

# Über die Orientierung dünner Aufdampfschichten von Metallen

## Eine Untersuchung mit Elektroneninterferenzen

Von H. GÖTTSCHE

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforschg. 11 a, 55–68 [1956]; eingegangen am 5. September 1955)

Nach einer Diskussion vorliegender Arbeiten über das orientierte Wachstum dünner Metallschichten auf Alkalihalogenidspaltflächen werden die Versuchsergebnisse systematischer Untersuchungen mitgeteilt. Es wurden die kubisch-flächenzentrierten Metalle Ag, Au, Al, Pd und Cu auf 100-Spaltflächen der Alkalihalogenide LiF, NaCl, KCl und KJ im Hochvakuum aufgedampft und die Temperaturen, oberhalb deren orientiertes Wachstum stattfindet, ermittelt. Es zeigte sich, daß die Orientierungstemperaturen mit wachsender Polarisierbarkeit der Spaltflächenionen abnehmen. Eine Abhängigkeit der Orientierungstemperaturen von der relativen Gitterkonstantendifferenz von Schicht und Unterlage wurde nicht beobachtet. Es wurden nur solche Orientierungen der Aufdampfschichten auf der Unterlage gefunden, bei denen die 110-Gittergeraden von Schicht und Unterlage parallel liegen.

Dünne, bei Zimmertemperatur aufgedampfte polykristalline Schichten wandeln sich nach einer Temperaturbehandlung (Erhitzen auf Temperaturen oberhalb der Orientierungstemperaturen) in einkristalline um. Dabei findet nicht nur eine Orientierung zur Unterlage statt, sondern die Kristallite der polykristallinen Schicht orientieren sich auch zueinander, indem sich niedrig indizierte Netzebenen (111-, 100- und 110-Ebenen) der Metalkristallite aufeinander legen. Mit steigender Temperatur tritt die einkristalline Struktur der Schicht immer stärker hervor.

Bei der Untersuchung dünner Metallschichten mit Elektroneninterferenzen treten im Beugungsdiagramm zusätzliche Interferenzpunkte auf, die durch Mehrfachstreuung gedeutet werden.

Die Methode der Elektroneninterferenzen gestattet es, die Struktur und Orientierung sehr dünner kristalliner Schichten zu ermitteln. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Problem des orientierten Aufwachsens von aufgedampften Metallschichten auf einkristalline Alkalihalogenidspaltflächen. Da hierüber einerseits relativ wenig experimentelles Material vorliegt, zum andern sich zum Teil widersprechende Theorien über die Bedingungen ihres orientierten Wachstums vorliegen, schien es angebracht, im Hinblick auf die allgemeine Frage des Kristallwachstums systematische Untersuchungen vorzunehmen. Aus dem gewonnenen experimentellen Material wird versucht, eine allgemeine Regel aufzustellen, die in der Lage ist, die beobachteten Orientierungen, d. h. die Anordnung der aufgedampften Atomschichten auf der einkristallinen Unterlage, zu beschreiben.

Neben der Ermittlung der Orientierung der Metallschichten zur Unterlage sind die Temperaturwerte von besonderem Interesse, bei denen überhaupt eine Orientierung der Aufdampfschicht zur Unterlage eintritt. Bei Untersuchungen über das orientierte Aufwachsen von Alkalihalogeniden auf Alkalihalogenidspaltflächen fand L ü d e m a n n <sup>1</sup>

eine Abhängigkeit der Orientierungstemperaturen von der Polarisierbarkeit der Spaltflächenionen. Es wird daher diese Abhängigkeit auch für den Fall der Kombination Metall/Alkalihalogenidspaltfläche nachgeprüft.

Die Untersuchungen beschränken sich zunächst auf alle Kombinationen der kubisch-flächenzentrierten Metalle Au, Ag, Al, Pd und Cu mit 100-Spaltflächen der kubisch-flächenzentrierten Alkalihalogenide LiF, NaCl, KCl, KJ als Unterlagekristalle.

### 1. Der Aufbau der Apparatur

Es wurde eine Interferenzapparatur gebaut, die den Anforderungen der geplanten Versuche gemäß folgende Eigenschaften aufweist und deren Einzelheiten aus Abb. 1 hervorgehen.

Eine Fernfokuskathode nach Steigerwald <sup>2</sup> erzeugt Elektronen, die mit einer Hochspannungsanlage (Firma R. Seifert & Co.) auf 60 kV beschleunigt werden. Auf der Photoplatte, die sich in einem Abstand von 30 cm vom Objekt befindet, erzeugt der Elektronenstrahl einen Fleck mit einem Durchmesser von etwa 150  $\mu$ .

Ein Vakuumaggregat (Firma E. Leybolds Nachf.) bestehend aus einer Öldiffusionspumpe OT 100 mit einer Quecksilberdiffusionspumpe Hg 12 als Vorpumpe für OT 100, die ein Vorvakuum von 12 Torr benötigt, erzeugt ein Vakuum von  $10^{-5}$  Torr.

<sup>1</sup> H. L ü d e m a n n, private Mitteilung; vgl. auch H. L ü d e m a n n, Z. Naturforschg. 9a, 252 [1954].

<sup>2</sup> K. H. Steigerwald, Optik 5, 469 [1949].



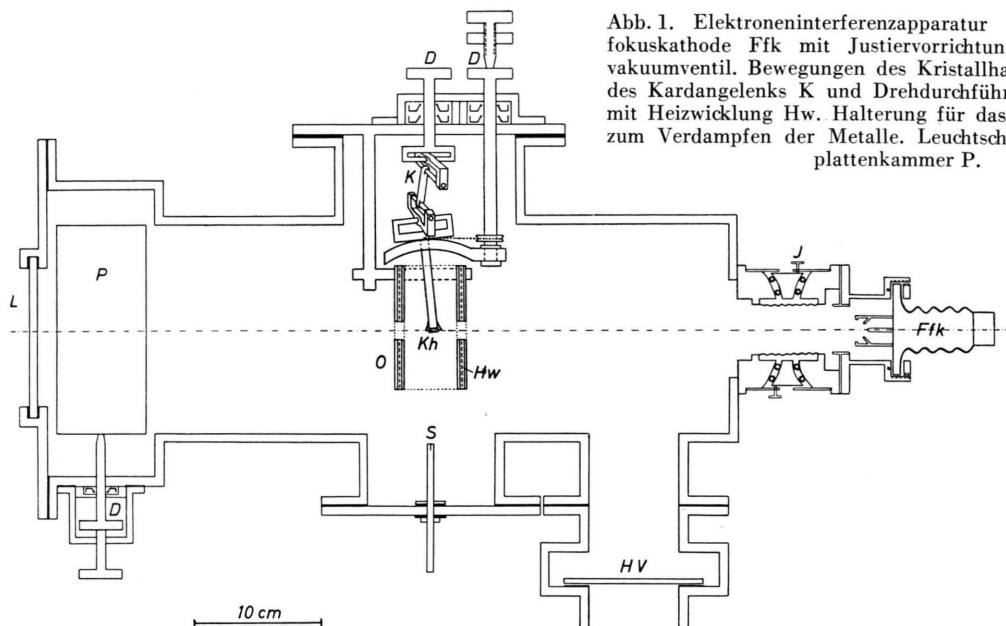


Abb. 1. Elektroneninterferenzapparatur im Schnitt. Fernfokuskathode Ffk mit Justier Vorrichtung J. HV = Hochvakuumventil. Bewegungen des Kristallhalters Kh mit Hilfe des Kardangelenks K und Drehdurchführungen D. Ofen O mit Heizwicklung Hw. Halterung für das Tantalschiffchen S zum Verdampfen der Metalle. Leuchtschirm L und Photoplattenkammer P.

Zur Herstellung der Aufdampfschichten dient eine Aufdampfanlage unterhalb des Objektträgers. Die bedampften Kristalle werden mit Hilfe des Objektträgers in den Strahlengang des Elektronenstrahls gebracht. Die Bewegungen des Objektträgers können von außen durch hochvakuumdichte Simmerringdurchführungen gesteuert werden.

Für die Temperaturbehandlung der Objekte dient ein Heizofen, wie ihn Haase<sup>3</sup> ausführlich beschrieben hat. In ihm kann die Struktur des Präparates in Abhängigkeit von der Temperatur fortlaufend ermittelt werden.

Eine Plattenkammer<sup>4</sup>, die maximal 12 Platten aufnehmen kann, ermöglicht eine fortlaufende Aufnahmeserie von verschiedenen Versuchsreihen, ohne daß durch Plattenwechsel der Pumpvorgang gestört wird. Bei einer Belichtungszeit von etwa  $\frac{1}{2}$  sec (Kranz-Platten, Repro, Nr. 327) können alle 2 sec photographische Aufnahmen der Elektroneninterferenzen gemacht werden. Für die Dauer der Aufnahme wird die Kristallheizung kurzzeitig ausgeschaltet, um den (nur wenig) störenden Einfluß des Magnetfeldes der Ofenwicklung auf das Interferenzbild auszuschalten.

Durch vergleichende Aufnahmen wurde bei den vorliegenden Versuchen nachgewiesen, daß eine längere Einwirkung des Elektronenstrahls auf die aufgedampfte Schicht keinen Einfluß auf die Struktur und die untersuchten Eigenschaften hat.

