

## Die Struktur epitaktisch aufgedampfter Goldfilme

## II. Textureigenschaften

W. Fischer und P. Wißmann

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Z. Naturforsch. **31a**, 190–195 [1976]; eingegangen am 7. November 1975)

Structure of Epitaxially Grown Gold Films. II. Texture Properties

The texture of 400 Å thick gold films was investigated by plotting the intensities obtained with the help of a texture analyser in a pole figure diagramm. The films had been evaporated under UHV conditions on (111)-, (110)- and (100)-oriented silicon substrates.

The gold films always show a preferred (111)-orientation. This preferred orientation, however, may manifest itself in a (111) fibre texture or a single crystal structure due to different orientation and heating pretreatment of the substrate. Quantitative statements are given on crystal misorientation and azimuthal alignment. The sixfold symmetry of the pole figures can be traced back to the influence of twin stacking faults.

## 1. Einleitung

In einer vorangehenden Arbeit<sup>1</sup> wurde gezeigt, daß Goldfilme, die auf unterschiedlich vorbehandelten und orientierte Siliciumträger aufgedampft worden waren, immer eine bevorzugte (111)-Orientierung aufweisen. Das Ausmaß der Vorzugsorientierung ließ sich durch Auswertung der Reflexintensitäten, die mit Hilfe der üblichen Bragg-Brentano-Fokussierung<sup>2</sup> erhalten wurden, quantitativ beschreiben. Ein Nachteil dieses Auswertverfahrens ist jedoch darin zu sehen, daß aus den Intensitäten der einzelnen Reflexe nur Angaben über die Zahl der Kristalle abgeleitet werden können, die mit einer bestimmten Netzebene parallel zur Filmunterlage ausgerichtet sind. Dagegen sind Angaben über Kristallitverkippungen, wie sie in Mosaikstrukturen<sup>3</sup> häufig beobachtet werden, oder über das Ausmaß der azimutalen Ausrichtung nicht zu erhalten.

Das hat zum Beispiel zur Folge, daß man allein auf Grund von üblichen Intensitätsmessungen nicht entscheiden kann, ob der Film tatsächlich eine einkristalline Struktur oder nur eine Fasertextur<sup>4</sup> aufweist. Andererseits ist es für Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften<sup>5</sup> solcher Filme oder für das Studium von Adsorptionsstrukturen mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen<sup>6</sup> besonders wichtig, die Bedingungen für die Herstellung von einkristallähnlichen Filmen genau zu kennen. Aus diesem Grunde haben wir die gleichen, bereits in der vorangehenden Arbeit<sup>1</sup> besprochenen Filme zusätzlich in die Halte-

Reprint requests to Priv.-Doz. Dr. P. Wißmann, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 3, D-8520 Erlangen.

rung eines Texturanalysators eingesetzt und die Abhängigkeit der gebeugten Strahlungsintensität vom Neigungswinkel  $\beta$  und Azimut  $\varphi$  (vgl. Abb. 1) gemessen.

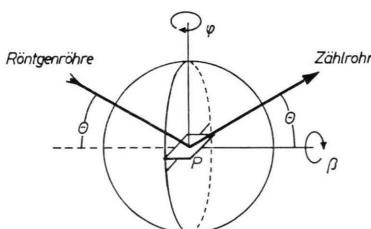


Abb. 1. Strahlengang im Texturanalysator (schematisch).

Diese Meßmethode hat gegenüber der in früheren Arbeiten verwendeten Elektronenbeugung in Durchstrahlung<sup>7</sup> den großen Vorteil, daß die Filme nicht vom Träger abgelöst zu werden brauchen. Dennoch hat sie bisher beim Studium der Struktur epitaktisch aufgedampfter dünner Schichten keine Anwendung gefunden; lediglich über Strukturuntersuchungen an polykristallinen Filmen finden sich einige wenige Anwendungsbeispiele<sup>8, 9</sup>. Es ist deshalb Ziel der vorliegenden Arbeit, die Aussagekraft der mit Hilfe der Texturanalyse erhaltenen Polfiguren deutlich zu machen. Besonderes Augenmerk wird dabei auf den Vergleich mit der üblichen Analyse der Reflexintensitäten<sup>1</sup> gelegt.

