

Über die Struktur dünner auf Einkristallunterlagen aufgedampfter Alkalihalogenidschichten II

Von HEINZ LÜDEMANN

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. 11 a, 935—942 [1956]; eingegangen am 21. August 1956)

Es wurden dünne Alkalihalogenidschichten im Hochvakuum auf Einkristallspaltflächen anderer Alkalihalogenide aufgedampft und mittels Elektroneninterferenzen untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Schichten in drei Stadien aufwachsen, die durch die Wechselwirkung der auftreffenden Schichtbausteine mit der noch völlig oder fast unbedampften, der bereits zum Teil mit Kristalliten der Schichtsubstanz bzw. der vollständig mit der Schichtsubstanz bedeckten Unterlage bedingt sind.

Während die ersten Schichtkristallite im allgemeinen achsenparallel zur Unterlage kondensieren, treten in einigen Kombinationen auf der teilweise bedeckten Unterlage noch Kristallite mit anderen Orientierungen (Würfelfläche der Schichtkristallite parallel zur Spaltfläche der Unterlage, aber um 45° um die Flächennormale gedreht, oder (110)-Fläche der Schichtkristalle parallel zur Spaltfläche der Unterlage) hinzu.

Wenn die Unterlage vollständig bedeckt ist, liegen für die nachfolgenden Schichtbausteine ähnliche Verhältnisse wie beim Eigenwachstum vor. Neben den in den vorhergehenden Stadien entstandenen Kristalliten, die weitergebaut werden, treten nun auch noch Zwillinge nach (111) auf.

Die Ausbildung von anderen als grundgitterorientierten Kristalliten ist sowohl schichtdicken- als auch temperaturabhängig. Beide Parameter wurden systematisch geändert und die Ergebnisse tabelliert.

Das Wachstum der Schichten läßt sich mit Hilfe der bisher vorliegenden Theorien nicht einfach beschreiben, sondern ist sehr viel verwickelter als allgemein vorausgesetzt wurde. Es hängt stark von der speziellen Wechselwirkung der jeweils auftreffenden Schichtbausteine mit der Unterlage ab, die selbst bei sonst konstanten Versuchsbedingungen durch den Wachstumsprozeß während der Bedampfung fortlaufend geändert wird.

Mit der vorliegenden Arbeit wurden frühere Untersuchungen über die Struktur dünner Alkalihalogenidschichten vom NaCl-Typ^{1,2} fortgesetzt.

Es hatte sich damals ergeben, daß Einkristallspaltflächen beim Bedampfen mit *derselben* Substanz (Eigenwachstum) nicht ungestört weiterwachsen, sondern in einem Teil der Schicht Zwillingsbildung nach (111) eintritt. Diese ist bemerkenswerterweise temperaturabhängig. Dampft man die Schichten auf oberhalb einer für die jeweilige Substanz charakteristischen Grenztemperatur T' erwärmte Unterlagen auf, so werden keine zwillingsorientierten Kristallite mehr beobachtet.

Bei Verwendung *verschiedener* Substanzen für Schicht und Unterlage lagern sich die ersten Kristallite der früher untersuchten Schichten^{1,2} unabhängig von den Gitterkonstantendifferenzen beider Partner achsenparallel zur Unterlage an (= Grundgitterorientierung). Ist diese von der Schichtsubstanz bedeckt, so liegen für die nachfolgenden Schichtbausteine ähnliche Verhältnisse wie beim Eigenwachstum vor und es tritt wiederum Zwillingsbildung ein. Als Grenztemperatur ergibt sich, falls die Schicht nur

grundgitter- und zwillingsorientierte Kristallite enthält, die der Schichtsubstanz (z. B. bei KCl auf NaCl T'_{KCl} und bei KJ auf NaCl T'_{KJ}).

In denjenigen Kombinationen, die LiF als Schicht- oder Unterlage-Substanz enthielten, wurden damals jedoch einige Abweichungen bemerkt. Es traten Kristallite mit weiteren Orientierungen auf, und auch oberhalb der Grenztemperaturen der Schichtsubstanzen wurde noch Zwillingsbildung beobachtet. Die Ergebnisse der systematischen Untersuchung dieser Erscheinung werden nachstehend mitgeteilt und diskutiert.

I. Bemerkung zur Durchführung der Untersuchungen

Die Schichten wurden in der Interferenzapparatur aufgedampft und die Reflexionsbeugungsdiagramme* dabei fortlaufend auf dem Leuchtschirm beobachtet bzw. photographiert. Dieses Verfahren ist zur Ermittlung der Struktur jedoch nur zulässig, wenn durch den während der Bedampfung auftretenden Elektronenstrahl das Wachstum der Schicht nicht geändert wird. Es wurde bereits früher festgestellt, daß keine Änderung zu beobachten war.

Die Kontrollen wurden im [100]- und [210]-Azimut vorgenommen. Die Beschleunigungsspannung betrug stets 50 kV.

¹ H. LÜDEMANN u. H. RAETHER, Acta Cryst. 6, 873 [1953].
² H. LÜDEMANN, Z. Naturforsch. 9 a, 252 [1954].

* Anm. b. d. Korr.: Die Beobachtung des Schichtwachstums erfolgte im allgemeinen im [110]-Azimut der Unter-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Nach Einbau des von LADAGE³ beschriebenen Objektträgers können die Präparate nun auch seitlich zum Elektronenstrahl verschoben und damit beliebige Streifen der Schichten untersucht werden. Es ergaben sich bei den verwendeten Strahlstromdichten von einigen 10^{-4} A/cm^2 keine Unterschiede in den Beugungsdiagrammen der beim Bedampfen bestrahlten und der unbestrahlten Teile der Schicht.

