

Auf der anderen Seite besagt der Befund jedoch, daß die Durchschlagsfestigkeit der Oxydschicht von den Elektrolytbestandteilen oder einem entstehenden Anodenprodukt spezifisch beeinflußt wird. Es könnte z. B. möglich sein, daß Wasserstoffionen die Durchschlagsfestigkeit herabsetzen, auch wenn sie kein Lösungsvermögen für die Deckschicht mit sich bringen.

Porenfreie Oxydschichten entstehen wahrscheinlich

bereits durch die Berührung der reinen Siliciumoberfläche mit dem Luftsauerstoff. Durch die anodische Oxydation lassen sich porenfreie Oxydfilme nach den vorliegenden Ergebnissen entweder in wasserfreien Elektrolyten oder in Laugen herstellen.

Die Verfasser danken Herrn Prof. Dr. H. FISCHER und Herrn Dr. PFISTERER für die wohlwollende Unterstützung der Arbeit.

Zum Wachstum dünner Alkalihalogenidschichten bei Bekeimung (Nach elektronenmikroskopischen Beobachtungen)

VON WALTER WILKENS

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. 14 a, 275—281 [1959]; eingegangen am 14. Januar 1959)

Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß Alkalihalogenide, in etwa 10^3 Å dicken Schichten auf frische Alkalihalogenidspaltflächen aufgedampft, im allgemeinen Schichten mit relativ glatten Oberflächen bilden. (Nur die untersuchten Aufdampffluoride LiF und NaF zeigen ein abweichendes Verhalten und bilden Schichten mit grobkristallinen Oberflächen.)

Werden die Spaltflächen dagegen bekeimt — was mit WO_3 , verschiedenen Metallen und LiF durchgeführt wurde —, so kommt es zu einem Wachstum der nachgedampften Alkalihalogenidschichten in einzelnen Kristalliten.

Versuche mit KCl-Spaltflächen als Schichtunterlagen, KCl als Schichtsubstanz und LiF als Keimsubstanz zeigen, daß die Zahl der infolge Bekeimung gebildeten Kristallite mit der Aufdampfgeschwindigkeit der Keimsubstanz ansteigt.

Die vorliegende Arbeit schließt an Untersuchungen an, die in unserem Institut von SÖNKSEN¹ durchgeführt wurden und sich auf das Wachstum dünner KCl-Schichten auf KCl-Spaltflächen beziehen. In diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß eine Vorbedampfung oder „Bekeimung“ der als Schichtunterlagen dienenden Alkalihalogenidspaltflächen durch geringe und mit gewöhnlichen Mitteln nicht mehr feststellbare Mengen von Wolframoxyd zu einem Wachstum der nachgedampften Schichtsubstanz in einzelnen Kristalliten führt. Dieses Verhalten weist darauf hin, daß die in geringen Mengen auf die KCl-Spaltfläche gedampfte Fremdschichtsubstanz WO_3 -Kondensationskeime bildet, an denen eine bevorzugte Anlagerung der nachgedampften Schichtsubstanz stattfindet.

In der vorliegenden Arbeit wird geprüft, ob eine Vorbedampfung mit anderen Fremdschichtsubstanzen ebenfalls zu einer Keimbildung führt und ob dieses auch für andere Schicht-Unterlage-Kombinationen der Alkalihalogenide zutrifft. An einem für die Versuchsdurchführung günstigen Fall wird dann die Frage nach der Abhängigkeit der Keimbildung von der Menge der aufgedampften Keimsubstanz und deren Aufdampfgeschwindigkeit näher untersucht.

1. Herstellung und Untersuchung der Aufdampfschichten

a) Zur Bedampfung und Bekeimung der Schichtunterlagen

Die Alkalihalogenidschichten — im allgemeinen 10^3 Å dick — werden im Vakuum senkrecht auf frische Alkalihalogenidspaltflächen bei Zimmertemperatur aufgedampft. Der Restgasdruck im Rezipienten liegt dabei zwischen $5 \cdot 10^{-6}$ Torr und $1 \cdot 10^{-5}$ Torr, so daß die mittlere freie Weglänge λ der Dampfmoleküle groß gegen den Abstand a zwischen Verdampfungsquelle (W-Draht; 0,2 mm) und Schichtunterlage ist ($a = 10$ cm, $\lambda > 4$ m). Die Aufdampfgeschwindigkeit liegt bei 10 Å pro sec.

Die sofort nach dem Spalten in die Vakuumapparatur gebrachten Einkristallunterlagen werden stets mit feinschichtigen Kupfernetzen — Maschenweite 85μ — abgedeckt. Diese Netze bleiben während der Vorbedampfung oder „Bekeimung“ mit einer Fremdschichtsubstanz auf den Spaltflächen liegen; danach werden sie durch Schwenken der Kristallhalterung, die an einer Drehdurchführung befestigt ist, abgeworfen. Auf die so teils bekeimte, teils unbekeimte Spaltfläche wird die eigentliche Schichtsubstanz aufgedampft. Dadurch wird bei der späteren elektronenmikroskopischen Untersuchung eine Beobachtung der aufgedampften Schicht über un-

¹ D. SÖNKSEN, Z. Naturforsch. 11 a, 646 [1956].



bekeimtem und bekeimtem Spaltflächenbereich direkt nebeneinander möglich.

Die Bekeimung der Unterlagen erfolgt unmittelbar vor dem Aufdampfen der eigentlichen Schichtsubstanz. Dabei entsprechen den geringen, auf die Spaltflächen gedampften Keimsubstanzmengen — völlige Haftung auf der Unterlage vorausgesetzt — mittlere Keimschichtdicken der Größenordnung 1 Å.

Der Abstand zwischen Keimsubstanz-Verdampfungsquelle und Schichtunterlage beträgt 15 cm, für eine spezielle Versuchsreihe 75 cm (s. u.). Bei der Vorbedampfung aus 75 cm Entfernung verhindert eine im unteren Teil des Rezipienten angebrachte Blende, daß an den Gefäßwandungen oder im Dampfraum gestreute Moleküle auf die Schichtunterlage gelangen können. (Bei der Bestimmung der auf die Schichtunterlage gedampften Keimsubstanzmenge wird hier deshalb nur der ungestreute Anteil — bei den genannten Restgasdrücken 80–90%, berechnet aus: ungestreuter Anteil $= e^{-x/\lambda}$ — berücksichtigt.)

Die mittlere Aufdampfgeschwindigkeit der Keimsubstanz ist bei der Vorbedampfung aus 15 cm Entfernung von der Größenordnung 10 Å/sec; bei der Vorbedampfung aus 75 cm Entfernung kann sie genauer angegeben werden (wegen der wesentlich größeren zu verdampfenden Mengen und entsprechend längeren Aufdampfzeiten) und wird im Bereich von 0,1 bis 1 Å/sec variiert.

