

Herstellung und Eigenschaften von Au_2P_3 und seine Identifizierung in diffundierten Si-Scheiben**

Von

C. G. Beck und R. Stickler*

Aus den Westinghouse Research Laboratories Pittsburgh
PA 15235, USA

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 15. März 1971)

Formation and Properties of Au_2P_3 and its Identification in Diffused Si-Wafers

Fine precipitate particles assumed to consist of a Au—P compound were observed by transmission electron microscopy in Au-diffused phosphorus-doped Si-wafers. To obtain crystal structure data required for an electron diffraction identification of this precipitate, a small amount of Au_2P_3 single crystals was grown from the elements by a vapor transport method and analyzed by chemical and X-ray diffraction methods. In addition, information on the morphology and stability of Au_2P_3 crystals was obtained.

In Au-diffundierten, Phosphor-dotierten Si-Scheiben wurden durch Transmissionselektronenmikroskopie feine Ausscheidungsteilchen beobachtet, von denen angenommen wurde, daß sie aus einer Au—P-Verbindung bestehen. Um die für eine Identifizierung dieser Ausscheidung mittels Elektronenbeugung notwendigen Daten der Kristallstruktur zu erhalten, wurde eine geringe Menge von Au_2P_3 -Einkristallen durch eine Gasphasentransportreaktion der Elemente hergestellt. Die erhaltenen Kristalle wurden chemisch und durch Röntgenbeugung untersucht. Weiters wurden Aussagen über die Morphologie und die Stabilität der Au_2P_3 -Kristalle erhalten.

Einleitung

Die Diffusion von Dotationselementen in hochreine Si-Einkristalle ist ein Standardverfahren bei der Erzeugung von Halbleiterelementen. Gewöhnlich werden nur sehr geringe Konzentrationen des dotierenden Elements eingebracht, und man nimmt an, daß es in fester Lösung und

* Herrn Prof. Dr. Hans Nowotny gewidmet.

** Teilweise bei der Annual Pittsburgh Diffraction Conference in Pittsburgh im November 1965 vorgetragen.

statistisch verteilt in einer relativ vollkommenen Kristallmatrix vorliegt. Gelegentlich beobachtet man jedoch eine Absonderung und Fällung der Verunreinigung.

Mehrere Autoren berichteten^{1, 2, 3}, daß nach der Diffusion von geringen Mengen Au in Si-Scheiben eine Segregation oder Ausscheidung von Au oder Au-reicher Verbindungen zu beobachten ist. Bei früheren durchstrahlungs-elektronenmikroskopischen Untersuchungen⁴ von Au-diffundierten Si-Scheiben, die von einer dicken Oxidschicht bedeckt waren, wurden bei einer Gruppe von Scheiben, die einer besonderen Wärmebehandlung unterzogen worden waren, in der Nähe der Si/SiO₂-Phasengrenze massive, regelmäßig geformte Teilchen gefunden. Diese Teilchen ergaben Elektronenbeugungsdiagramme, die weder denen von elementarem Gold noch von kristallinen Si-Oxiden gleichen. Die Diagramme konnten jedoch unter Annahme einer hexagonalen Kristallstruktur indiziert werden. Da stabile Au—Si-Verbindungen nicht bekannt sind und die einzige andere Verunreinigung in diesen Scheiben Phosphor war, nahm man an^{3, 4}, daß die Ausscheidung aus einer Au—P-Phase bestehe.

Haraldsen und *Biltz*⁵ berichteten über die Existenz einer Verbindung der Zusammensetzung Au_2P_3 . Diese Autoren⁵ und später *Gosh*⁶ veröffentlichten thermochemische Eigenschaften dieser Verbindung. In der Folge berichteten *Haraldsen*⁷ und *Juza* und *Baer*⁸ über die magnetischen und elektrischen Eigenschaften. Unglücklicherweise ist die Literatur über die Kristallographie dieser Verbindung beschränkt auf die Aussage von *Haraldsen*⁹, daß das Röntgenbeugungsdiagramm zahlreiche Linien aufweise.

Die Menge der in den einzelnen Si-Scheiben ausgeschiedenen feinen Teilchen ist so klein, daß Elektronenbeugungsmethoden als einzig gangbarer Weg zur Identifizierung dieser Teilchen erschien. Hierzu werden aber genaue kristallographische Daten benötigt. Wir stellten daher Versuche an, hinreichende Mengen hochreinen Au_2P_3 darzustellen, es quantitativ chemisch zu analysieren und seine Kristallstruktur zu ermitteln.