LiF-Schichten, die sich wegen ihrer geringen Löslichkeit von der Unterlage ablösen ließen, wurden zur Kontrolle der Reflexionsuntersuchungen, die Auskunft über die Struktur in den jeweils obersten Netzebenen der Schicht liefern, ebenfalls in Durchstrahlung untersucht. Mit dieser Methode wurden sämtliche in der Schicht vorhandenen Orientierungen, die vorher lagenweise beim fortlaufenden Aufwachsen erfaßt worden waren, noch einmal summarisch geprüft.

Die mittleren Dicken der bei einem Restgasdruck von $1 - 4 \cdot 10^{-5}$ Torr aus einem etwa 5 cm senkrecht unter den Spaltflächen befindlichen Tantal-Schiffchen aufgedampften Schichten wurden mit Hilfe der aus der verdampften Menge und der Verdampfungszeit ermittelten mittleren Verdampfungsgeschwindigkeit (etwa 1 bis 100 Å/sec) und der jeweiligen Bedampfungsdauer grob abgeschätzt und bei dicken Schichten mit einem nach dem TOLANSKY-Verfahren⁴ arbeitenden Interferenzmikroskop („M u l t i m i“ der Firma J o h a n n s o n , Schweden, Meßgenauigkeit je nach Güte des Präparates einige 10 Å) nachgeprüft. Alle Schichtdickenangaben sind als obere Grenzen zu verstehen, die bei hohen Temperaturen unterschritten werden. Eine Methode, die eine so sehr erwünschte fortlaufende einwandfreie Schichtdickenmessung während des Aufdampfvorganges gestattet, ist uns leider nicht bekannt.

Vor dem Bedampfen wurden die Unterlagen mit dem von HAASE⁵ angegebenen Heizofen solange erwärmt, bis sich etwa der stationäre Zustand eingestellt hatte. Mit stärkerem Aufheizen durch die freiwerdende Kondensationsenergie ist nicht zu rechnen, da nach einer Abschätzung der Temperaturgradient bei einer Kondensationsgeschwindigkeit von 100 Å/sec, einer mittleren Sublimationswärme der untersuchten Alkalihalogenide von 50 kcal/Mol und einer mittleren Wärmeleitzahl $\lambda = 10^{-2} \text{ cal/cm sec grad}$ nur

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{1}{\lambda} \frac{1}{F} \frac{dQ}{dT} \approx 0,2 \text{ grad/cm} \text{ beträgt, wobei } \frac{1}{F} \frac{dQ}{dT}$$

die pro Flächen- und Zeiteinheit freiwerdende Kondensationsenergie ist.

Nimmt man an, daß im ungünstigsten Falle die gesamte an der Verdampfungsquelle und ihren Zuführungen umgesetzte Energie durch Strahlung abgegeben wird, so beträgt der auf die Unterlage auftreffende Anteil maximal das acht- bis zehnfache der Kondensationsenergie, und die durch sie verursachte Erwärmung kann selbst bei vollständiger Absorption ebenfalls vernachlässigt werden.

³ A. LADAGE, Z. Phys. **144**, 354 [1956].

⁴ S. TOLANSKY, Multiple Beam Interferometry of Surfaces and Films, Oxford 1948.

Die vorstehenden Abschätzungen gelten unter der Annahme, daß sich die Unterlage in gutem Wärmekontakt mit dem Kristallhalterkopf (Molybdän-Klotz großer Wärmekapazität) befindet. Ist dieser Wärmekontakt unterbrochen, so tritt bei den üblichen Bedampfungszeiten $\Delta t \leq 2 \text{ min}$ (das entspricht bei $v = 10 \text{ Å/sec}$ Schichten bis zu 1200 Å Dicke) ungünstigenfalls eine Erwärmung

$$\Delta T = \frac{1}{M c} \frac{1}{4 \pi r^2} \frac{dQ}{dt} \Delta t \approx 8^\circ \text{ C ein.}$$

(dQ/dT = an der Verdampfungsquelle umgesetzte Leistung ≈ 16 Watt, M = Masse der Unterlage pro Raumwinkeleinheit, c = spezifische Wärme der Unterlagesubstanz, r = Abstand Schiffchen – Kristall $\approx 5 \text{ cm}$.)

II. Experimentelle Ergebnisse

Beim Aufwachsen von Alkalihalogenid-Schichten auf Einkristallunterlagen anderer Alkalihalogenide vom NaCl-Typ sind drei Stadien zu beobachten, die durch die unterschiedliche Wechselwirkung des Dampfstrahls mit der

- noch völlig oder fast unbedampften,
- bereits zum Teil mit Kristalliten der Schichtsubstanz A,
- vollständig mit der Substanz A bedeckten Unterlage B

bedingt sind.

