

siert sein möge, wurde aus mehreren Beugungsaufnahmen (vgl. Abb. 2) ermittelt und in Abb. 3 dargestellt [ $\vartheta$  ist der Winkel, den der einfallende Strahl in der (10 $\bar{1}0$ )-Ebene mit der  $a_2$ -Achse bildet]. Man sieht einen großen nicht schraffierten Bereich, in dem keine Beugungsintensität auftritt. Die drei Gebiete I, II und III werden in Abb. 4 im reziproken Raum durch die EWALDSche Ausbreitungskugel veranschaulicht. Die Stärke der Striche in der Umgebung der reziproken Gitterpunkte (0001) und (000 $\bar{1}$ ) soll die Winkelbreite  $\alpha$  andeuten, in der keine Beugungsintensität beobachtet wird. In Abb. 1 sieht man in den Reflexen (0001) und

(000 $\bar{1}$ ) jeweils das Gebiet II, in Abb. 2 im Reflex (000 $\bar{1}$ ) das Gebiet I und im Reflex (0001) das Gebiet III. Aus den bisherigen Aufnahmen konnten wir noch nicht mit Sicherheit ermitteln, wie der Bereich fehlender Intensität zum reziproken Gitterpunkt liegt, jedoch beobachteten wir in den verbotenen Reflexen eine Unsymmetrie (vgl. Abb. 1), die wahrscheinlich auf die Ungültigkeit der FRIEDEL'Schen Regel zurückzuführen ist.

Wir möchten Herrn Dr. J. GJØNNES für die Anregung zu diesen Untersuchungen und Frau Dr. R. BROSER für die CdS-Kristalle danken.

### Über die Beobachtung einer neuartigen Erscheinung beim Wachstum von Silberaufdampfschichten \*

VON KARL-JOSEPH HANSZEN

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig

(Z. Naturforsch. **19 a**, 820–821 [1964]; eingegangen am 9. Mai 1964)

Bereits vor mehr als einem Jahrzehnt<sup>1</sup> wurde die Kondensation von Aufdampfschichten zum erstenmal im Elektronenmikroskop selbst durchgeführt. In neuerer Zeit mehren sich die Arbeiten<sup>2</sup>, in welchen diese Methode, die die kontinuierliche Beobachtung des Wachstums individueller Teilchen erlaubt<sup>3</sup>, aufgegriffen und weiterentwickelt wird. Ganz besonders überrascht bei diesen Beobachtungen das „flüssigkeitsähnliche“ Verhalten der Einzelteilchen in dünnen Metallschichten, das sich besonders bei der Vereinigung mehrerer kleiner Teilchen zu einem größeren (der sog. Aggregation) äußert. Die Beobachter sprechen nach dem visuellen Erscheinungsbild vom „Zusammenfließen“ bei Berührung, vom Zusammenspringen und anschließendem „Verschmelzen“ usw. Andererseits steht aber fest, daß die Struktur dieser Teilchen, soweit sie mit den Hilfsmitteln der Elektronenbeugung erfaßt werden kann, kristallin ist<sup>4</sup>. Das beobachtete „flüssigkeitsähnliche Verhalten“ wird also auf Grenzflächenerscheinungen zurückzuführen sein, die sich den Beugungsuntersuchungen entziehen.

In unseren eigenen Versuchen fanden wir die grundsätzlichen Beobachtungen unserer Vorgänger zunächst bestätigt: Sobald die niedergeschlagene Silbermenge so groß war, daß die Strukturen der Aufdampfschicht vom

Elektronenmikroskop aufgelöst werden konnten, zeigten sich die Trägerfolien übersät mit eng aneinanderliegenden kleinsten Silbereteilchen, die durch weitere Materialaufnahme aus dem Dampfraum unter „flüssigkeitsähnlicher Verschmelzung“ benachbarter Teilchen schnell zu größeren Aggregaten anwuchsen. Gleichzeitig erschienen in den entstehenden Lücken neue Teilchen kleinster Größe, deren Wachstum ebenfalls in der obengenannten Weise voranschritt. Bei genauerer Auswertung der Aufnahmen von Silberschichten auf Trägerfolien aus Siliciummonoxyd und Kohle fanden wir dagegen häufig Erscheinungen, die von einem flüssigkeitsähnlichen Verhalten der aggregierenden Teilchen weit entfernt sind. Abb. 1\*\*, die auf den ersten Blick wie eine Doppelbelichtung aussieht, gibt hiervon ein Beispiel. In diesem elektronenmikroskopischen Bild überdecken sich viele große und kleine Teilchen. Diese sind also trotz Berührung nicht strukturlos „ineinandergeflossen“.