Experimentelle Methoden

Gold-Diffusion

Störungsfreie (111)-Si-Scheiben (n-Typ, Phosphor-dotiert, 20 Ω -cm) wurden mit soviel Dotierungsmittel in einer Quarzampulle eingeschlossen⁴, daß bei der Diffusionstemperatur eine Au-Durchschnittskonzentration von 10^{15} Atom/cm³ erreicht wird. Gold wurde in Form des flüchtigen AuCl_3 eingeführt, das während des Evakuierens und Abschmelzens tiefgekühlt wurde. Da AuCl_3 hygroskopisch ist, wurden auch Spuren von Wasser in die Ampulle eingeschleppt, das im Laufe der Diffusions-Wärmebehandlung die Ausbildung einer Oxidschicht auf den ursprünglich oxidfreien Scheibenober-

flächen verursachte. Der Diffusionsprozeß wurde bei 650 °C zwei Stunden lang durchgeführt, worauf die Scheiben langsam auf Zimmertemperatur abkühlten.

Elektronenmikroskopische Untersuchung der diffundierten Si-Scheiben

Zur Untersuchung der Oberflächen der Si-Scheiben verwendeten wir eine Kohlenstoffabdruckmethode¹⁰. Nach einer Vorbeschichtung mit Pt-Pd unter einem Winkel von 30° wurde ein dünner Kohlenstoff-Film aufgedampft. Anschließend wurde dieser Kohlenstoff-Film mit verd. Flußsäure von den Scheiben abgehoben und auf Elektronenmikroskopnetzblenden aufgebracht.

Für die Durchstrahlungsuntersuchung der diffundierten Scheiben wurden Spaltstücke verwendet, die klein genug waren, um in den Probenhalter des Elektronenmikroskops eingesetzt zu werden. Um die Oberflächenbereiche der Proben untersuchen zu können, wurden diese durch ein chemisches Strahldünnverfahren¹¹ von einer Seite her gedünnt, bis ein Bereich in der Mitte des Stücks für den Elektronenstrahl durchlässig wurde. Repräsentative Elektronenmikroskopaufnahmen und Elektronenbeugungsdiagramme wurden bei 100 kV Elektronenstrahlspannung aufgenommen.

Herstellung und Untersuchung von reinem Gold-Phosphid

Anfänglich versuchten wir, Au₂P₃ nach der Methode von *Haraldsen*⁵ herzustellen, bei der ein Phosphor enthaltendes Röhrchen in Goldpulver eingebettet und in eine Quarzampulle eingeschmolzen wird. Beim Erhitzen auf etwa 600 °C verdampft der Phosphor und reagiert mit dem Goldpulver. Das so hergestellte Reaktionsprodukt wurde von uns analysiert. Wir fanden jedoch, daß die Röntgenbeugungsdiagramme zahlreiche Linien enthielten, von denen einige als Au-Linien indiziert werden konnten. Um ein homogeneres Produkt und einzelne Einkristalle zu erhalten, die groß genug sind, um detaillierte Kristallstrukturuntersuchungen durchzuführen, verwendeten wir eine Gasphasentransportmethode, wobei Spuren von Jod als Träger-substanz eingesetzt wurden. Ein Goldplätzchen und eine kleine Menge weißen Phosphors wurden an die entgegengesetzten Enden einer Quarzampulle gebracht. Ein kleiner Jodkristall wurde zugesetzt, die Ampulle auf 10⁻⁵ Torr evakuiert und abgeschmolzen. Die Ampulle wurde in einen Temperaturgradienten-Ofen eingebracht, so daß das Goldplätzchen auf 800 °C, der Phosphor auf 400 °C gehalten wurde. Das ergab einen internen Dampfdruck des Phosphors von etwa einer Atmosphäre. Die Apparatur und die vorhersehende Temperaturverteilung ist in Abb. 1 gezeigt. Nach einer Reaktionsdauer von drei Wochen hatte sich eine große Zahl kleiner schwarzer Kristalle an dem in Abb. 1 angezeichneten Bereich der Ampullenwand gebildet. Dieser Bereich entspricht etwa dem Temperaturgebiet von 500 bis 700 °C. Dies stimmt gut mit den von *Haraldsen*⁵ und *Gosh*⁶ angegebenen thermochemischen Daten überein.