## 2. Das orientierte Wachstum aufgedampfter Metallschichten auf Alkalihalogenidspaltflächen

### 2.1. Einführung

Orientiertes Wachstum von aufgedampften dünnen Silberschichten, die auf über  $150^\circ$  erhitzte

einkristalline Steinsalzspaltflächen aufgedampft wurden, beobachtete zuerst Lassen<sup>5</sup>. Die Auswertung der Elektronenbeugungsdiagramme solcher Aufdampfschichten zeigte, daß das Silber auf der Steinsalzunterlage eine einkristallähnliche Struktur angenommen hatte. Die Schicht bestand aus lauter gleich orientierten (achsenparallelen) Kristalliten. Die kristallographischen Achsen von Schicht und Unterlage waren parallel gerichtet.

Zahlreiche Versuche von Lassen und Brück<sup>6,7</sup> ergaben, daß oberhalb einer für jedes Metall charakteristischen Temperatur  $T_{\min}$  der 100-Steinsalzspaltfläche eine vollständige, azimuthal gut definierte Orientierung der aufgedampften Metallschichten auf der NaCl-Unterlage stattfindet.

Schichten, die unterhalb  $T_{\min}$  aufgedampft wurden, ergaben keine reinen Einkristall-Beugungsdiagramme. Neben den punktförmigen Einkristallinterferenzen werden noch Faserstrukturen-Interferenzen und Debye-Scherrer-Ringe beobachtet. Die Temperatur, bei der die erste Ausrichtung der Metalkristallachsen in der Berührungsebene (azimutale Orientierung) stattfindet, sei mit  $T_0$  bezeichnet. Unterhalb  $T_0$  aufgedampfte Schichten zeigen nur Debye-Scherrer-Ring- und Faserstrukturen-Diagramme.

<sup>3</sup> O. Haase, Z. Naturforschg. 11a, 46 [1956].

<sup>4</sup> Siehe A. Ladage, Diplomarbeit Hamburg 1955.

<sup>5</sup> H. Lassen, Phys. Z. 35, 172 [1934].

<sup>6</sup> H. Lassen u. L. Brück, Ann. Phys., Lpz. 22, 65 [1935].

<sup>7</sup> L. Brück, Ann. Phys., Lpz. 26, 233 [1936].

## 2.2. Vorliegende Arbeiten

Viele Arbeiten beschäftigen sich mit der Wiederholung der L a s s e n s c h e n Versuche<sup>8-16</sup>. Insbesondere stand die „klassische“ Kombination Silber-Steinsalz im Mittelpunkt der Untersuchungen. Ziel und Zweck dieser Arbeiten war:

- a) die gefundenen Orientierungen der Metallschichten auf der Steinsalzunterlage zu verstehen und eine allgemeine Theorie des orientierten Wachstums aufgedampfter Metallschichten auf Alkalihalogenidunterlagen zu entwickeln,
- b) den Aufbau der Aufdampfschicht zu ermitteln,
- c) das Phänomen der Zwillingsbildung in dünnen Metallschichten eingehend zu studieren.

In diesem Kapitel sollen nun die Arbeiten, die den ersten Punkt betreffen, näher diskutiert werden.

Zunächst besaßen die Deutungsversuche der Orientierungsvorgänge rein phänomenologischen Charakter. Man suchte Strukturanalogien zwischen Schicht und Unterlage auf und fand, daß man durch reine Ähnlichkeitsbetrachtungen einen großen Teil der beobachteten Orientierungsphänomene plausibel machen konnte. So sollen sich beim Orientierungsvorgang geometrisch ähnliche Netzebenen von Schicht und Unterlage parallel zueinander legen. Dies ist z. B. der Fall beim Wachstum kubisch-flächenzentrierter Metalle mit 111-Ebenen auf Glimmerspaltflächen (Ähnlichkeit der trigonalen bzw. hexagonalen Symmetrie der sich berührenden Netzebenen), mit 100-Ebenen auf 100-Spaltflächen der kubisch-flächenzentrierten Alkalihalogenide (Ähnlichkeit der quadratischen Atomanordnung der Metallatome einerseits und der Ionenart der Unterlage andererseits) und von 110-Ebenen auf 100-Kalkspatspaltflächen (Ähnlichkeit der rechteckigen Atomanordnung in den Berührungsnetzebenen).

Geht man nun einen Schritt weiter, indem man eine Übereinstimmung der Gitterkonstanten innerhalb bestimmter Grenzen korrespondierender Gittergeraden fordert, so stellt man fest, daß diese in vielen Fällen sehr schlecht ist.

Nach Ansicht vieler Autoren dürfen die relativen Gitterkonstantendifferenzen einen bestimmten Wert nicht überschreiten, damit überhaupt eine Orientierung stattfinden kann (Toleranzweite, misfit). Im umgekehrten Fall, nämlich beim orientierten Wachstum von Alkalihalogeniden auf Metalleinkristallen, existiert nach J o h n s o n<sup>17</sup> eine Toleranzweite von maximal 10%. Ist die relative Gitterkonstantendifferenz größer, findet keine Orientierung statt.

Bei orientiertem Aufwachsen von Metallen auf Alkalihalogenidspaltflächen ist im allgemeinen die Toleranzweite noch viel größer. Kupfer z. B. wächst auf einer KJ-Spaltfläche noch einkristallin und kantenparallel auf, obwohl die Gitterkonstante von KJ fast doppelt so groß ist wie die von Kupfer. ( $d_{Cu}=3,61$ ,  $d_{KJ}=7,07$  Å, misfit  $(d_{KJ}-d_{Cu})/d_{KJ}=47,5\%$ ).

<sup>8</sup> H. Becker, Dissertation Universität Köln 1951.

<sup>9</sup> L. Brú u. M. K. Gharpurey, Proc. Phys. Soc. (A) **64**, 283 [1954].

<sup>10</sup> O. G. Engel, J. Res. Nat. Bur. Stand. **50**, 249 [1953].

<sup>11</sup> O. Goche u. H. Wilman, Proc. Phys. Soc. **51**, 625 [1939].

<sup>12</sup> H. Göttsche, Z. Phys. **134**, 517 [1953].

<sup>13</sup> A. Goswami, J. Sci. Industr. Res. (Delhi) **13B**, 677 [1954].

Man ist aber trotzdem in der Lage, die beobachteten Orientierungen zu erklären, wenn man nur eine Zelle des aufgedampften Metalls betrachtet. Man fordert<sup>7</sup>, daß die Entfernungssumme korrespondierender Ag-Atome und Cl<sup>-</sup>-Ionen ein Minimum werden soll. Diese Forderung erscheint plausibel, wenn man von der Annahme ausgeht, daß die Metallatome nach Abgabe ihrer Sublimationsenergie einen Platz auf der Unterlage einnehmen, der energetisch am günstigsten ist, daß also die Ag-Atome sich möglichst nahe an die Cl<sup>-</sup>-Ionen z. B. legen, dabei aber unter sich die Gitterkonstante des kompakten Silberkristalls besitzen.

Betrachtet man nun aber die benachbarten Zellen, so kommt man in große Schwierigkeiten, da die Gitterkonstantendifferenz oder der misfit in wachsender Entfernung von der betrachteten Ausgangszelle immer größer wird. Man muß vielmehr annehmen, daß die erste Zelle, die sich nach dem Gesetz der minimalen Abstandssumme auf die Unterlage orientiert hat, den Keim für ein weiteres orientiertes Wachstum der gesamten Silberschicht bildet.

Einen anderen Erklärungsversuch gab M e n z e r<sup>18</sup>, indem er das Phänomen der Zwillingsbildung zur Erläuterung des Orientierungsvorganges heranzog. Er nahm an, daß sich 122-Ebenen direkt auf die NaCl-Unterlage legen. Für diesen Fall liegen gute Übereinstimmungen der Gitterkonstanten vor. Aus dieser Orientierung geht dann durch Zwillingsbildung nach 111-Ebenen die beobachtete kantenparallele Orientierung der Schicht hervor. Gegen diese Auffassung sprechen aber die Experimente von R a e t h e r<sup>19</sup>, der die Silberschichten von der Unterlage ablöste und die der Unterlage zugekehrte Seite mittels Elektronenbeugung in Reflexion untersuchte. Er fand keine primäre 122-Orientierung der Schicht. Ferner tritt in sehr dünnen Schichten keine Zwillingsbildung auf<sup>9</sup>, was auch im Rahmen dieser Arbeit wiederholt bestätigt werden konnte. Außerdem gilt die von M e n z e r gefundene Übereinstimmung der Gitterkonstanten nur für NaCl-Unterlagen und Metalle mit  $d \approx 4$  Å.

Ein sehr wichtiger Faktor bei den Orientierungsvorgängen wurde von den Verfassern der oben besprochenen Arbeiten nicht herangezogen, nämlich die der Unterlage zugeführte Wärmeenergie. Hier ist eine Arbeit von E n g e l<sup>10</sup> zu erwähnen. Engel nimmt an, daß die Orientierung einer Metallschicht auf einer Steinsalzspaltfläche erst dann einsetzen kann, wenn die Metallatome, die die erste Schicht auf der Unterlage bilden, vorher ionisiert werden. Eine monomolekulare Schicht von AgCl z. B. stellt dann das Bindeglied zwischen Schicht und Unterlage dar. Woher nimmt nun das Silberatom die notwendige Ionisationsenergie? Engel stellt folgende Energiebilanz auf:

1. Durch die Berührung des Metallatoms mit einem Dielektrikum wird die Ionisationsenergie um den Faktor  $1/\epsilon_s$  herabgesetzt. Da sich das Atom nicht im Inneren des Dielek-

<sup>14</sup> F. Kirchner u. H. Cramer, Ann. Phys., Lpz. **33**, 138 [1938].

