

individual dendrite branches were less in solutions than in pure water. The mechanism responsible for this effect is not understood. It may involve a specific adsorption of the solute ions on the growth spirals of screw dislocations emerging on the crystal faces such that the incorporation of water molecules are hindered everywhere save at the growing tip of the ice dendrite.

#### Acknowledgment

I am much indebted to Professor M. NEIBURGER for his continued encouragement and his interest in the research presented in this paper. I also want to acknowledge the very fruitful discussions I had with Professor C. T. O'KONSKI, Department of Chemistry, University of California at Berkeley.

This work was supported by the National Science Foundation under Grant No. 2922.

## Meßverfahren zur Bestimmung der Kristallitverkipfung in dünnen Aufdampfschichten

M. HARSORFF

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **22 a**, 901—904 [1967]; eingegangen am 1. März 1967)

In the present paper a method is described, which permits the measurement of the crystal misorientation in thin films by means of electron diffraction. In some special cases it was possible to make use of other techniques to determine the degree of misorientation and to compare the values obtained by the different methods. The result of this comparison is a consistency of the measuring values within the limits of about 10%.

Bei der Untersuchung von Epitaxie-Aufdampfschichten sollte im Gegensatz zu vielen bisher veröffentlichten Arbeiten versucht werden, den Orientierungsgrad der Schichten quantitativ zu erfassen, um den Einfluß der Aufdampfbedingungen auf die Güte der Orientierung möglichst genau zu verfolgen. Dabei konnte beispielsweise gezeigt werden, daß bei Spaltung der einkristallinen Unterlagen in polaren Dämpfen (z.B.  $H_2O$ ) und nachfolgender Bedampfung der Spaltflächen, die Güte der Metallschicht-Orientierung eine oszillierende Funktion von Unterlagetemperatur und Aufdampfrate ist<sup>1</sup>.

Die bisher angewandten Verfahren, wie z.B. die Beobachtung von Orientierungsänderungen [Übergang einer (111)- in eine (100)-Orientierung] oder die Festlegung der Übergänge vom reinen Ringdiagramm über ein gemischtes Ring-Punktdiagramm zum reinen LAUE-Diagramm in den Elektroneninterferenzbildern (vgl.<sup>2</sup>) erwiesen sich als nicht besonders geeignet, zumal unter experimentellen Bedingungen, die zu reinen Punktdiagrammen führen, praktisch keine Änderungen im Interferenzbild bei Variation der Aufdampfparameter sichtbar sind. Wie sich zeigte, heißt das aber nicht, daß in diesem Be-

reich die Güte der Orientierung nicht mehr von den Herstellungsbedingungen der Schicht beeinflusst wird.

Zu Beginn der Untersuchungen stellte sich die Frage, welche Größe besonders geeignet ist, die Qualität der Schichtorientierung zu definieren. Bekanntlich bestehen Epitaxieschichten, von Sonderfällen abgesehen, aus mehr oder weniger verkippten, mosaikartig angeordneten Einzelkristalliten. Es liegt nahe, den Betrag der Kristallitverkipfung als Maß für die Orientierungsgüte zu verwenden. Bei niedrigen Unterlagetemperaturen, die zu schlecht orientierten Schichten führen, kann man die azimutale Verwackelung um die Foliennormale den Beugungsbildern entnehmen und den Einfluß der Aufdampfparameter auf die Orientierung quantitativ verfolgen (vgl. z.B.<sup>3</sup>). Verwendet man höher aufgeheizte Kristalle als Unterlage, so wird der Betrag der azimutalen Verwackelung außerordentlich klein, so daß genaue Messungen nicht mehr durchführbar sind. Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich aber, daß der Betrag der Kristallitverkipfung um eine in der Schichtebene liegende Achse sehr empfindlich auf Änderungen der Aufdampfparameter reagiert und darüber hinaus wegen der größeren Beträge genau

<sup>1</sup> M. HARSORFF, Solid State Commun. **1**, 218 [1963]; **2**, 133 [1964]; Fortschr. Miner. **42**, 250 [1966].