Die Ampulle wurde aufgebrochen, die schwarzen Kristalle sorgfältig gesammelt und von Fremdkörpern, wie Glaswolle und Glassplitter, befreit, in konz. HNO₃, H₂O und CH₃OH gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Lichtmikroskopische Untersuchungen bei geringer Vergrößerung zeigten, daß das Reaktionsprodukt aus schwarzen bis grauen hexagonalen Plättchen oder Prismen besteht. Ein Teil dieser Kristalle wurde mit

herkömmlichen chemischen Methoden analysiert und deren Dichte mittels eines kleinen Kapillarpyknometers bestimmt. Einige der größten und bestausgebildeten Kristalle wurden für die Röntgenstrukturanalyse (Drehkristall-, *Weissenberg*- und *Debye*—*Scherrer*-Aufnahmen mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung) ausgesucht. Einige der dünneren Plättchen im Dickenbereich, in dem sie für den 100-kV-Elektronenstrahl durchsichtig waren, wurden im Durchstrahlungselektronenmikroskop untersucht.

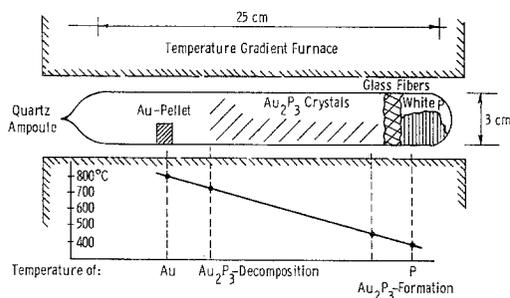


Abb. 1

Ergebnisse und Diskussion

Untersuchung der Au-diffundierten Si-Scheiben

In den Elektronenmikroskopaufnahmen der Oberflächenabdrücke der Oxidfilme auf Au-diffundierten Si-Scheiben erkennt man das Vorliegen von regelmäßig geformten Erhebungen (Abb. 2 a). Durchstrah-

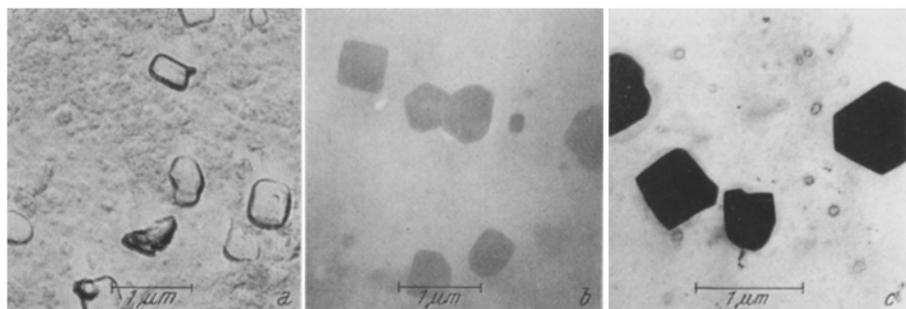


Abb. 2

lungsuntersuchungen der nur von einer Seite her gedünnten Proben dieser Scheiben zeigen massive Teilchen (Abb. 2 b), die für den Elektronenstrahl undurchlässig sind, woraus auf das Vorliegen von Elementen hoher Ordnungszahl zu schließen ist. Dieselben Proben wurden nach der Entfernung der Oxidschicht nochmals im Durchstrahlungselektronenmikroskop untersucht. Auch in den oxidfreien Scheiben fanden wir

zahlreiche kleine dunkle Teilchen (Abb. 2 c), die in Größe und Verteilung den in den Oberflächenabdrücken der Oxidfilme gefundenen Erhebungen entsprechen (Abb. 2 a).

Diese Beobachtungen zeigen, daß die Teilchen sich in oder nahe der Si/SiO₂-Grenzfläche befinden. Auf diese Annahme deutet auch die Tatsache, daß sich nach längerer Untersuchung im Elektronenmikroskop um jedes einzelne Teilchen ein Verschmutzungsring bildete. Weiters stellten wir fest, daß sich die Teilchen zersetzten, wenn sie einem intensiven Elektronenstrahl ausgesetzt werden, wobei nur ein geringer Rückstand auf der Probenoberfläche blieb.