<sup>15</sup> F. Kirchner u. L. Lassen, Ann. Phys., Lpz. **24**, 113 [1935].

<sup>16</sup> H. Richter u. H. Knödler, Z. Naturforschg. **9a**, 147 [1954].

<sup>17</sup> J. Johnson, J. Appl. Phys. **21**, 449 [1950], **22**, 797 [1951]; Nature, Lond. **166**, 189 [1950].

<sup>18</sup> G. Menzer, Z. Kristallogr. (A) **99**, 410 [1938].

<sup>19</sup> H. Raether, Erg. exakt. Naturw. **24**, 54 [1951].

trikums befindet, sondern nur auf der Oberfläche, berücksichtigt Engel dies durch den Faktor  $\alpha$ .

2. Durch Bildung eines F-Zentrums im Alkalihalogenidkristall durch das frei gewordene Elektron wird ein weiterer Energiebetrag  $E_F$  frei.

3. Die Coulomb-Energie der Bindung AgCl steht ebenfalls zur Verfügung. Der Energiebetrag, der an der nach 1. herabgesetzten Ionisationsenergie fehlt, muß durch die thermische Energie der Unterlage aufgebracht werden, also

$$E_{th} = (E_{Ion}/\alpha \varepsilon) - E_F - E_{Coul}. \quad (1)$$

Somit besteht nach Engel ein Zusammenhang zwischen den Orientierungstemperaturen und den Ionisationsenergien der Metalle. Die Möglichkeiten einer quantitativen Durchrechnung dieser Theorie sind aber sehr beschränkt. Da sich die Orientierungstemperaturen um etwa  $50^\circ$  unterscheiden, müssen die Energiewerte bis auf 1/200 eV bekannt sein. Dies ist aber eine unerreichbare Genauigkeit. Zur Gültigkeit dieser Vorstellungen überhaupt siehe Kap. 2.4.

Einen Zusammenhang der Orientierungstemperaturen mit anderen Daten geben Neuhaus und Noll<sup>20</sup>. Sie machen nicht eine Eigenschaft des verdampften Metalls für die Orientierungstemperatur verantwortlich, sondern eine Eigenschaft der Unterlage, nämlich die Härte. Bei harten Unterlagen soll durch eine „thermische Trägeranregung“ eine die Orientierung bewirkende „Reaktionsbereitschaft“ der Unterlage erzeugt werden. Je härter die Unterlage ist, desto höher ist bei gleichem Metall die Orientierungstemperatur.

### 2.3. Versuchsergebnisse

Um weiter in dem Verständnis der vorliegenden Orientierungsphänomene voranzukommen, erwies es sich als notwendig, systematische Versuche durchzuführen. Während bisher in der Literatur fast ausschließlich über das orientierte Wachstum von Metallschichten auf Steinsalz berichtet wurde, werden im folgenden Kapitel die Ergebnisse aller Kombinationen zwischen den fünf kubisch-flächenzentrierten Metallen Ag, Au, Al, Pd und Cu und den vier Alkalihalogeniden LiF, NaCl, KCl und KJ mitgeteilt.

Mit Hilfe des in Kapitel 1 beschriebenen Verfahrens wurden Metallschichten auf 100-Alkalihalogenidspaltflächen aufgedampft. Die Temperatur der Unterlage (der Spaltfläche) wurde bestimmt und die Struktur der aufgedampften Schicht mittels Elektronenbeugung untersucht. Das benutzte Verfahren hatte den Vorteil, daß die Struktur der Schicht unmittelbar nach dem Aufdampfen ermittelt werden konnte, da mit Elektronenbeugung in Reflexion gearbeitet wurde. Es konnten also die Strukturen

dünnster Schichten untersucht werden. In vielen Fällen erhielt man die Beugungsdiagramme der Schicht und der Unterlage gleichzeitig. Dabei sind die Reflexe der Unterlage durch den Brechungseffekt der Elektronenstrahlen an der glatten Oberfläche des Unterlagekristalls verschoben und senkrecht zur Oberfläche verbreitert, während die Reflexe, die der Aufdampfschicht zuzuordnen sind, Durchstrahlungscharakter besitzen. Die aufgedampfte Schicht besteht also aus lauter Kristallhaufen, die von den Elektronenstrahlen durchstrahlt werden.

Die niedrigsten Temperaturen  $T_0$  und  $T_{min}$ , die bei den häufig wiederholten Aufdampfversuchen ermittelt wurden, sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Die angegebenen Werte können bis  $20^\circ$  C tiefer liegen, da bei den Versuchsreihen die Temperatur der Unterlagekristalle in Intervallen von  $20^\circ$  C verändert wurde. Es ist hier zu bemerken, daß die niedrigsten Temperaturen, bei denen überhaupt eine Orientierung festgestellt wurde (Tab. 1), oder eine vollständige Orientierung beobachtet wurde (Tab. 2), bei solchen Schichten gemessen wurden, die sehr dünn<sup>21</sup> (optisch durchsichtig) waren.

	Ag	Au	Al	Pd	Cu
LiF	150°	150°	165°	150°	100°
NaCl	100°	120°	165°	150°	100°
KCl	80°	100°	150°	150°	80°

Tab. 1.

Temperaturwerte  $T_0$  für beginnende azimutale Orientierung.

Die Werte für KJ in Tab. 1 konnten aus experimentellen Gründen (Aufladungserscheinungen am Kristall bei Elektronenbestrahlung im Temperaturbereich unter  $80^\circ$  C (siehe auch Kap. 3.2) nicht genau bestimmt werden. Sie liegen etwa zwischen  $30^\circ$  und  $70^\circ$  C.

	Ag	Au	Al*	Pd	Cu
LiF	340°	440°	350°	400°	250°**
NaCl	150°	400°	300°	250°	150°**
KCl	130°	380°	280°	250°	150°**
KJ	80°	185°	—	200°	120°

\* vollständige 111-Orientierung, \*\* in sehr dünner Schicht.

Tab. 2. Temperaturwerte  $T_{min}$  für vollständige kantenparallele Orientierung.

nicht sinnvoll. Denn wir hatten bereits festgestellt, daß die aufgedampfte Metallschicht aus vielen kleinen Kristallhaufen besteht, von denen jeder einzelne sehr viel größer sein kann als ein Schichtdickenmittelwert, den man messen könnte.

<sup>20</sup> A. Neuhaus u. W. Noll, Naturw. 32, 76 [1944].

<sup>21</sup> Eine Schichtdickenmessung ist bei diesen sehr dünnen Schichten, abgesehen von den Schwierigkeiten, die eine solche Messung macht (etwa nach dem Tolansky-Verfahren), auch



Auffällig ist die Abhängigkeit der Orientierungstemperatur von der „Schichtdicke“ beim Kupfer. Während Brück<sup>7</sup> als  $T_{\min}$  für Kupferschichten, die noch vom Unterlagekristall (NaCl) ablösbar waren, also mindestens 250 Å dick waren, 300° C ermittelte, ergaben sich bei diesen Versuchen für sehr dünne Schichten Temperaturen von 150° C. Vergrößerte man die Schichtdicke, indem man nachträglich noch etwas Kupfer hinzudampfte, so trat Desorientierung ein. Erst bei einer Unterlagetemperatur der NaCl-Spaltplättchen von 300° wuchs die Schichtdicke ein-kristallin weiter.

Auch bei anderen Metallen machte sich dieser Effekt bemerkbar. So lieferte Aluminium, auf LiF aufgedampft, schon gut azimuthal orientierte Schichten bei 165° C. Die *vollständige* azimuthale Orientierung trat jedoch erst bei den in Tab. 2 angegebenen Temperaturen ein. Aluminium bildet unter den untersuchten Metallen insofern eine Ausnahme, daß es eine vollständige azimuthale Orientierung nach 111-Ebenen aufwies. Bei Aluminium wurde auch eine vollständige azimuthale Orientierung nach 100-Ebenen bei höheren Temperaturen gefunden (vgl. <sup>7</sup>). Gold, Silber und Palladium zeigten unterhalb  $T_{\min}$  eine teilweise Orientierung nach den Oktaederflächen 111. Kupfer orientierte sich nie mit einer 111-Ebene zur Unterlage. Bei den zuletzt erwähnten Metallen (Ag, Au, Pd und Cu) war eine *vollständige* azimuthale Orientierung nur nach den Würfelsebenen (100-Ebenen) zu erhalten.

Palladium und Kupfer zeigten unterhalb  $T_{\min}$  auch eine 110-Orientierung, von der jedoch bei Schichten, die oberhalb  $T_{\min}$  aufgedampft wurden, nichts mehr zu bemerken war.

