

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

<sup>15</sup> H. LÜDEMANN, Z. Kristallogr. [1957], im Druck.

der Schichtsubstanz bedeckten Unterlage zu beobachtende Zwillingsbildung nach (111) geometrisch sehr einfach erklären. An anderer Stelle<sup>15</sup> 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 Leitz, Wetzlar, sei für das freundlicherweise überlassene Kristallmaterial vielmals gedankt.

Mein besonderer Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft 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. PRINS<sup>1</sup>, RICHTER<sup>2</sup>, KIRCHNER<sup>3</sup> sowie HASS<sup>4</sup>) lassen sich eine Reihe

\* Diplom-Arbeit 1951/52.

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

<sup>2</sup> H. RICHTER, Phys. Z. 44, 406 [1943].

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

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

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



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.

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.

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.

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.

es sich vorwiegend um Gitter mit Molekülcharakter. Durch die homöopolare Bindung wird hier ein Bauelement des Gitters festgelegt, das auch für die amorphe Phase das konstruktive Element darstellt. Betrachtet man die Gitter der Elemente, so stellt man fest, daß sich u. a. auch das rhombische J aus Bausteinen mit Molekülcharakter aufbaut. Dampft man J unter normalen Bedingungen auf, so erhält man allerdings seine kristalline Form. Nun ist es mitunter möglich, durch Aufdampfen auf stark gekühlte Unterlagen, insbesondere bei Gegenwart von Fremdatomen, den amorphen Zustand herbeizuführen [vgl. RICHTER<sup>2</sup> sowie BUCKEL<sup>5a</sup> und OPITZ<sup>5b</sup>].

### I. Tief temperaturkammer

Für die Versuche bei tiefen Temperaturen stand eine Elektronen-Beugungsapparatur von Dr. H. SEEMANN, Konstanz, zur Verfügung. Der mittlere Teil der Apparatur, die Präparatkammer, mußte allerdings umgebaut und den besonderen Versuchsbedingungen angepaßt werden. Die Präparatkammer mit Bedampfungsofen für die Tief temperatur-Versuche ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Kältekammer besteht aus dem Doppelzylinder Z mit einem Steigrohr aus Neusilber; sie kann an Stelle des Mittelteiles mit den übrigen Teilen des Beugungsrohres vakuumdicht verschraubt werden. Die Vorder- und Hinterseite des Zylinders Z sind mittels einer Messingplatte mit Öffnungen für

den Durchtritt der Strahlung abgedeckt. Der Präparat-Träger P ist also von einem Mantel von flüssiger Luft umgeben; er kann mittels des seitlichen Doppelschliffes  $S_1$  und  $S_2$  für Drehung und Horizontal-Verschiebung in die Tief temperaturkammer eingeführt und justiert werden. Die Kühlung des Präparat-Trägers erfolgt im wesentlichen durch intensive Kontaktgebung mit dem tiefgekühlten Doppelzylinder. Durch diese Versuchstechnik wird erreicht, daß sich auf dem mit einer dünnen Kollodiumfolie versehenen Träger P, der nicht so stark wie die Umgebung gekühlt ist, keine störenden Deckschichten niederschlagen (Fette, Eiskristalle usf.; vgl. GEN, ZELLMANOFF und SCHALNIKOFF<sup>6</sup>, HASS<sup>4</sup>, KÖNIG<sup>7</sup> sowie RÜHL<sup>8</sup>). Um die Kondensation von Wasserdampf auf dem Objektträger weiter auszuschalten, wird der Innenraum des Beugungsrohres mit  $P_2O_5$  intensiv getrocknet. Die Temperaturmessung am Präparat-Träger erfolgt mittels eines Thermoelementes. Für die Bedampfung kann der Träger P senkrecht zum Dampfstrahl gestellt werden. Das Aufdampfen geschah meistens sehr langsam, häufig in Etappen, um eine Erwärmung des zu untersuchenden Präparates zu vermeiden. Bei der Herstellung der J-Schichten wurden z. Tl. Öle (Kohlenwasserstoffe) mit hineingedampft. Während des Aufdampfens wurde die Temperatur des Trägers auf  $t = -150^\circ C$  gehalten. Selbst bei J war es, dank der besonderen Konstruktion des Verdampfungsofens (Eintauchen in ein Kältebad von  $t = -20$  bis  $+20^\circ C$  bzw. Einführen in einen Heizofen mit  $t = 20$  bis  $200^\circ C$ ), möglich, die Aufdampfgeschwindigkeit in weiten Grenzen zu ändern.