Die Schichtoberflächen der aufgedampften Alkalihalogenide werden mit Hilfe des kombinierten Beschattungs- und Lackabdruckverfahrens² im Elektronenmikroskop untersucht. Das Auflösungsvermögen des im allgemeinen benutzten Elektronenmikroskops* liegt bei 50 Å und ist demjenigen des Lackabdruckverfahrens angepaßt.

Alle zu einem Versuch gehörenden Bedampfungen (Bekeimung, Aufdampfen der Schichtsubstanz, Beschattung mit Uran) werden in einem Vakuum ausgeführt.

Für die Versuche, bei denen es auf eine Kenntnis der infolge Bekeimung entstandenen Zahl der Kristallite ankommt, werden von jeder Schichtoberfläche an zwei bis drei willkürlich ausgewählten Stellen elektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht und dort die Kristallite ausgezählt. Dabei werden im allgemeinen Unterschiede bis zu einem Faktor 2 festgestellt, so daß die Kristallitzahldichten nur bis auf $\pm 50\%$ genau angegeben werden können.

b) Zur Schichtdickenbestimmung

Die Schichtdicken der aus 10 cm Entfernung aufgedampften Alkalihalogenide werden aus den verdampften Substanzmengen (10–30 mg \triangleq 400–1200 Å) abgeschätzt. Ein Vergleich zwischen berechneten und nachgemessenen Schichtdicken ergab eine gute Übereinstimmung¹. Eine Nachmessung der größenordnungsmäßig höchstens 1 Å dicken Keimschichten konnte nicht durchgeführt werden. Deshalb ist eine Abschätzung der mittleren Keimschichtdicken aus der verdampften Keimsubstanzmenge unsicher. Es ist auch nicht bekannt, ob die geringen, für eine Bekeimung aus 15 cm Entfernung in Frage kommenden Substanzmengen (einige

10^{-4} g) in gleicher Weise vom W-Draht abdampfen wie die wesentlich größeren Substanzmengen für die eigentliche Schichtherstellung. Um zu einer genaueren Bestimmung der auf die Schichtunterlage gedampften Keimsubstanzmenge zu kommen, bietet sich das Auffangen von Kontrollschichten in der Nähe der Verdampfungsquelle an. Dabei soll einmal die Entfernung der Kontrollschichten von der Verdampfungsquelle groß gegen deren Lineardimensionen sein (≈ 2 mm), zum anderen müssen aber auch die aufzufangenden Kontrollschichten für eine Nachmessung hinreichend dick sein. Diese beiden Forderungen lassen sich bei 15 cm Entfernung von der Verdampfungsquelle nicht zugleich erfüllen. Deshalb wird für eine Versuchsreihe, bei der es auf eine genauere Kenntnis der auf die Spaltflächen gedampften Keimsubstanzmengen ankommt, der Abstand zwischen Keimsubstanz-Verdampfungsquelle und Schichtunterlage auf 75 cm erhöht. Damit wird es während der Vorbedampfung der Spaltflächen möglich, noch bis zu einer Entfernung von 10 cm von der Verdampfungsquelle Kontrollschichten aufzufangen, die für eine Nachmessung hinreichend dick sind (> 200 Å). Zu jedem Versuch werden hier in drei Abständen von der Verdampfungsquelle (5 cm, 7 cm, 10 cm) Kontrollschichten aufgefangen, die alle innerhalb eines Winkels von 6° liegen (Abb. 1). Messungen ergaben, daß die Abnahme der Schichtdicke mit wachsendem Aufdampfwinkel in diesem Winkelbereich noch innerhalb des Meßfehlers der Schichtdickenbestimmung liegt**. (Das an der Luft sehr beständige LiF dient bei den Versuchen mit eben genannter Schichtdickenkontrolle als Keimsubstanz; während der Vorbedampfung werden die LiF-Kontrollschichten auf zuvor mit LiF bedampften Glasplatten aufgefangen.)

Die Kontrollschichtdicken werden mit einem Interferenzmikroskop („Multimi“ der Firma Johansson, Schweden) ausgemessen; dieses besitzt eine Meßgenauigkeit von einigen 10 Å; bei den durchgeführten Untersuchungen werden ± 50 Å erreicht.

Von der Dicke der zu jedem Versuch aufgefangenen drei Kontrollschichten wird auf die insgesamt auf die Unterlage gedampfte Keimsubstanzmenge extrapoliert. Die Messungen ergaben bei fast allen Versuchen eine stärkere Abnahme der Schichtdicke als mit r^{-2} ; die Ursache hierfür ist unklar. Die Abweichung vom r^{-2} -Gesetz kann jedoch nicht auf eine Streuung an den Restgasmolekülen zurückgeführt und auch nicht durch eine Abhängigkeit der Schichtdicke vom Aufdampfwinkel vorgetäuscht werden. Die Abweichung wird durch einen Korrekturfaktor der Form

$$S(r) = r/(a \cdot r - b)$$

berücksichtigt. (Die Konstanten a und b ergeben sich aus der ersten und zweiten Kontrollschichtdicke und den dazugehörigen Abständen von der Verdampfungsquelle.)

² H. MAHL u. H. RAETHER, Reichsberichte f. Phys. 1945. — H. RAETHER, Optik 1, 296 [1946].

* Es handelt sich hierbei um ein in unserem Institut umgebautes, zweistufiges Elektronenmikroskop (mit magnetischen Linsen) der Firma H. Seemann, Konstanz.

** Abb. 2 bis 7 und Abb. 9 auf Tafel S. 280 a, b.

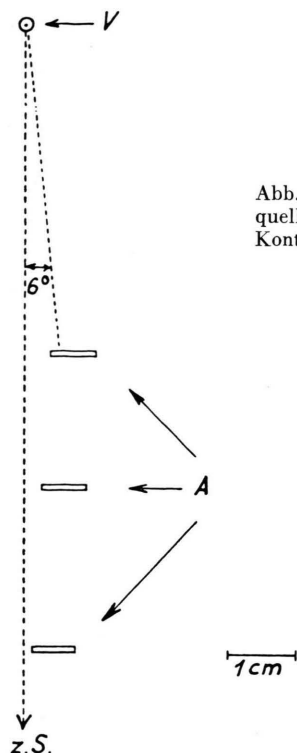


Abb. 1. V Verdampfungsquelle; A Auffänger für Kontrollschichten; z. S. zur Schichtunterlage.

