYE-SCHERRER-Diagramms.

2. Epitaxie von W_2C auf Kupfer

Die Deckschicht liefert meist das Beugungsdiagramm einer einkristallin orientierten Schicht, d. h. W_2C wächst auf Kupfer meist völlig orientiert auf. Die Verknüpfungsgesetze sind im linken Teil der Abb. 4 skizziert. Der Viertelskreis stelle einen Rhombendodekaeder-Schnitt durch die Kupferkugel mit der angegebenen Orientierung dar. Im Mittelpunkt ist ein Elementarwürfel des kubisch flächenzentrierten Kupfers in gleicher Orientierung gezeichnet. Es fanden sich nun in der gezeichneten Zone des Kupfers, der $[110]$ -Zone, die in der Zeichnung dargestellten Orientierungen des W_2C . (Die zwei Rechtecke stellen das Elementarprisma des hexagonalen

⁸ R. L. STEWART, Phys. Rev. **45**, 488 [1934].

⁹ H. KÖNIG, Naturwiss. **35**, 261 [1948].

¹⁰ H. KÖNIG u. G. HELWIG, Z. Phys. **129**, 491 [1951].

¹¹ A. BROCKES, Darmstädter Dissertation 1956.

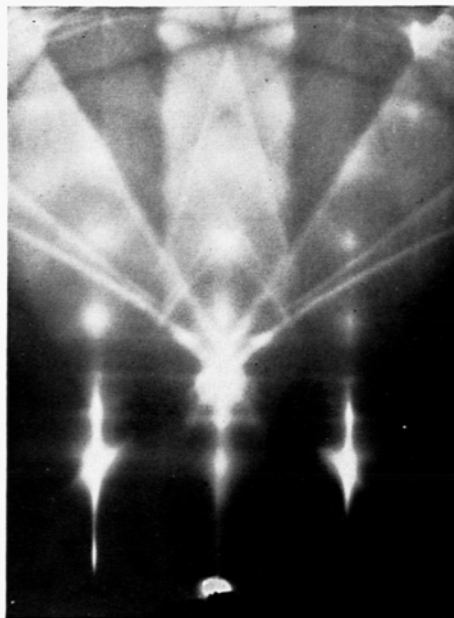


Abb. 1. Elektronen-Beugungs-Aufnahme an einem Kupfer-Einkristall, nahe Cu(111)-Pol, Einschlußrichtung [112].

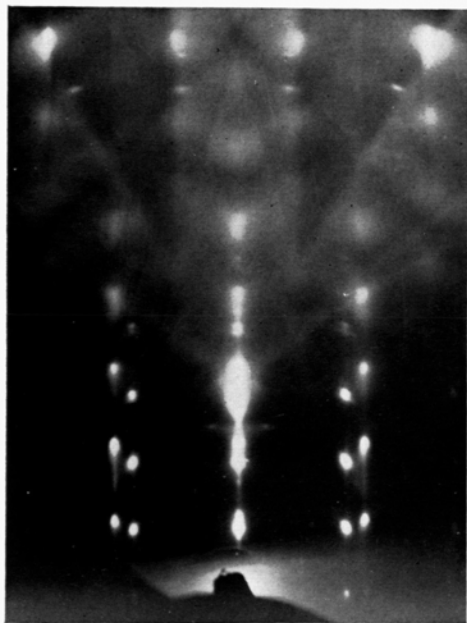


Abb. 2.
W₂C (Mo₂C) auf Cu(111)-Pol, Einschlußrichtung $[\bar{1}12]$.

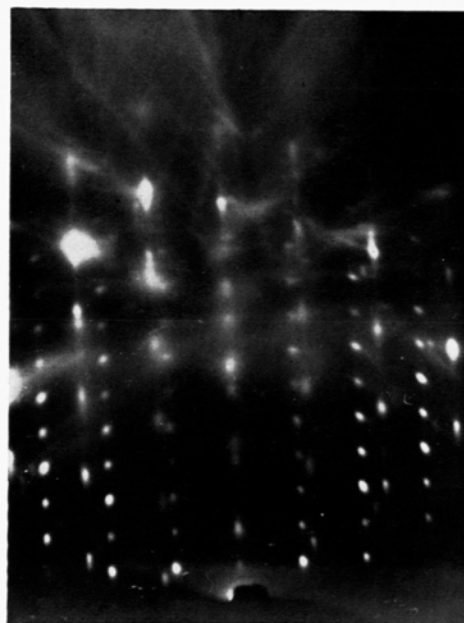


Abb. 3.
W₂C (Mo₂C) auf Cu(111)-Pol, Einschlußrichtung $[\bar{1}10]$.

