

Daraus ist zu ersehen, daß eine stetige Änderung der Gitterkonstanten mit der Zusammensetzung erfolgt, wie sie bekanntlich in Mischkristallreihen auftritt. Das quasi-binäre Zustandsdiagramm InAs-InP läßt also eine Mischkristallbildung in allen Konzentrationen erwarten. Eingehende Untersuchungen sind durch den verhältnismäßig hohen Dampfdruck (insbesondere der phosphorreichen Legierungen) erschwert. Die weiteren Untersuchungen konzentrierten sich daher auf Legierungen bis 20% InP. Von Interesse ist insbesondere der Gang der verbotenen Zone ΔE und der Elektronenbeweglichkeit μ_n mit der Zusammensetzung (Abb. 1). Die Beweglichkeit μ_n wurde aus den Gleichstromwerten der spez. Leitfähigkeit σ und des Hallkoeffizienten R berechnet: $\mu_n = 8/3\pi \cdot R\sigma$. Die ΔE -Werte wurden aus der Lage der optischen Absorptionskante bestimmt⁵. Abb. 2 zeigt vergleichsweise einige Kurven mit R als Funktion von $1/T_{\text{abs}}$ für InAs und In(As_{0,85}P_{0,15}). Man sieht, daß sich der Eigenleitungsbereich vergleichbarer Proben für In(As_{0,85}P_{0,15}) gegenüber InAs zu höheren Temperaturen verschoben hat.

Das System GaAs-GaP

GaAs-GaP bilden ebenfalls eine lückenlose Mischkristallreihe. Unsere Untersuchungen beschränkten sich zunächst auf die Kristalle mit mehr als 50% GaP. Diese Kristalle sind durchsichtig und somit ist die Änderung von ΔE mit der Konzentration unmittelbar zu sehen. Für Ga(As_yP_{1-y}) mit $0 < y < 0,1$ ist die Farbe der Präparate orange und von reinem GaP ($\Delta E = 2,24 \text{ eV}$)⁶ kaum zu unterscheiden. Für $0,1 < y < 0,3$ ist die Färbung rötlicher, für $y \approx 0,4$ rot, für $y \approx 0,5$ dunkelrot und für $y > 0,6$ sind die Präparate undurchsichtig. Abb. 1 zeigt ΔE in Abhängigkeit der Konzentration, berechnet aus der Lage der optischen Absorptionskante.

Zusammenfassung

In den quasi-binären Systemen InAs-InP und GaAs-GaP tritt lückenlose Mischkristallbildung ein. Damit

ist es möglich, A^{III}B^V-Verbindungen herzustellen mit beliebigem ΔE zwischen 0,33 und 1,25 eV, sowie 1,45 bis 2,25 eV (schraffierte Bereiche der ΔE -Skala von Abb. 1).

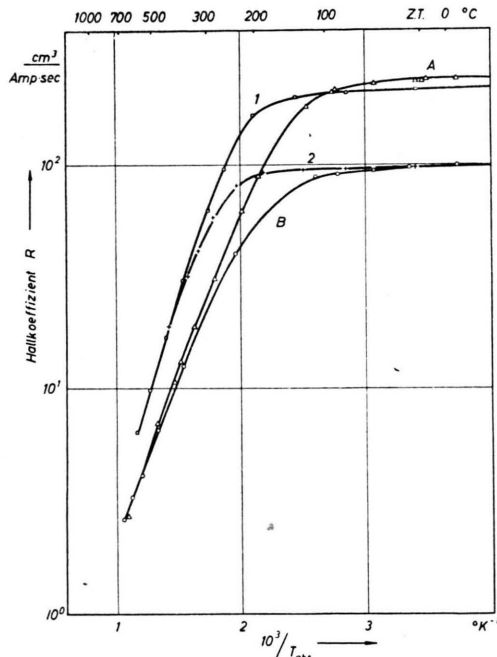


Abb. 2. Hall-Konstante R als Funktion von $1/T_{\text{abs}}$ für In(As_{0,85}P_{0,15}): Probe 1 und 2 sowie InAs: Proben A und B.

Für die Überlassung der Daten der elektrischen Messungen bin ich Herrn Dr. H. Weiß, für diejenigen der optischen Messungen Herrn Dr. F. Oswald und für die röntgenographischen Daten Herrn Dr. H. Pfister zu Dank verpflichtet.

⁵ F. Oswald u. R. Schade, Z. Naturforschg. **9a**, 611 [1954].

⁶ O. G. Folberth u. F. Oswald, Z. Naturforschg. **9a**, 1050 [1954].

Elektronenoptische Untersuchungen an Selen¹

Von W. Theis

AEG Laboratorium Belecke

(Z. Naturforschg. **10a**, 503—504 [1955]; eingeg. am 9. Mai 1955)

Dampft man auf eine um 130°C vorgeheizte Trägerplatte einen Selenfilm von etwa 30 μ Stärke auf, so erhält man in diesem sogenannten Vorkristallisationsstadium des Selens sphärolithische Strukturen. Sphärolithe stellen eine Anhäufung von kleinsten Kristallindividuen um ein Zentrum, eine höhere Einheit dar. Neben Sphärolithen, die sich durch Elektronenbeu-

gung als hexagonale, sogenannte metallische Modifikation des Selens erweisen, zeigt das Kondensat einer solchen Platte hexagonal kristallisierte Stäbchenstrukturen des Selens mit definierten Winkeln. Abb. 1*. Das Gitter des hexagonalen Selens besitzt dreizählige Schraubenachsen parallel der c-Achse. Die Atome, die der gleichen Schraubenachse angehören, sind untereinander homöopolar gebunden und bilden eine lange Kettenmolekel. Bei diesen Aufdampftemperaturen liegt die c-Achse parallel zur Oberfläche². Das Elektronenbild macht dies anschaulich sichtbar. Die Aufnahme zeigt tangentialen Wachstum auf niederindizierten Ebenen, die sich in molekularen Schichten über-

¹ Vorgetragen auf der 6. Tagung der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie in Münster 1955.

