

Dismukes & White (1964) have reported another superstructure with a $B1$ subcell for the stoichiometry $\text{Sc}_{1.37}\text{S}_2 = \text{ScS}_{1.46}$ (which is S-deficient with respect to Sc_2S_3). And there is also $B1$ -type ScS of course: however, the image of the decomposed areas (B) does not correspond to ScS.

The decomposition has not yet been sufficiently studied to determine what the eventual product(s) might be. But it is clear that all these three structures

are rather similar, topologically and metrically, so that coherent domains of at least two of them (in a 'non-stoichiometric crystal') are a quite plausible decomposition path. (Notice the parallel evolution of diffraction patterns with images during decomposition. Their appearance suggests a transformation towards $B1$ -type ScS.)

We are grateful to Mr Peter Barlow for assisting with the electron microscopy. One of us (LCO-D) wishes to thank the Research School of Chemistry for a Visiting Fellowship which enabled this work to be completed.

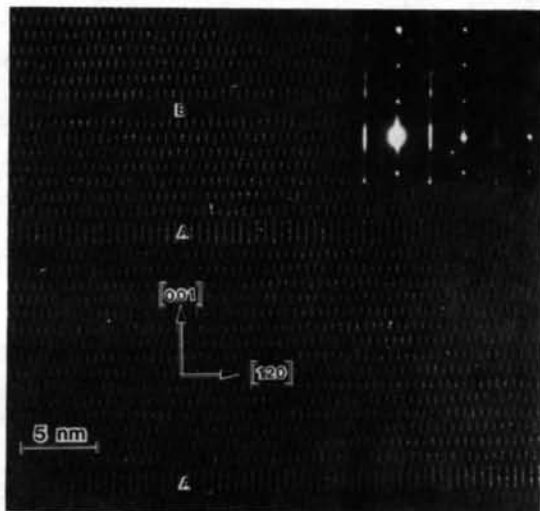


Fig. 10. Image of a partly decomposed crystal showing A and B lamellae (cf. Fig. 8). 1.8 \AA $(0,0,12)$ fringes are visible in the original print. Inset: corresponding diffraction pattern; zone axis $[110]$. The disorder in the $Fddd$ superlattice [parallel to (001)] has destroyed the Bragg reflections in rows hkl with $h = 2n + 1$. Those in the rows with $h = 2n$ correspond to the $Fddd$ cell with correct extinctions. (Double diffraction from the other rows is absent.)

References

- COWLEY, J. M. & MOODIE, A. F. (1957) *Acta Cryst.* **10**, 609–619.
 DISMUKES, J. P. & WHITE, J. G. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 1220–1228.
 DISMUKES, J. P. & WHITE, J. G. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 970–973.
 FLAHAUT, J. (1979). *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Vol. 4. *Non-metallic Compounds*. II, edited by K. A. Gschneider & L. Eyring, pp. 1–89. Amsterdam: North-Holland.
 FLAHAUT, J. & LARUELLE, P. (1968). *Prog. Sci. Technol. Rare Earths*, **3**, 151–208.
 HARIHARAN, A. U., POWELL, D. R., JACOBSON, R. A. & FRANZEN, H. F. (1981). *J. Solid State Chem.* **36**, 148–150.
 KLEMM, W., MEISEL, K. & VON VOGEL, H. U. (1930). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **190**, 123.
 MEN'KOV, A. A., KOMISATOVA, L. N., SIMANOV, YU. P. & SPITSYN, V. I. (1961a) *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **141**, 364–367.
 MEN'KOV, A. A., KOMISATOVA, L. N., SIMANOV, YU. P. & SPITSYN, V. I. (1961b). *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)* **141**, 1137–1140.
 MEN'KOV, A. A., KOMISATOVA, L. N., SIMANOV, YU. P. & SPITSYN, V. I. (1962). *Chem. Abstr.* **56**, 9543a.
 O'KEEFE, M. A. & BUSECK, P. R. (1979). *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **15**, 27–46.
 PICON, M., DOMANGE, L., FLAHAUT, J., GUITARD, M. & PATRIE, M. (1960). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 221–228.
 ROOYMANS, C. J. M. (1959). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **11**, 78.

