Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 58 (1985)
Heft: 2-3

Artikel: Metallische Gläser : Ionen-, Elektronen- und Oberflächenstruktur
Autor: Güntherodt, H.-J. / Rudin, H. / Oelhafen, P.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-115613

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 31.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Helvetica Physica Acta, Vol. **58** (1985) 454–468 0018–0238/85/020454–15$1.50 + 0.20/0
© Birkhäuser Verlag Basel, 1985

Metallische Gläser: Ionen-, Elektronen- und Oberflächenstruktur

By H.-J. Güntherodt, H. Rudin, P. Oelhafen und R. Schlögl

Institut für Physik der Universität Basel

(19. X. 1984)

In honor of Emanuel Mooser's 60th birthday

Zusammenfassung. Es wird eine charakteristische Auswahl experimenteller Befunde betreffend Ionen-, Elektronen- und Oberflächenstruktur von metallischen Gläsern dargestellt und mit bestehenden Modellvorstellungen verglichen.

1. Einleitung

Seit einigen Jahren ist die Entwicklung von Herstellungsmethoden und die systematische Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften metallischer Gläser eine unserer Hauptaktivitäten. Der beträchtliche Aufwand für unsere Forschung konnte nur geleistet werden dank der grosszügigen und steten Förderung unseres langjährigen Referenten im Nationalfonds, Professor E. Mooser. Mit dem vorliegenden Beitrag möchten wir unsere Dankbarkeit für die gewährte Unterstützung zum Ausdruck bringen. Die im folgenden dargestellten Ergebnisse betreffen Ionenstruktur, Elektronenstruktur und Oberflächenuntersuchungen metallischer Gläser und stellen eine Auswahl unserer Arbeiten dar. Möglich geworden sind alle diese Untersuchungen nur durch den konsequenten und ebenfalls aufwendigen Ausbau unserer Einrichtungen zur Herstellung einer Vielzahl metallischer Gläser.

2. Ionenstruktur metallischer Gläser

Informationen über die statische und dynamische atomare Struktur wird in erster Linie durch Neutronen- und Röntgendiffraktion erhalten. Es werden im folgenden Resultate solcher Experimente am Beispiel des Systems $Mg_{70}Zn_{30}$ gezeigt.

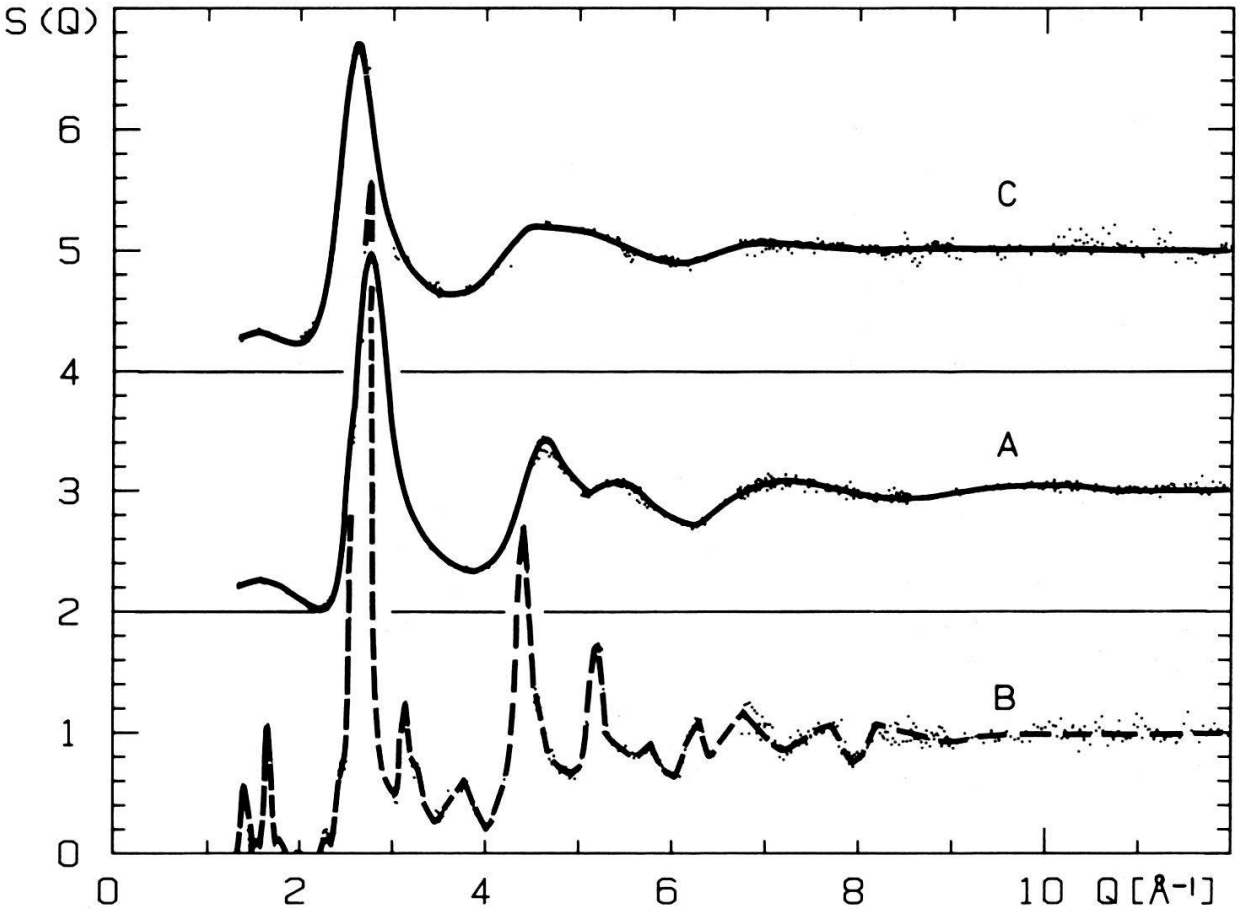
Werden Neutronen oder Röntgenstrahlen an einem binären System der Atomkonzentrationen c_1 und c_2 gestreut, so kann die kohärent gestreute Intensität in der Form

$$I_{\text{koh}}(Q) = f^2 \cdot S_{NN}(Q) + (f_1 - f_2)^2 S_{CC}(Q) + 2f(f_1 - f_2) S_{NC}(Q) \tag{1}$$

dargestellt werden. Hier bedeuten Q der Betrag des Streuvektors, f_1 und f_2 die Streuamplituden der beiden Atomsorten und $f = c_1 f_1 + c_2 f_2$ ihr Mittelwert. Die partiellen statischen Strukturfaktoren [1] $S_{NN}(Q)$, $S_{CC}(Q)$ und $S_{NC}(Q)$ sind im

wesentlichen die Fouriertransformierten der räumlichen Teilchenzahl- und Konzentrationsschwankungen um ihren Mittelwert, beziehungsweise die Fouriertransformierte der Kreuzkorrelation dieser Schwankungen. Um die maximal mögliche Strukturinformation zu erhalten, müssen drei unabhängige Streuexperimente zur Bestimmung aller partiellen Strukturfaktoren ausgeführt werden. Unter günstigen Umständen kann dies durch Verwendung von Isotopen mit genügend unterschiedlichen Neutronenstreulängen und durch Kombination von Röntgen- und Neutronenmessungen erreicht werden. Spezielle Struktureigenschaften, wie z.B. die Existenz einer chemischen Nahordnung, lassen sich oft schon aus dem totalen Strukturfaktor $S(Q) = I_{koh}(Q)/f^2$ ablesen, d.h. auf Grund eines einzigen Streuexperimentes erkennen.