<sup>2</sup> S. INO, D. WATANABE u. S. OGAWA, J. Phys. Soc. Japan **17**, 1074 [1962].

<sup>3</sup> H. JAHREISS u. H. J. ISKEN, Phys. Status Solidi **17**, 619 [1966].



meßbare Werte ergibt. Diese Größe ist daher geeignet, den Einfluß der Aufdampfparameter auf die Folienorientierung zu erfassen. Es soll noch erwähnt werden, daß in den Bereichen von Unterlagetemperatur und Aufdampfgeschwindigkeit, in welchen noch eine hinreichend genaue Messung der azimutalen Verdrehung möglich war, die Verkipfungswerte sowohl um die Foliennormale als auch um die in der Schichtebene liegende Achse in Abhängigkeit von den Aufdampfparametern den gleichen qualitativen Verlauf zeigen, sich aber im Absolutbetrag stark unterscheiden.

### 1. Beschreibung des Meßverfahrens

Der Wert der Kristallitverkipfung läßt sich relativ leicht aus den Elektroneninterferenzdiagrammen ermitteln. In der Abb. 1 sind zwei Folienkristallite in Extremstellung schematisch dargestellt.

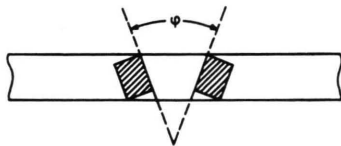


Abb. 1. Definition der extremen Kristallitverkipfung  $\varphi$ .

Natürlich kommen Verkipfungen um kleinere  $\varphi$ -Werte ebenfalls vor; es wurde aber nicht versucht, die Verteilungsfunktion der Verkipfung zu erfassen,

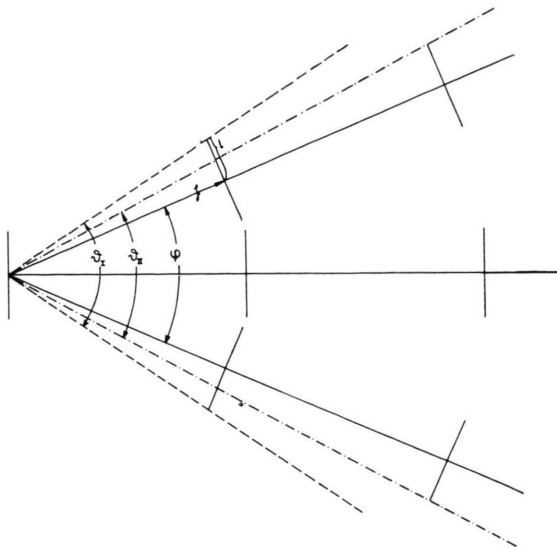


Abb. 2. Darstellung der Kristallverkipfung im reziproken Raum.  $2l$  = Ausdehnung der Intensitätsbereiche,  $l$  = reziproker Gittervektor.

da die Information der Maximalverkipfung für die Untersuchungen zum Einfluß der Aufdampfparameter ausreichte. In der Abb. 2 ist ein Ausschnitt des reziproken Gitters einer aus verwackelten Einzelkristalliten bestehenden Folie dargestellt. Auch in diesem Bild wurde auf die Einzeichnung der reziproken Gitterpunkte für Kristallite mit kleinerer als der Maximalverkipfung verzichtet.

Zur Messung der maximalen Kristallitverwackelung wird die Folie zunächst mit Hilfe eines Objektträgers um eine in der Schichtebene liegende Achse relativ zum Elektronenstrahl gedreht, bis beispielsweise ein Reflex erster Ordnung verschwindet. Dann wird die Folie im umgekehrten Drehsinn über die Stellung maximaler Anregung hinweg bis zum abermaligen Verschwinden des betrachteten Reflexes geschwenkt. Der dazu nötige Drehwinkel ist in der Abb. 2 mit  $\vartheta_I$  bezeichnet. In der Darstellung im reziproken Raum bedeutet das, daß die EWALDSche Ausbreitungskugel so weit verdreht wird, bis der Intensitätsbereich des betreffenden Reflexes gerade nicht mehr geschnitten wird. Untersucht man nach dem gleichen Verfahren einen Reflex zweiter Ordnung, so erhält man als weitere Information den Drehwinkel  $\vartheta_{II}$  (vgl. Abb. 2). Nimmt man an, daß beide Reflexe gleich ausgedehnte Intensitätsbereiche haben, so erhält man durch Kombination der aus der Abb. 2 ablesbaren Beziehungen