Im Stadium a) kondensieren die ersten Schichtkristallite bei den untersuchten Partnern mit Ausnahme von NaF auf KJ mit (innerhalb der Meßgenauigkeit von $\pm 1\%$) normaler Gitterkonstante stets achsenparallel zur Unterlage. Ist diese teilweise bereits von der Schichtsubstanz bedeckt, so werden beim weiteren Bedampfen in den Beugungsdiagrammen mancher Schicht – Unterlage-Kombinationen neben den Reflexen der Unterlage und der ersten grundgitterorientierten Schichtkristallite auch noch zu anderen Orientierungen gehörige bemerkt. Ihre Intensität hängt stark von den jeweiligen Substanzen und Unterlagetemperaturen ab. Bei Zimmertemperatur ergibt eine Abschätzung der mittleren Schichtdicke und Vergleich mit den Kristallitgrößen ebenfalls, daß die Unterlage in diesem Stadium nur zum Teil von der Schichtsubstanz bedeckt ist.

Zwillingsskristallite bilden sich jedoch bei fremden Partnern immer erst dann aus, wenn die Schicht bereits so dick ist, daß für die nachfolgenden Dampf-

⁵ O. HAASE, Z. Naturforsch. **11 a**, 46 [1956].

molekülen etwa die gleichen Verhältnisse vorliegen wie beim Eigenwachstum.

Insgesamt wurden in den einzelnen Stadien Kristalle mit folgenden Orientierungen, teilweise etwas verwackelt, beobachtet (s. Tab. 1).

Für die untersuchten Kombinationen ergaben sich bei systematischer Änderung der Unterlagertemperaturen zwischen 20° und 500°C die in Tab. 2, 3 angegebenen Befunde.

Die Orientierungen sind in den Tabellen von links nach rechts in der Reihenfolge ihres ersten Auftretens im Beugungsdiagramm bei fortlaufender Bedampfung aufgeführt. Die Reflexe der durch ein Pluszeichen miteinander verbundenen erschienen etwa gleichzeitig.

I (001) _s // (001) _u , [100] _s // [100] _u		Beobachtet im Stadium		
				a b c
II (001) _s // (001) _u , [100] _s // [110] _u				
III (011) _s // (001) _u , [100] _s // [110] _u bezw. [100] _s // [110] _u				b c
IV Zwillingsbildung nach (111)				

Die Intensitätsangaben in den Abstufungen

ss = sehr starke	}	
s = starke		
m = mittlere		
g = geringe		
sg = sehr geringe	Intensität	

sollen einen Überblick über die Größenordnung der Anteile der Kristalle mit den verschiedenen Orientierungen an der gesamten Schicht vermitteln. Es ist zu bemerken, daß die relativen Intensitäten der Reflexe meistens zunächst gering waren und dann schnell anstiegen. Angegeben sind die Maxima. Auch ist zu bedenken, daß bei Untersuchung in Reflexion

Tab. 1. Auf der völlig oder fast unbedampften (a), der teilweise bereits mit Schichtkristalliten bedeckten (b) und der völlig bedeckten Unterlage (c) beobachtete Orientierungen. Sie sind von I bis IV numeriert. s = Schicht; u = Unterlage.

Schicht:	NaF (4,62 Å)	NaCl (5,63 Å)	KCl (6,28 Å)	KBr (6,59 Å)	KJ (7,05 Å)
TUnterlage = 20°C	I _s , IV _s	I _{ss} , III _{sg} , IV _s	I _{ss} , II _s , IV _m	I _{ss} , II _{m-g} , IV _m	I _{ss} , II _{m-s} , IV _{m-g}
100°C	I _s , IV _s	I _{ss} , III _{sg} , IV _s	I _{ss} , II _s , IV _{m-s}	I _{ss} , II _s , IV _{g-m}	I _{ss} , II _{m-s} , IV _m
200°C	I _s , IV _s	I _{ss} , II _{m-g} + III _{m-g} , IV _{m-s}	I _s , II _s + III _g , IV _s	I _{ss} , II _s + III _m , IV _s	I _{ss} , II _s + III _{g-m} , IV _m
300°C	I _s , IV _m	I _{ss} , II _s + III _g , IV _{m-s}	I _s , II _s + III _g , IV _{m-s}	I _{ss} , II _s + III _m + IV _m	I _{ss} , II _s + III _{g-m} , IV _m
400°C	—	I _{ss} , II _s + III _g , IV _g	I _{ss} , II _m + III _m + IV _m	I _{ss} , II _s + III _m + IV _m	—
500°C	—	—	—	—	—

Tab. 2. Beobachtete Orientierungen beim fortlaufenden Aufdampfen von verschiedenen Alkalihalogeniden auf LiF-Spaltflächen ($a^0 = 4,02 \text{ \AA}$).

Unterlage:	NaF (4,62 Å)	NaCl (5,63 Å)	KCl (6,28 Å)	KBr (6,59 Å)	KJ (7,05 Å)
TUnterlage = 20°C	I _s , IV _s	I _s , III _g , IV _m	I _s , III _g , IV _{g-m}	I _s , IV _{g-m}	I _s , IV _{g-m}
100°C	I _s , IV _s	I _s , III _{m-s} , IV _m	I _s , III _{g-m} , IV _s	I _s , IV _{m-s}	I _s , II _{m-s} , IV _s
200°C	I _s , IV _s	I _s , III _{s-ss} , II _m + IV _s	I _s , III _s + II _g , IV _s	I _s , II _s + III _m , IV _s	I _s , II _{m-s} + III _{sg} , IV _s
300°C	I _s , IV _m	I _s , III _{s-ss} , II _m + IV _m	I _s , III _s + II _{m-s} , IV _s	I _s , II _{g-m} + III _g + IV _m	I _s , II _m + III _{sg} , IV _m
400°C	—	I _s , III _{ss} , II _g , IV _{m-g}	I _s , III _g + II _g + IV _g	—	—
500°C	—	I _s , III _{sg} + II _{sg}	—	—	—

Tab. 3. Beobachtete Orientierungen in LiF-Schichten, die auf Spaltflächen verschiedener Alkalihalogenide aufgedampft wurden.

jeweils nur die obersten Teile der Schicht und damit bei dicken Schichten nur die am weitesten herausragenden Kristallite erfaßt werden. Bei ebenen Schichten, die an geschwänzten Reflexen erkennlich sind, wird auch in Reflexion die Verteilung der Kristallite mit verschiedenen Orientierungen richtig erfaßt. Untersuchungen von abgelösten dicken LiF-Schichten ergaben bei den durchgeföhrten Stichproben fast die gleichen Intensitätsverteilungen wie die angegebenen.