## 2. Experimentelles

Die Untersuchungen wurden an der Atmosphäre mit einem Philips-Texturanalysator (Typ PW 1078) in



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 digitalized 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.

Verbindung mit einem Großwinkel-Goniometer (Typ PW 1050) durchgeführt. Die gebeugte Cu-K $\alpha$ -Mischstrahlung wurde, wie bereits in einer früheren Arbeit ausführlich beschrieben<sup>9</sup>, mit einem Proportionalzählrohr mit nachfolgendem Impulshöhenanalysator registriert. Der Strahlengang im Texturanalysator kann der Abb. 1 entnommen werden. Die

Abb. 2 – 4 und 8 dargestellt sind. Um der Tatsache Rechnung zu tragen, daß für verschiedene Neigungswinkel  $\beta$  jeweils eine unterschiedliche effektive Schichtdicke  $d/\sin \beta$  bei der Röntgen-Beugung wirksam ist, wurden als Intensitäten stets die Werte  $I \sin \beta/d$  in die Polfiguren eingetragen. Zusätzlich sind in die Abbildungen noch jeweils Schnittkurven

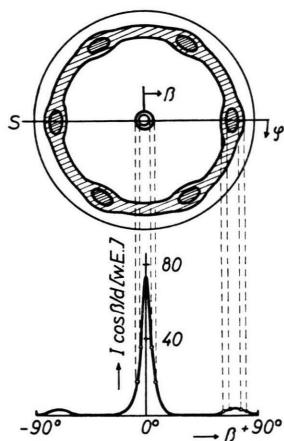


Abb. 2. (111)-Polfigur und Texturprofil für den Film Nr. 2.

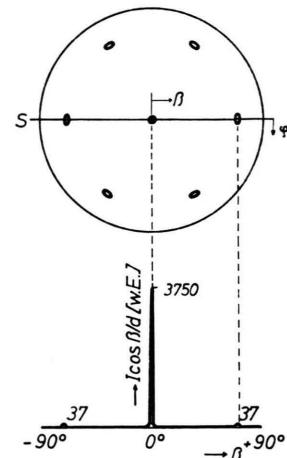


Abb. 4. (111)-Polfigur und Texturprofil für den Film Nr. 6.

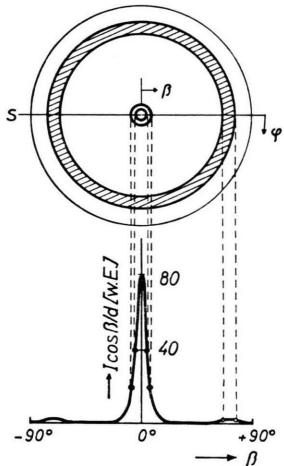


Abb. 3. (111)-Polfigur und Texturprofil für den Film Nr. 3.

Messung erfolgt, indem man das Goniometer fest auf den (111)-Reflex bzw. (200)-Reflex einjustiert und dann die gebeugte Intensität in Abhängigkeit von Neigungswinkel  $\beta$  und Azimut  $\varphi$  mit Hilfe eines Schreibers aufzeichnet. Trägt man nach dem üblichen Verfahren<sup>10</sup> die Intensitäten in das Netz einer stereographischen Projektion ein und verbindet Punkte gleicher Intensität zur Höhenlinien, so erhält man charakteristische Polfiguren, wie sie in den

eingetragen, die für ein konstant gehaltenes Azimut  $\varphi$  die Abhängigkeit der Intensität vom Neigungswinkel veranschaulichen. Aus diesen sog. Texturprofilen können dann leicht Peakhöhe und Halbwertsbreite der Peaks abgelesen werden, durch die sich der Orientierungsgrad der Filme charakterisieren läßt.