### Elektronenmikroskopische Aufnahmen fertiger Schichten

Zur Feststellung, ob dieses Verhalten nicht durch die wenig günstigen Vakuumbedingungen im Elektronenmikroskop und die Abscheidung von Kohlenwasserstoffpolymerisaten auf den wachsenden Teilchen unter Elektronenbestrahlung provoziert worden ist, wurden Kondensationsversuche in einer Anlage mit kontrollierbarem Hochvakuum ohne Elektronenbestrahlung vorgenommen<sup>5</sup>. Die im früheren Versuch durch die Elektronenbestrahlung hervorgerufene Temperaturerhöhung wurde dabei durch eine Erhitzung in einem elektrisch geheizten Öfchen nachgeahmt. Hierbei zeigte es sich, daß die

\* Vorgetragen am 24. 9. 1963 auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie in Zürich.

<sup>1</sup> T. A. McLAUCHLAN, R. S. SENNETT u. G. D. SCOTT, Canad. J. Res. **28 A**, 530 [1950].

<sup>2</sup> G. A. BASSETT, Proc. European Regional Conf. Electron Microscopy, Delft 1960, Bd. 1, S. 270, Delft 1961; I. M. WATT, ebd. S. 341. — D. W. PASHLEY u. M. J. STOWELL, 5th Intern. Congr. Electron Microscopy, paper GG-1, New York 1962; H. POPPA, ebd. paper GG-14; Trans. 9th National Vacuum Symposium, Amer. Vacuum Soc., S. 21, New York 1962.

<sup>3</sup> Bisher wurde allerdings stets angenommen, daß die Einwirkungen der für die Abbildung benötigten Elektronen-

strahlung (korpuskuläre Wechselwirkung mit der wachsenden Schicht, Temperaturerhöhung in Schicht und Unterlage, Anlagerung von Kohlehüllen auf den bestrahlten Oberflächen) so gering gehalten werden konnten, daß hierdurch keine nennenswerten Anomalien im Schichtwachstum auftreten.

<sup>4</sup> Vgl. auch K.-J. HANSZEN, Z. Phys. **150**, 527 [1958]; insbes. S. 532 in Verbindung mit Phys. Verh. **8**, 193 [1957].

\*\* Abb. 1–4 auf Tafel S. 806 b.

<sup>5</sup> Benutzt wurde hierzu der mit geeigneten Kühlfallen ausgestattete Pumpstand von H. BOERSCH, Z. Phys. **130**, 513 [1951], der sich bei unseren Verdampfungsversuchen seit langen Jahren sehr gut bewährt hat.



genannte Erscheinung auf SiO-Unterlagen, und etwas weniger stark auch auf Kohlenunterlagen, bei Kondensationstemperaturen zwischen 300 °C und 600 °C auftreten. Das Optimum der Erscheinung wurde etwa bei 500 °C beobachtet. Die Befunde waren unabhängig davon, ob die Unterlagen vor der Kondensation über 600 °C ausgeheizt wurden oder nicht. Der Restgasdruck wurde bei diesen Versuchen von  $10^{-4}$  Torr bis  $10^{-6}$  Torr variiert. Bei besseren Vakuumverhältnissen macht sich die beobachtete Erscheinung etwas deutlicher bemerkbar. Ein Beispiel dieser Versuche gibt Abb. 2 wieder.

Zur Feststellung der Ursachen für die beobachtete Erscheinung ist es wichtig zu wissen,

- a) ob die kleinen Teilchen auf den freien Oberflächen der großen Teilchen aufgewachsen sind oder
- b) ob die großen Teilchen sich im Verlauf ihrer Aggregation über die kleinen Teilchen gelegt haben oder
- c) ob die großen Teilchen im Verlauf ihrer Aggregation die kleineren inkorporiert haben, ohne daß die beiden Kristallgitter sich vereinigt haben, so daß sich diese im elektronenmikroskopischen Bild durch unterschiedlichen Kontrast bemerkbar machen.

Zur Aufklärung des tatsächlichen Sachverhalts wurden zunächst Stereoaufnahmen herangezogen. Diese (z. B. Abb. 2) schließen mit Sicherheit die Annahme a) aus. Sie können jedoch keine sichere Auskunft über b) und c) geben.