### II. Ergebnisse

1. Arsen. Beugungsversuche an amorphem As bei Zimmertemperatur sind von RICHTER<sup>2</sup>, GEILING und RICHTER<sup>9</sup> sowie RICHTER und BREITLING<sup>10</sup> mit Elektronen- und Röntgenstrahlen durchgeführt worden. Streuversuche an aufgedampften amorphen As-Schichten, die bei  $t = -150$  und  $-125^\circ C$  auf Kollodium niedergeschlagen wurden, lieferten im wesentlichen das gleiche Streubild wie es RICHTER und Mitarb. erhielten. In Tab. 1 sind die  $d$ -Werte von fünf As-Präparaten zusammengestellt, die bei  $t = -150$  bzw.  $-125^\circ C$  und nach Erwärmen auf Zimmertemperatur untersucht wurden. In dieser Tabelle sind auch die von RICHTER und Mitarb. röntgenographisch gefundenen Perioden-Werte von amorphen Aufdampfschichten aufgeführt. Vergleicht man die Werte der Tief temperatur-Versuche mit

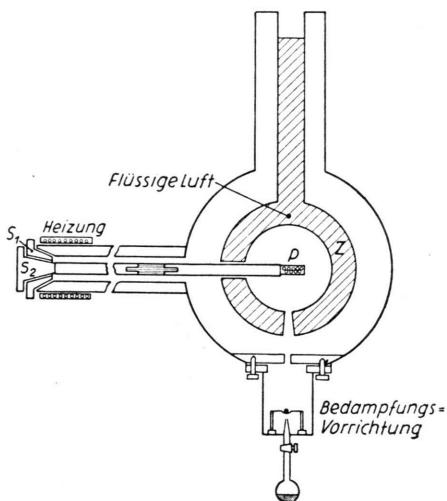


Abb. 1. Tief temperatur-Kammer mit Bedampfungsofen in schematischer Darstellung.

<sup>5a</sup> W. BUCKEL, Z. Phys. **138**, 136 [1954]; Naturw. **42**, 451 [1955].

<sup>5b</sup> W. OPITZ, Z. Phys. **141**, 263 [1955].

<sup>6</sup> M. J. GEN, J. ZELLMANOFF u. A. J. SCHALNIKOFF, Phys. Z. Sow.-Union **4**, 825 [1933].

<sup>7</sup> H. KÖNIG, Naturw. **33**, 71 [1946]; Z. Krist. **105**, 279 [1943].

<sup>8</sup> W. RÜHL, Z. Phys. **138**, 121 [1954]; **143**, 591 [1956].

<sup>9</sup> S. GEILING u. H. RICHTER, Acta Cryst. **2**, 305 [1949].

<sup>10</sup> H. RICHTER u. G. BREITLING, Z. Naturforschg. **6a**, 721 [1951].

Temp. [°C]	$d_0$ [Å]	$d_1$ [Å]	$d_2$ [Å]	$d_3$ [Å]
-150	4,43	2,67	1,81	1,13
+ 20	5,27	2,75	1,73	1,13
-150	4,44	2,68	1,84	1,14
+ 20	5,26	2,76	1,75	1,14
-150	4,44	2,67	1,79	1,14
+ 20	5,26	2,74	1,73	1,14
-125	4,64	2,66	1,85	1,14
+ 20	5,27	2,75	1,73	1,14
-125	4,64	2,66	1,84	1,15
+ 20	5,26	2,74	1,72	1,14

RICHTER-BREITLING<sup>10</sup>

+ 20	5,37	2,75	1,72	1,12
+ 20	5,44	2,73	1,72	1,12

GEILING-RICHTER<sup>9</sup>

+ 20	5,20	2,72	1,71	1,10
+ 20 Elektronen- strahlen	5,13 → 6,15	2,76	1,74	1,13

Tab. 1. Periodenwerte von amorphen As-Aufdampfschichten bei  $t = -150$  bzw.  $-125^\circ\text{C}$  und bei  $t = +20^\circ\text{C}$ .

einander, so zeigen sie eine recht gute Übereinstimmung. Weiter sieht man, daß bei tiefen Temperaturen die  $d$ -Werte z. Tl. kleiner als bei Zimmertemperatur sind. Die für  $t = 20^\circ\text{C}$  erhaltenen Perioden-Werte stimmen mit den von RICHTER und Mitarb. angegebenen Werten bestens überein. Nach Tab. 1 ändern sich die Werte von  $d_0$ ,  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$  mit der Tempe-

ratur keineswegs in gleichsinniger und gleichstarker Weise. Diese unterschiedliche Änderung von  $d$  spricht sehr für das Vorliegen verschiedener Strukturen im amorphen As bei  $t = -150$  bis  $t = +20^\circ\text{C}$ . Entsprechende Versuche an amorphem Sb ergaben keinerlei Änderungen der Perioden-Werte (vgl. RICHTER, BERCKHEMER und BREITLING<sup>11</sup>).