Bei den Temperaturen ohne weitere Angaben verdampften die Unterlagen bzw. Schichten bereits merklich.

An Hand der Interferenzdiagramme einer bei 190°C auf KBr aufgedampften LiF-Schicht, die in anderen Kombinationen häufig sehr ähnlich sind, soll der Aufbau einer Schicht beschrieben werden *:

Zu Abb. 1a. Dem Beugungsbild der KBr-Unterlage mit KIKUCHI-Linien und -Bändern sind schwächere Reflexe der dünnen LiF-Aufdampfschicht überlagert. Die Aufnahme wurde unmittelbar nach Beginn der Bedampfung gemacht. Die Schicht ist im Mittel höchstens einige Atomlagen dick. Ihre Kristallite sind in der Orientierung der Unterlage auf diese aufgewachsen. Die relative Gitterkonstantendifferenz beträgt

$$m = \frac{a_{\text{Schicht}}^0 - a_{\text{Unterlage}}^0}{a_{\text{Unterlage}}^0} = \frac{6,59 - 4,02}{4,02} = 64\%.$$

Zu Abb. 1b. Dieselbe Schicht ist inzwischen auf eine geschätzte mittlere Dicke von einigen 10 \AA angewachsen. Neben den Kristalliten mit der Grundgitterorientierung sind jetzt bereits solche mit den Orientierungen II und III vorhanden. Außerdem zeigt das Bild schwache geschwänzte LAUE-Punkte der Unterlagesubstanz. Zwillingsreflexe sind noch nicht zu erkennen.

Zu Abb. 1c. Die mittlere Schichtdicke beträgt in diesem Stadium zwischen etwa 200 und 400 \AA . Es sind die Reflexsysteme aller vier genannten Orientierungen zu erkennen. Die Unterlagereflexe sind verschwunden. Zusätzliche schwächere Interferenzpunkte, die den vorgenannten Orientierungen nicht angehören, sind durch Mehrfachstreuung⁶ zu deuten. Sie treten häufiger auf.

Zu Abb. 1d. Die Schicht ist hier bereits auf ca. 1500 \AA angewachsen. Das Beugungsbild hat sich gegenüber Abb. 1c nur in der Verteilung der Inten-

sitäten geändert. Besonders kräftig kommen die Zwillingsreflexe heraus. Bei weiterer Schichtdickenzunahme ändert sich das Diagramm nicht mehr.

Jedoch nicht in allen Kombinationen ist der Schichtaufbau genau der gleiche wie im vorgeführten Beispiel. Vielmehr zeigten sich typische Abweichungen.

Es ist im einzelnen folgendes zu bemerken:

1. *LiF auf NaF* und *NaF auf LiF* gleichen in ihrem Verhalten den schon früher diskutierten^{1,2} Kombinationen A auf B, die LiF weder als Schicht noch als Unterlagesubstanz enthielten. Im ganzen untersuchten Temperaturbereich lagern sich die ersten Kristallite der Aufdampfschicht stets in der Grundgitterorientierung I an. In dickerer Schicht (schätzungsweise ab etwa 100 \AA) tritt dann Zwillingsbildung nach (111) ein.

2. *LiF auf NaCl* und die inverse Kombination *NaCl auf LiF* zeichnen sich durch die Häufigkeit ihrer Kristallite mit der Orientierung III aus, die in LiF-Schichten bei Unterlagetemperaturen oberhalb 100°C sogar etwa im gleichen Umfange wie die sonst stark dominierenden mit der Grundgitterorientierung I auftreten.

Von den übrigen Kombinationen ist noch *LiF auf KCl* hervorzuheben. Ihre Schichten enthalten auch schon bei Zimmertemperatur Kristallite mit der Orientierung III, während sie im allgemeinen erst bei höheren Temperaturen beobachtet werden.

Die z. Tl. einander sehr ähnlichen Eigenschaften der restlichen Kombinationen sind aus den Tab. 2, 3 und 4 zu entnehmen.

3. Auffällig ist, daß in allen untersuchten Kombinationen bis etwa 100°C neben Grundgitter- und Zwillingskristalliten nur noch solche mit höchstens einer weiteren Orientierung auftraten, während bei höheren Temperaturen im allgemeinen alle vier genannten gefunden wurden.

4. Die Temperaturabhängigkeit der Zwillingsbildung weicht von der beim Eigenwachstum ermittelten ab, wenn die Schichten Kristallite mit den Orientierungen II und III enthalten. Es sind dann im gesamten untersuchten Temperaturbereich auch oberhalb der beim Eigenwachstum ermittelten Grenztemperaturen T' stets zwillingsorientierte Kristallite zu beobachten.

