# Zur Struktur der Realkristalle

Autor(en): **Zwicky, F.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **6 (1933)**

Heft III

PDF erstellt am: **28.03.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-110272

**Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

**Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

**http://www.e-periodica.ch**

# Zur Struktur der Realkristalle

von **F. Zwicky.**

(16. III. 33.)

*Inhaltsangabe.* Diese Arbeit beabsichtigt eine kurze Darstellung des Postulats der Sekundärstruktur von Kristallen. In § 1 wird untersucht, inwieweit dieses Postulat rein theoretisch beweisbar ist. § 2 gibt eine kurze Zusammenstellung von einfachen Schlussfolgerungen des Postulates, sowie eine Besprechung von Erfahrungstatsachen, welche dasselbe stützen. In § 3 werden einige Effekte diskutiert, welche grossenteils für systematische Unvollkommenheiten von Realkristallen verantwortlich sind. Die Arbeit stellt teilweise eine Erwiderung auf Einwände dar, die gelegentlich in der Fachliteratur aufgetaucht sind. Es wird insbesondere gezeigt, dass die kürzlich von Herrn E. Orowan veröffentlichte Kritik haltlos ist*).

## § 1. Das Postulat der Sekundärstruktur.

Ausgehend von verschiedenen theoretischen und experimentellen Überlegungen, postulierte ich vor einigen Jahren die Existenz einer *Sekundärstruktur* von Kristallen (1), wobei unter diesem Begriff *alle systematischen, thermodynamisch stabilen Abweichungen vom kristallographisch idealen Gitter* zusammengefasst wurden. Dabei liess sich aus meinen Überlegungen erwarten, dass die Sekundärstruktur im allgemeinen selbst periodischen Charakters ist und in diesem Falle als Sekundärgitter bezeichnet werden könnte. Das genannte Postulat, welches ich als eine vielversprechende *Arbeitshypothese* auffasste, haben ich selbst und andere Forscher seither *theoretisch* und *experimentell* zu begründen versucht.

Der theoretischen Forschung stehen meiner Ansicht nach mit Bezug auf das Postulat der Sekundärstruktur folgende Wege offen.

A) Man untersucht mathematisch das Verhalten einer Gesamtheit von $N$-Atomen (oder Ionen etc.), deren individuelle Wechselwirkungen irgendwie bekannt sind. Die Aufgabe ist dann, ausgehend von mechanischen oder quantenmechanischen Prinzipien,

*) E. Orowan, Zeitschr. f. Physik **79**, 573 (1933). Brieflich teilte ich Herrn Orowan bereits vor mehr als einem Jahr meine Einwände gegen ein mir von ihm damals zugestelltes Manuskript mit. Seine jetzt veröffentlichte Kritik ist eine abgeänderte Fassung jenes Manuskripts, von welcher ich keine Kenntnis hatte und deren Drucklegung mir nicht mitgeteilt wurde.

zu beweisen, dass entweder die Gesamtheit im dynamisch sowie thermodynamisch stabilen Zustand durch ein geometrisch ideales Gitter beschrieben werden kann, oder aber dass eine Sekundärstruktur notwendig ist. Dieser Weg, mathematisch vielleicht der einzig einwandfreie, konnte bis anhin der grossen rechnerischen Schwierigkeiten wegen nicht beschritten werden. Die Behauptung, dass Kristalle geometrisch durch ideale Gitter beschrieben werden können, beruht daher vorläufig auf einer Extrapolation gewisser Erfahrungstatsachen. Da andere Tatsachen auf Grund dieser Annahme noch keine Erklärung gefunden haben und ihr sogar in vielen Punkten direkt zu widersprechen scheinen, habe ich es unternommen, theoretisch und experimentell die Möglichkeit systematischer Abweichungen vom idealen Gitterbau zu untersuchen.

B) Ich studierte zuerst die Frage der absoluten Stabilität von idealen Alkali-Halogenidgittern auf einem von mir in mehreren Arbeiten beschriebenen Wege (2). Der Hauptgedanke bestand darin, einen Ansatz für die Wechselwirkung der individuellen Ionen zu benutzen der die strukturunabhängigen Eigenschaften des wirklichen Kristalls möglichst gut wiedergibt und daraufhin durch Untersuchung kleiner Variationen vom Idealgitter zu zeigen, dass dieses nicht eine absolut stabile Konfiguration darstellt. Dabei behandelte ich insbesondere solche Variationen, welche am Standort wenigstens eines Teils der Atome elektrische Felder zur Folge hatten, so dass die sonst nicht ausgenutzte Polarisierbarkeit der Atome (oder Ionen) in der Energiebilanz herangezogen werden konnte. Wie ich bereits in einer meiner Arbeiten erwähnte, ist eine Berechnung der exakten Energiebeträge ausserordentlich kompliziert, und zwar können aus folgenden, schon dort angeführten Gründen weder meine, noch etwa die Rechnungen Herrn Orowans auf Exaktheit Anspruch machen.

