

| t °C | $S_{\text{Ag}^+}^*$ | $S_{\text{NO}_3^-}^*$ |
|--------|---------------------|-----------------------|
| 160 | 18,0 | 25,8 |
| 180 | 18,2 | 26,5 |
| 200 | 18,5 | 27,1 |
| 220 | 20,7 | 32,1 |
| 240 | 21,0 | 32,9 |
| 260 | 21,3 | 33,7 |
| 280 | 21,5 | 34,5 |
| 300 | 21,8 | 35,2 |
| 320 | 22,1 | 35,9 |
| 340 | 22,3 | 36,6 |

Table 2. Values of the entropies of transport (in cal/mole deg.) of the silver and nitrate ions in AgNO_3 at different temperatures.

The results obtained for the values of $S_{\text{Ag}^+}^*$ and $S_{\text{NO}_3^-}^*$ as functions of the temperature are schematically shown in Table 2.

The values regarding the solid phase of silver nitrate have been calculated, still holding valid the measurements of TUBAND and EGGERT¹³, who conclude that silver nitrate is an ionic conductor.

¹³ C. TUBAND and S. EGGERT, Z. Anorg. Chem. **110**, 196 [1920].

Eine Methode zur Herstellung dünner Schichten anorganischer Salze

J. DEMNY *

Physikalisches Laboratorium Mosbach **

(Z. Naturforsch. **20 a**, 1047—1050 [1965]; eingegangen am 19. Mai 1965)

Die Methode (Sandwich-Methode) besteht darin, daß zwischen zwei Folien verdünnte Salzlösungen präpariert werden. Aus diesen Flüssigkeitslamellen kristallisieren die Salze vorwiegend als dünne Plättchen, da die Wachstumsrichtung in der dritten Dimension weitgehend unterdrückt wird. Alkali- und Ammoniumhalogenide lassen sich danach leicht in Form dünner, im Elektronenmikroskop durchstrahlbarer Folien herstellen. Bei CsCl und den Ammoniumhalogeniden treten stärkere Abweichungen in den Kristallgitterdimensionen auf, die durch die spezielle Präparationsmethode bedingt sind.

Für die Herstellung dünner, im Elektronenmikroskop durchstrahlbarer Folien anorganischer Verbindungen gibt es kein so allgemeines Verfahren, wie es z. B. das Elektropolieren für Metalle darstellt. Es sind bisher mehrere zum Teil recht unterschiedliche Präparationsmethoden für dünne Schichten anorganischer Salze bekannt geworden, die jedoch oft in ihrer Anwendung auf einige wenige Verbindungen beschränkt sind. So konnte MÖLLENSTEDT¹ durch chemische Reaktion zwischen KJ_3 - und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung PbJ_2 in Form einkristalliner Plättchen erhalten. SCHÜLLER und AMELINCKX² stellten durch Abätzen dünner CaF_2 -Plättchen durchstrahlbare Folien her. YAGI und HONJO³ berichteten kürzlich über dünne NaCl -Kristalle, die durch starke Elektronenbestrahlung dickerer Kristalle im Elektronenmikro-

skop erzeugt wurden. Auch die Ultramikrotomie ist als Präparationsverfahren bekannt geworden⁴. Universal anwendbar sind die Verfahren, die auf der Kristallisation aus wässrigen Lösungen beruhen. KOMODA und SAKATA⁵ erhielten durch Aufsprühen von gelatinehaltigen verdünnten Salzlösungen auf Trägerfolien durchstrahlbare Kristallfolien, die sich zwischen Trägerfolie und Gelatine bildeten. Gute Ergebnisse lieferte auch die Methode der Vakuumtrocknung nach HIBI und YADA⁶. Nach MÖLLENSTEDT, GRAFF und SPEIDEL⁷ kristallisieren dünne Schichten von KCl aus einem Film verdünnter Lösung aus, der sich zwischen zwei aufeinandergepreßten, vorher mit Kohle bedampften Glasträgern ausbildet. Weitere spezielle Verfahren sind in⁸ und⁹ angegeben.

¹ T. KOMODA u. S. SAKATA, J. Electronmicroscopy (Tokyo) **7**, 27 [1959].

² T. HIBI u. K. YADA, J. Electronmicroscopy (Tokyo) **9**, 101 [1960].

³ G. MÖLLENSTEDT, K. GRAFF u. R. SPEIDEL, Z. Phys. **167**, 367 [1962].

⁴ H. M. MONTAGU-POLLOCK, Proc. Roy. Soc., Lond. **269**, 219 [1962].