5. Zur Prüfung der Frage, ob neben grundgitter- und zwillingsorientierten Kristalliten auch noch solche mit weiteren Orientierungen auftreten, wenn

* Abb. 1a bis 1d und Abb. 2 auf Tafel S. 942 a.

⁶ H. GÖTTSCHE, Z. Naturforsch. 11a, 55 [1956].

einer der Partner ein Fluorid ist, wurden noch einige Stichproben mit NaF durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt.

NaF auf NaCl (4,62)	$T_u = 100^\circ\text{C}$ 200°C 300°C	I, IV
NaCl auf NaF (5,63)	$T_u = 200^\circ\text{C}$	I, IV
LiCl auf NaF (5,14)	$T_u = 200^\circ\text{C}$	I, IV
NaF auf KJ (4,62)	$T_u = 20^\circ\text{C}$ 100°C 200°C 300°C	III, I+II, IV
Schicht auf Unterlage (a_{Schicht}^0) ($a_{\text{Unterlage}}^0$)	$T_{\text{Unterlage}}$	Beobachtete Orientierungen

Tab. 4. Beobachtete Orientierungen in Kombinationen mit NaF als Schicht- oder Unterlagesubstanz.

Überraschenderweise kondensierten die ersten Kristallite von NaF-Schichten auf KJ-Spaltflächen im untersuchten Temperaturbereich zwischen 20° und 300°C mit der Orientierung III. Dann folgten mit zunehmender Schichtdicke I, II und schließlich IV. Abb. 2 zeigt das Beugungsbild einer etwa 100 \AA dicken, bei 270°C auf KJ aufgedampften NaF-Schicht. Man erkennt die Reflexsysteme der Orientierungen I bis IV und zahlreiche Zusatzpunkte, die durch Mehrfachstreuung⁶ zu erklären sind. Bemerkenswert sind die intensiven Linien zwischen verschiedenen Reflexen, die nicht gedeutet werden konnten.

In den übrigen geprüften Kombinationen mit NaF als Partner traten bei den angegebenen Untersuchungstemperaturen keine Kristallite mit anderen als Grundgitter- und Zwillingsorientierung in Erscheinung. Andererseits wurden alle vier genannten Orientierungen z. B. in LiCl-Schichten beobachtet, die bei 150°C auf KJ-Spaltflächen ($m = -27\%$) aufgedampft wurden. Es ergibt sich also kein Hinweis für ein Verhalten das speziell den Fluoriden zuschreiben wäre.

⁷ A. NEUHAUS, Fortschr. Min. **29/30**, 136 [1950/51] (dort auch weitere Literatur).

⁸ O. KNACKE u. I. N. STRANSKI, Ergebn. exakt. Naturw. **26**, 383 [1952] (dort auch weitere Literatur).

⁹ H. SEIFERT, in GOMER and SMITH: Structure and Properties of Solid Surfaces, Univ. Chicago Press 1953, 318 (dort auch weitere Literatur).

6. Kristallite mit den Orientierungen II und III wurden in den untersuchten Aufdampfschichten vielmehr stets dann und nur dann beobachtet, wenn die Gitterkonstantendifferenz dem Betrage nach größer als 25% ist. Es liegt jedoch nicht genügend Material vor, um den Einfluß der Gitterkonstantendifferenz im einzelnen angeben zu können. Einige Beispiele seien jedoch erwähnt. Die Schichtkristallite von LiF auf NaF (-13%), NaF auf LiF ($+15\%$), NaF auf NaCl (-18%), LiCl auf NaF ($+11\%$) und NaCl auf NaF ($+22\%$) kondensierten in den untersuchten Fällen stets nur in Grundgitter- und Zwillingsorientierung, während die Schichten der übrigen in den Tab. 2 bis 5 aufgeführten Partner auch Kristallite mit den beiden anderen genannten Orientierungen enthielten. Die Beträge der Gitterkonstantendifferenzen betrugen dann immer mehr als 25%.

III. Diskussion der Ergebnisse

Eine geschlossene quantitative Erklärung der Untersuchungsbefunde ist mit Hilfe der bisher vorliegenden Theorien⁷⁻⁹ nicht möglich, sie gelingt teilweise nicht einmal qualitativ. Verschiedene Einzelheiten sind jedoch einer Diskussion wert.

1. Wie von SCHULZ¹⁰ bereits bemerkt und von uns^{1,2} bestätigt wurde, kondensieren bei *Zimmer-temperatur* der Unterlage Alkalihalogenid-Aufdampfschichten auf Spaltflächen anderer Alkalihalogenide selbst bei Gitterkonstantendifferenzen von 75% noch in definierter azimutaler Orientierung, im allgemeinen achsenparallel zur Unterlage. Diese Aussage ist mit den vorliegenden Untersuchungsbefunden auf den gesamten untersuchten Temperaturbereich zwischen 20°C und 500°C zu erweitern. Die Existenz der von FRANK und VAN DER MERWE¹¹ geforderten kritischen Gitterkonstantendifferenz, bei deren Überschreiten eine Aufdampfschicht in willkürlicher Orientierung aufwachsen sollte, wird also auch für höhere Temperaturen experimentell nicht bestätigt.

2. Die Ausdehnung der von uns gefundenen, durch die verschiedene Wechselwirkung des Dampfstrahls mit der Unterlage bedingten drei Wachstumsstadien der Schicht, die mit den von BAUER¹² an-

¹⁰ L. G. SCHULZ, a) Phys. Rev. (2) **78**, 638 [1950]; b) Acta Cryst. **5**, 130 [1952].