Unter Verwendung der Methode der energiedispersiven Röntgendiffraktion am metallischen Glas $Mg_{70}Zn_{30}$ haben wir gezeigt, dass bei diesem System in $S(Q)$ ein Vormaximum bei $Q = 1{,}54$ Å^{-1} auftritt, welches chemische Nahordnung reflektiert. Dieses Vormaximum wird durch den Beitrag des Terms $S_{CC}(Q)$ in (1) erzeugt, welcher in Folge der Ordnungszahlunterschiede von Mg und Zn durch $(f_1 - f_2)^2$ mit Röntgenstreuung (im Gegensatz zu Neutronenstreuung) stark gewichtet wird. Durch Tempern bei 90°C während 5 Stunden wurde die Probe kristallisiert und anschliessend $S(Q)$ bei Raumtemperatur gemessen. Schliesslich wurde sie über ihren Schmelzpunkt auf 400°C erwärmt und der Strukturfaktor der Schmelze bestimmt. In Fig. 1 sind die Ergebnisse dargestellt. Offensichtlich



Figur 1
Totaler Strukturfaktor $S(Q)$ von glasartigem (Kurve A), polykristallinem (Kurve B) und flüssigem $Mg_{70}Zn_{30}$ (Kurve C, $T = 400$°C).

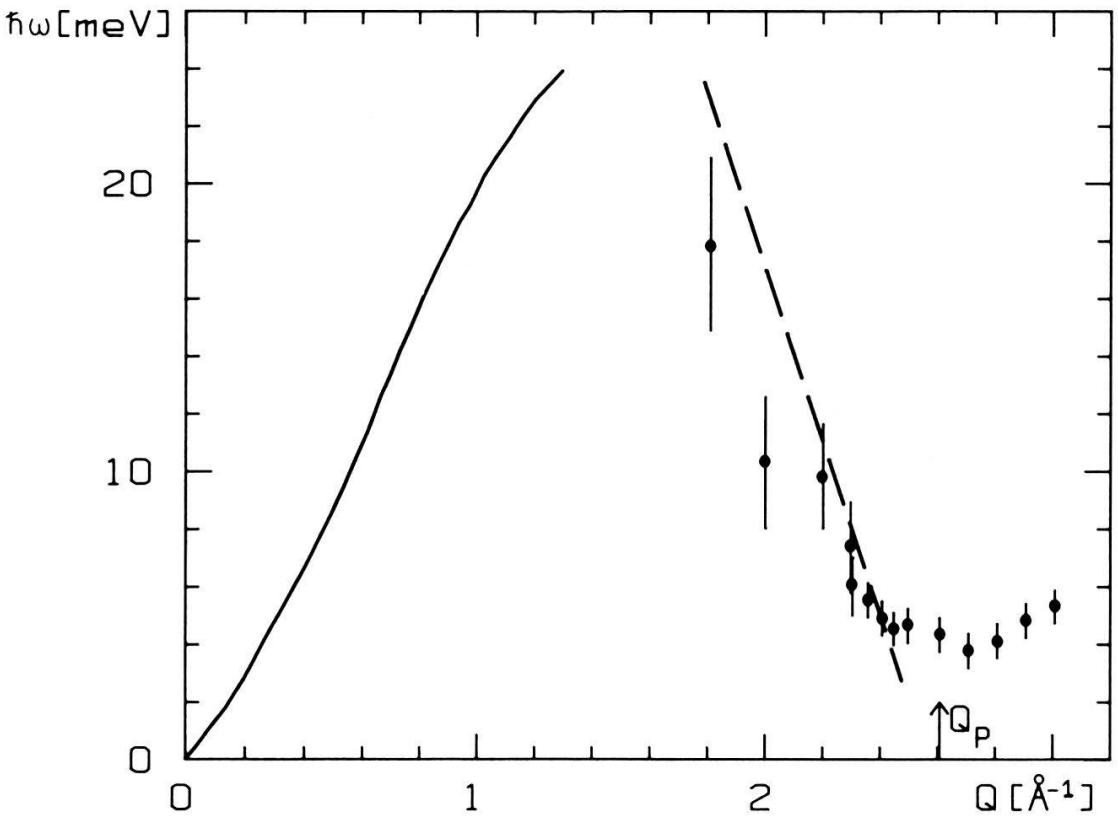
entsprechen alle Maxima von $S(Q)$ für das metallische Glas und das flüssige $Mg_{70}Zn_{30}$ Gruppen von Maxima des Strukturfaktors der kristallisierten Probe. Dies gilt insbesondere für den Bereich des Vormaximums zwischen 1 $Å^{-1}$ und 2 $Å^{-1}$ und impliziert topologische Aehnlichkeit von kristallinem und amorphem Zustand. Der Strukturfaktor der Schmelze zeigt ebenfalls noch deutlich ein Vormaximum, das heisst die chemische Nahordnung ist auch in der Schmelze vorhanden.

Zum mikroskopischen Verständnis der Thermodynamik und der atomaren Transporteigenschaften ist neben der statischen Struktur die Kenntnis der Dynamik kondensierter Systeme von grosser Bedeutung. Die gewünschte Information ist im dynamischen Strukturfaktor $S(Q, \omega)$ enthalten [2], welcher durch inelastische Streuung thermischer Neutronen experimentell bestimmt wird. $S(Q, \omega)$ ist ein Mass für die Wahrscheinlichkeit dafür, dass im dynamischen Streuprozess ein Impulsübertrag $\hbar Q$ mit einem Energietransfer $\hbar\omega$ verbunden ist. Von besonderem Interesse ist hier der Beitrag kohärent gestreuter Neutronen an $S(Q, \omega)$, welcher Aufschluss über kollektive atomare Anregungen gibt. Im Einkristall besitzen diese Anregungen wohldefinierte Wellenvektoren und führen auf die Phononendispersion. Von Modellrechnungen für klassische Flüssigkeiten und metallische Gläser [3–6] sind Dispersionsrelationen longitudinaler Anregungen mit einem von Null verschiedenen Minimum an der Stelle Q_p vorausgesagt worden. Q_p bedeutet das erste Hauptmaximum in statischen Strukturfaktor. In klassischen Flüssigkeiten konnten kollektive Anregungen nur bis $Q = 0{,}7 Q_p$ nachgewiesen werden [7, 8], so dass sich metallische Gläser als eine weitere Klasse von topologisch ungeordneten Systemen zur experimentellen Ueberprüfung der theoretischen Voraussagen anbieten. Das System $Mg_{70}Zn_{30}$ eignet sich vorzüglich zum Studium kollektiver Moden, weil einerseits der kohärente Streuquerschnitt dominant ist und andererseits Paarpotentiale der einfachen Metalle Mg und Zn in guter Approximation berechenbar sind, so dass theoretische Voraussagen vorliegen [4]. Unsere experimentellen Ergebnisse zeigen, dass das Frequenzspektrum der glasartigen Phase relativ zum entsprechenden polykristallinen System sich verbreitert, und dass hauptsächlich bei kleinen Energien ($\hbar\omega < 10$ meV) zusätzliche Intensität auftritt. Ferner zeigt die Q-Abhängigkeit der Frequenzmaxima im inelastischen Anteil von $S(Q, \omega)$ ein deutliches Dispersionsband. Es ist uns insbesondere gelungen, mit Hilfe des Flugzeitspektrometers IN6 am Institut Laue-Langevin in Grenoble kollektive Dichtefluktuationen im metallischen Glas $Mg_{70}Zn_{30}$ in der Umgebung von Q_p zu beobachten, die ein Dispersionsminimum zeigen. Die Messergebnisse sind in Fig. 2 dargestellt. Aus kinematischen Gründen hat unser Experiment (Neutronen-Einfallsenergie $E_0 =$ 55,4 meV) den Bereich $Q < 1{,}5$ $Å^{-1}$ nicht abgedeckt; um dies zu ermöglichen, muss ein Flugzeitspektrometer mit $E_0 > 100$ meV zur Verfügung stehen.