Eine Entscheidung zugunsten dieser Fälle kann mit Hilfe von Hüllabdrucken getroffen werden. Diese erhält man durch Kohlenwasserstoffpolymerisat-Abscheidung und anschließende Sublimation des Silbers bei sehr starker Elektronenbestrahlung. Aus den Aufnahmen solcher Präparate (vgl. Abb. 3) geht hervor, daß die kleinen Teilchen, die im Bild von den großen überdeckt sind, ebenso starke Hüllen wie die in den Lücken zwischen den großen Teilchen befindlichen kleinen Teilchen besitzen<sup>6</sup>. Das läßt darauf schließen, daß sie abdruckfähige, also freie Oberflächen besessen haben. Hiermit ist auch die Annahme c) widerlegt. Die fraglichen kleinen Teilchen befinden sich also zwischen der Trägerfolie und den größeren Teilchen.

### Elektronenmikroskopische Aufnahmen in wachsenden Schichten

Zum Studium der Vorgänge beim Übereinanderwachsen der Teilchen wurde die elektronenmikroskopische Kontrolle bereits während des Wachstums der Silberschichten vorgenommen. Der günstigste Temperaturbereich für unseren Effekt wurde dabei durch passende Elektronenstromdichte auf dem Objekt mit Hilfe des Kondensors eingestellt. Abb. 4 zeigt zwei Aufnahmen

des gleichen Objektbereichs zu verschiedenen Zeitpunkten. Man erkennt hier die Aggregation von drei großen Teilchen, die bei diesem Vorgang eine Reihe kleiner Teilchen unter sich begraben, ohne daß diese sich erkennbar von ihrem Platz verrückt haben. Ein genaueres Studium des Films zeigt, daß das Wachstum aller Teilchen, die von größeren begraben wurden und danach noch individuell beobachtbar waren, mindestens 4 Sekunden vor ihrer Überdeckung zum Stillstand gekommen war; die übrigen Teilchen der Schicht hatten sich während dieser Zeit in einem heftigen Wachstum befunden.

Aus den zuletzt beschriebenen Versuchsergebnissen geht hervor, daß die beobachtete Erscheinung auf eine Wachstumshemmung einiger kleiner, der Trägerfolie anhaftender Silberteile zurückzuführen ist. Es wird vermutet, daß diese Hemmung von Fremdschichten auf den Teilchenoberflächen herrührt, vor allem von solchen, die von der Trägerfolie durch Oberflächendiffusion auf die freien Oberflächen der Silberteile gelangt sind.

Über spontane Fremdbedeckungen auf den Teilchenoberflächen liegen aber, soweit es sich um Schichten elektronenmikroskopisch nachweisbarer Dicke handelt, hinreichende Untersuchungen vor<sup>7</sup>. Hiernach bilden sich diese Fremdschichten auf den meisten Metallen zwischen 120 °C und 350 °C infolge Absorption aus dem Gasraum oder durch Oberflächendiffusion vom Träger. Bei guten Vakuumbedingungen (Restgasdruck unterhalb  $10^{-6}$  Torr) und nach Ausheizen der Trägerfolien wurden keine elektronenmikroskopisch nachweisbaren Hüllen mehr festgestellt.

Demgegenüber treten die im jetzigen Bericht mitgeteilten Erscheinungen erst in einem höheren Temperaturintervall und auch noch bei Restgasdrücken im Bereich von  $10^{-7}$  Torr auf. Sie können außerdem nicht durch Ausheizen der Trägerfolie beeinflusst werden. Damit ist sichergestellt, daß unsere Befunde nicht mit den früher beobachteten mehratomigen Fremdschichten im Zusammenhang stehen können. Sie können höchstens durch *monoatomare* Bedeckungen verursacht werden, deren Existenz im fraglichen Temperatur- und Druckbereich vorausgesetzt werden muß. Es ist daher anzunehmen, daß diese Erscheinung im Ultrahochvakuumgebiet verschwindet.

In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß mit besser werdenden Vakuumverhältnissen das „flüssigkeitsähnliche“, also erheblich gestörte Kristallwachstum offenbar nicht ohne neuartige Zwischenerscheinungen in das ungestörte Kristallwachstum übergeht.

Herrn BOKELMANN danke ich für seine sorgfältige und umsichtige Mithilfe bei der Durchführung der Versuche.

<sup>6</sup> Es ist auffällig, daß die leeren Hüllen der kleinen Teilchen in ihrem Inneren oft sehr hell erscheinen. Zur Deutung kann man den früheren Befund von HANSEN, l. c. <sup>4</sup>, S. 543 ff., heranziehen, daß Silber unter Umständen schon bei viel niedrigeren als nach den Dampfdruckkurven zu erwarten-

den Temperaturen unter Aufzehrung der Hüllen entweichen kann. Es ist denkbar, daß dieser Vorgang bei den kleinsten Teilchen am stärksten auftritt.

<sup>7</sup> K.-J. HANSEN, Proc. European Regional Conf. Electron Microscopy, Delft 1960, Bd. 2, S. 673, Delft 1961.