Bei Anwendung des mit $S(r)$ erweiterten Ansatzes für die Schichtdicke d [$d(r) = d_1 \cdot (r_1/r)^2 \cdot S(r)$; d_1 = Kontrollschichtdicke im Abstand $r_1 = 5$ cm] wird eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit den Meßwerten erreicht als bei der einfachen quadratischen Extrapolation. So liegen die nach dem einfachen r^{-2} -Gesetz aus der Dicke der ersten Kontrollschicht (d_1) berechneten Dicken der dritten Kontrollschicht (Abstand 10 cm) im Mittel um 16% über dem Meßwert (19 Messungen; Meßgenauigkeit $\pm 10\%$); dagegen beträgt die Abweichung nach Anwendung des erweiterten Ansatzes im Mittel nur noch +1%. Deshalb wird bei der Berechnung der auf die Spaltflächen gedampften Keimsubstanzmenge der erweiterte Ansatz benutzt; die aufgedampfte Keimsubstanzmenge ist dann im Mittel um etwa 30% geringer als bei einfacher quadratischer Extrapolation.

2. Ergebnisse

a) Alkalihalogenisid-schichten auf unbekeimten und bekeimten Alkalihalogenisidspaltflächen

Die auf verschiedene Alkalihalogenisidspaltflächen gedampften Alkalihalogeniside (NaCl, NaBr, KCl, KJ, LiF, NaF) zeigen – mit Ausnahme von LiF und NaF – im Abdruckverfahren Schichten mit relativ glatten Oberflächen. Bedampft man die Schichtunterlagen dagegen zunächst mit geringen Fremdschichtmengen (die bei völliger Haftung auf der Unterlage Schichtdicken monoatomarer Größenordnung er-

geben würden), so kommt es zu einem Wachstum der nachgedampften Schichtsubstanz in einzelnen Kristalliten. Dieses Verhalten kann als Folge der Bildung von Kondensationskernen oder Keimen gedeutet werden und war in den vorliegenden Untersuchungen nach einer Vorbedampfung mit LiF, WO_3 , Al, Cr, Pb und U bei verschiedenen Schicht-Unterlage-Kombinationen der Alkalihalogeniside zu beobachten. Damit konnten die schon eingangs angeführten Ergebnisse von SÖNKSEN¹ erweitert werden.

Abb. 3 zeigt als Beispiel die Oberfläche einer etwa 1000 Å dicken KCl-Schicht auf einer teilweise mit LiF bekeimten KCl-Spaltfläche, Abb. 4 die Oberfläche einer ebenfalls etwa 1000 Å dicken KCl-Schicht auf einer teilweise mit Cr bekeimten NaCl-Spaltfläche.

Die fast immer zu beobachtenden feinen Unebenheiten auf den Schichtoberflächen (die stets klar von den grobkristallinen, infolge Bekeimung gebildeten Strukturen zu unterscheiden sind) sind vielleicht eine Folge der Schrägbedampfung mit Uran.

b) Verhalten von LiF- und NaF-Aufdampfschichten

Im Gegensatz zu den oben genannten Alkalihalogenisiden zeigte sich bei Aufdampfversuchen mit LiF und NaF, daß diese beiden Substanzen auch auf unbekeimten Spaltflächen in einzelnen Kristalliten aufwachsen. Die Ursache für dieses von den übrigen Alkalihalogenisiden abweichende Verhalten ist unklar. Abb. 5 zeigt als Beispiel die Oberfläche einer NaF-Schicht (1000 Å dick) auf einer NaCl-Spaltfläche; obgleich die Spaltfläche vor dem Aufdampfen nicht bekeimt wurde, haben sich einzelne Kristallite gebildet, wie es sonst nur nach der Vorbedampfung mit einer Fremdschicht geschieht.

Auf den Kristallen, die unterlagenparallel aufgewachsen sind, erkennt man deutlich dünne, etwa 10 Å hohe Schichten, die parallel zu den Kristallkanten begrenzt sind. Bemerkenswert dabei ist, daß diese Schichten von den Rändern oder Eckpunkten der darunterliegenden Kristalle ausgehen.

Häufig konnte auch beobachtet werden, daß sich NaF auf NaCl längs Störungen (Spaltstufen, Lamellen?) in der NaCl-Spaltfläche anlagert. Auf Abb. 6 a erkennt man auf dem unbedampften Teil der Spaltfläche (untere Bildseite) die Störung, an der auf dem bedampften Teil eine bevorzugte Anlagerung der Schichtsubstanz stattgefunden hat.

Die Aufdampffluoride LiF und NaF fielen in einigen Schicht-Unterlage-Kombinationen durch gleiche Form und Ausrichtung der (auf unbekeimten

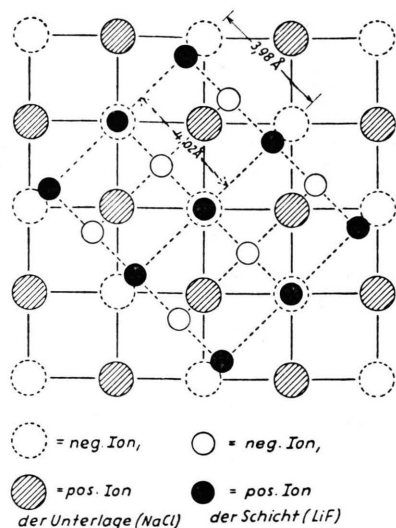


Abb. 8. Ionenanordnung bei LiF auf NaCl. Die Abweichung zwischen d_{100}^s (4,02 Å) und d_{110}^u (3,98 Å) beträgt nur +1%, zwischen d_{110}^s und d_{110}^u dagegen -29%. — Während in Richtung einer Würfflächendiagonalen eine Anordnung der Schicht-Ionen nahezu direkt über Unterlage-Ionen entgegengesetzten Vorzeichens möglich ist, kann dieses in der dazu senkrechten Richtung nicht gleichzeitig der Fall sein.

Spaltflächen) aufgewachsenen Kristallite auf. Sowohl bei LiF auf NaCl als auch bei NaF auf KCl, KBr und KJ konnte ein stark bevorzugtes Wachstum der Schichtsubstanz in langen, dachförmigen Kristalliten beobachtet werden; die Kristallite sind dabei parallel zu den Würfflächendiagonalen der Einkristallunterlage ausgerichtet (Dicke der aufgedampften Schichten etwa 1000 Å). Dieses zeigt Abb. 7 am Beispiel von NaF auf KCl.