3. Elektronenstruktur metallischer Gläser

3.1. *Einleitung*

Ein wichtiger Ausgangspunkt für die Elektronenstruktur metallischer Gläser ist das von Nagel und Tauc [10] vorgeschlagene Modell für die Valenzelektronenstruktur dieser Substanzklasse. Nach diesem werden die Elektronen des Glases als



Figur 2
Gemessene Dispersion der kollektiven Dichtefluktuationen in der Umgebung von Q_p. Ausgezogene Kurve: Transversaler Dispersionsast nach Modellrechnung [4]; gestrichelte Kurve: theoretischer Verlauf in Folge diffuser 'Umklapp-Prozesse' [9].

quasi-frei betrachtet und eine erhöhte Stabilität der amorphen Phase gegenüber Kristallisation wurde für den Fall vorausgesagt, dass die Fermienergie E_F in einem Minimum der Elektronenzustandsdichte lokalisiert ist. Die Grösse und Lage des Minimums ist wiederum durch den Strukturfaktor bestimmt und für ein amorphes System mit einem sphärisch symmetrischen Strukturfaktor liegt dann ein metastabiler Zustand vor. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass zum Zeitpunkt der Postulierung des Modells von Nagel und Tauc praktisch keine Informationen über die Valenzelektronenstruktur metallischer Gläser vorlagen. So war dann auch sicher der Test dieses Zustandsdichtemodells eine wichtige Motivation für die erste Untersuchung der Valenzelektronenstruktur eines $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$ Glases mit Ultraviolett- und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (UPS und XPS) von Nagel, Fisher, Tauc und Bagley [11]. In der Tat interpretierten Nagel et al. die UPS Spektren, die eine markante Abnahme der Intensität gegen die Fermienergie hin zeigten, im Rahmen des Modells von Nagel und Tauc. Aus heutiger Sicht ist dazu anzumerken, dass die Voraussetzungen des Zustandsdichtemodells im Falle des Pd-Cu-Si Glases vermutlich nicht erfüllt sind, da die Elektronenstruktur im Bereich von E_F, wie einige Jahre später durchgeführte Bandstrukturrechnungen gezeigt haben [12], auch von Pd d-Zuständen mitbestimmt wird und somit das Modell quasi-freier Elektronen wohl kaum erfüllt sein dürfte. Geeignetere Systeme für Untersuchungen dieser Art sind deshalb Gläser, die nur einfache Metalle oder einfache Metalle und Edelmetalle (wie z.B. Ca-Al oder Au-Sn) enthalten. Tatsächlich haben wir bei diesen Systemen experimentell

Zustandsdichten gefunden, die mit dem Modell von Nagel und Tauc konsistent sind [13, 14].

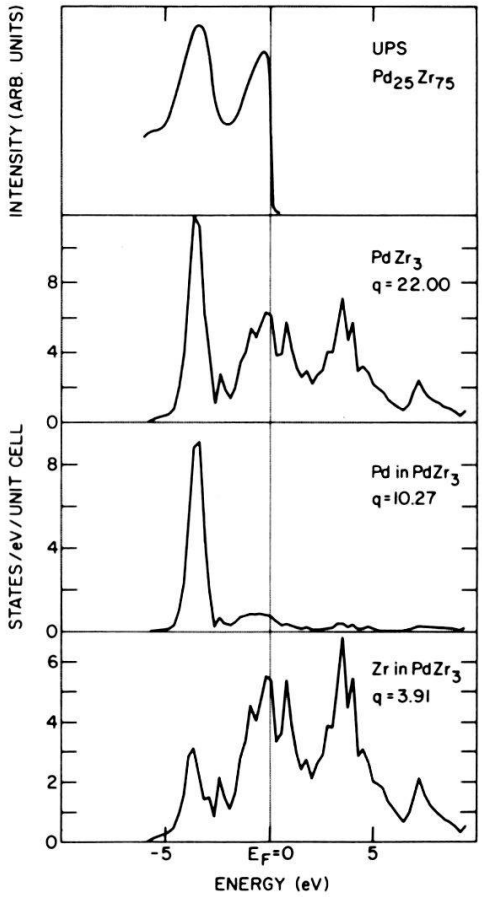
Das Modell von Nagel und Tauc [10] ist natürlich nur ein Aspekt bei der Untersuchung der Elektronenstruktur metallischer Gläser. Die zuverlässige Interpretation der vielen experimentellen Daten über die verschiedensten physikalischen Eigenschaften metallischer Gläser, wie magnetische Suszeptibilität, elektrische Leitfähigkeit, supraleitende Sprungtemperatur, optische Reflexion und andere, hängt ganz entscheidend von der Kenntnis der Elektronenstruktur ab. Deshalb begannen wir 1978 systematisch mit Hilfe der Elektronenspektroskopie die Elektronenstruktur metallischer Gläser zu untersuchen. Dabei erwies es sich als besonders vorteilhaft, dass wir einerseits auf ein ausserordentlich gut ausgebautes Probenpräparationslabor verfügten und somit Proben sozusagen nach Mass für unsere Messungen herstellen konnten und andererseits, für die effiziente Durchführung der Experimente, ein modernes Elektronenspektrometer angeschafft werden konnte.

In der Zwischenzeit haben wir an die fünfzig verschiedene metallische Gläser untersucht. Dabei wurde anfänglich das Schwergewicht auf die bulk-Eigenschaften dieser Substanzen gelegt. Neuerdings interessieren wir uns verstärkt für die Oberflächeneigenschaften wie z.B. die Chemisorption von CO auf Uebergangsmetall-Gläsern und deren Dissoziationseigenschaften. Im folgenden soll unsere Forschungstätigkeit auf diesen Gebieten an Hand einiger Beispiele illustriert werden.

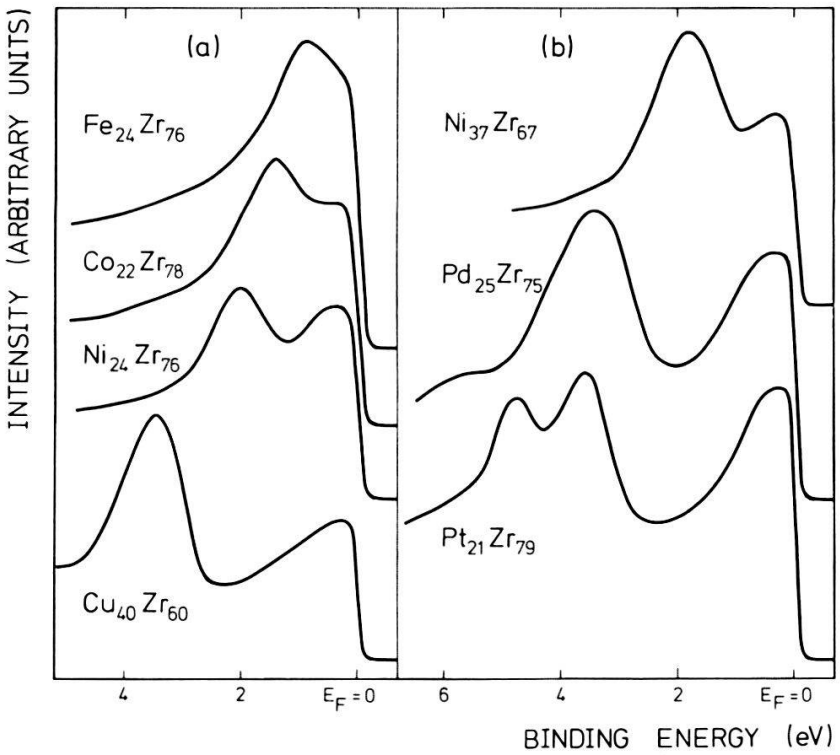
3.2. *Glasartige Uebergangsmetallegierungen*