2. Jod. Die untersuchten J-Schichten wurden auf verschiedene Weise hergestellt. In allen Fällen wurde von kristallinem, rhombischem J ausgegangen bzw. von seinen Lösungen.

## a) Aufdampfen von Jod im Hochvakuum

Beim Aufdampfen von J auf stark gekühlte Kollodium-Träger erhielt man kristalline Schichten. Die zugehörigen Streudiagramme zeigen die scharfen Interferenz-Ringe von rhombischem J, z. Tl. mit Fasertextur. Befand sich die Kollodiumfolie auf Zimmertemperatur, so war die Texturbildung unvergleichbar stärker. Die Streubilder kristalliner J-Schichten zeigten entgegen den Auslöschungsgesetzen sehr häufig auch die Interferenzen\* von

$$d_{(001)} = c = 9,78 \text{ \AA}, \quad d_{(002)} = c/2 = 4,89 \text{ \AA}, \\ d_{(010)} = 7,26 \text{ \AA} \text{ u. a.}$$

## b) Abscheiden von Jod aus Lösungen

Wird J in Alkohol oder Trichloräthylen gelöst und ein Tropfen dieser Lösungen auf ein Kollodium-

<sup>11</sup> H. RICHTER, H. BERCKHEMER u. G. BREITLING, Z. Naturforschg. 9a, 236 [1954].

\* Hier ist:  $2r \cdot d = 51.0 \text{ [mm} \cdot \text{\AA}]$ .

[Jkrist.] ber. <sup>12</sup>	(111) st. 3,70	(020) st. 3,63	(112) s. st. 3,10	(113) s. 2,53	.....	(021)	(311)	(204)	.....	(225)	(511)	(512)	.....
[Jfeinkrist.] exp.	7,20***	3,56				2,33	2,11	2,03	.....	1,40	1,37	1,34	.....

Tab. 2. Netzebenenabstände von kristallinem und feinkristallinem Jod. \*\*\* [Verbotener Reflex:  $d_{(010)} = 7,26 \text{ \AA}$ ].

J amorph	4,15	3,14											1,96
J umgewandelt durch Erwärmen		3,64	3,09						2,33			2,01	
	4,88***									2,26***			
J umgewandelt durch Hinzudampfen		3,64				2,45							
	9,78***	4,86***								2,28***			
[Jkrist.] ber. <sup>12</sup>		3,70 (111)	3,63 (020)	3,10 (112)	2,53 (113)	2,44 (004)	2,40 (200)	2,33 (021)	2,11 (311)	2,03 (204)	1,97 (312)	1,96 (221)	

Tab. 3.  $d$ -Werte von amorphem, umgewandeltem und kristallinem Jod.

Häutchen gebracht, so bleibt auf ihm ein brauner Niederschlag zurück. Abb. 2 \*\* gibt das Beugungsbild eines solchen Niederschlages wieder; es zeigt wenige verbreiterte Ringe, die mit Ausnahme der stärksten Interferenz mit denen des J-Gitters identisch sind (vgl. Tab. 2 sowie HARRIS, MACK und BLAKE<sup>12</sup>), d. h. es liegt hier die feinkristalline Form von J vor.

Der innerste (sehr schwache) Ring entsteht durch verbotene Reflexion an der (010)-Ebene mit  $d_{(010)} = 7,26 \text{ \AA}$ . Die Lage der stärksten Interferenz streut zwischen  $d = 3,50$  und  $3,60 \text{ \AA}$ . Diese Interferenz ist mit der Gitter-Interferenz  $d_{(020)} = 3,63 \text{ \AA}$  zu identifizieren. Ihre Streuung ist offensichtlich durch Gitterstörungen verursacht; denn selbst im Falle größerer Kristall-Bereiche (scharfe Linien) werden für den (020)-Ring noch etwas zu kleine  $d$ -Werte erhalten. Schichten, die sich bei der Sublimation von J an Luft bildeten, lieferten das gleiche Streubild wie in Abb. 2. Die feinkristalline Form von rhombischem J entsteht also beim Abscheiden von J aus Lösungen und bei der Sublimation von J an Luft auf Träger von Zimmertemperatur.