Nach Ansicht von Lassen und Brück<sup>6</sup> und Rüdiger<sup>27</sup> soll bei zunehmender Schichtdicke ein bevorzugtes Wachstum der schon in dünner Schicht orientierten Kristallite stattfinden, so daß die unorientierten Kristallite durch das schnellere Wachstum der orientierten überdeckt werden. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen wurde eine solche Abhängigkeit der Orientierung von der Schichtdicke bei konstanter Unterlagetemperatur nicht gefunden. Die Mehrzahl der Versuche zeigten zunehmende Desorientierung mit steigender Schichtdicke.

## 2.4. Diskussion der Ergebnisse

Die in Tab. 2 aufgeführten Temperaturen  $T_{\min}$  für eine vollständige azimuthale Orientierung der Gastsubstanz zeigen einen bemerkenswert guten Gang mit der Gitterkonstanten der Alkalihalogenidunterlage. Mit LiF als Unterlage ergaben sich die höchsten Temperaturen ( $d_{\text{LiF}} = 4,02$  Å), für KJ ( $d_{\text{KJ}} = 7,07$  Å) die niedrigsten.

Dies Ergebnis war nach Kap. 2.2 gar nicht zu erwarten. Denn die Gitterkonstanten von Gold und Lithiumfluorid unterscheiden sich nur um 2%, während die Gitterkonstanten von Kupfer und Kaliumjodid um 47,5% voneinander abweichen. Trotzdem war für das Paar Cu/KJ nur eine sehr geringe Erwärmung der Spaltfläche nötig, um eine Orientierung herbeizuführen, während im Falle Au/LiF die LiF-Spaltfläche eine Temperatur von 440° C besitzen mußte. Daraus ist eindeutig der Schluß zu ziehen, daß die relative Gitterkonstantendifferenz von aufgedampften Metallen und Alkalihalogenidspaltfläche keine ausschlaggebende Rolle beim orientierten Wachstum der Metallschicht spielt.

Wie schon in Kap. 2.2 erwähnt, wurde von Neuhaus<sup>22</sup> die Härte der Unterlage für die verschiedenen Orientierungstemperaturen verantwortlich gemacht. In Tab. 3 sind daher auch die Härten nach Mohs aufgeführt. Es ergibt sich ein sehr deutlicher Zusammenhang zwischen größerer Härte und steigender Orientierungstemperatur, dessen physikalische Erklärung noch aussteht. Das härteste Material (LiF) weist auch die höchsten Temperaturen, das weichste (KJ) die niedrigsten Temperaturwerte auf.

	Härte n. Mohs	$d$ Å	$\alpha$ cm <sup>3</sup>	$\epsilon$	$E_F$ eV
LiF	3,0	4,02	$0,92 \cdot 10^{-24}$		5,0
NaCl	2,5	5,63	3,26	5,8	2,7
KCl	2,0	6,28	4,12	4,9	2,2
KJ	1,5	7,07	7,48		1,8

Tab. 3. Härte, Gitterkonstante  $d$ , Polarisierbarkeit<sup>23, 24</sup>  $\alpha$ , Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  und bei Bildung eines F-Zentrums freiwerdende Energie<sup>25</sup>  $E_F$  von Alkalihalogenidkristallen.

Nach der Ionisationstheorie von Engel<sup>10</sup> müßten die Orientierungstemperaturen abhängig sein von der Dielektrizitätskonstanten der Unterlage und von dem Energieüberschuß bei der Bildung eines

<sup>22</sup> A. Neuhaus, Fortschr. Mineralogie **29/30**, 136, [1950/51].

<sup>23</sup> K. Fajans u. G. Joos, Z. Phys. **23**, 1 [1924].

<sup>24</sup> M. Born u. W. Heisenberg, Z. Phys. **23**, 388 [1924].

<sup>25</sup> K. Przibram, Verfärbung und Lumineszenz, Wien 1953.

F-Zentrums. Diese Werte ergeben in Gl. (1) eingesetzt z. B. für KCl (kleinere Dielektrizitätskonstante und kleinere Energie bei der Bildung eines F-Zentrums als bei Steinsalz, siehe Tab. 3) eine sehr viel höhere Temperatur für eine Orientierung auf einer KCl-Spaltfläche als für NaCl als Unterlagekristall. Das entgegengesetzte Ergebnis wurde beobachtet. Die Ionisierungstheorie gibt also die experimentellen Tatsachen nicht richtig wieder.

Welches Bild kann man sich nun von dem Vorgang des orientierten Wachstums der Metalle auf Alkalihalogenidspaltflächen machen, das sich mit den vorliegenden experimentellen Tatbeständen in Einklang bringen läßt? Dazu diskutieren wir die Frage, welche Plätze die Metallatome auf der Spaltfläche einnehmen.

Die Elektronenhüllen der Alkaliionen und der Halogenionen besitzen Edelgasstruktur. Die Elektronenhülle des aufgedampften Metallatoms wird also in beiden Fällen von den abgeschlossenen Elektronenschalen der Spaltflächenionen abgestoßen. Das hat eine Polarisierung der Metallatome zur Folge: Die Metallatome bilden kleine Dipole, deren negative Ladung von der Spaltfläche weg- und deren positive zur Spaltfläche hingerrichtet ist. Aus diesem Grunde werden die polarisierten Metallatome ihren Platz in der Nähe der Halogen-Ionen einnehmen.

Dort führen die Metallatome Wärmeschwingungen aus, die der Temperatur der Spaltfläche und der elektrostatischen Bindung der polarisierten (nicht ionisierten!) Metallatome mit den Halogenionen entsprechen. Besitzen diese nur eine geringe Amplitude, so kann ein Metallatom mit dem in der benachbarten Potentialmulde nicht in Wechselwirkung treten. Dies ist erst bei einer Temperatur  $T > T_{\min}$  möglich, für die der Energiebetrag  $kT$  in die Größenordnung der elektrostatischen Bindungsenergie kommt. Die Metallatome nähern sich dann, und falls mehrere Atome zusammentreten, werden die Gitterkräfte der metallischen Bindung wirksam. Erst dann kann sich ein Kristallkeim des aufgedampften Metalls auf der Spaltfläche bilden, der dann nach eigenen Gesetzen weiterwächst. Da aber die einzelnen Metallatome auf Grund des kristallinen Charakters der Spaltfläche zueinander orientiert waren, wird auch der Keim diese Orientierung beibehalten. Insbesondere werden die 110-Richtungen von Schicht und Unterlage parallel bleiben, da in dieser Richtung die Entfernung zum nächsten Nachbarn (Metallatom bzw. Halogenion) ein Minimum

ist und außerdem die positiv geladenen Alkaliionen den geringsten Einfluß auf die polarisierten Metallatome ausüben.

Die Frage, warum sich von den verschiedenen Netzebenen, die eine 110-Gittergerade enthalten, die 100-Netzebenen bevorzugt auf die Unterlage legen, kann damit beantwortet werden, daß die 110- und die äquivalenten  $\bar{1}\bar{1}0$ -Gittergeraden in der Spaltfläche senkrecht aufeinander stehen. Diese Beziehung ist bei der Aufdampfschicht nur bei der 100-Netzebene realisiert. Es liegt dann achsenparalleles Wachstum der Schicht auf der Unterlage vor.

Die Abhängigkeit der Orientierungstemperatur von der Unterlage wird verständlich durch die Polarisation der Ionen an der Spaltfläche. Innerhalb eines Alkalihalogenidkristalls des kubisch-flächenzentrierten Systems besitzt jedes Ion sechs nächste Nachbarn entgegengesetzten Vorzeichens in symmetrischer Anordnung. Bei einer Spaltfläche fehlt diese Symmetrie. Bei einem Halogenion der Spaltfläche wirkt sich diese Tatsache so aus, daß die Elektronenhülle des Halogens weiter in das Kristallinnere hineingezogen und der positive Atomrumpf etwas nach außen gedrückt wird. Dies ist um so mehr der Fall, je größer die Polarisierbarkeit der Halogenionen ist. Sie ist bei den F<sup>-</sup>-Ionen am geringsten, dann folgen die Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> und schließlich die J<sup>-</sup>-Ionen. Entsprechende Überlegungen gelten für die Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup>-Ionen.

Durch den Einfluß der Polarisation der Ionen an der Spaltfläche werden die Potentialverhältnisse gegenüber den polarisierten Metallatomen abgeändert. Bei den stark polarisierbaren Halogenionen wird die negative Ladung der Ionen durch den Einfluß der Polarisation herabgesetzt und dadurch die Bindung mit den Metallatomen vermindert. So findet man die stärkste Bindung zwischen den Metallatomen und den Fluorionen, die schwächste dagegen zwischen den Metallatomen und den Jodionen. Der Energiebedarf der aufgedampften Metallatome, um mit den benachbarten in Wechselwirkung zu treten, ist also bei LiF am größten, bei KJ am niedrigsten.

Wie aus Tab. 2 hervorgeht, folgen die gemessenen Temperaturen den oben gemachten theoretischen Überlegungen. Es geht sogar sehr deutlich durch Vergleich von Tab. 2 und 3 hervor, daß die Differenz der Orientierungstemperaturen zwischen LiF und NaCl (Silber: 190°) und zwischen KCl und KJ (Silber: 50°) größer ist als zwischen NaCl und KCl (Silber: 20°). Dies ist auch zu erwarten, da

die Differenzen in der Polarisierbarkeit der verschiedenen Unterlagen den gleichen Gang haben.