Erstens sind bei unseren Rechnungen die Wechselwirkungen der auf den verschiedenen Atomen induzierten Dipole nicht berücksichtigt. Ebenso blieb unberücksichtigt, dass durch die induzierten Dipole rückwirkend die Feldverteilung abgeändert wird.

Zweitens ist die von mir untersuchte Konfiguration der Atome in den Sekundärebenen natürlich nicht dynamisch stabil, und der Übergang in eine dynamisch stabile Konfiguration ist notwendigerweise mit einem Energiegewinn verbunden. Dass dabei dynamisch stabile Konfigurationen erzielt werden können, welche nicht der idealen Gitteranordnung entsprechen, wurde von H. M. Evjen (3) und U. Dehlinger (4) bewiesen, und die

Möglichkeit ihrer thermodynamischen Stabilität muss deshalb näher untersucht werden.

Drittens hat sich die Kritik nicht der Mühe unterzogen, den von mir angedeuteten Fall günstigster Energiebilanz von zwei auf ihre simultane Gleichgewichtslage kontrahierten Nachbarebenen genauer zu untersuchen. Die gleichzeitige Kontraktion mindestens zweier Ebenen ist nicht nur theoretisch günstiger, sondern auch notwendig, um mit den beobachteten Gleitfestigkeiten von nur 10 kg/cm² in Übereinstimmung zu kommen. Die theoretischen Schubfestigkeiten $S$ für das von mir behandelte NaCl-Modell sind nämlich die folgenden.

| $D$ | $S_{[100]}$ | $S_{[110]}$ |
|---|---|---|
| $d/2$ | 76900 kg/cm² | 45000 kg/cm² |
| $d$ | 820 | 570 |
| $3\,d/2$ | 8,2 | 7,1 |

Dabei bedeuten $S_{[100]}$ und $S_{[110]}$ die Schubfestigkeiten für einfache Gleitung parallel der (100)-Ebene entlang den Richtungen [100] resp. [110]. $D$ ist der Abstand der gegeneinander gleitenden Kristallstücke. Es bedeutet also z. B. $D = 3\,d/2$, dass zwei Netzebenen herausgenommen gedacht sind ($d$ = Gitterkonstante). Lässt man also nur eine Ebene sich kontrahieren, so bleibt immer noch eine Gleitfestigkeit von der Grössenordnung 600—800 kg/cm² zu erwarten, also viel zu hoch. Das ist ein wichtiger Grund, der für die gleichzeitige Kontraktion von mindestens zwei Ebenen spricht.

Alle drei Effekte liefern Energiegewinne, die in meinen Rechnungen nicht quantitativ berücksichtigt sind. Der von mir benutzte Wert für die von der elektrischen Polarisation der Atome herrührende Energie scheint mir deshalb eine vernünftige Schätzung zu sein, während der von Herrn Orowan errechnete Wert sicher zu klein ist.

Herr Orowan bemängelt noch den folgenden Punkt. Bei Kontraktion einer Netzebene auf ihre eigene Gleichgewichtskonfiguration bleibt im Kristall eine Lücke offen. Ich behauptete, dass durch Ausfüllen derselben mit Oberflächenionen Energie gewonnen wird. Dies ist richtig, falls man die Ionen in der Lücke ebenso anordnet wie im übrigen Teil der Sekundärebene. Die Behauptung ist allerdings falsch, wie Herr Orowan bemerkt, falls man die Ionen in der Lage einer gewöhnlichen Netzebene

einschiebt, dies deshalb, weil man vorher (in meiner Betrachtung) die Lage der positiven und negativen Ionen in dem einen der angrenzenden Kristallteile vertauscht hat. Herr Orowan hat aber übersehen, dass man auch in diesem Falle Energie gewinnt, falls man nicht nur eine, sondern alle entstandenen Lücken betrachtet (es sind das etwa $10^5$ pro cm). Unter Verlust der relativ geringen Oberflächenenergie einer Spaltfläche normal zu den Lücken und Zusammenschieben aller durch die Lücken getrennten Kristallstücke gewinnt man dann tatsächlich die von mir angegebene Energie.