$$\operatorname{tg}\left(\frac{\vartheta_I}{2} - \frac{\varphi}{2}\right) = \frac{l}{|h|}, \quad \operatorname{tg}\left(\frac{\vartheta_{II}}{2} - \frac{\varphi}{2}\right) = \frac{l}{2|h|}, \dots$$

die Gleichungen

$$\varphi \approx 2\vartheta_{II} - \vartheta_I, \quad \varphi \approx 3\vartheta_{III} - 2\vartheta_{II}, \dots$$

Ermittelt man den Verkipfungswert  $\varphi$  nach dem angegebenen Verfahren an einer genügend großen Zahl von Folienstellen (etwa 40) und bildet dann den Mittelwert aus den Einzelmessungen, so erhält man gut reproduzierbare, mit einem Fehler von etwa 10% behaftete Zahlenwerte für die Verwackelung.

Zur technischen Durchführung der Messungen muß noch bemerkt werden, daß der Durchmesser des Elektronenstrahls am Ort des Objektes wesentlich größer als die Ausdehnung der Folienkristallite sein muß, damit bei der Messung hinreichend viele Kristallite in Extremstellung erfaßt werden und daß ein sehr präzise verstellbarer Objekthalter verwendet werden muß, damit eine möglichst genaue Ablesung der Drehwinkel erfolgen kann.

Die Abb. 3 zeigt als Beispiel die erhaltene Kurve  $\varphi(T)$  für Epitaxieexperimente an der Metall-Unter-

lagekombination Gold–Steinsalz. Die Spaltfläche des Unterlagekristalls wurde in einer Wasserdampfatmosphäre bei einem Druck von  $p(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-4}$  Torr hergestellt. Der Vergleich der eingezeichneten Fehlergrenzen mit der Amplitude der Oszillationen zeigt, daß die Genauigkeit des angegebenen Verfahrens für die Untersuchungen voll ausreicht.

Ein subjektiver Einfluß des Beobachters war allerdings nicht von vornherein auszuschließen, da das Verschwinden eines Reflexes im Untergrund des Elektronenbeugungsbildes vom Kontrastunterscheidungsvermögen des Auges beeinflusst wird. Daher wurde eine Reihe von Messungen von drei verschiedenen Beobachtern durchgeführt. Die Meßwerte stimmten in den Grenzen der in Abb. 3 angegebenen Fehler überein, so daß geschlossen werden darf, daß der durch das Kontrastunterscheidungsvermögen zusätzlich verursachte systematische Fehler zu vernachlässigen ist.

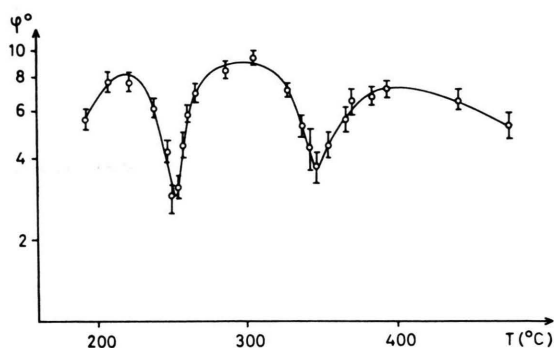


Abb. 3. Abhängigkeit der Kristallitverkipfung von der Unterlagetemperatur für die Kombination Gold auf in Wasserdampf gespaltenem Steinsalz.

## 2. Vergleich mit anderen Meßverfahren

Um sicherzustellen, daß mit dem angegebenen Verfahren tatsächlich die Kristallitverkipfung und nicht etwa nur ein dieser Größe proportionaler Wert ermittelt wird, wurde die Methode durch unabhängige, direkte Meßverfahren überprüft, die allerdings im Gegensatz zu dem hier beschriebenen Verfahren nur in sehr speziellen Fällen anwendbar sind.