¹¹ F. C. FRANK u. V. D. MERWE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **189**, 216 [1949].

¹² E. BAUER, Z. Kristallogr. **107**, 72, 265 [1956].

gegebenen nicht identisch sind, ist sehr unterschiedlich. Sie hängt bei sonst konstanten Versuchsbedingungen außer von der Unterlagentemperatur auch noch von den jeweiligen Partnern ab. Sind die Schichtkristallite bei geringer Höhe sehr breit, überwiegt also das tangentiale Wachstum, so ist die Unterlage sehr schnell unbedeckt, und man erreicht schon mit Schichten von einigen 10 Å mittlerer Dicke das Stadium c). Bei Gleichheit der tangentialen und normalen Wachstumsgeschwindigkeit oder gar überwiegendem normalem Aufwachsen bilden sich viele einzelne Kristallite aus, und es sind u. U. bei mittleren Schichtdicken von 100 Å noch Plätze der Unterlage bedeckt.

Nach SCHULZ¹⁰ ist bei Gitterkonstantendifferenzen zwischen Schicht und Unterlage unter 20% mit einem Überwiegen des tangentialen Wachstums zu rechnen, das im Grenzfall zu einatomaren zusammenhängenden Schichten führt (monolayer-Hypothese). Bei „mismatch“ über 20% ist das Wachstum in Richtung der Flächennormalen bevorzugt und man hat viele einzelne Kristallite zu erwarten (Keim-Hypothese).

Diese Einteilung wurde jedoch experimentell nicht verifiziert. Befand sich die Unterlage bei der Kondensation der Schicht auf Zimmertemperatur, so bildeten sich bei allen Partnern, die LiF enthielten, zunächst kleine Kristallite mit Kantenlängen ab 15 Å (Abschätzung erfolgte aus der Form und der Größe der unscharfen Beugungsreflexe). Dies geschah auch bei LiF auf NaF (Gitterkonstantendifferenz = -13%), obgleich hier ein Aufwachsen gemäß der monolayer-Hypothese erfolgen sollte. Beim Niederschlagen auf erwärmte Unterlagen waren die Beugungsreflexe übrigens in allen untersuchten Kombinationen auch bei dünsten Schichten stets sehr viel schärfer als bei Zimmertemperatur. Dies deutet darauf hin, daß die ersten Schichtkristallite bei höheren Temperaturen erheblich größer sind.

3. Zur Erklärung des Schichtwachstums auf der noch völlig oder fast unbedampften Unterlage, die Voraussetzung für die Deutung des Wachstums in den späteren Stadien sein dürfte, scheint besonders die Erörterung der Frage wichtig, warum auch bei sehr großen Gitterkonstantendifferenzen die Schichtkristallite (mit Ausnahme von NaF auf KJ) stets achsenparallel auf die Unterlage aufwachsen und in welcher Weise dies geschieht. Es liegt jedoch bisher

kein Material über die Anlagerungsenergien der Moleküle für verschiedene Orientierungen auf artfremden Unterlagen vor. Es sei jedoch erwähnt, daß die als Unterlagen benutzten Spaltflächen nicht ideal glatt sind, sondern Stufen und Risse enthalten, die eine Rolle spielen und außer der Beweglichkeit der Schichtbausteine und ihrer Verweilzeit auf der Unterlage berücksichtigt werden sollten. So ist z. B. das achsenparallele Aufwachsen plausibel, wenn auf der Unterlage zahlreiche Plätze vorhanden sind, in denen sich ankommende Moleküle in „Halbkristallage“ absetzen können. Es wird dann im allgemeinen bei achsenparalleler Kondensation die meiste Energie frei.

4. Wesentlich unübersichtlicher sind die Verhältnisse auf einer teilweise bereits mit der Schichtsubstanz bedeckten Unterlage. In diesem Stadium des Schichtwachstums wurden neben grundgitterorientierten Kristalliten teilweise auch solche mit den im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Orientierungen II und III bemerkt. Ihre Entstehung kann von uns mit den bisher vorliegenden Theorien nicht erklärt werden, obgleich sie in einigen Fällen plausibel erscheint.

Die von BAUER¹² mit Hilfe der von VOLMER und WEBER¹³ abgeleiteten und später von anderen weiterentwickelten kinetischen Theorie des Kristallwachstums angegebene Deutung der Entstehung von Kristalliten mit der Orientierung III durch übersättigungsbedingte Verwachsung von Netzebenen der gleichen Substanz dürfte für den vorliegenden Fall nicht zu übernehmen sein. Beim Aufdampfen auf arteigene Unterlagen traten unter gleichen Versuchsbedingungen stets nur grundgitter- und zwillingsorientierte Kristallite, aber keine mit der Orientierung III auf. Diese wurden, wie bereits ausführlich berichtet, stets nur in Kombinationen mit Gitterkonstantendifferenzen m (nicht m') größer als 25% und dort bezeichnenderweise erst dann beobachtet, wenn die Unterlage bereits zu einem Teil von der Schichtsubstanz bedeckt war (Ausnahme: NaF auf KJ). Diese Beobachtungen legen die Vermutung nahe, daß die Ursache für ihre Entstehung in der Wechselwirkung des Dampfstrahls mit der teilweise bedeckten Unterlage zu suchen ist.

Eine eindeutige Zuordnung zwischen dem Bedeckungsgrad der Unterlage und dem Aufwachsen von Kristalliten mit den Orientierungen II und III ist mit Hilfe der vorliegenden Beugungsbilder nicht möglich.