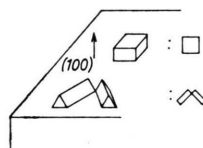
In Übereinstimmung mit der Beobachtung von Kristalliten der eben genannten Form und Ausrichtung stehen Untersuchungen von LÜDEMANN³ und BAUER⁴. BAUER stellte die langen, dachförmigen Kristallite elektronenmikroskopisch ebenfalls bei LiF auf NaCl fest (allerdings erst bei erhöhter Temperatur der Unterlage) und fand mittels Elektroneninterferenzen, daß diese Kristalle von (100)-Flächen begrenzt und mit der (110)-Fläche parallel zur (100)-Ebene der Unterlage aufgewachsen sind. Diese Orientierung konnte auch von LÜDEMANN mittels Elektroneninterferenzen bei LiF auf NaCl und bei NaF auf KJ auch schon bei Zimmertemperatur der Unterlage beobachtet werden. Die lange Form und die Ausrichtung der aufgewachsenen Kristalle längs der Würfflächendiagonalen der Unterlage bei LiF auf NaCl und NaF auf KCl, KBr, KJ ist

möglicherweise eine Folge der guten Übereinstimmung der Gitterkonstanten der (110)-Ebene der Schichtsubstanz mit den Gitterkonstanten der (100)-Ebene der Einkristallunterlage in Richtung der einen Würfflächendiagonalen (Abb. 8).

Die nun folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die untersuchten Aufdampfalkalihalogenide mit einer Kennzeichnung des beobachteten Schichtwachstums.

Unterlage	Schichtsubstanzen					
	LiF	NaF	NaCl	NaBr	KCl	KJ
NaF	* □					
NaCl	* ⌘	* □	* _K		* _K	
KCl	*	* ⌘	* _K	* _K	* _K	* _K
KBr		* ⌘				
KJ	*	* ⌘	* _K		* _K	

Tab. 1. *_K: grobkristalline Oberflächen nur nach Bekeimung. *: grobkristalline Oberflächen auch ohne Bekeimung. Die anderen in der Tab. eingezeichneten Formen stellen bevorzugt auftretende Kristallformen dar, die in der nebenstehenden Zeichnung erklärt sind.



c) Zur Abhängigkeit der Keimbildung von der Menge der aufgedampften Keimsubstanz und deren Aufdampfgeschwindigkeit

Die bisher angeführten Versuche zeigten, daß stets eine Bekeimung der Einkristallunterlagen erforderlich ist, um ein Wachstum der nachgedampften Schichtsubstanz in einzelnen Kristalliten hervorzurufen (Ausnahme: LiF und NaF als Schichtsubstanz). Ziel der weiteren Untersuchungen war es, Parameter zu bestimmen, welche die Keimbildung beeinflussen.

Es lag nahe, zunächst nach einem Zusammenhang zwischen der Zahl der infolge Bekeimung gebildeten Kristallite und der aufgedampften Keimsubstanzmenge zu fragen. Um diese Frage zu untersuchen, mußte die aufgedampfte Keimsubstanzmenge möglichst genau bestimmt werden können. Eine direkte Nachmessung der größenordnungsmäßig höchstens 1 Å dicken Keimschichten konnte nicht durchgeführt werden. Deshalb wurde die bereits beschriebene

³ H. LÜDEMANN, Z. Naturforschg. **11 a**, 936 [1956].

⁴ E. BAUER, Z. Kristallogr. **107**, 265 [1956].

Schichtdickenkontrolle für eine spezielle Versuchsreihe durchgeführt (Entfernung zwischen Keimsubstanz-Verdampfungsquelle und Schichtunterlage: 75 cm). Dabei diente LiF als Keimsubstanz, KCl-Spaltflächen als Schichtunterlagen und KCl als Schichtsubstanz (Schichtdicken 1000 Å, Aufdampfgeschwindigkeit für die Schichtsubstanz stets etwa 10 Å/sec, Restgasdruck im Rezipienten $\leq 1 \cdot 10^{-5}$ Torr). Tab. 2 gibt eine Übersicht der wichtigsten Daten der mit LiF durchgeführten Bekeimungsversuche.

d_K Å	t_K sec	u 10^{-1} Å/sec	n Kristallite pro μ^2	n/t_K pro μ^2 sec
$2,0 \pm 0,1$	20	$1,0 \pm 0,1$	0	0
$2,9 \pm 0,4$	25	$1,2 \pm 0,1$	0	0
$4,7 \pm 0,4$	35	$1,3 \pm 0,1$	0	0
$5,7 \pm 0,4$	30	$1,9 \pm 0,2$	3	0,10
$5,1 \pm 0,4$	20	$2,5 \pm 0,2$	3	0,15
$5,2 \pm 0,4$	19	$2,7 \pm 0,2$	5	0,26
$1,0 \pm 0,2$	3	$3,2 \pm 0,8$	2	0,66
$3,5 \pm 0,3$	10	$3,5 \pm 0,3$	3	0,30
$7,9 \pm 0,4$	15	$5,2 \pm 0,3$	23	1,6
$3,6 \pm 0,3$	6	$6,0 \pm 0,5$	10	1,7
$6,4 \pm 0,4$	10	$6,4 \pm 0,4$	43	4,3
$6,1 \pm 0,4$	8,5	$7,1 \pm 0,5$	23	2,5
$4,3 \pm 0,4$	6	$7,2 \pm 0,6$	55	8,3
$5,2 \pm 0,4$	6	$8,6 \pm 0,6$	31	5,2
$8,3 \pm 0,5$	9	$9,0 \pm 0,5$	19	2,0
$5,9 \pm 0,4$	6	$9,8 \pm 0,7$	39	6,7
$6,2 \pm 0,4$	6	$10,3 \pm 0,7$	10	1,7
$9,1 \pm 0,2$	8,5	$10,8 \pm 0,2$	18	2,2
$6,3 \pm 0,5$	5	$13,0 \pm 1,0$	18	3,8

Tab. 2. d_K ist die mittlere Keimschichtdicke, die bei völliger Haftung auf der Unterlage entstehen würde (berechnet nach dem schon angeführten Ansatz: $d(r) = d_1(r_1/r)^2 \cdot S(r)$; in der Fehlerrechnung ist die Ungenauigkeit der interferenzmäßigen Schichtdickenbestimmung und diejenige der Abstandsmessungen berücksichtigt); t_K ist die Keimsubstanz-Bedampfungszeit, u die mittlere Aufdampfgeschwindigkeit der Keimsubstanz LiF, n die Anzahl der infolge Bekeimung gebildeten Kristallite der nachgedampften Schichtsubstanz, n/t_K die auf gleiche Bedampfungszeit (der Keimsubstanz) bezogene Kristallit-zahldichte.

Der Vergleich zeigt keinen Zusammenhang zwischen der aufgedampften Keimsubstanzmenge ($\sim d_K$) und der Kristallitahldichte n . Dagegen gehören zu größeren Aufdampfgeschwindigkeiten u im allgemeinen auch größere Kristallitahldichten. Diese ansteigende Tendenz wird noch deutlicher, wenn man u nicht direkt mit n , sondern mit n/t_K , der auf gleiche Keimsubstanz-Bedampfungszeit bezogenen Kristallitahldichte, vergleicht.