Besitzt die Spaltfläche noch nicht die Temperatur  $T_{\min}$ , so können sich keine orientierten Kristallkeime bilden, da die Metallatome, die in den Potentialmulden der Spaltfläche liegen, noch nicht miteinander in Wechselwirkung getreten sind. Sie können daher auch nicht die Orientierung, die sie auf Grund der periodischen Ionenanordnung in der Spaltfläche besitzen, in die Metallschicht übertragen. Es findet dann keine azimutale Orientierung statt.

### 2.5. Zusammenfassung

Es wurden die Orientierungstemperaturen der kubisch-flächenzentrierten Metalle Ag, Au, Al, Pd und Cu auf Spaltflächen der Alkalihalogenide LiF, NaCl, KCl und KJ bestimmt. Es ergab sich ein Gang der Temperatur mit der Unterlage. Dieser wurde erklärt durch die verschiedene Polarisierbarkeit der Ionen an der Spaltfläche. Ein Zusammenhang der Orientierungsvorgänge mit wachsender relativer Gitterkonstantendifferenz zur Unterlage und dem Ionisationspotential der Metallatome wurde nicht gefunden. Alle gefundenen Orientierungen weisen eine Parallelität der 110-Atomketten von Schicht und Unterlage auf.

## 3. Durch Temperaturbehandlung nachträglich bewirkte Orientierung aufgedampfter Metallschichten

### 3.1. Einführung

Eine Temperaturabhängigkeit der Orientierung aufgedampfter Metallschichten beobachtete Dixit<sup>26</sup>. Seine auf amorphe Unterlagen (Glas, poliertes Molybdänblech) aufgedampften Metalle (Ag, Al und Zn) zeigten eine Abhängigkeit ihrer Textur (Faserstruktur, eindimensionale Orientierung) von der Temperatur. Bei einer Temperatur  $T_{111}$  legten sich 111-Ebenen parallel zur Unterlage, bei  $T_{100} > T_{111}$  die 100-Ebenen und bei  $T_{110} > T_{100}$  schließlich die 110-Ebenen. Er stellt das Modell eines zweidimensionalen van der Waals-Gases auf, das eine monoatomare Metallschicht auf der Unterlage darstellen soll. Er setzt also an

$$\pi A = RT. \quad (2)$$

$\pi$  zweidimensionaler Druck (Oberflächenspannung),  
 $A$  Fläche, die ein Atom auf der Unterlage einnimmt,  
 $R$  Gaskonstante,  $T$  absolute Temperatur.

Es folgt aus der van der Waals-Gleichung

$$A_{111} : A_{100} : A_{110} = T_{111} : T_{100} : T_{110}.$$

Da für die Fläche, die ein Atom auf der Unterlage einnimmt, gilt

$$A_{111} < A_{100} < A_{110},$$

so folgt

$$T_{111} < T_{100} < T_{110},$$

wie auch von Dixit beobachtet wurde. Durch diese Gleichung bekommt Dixit einen Zusammenhang zwischen der Orientierung (bestimmt durch die „Fläche“ eines Atoms) und der Temperatur.

Rüdiger<sup>27</sup> fand eine Abhängigkeit der Orientierung von Au, Ag und Pd auf Kalkspatpaltflächen von der Temperatur. Hier legten sich wie bei den Versuchen von Dixit bei wachsender Temperatur zunächst 111-, dann 100- und schließlich 110-Ebenen parallel und orientiert zur Unterlage.

Elleman und Wilman<sup>28</sup> erhitzen auf NaCl aufgedampfte PbS-Schichten, die vorher völlig unorientiert waren. Die polykristalline Schicht ging nach Erwärmen auf 250° C nach wenigen Minuten in eine gut orientierte einkristalline Schicht über.

In folgenden Kapiteln wird über die Ergebnisse berichtet, die erhalten wurden, wenn man auf Alkalihalogenidspaltflächen Metalle bei Zimmertemperatur aufdampft und sie nachher auf höhere Temperaturen erhitzt.

### 3.2. Versuchsergebnisse

Nach dem in Kap. 1 beschriebenen Verfahren wurden im Vakuum von etwa  $2 \cdot 10^{-5}$  Torr Metalle des kubisch-flächenzentrierten Systems (Au, Ag, Al, Pd und Cu) auf frische 100-Spaltflächen der Alkalihalogenide LiF, NaCl, KCl und KJ aufgedampft. Die Temperatur der Spaltfläche betrug 20° C (Zimmertemperatur). In manchen Fällen war es nötig, die Temperatur der Spaltfläche auf 50° bis 60° zu erhöhen, um Aufladungserscheinungen am Kristall zu vermeiden, die bei der Reflexion des Elektronenstrahls am Objekt bei Zimmertemperatur entstehen.

<sup>26</sup> K. R. Dixit, Phil. Mag. (7) **16**, 1049 [1933].

<sup>27</sup> O. Rüdiger, Ann. Phys., Lpz. **30**, 505 [1937].

<sup>28</sup> A. I. Elleman u. H. Wilman, Proc. Phys. Soc. (Lond.) **61**, 164 [1948].

Aufgedampfte Schichten, die auf diese Art hergestellt wurden, zeigten im Interferenzbild Debye-Scherrer-Ringe (Abb. 2\*). Die Metallkristalle liegen also völlig regellos und unorientiert auf der Spaltfläche. Durch Erhöhen des Heizstromes im Kristallofen wurden dann die hergestellten Schichten, die sich noch auf der Unterlage befanden, auf höhere Temperaturen (einige Grad höher als  $T_{\min}$ ) gebracht. Auf den Interferenzringen, die vorher eine gleichmäßige Intensitätsbelegung aufwiesen, zeigten sich nach einer gewissen Zeit zunächst einige verwaschene Intensitätsmaxima. Mit zunehmender Temperatur wurden die Debye-Scherrer-Ringe immer schärfer, und die verwaschenen Maxima wandelten sich in scharfe Laue-Punkte um. Die Zeit, die verstreichen mußte, um diesen Vorgang auf dem Leuchtschirm der Apparatur verfolgen zu können, hängt sehr von der Schichtdicke des aufgedampften Metalls ab. Dünne Schichten (auf dem Kristall mit dem Auge nicht sichtbar) wandelten sich innerhalb 20 Min. in orientierte Einkristalle um. Dickere Schichten (noch durchsichtig) benötigten für diesen Vorgang etwa 1 Stde. Sehr dicke Schichten (undurchsichtig) wiesen auch nach mehreren Stunden Temperaturbehandlung keine Änderung ihrer polykristallinen Struktur auf. Die angegebenen Zeiten, nach denen eine Orientierung eintritt, verkürzen sich, wenn man mit der Temperatur weit über  $T_{\min}$  hinausgeht.

Die beobachteten verwaschenen Interferenzmaxima verändern ihren Ort auf den Debye-Scherrer-Ringen nicht, wenn das Azimut (Einstrahlwinkel in der Schichtebene, bezogen etwa auf eine 100-Richtung der Unterlage) verändert wurde. Die vorher unorientierte Schicht hat sich also in eine Schicht mit Faserstruktur umgewandelt. Faserstruktur bedeutet, daß sich bestimmte Netzebenen parallel zur Oberfläche der Unterlage gelegt haben, aber noch keine feste Winkelbeziehung zu den Achsen in der Unterlage besitzen. Da die Ebenen, die sich parallel zur Oberfläche legten, Netzebenen geringster Oberflächenenergie (111-, 100- und 110-Ebenen) sind, spricht man von einer Textur oder nicht-azimutalen Orientierung der Schicht. Dünne Schichten von Gold, Silber und Palladium zeigten unter gleichen Bedingungen Texturen nach 111-, 100- und 110-Ebenen, während dünne Aluminiumschichten nur solche nach 111- und 100-Ebenen, dünne Kupferschichten nur solche nach 100- und 110-Ebenen zeigten. Eine Tem-

peraturabhängigkeit der Texturen, wie Dixit<sup>26</sup> bei Aufdampfschichten auf amorpher Unterlage fand, wurde nicht beobachtet.

Werden die Schichten allmählich auf Temperaturen erhitzt, die in Tab. 2 angegeben sind, so fand nach einer Wartezeit eine vollständige azimutale Orientierung der Schichten statt, falls sie, wie schon erwähnt, nicht zu dick (d. h. nicht undurchsichtig) waren. Diesem Orientierungsvorgang parallel wurde ein Schärfwerden der Interferenzringe und -punkte beobachtet. Das bedeutet eine Vergrößerung der Kristallite.

Im Gegensatz zu den Laue-Diagrammen solcher Schichten, die oberhalb  $T_{\min}$  aufgedampft wurden, also von vornherein eine Einkristallstruktur besitzen, weisen die getemperten Schichten noch eine große Anzahl von weiteren Interferenzpunkten auf, deren Ursprung im nächsten Kapitel näher erläutert wird. Weitere Schlüsse über die Struktur der getemperten Aufdampfschichten werden dann in Kap. 3.4 gezogen.