Figur 3 zeigt den Vergleich eines UPS Valenzbandspektrums, gemessen an einem $Pd_{25}Zr_{75}$ Glas, mit einer Zustandsdichterechnung [15]. Auffallend am UPS Spektrum ist die Aufspaltung in zwei ausgeprägte Maxima. Durch Variation der Legierungskonzentration sowie durch eine Analyse der Linienform der Rumpfzustände, gemessen mit XPS, konnte gezeigt werden, dass das Maximum bei E_F hauptsächlich von Zr $4d$ und dasjenige bei einer Bindungsenergie von etwa 3.5 eV hauptsächlich von Pd $4d$ Zuständen gebildet wird [16]. Ein Vergleich mit dem Valenzband des reinen Pd zeigt, dass die d-Zustände im Glas zu wesentlich grösseren Bindungsenergien verschoben sind. d-Band Verschiebungen dieser Art wurden in vielen andern Uebergangsmetall-Gläsern auch gefunden und sind offenbar korreliert mit den Legierungsbildungswärmen [15]. Die in Fig. 3 wiedergegebene Bandstrukturrechnung wurde nach der selbstkonsistenten, parameterfreien ASW (augmented spherical wave) Methode für eine kristalline Modellstruktur, hier in der fcc-artigen Cu_3Au Struktur, durchgeführt. Bemerkenswert ist die Uebereinstimmung der für eine kristalline Struktur berechneten Zustandsdichte mit dem UPS Valenzbandspektrum. Zudem bestätigt die Rechnung die experimentell gefundene Aufspaltung der Pd und Zr d-Zustände, wie aus den lokalen Zustandsdichten im unteren Teil der Figur 3 ersichtlich ist.

Figur 4 zeigt einen Vergleich von UPS Valenzbändern für verschiedene Zr-Gläser. Wiederum ist die Aufspaltung der Valenzbänder sichtbar. Eine gemeinsame Eigenschaft ist die Dominanz der Zr $4d$-Zustände bei E_F und analog zum oben diskutierten Fall des Pd-Zr, liegen die d-Zustände des späten Uebergangsmetalls (dasjenige mit der grösseren d-Elektronenzahl) bei grösseren Bindungsenergien. Figur 4a zeigt, wie die Aufspaltung des Valenzbandes innerhalb



Figur 3
UPS Valenzbandspektrum gemessen mit He I (21,22 eV) Anregung am metallischen Glas $Pd_{25}Zr_{75}$ (oberste Kurve) und berechnete totale und lokale Zustandsdichten.



Figur 4
UPS Valenzbandspektren verschiedener glasartiger Zr-Legierungen mit Uebergangsmetallen a) aus derselben Periode und b) aus derselben Gruppe des Periodensystems.

der Sequenz Cu-, Ni-, Co- und Fe-Zr abnimmt. Gleichzeitig nimmt auch die Glasbildungstendenz ab, d.h. die erforderliche Abkühlrate für die Bildung der amorphen Phase nimmt zu [18]. Ein Vergleich von drei verschiedenen metallischen Gläsern mit Legierungskomponenten aus derselben Gruppe des periodischen Systems ist in Fig. 4b wiedergegeben. Auffallend ist hier die Zunahme der Bindungsenergie der d-Zustände des späten Uebergangsmetalls vom Ni- zum Pd- und Pt-Zr hin, welche qualitativ mit der Zunahme der Bandbreite des späten Uebergangsmetalls erklärt werden kann.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, stellt die Elektronenstruktur den Schlüssel für das Verständnis verschiedener physikalischer Eigenschaften dar. Unter anderem wurden die experimentellen Daten der Photoelektronenspektroskopie zusammen mit den berechneten Zustandsdichten dazu verwendet, den Trend der supraleitenden Sprungtemperaturen T_c der Zr-Gläser zu erklären und somit im wesentlichen auf Zustandsdichteeffekte zurückzuführen, was natürlich nicht in allen Fällen möglich ist [12].

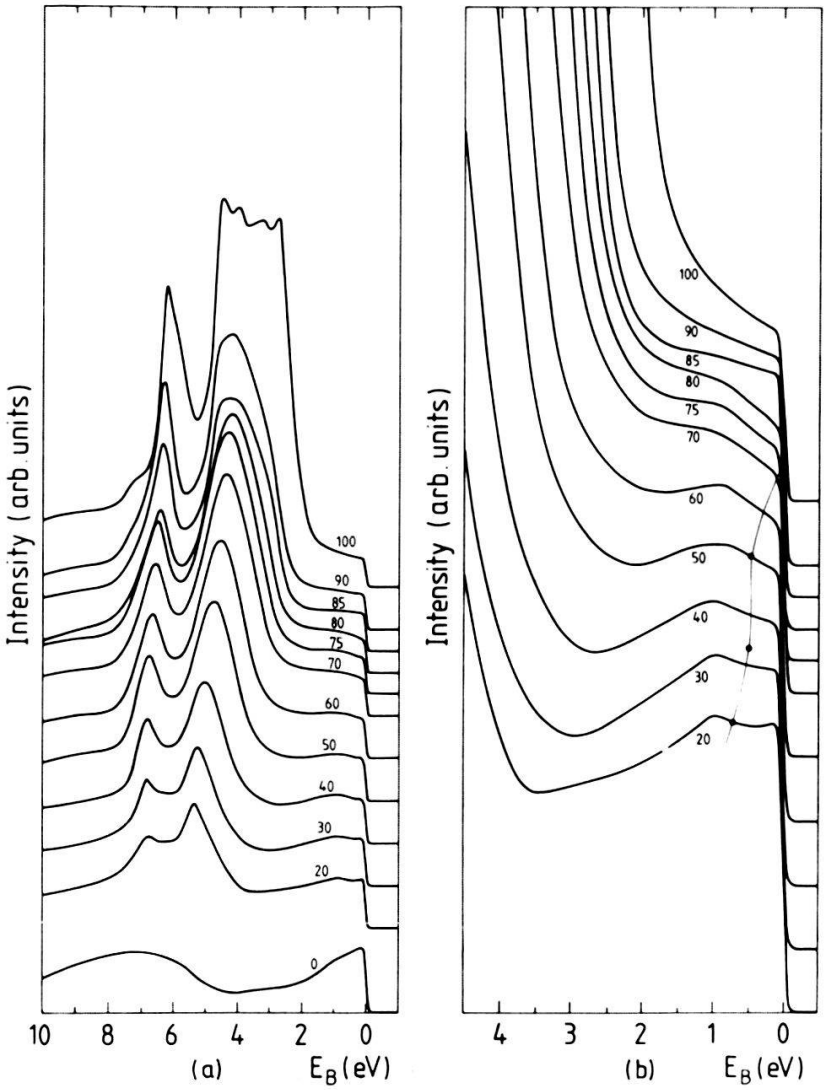
3.3. *Metallische Gläser aus einfachen Metallen und Edelmetallen*

Die Valenzelektronenstruktur der Uebergangsmetall-Gläser wird dominiert von den d-Zuständen, da die Zustandsdichten der weniger lokalisierten s- und p-Bänder wesentlich kleiner sind. Deshalb ist es praktisch nicht möglich, aus den Messungen an den Uebergangsmetall-Gläsern, Aussagen über die s- und p-Zustandsdichten zu machen. Besser geeignet dafür sind die einfachen Metalle und Edelmetalle [13, 14].