⁵ G. A. BASSETT, A. J. FORTY u. M. R. TUBBS, 5. Intern. Congr. Electron Microscopy, Philadelphia 1962.

* Neue Anschrift: BBC, Abt. ZFL, Heidelberg.

** V 104/65. Angeschlossen der Technischen Hochschule Karlsruhe und der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen.

¹ G. MÖLLENSTEDT, Optik **10**, 72 [1953].

² E. SCHÜLLER u. S. AMELINCKX, Naturwiss. **47**, 491 [1960].

³ K. YAGI u. G. HONJO, J. Phys. Soc. Japan **19**, 1892 [1964].

⁴ G. HAASE, F. GRANZER u. F. ZÖRGIEBEL, Z. Angew. Phys. **18**, 120 [1964].



Die Sandwich-Methode und ihre Anwendung

Es soll hier eine einfache Methode zur Herstellung dünner Schichten anorganischer Salze, über die bereits kurz berichtet wurde¹⁰, ausführlicher beschrieben werden. Sie geht von wäßrigen Lösungen aus und lehnt sich an die unter⁵ und⁷ zitierten Verfahren an. Man befilmst dazu eine Präparatblende mit einer dünnen Trägerfolie aus Kohle, Lack oder Formvar, während eine zweite Trägerfolie auf einer ungefähr einprozentigen wäßrigen Lösung des zu präparierenden Salzes schwimmt. Fischt man nun die zweite Folie über die erste, so bleibt zwischen beiden ein dünner Flüssigkeitsfilm zurück. Beim Verdunsten des Lösungsmittels nähern sich die beiden Folien bis auf einen geringen Abstand, so daß aus der schließlich gesättigten Lösung die Kristalle fast nur nach zwei Dimensionen wachsen können, während das Wachstum in der dritten Dimension (senkrecht zu den Folien) weitgehend unterdrückt ist.

Wie die Versuche zeigen, bilden sich nach diesem – von uns Sandwich-Methode genannten – Verfahren durchstrahlbare einkristalline Folien. Abb. 1 ** stellt als Beispiel eine so gewonnene Einkristallfolie von KCl dar. Die Kristallschicht erstreckt sich über mehrere μm , so daß eine genügend große Fläche zur Beobachtung und Auswertung zur Verfügung steht. Die zum Teil quadratische Plättchenform deutet auf die (100)-Ebene als Folienebene hin, was durch das Beugungsdiagramm bestätigt wird. Die Berechnung der Schichtdicke aus der Lage der Nebenmaxima der BRAGG-Reflexe nach¹¹ und¹² liefert Werte von einigen 100 Å. Die Schichtdicke kann durch Veränderung der Konzentration der wäßrigen Lösung etwas variiert werden. Es befinden sich aber auch auf ein und demselben Präparat meist Kristalle verschiedener Dicke.

Die Verwendung von zwei Trägerfolien ist wegen der erhöhten Untergrundstreuung ein Nachteil der Methode. Man umgeht ihn, wenn man zwei verschiedene Trägerfolien verwendet, z. B. Kohle und Lack, und später den Lack in Butylacetat weglöst.

Die Sandwich-Methode eignet sich gut für die Alkali- und Ammoniumhalogenide. Alkalihalogenide, die an Luft zerfließlich sind, wie z. B. LiCl

und KF, liefern jedoch keine großflächigen Einkristalle, sondern mehr polykristalline Schichten. Die Ammoniumhalogenide zersetzen sich relativ schnell unter der Einwirkung des Elektronenstrahls, so daß eine Hellfeldbeobachtung nur kurzzeitig möglich ist. Auch andere Alkalosalze, wie $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2PdCl_4 , können so in Form dünner Schichten erhalten werden. Abb. 2 zeigt mehrere Kaliumbichromat-Kristalle, die meist ungefähr parallel zur *c*-Achse durchstrahlt werden, wie die genaue Auswertung des Beugungsdiagramms ergibt ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ hat trikline Struktur, die Winkel α und β sind nur wenig von 90° verschieden). Die bisherigen Versuche mit einigen Schwermetallsalzen zeigten keine so günstigen Ergebnisse.

Mit der Sandwich-Methode erhält man auch leicht Kristalle in verschiedenen Orientierungen. So wurden bei KCl und NaCl auch (110)- und (111)-Ebene als Folienebene beobachtet. CsCl und CsJ kristallisierten u. a. parallel der (211)- und (210)-Ebene (Abb. 3 a und b). Bei NH_4Cl , über dessen Besonderheiten schon kurz berichtet wurde¹³, konnten noch höher indizierte Ebenen als Folienebenen nachgewiesen werden, wie z. B. (221)-, (311)-, (322)-, (411)-, (531)-Ebenen u. a.