So ist es beispielsweise möglich, bei sehr grobkristallinen Folien (Kristallitgröße  $> 5 \mu$ ) durch einen Elektronenstrahl kleinen Durchmessers jeweils

das Beugungsbild eines einzelnen Kristalliten zu erhalten. Zur Ermittlung der Kristallitverwackelung wird durch Kippen der Folie um zwei Achsen ein hinsichtlich der Intensität symmetrisches Beugungsbild eingestellt und damit die relative Lage des Kristalliten zu einer ausgezeichneten Richtung (z. B. der Foliennormale) eindeutig bestimmt. Nimmt man die Kristallitlagebestimmung an hinreichend vielen Einzelobjekten vor, so kann man den Wert der Extremverkipfung ermitteln und mit dem nach dem vorgeschlagenen Verfahren bestimmten  $\varphi$ -Wert vergleichen. Für eine auf erhitztem Kaliumjodid hergestellte Goldepitaxieschicht ergab sich beispielsweise bei Anwendung des in dieser Arbeit beschriebenen Meßverfahrens ein Wert von  $\varphi = 3,7^\circ \pm 0,3^\circ$ , mit der Methode der Feinbereichsbeugung der Winkel  $\varphi = 3,6^\circ \pm 0,2^\circ$ . Die Übereinstimmung der Meßwerte darf als gut bezeichnet werden.

Um weitere Meßverfahren zur Kontrolle der mit der vorgeschlagenen Methode ermittelten Werte heranziehen zu können, mußte eine dünne Schicht hergestellt werden, die im Beugungsbild noch KIKUCHI-Linien erkennen läßt, um aus der Schärfe der Linien Rückschlüsse auf die Orientierungsgüte zu ermöglichen. Andererseits durfte das Präparat nicht so gut orientiert sein, daß die Genauigkeit der beschriebenen Elektronenbeugungsmethoden zur Messung der Kristallitverwackelung nicht mehr ausreicht. Nach einem von GRAMBOW angegebenen Verfahren<sup>4</sup> wurde eine 850 Å dicke Siliciumschicht durch Ionenzerstäubung einer massiven Einkristallplatte hergestellt. Durch den Ionenbeschuß war die dünne, von einem stabilen Rand gehaltene Schicht etwas verwölbt. An diesem Präparat wurde die Kristallitverkipfung mit dem in dieser Arbeit vorgeschlagenen Verfahren, mit dem weiter oben bereits beschriebenen Methode der Feinbereichsbeugung, durch Ausmessen der Winkelbreite der KIKUCHI-Linien in den Interferenzbildern<sup>4</sup> und zusätzlich optisch mit Hilfe eines Interferenzmikroskops<sup>5</sup> im Zweistrahlverfahren gemessen. Bei dem letztgenannten Verfahren führt die optische Weglängendifferenz zwischen dem an der verbeulten Kristalloberfläche reflektierten Strahl und einem Referenzstrahl zu einer charakteristischen Deformation des beobachteten Interferenzstreifensystems, aus der das Profil der verwölbtten Schicht graphisch rekonstruiert werden kann. Das Oberflächenprofil der Beule ist aber die Einhüllende sämtlicher an der be-

<sup>4</sup> J. GRAMBOW, Z. Phys. **187**, 197 [1965].

<sup>5</sup> Interferenzmikroskop Multimi 3000 D, Fa. Johansson, Eskilstuna, Schweden.

treffenden Oberfläche liegenden Kristallitbegrenzungen, der Winkel zwischen den Normalen dieser Flächenelemente also die gegenseitige Verkipfung. Bei Kenntnis des für Elektronen durchstrahlbaren Bereichs kann daher aus dem Profil die in den Elektronenbeugungsexperimenten wirksame maximale Verwackelung berechnet werden.