Figur 5 zeigt Valenzbandspektren des Systems Au_xSn_{100-x}. Dabei handelt es sich um Legierungsfilme, die in situ auf ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Substrat aufgedampft wurden [14]. Filme mit einem Au-Gehalt zwischen 20 und 70 at% kondensieren unter diesen Bedingungen in einer amorphen Phase. Wie aus Fig. 5a ersichtlich ist, werden die Valenzbandspektren im Bereich zwischen 2 und 8 eV durch die Au $5d$ Zustände dominiert und ein s-/p-Band ist unterhalb von E_F sichtbar. Der Verlauf der UPS Spektren direkt unterhalb E_F ist in Fig. 5b vergrössert wiedergegeben. Deutlich sichtbar ist die Abnahme der Intensität gegen die Fermienergie zu, was wiederum konsistent mit einem Minimum in der Zustandsdichte bei E_F ist. Dieses Minimum ist bei 70 at% Au am ausgeprägtesten, bei einer Konzentration, für die in einem Modell freier Elektronen die Beziehung $k_p = 2k_F$ gilt (k_p ist die Lage des ersten Hauptmaximums im Strukturfaktor, k_F der Fermi-Wellenzahlvektor). Deshalb wurde das Zustandsdichteminimum bei E_F als ein struktur-induziertes Minimum im Sinne des Modells von Nagel und Tauc interpretiert [14].

3.4. *Verdünnte Systeme: Aktinidengläser*

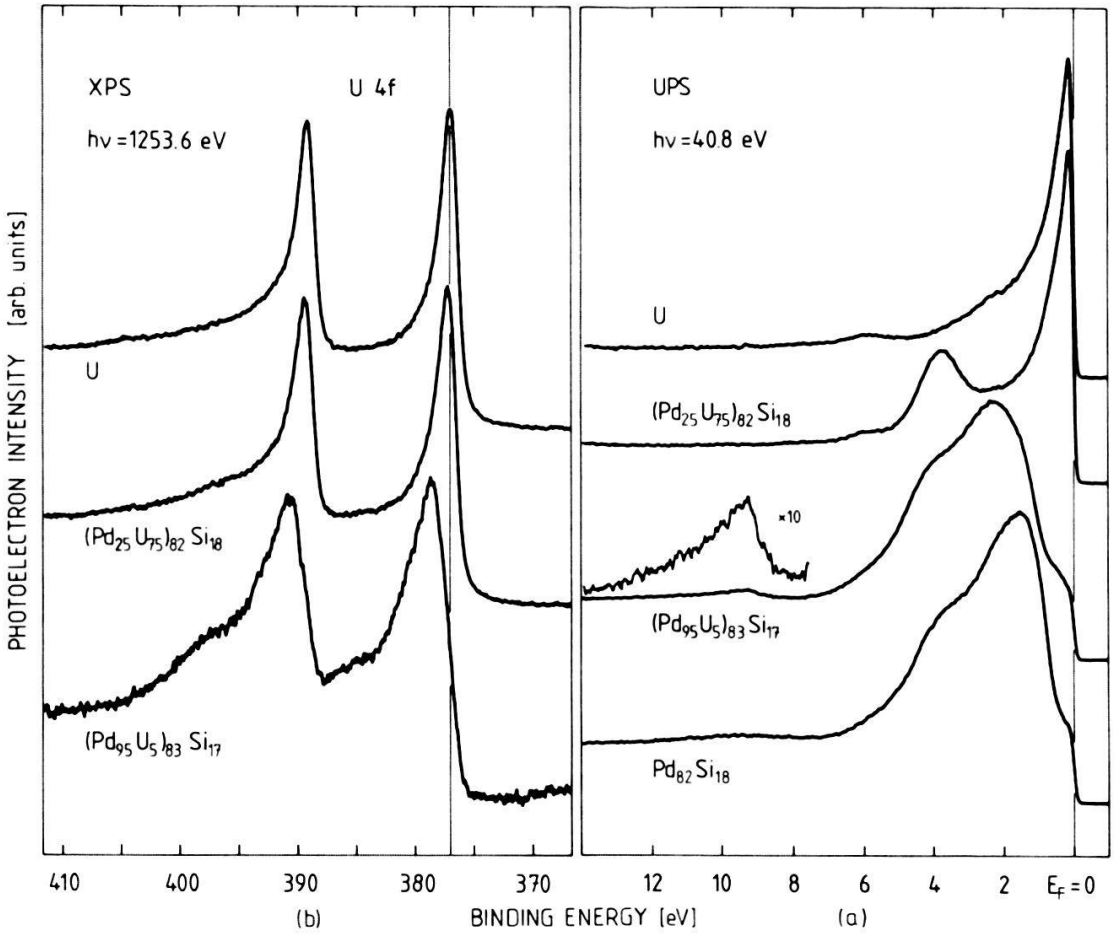
Ein wichtiger Vorteil bei der Untersuchung von Legierungen in der Form metallischer Gläser ist die Möglichkeit, die Legierungskonzentrationen kontinuierlich verändern zu können. Davon haben wir bei verschiedenen Aktinidengläsern Gebrauch gemacht, wie z.B. beim Legierungssystem Pd-U-Si, in dem die Urankonzentration in einem grossen Bereich variiert werden kann [19]. Dies hat zur Folge, dass der mittlere U-U Abstand variiert werden kann und auf diese Weise eventuelle Valenzänderungen des Urans studiert werden können.



Figur 5
UPS Valenzbandspektren von abschreckend kondensierten Au_xSn_{100-x} Filmen. Die Proben mit einem Au-Gehalt zwischen 20 and 70 at% weisen eine amorphe Struktur auf. a) Uebersicht über den ganzen Bereich des Valenzbandes, b) Verlauf direkt unterhalb E_F.

Figur 6a zeigt UPS Valenzbandspektren von zwei verschiedenen ternären Uran-Gläsern sowie zum Vergleich das Glas Pd-Si und polykristallines Uran. Aus dem Vergleich der verschiedenen Spektren ist deutlich ersichtlich, dass die Valenzbänder der Pd-reichen Legierungen von den Pd $4d$-Zuständen dominiert werden, währenddem die U-reichen ein intensives, schmales Maximum bei E_F aufweisen, das durch die U $5f$ Elektronen verursacht wird. Im Gegensatz dazu zeigt die U-arme Legierung bei der Fermienergie keine Struktur, die auf U $5f$ Elektronen zurückgeführt werden könnte. Das vergrössert gezeichnete Maximum der U-armen Legierung ist auf die Si $3s$ Zustände zurückzuführen.

Mehr Information über die Valenz des Urans in diesen Legierungen kann aus XPS Messungen der Rumpfzustände gewonnen werden. Figur 6b zeigt die U $4f$ Zustände der Legierungen und des polykristallinen Urans. Zusammen mit den UPS Spektren und Vergleichen mit andern Uranlegierungen und Verbindungen mit bekannter Valenz des Urans kann man schliessen, dass das Uran in der U-reichen Legierung wie im reinen Uran in der dreiwertigen $5f^3$ Konfiguration