Ich möchte hier nochmals bemerken, dass ein Beweis für die Existenz einer Sekundärstruktur im mathematischen Sinne wohl kaum möglich ist. Trotzdem habe ich im Enthusiasmus meiner ersten Arbeit meine Überlegungen als einen Beweis bezeichnet. Das Wort Beweis wäre besser weggeblieben.

Ich benutze diese Gelegenheit auch noch, um zu betonen, dass die obige Methode zur Herleitung einer Sekundärstruktur durch die neueste Entwicklung überholt ist, indem mein Mitarbeiter Dr. H. M. Evjen (5) elegante Methoden ersonnen hat, um auf einen Schlag eine ganze Reihe von Kristallklassen ineinander überzuführen und so einen besseren Überblick über die stabilen Konfigurationen zu gewinnen. Es wäre für die Kritik wohl angebracht, sich mit dem neuesten Stand der Theorie zu befassen und vielleicht den Versuch zu machen, selbst konstruktiv vorzugehen und etwa aus allgemeinen Prinzipien die absolute Stabilität des idealen Gitters abzuleiten.

C) Die allgemeinste von mir vorgeschlagene Methode zur Begründung der Existenz einer Sekundärstruktur beruht auf folgendem Gedankengang (6). Ich stellte mir die Frage, welche Eigenschaften für den kristallinen Zustand charakteristisch sind. Dabei kam ich zum Schluss, dass die Existenz von Kristallen wesentlich an die Auswirkung gewisser kooperativer Phänomene geknüpft ist, d. h. solcher Phänomene, deren Aktionsradius sehr viel grösser ist, als derjenige, welcher im allgemeinen der Wechselwirkung zwischen individuellen Atomen zukommt. Nimmt man an, dass Kristalle ideale Gitter sind, so folgt aus dem notwendigen Vorhandensein kooperativer Phänomene, dass für einen Kristall im allgemeinen keine Zustandsgleichung existieren kann und dass diese Gitter nicht einen Zustand minimaler freier Energie darstellen.

Als einfache Anwendung der eben skizzierten Überlegungen rechnete ich den Fall kubischer Kristalle durch, die „selbstaufschaukelnde" elektrische Volumenmomente besitzen und zeigte,

in welcher Weise dieses spezielle kooperative Phänomen, kombiniert mit von der Kristallbegrenzung herrührenden Effekten, eine gewisse Sekundärstruktur zur Folge hat (7).

Herr Orowan hat zu dieser Methode in theoretischer Beziehung nichts zu sagen. Dagegen glaubt er den speziellen Fall einer Sekundärstruktur, die an permanente elektrische Momente geknüpft ist, auf Grund eines Vergleichs mit Erfahrungstatsachen erledigen zu können. Er behauptet, dass das von mir vorgeschlagene Modell elektrische Hystereseeffekte zeigen müsste. Dass diese Behauptung auf einem Nichtverstehen der wirklichen Verhältnisse beruht, geht aus den folgenden Überlegungen hervor.

Erstens hat Herr Orowan übersehen, dass im Falle einer permanenten elektrischen Polarisation diese ihre Entstehung einer Lorentzkraft $F_L$

$$F_L = 4\pi P/3$$

verdankt. Die elektrisierende Wirkung der Oberfläche ist gegeben durch das Feld $F_0$

$$F_0 = \gamma P, \text{ wobei } 0 < \gamma < 4\pi$$

(für konvexe Körper). Da $P$ von der Grössenordnung einer Million Volt oder mehr ist, folgt, dass die Wirkung der Oberfläche nur durch riesige äussere Felder derselben Grössenordnung kompensiert werden kann. Solchen Feldern hält der Kristall aber nicht mehr stand, und eine Hysterese ist deshalb nicht ohne weiteres beobachtbar.

Zweitens habe ich in meiner Arbeit ausdrücklich betont, dass der obige Typus einer Sekundärstruktur wahrscheinlich bei Metallen auftreten wird. Wie Herr Orowan in diesem Falle die dielektrische Hysterese nachprüfen will, ist mir ein Rätsel.