### 3.3 Auswertung der Laue-Diagramme

Die Abb. 3 und 4 zeigen als Beispiel ein Punktdiagramm einer getemperten Silberschicht, die bei Zimmertemperatur aufgedampft wurde und nachträglich auf  $T > T_{\min}$  erhitzt wurde. Getemperte Gold-, Aluminium-, Palladium- und Kupferschichten weisen ähnliche Beugungsdiagramme auf. Die Auswertung der Elektronenbeugungsbilder geschieht mit Hilfe der theoretisch konstruierten Diagramme Abb. 5a bis 5n. Eine Überlagerung dieser Diagramme (Abb. 6) wird mit dem beobachteten Interferenzbild verglichen.

Es gelingt die Zuordnung der beobachteten Interferenzpunkte mit dem Überlagerungsdiagramm.

Wir finden folgende Orientierungen: 111-, 100-, 011, 511-, 122-, 411- und 211-Orientierungen sowie noch zwei weitere, die mit 100\* und 111\* bezeichnet werden. Orientierung bedeutet in diesem Zusammenhang folgendes: Es werden Kristallite beobachtet, deren 111-, 100-, 011-, 511-, 122-, 411- und 211-Ebenen parallel zur Unterlage liegen. Es bedeutet nicht, daß tatsächlich diese Ebenen unmittelbar auf der Spaltfläche aufgewachsen sein müssen. Nur „primäre“ Orientierungen sind unmittelbar mit der Spaltfläche in Berührung. Andere Orientierungen können durch Verwachsungen innerhalb der Schicht hervorgerufen werden, sie sind also „sekundäre“ Orientierungen. Alle beobachteten Kri-

\* Abb. 2 bis 4 und Abb. 9–12 auf Tafel S. 62 a und b.



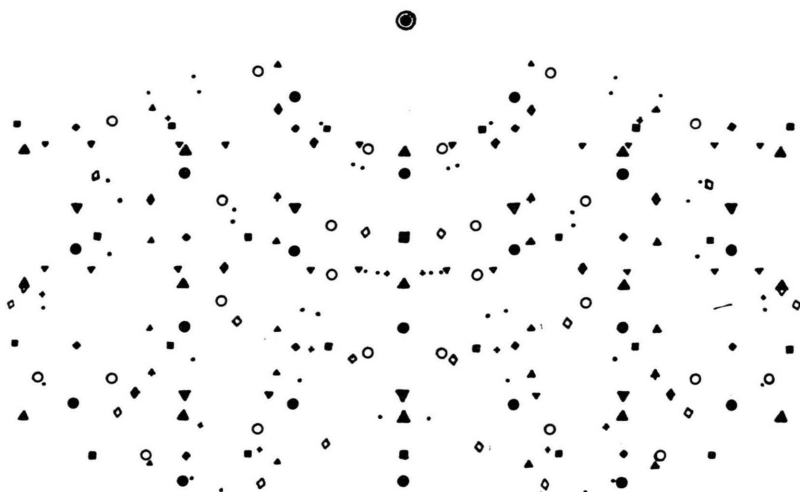


Abb. 6. Überlagerungsdiagramm der Abbildungen 5a bis 5n. Vergleiche die Beugungsaufnahmen Abb. 3 u. 4.

stallorientierungen haben (außer 100\* und 111\*) 110-Gittergeraden parallel zu 110-Gittergeraden der Unterlage (s. Kap. 2.4.).

Elektronenbeugungsaufnahmen solcher getemperter Metallschichten wurden bevorzugt im 110-Azimet gemacht. Die Diagramme sind in diesem Azimet am punktreichsten und geben wegen der 110-Gittergeraden-Parallelität zwischen den verschiedenen Kristallorientierungen der Schicht und der Unterlage am meisten Aufschluß über die Struktur der Aufdampfschicht.

### 3.3.1. Primäre Orientierungen

Als primäre Orientierungen sind die 111-, 100- und 110-Orientierungen anzusprechen, denn sie treten schon als Faserstrukturen bei wenig getemperten Schichten auf. Strahlt man längs einer Flächen-diagonalen der Unterlage (das ist eine 110-Richtung) ein, so erhält man die Beugungsbilder der drei Orientierungen im 110-Azimet (Abb. 5a bis 5c). Da aber die 110-Richtung vor der 110-Richtung der Unterlage keineswegs bevorzugt ist, kommen die Beugungsbilder der 111-Orientierung im 112-Azimet (Abb. 5d) und der 110-Orientierung im 100-Azimet (Abb. 5e) hinzu.

Die 100-Orientierung tritt mit ihren Beugungsreflexen am stärksten hervor. Dies ist nach den Überlegungen in Kap. 2.3. auch zu erwarten. Es ist hier noch zu erwähnen, daß bei einer Temperaturerhöhung weit über  $T_{\min}$  hinaus alle anderen Orientierungen zugunsten der Kristalle mit 100-Orientierung verschwinden. Da man bei den hier beschriebenen Versuchen nicht über die Verdampfungs-

temperatur der Unterlage hinaus erhitzen konnte, erhielt man nur in seltenen Fällen eine reine 100-Orientierung.

### 3.3.2. Zwillingsorientierungen

Alle kubisch-flächenzentrierten Metalle, die durch Aufdampfen im Hochvakuum hergestellt werden, zeigen eine deutliche Zwillingsbildung nach den Oktaederflächen (111-Ebenen). Die Auswertung von Elektronenbeugungsdiagrammen verzwilligter Schichten ist bekannt<sup>29,11,12</sup>. Die Verfasser dieser Arbeiten gingen aber stets von einer 100-Orientierung als Grundorientierung aus, um die Lage der Zwillingsreflexe zu berechnen. Es soll daher hier kurz die Ableitung der Zwillingsreflexe dargestellt werden, die man erhält, wenn man von einer beliebigen Grundorientierung ausgeht.

Das Reflexsystem eines Zwillingskristalls mit einer 111-Ebene als Zwillingssebene geht durch Spiegelung der Reflexe der Grundorientierung an je einer der vier 111-Richtungen des reziproken Gitters hervor. Dasselbe Reflexsystem bekommt man aber auch durch Drehung des Grundreflexsystems um die 110- bzw.  $\bar{1}\bar{1}0$ -Achse des reziproken Gitters mit dem Winkel  $\gamma = 70^\circ 31,5'$ . Eine entsprechende Drehung des Kristallgitters liefert einen Kristall in Zwillingsstellung. Welche Ebenen des Kristallgitters liegen nun nach einer solchen Drehung parallel zu einer vorgegebenen Unterlage? Wir gehen aus von einem Kristall, dessen 110-Richtung parallel zur Unterlage liegt, sonst aber beliebig orientiert ist.

<sup>29</sup> G. Menzer, Z. Kristallogr. (A) **99**, 378 [1938].



Gefunden wurden auf dem Beugungsdiagramm die 122-, 511- und 411-Orientierung (Abb. 5 f, g, h). Diese lassen sich also nach der obigen Rechnung als Zwillingskristalle zu den primären Kristallorientierungen deuten<sup>30</sup>.

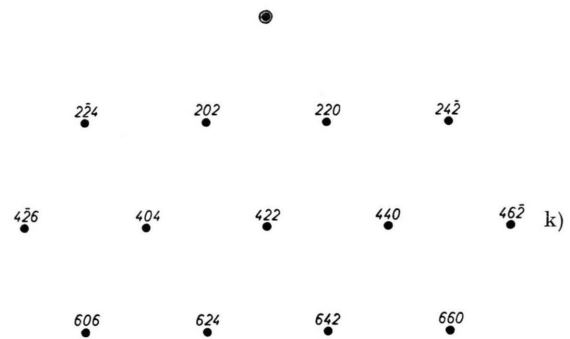
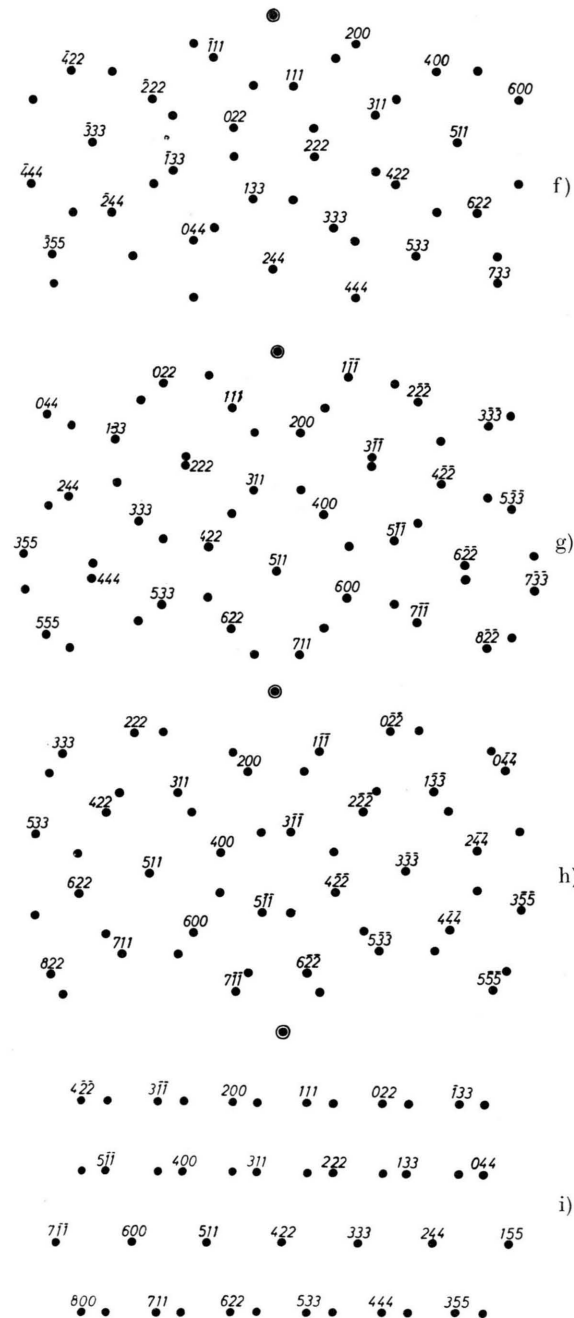


Abb. 5 f—k.