¹³ M. VOLMER u. A. WEBER, Z. phys. Chem. **119**, 277 [1926].

¹⁴ R. C. NEWMAN u. D.W. PASHLEY, Phil. Mag. **46**, 927 [1955].

Hierzu bedürfte es gründlicher kombinierter elektronenmikroskopischer und Elektronenbeugungs-Untersuchungen. Bei dem gegenwärtigen Stand der elektronenmikroskopischen Präparations- und Untersuchungsmethoden bereitet es jedoch noch erhebliche Schwierigkeiten, mit ihnen in die gleichen Bereiche vorzustoßen wie mit der Elektronenbeugung, deren hohe Empfindlichkeit durch die kürzlichen Untersuchungen von NEWMAN und PASHLEY¹⁴, die damit Schichten von 1 Å mittlerer Dicke und weniger untersuchten, erneut bestätigt wurde.

5. Für eine Verwachsung der Schichtkristallite mit den Orientierungen II und III mit der artfremden Unterlage spricht z. B. auch die sehr starke Bevorzugung der Kristallite mit der Orientierung III bei LiF auf NaCl. Es liegen dort in Richtung der einen Würfelflächendiagonalen (s. Abb. 3 c) in Schicht und Unterlage Ketten mit Ionen eines Vorzeichens übereinander. Das Verhältnis der Abstände dieser Ketten sei m' , und dies gelte als grobes Maß für die Bindungskräfte zwischen Unterlage und Kristalliten mit der Orientierung III.

Man sieht aus Tab. 5, daß m' für LiF auf NaCl nur +1% beträgt und die Bindungskräfte somit relativ groß und die bevorzugt entstehenden Kristallite mit der Orientierung III durchaus plausibel sind.

Daß im allgemeinen nicht bereits die ersten Schichtkristallite so kondensieren, ist plausibel, wenn man den bei der Diskussion des Wachstums auf der unbedampften Spaltfläche erwähnten Hinweis heranzieht und annimmt, daß sich die ersten Schichtbausteine bei stets vorausgesetzter hinreichender Oberflächenbeweglichkeit möglicherweise an Halbkristallplätzen anlagern und dort die ersten Kristallite achsenparallel zur Unterlage

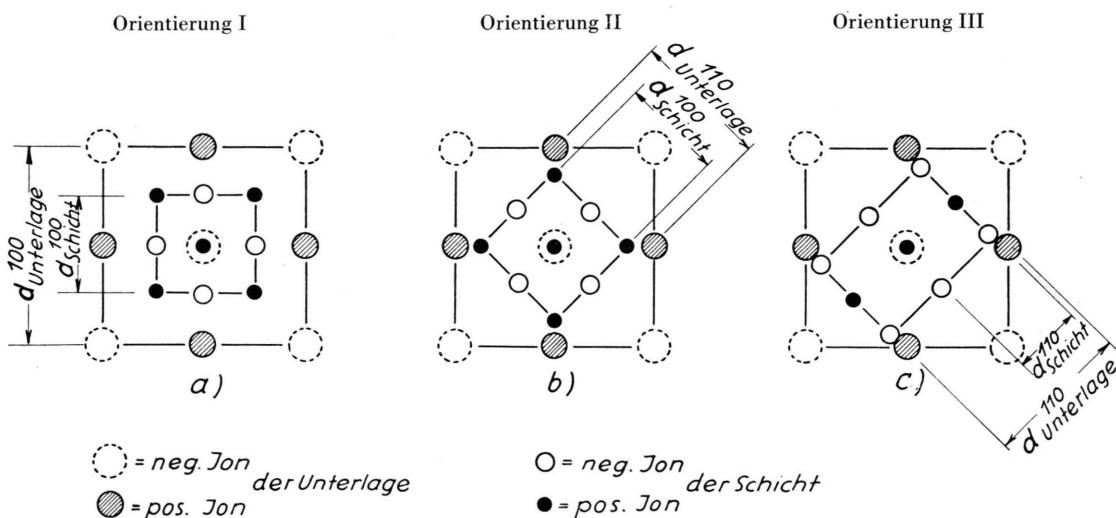
Schicht-Unterlage-Kombination	m [%]	m' [%]
LiF (4,02) auf NaF (4,62)	-13	+ 23
NaCl (5,63)	-29	+ 1
KCl (6,28)	-36	- 9
KBr (6,59)	-39	- 14
KJ (7,05)	-43	- 20
NaF (4,62) auf LiF (4,02)	+15	+ 63
LiCl (5,14)	+28	+ 81
NaCl (5,63)	+40	+ 98
KCl (6,28)	+56	+121
KBr (6,59)	+64	+132
KJ (7,05)	+75	+148
NaF (4,62) auf NaCl (5,63)	-18	+ 16
KJ (7,05)	-35	- 7
LiCl (5,14) auf NaF (4,62)	+11	+ 57
NaCl (5,63)	+22	+ 72

$$m = \frac{d_s^{100} - d_u^{100}}{d_u^{100}} = \frac{a_s^0 - a_u^0}{a_u^0},$$

$$m' = \frac{d_s^{100} - d_u^{110}}{d_u^{110}} = \frac{a_s^0 - \frac{1}{\sqrt{2}} a_u^0}{\frac{1}{\sqrt{2}} a_u^0}$$

Tab. 5. Übersicht der Abstandsdifferenzen der Ionen bei verschiedenen Schicht-Unterlage-Kombinationen.

aufwachsen. Da die Halbkristall-Lage sich beim artfremden Wachstum wegen der verschiedenen Ionenabstände nicht reproduziert, werden beim Weiterwachsen der Schichten diejenigen Plätze und Lagen bevorzugt, die jetzt die energetisch günstigsten sind. Das führt aber nach den vorherstehenden groben Abschätzungen, wenn



beim tangentialen Weiterwachsen der an den Halbkristallplätzen gebildeten grundgitterorientierten Kristalliten nicht mehr genügend Energie frei wird, zu solchen mit der Orientierung III.