Herr Orowan fühlt sich weiterhin veranlasst, mir den folgenden Ratschlag zu geben „es ist nicht recht zu verstehen, warum Zwicky den doch viel näher liegenden magnetischen Fall nicht in den Kreis seiner Betrachtungen einbezieht . . .". Dieser Ratschlag ist etwas verspätet, wie schon aus dem Titel meiner von ihm kritisierten Arbeit „On permanent electric and *magnetic* moments of crystals" hervorgeht. In welcher Weise Ferromagnetismus als typisch kooperatives Phänomen eine Sekundärstruktur zur Folge haben muss, ist von mir in mehreren Arbeiten angedeutet worden (6), (7). Herr Orowan hat auch nicht bemerkt, dass die Lorentz'schen Faktoren im elektrischen Falle ($4\pi/3$) und beim Ferromagnetismus ($\sim 10000$) von ganz verschiedener Grössenordnung sind, woraus alle wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden

Fällen folgen. Nicht zu verstehen ist weiterhin seine Behauptung, dass Ferromagnetismus nichts mit strukturabhängigen Eigenschaften von Kristallen zu tun hat, denn experimentell ist ja das gerade Gegenteil der Fall.

## § 2. Experimentelles zum Postulat der Sekundärstruktur.

Die experimentellen Stützen für die Existenz einer Sekundärstruktur werden von Herrn Orowan keines Wortes gewürdigt. Da eine solche unter Physikern befremdliche Haltung auch anderweitig zu existieren scheint, sei hier noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, dass man sehr wohl das Postulat einer Sekundärstruktur als eine Arbeitshypothese betrachten kann, dessen Prüfung grossenteils dem Experiment überlassen werden muss. Das Problem ist ganz analog demjenigen der Primärstruktur, deren Existenz nie aus der Theorie, sondern lediglich aus experimentellen Erfahrungen abgeleitet wurde. Nach meiner Auffassung ist das Postulat der Sekundärstruktur sogar in einer günstigeren Lage, indem auf Grund desselben eine Anzahl von Eigenschaften der Kristalle vorausgesagt werden konnten, die seither ihre experimentelle Bestätigung gefunden haben. Solche Voraussagen sind z. B. die folgenden:

1. Die Sekundärstruktur besitzt elementare Abmessungen, welche gross sind gegenüber denjenigen der Primärstruktur und ist z. B. optisch auffindbar. *Sekundärstrukturen* sind dann tatsächlich durch optische Methoden an Bi, Cu, Co, Ni, Fe, Cd, Zn und $KClO_3$ nachgewiesen worden und haben sich in weitgehendem Masse als *von den Entstehungsbedingungen der Kristalle unabhängig* erwiesen, was eine schöne Bestätigung der theoretischen Erwartungen darstellt.

2. Die Theorie behauptet, dass die optisch gefundenen *Sekundärebenen* auch *mechanisch ausgezeichnet* sind, d. h. dass sie z. B. prädeterminierte Gleit- Zwillings- oder Spaltebenen sind. Aus der Theorie ergibt sich auch noch die erstaunliche Schlussfolgerung, dass die mechanisch schwächsten Partien der Kristalle (Sekundärebenen) den Ätz- und Verdampfungsvorgängen in vielen Fällen einen grösseren Widerstand entgegensetzen als die idealen Partien. Diese beiden Schlussfolgerungen sind ebenfalls in einer Anzahl von Fällen experimentell bestätigt worden. Besonders schön sind nach meiner Ansicht die Gleit- und Ätzversuche von M. Straumanis an Cd- und Zn-Einkristallen (8).

3. Die Theorie sagte verschiedene neue Eigenschaften des Ätzvorganges voraus, z. B. dass für Ätzfiguren geradliniger Begrenzung eine untere Grenze existiert und dass Ätzfiguren kleinerer Ab-

messungen abgerundet sind. Ebenso fordert die Theorie dass der Ätzvorgang im allgemeinen in der Mitte eines der Sekundärstruktur angehörigen Blocks einsetzt. Dies hat sich ebenfalls in mehreren Fällen bestätigt und beweist, dass es sich bei den optisch beobachteten Sekundärstrukturen nicht etwa um gewöhnliche Gleitliniensysteme handelt.

4. Die Theorie fordert die Existenz von Potentialschwellen von der Grössenordnung von 0,01 Volt entlang den Sekundärebenen, was den Befunden an Bi- und Zn-Einkristallen entspricht.

5. Weiterhin scheint es, dass das Postulat der Sekundärstruktur imstande ist, alle wesentlichen Schwierigkeiten, welche der Theorie der idealen Gitter mit Bezug auf strukturabhängige Eigenschaften und kooperative Phänomene entstanden sind, aus dem Wege zu räumen. Die verschiedenen Erfolge des Postulates rechtfertigen wohl den Versuch, dasselbe als Arbeitshypothese weiter auszubauen. Es bleibt natürlich der Kritik frei, die vom Postulat veranlassten Entdeckungen neuer physikalischer Phänomene zum Aufbau einer vollkommeneren Theorie zu benutzen.