Tabelle 1. Elektronen- und Röntgenbeugungsdaten von Au₂P₃

Durchstrahlungs- EB-Diagramme (Si + Au ₂ P ₃ - Ausscheidung) d* beob. Å	Debye—Scherrer-RöB-Diagramme (Gezüchtete Au ₂ P ₃ -Kristalle)			Au-Standard (ASTM-4-0784)	
	d beob. Å	d ber.** Å	hkl**	d, Å	hkl
11,3	11,00	11,08	00,1		
5,48	5,50	5,54	00,2		
5,12	—	5,31	10,0		
4,81	4,80	4,79	10,1		
3,91	3,82	3,83	10,2		
3,67	3,70	3,69	00,3		
3,08	3,08	3,07	11,0		
—	3,04	3,03	10,3		
—	2,96	2,95	11,1		
2,78	2,77	2,77	00,4		
—	—	2,68	11,2		
—	2,66	2,66	20,0		
2,59	2,59	2,58	20,1		
2,51	—	2,46	10,4		
—	2,40	2,39	20,2		
—	2,37	2,36	11,3	2,355	111
2,25	2,22	2,22	00,5	—	
—	2,15	2,15	20,3	—	
—	2,07	2,06	11,4	—	
—	2,05	2,05	10,5	2,039	200
1,97	—	2,00	21,0	—	
—	1,965	1,97	21,1	—	
1,92	1,922	1,917	20,4	—	
(1,92 = 220 von Si)				1,442	220

* Die meisten Reflexe gehören zur $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ -Zone von Au₂P₃.

** Berechnet für eine primitive hexagonale Elementarzelle mit $a = 6,13$, $c = 11,08$ Å, $c/a = 1,808$ (aus Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen bestimmt).

Feinbereichs-Elektronenbeugungsuntersuchung dieser Teilchen ergab schwache Punkt-Beugungsdiagramme, die sich den starken (111)-Si-Matrixdiagrammen überlagerten. Letztere stellten einen geeigneten Eichmaßstab für die genaue Bestimmung der d -Werte der schwachen Reflexe dar. Dunkelfelddurchstrahlungsaufnahmen zeigten, daß die schwachen Beugungsreflexe durch die ausgeschiedenen Teilchen hervorgerufen werden. In Tab. 1 sind die aus diesen Elektronenbeugungsdiagrammen ermittelten d -Werte zusammengestellt. Sie zeigen, daß die Ausscheidungs-
teilchen eine große Elementarzelle besitzen und daher die Möglichkeit auszuschließen ist, daß die Teilchen aus reinem Gold bestehen.

Morphologie, Zusammensetzung, Dichte und Kristallstruktur von Au_2P_3

Im Reaktionsprodukt fanden sich zwei Kristallformen. Wie aus den Lichtmikroskopaufnahmen in Abb. 3 ersichtlich, liegt es entweder in dünnen hexagonalen Plättchen oder in langen hexagonalen Prismen vor. Die chemische Analyse ergibt, daß das Verhältnis von Au- zu P-Atomen sehr nahe bei dem stöchiometrischen Wert für Au_2P_3 liegt (Tab. 2). Die einzigen durch qualitative Analyse feststellbaren Verunreinigungen bestanden aus Jodspuren und geringen Mengen von SiO_2 , die vielleicht aus Bruchstücken der Quarzampulle oder aus der als Diffusionsbarriere verwendeten Glaswolle stammen.

Die Dichtebestimmung wurde an etwa 0,1 g Au_2P_3 -Kristallen mit einem kleinen Kapillarpyknometer und entionisiertem Wasser durchgeführt. Die Dichte der Kristalle berechneten sich als Mittelwert von acht unabhängigen Bestimmungen zu $8,9588 \pm 0,0005 \text{ g/cm}^3$.

Einige größere Kristalle von möglichst gut ausgebildeter Stäbchen- bzw. Plättchenform wurden für die Röntgenbeugungsanalyse ausgewählt. Einkristallröntgenbeugungsdiagramme zeigten eine hexagonal primitive Kristallstruktur mit Gitterparameter $a_0 = 6,1 \text{ \AA}$ und $c_0 = 11,0 \text{ \AA}$ ($c/a = 1,8$). Mehrere Kristalle wurden in einem Achatmörser zerrieben und zur Herstellung von *Debye—Scherrer*-Diagrammen verwendet. Alle Linien der Pulveraufnahme konnten mit Hilfe der obenstehenden Gitterparameter indiziert werden. Zwischen den gemessenen und berechneten d -Werten besteht zufriedenstellende Übereinstimmung (Tab. 1).