Allgemein ist zu erwarten, daß bei kleinen $|m'|$ (s. Tab. 5) die Orientierung III häufiger auftritt und mit wachsendem $|m'|$ immer seltener wird. Dieser Gang wurde in großen Zügen auch tatsächlich beobachtet (vgl. Tab. 2-5). Hervorgehoben sei noch die Kombination NaF auf KJ, bei der die Orientierung III besonders stark auftritt. Das ist hiernach jedoch nicht mehr überraschend, da $m' = -7\%$ beträgt.

Eine entsprechende Abschätzung für die Orientierung II ist viel komplizierter, da es dort keine einfachen Gittergeraden gibt, die in Schicht und Unterlage nur Ionen eines Vorzeichens enthalten (s. Abb. 3b) und die alternierenden Ladungen berücksichtigt werden müssen, was die Betrachtungen sehr erschwert und explizite Berechnung der Anlagerungsenergien erfordert.

6. Während die Deutung der Orientierung III, besonders jedoch die der Orientierung II noch manche Schwierigkeiten bereitet, läßt sich die auf einer mit

¹⁵ H. LÜDEMANN, Z. Kristallogr. [1957], im Druck.

der Schichtsubstanz bedeckten Unterlage zu beobachtende Zwillingsbildung nach (111) geometrisch sehr einfach erklären. An anderer Stelle¹⁵ durchgeführte Berechnungen der COULOMBSchen Anteile der Anlagerungsenergien ergeben, daß sie beim Idealkristall aus energetischen Gründen nicht zu erwarten ist, jedoch durch bestimmte Kristallbaufehler des Realkristalls stark begünstigt wird.

Insgesamt scheinen beim artfremden Wachstum (A auf B) sehr viel verwickeltere Verhältnisse vorzuliegen als bisher angenommen wurde. Ein *wirkliches* Verständnis des Wachstumsvorganges wird wohl erst dann möglich sein, wenn man die bei der Anlagerung der Moleküle in den verschiedenen Schritten freiwerdenden Energien kennt.

Diese Untersuchungen wurden im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg durchgeführt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. H. RAETHER, bin ich für die Anregung und ständige Förderung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Der Firma L E I T Z, Wetzlar, sei für das freundlicherweise überlassene Kristallmaterial vielmals gedankt.

Mein besonderer Dank gilt der D e u t s c h e n F o r s c h u n g s g e m e i n s c h a f t für die Ermöglichung dieser Untersuchungen durch Gewährung einer finanziellen Beihilfe und Überlassung verschiedener Geräte.

Struktur dünner Aufdampfschichten von Arsen und Jod bei tiefen Temperaturen

Von H. GRIMMINGER * und H. RICHTER

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart und dem Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart

(Z. Naturforsch. 11 a, 942-945 [1956]; eingegangen am 6. September 1956)

In einer Tieftemperaturkammer wurden As, Sb und J bei der Temperatur der flüssigen Luft aufgedampft und anschließend bei derselben Temperatur und nach Erwärmen auf Zimmertemperatur im Elektronen-Beugungsrohr untersucht. Amorphe As-Schichten ergaben deutliche Unterschiede in den Lagen der Interferenzen, was auf eine Änderung des strukturellen Aufbaues der Schichten hinweist. Bei Sb konnten keinerlei Änderungen in den Lagen der Interferenzen festgestellt werden. Schichten, die durch Abscheiden von J aus Lösungen hergestellt wurden, lieferten die feinkristalline Form von rhombischem J. Ein Aufdampfen von J im Vakuum, selbst bei starker Kühlung des Präparaträgers, führte stets zu kristallinen (rhombischen) Schichten; wurde aber bei diesen Versuchen Öl mitaufgedampft, so erhielt man die amorphe Form von J mit ihren vom zugehörigen Gitter deutlich verschiedenen Periodenwerten. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur geht bei $t \approx -60^\circ\text{C}$ das amorphe J plötzlich in seine kristalline Form über. Dieser Übergang ist ein unmittelbarer Beweis für das Vorliegen von amorphem J.

Nach früheren Untersuchungen (vgl. PRINS¹, RICHTER², KIRCHNER³ sowie HASS⁴) lassen sich eine Reihe

kristalliner Stoffe z. Tl. schon durch Aufdampfen in den amorphen Zustand überführen; dabei handelt

* Diplom-Arbeit 1951/52.

¹ J. A. PRINS, Nature, Lond. 131, 760 [1933]; 186, 299 [1935].

² H. RICHTER, Phys. Z. 44, 406 [1943].

³ F. KIRCHNER, Naturwiss. 18, 706 [1930]; 19, 463 [1931]; Z. Phys. 76, 576 [1932]; Ergeb. exakt. Naturw. 11, 64 [1932].

⁴ G. HASS, Naturw. 25, 232 [1937]; Ann. Phys., Lpz. 31, 245 [1938].