### § 3. Zur Mosaikstruktur der Kristalle.

Ich habe kürzlich vorgeschlagen (9), zum Unterschied von der *Sekundärstruktur* alle thermodynamisch pseudostabilen Abweichungen vom Idealgitter als *Mosaikstruktur* zu bezeichnen, was wohl mit dem von Darwin und Ewald benutzten Sinne dieses Begriffes vereinbar ist. Ich habe auch gezeigt, dass es verschiedene Effekte gibt, welche während des Wachstums eines Kristalls eine Mosaikstruktur zur Folge haben, welche unter geeigneten Bedingungen Periodizitätseigenschaften besitzt.

Dr. H. M. Evjen (3) und ich selbst haben z. B. den Fall behandelt, dass man, infolge einer der Oberfläche zukommenden Tendenz zur Kontraktion oder Dilatation relativ zum Kristallinneren, zu einem regelmässigen Netzwerk von Dichtevariationen (Verdichtungsstellen oder Spalten) geführt wird. Im thermodynamisch stabilen Zustand hat dieses Netzwerk eindeutige, für den Kristall charakteristische Eigenschaften. Oft aber bilden sich während des Wachstums pseudostabile Konfigurationen, derart, dass die charakteristischen Abmessungen der Mosaikstruktur der Oberfläche für denselben Kristall von Fall zu Fall verschieden sind. Dies tritt z. B. dann ein, wenn der Kristall aus einer Lösung wächst. Die Ionen in der Lösung haben nämlich durch Bildung von „Ionenwolken" in der Nähe der Oberfläche den Effekt, diese teilweise in ihrer Tendenz zur Kontraktion (oder Dilatation) zu behindern. Je grösser die Wirkung der ge-

lösten Ionen, um so grössere charakteristische Dimensionen der Mosaikstruktur wird man erwarten müssen. Die gebildete Mosaikstruktur hängt also von Temperatur, Wachstumsgeschwindigkeit, Konzentration etc. ab. Dies liefert eine Erklärung des von M. J. Buerger beobachteten und als „lineage of crystals" bezeichneten Phänomens (10).

Weiter habe ich gezeigt, dass die Abführung der Schmelzwärme während des Erstarrens aus der Schmelze zu Wärmespannungen führt, welche im Kristall plastische Verformungen zurücklassen. Periodische Lösungen der Wärmeleitungsgleichung sind möglich und führen zu Periodizitäten im Aufbau der Kristalle (Verformungen, Ablagerung von Verunreinigungen etc.), wie sie ausserordentlich häufig beobachtet werden. Besonders schön sind in dieser Beziehung die Versuche von Straumanis an Mischungen von Cd und Zn.

Änderung der Konzentration von Lösungen an der Oberfläche von Kristallen während des Wachstums führen zu ähnlichen Mosaikstrukturen. Es ist wohlbekannt, dass diese Effekte makroskopische Dimensionen annehmen können und nicht nur auf Einkristalle beschränkt sind.

Die experimentelle Forschung steht vor der nicht immer leichten Aufgabe, sorgfältig zwischen Sekundärstruktur und Mosaikstruktur zu unterscheiden, wobei Überlegungen, wie sie in § 2 mitgeteilt worden sind wegleitend sein können. Das Experiment muss auch die Entscheidung darüber treffen, ob man in der Physik der Kristalle mit *idealen Gittern plus zufälligen Störungen* auskommt, oder ob das Problem des festen Zustandes zu seiner Lösung die Kombination *Primärstruktur plus Sekundärstruktur* erfordert.

California Instituts of Technology, Pasadena.

**Literaturangaben.**

(1) F. Zwicky, Proc. Nat. Acad. Sci. **15**, 816 (1929).
(2) F. Zwicky, Helvetica Physica Acta **III**, 269 (1930) und **IV**, 49 (1931).
(3) H. M. Evjen, Phys. Review **34**, 1385 (1929).
(4) U. Dehlinger, Annalen d. Physik **2**, 786 (1929).
(5) H. M. Evjen, Phys. Review **39**, 675 (1932).
(6) F. Zwicky, Proc. Nat. Acad. Sci. **17**, 524 (1931) und Phys. Review, Februar 1933.
(7) F. Zwicky, Phys. Review **38**, 1772 (1931).
(8) M. Straumanis, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 316 (1931) und Zeitschr. f. Kristallographie **83**, 29 (1932).
(9) F. Zwicky, Phys. Review **40**, 63 (1932).
(10) M. J. Buerger, American Mineralogist **17**, 391 (1932).