### 3.3.3. Weitere Orientierungen

a) Die 211-Orientierung. Auf zahlreichen Aufnahmen der Interferenzen an dünnen im Hochvakuum aufgedampften Metallschichten werden außer den in 3.3.1 und 3.3.2 besprochenen Reflexen der primären Orientierungen und ihren Zwillingskristallen noch Reflexe einer 211-Orientierung gefunden, siehe Abb. 5 i, k. Goswami<sup>13</sup> führte diese Reflexe auf eine zweimalige Zwillingsbildung zurück. Nach Tab. 4 ergibt eine zweimalige Zwillingsbildung der 100-Grundorientierung aber einen Kristall mit einer 447-Ebene parallel zur Unterlage (447-Orientierung). Die Winkeldifferenz zwischen je einem Reflex eines Beugungsdiagramms eines Kristalls mit einer 211- und einer 447-Orientierung im 110-Azimuth beträgt aber  $3,6^\circ$ , die noch gut auf den Beugungsaufnahmen meßbar ist. Eine Ausmessung der Reflexe entscheidet für die 211-Orientierung. Außerdem ist die 211-Orientierung schon zu beobachten, wenn in sehr dünnen Schichten noch nicht einmal eine primäre Zwillingsbildung aufgetreten ist, deren Vorhandensein Voraussetzung für eine sekundäre Zwillingsbildung ist.

Es wurde eben erwähnt, daß die 112-, bzw. 121- bzw. 211-Orientierung schon in sehr dünnen Schichten auftritt. Wir müssen sie daher zu den primären Orientierungen rechnen. Wie aber ist das Auftreten einer solchen Orientierung zu verstehen? In Abb. 8 sind die 100- und die 211-Orientierungen nebeneinander gezeichnet. Man stellt sofort fest, daß die 111-Ebene eines Kristalls in 100-Orientierung (linke Ecke) um den gleichen Winkel gegen die Unterlage geneigt ist wie eine 110-Ebene der Kristalle in 211-Orientierung. Wir haben hier also den Fall, daß sich zwei verschiedene (niedrig indizierte) Netzebenen des aufgedampften Metalls aufeinanderlegen.

<sup>30</sup> Im kubischen System Indizes vertauschbar.

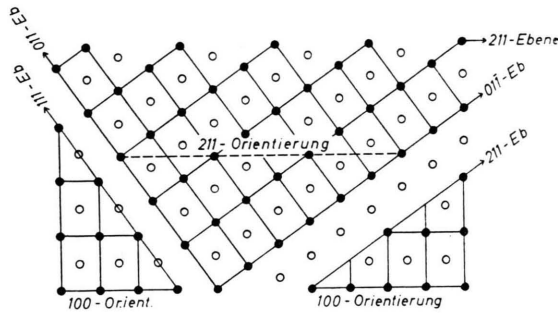


Abb. 8. Die 211-Orientierung.

- Atome der Schnittebene
- Atome der benachbarten Ebene

In der Abbildung muß es 100-Ebene statt 011-Ebene heißen.

b) Orientierte Verwachsungen von Kristalliten in der Aufdampfschicht. Der Effekt, daß sich niedrig indizierte Netzebenen aufeinanderlegen, und zwar orientiert, zeigt sich auch bei den noch nicht besprochenen, mit 100\*- und 111\*-bezeichneten Orientierungen. Bezüglich der Kristallachsen der Unterlage bzw. den Achsen eines Kristalls in 100-Orientierung stehen die Achsen der beiden zuletzt genannten Kristallorientierungen in keiner rationalen Beziehung. Die 100\*-Orientierung wurde bei allen untersuchten Metallen gefunden, die 111\*-Orientierung nur bei Silber und Palladium.

Legt sich ein Kristallit mit einer 100-Ebene auf eine 111-Ebene eines nach einer Würfel­fläche (100-Ebene) orientierten Kristalls, so erhalten wir einen Kristall, dessen Orientierung mit 100\* bezeichnet wurde. Im reziproken wie auch im Kristallgitter liegen für diesen Fall eine 100-Richtung der 100\*-Orientierung und eine 111-Richtung der 100-Grundorientierung parallel zueinander (Abb. 5 m).

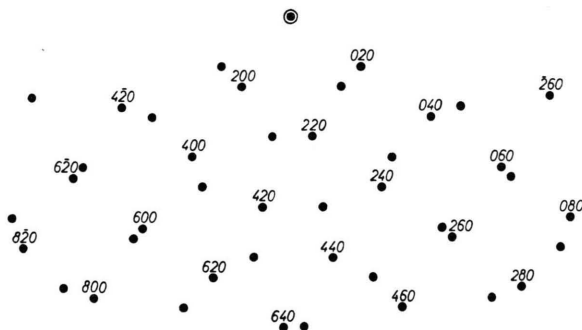


Abb. 5 m.

Legt sich ein Kristallit mit einer 111-Ebene auf eine Würfelebene eines Kristalls, der mit einer 111-Ebene auf der Unterlage liegt, so entsteht eine

weitere Orientierung, die mit 111\* bezeichnet wurde. Diese Kristallite liefern ein Beugungsdiagramm gemäß Abb. 5 n.

Legt sich ein Kristallit mit einer 110-Ebene auf eine 111-Ebene eines Kristalls mit 100-Orientierung, so besitzt dieser eine 211-Orientierung, die schon erwähnt wurde (Abb. 8). Die 211-Orientierung besitzt 110-Gittergeraden, die zu den 110-Gittergeraden der Unterlage parallel liegen. Daher tritt sie auch schon in dünnen Schichten auf, während die 100\*- und 111\*-Orientierung erst bei dickeren Schichten nach längerem Tempern auftreten. Letztere stehen daher nicht in unmittelbarer Berührung mit der Unterlage.

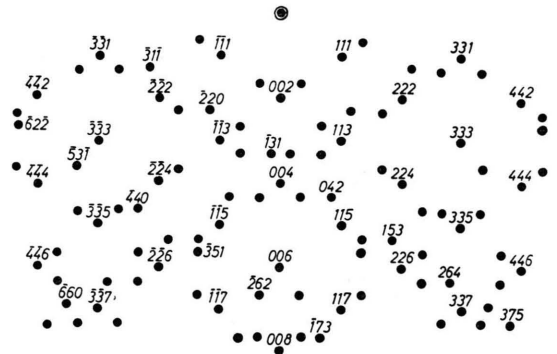


Abb. 5 n.

Legt sich ein Kristallit mit einer 111-Ebene auf eine 111-Ebene irgendeiner Kristallorientierung, so stellt dies entweder ein kontinuierliches Fortwachsen des Kristalls dar, oder der zweite Kristall legt sich in Zwillingstellung auf den ersten (Zwillingsbildung nach einer 111-Ebene). So ergibt diese Betrachtungsweise eine Möglichkeit, die Zwillingsbildung bei getemperten Schichten zu erklären.

### 3.4. Zusammenfassung

Durch eine Temperaturbehandlung polykristalliner Schichten tritt eine Orientierung ein. Die Kristalle, die der Unterlage am nächsten liegen, richten sich nach der Unterlage aus. Dann findet eine Orientierung der weiter entfernt liegenden Kristallite statt. Für diese gibt es drei Möglichkeiten:

1. Sie legen sich achsenparallel zu den bereits orientierten Kristallen. Es findet damit eine Vergrößerung der Kristalle statt.

2. Sie legen sich in Zwillingstellung zu den bereits orientierten Kristallen. Es entstehen dann die beobachteten 511-, 122- und 411-Orientierungen der Metalkristallite zur Unterlage.



3. Niedrig indizierte Netzebenen orientieren sich zueinander. Es entstehen die 211-, 100\*- und 111\*-Orientierungen.

Die gegenseitige Ausrichtung der Kristallite wird bei wachsender Temperatur besser. Das Elektronenbeugungsdiagramm weist alle Merkmale eines Einkristalldiagramms auf, obwohl kristallographisch kein Einkristall vorliegt, da die Forderung nach Achsenparallelität nicht erfüllt ist. Ein Einkristalldiagramm liegt also nur deshalb vor, weil alle Kristallite zueinander eine definierte Orientierung besitzen.

Bei einer Temperaturerhöhung weit über  $T_{\min}$  hinaus verschwinden die 211-, 100\*- und 111\*-Orientierungen. Bei sehr hohen Temperaturen verschwinden sogar die Zwillingsreflexe, wie Collins und Heavens<sup>31</sup> an dünnen Nickelschichten gezeigt haben. Eine so hohe Temperatur liegt im allgemeinen oberhalb der Verdampfungstemperatur der Alkalihalogenide, so daß dieser Effekt bei den vorliegenden Versuchen nicht beobachtet werden konnte.