Acta Cryst. (1984). **B40**, 359–363

RHEED-Untersuchungen einer Grenzschichtstruktur von SnO_2 auf Quarz

VON EBERHARD MÜLLER

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR-6900 Jena, Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen am 28. Februar 1983; angenommen am 5. März 1984)

Abstract

An unknown epitaxial interface phase of SnO_2 on α -quartz($10\bar{1}0$) was investigated by RHEED. SnO_2 II crystallizes in the space group $Pbcn$. Octahedra sharing a common edge form zigzag chains in the case of SnO_2 II, unlike SnO_2 which has the rutile structure. Thus in the resulting intergrowth structure all the surface O atoms of quartz may be used to build up the octahedra of SnO_2 II.

0108-7681/84/040359-05\$01.50

Einleitung

Bei reaktiver Abscheidung aus der Gasphase und Temperung bei 850 K ist ein epitaktisches Verwachsen von SnO_2 auf α -Quarz($10\bar{1}0$) möglich, wobei als Verwachsungsebene die ungewöhnlich hoch indizierte Ebene $(11,0,5)$ auftritt (Bräuer, Meyer, Müller & Müller, 1981). Mit den Gitterparametern des SnO_2 (Baur, 1956) und des α -Quarzes (Landolt-Börnstein, 1975) ergeben sich relative Fehlpassungen

© 1984 International Union of Crystallography

photographischen Kopie der Fig. 1(b) nur schwer zu erkennen und in Fig. 1(c) durch '+' gekennzeichnet.]

Die Reflexe der Fig. 1(a) ergeben im reziproken Gitter des SnO₂ gebrochene Indizes $(\frac{1}{2} + \frac{3}{16})h, k, (\frac{1}{2} - \frac{3}{16})h$. Ihr Auftreten ist nicht durch die Zwillingsdomänen erklärbar, auch nicht durch Mehrfachstreuung, da die Reflexintensitäten nicht die sonst zu erwartende starke Abhängigkeit von der Beugungsgeometrie zeigen (Yamamoto & Ishizuka, 1983). Die Gesamtheit der Reflexlagen, auch unter Einbeziehung weiterer Azimute, kann nicht durch eine SnO₂-Überstruktur beschrieben werden, sondern nur durch eine neue Struktur SnO₂II mit einer orthorhombischen Elementarzelle, deren Gitterkonstanten folgendermassen mit den Konstanten des Kassiterits verknüpft sind (Bräuer & Müller, 1981):

$$\begin{aligned} a_{\text{SnO}_2\text{II}} &= a_{\text{SnO}_2} &&= 4,737 \text{ (1) \AA} \\ b_{\text{SnO}_2\text{II}} &= (a_{\text{SnO}_2}^2 + c_{\text{SnO}_2}^2)^{1/2} &&= 5,708 \text{ (1) \AA} \\ c_{\text{SnO}_2\text{II}} &= 6 \times d(101)_{\text{SnO}_2} &&= 15,865 \text{ (5) \AA} \end{aligned}$$

Diese aus Literaturwerten (Baur, 1956) berechneten Grössen stimmen mit den experimentell ermittelten Werten innerhalb deren methodenbedingt grossen Fehlergrenzen überein: $a = 4,76$ (2), $b = 5,71$ (2), $c = 15,84$ (6) \AA.

Strukturaufklärung des SnO₂II

Diese in ihrer Symmetrie veränderte SnO₂-Struktur ist uns aus der Literatur nicht bekannt. Zwar berichten Peneva, Rudarska & Tsukeva (1978) von besonderen Dünnschichtphasen des SnO₂, doch stimmen die dort angegebenen Strukturparameter nicht mit den von uns gefundenen überein. Wir vermuteten, dass es sich hier um eine durch die Substratstruktur beeinflusste Zwischenschichtstruktur handelt, die zu einem Aufwachsen des SnO₂ über die – sonst wenig plausible – Ebene (11,0,5) führt, denn:

– SnO₂II wurde nur bei gleichzeitigem Auftreten von epitaktischem Kassiterit beobachtet. Während letzter daneben stets auch polykristallin vorlag, wurde SnO₂II nur als orientiert aufgewachsene Struktur gefunden.

– Die geometrische Anpassung an die Elementarmasche des Substrates ist für (010)SnO₂II wesentlich günstiger als für (11,0,5)Kassiterit.

Die Dicke der strukturell veränderten Schicht lässt sich aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen und der Form der Beugungsreflexe nur indirekt abschätzen zu 50 bis 80 \AA.