Aus den Kristallstrukturdaten und der Dichte berechneten wir in der üblichen Weise¹² die Anzahl der Au_2P_3 -Moleküle in der Elementarzelle. Dabei nahmen wir folgende Werte an: Dichte = $8,9588 \text{ g/cm}^3$, Volumen der Elementarzelle $360,56 \text{ \AA}^3$ und Molekulargewicht von $\text{Au}_2\text{P}_3 = 486,85$. Mit diesen Werten ergibt sich $n = 4,003 \pm 0,020$. Die Elementarzelle enthält demgemäß vier Moleküle Au_2P_3 . Zur Bestimmung der Gitterpositionen der Au- und der P-Atome wären noch genauere Kristallstrukturuntersuchungen erforderlich.

Die aus den Röntgendiagrammen der reinen Au_2P_3 -Kristalle erhaltenen Werte stimmen gut mit den d -Werten aus den Elektronenbeugungsaufnahmen der diffundierten Si-Scheiben überein. Wie man

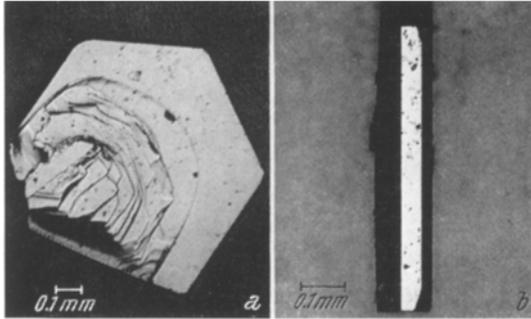


Abb. 3

Tabelle 2. Eigenschaften von Au_2P_3 *Zusammensetzung*Berechnet: 80,8 Gew%, Au, 19,2 Gew%, P, $\text{Au/P} = 4,2$.Analyse: 76,2 Gew%, Au, 17,1 Gew%, P, Spur J_2 , Rest SiO_2 , $\text{Au/P} = 4,4$ *Farbe*

Metallisch grau

Morphologie

Hexagonale Plättchen oder Prismen

Dichte $8,9588 \pm 0,0005 \text{ g/cm}^3$ *Kristallstruktur*Hexagonal; $a = 6,13 \text{ \AA}$, $c = 11,08 \text{ \AA}$, $c/a = 1,808$ 4 Au_2P_3 pro Elementarzelle*Stabilität*Thermisch: stabil unterhalb 500°C bei 10^{-4} Torr, unterhalb 700°C bei einem P-Dampfdruck von 1 Atm.Chemisch: unlöslich in kalter oder heißer HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HF , KOH und NaOH ; langsamer Angriff durch heißes Königswasser

aus Tab. 1 ersieht, gehört der Großteil der in den Elektronenbeugungsaufnahmen auftretenden Reflexe zur $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ -Zone von Au_2P_3 . Das zeigt, daß eine gemeinsame Beziehung in der Orientierung zwischen den

Ausscheidungsteilchen und der Si-Matrix besteht. Die Teilchen scheinen sich bevorzugt mit der Basisebene von Au_2P_3 parallel zur (111)-Ebene des Si anzuordnen. Da die Teilchen zu dick sind, um vom Elektronenstrahl durchdrungen zu werden, treten nur Reflexe von den Oberflächen, d. h. den Prismenebenen, in den Feinbereichselektronenbeugungsdiagrammen auf.

Stabilität der Au_2P_3 -Kristalle

Die Au_2P_3 -Kristalle zeigten sich chemisch sehr stabil. Sie reagierten nicht mit kalten oder heißen konz. Säuren (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HF) oder