W_2C dar. Es sind nur Metallatome gezeichnet.) In der Deckschicht liegt also stets eine dichtest mit Metallatomen besetzte Kette parallel zu einer solchen in der Unterlage, und zwar zu der, die in der ganzen $[1\bar{1}0]$ -Zone parallel zur Kupfer-Oberfläche, also senkrecht auf der Zeichenebene steht; es liegen also $W_2C[010]$ -Ketten parallel zu $Cu[1\bar{1}0]$ -Ketten. Im $Cu(111)$ -Pol liegen drei dichtest besetzte Atomketten parallel zur Oberfläche, parallel zu jeder liegt eine dichtest besetzte Metallatomkette im Karbid; das bedeutet, daß hier eine Basisfläche des Karbids aufwächst. Auf benachbarten Kupferpolen wächst das Karbid hierzu etwa parallel auf, so daß auf $Cu(110)$ $W_2C(102)$ liegt und auf $Cu(113)$ $W_2C(103)$. Etwa bei $Cu(115)$ hört der hierzu parallele Aufwuchs auf. Auf $Cu(001)$ liegt wieder eine Basisfläche des Karbids. (Einmal nur zeigte sich ein anderer Aufwuchs, der aber aus dem normalen W_2C -Gitter nicht gedeutet werden konnte.)

Man findet in der Rhombendodekaeder-Zone des Kupfers also zwei Verknüpfungen: 1. In einem Winkelbereich von $\pm 40^\circ$ um den Oktaederpol des Kupfers liegt $W_2C(001)$ etwa parallel zu $Cu(111)$, mit verschiedenen Verwachsungsebenen. 2. $\pm 15^\circ$ um den Würfelpol des Kupfers liegt $W_2C(001)$ parallel zu $Cu(001)$, wieder mit verschiedenen Verwachsungsebenen. In beiden Fällen liegen $Cu[1\bar{1}0]$ - und $W_2C[010]$ -Gittergeraden parallel.

In Abb. 5 ist das gesamte Beobachtungsmaterial dargestellt; die Darstellung zeigt die Erfüllung bzw. die Abweichung von diesen Regeln. Abszisse ist der

Winkelabstand vom Oktaederpol des Kupfers β , Ordinate ist der Verkantungswinkel δ , das ist die Abweichung zwischen der nach obigen Regeln erwarteten Orientierung und der experimentell gefundenen. Um den $Cu(001)$ findet sich keine Verkantung; um den $Cu(111)$ zeigte sich eine systematische Verkantung bis zu 5° .

Für das Verständnis der Verwachsung zweier Kristallgitter ist der Vergleich mit anderen Verwachsungspaaren nützlich, die sich aus ähnlichen, aber charakteristisch verschiedenen Kristallgittern zusammensetzen. Hier bietet sich für den Vergleich mit dem oben geschilderten Verwachsungspaar W_2C auf Cu das Paar Cu_2O auf Cu an. Der Abstand der Metallatome längs der dichtest besetzten Ketten der Karbide ist bis auf 70/100 der gleiche wie im Kupferoxydul. Während jedoch im W_2C die Metallatome in hexagonal dichtester Packung enthalten sind, bilden die Metallatome im Cu_2O eine kubisch dichteste Packung.

Das orientierte Aufwachsen von Cu_2O auf kugelförmigen Kupferkristallen ist ausführlich untersucht worden⁶. Danach finden sich auf Kristallkugeln mit glatter Oberfläche diejenigen Gitterverknüpfungen, die in Abb. 4 rechts dargestellt sind. Auch im Cu_2O liegen, wie im W_2C , dichtest mit Metallatomen besetzte Ketten parallel zu solchen des Kupferkristalls. Auf $Cu(111)$ liegt — in Zwillingstellung — $Cu_2O(111)$, also wieder die dichtest besetzte Ebene. Auf benachbarten Polen bleibt diese Verknüpfung annähernd erhalten, so daß auf $Cu(113)$ $Cu_2O(110)$

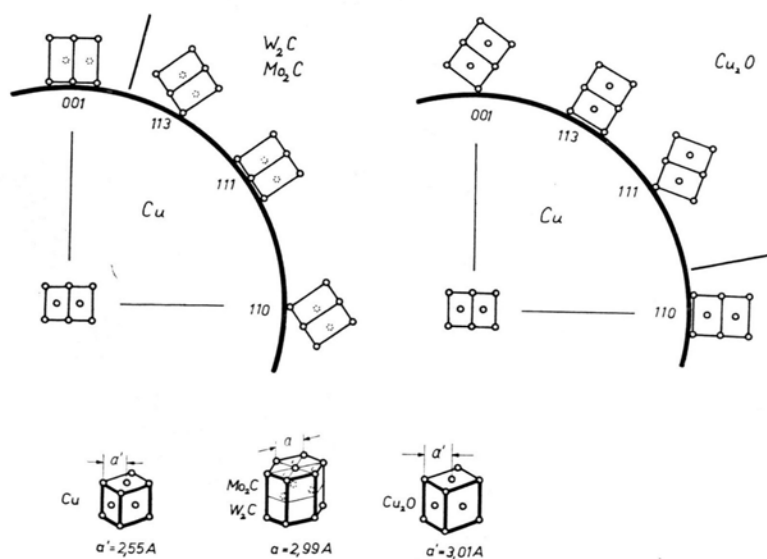


Abb. 4. W_2C (Mo_2C) und Cu_2O auf Kupfer.

und auf Cu(001) Cu₂O(111) liegt, also wieder eine dichtest besetzte Ebene. Die Abweichung von dieser Regel, der Verkantungswinkel, ist ebenfalls in Abb. 5 eingetragen.