Um diese Hypothese einer substratbedingten, pseudomorphen SnO₂-Struktur zu überprüfen, müssen die Atomlagen bestimmt werden, um so Aussagen über Verknüpfungsmöglichkeiten zwischen Substrat und Deposit gewinnen zu können. Das machte eine Auswertung der Reflexintensitäten erforderlich, wofür es im Falle von RHEED in der

Literatur erst wenige Beispiele gibt. Es handelt sich dabei vor allem um dynamische Rechnungen an vorwiegend zweidimensionalen Strukturen glatter Oberflächen (Britze & Meyer-Ehmsen, 1978; Beeby, 1979; Holloway, 1979; Maksym & Beeby, 1981, 1982; Ichimiya, 1983), wobei weniger die Analyse unbekannter Strukturen, sondern methodisch-theoretische Fragen im Vordergrund stehen. Die Möglichkeiten, strukturelle Parameter durch kinematische Behandlung von RHEED-Intensitäten der Überstrukturreflexe abzuleiten, sind von Ino (1980), Ichikawa (1981), Ichikawa & Ino (1981) gezeigt worden.

Im hier zu diskutierenden Fall handelt es sich um RHEED im Laue-Fall, da die SnO₂-Schichten aus Einzelkristalliten mit einem mittleren Durchmesser unter 200 \AA bestehen, die vom streifend einfallenden Elektronenstrahl durchstrahlt werden. Diese geringe Teilchengrösse erlaubt, die kinematische Beugungstheorie anzuwenden, deren Möglichkeiten und Grenzen zur Strukturanalyse kleiner Kristallite in Transmission unter anderen von Vainshtein (1964), Cowley (1978) und Dorset (1980) diskutiert wurden.

Die Anwendbarkeit dieser Theorie auch auf RHEED konnte anhand einer Patterson-Projektion aus Intensitäten der zum Kassiterit gehörigen Reflexe der Fig. 1(b) bestätigt werden.

Trotz dieser Bestätigung muss man einige grundsätzliche Probleme berücksichtigen, wenn man derartige RHEED-Daten zur Strukturanalyse nutzen will:

– Die Auslöschungsgesetzmässigkeiten sind experimentell nicht vollständig erfassbar.

– Die Oberflächenrauigkeit kann die Intensität wesentlich beeinflussen.

– Nur wenige Ebenen des reziproken Gitters des SnO₂II fallen nicht mit denen der Rutilstruktur zusammen; sie sind teilweise zusätzlich von Reflexen der azimuthal um 90° versetzten Struktur überlagert.

Mit 63 $hk0$ -Reflexen und 40 Reflexen vom Typ $h,k,3h$ wurden jeweils Patterson-Projektionen berechnet, die nur Sn–Sn-Vektoren aufgelöst wiedergaben. Daraus sowie aus den gefundenen Auslöschungsbedingungen

$$hk0: h + k = 2n$$

$$0kl: k = 2n$$

$h0l$: experimentell nicht beobachtbar

wurde als wahrscheinlichste Gesamtsymmetrie die Raumgruppe Nr.60 $Pbcn$ geschlussfolgert.

Unter Verwendung der Streufaktoren für schnelle Elektronen von Doyle & Turner (1968) wurden mithilfe der Sn-Atomlagen die Vorzeichen der Fourierkoeffizienten bestimmt und Projektionen der Potentialverteilung berechnet. Trotz schlechter Auflösung konnten daraus die ungefähren Sauerstoffatomlagen ermittelt werden, so dass sich die in

Tabelle 1. Relative Atomkoordinaten des SnO₂II

| | Position | x | y | z | B (Å ²) |
|-------|----------|-------------|-------------|-------------|---------------------|
| Sn(1) | 4(c) | 0,0000 | 0,0000 | 0,2500 | 0,1 |
| Sn(2) | 8(d) | 0,0000 | 0,3125 (5) | 0,0833 (10) | 0,1 |
| O(1) | 8(d) | 0,2720 (10) | 0,0805 (10) | 0,0240 (20) | 1,6 |
| O(2) | 8(d) | 0,7550 (10) | 0,0600 (10) | 0,1430 (20) | 1,6 |
| O(3) | 8(d) | 0,2575 (10) | 0,2435 (10) | 0,1880 (20) | 1,6 |

Tabelle 1 angegebenen Koordinaten und damit das in Fig. 2 dargestellte Strukturmodell ergab.