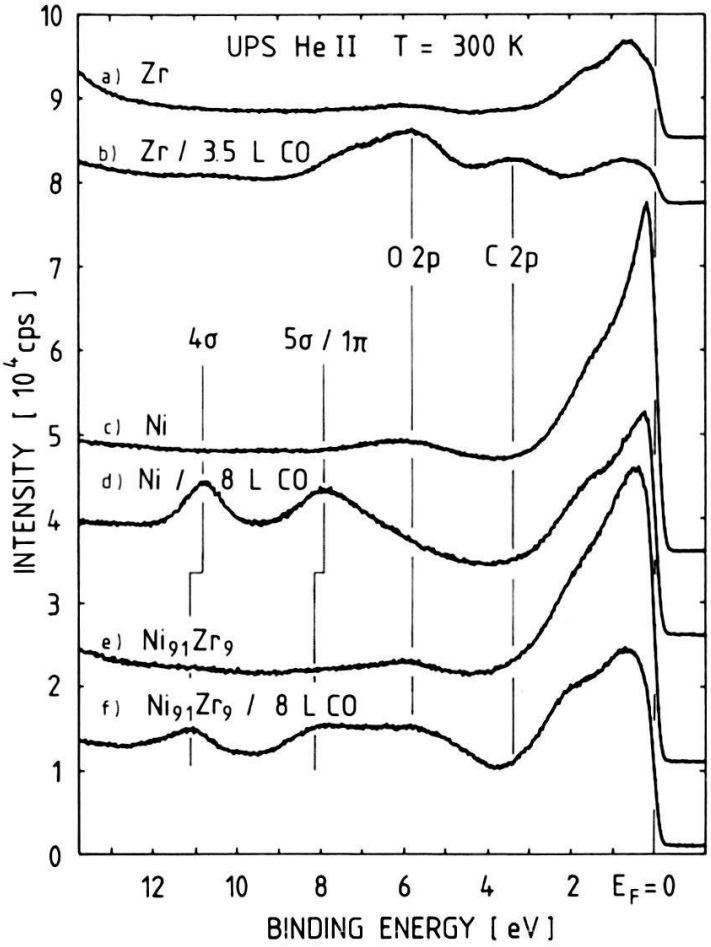
Figur 6
a) UPS Valenzbandspektren des reinen polykristallinen Urans, sowie der Pd-U-Si und Pd-Si Gläser; b) Uran 4*f* Rumpfzustände von Uran und den ternären U-Gläsern.

vorliegt. Dagegen zeigen die UPS und XPS Spektren der U-armen Legierung drastische Aenderungen bezüglich der 5*f* und 4*f* Elektronen, was mit einer vierwertigen $5f^2$ Konfiguration in dieser verdünnten Legierung erklärt werden kann.

3.5. *Oberflächeneigenschaften glasartiger Uebergangsmetallegierungen: Chemisorption von CO und Dissoziationseigenschaften*

Obschon viele metallische Gläser ausserordentliche Oberflächeneigenschaften, wie Korrosionsbeständigkeit und hohe katalytische Aktivität aufweisen, wurden bis jetzt praktisch keine oberflächenempfindliche Messungen, die zum Verständnis dieser Eigenschaften beitragen könnten, durchgeführt. Erste systematische Untersuchungen der Chemisorption und Dissoziation an Uebergangsmetall-Gläsern haben nun zu interessanten Ergebnissen geführt, die neben wichtigen Informationen über die Oberflächenreaktionen metallischer Gläser auch die Möglichkeit aufgezeigt haben, über solche Reaktionen Aufschluss über die Elektronenstruktur der Oberfläche in der ersten Atomlage zu bekommen.

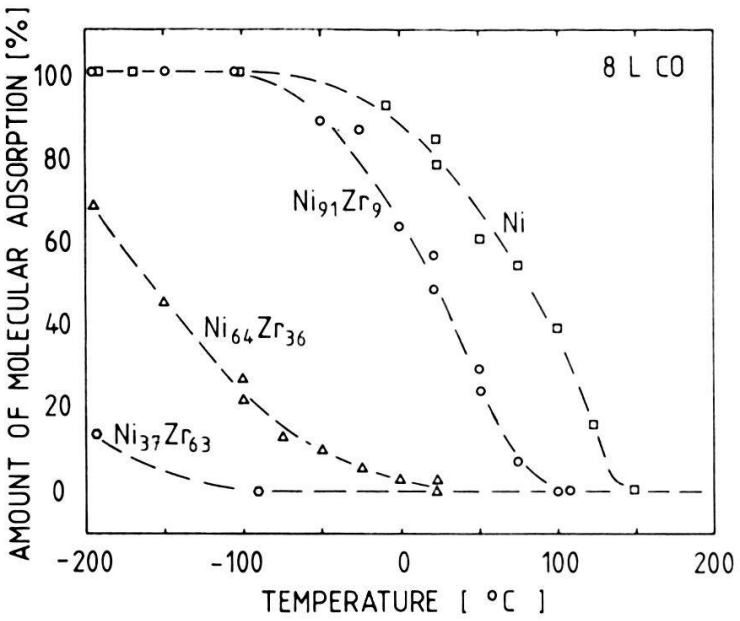
Ein typisches Chemisorptionsexperiment mit CO am metallischen Glas $Ni_{91}Zr_9$ ist in Fig. 7 dargestellt [20]. Zum Vergleich mit den reinen Legierungskomponenten sind UPS Valenzbandspektren gemessen an polykristallinem Zr und Ni vor und nach der Adsorption von CO gezeigt. Aus den Spektren



Figur 7
UPS Valenzbandspektren gemessen mit He II (40,8 eV) Anregung an polykristallinem Zr und Ni, sowie am metallischen Glas $Ni_{91}Zr_9$ vor und nach der Adsorption von CO.

ist ersichtlich, dass sich die beiden Metalle ganz unterschiedlich verhalten. Das polykristalline Ni adsorbiert bei Raumtemperatur das CO molekular, was aus den beiden Maxima bei etwa 11 und 8 eV ersichtlich ist, die den 4-sigma und 5-sigma/1-pi Orbitalen des CO Moleküls zugeordnet werden können. Dagegen wird das CO auf der Zr Oberfläche dissoziiert, so dass bei etwa 6 und 3 eV Strukturen auftreten, die den O 2*p* und C 2*p* Zuständen zugeordnet werden können. Dieses molekulare bzw. dissoziative Adsorptionsverhalten ist typisch für die späten bzw. frühen Uebergangsmetalle (Uebergangsmetalle mit mehr bzw. weniger als halb gefülltem *d*-Band) und ist theoretisch gut verstanden [21]. Ein wichtiger Punkt ist nun, dass sich praktisch alle Uebergangsmetall-Gläser aus einem frühen und einem späten Uebergangsmetall zusammensetzen und damit für Chemisorptionsuntersuchungen besonders interessant sind. Die Kurve *f*) der Fig. 7 zeigt das Adsorptionsverhalten des Glases $Ni_{91}Zr_9$ bei Raumtemperatur: Die Strukturen bei 11, 8 und 6 eV zeigen, dass in diesem Fall eine gemischt molekulare und dissoziative Adsorption stattfindet.

Von besonderem Interesse ist natürlich auch die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit. Figur 8 zeigt für drei metallische Gläser und polykristallines Ni den Anteil des molekular adsorbierten CO in Abhängigkeit der Temperatur [20]. Daraus sieht man, dass schon relativ kleine Zr Konzentrationen die Dissoziation stark begünstigen. Andererseits wird aus den vorliegenden



Figur 8
Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Anteils des molekular adsorbierten CO für drei verschiedene metallische Gläser und polykristallines Ni.

Messungen auch klar, dass die Chemisorptionseigenschaften einer glasartigen Ni-Zr Oberfläche nicht mit einem einfachen Modell mit Ni- und Zr-artigen Adsorptionsplätzen erklärt werden kann, was z.B. daraus ersichtlich ist, dass $Ni_{91}Zr_9$ bei einer Temperatur von −100°C das CO vollständig molekular adsorbiert und keine Dissoziation zeigt. Dagegen adsorbiert das reine Zr das CO, selbst bei noch tieferen Temperaturen, immer dissoziativ. Somit spielt die lokale, gegenüber den reinen Komponenten veränderte Elektronenstruktur eine entscheidende Rolle. Dies ist auch ersichtlich aus den Positionen der 4-sigma und 5-sigma/1-pi Orbitalen in Fig. 7 (Kurve *f*); diese zeigen gegenüber den Orbitalen am reinen Ni eine Verschiebung, die parallel mit der Verschiebung des Ni 3*d*-Bandes in der entsprechenden Legierung (gegenüber dem reinen Ni) verläuft [20].