### 3. Ergebnisse

Alle untersuchten Filme sind in Tab. 1 zusammengestellt. Spalte 1 enthält die Film-Nummer (vgl. Tab. 1 der vorangehenden Arbeit<sup>1</sup>), Spalte 2 das Unterlagenmaterial und Spalte 3 die Ausheiztemperatur des Siliciumträgers vor dem Bedampfen. In Spalte 4 ist die Nummer der Abbildung eingetragen, die die gemessene (111)-Polfigur am besten beschreibt, in Spalte 5 die maximale Intensität (die stets für  $\beta=0$  beobachtet wird). Die Spalten 6 – 8 enthalten die charakteristischen Kenngrößen der Texturprofile, d. h. das Verhältnis der Peakhöhen von Haupt- und Nebenreflex  $H/h$  sowie die Halbwertsbreiten  $\beta_{1/2}$  von Haupt- und Nebenreflex. Zuvor war an zahlreichen Beispielen erwiesen worden, daß sich die sechs verschiedenen Nebenmaxima bezüglich Höhe, Breite und Winkellage im Rahmen der

Tab. 1. Charakteristische Kenngrößen der (111)-Polfiguren.

Nr.	Trägermaterial	Glühtemperatur [K]	Polfigur Typ wie in Abb.	Höhe des Haupt- maximums $H$ [w. E.]	Halbwertsbreite		
					$H/h$	$\beta_{1/2}(H)$	$\beta_{1/2}(h)$
1	Glas	550	3	60	20	8	10
2	Si (111)	550	2	75	20	7	11
3	Si (111)	900	3	80	27	11	11
4	Si (110)	900	3	85	42	8	8
5	Si (100)	900	3	67	45	7	7
6	Si (111)	1 200	4	3 750	138	2	2
7	Si (110)	1 200	2	60	20	9	—
8	Si (100)	1 200	2	35	34	5	—

Meßgenauigkeit völlig entsprechen, daß also zwischen den einzelnen Nebenmaxima nicht Unterschieden zu werden braucht.

### 3.1. Einfluß der Glühtemperatur GT

Bei der üblichen Auswertung der Reflexintensitäten<sup>1</sup> hatte sich ergeben, daß das Ausmaß der (111)-Vorzugsorientierung geringfügig zunimmt, wenn man die Ausheiztemperatur des Siliciums vor dem Bedampfen erhöht. Um diese Aussage zu überprüfen bzw. zu ergänzen, sollen nun die Polfiguren der Filme Nr. 2, 3 und 6 (vgl. Tab. 1) miteinander verglichen werden. Man erkennt aus Abb. 2 – 4, daß sich die einzelnen Polfiguren stärker unterscheiden.

Zunächst soll Abb. 3 betrachtet werden. Diese Polfigur charakterisiert das typische Verhalten polykristalliner Filme mit einer (111)-Fasertextur, wie es bereits früher am Beispiel auf Glas aufgedampfter Metallfilme<sup>8, 9</sup> diskutiert wurde. Neben dem starken Hauptreflex bei  $\beta = 0$  findet man einen ringförmigen Nebenreflex, dessen Maximum bei  $\beta = 70,5^\circ$  liegt. Offensichtlich kann dieser Ringreflex dadurch erklärt werden, daß nach einer entsprechenden Neigung des Films andere (111)-Netzebenen zur Röntgenbeugung beitragen. In der Tat zeigt eine einfache Rechnung, daß im kubisch-flächenzentrierten Metallgitter verschiedene, um  $70,5^\circ$  gegeneinander geneigte (111)-Ebenen vorliegen, es ergibt sich also ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment. Da der Nebenreflex keinerlei Abhängigkeit vom Azimut  $\varphi$  erkennen läßt, besitzen die (111)-orientierten Kristallite keine azimutale Vorzugsrichtung, sondern sind in der Filmoberfläche beliebig gegeneinander verdreht. Gleichzeitig läßt die Polfigur die für solche Filme typische Mo-