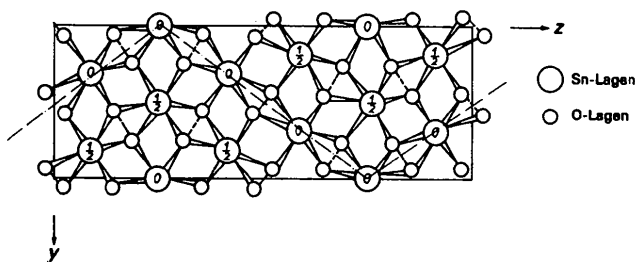
Für *R*-Wertberechnungen wurden folgende Einflüsse als Korrekturfaktoren berücksichtigt, die an anderer Stelle ausführlich diskutiert werden (Müller, 1982):

- Unterschiede im Anregungsfehler der Reflexe einer Laue-Zone im RHEED-Fall,
- Absorption der abgelenkten Elektronen auf rauen Oberflächen durch Nachbarkristallite.

Aufgrund der im Vergleich zur Anzahl der Lage- und Schwingungsparameter sehr geringen Zahl unabhängiger Reflexe waren Strukturverfeinerungen durch 'least-squares'-Rechnungen nicht sinnvoll.

Da die Kristallitgrößen im Übergangsbereich von der Gültigkeit der kinematischen Theorie für kleine Kristallite ($I \sim |F|^2$) zu der dynamischen Theorie ($I \sim |F|$) für grössere liegen (Cowley, 1953), wurde als Exponent in der Proportionalität zwischen Intensität und Betrag des Strukturformfaktors $I \sim |F_{\text{obs}}|^n$ in den Berechnungen von $R = (\sum_h \sum_k |F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}|) / (\sum_h \sum_k F_{\text{obs}})$ sowohl $n=2$ als auch $n=1$ getestet. Die bessere Übereinstimmung ergab sich für $n=1$, was für einen relativ grossen Anteil dynamisch streuender Teilchen spricht. Das scheint im Widerspruch zum Prinzip der hier vorgenommenen Auswertung zu stehen, die mithilfe der kinematischen Theorie vorgenommen wurde. Es wurde aber bereits darauf hingewiesen, dass die Intensitäten Summen von Teilintensitäten darstellen, die von Kristalliten unterschiedlicher Grösse, Gestalt und Verschwenkungsgrad herrühren, wodurch sich weglängen- und stellungabhängige Mehrfachstreuungseffekte weitgehend herausmitteln (Cowley, 1978).

R-Wertberechnungen wurden nur für die *hk0*-Reflexe durchgeführt, da hier die Intensitäten am geringsten durch zusätzliche Ringreflexe oder Überlagerung weiterer epitaktischer Reflexsysteme gestört waren. Als bester *R*-Wert ergab sich $R = 0,190$.

Fig. 2. Struktur des SnO₂II – Projektion auf (100).

Diskussion der Struktur von SnO₂II

Die Projektion des Strukturmodells auf (100) (Fig. 2) zeigt, dass auch im SnO₂II die Koordination 6:3 vorliegt. Wie in der Kassiteritstruktur führt nur $\frac{1}{6}$ aller Kanten zu Kantenverknüpfungen der Sauerstoffoktaeder. (Diese Kantenverknüpfungen sind in Fig. 2 gestrichelt eingezeichnet.)

Während aber die kantenverknüpften Oktaeder im Rutil lineare, gestreckte Ketten bilden, sind diese im SnO₂II nach jeweils drei Oktaedern um den Winkel $\gamma = 2 \arctan(c/2b) = 108,5^\circ$ gewinkelt (strichpunktierte Linie in Fig. 2).

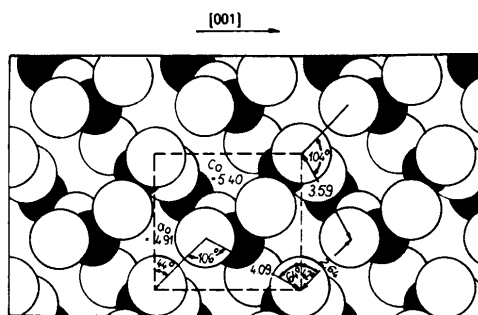
Die Auswirkungen dieser Strukturänderung auf die Gitterenergie sind gering; der Madelung-Summe von $4,806 Z^2/R_0$ für Kassiterit (Landolt-Börnstein, 1955) steht ein um nur 0,4% niedrigerer Wert für SnO₂II ($4,788 Z^2/R_0$) gegenüber.