### c) Gleichzeitiges Aufdampfen von Jod und Öl

Nach RICHTER und Mitarb.<sup>2,11</sup> begünstigen Fremdatome sowie die gleichzeitige Kühlung der Auffangfläche die Entstehung und Existenz der amorphen Phase. Es wurden daher J- und Oldämpfe gleichzeitig auf einem stark gekühlten ( $t = -150^\circ \text{C}$ ) Kollodium-Häutchen niedergeschlagen. Ein Überschuß an Fremdatomen führte auch hier wie bei Sb zur Kristallbildung (vgl. RICHTER, BERCKHEMER und BREITLING<sup>11</sup>). Das Streubild einer amorphen J-Schicht ist in Abb. 3 wiedergegeben. Es zeigt wenige verbreiterte Interferenzringe; dabei liegt der stärkste Ring mit  $d_1 = 4,15 \text{ \AA}$  weit entfernt von der innersten, starken Interferenz des rhombischen Gitters (vgl.

\*\* Abb. 2 bis 4 auf Tafel S. 942 b.

<sup>12</sup> P. M. HARRIS, E. MACK u. J. R. BLAKE, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1583 [1928].

\*\*\* Es sei vermerkt, daß eine verbotene Reflexion im J-Gitter Interferenzen mit  $d_{(012)} = 4,07 \text{ \AA}$  und  $d_{(003)} = 3,27 \text{ \AA}$  liefert. Ihre Lagen sind nach Tab. 3 weitgehend mit denen der amorphen Ringe der Abb. 3 identisch. Eine

Tab. 3 und 2). Erwärmt man eine solche Schicht auf  $t \approx -60^\circ \text{C}$ , so geht sie plötzlich in das rhombische J über (vgl. Abb. 4). Dieser Übergang erfolgt auch dann, wenn die Dicke der aufgedampften Schicht zu groß wird. In solchem Falle beobachtet man sehr häufig eine ausgeprägte Fasertextur, wobei jetzt die stärkste Gitter-Interferenz  $d_{(112)} = 3,10 \text{ \AA}$  (vgl. Tab. 2) nicht auftritt.

Die thermische Umwandlung ist als unmittelbarer Beweis für das Vorliegen von amorphem J anzusehen; hierfür sprechen im einzelnen:

1. Verschiedenheit der Lagen der innersten Interferenzen beim kristallinen J:  $d_{(111)} = 3,70 \text{ \AA}$ ,  $d_{(020)} = 3,63 \text{ \AA}$ ,  $d_{(112)} = 3,10 \text{ \AA}$  u. a. (vgl. Tab. 3); beim amorphen J:  $d_1 = 4,15 \text{ \AA}$  und  $d_2 = 3,14 \text{ \AA}$ ;

2. Verschiedenheit der Lagen der stärksten Interferenz beim kristallinen J:  $d_{(112)} = 3,10 \text{ \AA}$  (vgl. Tab. 2), beim amorphen J:  $d_1 = 4,15 \text{ \AA}$ , vor allem aber der

3. Übergang: amorph  $\rightarrow$  kristallin beim Erwärmen auf  $t \approx -60^\circ \text{C}$  oder bei zu großer Schichtdicke.

Die vorliegenden Aufdampfversuche mit J zeigen, daß man hier die Möglichkeit hat, während des Aufdampfens durch starkes Kühlen des Präparat-Trägers bei gleichzeitiger Zugabe von Fremdatomen den amorphen Zustand herbeizuführen. Bei den zuerst genannten Methoden der Präparat-Herstellung ließ sich bestenfalls die feinkristalline Form von J erhalten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für vielseitige Unterstützung dieser Arbeiten bestens gedankt.

Identifizierung dieser Ringe mit den verbotenen dürfte aber auszuschließen sein, da es in hohem Maße unwahrscheinlich ist, daß das Streubild der Abb. 3 in der Hauptsache von verbotenen Interferenzen hervorgerufen wird. Bei J treten besonders viele verbotene Ringe auf, und zwar vorwiegend von solchen Netzebenen, die sich durch Vertauschen der Indizes (012) ergeben.

$\sim 1,48$														
1,91		1,74	1,68					1,49					1,38	
1,92								1,50						
1,93 (023)	1,85 (222)	1,81 (400)	1,76 (115)	1,70 (223)	1,54 (131)	1,52 (025)	1,51 (116)	1,49 (132)	1,46 (404)	1,43 (421)	1,41 (133)	1,40 (225)	1,37 (511)	1,34 (512)

\*\*\* [Verbotene Reflexe:  $d_{(001)} = 9,78 \text{ \AA}$ ,  $d_{(002)} = 4,89 \text{ \AA}$  und  $d_{(210)} = 2,28 \text{ \AA}$ ].