Die vorliegenden Messungen zeigen, wie mit Hilfe der Elektronenspektroskopie umfassende Informationen über die Elektronenstruktur der metallischen Gläser gewonnen werden kann. Die bulk-Elektronenstruktur zeigt systematische Trends, die mit andern bulk-Eigenschaften korreliert werden können. Bei den Oberflächeneigenschaften sind die Adsorptionsmechanismen von besonderem Interesse, weil diese einerseits durch geeignete Wahl des Glases und der Legierungskonzentration kontrolliert werden können und andererseits über die Adsorption Aufschluss über die lokale Elektronenstruktur in der ersten Atomlage gewonnen werden kann.

4. Die Oberflächenstruktur von metallischen Gläsern

4.1. *Problemstellung*

In den vorausgegangenen Abschnitten wurde über die Struktur metallischer Gläser berichtet, wie sie sich aus der Sicht der gemittelten Verteilung der

beteiligten Atome und ihren elektronischen Wechselbeziehungen ergibt. Nur wenig ist hingegen bekannt über die Gestalt und die chemische Zusammensetzung der frisch hergestellten und nicht weiter bearbeiteten Oberfläche metallischer Gläser. Unser Interesse dafür begründet sich in der Annahme, dass ein typischer Unterschied in der Gestalt kristalliner und amorpher Metalle vorliegen sollte. Durch den Einsatz hochauflösender mikroskopischer Verfahren wie SEM und des neuartigen Rastertunnelmikroskops (STM) [22, 23] sollte es möglich sein, Informationen über die oft vorgeschlagene Clusterstruktur metallischer Gläser zu erhalten. Schliesslich ist die Kenntnis der Oberflächenstruktur unter realen Bedingungen (an Luft) eine wichtige Grundlage für Ueberlegungen zum praktischen Einsatz der metallischen Gläser, vor allem in der Verbindungstechnik, der Pulvermetallurgie und in der heterogenen Katalyse [24].

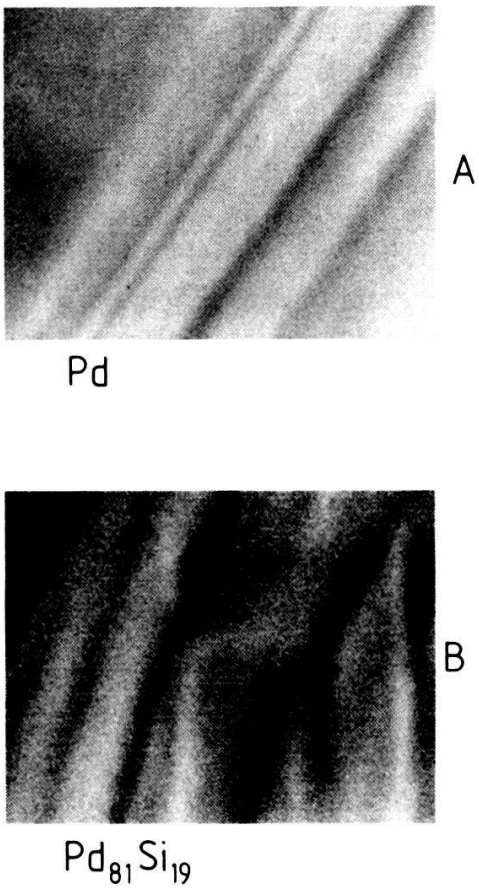
Im Laufe unserer ersten Untersuchungen stellten wir fest, dass Segregation und Oxidation die hier interessierende ungereinigte Oberfläche so weitgehend verändern, dass ohne eine chemische Analyse der Oberfläche, die mit Photoelektronenspektroskopie vorgenommen wird, keine verlässliche Analyse der mikroskopischen Ergebisse möglich ist.

4.2. *Die Topographie metallischer Gläser*

Stellvertretend für die Ergebnisse, die an den Systemen Pd-Si, Fe-Zr, Ni-Zr und Fe-Ni-B gewonnen wurden, soll hier die Oberfläche von $Pd_{81}Si_{19}$ vorgestellt werden. Die Proben wurden nach der 'splat cooling' Methode hergestellt. Es ergab sich keine wesentliche Abhängigkeit der Topographie von der Herstellungsart im Vergleich zu (ebenfalls unter Vakuum) im Schmelzspinn Verfahren dargestellten Proben. Die Abbildungen 9a und 9b zeigen SEM Aufnahmen von $Pd_{81}Si_{19}$ und einer kristallinen Pd(100) [23] Oberfläche. Bei einer Auflösung von etwa 30 Å wird der grundlegende Unterschied in der Topographie amorpher und kristalliner Metalloberflächen sichtbar. Auf der Pd(100) Fläche treten neben grossen, glatten Bereichen vor allem regelmässig geformte und weitgehend orientierte Stufen auf, wie man sie als Resultat der Spaltung einer dicht gepackten Struktur erwartet. In dem typischen Bild der Oberfläche des metallischen Glases erkennt man, wie eine ungeordnete Struktur durch "eingefrorene Oberflächenwellen" der unterkühlten Flüssigkeit entsteht.

Noch klarer werden die unregelmässigen Konturen auf dem STM Bild von Figur 10a, das mit vergleichbarer Auflösung wie die SEM Bilder gewonnen wurde. Die auffallend gerundeten Strukturen treten in SEM Aufnahmen wegen Kontrastüberhöhung nur ungenügend in Erscheinung; sie lassen sich durch Kippexperimente nachweisen. Der allgemein beobachtete Reichtum an Details der STM Aufnahmen im Vergleich zu SEM Bildern, die etwa die Grenze der möglichen Auflösung erreichen, beruht auf dem Fehlen einer Wechselwirkung hochenergetischer (200 kV) Elektronen mit der Oberfläche: dieser "Lichtstrahl" erzeugt eine topographische Information, die nicht genauer als ein Mehrfaches seines Durchmessers lokalisierbar ist. Die STM Information dagegen stammt von einem Kontakt, der kleiner oder höchstens gleich der Grösse eines Atoms [25] ist.

Einen besonders plastischen Eindruck der Oberfläche des metallischen Glases vermittelt die Abbildung 10b. Man gewinnt den Eindruck, als würde die Oberfläche aus unregelmässigen Tröpfchen auf einer glatten Unterlage bestehen. Auffallend ist das Auftreten sowohl scharfer wie weicher Konturen; die Terrasse