Im folgenden soll gezeigt werden, dass offensichtlich die Struktur der Substratoberfläche Quarz(10 $\bar{1}$ 0) für diese Strukturänderung des Zinndioxids verantwortlich ist:

Die Elementarmasche der Schnittfläche Quarz(10 $\bar{1}$ 0) (Fig. 3) enthält zwei Sauerstoffatome an der Oberfläche, die nur einfach koordiniert sind, während das dritte freiliegende O-Atom als Oberflächensiloxanbrücke zweifach koordiniert ist.

Betrachtet man die angegebenen O–O-Abstände und zum Vergleich die analogen Abstände innerhalb eines SnO_{6/3}-Oktaeders des Kassiterits [12 Kanten: 2,90 Å (8×), 2,58 Å (2×) und 3,18 Å (2×); 3 Achsen: 4,11 Å], so sieht man, dass unter den Sauerstoffatompaares, die die Quarzoberfläche dem SnO₂ zum Aufwachsen 'anbietet', die Abstände zwischen 2,60 und 3,30 Å als Kanten, der Abstand von 4,09 Å als Achse aufzubauender Sauerstoffoktaeder genutzt werden könnten. Einige der obersten Sauerstoffatomlagen in der Verwachsungsfläche (010)SnO₂II (Fig. 4) zeigen tatsächlich gute Analogien in Abständen und Orientierungen zu den Lagen in Fig. 3.

Sucht man nun die energetisch günstigste Anordnung von (010)SnO₂II gegenüber (10 $\bar{1}$ 0)SiO₂, so erhält man als Schnitt die in Fig. 5 wiedergegebene Struktur. Dieses Bild kann nur eine sehr grobe

Fig. 3. Atomlagen in der Schnittfläche (10 $\bar{1}$ 0)Quarz; helle Kreise: Sauerstoff, dunkle Kreise: Silizium.

Näherung für die reale Verwachsungsstruktur darstellen, da ein weiterer Energiegewinn durch Strukturrelaxationen im Verwachsungsbereich möglich ist. Trotzdem ist bereits so eine überraschend gute Anpassung beider Teilstrukturen aneinander festzustellen, die im Fall nichtgewinkelter Ketten kantenverknüpfter Oktaeder nicht vorhanden wäre!

Durch das Aufwachsen des Zinndioxids in der Struktur des SnO₂II werden alle Oberflächensauerstoffatome des Substrats wieder zweifach koordiniert, solange man in diesem idealisierenden Bild bleibt und die Fehlpassungen zwischen den Gitterparametern und dadurch erforderlich werdende Anpassungsstrukturen vernachlässigt. Dass ein realistischeres Verwachsungsmodell anpassungsbedingte Fehlordnungen mit berücksichtigen muss, wird aus dem Auftreten diffuser Intensität zwischen Reflexen deutlich. Nach Fig. 3 sollten ähnlich günstige strukturelle Aufwuchsbedingungen für (010)SnO₂II auf (10 $\bar{1}$ 0)Quarz auch für die um 90° gedrehte Richtung bestehen, da Abstände und Winkel der O-Atompaare auf der Quarzoberfläche in ihren Lagen bezüglich der a-Achse mit denen bezüglich der c-Achse vergleichbar sind. Das stimmt mit der experimentell gefundenen, dem Hauptbeugungsbild überlagerten zweiten Orientierung der gleichen Verwachsungsebene überein. Dass diese zweite Orientierung trotzdem nur wesentlich schwächer auftritt, ist auf die schlechteren Fehlpassungswerte der Gitterparameter zurück-

zuführen:

1. Orientierung $a_{\text{Quarz}} \parallel a_{\text{SnO}_2\text{II}}$: 3,7%;
 $3c_{\text{Quarz}} \parallel c_{\text{SnO}_2\text{II}}$: 2,2%
2. Orientierung $c_{\text{Quarz}} \parallel a_{\text{SnO}_2\text{II}}$: 13,2%;
 $3a_{\text{Quarz}} \parallel c_{\text{SnO}_2\text{II}}$: 7,4%.

Beide Verwachsungsstrukturen zeigen als dominierendes Verknüpfungsprinzip zwischen SnO_{6/3} und SiO_{4/2} die Eckenverknüpfung beider Polyeder. Sucht man analoge Kristallstrukturen, die beide Arten von Baugruppen enthalten, sind uns zwar keine bekannt, in denen Schichten von SnO₂ und SiO₂ auftreten, jedoch Einzeloktaeder des SnO₂, die mit den SiO₂-Tetraedern ebenfalls über gemeinsame Ecken verbunden sind wie im BaSnSi₃O₉ (Choisnet, Deschanvres & Raveau, 1972).