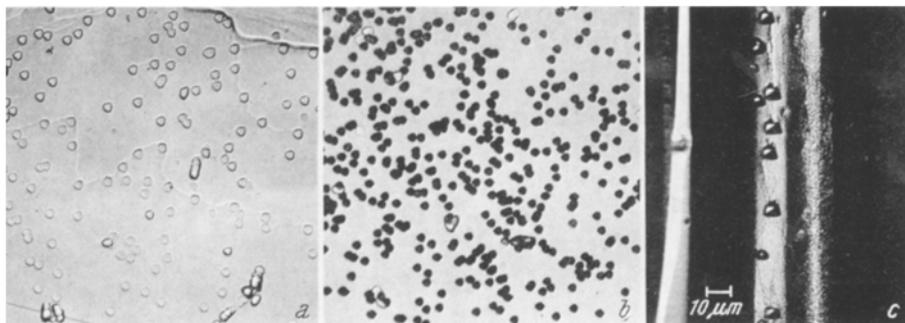


Abb. 4

Alkalien (KOH , NaOH). Lediglich in heißem Königswasser kam es zu einer langsamen Auflösung der Kristalle. Kurzzeitige Behandlung mit heißem Königswasser gab definierte Ätzfiguren. Die Ätzgrübchen auf den Prismenflächen der säulenförmigen Kristalle hatten trapezoide Form, die Größe und Form der Ätzgrübchen auf den hexagonalen Plättchen hing von der Ätzdauer und der Seite der Plättchen ab (Abb. 4): Kurze Ätzdauer (2 Min.) ergab tiefe dreieckige Ätzgrübchen auf der einen Seite der Plättchen und nur flache dreieckige Ätzgrübchen auf der anderen. Längeres Ätzen (über 30 Min.) ergab auf beiden Seiten der Plättchen tiefe hexagonale Ätzgrübchen. Dieses Verhalten deutet auf eine polare Natur der Kristalle.

Die thermische Stabilität von Au_2P_3 ermittelten wir aus dem Verhalten der in evakuierten Ampullen eingeschmolzenen Kristalle. Erhitzen über 600°C führt zur Zersetzung der Kristalle. Der Rückstand gab Röntgenbeugungsdiagramme, die aus kubisch flächenzentrierten Beugungsringen bestanden, die mit denen des elementaren Goldes übereinstimmten. Das bedeutet, wie das auch *Haraldsen*⁹ fand, daß Au_2P_3 offenbar die einzige stabile Au—P-Verbindung ist.

Die Au_2P_3 -Kristalle zersetzen sich auch unter dem Einfluß intensiver Bestrahlung mit einem Elektronenstrahl, wie man ihn z. B. erhält, wenn man die Kondensorblenden des Elektronenmikroskops entfernt. Eine Durchstrahlungsaufnahme eines gedünnten Teils eines Kristalles, der kurze Zeit einem intensiven 100-kV-Elektronenstrahl ausgesetzt worden war, ist in Abb. 5 gezeigt. Auf dem Bildschirm des Elektronenmikroskops kann man Keimbildung und Wachstum hexagonal geformter Plättchen im Au_2P_3 -Kristall direkt beobachten. Der Vorgang ist jedoch zu schnell, um photographisch festgehalten zu werden. Durch Feinbereichselek-

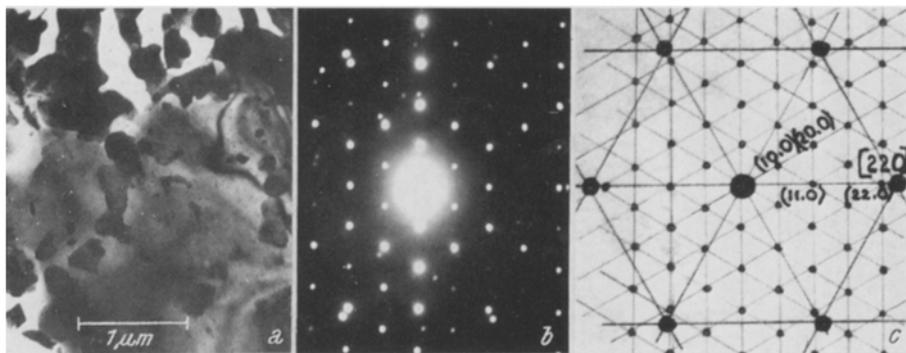


Abb. 5

tronenbeugungsanalyse konnten wir die entstehenden Plättchen als elementares Gold identifizieren. Die Orientierungsbeziehung zwischen den wachsenden Au-Plättchen und dem sich zersetzenden Au_2P_3 -Matrixkristall konnten wir folgendermaßen klären:

$$(111)_{\text{Au}} // (0001)_{\text{Au}_2\text{P}_3} \text{ und } \langle 110 \rangle_{\text{Au}} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{Au}_2\text{P}_3}.$$

Weitere Einwirkung des Elektronenstrahles führte zu rascher Zersetzung der Au_2P_3 -Kristalle, wobei reines Gold in Form polykristalliner Inseln zurückblieb, die eine starke (111)-Textur zeigten.