saikstruktur erkennen, d. h. die (111)-Netzebenen weisen gegenüber der Filmebene eine gewisse Streuung auf. Als Maß für diese Streuung kann die Halbwertsbreite des Haupt- und Nebenreflexes dienen, die im Fall des Films Nr. 3  $\beta_{1/2} = 11^\circ$  betragen (vgl. Tabelle 1). Daß diese Streuung tatsächlich von der Mosaikstruktur des Films herrührt und nicht auf eine durch die begrenzte Auflösung der Apparatur bedingte instrumentelle Verbreiterung zurückzuführen ist, wurde durch gleichzeitiges Vermessen der Polfigur der (111)-Siliciumeinkristall-Unterlage sichergestellt. Für den Siliciumträger ergab sich eine Halbwertsbreite des Hauptmaximums von  $0,3^\circ$ .

Der Film Nr. 3 war auf einen bei mittlerer Temperatur (900 K) vorgereinigten Si(111)-Träger aufgedampft worden. Dieser Träger enthielt in der Oberfläche noch merkliche Sauerstoff- und Kohlenstoffanteile<sup>1</sup>. Sorgt man durch Glühen im UHV bei 1200 K dafür, daß der Sauerstoff vollständig von der Siliciumoberfläche desorbiert ist, so führt die Texturanalyse an den aufgedampften Goldfilmen zu einer Polfigur, wie sie in Abb. 4 dargestellt ist. Zwar liegen die Nebenreflexe noch immer bei  $\beta = 70,5^\circ$ , doch sind die einzelnen Beugungspunkte jetzt nicht mehr ringförmig verschmiert, sondern sie weisen eine gut ausgeprägte sechszählige Symmetrie auf. Der der Abb. 4 zugrunde liegende Film Nr. 6 weist von allen untersuchten Filmen den höchsten Orientierungsgrad auf. Dennoch sind zwei Abweichungen gegenüber der idealen einkristallinen Struktur nicht zu übersehen. Einmal liegt die Halbwertsbreite des Hauptreflexes ( $\beta_{1/2} = 2^\circ$ , vgl. Tab. 1) immer noch deutlich über dem Wert der instrumentellen Verbreiterung ( $\beta_{1/2} \leq 0,3^\circ$ ), was auf eine auch hier noch vorhandene Neigung einzelner Kristallbereiche gegeneinander hinweist, zum anderen er-

hält man gegenüber dem für ungestörte Metalle zu erwartenden dreizähligen Beugungsbild drei zusätzliche Nebenreflexe, die auf den Einfluß von Zwillingssstapelfehlern zurückgeführt werden müssen.

Wird der Siliciumträger vor dem Bedampfen nur bei 550 K ausgeheizt (Film Nr. 2), so erhält man die in Abb. 2 dargestellte Polfigur. Man erkennt, daß auch in diesem Fall eine gewisse azimutale Ausrichtung beobachtet wird. Sie ist aber nicht stark ausgeprägt und überlagert sich mit der für polykristalline Filme typischen (111)-Fasertextur.

Der Vollständigkeit halber sei darauf hingewiesen, daß man die Polfiguren auch durch Kurven charakterisieren kann, die bei konstant gehaltenem Neigungswinkel  $\beta$  die Abhängigkeit der gebeugten Intensität vom Azimut  $\varphi$  darstellen. Abbildung 5 zeigt drei Beispiele solcher Kurven, die aus den Polfiguren der Abb. 2 bis 4 entnommen wurden.

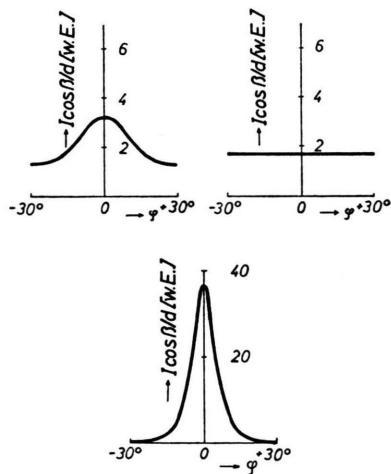


Abb. 5. Abhängigkeit der Intensität vom Azimut  $\varphi$  für die Polfiguren der Abb. 2–4;  $\beta = 70,5^\circ$ .