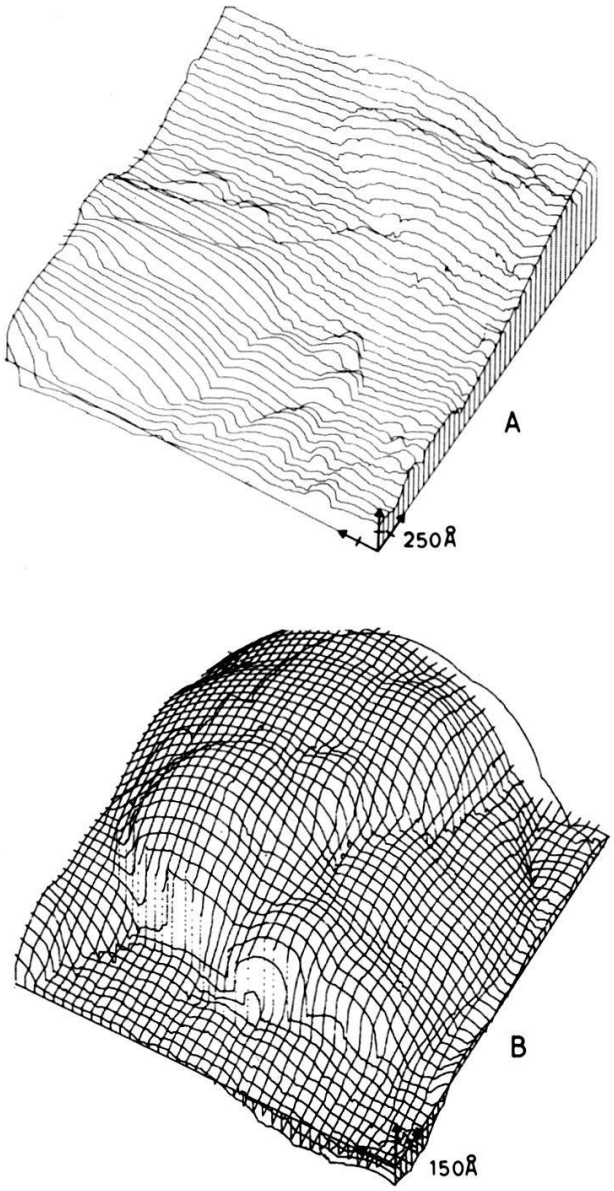


Figur 9
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Oberfläche von a) amorphem $Pd_{81}Si_{19}$ und b) von der (100) Fläche von kristallinem Palladium. Die Spaltfläche ist um 3,7° gegen die [100] Richtung geneigt. Die Probe wurde vorher im UHV gereinigt und mehrmals auf 900°C ausgeheizt. (Gerät JEOL CX 200 TEMSCAN, 200 kV, 80 μA).

auf der flachen Flanke des Tröpfchens vermittelt den Eindruck einer Benetzung der Unterlage durch das Tröpfchen. Versuche, Strukturen im atomaren Bereich in metallischen Gläsern aufzulösen, waren bisher erfolglos. Obwohl auf der kristallinen Oberfläche mono- und diatomare Stufen deutlich abgebildet werden konnten [23], zeigen sich keine vergleichbaren Strukturen in den flachen Regionen der Oberfläche von $Pd_{81}Si_{19}$.

Eine mögliche Erklärung für die beobachtete glatte Struktur liegt in der Anwesenheit einer dünnen Oxidschicht, die eine eventuell vorhandene Rauhigkeit ausgleichen könnte. Mit XPS konnte gezeigt werden, dass die untersuchten Proben eine etwa 30 Å dünne Schicht von SiO_2 an der Oberfläche aufweisen. Üblicherweise werden solche Schichten durch Ionenätzen und anschliessende Erwärmung zur Ausheilung der entstandenen Fehler beseitigt. Die thermische Instabilität der metallischen Gläser und die viel grössere Oberflächenempfindlichkeit des STM gegenüber anderen mikroskopischen Verfahren lässt dieses Reinigungsverfahren jedoch als problematisch erscheinen, da es schwierig sein wird, eine Rauhigkeit, die durch den Reinigungsprozess entstanden ist, von der ursprünglich im metallischen Glas vorhandenen Rauhigkeit zu unterscheiden.

Zusammenfassend kann die Topographie metallischer Gläser bei einer Auflösung von etwa 30 Å als eine Verteilung von Tröpfchen auf einer glatten



Figur 10
Tunnelmikroskopbilder der $Pd_{81}Si_{19}$ Oberfläche. Die Probe wurde ohne Vorbehandlung untersucht. Die Aufnahme b) wurde aus zwei Teilbildern zusammengesetzt und beweist die Stabilität des Mikroskopes.

Unterlage beschrieben werden. Die Konturen sind unregelmässig und verlaufen ohne erkennbare gegenseitige Orientierung. Es treten zusätzlich grosse ebene Bezirke auf. Es konnte ausgeschlossen werden, dass die beobachtete Topographie einen Abdruck der zur Herstellung der metallischen Gläser verwendeten Werkzeuge darstellt. Der erwartete Unterschied von kristallinen und amorphen Oberflächen konnte nachgewiesen werden.

REFERENCES

[1] A. B. Bathia and D. E. Thornton, Phys. Rev. B*2*, 3004 (1970).
[2] L. Van Hove, Phys. Rev., *95*, 249 (1954).
[3] J. J. Rehr and R. Alben, Phys. Rev. B*16*, 2400 (1977).
[4] L. v. Heimendahl, J. Phys. F*9*, 161 (1979).

[5] Y. Ishii and T. Fujiwara, J. Phys. F*10*, 2125 (1980).
[6] S. Kobayashi and J. Takeuchi, J. Phys. C*13*, L969 (1980).
[7] J. R. D. Copley and J. M. Rowe, Phys. Lett. *32*, 49 (1974).
[8] O. Söderström et al., J. Phys. F*10*, L151 (1980).
[9] J. Hafner, J. Phys. C*14*, L287 (1981).
[10] S. R. Nagel and J. Tauc, Phys. Rev. Lett. *35*, 380 (1975).
[11] S. R. Nagel, G. B. Fisher, J. Tauc and B. G. Bagley, Phys. Rev. B*13*, 3284 (1976).
[12] P. Oelhafen, in *Glassy Metals II*, ed. by H. Beck and H.-J. Güntherodt, Topics in Applied Physics, vol. 53 (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1983) p. 283.
[13] S. R. Nagel, U. Gubler, C. F. Hague, J. Krieg, R. Lapka, P. Oelhafen, H.-J. Güntherodt, J. Evers, A. Weiss, V. L. Moruzzi and A. R. Williams, Phys. Rev. Lett. *49*, 575 (1982).
[14] P. Häussler, F. Baumann, J. Krieg, G. Indlekofer, P. Oelhafen and H.-J. Güntherodt, Phys. Rev. Lett. *51*, 714 (1983).
[15] V. L. Moruzzi, P. Oelhafen, A. R. Williams, R. Lapka, H.-J. Güntherodt and J. Kübler, Phys. Rev. B*27*, 2049 (1983).
[16] P. Oelhafen, E. Hauser, H.-J. Güntherodt and K. H. Bennemann, Phys. Rev. Lett. *43*, 1134 (1979).
[17] P. Oelhafen, E. Hauser, H.-J. Güntherodt, in "Inner Shell and X-Ray Physics of Atoms and Solids", ed. by D. J. Fabian, H. Kleinpoppen, and L. M. Watson (Plenum Press, New York 1981) p. 575.
[18] Y. Nishi, T. Morohoshi, M. Kawakami, K. Suzuki and T. Masumoto, in *Proc. 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, ed. by T. Masumoto and K. Suzuki (1982) p. 111.
[19] G. Indlekofer, P. Oelhafen and H.-J. Güntherodt, in *Proc. 5th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, 1984, in press.
[20] R. Hauert, P. Oelhafen, R. Schlögl and H.-J. Güntherodt, to be published.
[21] Wanda Andreoni and C. M. Varma, Phys. Rev. B*23*, 437 (1981).
[22] G. Binnig and H. Rohrer, Helv. Phys. Acta, *55*, 55 (1982).
[23] M. Ringger, H. Hidber, R. Schlögl, P. Oelhafen, H. J. Güntherodt, K. Wandelt and G. Ertl, in *Proc. ICSOS I, Internat. Conf. Structure of Surfaces*, Berkeley, 1984 in press.
[24] R. Schlögl, in *Proc 5th Internat. Conf. on Rapidly Quenched Metals* 1984, in press.
[25] N. Garcia, C. Ocal and F. Flores, Phys. Rev. Lett., *50*, 2002 (1983).