* Abb. 1 bis 6 auf Tafel S. 464 b.

² H. Krebs, Z. Metallkde. **40**, 29 [1949].



einanderschieben. Die Elektronenbilder zeigen ferner nadelartige Kristallite, die stufenförmig abgesetzt sind. Abb. 2. In einem späteren Kristallisationsstadium gleichen sich die Niveauunterschiede dieser Treppen aus und es erfolgt die typische Winkelbildung der Stäbchen. Die Aufnahme läßt den mit der Kristallisation verbundenen Reinigungsprozeß erkennen.

Strukturell interessiert weiterhin das Verhalten des Sells nach einer thermischen Formierung in der Nähe des Schmelzpunktes. Getemperte Selenoberflächen zeigen eine Pflastersteinstruktur³, die durch leichtes Anätzen deutlich sichtbar gemacht werden kann. Abb. 3. Setzt man eine getemperte freie Selenoberfläche von etwa 1 cm² bei 140°C einer Verformung aus, so zeigen sich plastische Eigenschaften des Sells⁴. Auf Abb. 4 sieht man in einen 90°-Winkel hinein. Die Gleitung startet bei ca. 1000 Å und endet bei Gleitlamellen von etwa 200 bis 300 Å Stärke.

Den eigentlichen Einblick in die Struktur eines getemperten Selenkondensats vermitteln Querschnittsaufnahmen dieser 30 µ Schicht. Abb. 5 zeigt Stengel-

kristallisation einer um einige Grade unter dem Schmelzpunkt getemperten Sellschicht. Von der Oberfläche her wachsen Dendriten in Richtung der Trägerplatte. Charakteristisch sind bei hohen Wachstumsgeschwindigkeiten die paraboloidförmigen Spitzen⁵. Es entstehen keinerlei kristallographisch definierte Flächen. Bei Tempertemperaturen von etwa 218°C zeigt das Kondensat im Querschnitt ellipsoidförmige Gebilde, die in einen strukturlosen Untergrund eingebettet sind. Abb. 6. Die Schicht ist inhomogen, und große Kristalle befinden sich bei hohen Temperaturen in der Nähe der Oberfläche.

Die bisherige systematische Untersuchung der Struktur von getemperten Selenkondensaten durch Querschnittsaufnahmen spricht bei allmählicher Annäherung an den Schmelzpunkt für den Befund einer Abnahme des kristallinen Anteils innerhalb der Schicht⁶.

Die Bilder wurden mit einem AEG-Zeissgerät aufgenommen; Schrägbeschnittung erfolgte mit Pt-Ir.

³ H. Mahl, *Erg. exakt. Naturwiss.* **21**, 310 [1945].

⁴ H. Specker, *Angew. Chem.* **65**, 299 [1953].

⁵ L. Graf, *Z. Metallkde.* **45**, 36 [1954].

⁶ A. Münster, *Z. physik. Chem.* **1**, 259 [1954].

BESPRECHUNG

Structure Reports for 1950 (Band 13). Herausgeber A. J. C. Wilson, N. C. Baentiger, J. M. Bijvoet, J. Monteath Robertson. Verlegt für die Internationale Union der Kristallographie von N.V.A. Oosthoek's Uitgevers Mij., Utrecht, VIII u. 664 S. Preis 80.— holl. Gulden.

Im Anschluß an die bereits erschienenen Bände 10, 11 und 12 der Structure Reports liegt jetzt der Band 13 vor, der über die kristallstrukturellen Arbeiten des Jahres 1950 berichtet. Die Bände 8 und 9 stehen noch aus. Der Umfang der Experimentalarbeit pro Jahr steigt noch immer. Dennoch ist eine gewisse Wandlung festzustellen, die sich dahin äußert, daß die Bestimmung von Varianten bekannter Strukturtypen immer häufiger wird. Das hat dazu geführt, daß die Herausgeber auf die in den früheren Strukturberichten ausgearbeitete Typensystematik verzichtet haben, so daß damit die Frage eines Strukturberichts der Struktur-

berichte in den Vordergrund rückt, d. h. die Frage nach einem „natürlichen System“ der Kristallstrukturen. In dieser Richtung werden in der Tat in letzter Zeit vielfache Anstrengungen unternommen, und es wäre zu wünschen, daß auch diese Arbeiten im Strukturbericht in geeigneter Weise berücksichtigt würden. Einen weiteren Schritt in Richtung auf eine Systematisierung der Strukturverfahren, wenn auch von anderer Art, stellt das von der Internationalen Union für Kristallographie vorbereitete Generalregister dar, das in einer bestimmten Weise letzthin durch einen Beitrag von Th. Ernst zum Landolt-Börnsteinschen Tabellenwerk vorweggenommen wurde. — Der vorliegende Band berichtet in bekannter guter Qualität über die Untersuchung metallischer, anorganischer und organischer Kristallstrukturen, und bildet damit ein Glied in der Kette des in der Festkörperforschung unentbehrlichen Werks.

K. Schubert, Stuttgart.