### 3.2. Einfluß der Unterlagenorientierung

Beim Vergleich der Eigenschaften der Filme Nr. 1–2, 3–5 und 6–8 kann man aus Tab. 1 ablesen, inwieweit die Unterlagenorientierung den Orientierungsgrad der Filme beeinflußt. Betrachtet man zunächst die Filme Nr. 1 und 2, die auf den schwach ausgeheizten Si(111)-Träger bzw. den Glasträger aufgedampft wurden, so unterscheiden sich die entsprechenden Polfiguren nur wenig. Man entnimmt der Tab. 1, daß Höhe und Halbwertsbreite des Hauptmaximums praktisch übereinstim-

men. Der einzige Unterschied besteht darin, daß gemäß Abb. 2 durch den Si(111)-Träger dem Film eine gewisse azimutale Vorzugsorientierung aufgezwungen wird, die beim Aufdampfen auf amorphe Glasträger nicht zu erkennen ist (auch nicht im Fall von schwach ausgeheizten Si(110)- bzw. Si(100)-Trägern).

Wurden die Siliciumträger vor dem Bedampfen bei 900 K geglüht, so ist ebenfalls nur ein geringer Einfluß der Trägerorientierung auf den Orientierungsgrad nachzuweisen. Die Polfiguren zeigen in diesem Fall stets den in Abb. 3 dargestellten charakteristischen Ringreflex, so daß die Texturprofile völlig zur Beschreibung der Verhältnisse ausreichen. Diese Texturprofile sind in Abb. 6 zusammengestellt. Die quantitative Auswertung der Halbwertsbreite des Hauptmaximums führt zu dem etwas überraschenden Ergebnis, daß die  $\beta_{1/2}$ -Werte, die ja ein Maß für Abweichungen von der idealen (111)-Ausrichtung darstellen, bei den (100)- und (110)-orientierten Trägern etwas kleiner sind als bei dem (111)-orientierten.

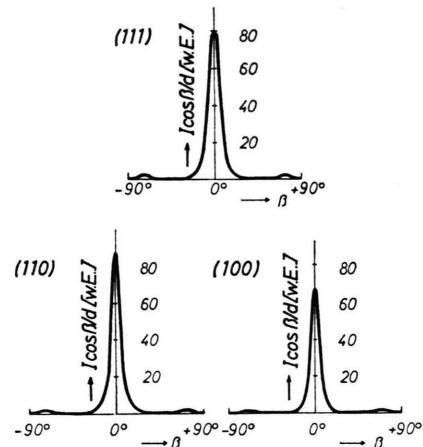


Abb. 6. Einfluß der Unterlagenorientierung auf das (111)-Texturprofil (GT = 900 K).

Wird auf die hochgeglühten Siliciumträger (GT = 1200 K) aufgedampft, so erhält man bei Verwendung des (111)-orientierten Trägers, wie schon im Abschnitt 3.1 beschrieben, eine (111)-Ausrichtung des Films, die der idealen Einkristallstruktur am nächsten kommt. Die Peakhöhe des Hauptmaximums liegt mit 3750 w.E. (vgl. Abb. 7) außergewöhnlich hoch, entsprechend klein ist die Halbwertsbreite. Geht man zu (110)- und (100)-orientierten Trä-

gern über, so ist die „einkristalline“ Struktur der Goldfilme erheblich stärker gestört. Peakhöhe und Halbwertsbreite entsprechen nun etwa den Werten, die für  $GT = 900$  K erhalten wurden, wenn auch eine teilweise azimutale Ausrichtung der Kristallite noch eindeutig nachgewiesen werden kann.

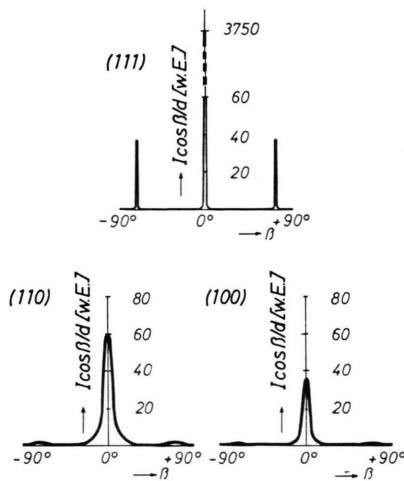


Abb. 7. Einfluß der Unterlagenorientierung auf das (111)-Texturprofil ( $GT = 1200$  K).