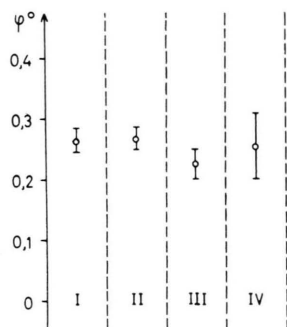


Abb. 4. Ermittlung der Fehlorientierung einer 850 Å dicken, durch Kathodenzerstäubung aus einer massiven Siliciumeinkristallplatte hergestellten Schicht mit verschiedenen Meßmethoden. I beschriebenes Meßverfahren, II Feinbereichsbeugung, III Winkelbreite der Kikuchi-Linien, IV optische Zweistrahlinterferenz.

In der Abb. 4 ist das Ergebnis des Vergleichs sämtlicher Meßverfahren graphisch dargestellt.

Der Wert der Kristallverkipfung, der sich aus der Winkelbreite der Kikuchi-Linien berechnen läßt, ist etwas kleiner als die Meßwerte, die sich bei Anwendung der übrigen Verfahren ergeben. Dieses Ergebnis ist zu erwarten, da die Begrenzung der verbreiterten Kikuchi-Linien unscharf ist, und der Beitrag der extrem verwölbten Stellen beim photographischen Kopierprozeß wegen des geringen Kontrastes nicht mehr wiedergegeben wird. Die Messung der Verbreiterung der Kikuchi-Linien führt daher zu einer systematischen Abweichung in Richtung kleinerer Werte. Die Übereinstimmung aller Meßwerte kann trotz dieser Abweichung als gut bezeichnet werden, wobei besonders bemerkenswert ist, daß auch das von den Elektronenbeugungsmethoden völlig unabhängige optisch-interferometrische Verfahren den gleichen Wert liefert.

Herrn Prof. Dr. H. RAETHER danke ich herzlich für viele anregende Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung durch Überlassung verschiedener Geräte.

## Selbstaktivierte Lumineszenz, Photoleitung und Donatoren in ZnS-Einkristallen\*

DIETER SIEBERT und HEINRICH TEITGE

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **22 a**, 904—908 [1967]; eingegangen am 2. März 1967)

Herrn Prof. Dr. FRANK MATOSSI zum 65. Geburtstag gewidmet

The temperature dependence of the photoconductivity and the luminescence of ZnS-single crystals containing A-centers were investigated. The results are discussed using the model first suggested by PRENER and WILLIAMS.

Unter den Störstellen des ZnS-Gitters, die im Zusammenhang mit der Lumineszenz untersucht wurden, ist das sogen. SA-Zentrum dasjenige, dessen Struktur am genauesten und sichersten ermittelt werden konnte. PRENER und WILLIAMS<sup>1</sup> nahmen an, daß dieses Zentrum ein Assoziat einer Zinklücke mit einem Element der 3. oder 7. Gruppe auf Zink- bzw. Schwefelplatz sei. Sie machten dieses Zentrum für die selbstaktivierte, blaue Lumineszenz, sogen. SA-

Lumineszenz (Maximum bei 470—480 nm), verantwortlich. Der leuchtende Übergang sollte danach von einem angeregten Zustand dieses Zentrums zum Grundzustand führen. — In nicht bestrahltem ZnS ist dieses Zentrum diamagnetisch. Durch UV-Bestrahlung wird es ionisiert und damit paramagnetisch. Im paramagnetischen Zustand ist es als sogen. A-Zentrum durch EPR-Messungen gründlich untersucht worden<sup>2–5</sup>. Dabei konnte von SCHNEIDER und Mit-

<sup>1</sup> J. S. PRENER u. F. E. WILLIAMS, J. Chem. Phys. **25**, 361 [1956].

<sup>2</sup> A. RÄUBER, J. SCHNEIDER u. F. MATOSSI, Z. Naturforsch. **17 a**, 654 [1962].

<sup>3</sup> B. DISCHLER, A. RÄUBER u. J. SCHNEIDER, Phys. Status Solidi **6**, 507 [1964].

<sup>4</sup> J. SCHNEIDER, A. RÄUBER, B. DISCHLER, T. L. ESTLE u. W. C. HOLTON, J. Chem. Phys. **42**, 1839 [1965].

<sup>5</sup> P. H. KASAI u. Y. OTOMO, Phys. Rev. Letters **7**, 17 [1961]; J. Chem. Phys. **37**, 1263 [1962].