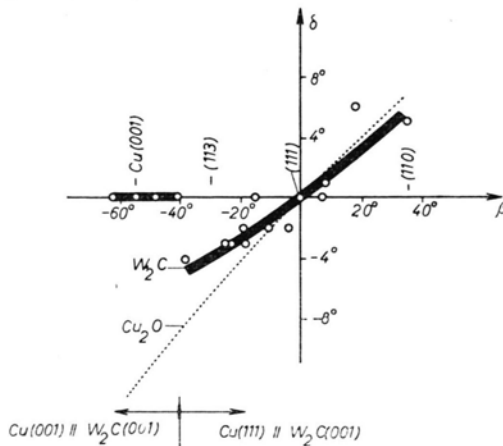


Abb. 5. Verkantungswinkel δ in den Deckschichten bei orientiertem Aufwuchs von W₂C (Mo₂C) und Cu₂O auf Kupfer.

Vergleicht man die Abstände der dichtest besetzten Ketten beider Partner in der Verwachsungsebene, so zeigt sich für die Kupferpole (001) und (113) eine Übereinstimmung bis auf einen Fehlpaß von 2 bzw. 1%. In Tab. 1 ist der Fehlpaß Δ für 4 verschiedene Verwachsungsebenen eingetragen. Außer-

dem enthält sie die entsprechenden Werte für das System Cu – W₂C. Auch hier findet man gute Ko-
inzenzen der Kettenabstände; für die Verwachsung W₂C(001) auf Cu(001) ist $\Delta = 2\%$, und für W₂C(102) auf Cu(110) ist $\Delta = 3\%$.

Cu (hkl)	Cu ₂ O		W ₂ C	
	(hkl)	Δ	(hkl)	Δ
(001)	(111)	2,0 %	(001)	2 %
(113)	(110)	0,9 %	(103)	8 %
(111)	(111)	17 %	(001)	16 %
(110)	(110)	17 %	(102)	–3 %

Tab. 1.

Vorläufige Versuche mit Silber-Einkristall-Kugeln, die ebenso wie die Kupfer-Kristalle auf Wolframband gezüchtet wurden, ergaben folgendes: Unter den gleichen Bedingungen wie beim Kupfer tritt auch auf Silber eine kristalline Deckschicht auf. Sie zeigt auf allen Flächen des Silbers neben einem orientierten Anteil einen nicht orientierten. Auch diese Schicht scheint W₂C zu sein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ihre Unterstützung und Herrn Professor Dr. H. KÖNIG für die Gastfreundschaft in seinem Institut.

Rauschuntersuchungen und Linearitätsprüfungen an Photo-Multipliern

Von WALTER HERMANN

Aus dem Astronomischen Institut der Universität Tübingen
(Z. Naturforsch. 12 a, 1006–1013 [1957]; eingegangen am 16. August 1957)

Da in der Literatur mehrfach über Diskrepanzen zwischen dem beobachteten und dem nach der theoretischen Rauschformel berechneten Rauschen von Multipliern berichtet worden war, wobei man vor allem einen dem Funkeffekt der Elektronenröhren verwandten Effekt vermutete, wird die theoretische Rauschformel eingehend experimentell geprüft. Dabei wird an 10 Multipliern festgestellt, daß ihr Rauschspektrum zumindest im Tonfrequenzbereich und darunter bis auf geringfügige Abweichungen „weiß“ ist. Ebenso wird der übrige Inhalt der Rauschformel im wesentlichen quantitativ bestätigt.

Die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Lichtintensität und Anodenstrom zeigt, daß auch bei Anodenströmen $< 10^{-6}$ A Abweichungen von der Linearität vorkommen, die 1% erheblich übersteigen. Es handelt sich dabei im wesentlichen um reversible Ermüdungserscheinungen.

I. Prüfung der Rauschformel

A. Das Rauschspektrum

Der theoretische Zusammenhang zwischen dem Anodenstrom I_a und dem mittleren Quadrat des ihm

überlagerten Rauschstromes I_r lautet¹:

$$\overline{I_r^2} = 2 e V \Delta f \frac{\mu}{\mu - 1} I_a. \quad (1)$$

¹ W. SHOCKLEY u. I. R. PIERCE, Proc. Instn Radio Engrs, Aust. 26, 321 [1938].