Derartige topotaktische Zersetzungsreaktionen unter der Einwirkung von Elektronenstrahlung und entsprechende Beziehungen in der Mikrostruktur wurden bereits an einigen anderen Verbindungen beobachtet¹³. *Forty*¹⁴ untersuchte ausführlich die Zersetzung von hexagonalem PbJ_2 in elementarem, kubisch flächenzentriertem Blei und schlug mehrerer mögliche Zersetzungsmechanismen vor. Er kam zu dem Schluß, daß die beobachtete Zersetzung möglicherweise durch andere Auswirkungen der Strahlung als die der Erwärmung zurückzuführen sei. Die von *Forty* berichteten kristallographischen Beziehungen stimmen genau mit den von uns an Au_2P_3 gefundenen überein.

Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Mit Hilfe einer Gasphasentransportmethode konnten Einkristalle von Au_2P_3 hergestellt werden, die sich zur Mikrocharakterisierung durch chemische Methoden und Röntgenbeugungsverfahren eigneten. Die Kristallstruktur von Au_2P_3 ist hexagonal mit vier Molekülen Au_2P_3 in der Elementarzelle. Zur Bestimmung der Atomlagen in der Elementarzelle sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig.

Auf Grund der ermittelten Kristallstrukturdaten war es möglich, durch Elektronenbeugung die feinen Teilchen, die sich in Au-diffundierten Si-Scheiben ausschieden und durch elektronenmikroskopische Methoden festgestellt werden konnten, als Au_2P_3 zu identifizieren.

Au_2P_3 ist chemisch sehr stabil und nur heißes Königswasser führte zu erkennbaren Angriffen. Kurze Behandlung mit diesem Ätzmittel ergab wohldefinierte geometrische Ätzgrübchen, die sich bei künftigen Untersuchungen über perfekte Au_2P_3 -Kristalle als nützlich erweisen könnten. Erhitzen von Au_2P_3 im Vak. auf Temperaturen über 500°C führt zur Zersetzung in feine Au-Teilchen und P-Dampf.

Unter dem Einfluß intensiver Elektronenstrahlung zersetzen sich Au_2P_3 -Kristalle rasch, wobei Au als Rückstand bleibt. Die Zersetzung konnte im Elektronenmikroskop beobachtet und mittels Elektronenbeugung untersucht werden. Eine kristallographische Beziehung zwischen den sich zersetzenden Au_2P_3 - und den sich bildenden Au-Kristalliten konnte aufgefunden werden.

Die Autoren danken Dr. *S. Beer* für seine Hilfe bei den Gasphasentransportversuchen und Prof. *H. Nowotny* für seine Ratschläge und zahlreichen Diskussionen betreffend der Kristallstrukturanalyse.

Literatur

- ¹ *W. B. Wilcox* et al., *J. Electrochem. Soc.* **111**, 1378 (1964).
- ² *G. J. Sprokel* und *J. M. Fairfield*, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 200 (1965).
- ³ *J. M. Fairfield* und *G. J. Sprokel*, Abstr. 126. Annual Meeting of the Electrochem. Soc., San Francisco, 1965.
- ⁴ *R. Stickler* und *E. D. Wolley*, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 1287 (1967).
- ⁵ *H. Haraldsen* und *W. Biltz*, *Z. Elektrochem.* **37**, 502 (1931).
- ⁶ *P. C. Gosh*, *Sci. Cult.* **28**, 386 (1962).
- ⁷ *H. Haraldsen*, *Z. Anorg. Allgem. Chemie* **240**, 337 (1939).
- ⁸ *R. Juza* und *K. Baer*, *Z. Anorg. Allgem. Chemie* **283**, 230 (1956).
- ⁹ *H. Haraldsen*, *Z. Anorg. Allgem. Chemie* **240**, 352 (1939).
- ¹⁰ *R. Stickler*, *J. Scient. Instr.* **41**, 523 (1964).
- ¹¹ *R. Stickler* und *G. R. Booker*, *Brit. J. Appl. Phys.* **13**, 446 (1962).
- ¹² *B. D. Cullity*, *Elements of X-ray Diffraction*. Reading: Addison-Wesley, 1959.
- ¹³ *J. R. Günter* und *H. R. Oswald*, *J. Mikroskopie* **8**, 439 (1969).
- ¹⁴ *A. J. Forty*, *Phil. Mag.* **6**, 895 (1961).