Wenn beim Weiterwachsen des SnO₂II die Winkelung der kantenverknüpften Oktaederketten aufgehoben wird zugunsten einer domänenhaften Ausbildung der energetisch geringfügig bevorzugten gestreckten Ketten, besitzen diese die Orientierung der Ketten einer scheinbar über (11,0,5) aufgewachsenen Kassiteritstruktur, so dass SnO₂II offensichtlich als strukturvermittelnde Anpassungsschicht aufgefasst werden muss.

Literatur

BAUR, W. H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 515–520.
 BEEBY, J. L. (1979). *Surf. Sci.* **80**, 56–61.
 BRÄUER, K., MEYER, K., MÜLLER, B. & MÜLLER, E. (1981). *Cryst. Res. Technol.* **16**, 53–58.
 BRÄUER, K. & MÜLLER, E. (1981). *Cryst. Res. Technol.* **16**, 337–343.
 BRITZE, K. & MEYER-EHMSEN, G. (1978). *Surf. Sci.* **77**, 131–141.
 CHOISNET, J., DESCHANVRES, A. & RAVEAU, B. (1972). *J. Solid State Chem.* **4**, 209–218.
 COWLEY, J. M. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 516–521.
 COWLEY, J. M. (1978). *Inst. Phys. Conf. Ser.* **41**, 156–166.
 DORSET, D. L. (1980). *Acta Cryst.* **A36**, 592–600.
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
 HOLLOWAY, S. (1979). *Surf. Sci.* **80**, 62–68.
 ICHIKAWA, T. (1981). *Surf. Sci.* **111**, 227–259.
 ICHIKAWA, T. & INO, S. (1981). *Surf. Sci.* **105**, 395–428.
 ICHIMIYA, A. (1983). *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, 176–180.
 INO, S. (1980). *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, L61–L64, 1277–1290.
 Landolt-Börnstein (1955). *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*. Bd. I, Teil 4, S. 538. Berlin: Springer-Verlag.
 Landolt-Börnstein (1975). *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*. Bd. III, Teil 7b1, S. 255. Berlin: Springer-Verlag.
 MAKSYM, P. A. & BEEBY, J. L. (1981). *Surf. Sci.* **110**, 423–438.
 MAKSYM, P. A. & BEEBY, J. L. (1982). *Appl. Surf. Sci.* **11**(12), 663–676.
 MÜLLER, E. (1982). *Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena Math. Naturwiss. Reihe*, **31**, 1073–1083.
 PENEVA, S. K., RUDARSKA, R. K. & TSUKEVA, E. A. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, S379.
 VAINSHTEIN, B. K. (1964). *Structure Analysis by Electron Diffraction*. Oxford: Pergamon Press.
 YAMAMOTO, N. & ISHIZUKA, K. (1983). *Acta Cryst.* **B39**, 210–216.

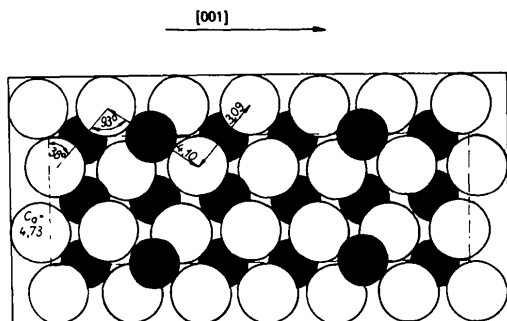


Fig. 4. Atomlagen in der Schnittfläche (010)SnO₂II; helle Kreise: Sauerstoff, dunkle Kreise: Zinn.

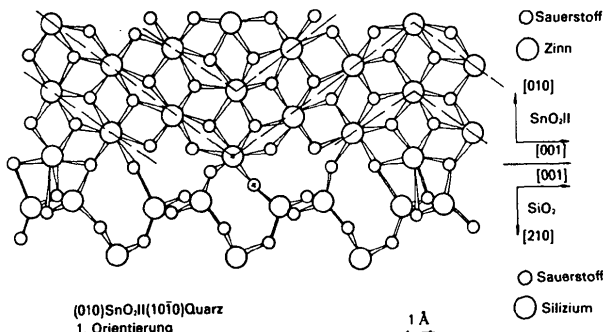


Fig. 5. Schnitt senkrecht zur Verwachsungsebene der Epitaxialstruktur (010)SnO₂II || (10 $\bar{1}$ 0)SiO₂, [001]SnO₂II || [001]SiO₂.