Der Vergleich der Keimsubstanz-Aufdampfgeschwindigkeit u mit n/t_K wird durch folgende Überlegung nahegelegt: Ist u konstant und bleibt der Bedeckungs-

grad der Unterlage mit Keimen während der Vorbedampfung gering, so ist anzunehmen, daß die Keimzahldichte (= Kristallitahldichte) proportional zur Keimsubstanz-Bedampfungszeit t_K ansteigen wird (falls alle anderen, die Keimbildung beeinflussenden Parameter ebenfalls konstant bleiben). Dann liefert erst n/t_K den zu einem bestimmten u -Wert gehörigen und von der Keimsubstanz-Bedampfungszeit t_K unabhängigen Wert der Kristallitahldichte.

Die Voraussetzung geringen Bedeckungsgrades der Unterlage mit Keimen kann bei den vorliegenden, mit LiF durchgeführten Bekeimungsversuchen als erfüllt angesehen werden, wie folgende Abschätzung zeigt: Die Anzahl der infolge Bekeimung gebildeten Kristallite (= Zahl der Keime) liegt stets unter $55/\mu^2$ (mittlerer Abstand voneinander > 1300 Å); die LiF-Keime sind aber sicher nicht größer als etwa 50 Å, da mittels des Abdruckverfahrens keine Keime sichtbar gemacht werden konnten. Danach kann der Bedeckungsgrad mit Keimen nicht über etwa 10^{-3} hinausgehen.

Die auf gleiche Keimsubstanz-Bedampfungszeiten bezogenen Kristallitahldichten sind in Abb. 10 über der Aufdampfgeschwindigkeit u aufgetragen. Man erkennt deutlich eine ansteigende Tendenz der n/t_K -Werte mit der Aufdampfgeschwindigkeit der Keimsubstanz.

Die Versuche mit LiF als Keimsubstanz zeigen also, daß die Keimsubstanz-Aufdampfgeschwindigkeit die Keimbildung wesentlich beeinflusst. Dieses wird verständlich, wenn man annimmt, daß die auftreffenden LiF-Moleküle im allgemeinen nicht auf der Schichtunterlage (KCl) haften bleiben, sondern (nach einer gewissen Zeit) wieder verdampfen (Adsorptionsgleichgewicht). Die Aufdampfgeschwindigkeit bestimmt dann die Zahl der auf der Oberfläche befindlichen Keimsubstanz-Moleküle und damit zugleich die Wahrscheinlichkeit dafür, daß diese auf der Oberfläche zusammentreffen und Molekülgruppen bilden. Diese Molekülgruppen werden (infolge ihrer erheblich größeren Verweilzeiten gegenüber einzelnen Molekülen) auf der Oberfläche haften bleiben^{**}. Wirken sie dann für die nachher aufgedampfte Schichtsubstanz als Kondensationskeime (nach FRENKEL⁵ sind schon kleinste Molekülgruppen als Keime anzusehen), so folgt daraus auch ein Anstieg der infolge Bekeimung gebildeten Kristallitahl mit der Keimsubstanz-Aufdampfgeschwindigkeit u . Dieses zeigten die Versuche mit LiF als Keimsubstanz.

^{**} Ausführliche Darstellung in: H. MEYER, Physik dünner Schichten, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1955, Teil 2, S. 41 ff.

⁵ J. FRENKEL, Z. Phys. 26, 117 [1924].

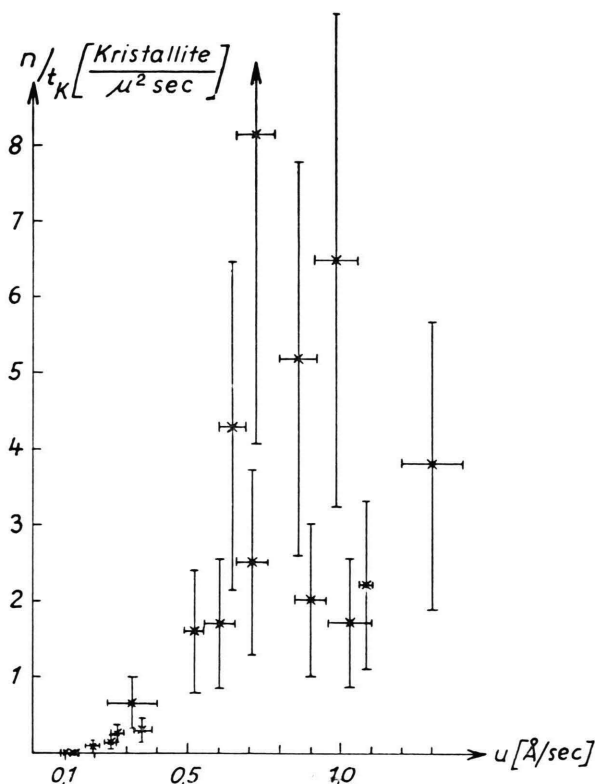


Abb. 10. Kristallitzahldichte bezogen auf gleiche Keimsubstanz-Bedampfungszeit aufgetragen über u . — Während der Mittelwert von n/t_K zwischen 0,1 und 0,5 Å/sec bei 0,18 liegt, steigt er zwischen 0,5 und 1,3 Å/sec auf das 20-fache an.

Anhang

Aus der folgenden einfachen Modellvorstellung zur Keimbildung (beim Adsorptionsgleichgewicht) ergibt sich ein quadratischer Anstieg der Anzahl infolge Bekeimung gebildeter Kristallite mit der Aufdampfgeschwindigkeit der Keimsubstanz.

Im Adsorptionsgleichgewicht gilt bekanntlich:

$$N_{\text{ad}} = \tau_{\text{ad}} \cdot \dot{N} = \text{const},$$

N_{ad} : Anzahl der im Gleichgewicht pro Flächeneinheit auf der Oberfläche befindlichen Moleküle, τ_{ad} : mittlere Verweilzeit der Moleküle auf der Oberfläche, \dot{N} Anzahl der

pro Flächen- und Zeiteinheit auf die Oberfläche treffenden Moleküle (\sim Aufdampfgeschwindigkeit u).