#### 4. Spezielle Beugungserscheinungen an dünnen Schichten

##### 4.1. Mehrfachstreuung Schicht – Unterlage

Dampft man eine dünne Metallschicht im Hochvakuum auf eine Spaltfläche, so bemerkt man häufig das Auftreten von neuen Reflexen bei Untersuchungen mit Elektroneninterferenzen, die weder dem Alkalihalogenid noch dem aufgedampften Metall zuzuordnen sind. Sie liegen auch nicht auf einem Debye-Scherrer-Ringsystem von einem der beiden Substanzen.

Nimmt man an, daß ein im Metall (in der Unterlage) gebeugter Elektronenstrahl ein zweites Mal in der Unterlage (im Metall) gebeugt wird, so ergeben sich durch Linearkombination der reziproken Gittervektoren beider Gitter neue Reflexe. Dieser und der in Klammern hinzugefügte Fall lassen sich bei der Deutung der neuen Reflexe nicht unterscheiden.

Voraussetzung für das Auftreten einer solchen Mehrfachstreuung ist ein sehr intensiver Reflex, dessen Intensität ausreicht, um bei nochmaliger Beugung Interferenzpunkte von genügend hoher Inten-

sität zu erzeugen, die die Photoplatte noch schwärzen können. Bei kubisch-flächenzentrierten Alkalihalogenidkristallen sind dies die 111-, 222-, 200-, 311- und 400-Reflexe, die bei einer Mehrfachstreuung die Rolle des Primärstrahls ersetzen können. Jeder dieser Reflexe erzeugt ein eigenes, ausgedehntes *symmetrisches* Reflexsystem. Deshalb muß bei der Mehrfachstreuung eine geringfügige Verwacklung der Kristallite vorausgesetzt werden, damit der Kristall, in dem der Elektronenstrahl zum zweiten Mal gebeugt wird, auch in Reflexionsstellung steht. Der Betrag der Verwacklung berechnet sich daher aus der Winkelabweichung des die Mehrfachstreuung erzeugenden Reflexes vom Primärstrahl.

Die Aufnahme Abb. 9 zeigt ein Beugungsbild mit Mehrfachstreuung. Da die Gitterkonstanten von Silber und KCl sich ungefähr wie 2 : 3 verhalten, dritteln die mehrfach gestreuten Reflexe den Abstand zweier Silberreflexe bzw. halbieren den Abstand zweier KCl-Reflexe.

Auch in anderen Fällen, wo eine sehr dünne Schicht auf einkristalliner Unterlage orientiert aufwächst, aber eine andere Gitterkonstante besitzt als die Unterlage, wurde Mehrfachstreuung gefunden. So beobachtete Ehlers<sup>32</sup> bei der Untersuchung von Zinkoxydschichten, die auf Zinkeinkristallen aufgewachsen waren, Mehrfachstreuung zwischen ZnO-Schicht und Zn-Unterlage.

##### 4.2. Mehrfachstreuung in der Schicht

Im allgemeinen kann man eine Mehrfachstreuung von Elektronen in einer homogenen Kristallschicht nicht feststellen, da die reziproken Gittervektoren eine Gruppe bilden (vom Intensitätsausgleich abgesehen). Ein zweifach gebeugter Strahl trifft also stets auf einen primär vorhandenen Reflex. Besitzt aber eine Schicht keine reine Einkristallstruktur, so kann Mehrfachstreuung beobachtet werden.

Dünne polykristalline Silberschichten, die einer Temperaturbehandlung unterzogen werden, haben die Eigenschaft, bei Temperaturen unterhalb  $T_{\min}$  noch Kristalle mit einer 111-Orientierung zu besitzen. Diese wandeln sich nach einiger Zeit und nach Temperaturerhöhung in Kristalle mit bevorzugter 100-Orientierung um. Es gibt daher ein Zwischenstadium, in dem beide Orientierungen gleichzeitig vorhanden sind. Die intensivsten Reflexe

<sup>31</sup> L. E. Collins u. O. S. Heavens, Phil. Mag. **45**, 283 [1945].

<sup>32</sup> H. Ehlers, Z. Phys. **136**, 379 [1953].

der 111-Orientierung sind die 111-, 222- und 333-Reflexe. Erleiden diese Reflexe in Kristallen der 100-Orientierung eine nochmalige Beugung, so entstehen neue Reflexsysteme der 100-Orientierung, die jedoch den 111-, 222- oder 333-Reflex der Kristalle mit 111-Orientierung als Primärstrahl besitzen (Abb. 11 und 12).

Anlaß zu einer Mehrfachstreuung können auch Kristalle mit 122-Orientierung (die Zwillingsorientierung mit 100 als Grundorientierung) sein. Die Reflexsysteme beider Kristallorientierungen ergeben keine Gruppe. Erst durch Hinzufügen der Linearkombinationen der reziproken Gittervektoren beider Orientierungen bilden die Vektoren des reziproken Gitters einer Gruppe. Tatsächlich werden diese Reflexe, die durch Linearkombination, also durch Mehrfachstreuung, entstanden gedacht werden können, auch beobachtet. Es sind dies die sogenannten Gitterfehler-Reflexe, die nach Menzer<sup>18, 29</sup> dadurch hervorgerufen werden, daß an der Grenzschicht zwischen 122- und 100-Orientierung Gitterfehler periodischer Art auftreten, die Anlaß zu solchen „Gitterfehler-Reflexen“ geben.

Die Tatsache, daß Mehrfachstreuung zwischen Kristallen der 100- und 111-Orientierung (hierfür

gibt es keine andere Erklärungsmöglichkeit) existiert, ist ein Hinweis darauf, daß die „Gitterfehler-reflexe“ ebenfalls durch Mehrfachstreuung entstehen können. Dieser Entstehungsart verdanken sie zumindest ihren größten Teil an Intensität, während die Gitterfehlertheorie, die ihr Auftreten erklären kann, nicht aber die große Intensität dieser Punkte, nur im Verhältnis der Fehlerbereiche zu den ungestörten Kristallbereichen zur Gesamtintensität der fraglichen Punkte beiträgt.

Eine andere Deutung der nicht ganzzahlig indizierbaren Reflexe durch eine hexagonale Phase wurde in einer früheren Arbeit<sup>12</sup> widerlegt.

Diese Arbeit wurde im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg durchgeführt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Dr. H. Raether, bin ich für die Förderung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Dem Battelle Memorial Institut für Deutschland, Frankfurt am Main, danke ich für die Verleihung eines Stipendiums.

Die Firma Leitz, Wetzlar, stellte freundlicherweise das benötigte Kristallmaterial zur Verfügung. Ebenso gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Arbeit durch Überlassung verschiedener Geräte.

## Aufklärung von Unstimmigkeiten bei massenspektrographischen Dublettmessungen\*

Von F. EVERLING und J. MATTAUCH

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforsch. **11 a**, 68—71 [1956]; eingegangen am 28. November 1955)

Von den Dubletts ( $\text{CH}_2\text{—N}$ ), ( $\text{NH}_3\text{—OH}$ ) und dem Triplett ( $\text{CH}_4\text{—NH}_2\text{—O}$ ), zwischen denen einfache Kontrollrelationen gelten, wurden Meßserien hergestellt und die Massendifferenzen mit Hilfe von je 3 Dispersionslinien ausgewertet. Bei jeder Serie zeigte sich ein weit außerhalb der recht geringen statistischen Meßfehler liegender Gang der Massendifferenz des Dubletts mit der magnetischen Feldstärke, bei der es aufgenommen wurde. Die Unstimmigkeiten betragen selbst bei dem hier verwandten hohen Auflösungsvermögen von etwa 30 000 bis 80 000 nur einen Bruchteil der Linienbreite. Sie werden auf eine schon von Ewald beobachtete, besonders bei mehratomigen Molekülen auftretende unvollständige Ausleuchtung der Apertur im Zusammenwirken mit einer geringen, durch das Streufeld des Magneten hervorgerufenen Dejustierung zurückgeführt. Der systematische Gang ist bei dem zur Bestimmung der umstrittenen Masse von  $^{12}\text{C}$  wichtigen Dublett ( $\text{CH}_4\text{—O}$ ) am größten. Der hier beobachtete systematische Fehler ist sicher zum Teil dafür verantwortlich, daß die Angaben verschiedener Autoren gerade bei den hier gemessenen Dubletts recht unbefriedigende Übereinstimmung zeigen. Es wird ein Weg zur Vermeidung dieses Fehlers vorgeschlagen.

Seit den Anfängen der Massenspektroskopie wurden bei einigen Massendifferenzen, vor allem beim

Dublett ( $^{12}\text{C}^1\text{H}_4\text{—}^{16}\text{O}$ ), Unstimmigkeiten beobachtet, die weit außerhalb der Meßgenauigkeit liegen<sup>1, 2</sup>.

\* Die Resultate dieser Arbeit wurden auf der Tagung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften in Wiesbaden am 23. 9. 1955 vorgetragen.

<sup>1</sup> H. E. Duckworth, B. G. Hogg u. E. M. Pennington, Rev. Mod. Phys. **26**, 463 [1954].

<sup>2</sup> H. Ewald, Z. Naturforsch. **3 a**, 114 [1948].