Es sei noch auf folgenden Unterschied hingewiesen, der besonders beim NH_4Cl beobachtet wurde. Läßt man einen Tropfen stark verdünnter NH_4Cl -Lösung ($\sim 0,1\text{-proz.}$) auf nur einer Trägerfolie ein trocknen, so entstehen zwar dicke, aber noch einigermaßen durchstrahlbare Kristalle. Ihre Form ist jedoch fast immer dendritisch (Abb. 4 a). Dagegen sind die Kristalle, die sich aus einer Flüssigkeitslamelle zwischen zwei Folien abscheiden, meist zusammenhängend und plättchenförmig (Abb. 4 b).

Abweichende Gitterdimensionen bei Sandwich-Kristallen

Die Auswertung der Beugungsdiagramme (Feinbereichsbeugung) der Einkristallschichten liefert meist die bekannten Gitter und Gitterdimensionen. Die Genauigkeit, mit der man aus den Beugungsdiagrammen die Netzebenenabstände berechnen kann, liegt ungefähr bei 1%. Für einige Verbindungen wurden starke Abweichungen von ihren normalen

¹⁰ J. DEMNY u. G. MATTHÄI, Vortrag gehalten auf der Arbeits tagung „Elektronenmikroskopie“ der Phys. Ges. der DDR vom 2. 2. – 3. 2. 1962 in Dresden.

** Abb. 1–5 auf Tafel S. 1050 a, b.

¹¹ O. RANG, Optik **10**, 90 [1953].

¹² J. DEMNY, Z. Naturforsch. **16 a**, 1111 [1961].

¹³ J. DEMNY, Z. Naturforsch. **19 a**, 1624 [1964].

Strukturen gefunden, die im folgenden behandelt werden.

CsCl: Neben der normalen Struktur wurde aus einigen Beugungsdiagrammen der CsCl-Sandwich-Kristalle auch ein Gitter vom NaCl-Typ ermittelt, und zwar mit einer Würfelkante von $a = 6,98 \text{ \AA} \pm 1\%$. Die gleiche Struktur mit $a = 7,04 \text{ \AA}$ (β -Form) sollte CsCl erst bei Temperaturen $> 445^\circ\text{C}$ annehmen. Eine so hohe Temperatur ist bei den hier vorliegenden normalen Betriebsbedingungen im Elektronenmikroskop jedoch mit Sicherheit auszuschließen. Eine weitere interessante Übereinstimmung liegt mit den Ergebnissen von SCHULZ¹⁴ an aufgedampften CsCl-Schichten vor. Ist dabei die Unterlage vom NaCl-Typ, so nimmt CsCl ebenfalls NaCl-Struktur an mit $a = 6,94 \text{ \AA}$. Kürzlich berichteten MORLIN und TREMMEL¹⁵, daß auch dünne polykristalline Aufdampfschichten von CsCl ($\sim 20 \text{ \AA}$ Dicke) bei Zimmertemperatur die β -Form zeigen. Die verschiedenen Ergebnisse lassen demnach den Schluß zu, daß dünne Schichten von CsCl auch bei Zimmertemperatur im NaCl-Typ mit $a \approx 7 \text{ \AA}$ kristallisieren können, wenn die Kristallisation aus der Lösung oder Dampfphase nicht frei erfolgen kann. Denn in allen drei beschriebenen Versuchsdurchführungen ist die Kristallisation an eine Unterlage (kristallin oder amorph) gebunden, so daß Grenzflächeneffekte, bei der Sandwich-Methode vor allem Kapillarkräfte, eine entscheidende Rolle spielen werden.

SCHULZ¹⁴ beobachtete auch an Aufdampfschichten von CsBr und CsJ den NaCl-Typ. Trotz größerer Versuchsreihen konnten an Sandwich-Kristallen dieser Cäsiumsalze keine neuen Strukturen festgestellt werden.