Die N_{ad} Moleküle kann man sich als ein zweidimensionales Gas vorstellen⁵, dessen Teilchen im Mittel eine Strecke x auf der Oberfläche zurücklegen, dann die Oberfläche verlassen und ständig durch neu auftreffende Moleküle aus dem Dampfstrahl ersetzt werden, so daß N_{ad} konstant bleibt. Für die mittlere freie Weglänge λ in dem zweidimensionalen Gas gilt dann:

$$\lambda \sim \frac{1}{N_{\text{ad}}} = \frac{1}{\tau_{\text{ad}} \dot{N}}.$$

Entsprechend der Strecke x , die ein adsorbiertes Molekül im Mittel auf der Oberfläche zurücklegt, ehe es wieder verdampft, gibt es eine bestimmte Wahrscheinlichkeit w dafür, daß es mit einem anderen Molekül zusammenstößt; für w gilt:

$$w = 1 - e^{-x/\lambda}.$$

Treffen in der Zeiteinheit \dot{N} Moleküle auf die Oberfläche, so durchlaufen in dieser Zeit auch gerade \dot{N} Moleküle die Strecke x , um danach wieder zu verdampfen. Die Zahl der Zusammenstöße pro Zeit- und Flächeneinheit ist dann:

$$\dot{Z} = \dot{N} (1 - e^{-x/\lambda}). \quad (1)$$

Macht man nun die Annahme, daß jeder Zusammenstoß zweier Moleküle zur Bildung eines auf der Oberfläche haften bleibenden Keimes führt, so ist \dot{Z} identisch mit n/t_K , der Kristallitzahldichte/Keimsubstanz-Bedampfungszeit. Dieses wird man nur solange erwarten können, wie der Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Keimen noch $\ll 1$ ist, da bei größer werdendem Bedeckungsgrad immer mehr Moleküle an schon vorhandene Keime angelagert werden; wie schon durch eine Abschätzung gezeigt wurde, ist bei den Bekeimungsversuchen mit LiF der Bedeckungsgrad der Spaltflächen mit Keimen $\ll 1$. Ferner ist für diese Versuche n/t_K stets $\ll \dot{N}$ (z. B. $n/t_K = 8,3/\mu^2 \text{ sec}$, $\dot{N} = 8,7 \cdot 10^5/\mu^2 \text{ sec}$). Da nun $\dot{Z} = n/t_K$ sein soll, kann man für (1) schreiben:

$$\dot{Z} = n/t_K = \dot{N} \cdot x/\lambda \quad \text{oder wegen } \lambda \sim \frac{1}{\tau_{\text{ad}} \dot{N}}: \\ n/t_K \sim x \tau_{\text{ad}} \dot{N}^2,$$

(Erklärender Text zu Bildtafel S. 280 a)

Abb. 2. Aufnahme eines Interferenzbildes zur Schichtdickenbestimmung. Dem vollen Linienabstand entspricht die halbe Wellenlänge der grünen Hg-Linie ($\lambda/2 = 2730,5 \text{ Å}$). An der durch teilweise Abdeckung der Unterlage gebildeten Stufe tritt eine Versetzung der Interferenzlinien ein; diese Versetzung ist ein Maß für die Schichtdicke.

Abb. 3. Oberfläche einer etwa 1000 Å dicken KCl-Schicht auf einer teilweise (rechte Bildseite) mit LiF bekeimten KCl-Spaltfläche. Vergr.: 32 500 \times .

Abb. 4. Oberfläche einer etwa 1000 Å dicken KCl-Schicht auf einer teilweise (linke Bildseite) mit Cr bekeimten NaCl-Spaltfläche. Vergr.: 32 500 \times .

Abb. 5. Oberfläche einer etwa 1000 Å dicken NaF-Schicht auf einer unbekeimten NaCl-Spaltfläche. Die NaCl-Spaltfläche war

während der Bedampfung mit NaF zum Teil abgedeckt. Im Übergangsbereich zwischen bedampfter und unbedampfter Spaltfläche nimmt die Kristallitgröße ab. Vergr.: 32 500 \times . Abb. 6. Bevorzugte Anlagerung von NaF auf NaCl-Spaltflächen längs Störungen in der Unterlage. In Abb. 6 a ist auf der unteren Bildseite, die den unbedampften Teil der NaCl-Spaltfläche wiedergibt, die Störung zu erkennen, an der auf dem bedampften Teil eine bevorzugte Anlagerung der Keimsubstanz stattgefunden hat. (a, b, verschiedene Präparate.) Vergr.: a) 13 700 \times , b) 32 500 \times .

Abb. 9. Aufnahmen zur Tab. 2: 1000 Å dicke KCl-Schichten auf teilweise mit LiF bekeimten KCl-Spaltflächen bei verschiedener Aufdampfgeschwindigkeit der Keimsubstanz. Vergr.: 32 500 \times . a) $d_K = 5,1 \text{ Å}$, $u = 0,25 \text{ Å/sec}$, $n = 3/\mu^2$; b) $d_K = 5,9 \text{ Å}$, $u = 0,98 \text{ Å/sec}$, $n = 39/\mu^2$.

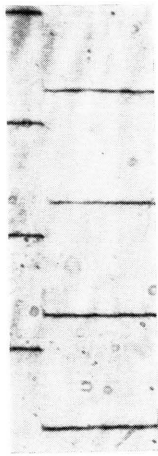


Abb. 2.

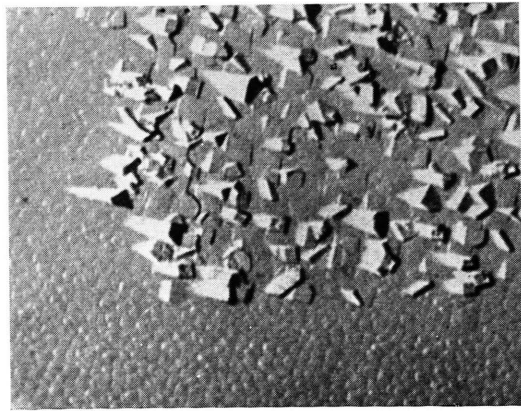


Abb. 3. | — | = 5000 Å.

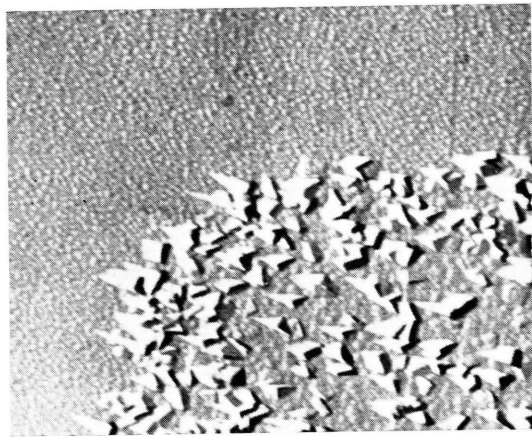


Abb. 4. | — | = 5000 Å.

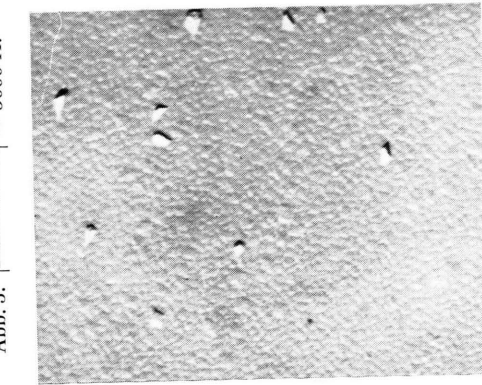


Abb. 9 a.

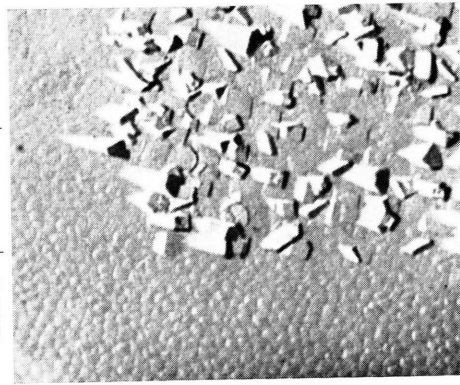


Abb. 9 b.

| — | = 5000 Å

Zeitschrift für Naturforschung 11 a, Seite 280 a

(Bildklärungen siehe S. 280)

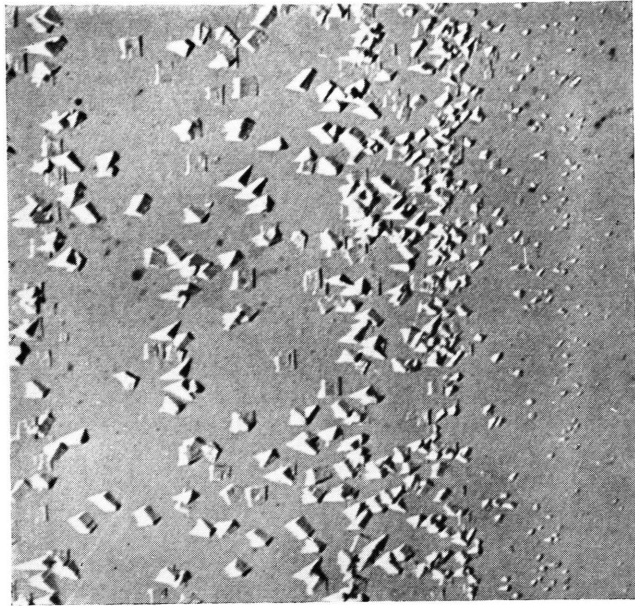


Abb. 5. | — | = 5000 Å.

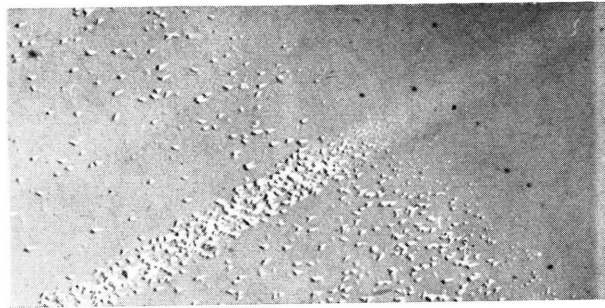


Abb. 6 a.

a) | — | = 10 000 Å,

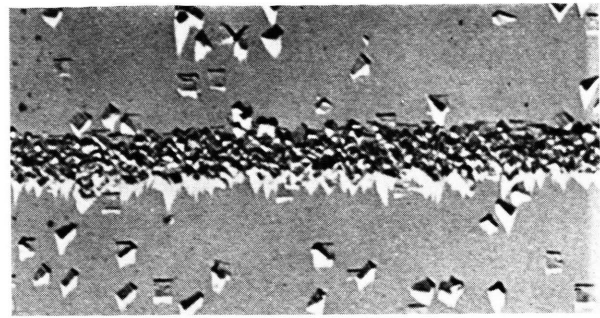
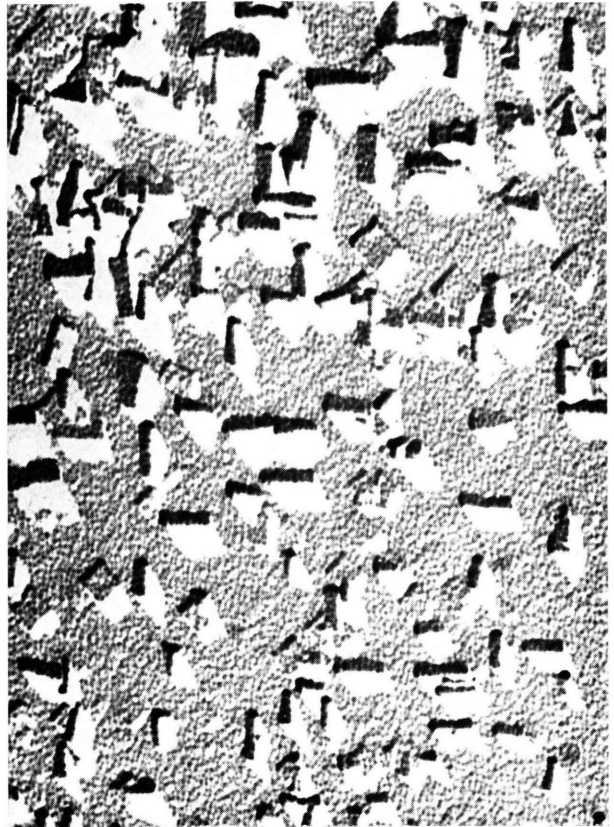
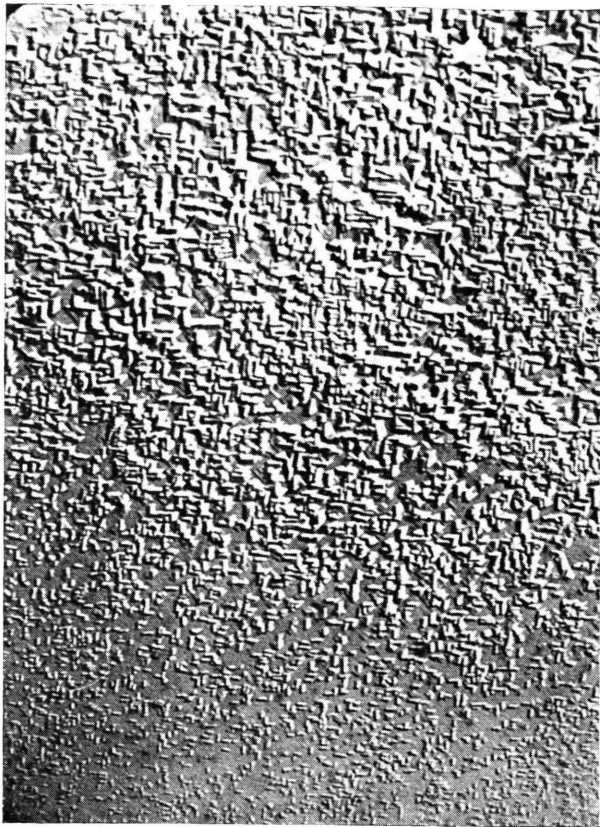


Abb. 6 b.

b) | — | = 5000 Å.



a) $|\text{—}| = 5\,000\text{ Å}$,

b) $|\text{—}| = 3\,000\text{ Å}$.