NH₄Cl: Wie bereits mitgeteilt¹³, wurden die stärksten Abweichungen der Gitterdimensionen bei NH₄Cl beobachtet. Normalerweise kristallisiert NH₄Cl unter $184,3^\circ\text{C}$ im CsCl-Typ mit $a = 3,87 \text{ \AA}$ (α -Form) und über $184,3^\circ\text{C}$ im NaCl-Typ mit $a = 6,53 \text{ \AA}$ (β -Form). Die Sandwich-Kristalle zeigten auch in der Mehrzahl den CsCl-Typ, jedoch mit mehreren verschiedenen Würfelkanten. Neben der bekannten α -Form wurden noch folgende Kantenlängen des Elementarwürfels ermittelt: $a = 2,84$; $3,11$; $3,32$; $3,66$; $3,72$; $4,00$ und $4,20 \text{ \AA}$. Dabei traten die Werte $a = 3,32$ und $3,66 \text{ \AA}$ am häufigsten auf. Außerdem wurde noch dreimal der NaCl-Typ

gefunden, und zwar mit $a = 5,40$; $5,77$ und $7,00 \text{ \AA}$. Die Temperatur lag wegen der schnellen Zersetzung der Kristalle durch den Elektronenstrahl sicher unter 184°C .

Die neuen Strukturen sind gegenüber Temperaturerhöhungen stabil. Bei Erhöhung des Strahlstromes bis zur vollständigen Zersetzung der Kristalle wurde in keinem Fall eine Änderung der Struktur beobachtet. Die abweichenden Gitterdimensionen sind auch hier sowie in den folgenden Fällen auf die spezielle Präparationsmethode zurückzuführen. Denn an NH₄Cl-Kristallen, die auf einfachen Folien kristallisieren, wurde stets die bekannte Struktur ermittelt.

NH₄Br: Auch für NH₄Br sind zwei Typen bekannt. Unter 138°C CsCl-Typ mit $a = 4,05 \text{ \AA}$ und über 138°C NaCl-Typ mit $a = 6,90 \text{ \AA}$. An Sandwich-Kristallen wurde außer dem normalen CsCl-Typ ein NaCl-Gitter mit $a = 6,72 \text{ \AA}$ gefunden.

NH₄J: Hier ist bei Temperaturen $> -17,6^\circ\text{C}$ der NaCl-Typ mit $a = 7,24 \text{ \AA}$ stabil, während bei Temperaturen $< -17,6^\circ\text{C}$ der CsCl-Typ mit $a = 4,37 \text{ \AA}$ auftritt, ferner ist noch eine tetragonale Tieftemperaturmodifikation bekannt. In geringem Maße konnte der CsCl-Typ mit $a = 4,37 \text{ \AA}$ auch an Sandwich-Kristallen nachgewiesen werden. Dagegen deuteten mehrere Beugungsdiagramme auf eine nichtkubische, vermutlich tetragonale Struktur hin. Sie konnte allerdings nicht näher identifiziert werden, da in allen Fällen die gleiche Bestrahlungsrichtung vorlag, d. h. daß nur gleiche Diagramme erhalten wurden, die keine eindeutige Aussage über die Art der Elementarzelle erlauben.

NH₄J₃: Darüber hinaus wurden in einer Versuchsreihe mit NH₄J relativ häufig sehr punktreiche Beugungsdiagramme beobachtet, die nur dem rhombisch kristallisierenden Ammoniumtrijodid NH₄J₃ zugeordnet werden konnten. Die Kantenlängen der Elementarzelle dieser Verbindung sind $a = 6,64$; $b = 9,66$; $c = 10,82 \text{ \AA}$ ¹⁶. Abb. 5 zeigt ein Beugungsdiagramm von NH₄J₃. Durchstrahlungsrichtung ist hier die [100]-Richtung, der am stärksten auftretende Reflex der 004-Reflex.

Die Frage nach der Herkunft des Trijodids ist nicht genau geklärt. Trijodid soll sich durch Einwirkung von elementarem Jod auf NH₄J bilden, so

¹⁴ L. G. SCHULZ, Acta Cryst. **4**, 487 [1951].

¹⁵ Z. MORLIN u. J. TREMMEL, Nature (Lond.) **205**, 1311 [1965].

¹⁶ R. C. L. MOONEY, Z. Krist. A **90**, 143 [1935].

daß man annehmen könnte, daß das untersuchte NH_4J irgend einmal mit Jod in Berührung gekommen ist. In Laborversuchen wurden daher kleinere Mengen von NH_4J Joddämpfen ausgesetzt und anschließend nach der Sandwich-Methode präpariert.

Es konnte jedoch elektronenmikroskopisch kein Trijodid nachgewiesen werden.

Für die Unterstützung der vorstehenden Untersuchungen danken wir den Wirtschaftsministerien des Bundes und Landes Baden-Württemberg sowie der Arbeitsgemeinschaft für Elektronenoptik.

Der Einfluß der Struktur auf den HALL-Effekt von Wismut-Aufdampfschichten

WILHELM HERMANN und LUDWIG REIMER

Physikalisches Institut der Universität Münster i. W.

(Z. Naturforsch. **20 a**, 1050—1058 [1965]; eingegangen am 20. Mai 1965)

Es wird gezeigt, daß der HALL-Effekt von Wismut-Aufdampfschichten in Größe und Vorzeichen von der Schichtstruktur abhängt. Die Epitaxie auf Glimmer- und KCl-Spaltflächen und die Ausbildung einer Textur in Schichten auf amorpher Unterlage werden mit Elektronen-Beugung und -Mikroskopie, bei dickeren Schichten auch mittels RÖNTGEN-Beugung, erfaßt. In (111)-orientierten Schichten auf Glimmer beträgt der HALL-Koeffizient zwischen 2000 bis 6000 Å Schichtdicke in guter Übereinstimmung mit Einkristalldaten $R_H = +0,08 \text{ cm}^3/\text{Coul}$, in (100)-orientierten Schichten auf KCl $-0,75 \text{ cm}^3/\text{Coul}$. In Schichten auf amorpher Unterlage (Glas, $R_H = +0,05 \text{ cm}^3/\text{Coul}$) wechselt der HALL-Koeffizient bei 7000 Å das Vorzeichen. Nach den Ergebnissen der RÖNTGEN-Beugung ist dies auf den Übergang von einer (111)- zu einer (111)- und (110)-Textur mit wachsender Schichtdicke zurückzuführen. Schichten mit einer teilweise regellosen Kristallorientierung, die durch Konensation auf Quarz (80 °K) erhalten wurden, zeigen einen für polykristallines Wismut zu erwartenden negativen HALL-Koeffizienten. Dieser eindeutige Zusammenhang zwischen Struktur und HALL-Effekt zeigt, daß es bei einer Diskussion des Einflusses von Weglängeneffekten, Verunreinigungen und Gasadsorption unerlässlich ist, die Struktur der Schichten zu ermitteln, wenn die Versuchsergebnisse nicht falsch interpretiert werden sollen.

Es liegen zahlreiche Untersuchungen des HALL-Effektes an Wismut-Aufdampfschichten vor¹⁻⁸, da Wismut eine Sonderstellung unter den Metallen einnimmt und eine technische Anwendung in Form von Magnetfeldsonden kleiner Abmessungen möglich ist⁵. Vergleicht man die an Aufdampfschichten gewonnenen Daten mit denen des kompakten Materials, so ergeben sich erhebliche Abweichungen. Die Ursachen für diese Anomalien sind in der geometrischen und elektrischen Struktur dünner Aufdampfschichten zu suchen. Hierunter sind folgende Beiträge zu verstehen:

a) Abweichungen von einer regellosen Verteilung der Kristallorientierungen durch Epitaxie und Textur,

- b) Kristallitgröße und Kristallbaufehler,
- c) Oberflächenrauhigkeit,
- d) Fremdatome, die beim Aufdampfprozeß in die Schicht eingebaut werden,
- e) Begrenzung der mittleren freien Weglänge der Leitungs- und Defektelektronen durch die Schichtoberfläche und
- f) Einfluß der Oberflächenschichten (Gasadsorption und Oxydation) auf die Bandstruktur.

Bei einer realen Schicht wird also zunächst zu prüfen sein, wie groß der Anteil der Einzelbeiträge am Gesamteinfluß ist. Bisher sind die Ergebnisse in erster Linie unter Berücksichtigung der Beiträge d)^{6, 7}, e)⁹ und f)⁸ diskutiert und gedeutet. Eine systematische Untersuchung des HALL-Effektes in

¹ W. F. LEVERTON u. A. J. DEKKER, Phys. Rev. **81**, 156 [1951].

² W. BUCKEL, Z. Phys. **154**, 474 [1959].

³ A. COLOMBANI u. P. HUET, Structure and Properties of Thin Films, John Wiley & Sons Inc., New York, London 1959, S. 253.

⁴ A. COLOMBANI u. P. HUET, C. R. Acad. Sci., Paris **254**, 1988 u. 2566 [1962].

⁵ D. D. ROSHON, I. B. M. GPP Techn. Rep. TR 01.14.025.728, New York 1962.

⁶ J. SALARDENNÉ, J. Phys. Radium **24**, 703 [1963].

⁷ J. SALARDENNÉ, C. R. Acad. Sci., Paris **257**, 1058 [1963].

⁸ L. FRITSCHÉ u. H. SEUFERT, Z. Naturforsch. **18a**, 1013 [1963].

⁹ J. LE BAS u. R. GUÉRINOT, C. R. Acad. Sci., Paris **254**, 878 [1962].