Abb. 7. Oberfläche einer teilweise mit NaF bedampften KCl-Spaltfläche. 7a zeigt die Oberfläche der etwa 1000 Å dicken Schicht (im oberen Teil der Abb.) zusammen mit der Übergangszone zum unbedampften Teil der Schichtunterlage hin. 7b ist eine vergrößerte, mit dem Siemens-Elmiskop I hergestellte Aufnahme aus dem Übergangsbereich.

Vergr.: a) 32 500 ×, b) 101 250 ×.

H. F. MATARÉ, B. REED und O. A. WEINREICH, *Conductivity of Grown Germanium-Bicrystals* (S. 281).



Fig. 2. Electron micrograph of germanium bicrystal. Angle of tilt $\Theta=20^\circ$. Specimen etched with RCA No. 2 etch solution to reveal (100) planes. (Magnification 5,430 ×; scale: $|\text{—}| = 1\text{ }\mu$.) Direct carbon replica pre-shadowed with platinum metal at approximately 27° .

und falls x , $\tau_{ad} = \text{const}$ (für konst. Unterlagentemperatur):

$$n/t_K \sim \dot{N}^2 \sim u^2, \quad (2)$$

u = Aufdampfgeschwindigkeit der Keimsubstanz.

Nach (2) ist also ein quadratischer Anstieg der (auf gleiche Aufdampfzeiten der Keimsubstanz bezogenen) Kristallzahldichte mit der Aufdampfgeschwindigkeit der Keimsubstanz (u) zu erwarten. Die Meßwerte zeigen tatsächlich eine stark ansteigende Tendenz der n/t_K -Werte mit u . Ein genauerer Vergleich ist jedoch wegen der erheblichen Streuung der Meßwerte nicht möglich.

Nimmt man für das LiF-Molekül einen Wirkungsdurchmesser von $3d$ ($d = 2,01 \text{ \AA}$) an, so erhält man für die mittlere freie Weglänge λ im zweidimensionalen Gas:

$$\lambda = \frac{1}{3 d \tau_{ad} \dot{N}};$$

damit ergibt sich:

$$n/t_K = \dot{N} \cdot x / \lambda = 6,03 \cdot 10^{-4} x \tau_{ad} \dot{N}^2. \quad (2a)$$

Setzt man in Gl. (2a) den Meßpunkt ($u = 0,27 \text{ \AA/sec} \cong 2,35 \cdot 10^6 \text{ LiF-Moleküle}/\mu^2 \text{ sec}$; $n/t_K = 0,26 \text{ Kristallite}/\mu^2 \text{ sec}$) ein, so erhält man:

$$x \tau_{ad} = 7,82 \cdot 10^{-11} \text{ (x gerechnet in } \mu). \quad (3)$$

Nimmt man als Minimum der Reichweite eines LiF-Moleküls auf der KCl-Spaltfläche einmal 5 \AA an, so kann die mittlere Verweilzeit eines einzelnen LiF-Moleküls nach Gl. (3) nicht über etwa $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$ hinausgehen.

Die Untersuchungen wurden im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg durchgeführt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. H. RAETHER, danke ich für die Anregung und Förderung der Arbeit.

Dem Leiter der Virusabteilung des Tropeninstituts in Hamburg, Herrn Dr. PETERS, und seinem Mitarbeiter, Herrn GIESE, danke ich für die Hilfe bei der Herstellung von elektronenmikroskopischen Aufnahmen mit dem Siemens-Elmiskop I.

Ebenfalls habe ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu danken, die mir zur Durchführung der Untersuchungen ein Interferenzmikroskop (Multimi) überließ.

Conductivity of Grown Germanium-Bicrystals

By H. F. MATARÉ*, B. REED and O. A. WEINREICH

Central Research Laboratories, Sylvania Electric Products Inc., Bayside, New York

(Z. Naturforsch. 14 a, 281—284 [1959]; eingegangen am 10. November 1958)

Measurements of the grain boundary conduction in Ge-bicrystals grown from material of widely different impurity ranges show sheet resistivities of .003 to .01 ohm-cm for an assumed grain boundary layer width of 100 \AA . This value is practically constant throughout a temperature range from 2°K to 300°K if leakage currents through the bulk are kept small by the use of junction contacts. This and the linear $I-V$ characteristic suggest that the conductivity mechanism is dominated by the free orbitals and their overlapping wave functions in the internal surface layer.

Grain boundaries in germanium have been found to act like p-type material¹. In n-type germanium, current flow perpendicular to the boundary shows the symmetrical rectifying characteristic of an n-p-n structure¹. In p-type germanium, measurements of the photovoltage have the polarity corresponding to a p-p⁺-p structure². TWEET³ has observed current flow in gold-doped germanium-bicrystals.

The present experiments were performed on bicrystals grown with (100) seeds tilted symmetrically about the (010) axis at angles of $10-25$ degrees⁴. In order to observe conduction in the grain boundary sheet, it is necessary to negate the parallel bulk conduction by either low temperature or the use of

rectifying contacts to the bulk⁵. The conduction of the sheet does not seem to be influenced by the nature of the contacts at low voltages. Within the temperature range over which the bulk resistance can be neglected, current flow in the grain boundary seems to be essentially independent of temperature.

A typical case of a comparison of the resistivity vs $1/T$ ($^\circ \text{K}$)⁻¹ of a monocrystal and a bicrystal sheet is shown in Fig. 1. The bicrystal interface shows clearly a departure from the usual increase in resistivity towards lower temperatures, starting at 10°K .

The ϱ -value at which the split occurs depends also on the bulk resistivity. The resistivity of the grain

* Now: Te Ka De-Semiconductor Div., Nürnberg/Germany.

¹ W. TAYLOR, N. ODELL and N. Y. FAN, Phys. Rev. **88**, 867 [1952].

² O. A. WEINREICH, H. F. MATARÉ and B. REED, Enlarged Abstract 58, Electrochemical Society Meeting—Washington, D. C., May 12—16, 1957.

³ G. TWEET, Phys. Rev. **99**, 1182 [1955].

⁴ H. F. MATARÉ and H. H. R. WEGENER, Z. Phys. **148**, 631 [1957].

⁵ H. F. MATARÉ, B. REED and O. A. WEINREICH, Bull. Amer. Phys. Soc. **3** (D 12), 29 [1958].

* Fig. 2 on p. 280 b.