### 3.3. Kontrollmessungen mit dem (200)-Reflex

Die aus den (111)-Polfiguren erhaltenen Ergebnisse können überprüft werden, wenn man das Großwinkelgoniometer fest auf den (200)-Reflex einstellt und erneut Neigungswinkel  $\beta$  und Azimut  $\varphi$  variiert. Für das Beispiel des Films Nr. 2 erhält man auf diese Weise die in Abb. 8 dargestellte Polfigur. Da

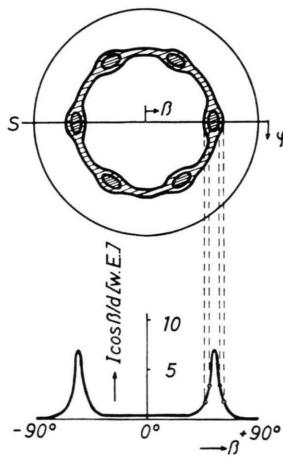


Abb. 8. (200)-Polfigur und Texturprofil für den Film Nr. 2.

die (111)- und (200)-Netzebenen im kubisch-flächenzentrierten Gitter um  $54^\circ$  gegeneinander geneigt sind, werden jetzt bei  $\pm 54^\circ$  Nebenreflexe beobachtet, gleichzeitig verschwindet der Hauptreflex. Die Überlagerung von Ringreflex und sechszähligem Beugungsbild, die für den gleichen Film bereits in Abb. 2 veranschaulicht werden konnte, läßt sich auch in Abb. 8 deutlich erkennen, die Halbwertsbreiten der Nebenreflexe stimmen mit denen aus den (111)-Polfiguren erhaltenen völlig überein.

## 4. Diskussion

Aus den gezeigten Polfiguren kann man unmittelbar die größere Aussagekraft der quantitativen Texturanalyse gegenüber dem üblicherweise angewandten Verfahren der Auswertung von relativen Reflexintensitäten<sup>1, 11</sup> ablesen. Man erhält zusätzliche Informationen über die Kristallitverkippung und die azimutale Ausrichtung der einzelnen Kristallite. Bei den erhaltenen Polfiguren fällt zunächst auf, daß entweder der Ringreflex der (111)-Fasertextur oder ein sechszähliges Beugungsbild, in keinem Fall aber die für ein kubisch-flächenzentriertes Gitter zu erwartende Dreizähligkeit beobachtet wird. Man kann diesen Befund, der mit früheren Elektronenbeugungsversuchen<sup>12</sup> in guter Übereinstimmung steht, durch eine Drehung einzelner Kristallbereiche um  $60^\circ$  gegeneinander (d. h. Zwillingseehler in einer Ebene senkrecht zur Schichtebene) oder durch Zwillingseehler in einer Ebene parallel zur Schichtdicke erklären. Geht man davon aus, daß der Goldfilm in Form kugelförmiger Kristallite und nicht schichtweise<sup>13</sup> aufwächst, so erscheint die erste Deutungsmöglichkeit etwas leichter verständlich.

Bereits früher konnte von Harsdorff<sup>14</sup> gezeigt werden, daß für auf NaCl-Einkristalle aufgedampfte Goldfilme die Kristallitverkippung und die azimutale Verwacklung der einzelnen Kristallite sich stets im gleichen Sinne ändern. Zur Charakterisierung des Orientierungsgrades sollte also die Angabe einer dieser Größen ausreichen. Um dieses zu überprüfen, ist in Abb. 9 zunächst die reziproke Halbwertsbreite  $1/\beta_{1/2}$  des Hauptreflexes der (111)-Polfiguren der Abb. 2 – 4 gegen die Glühtemperatur aufgetragen. Als abhängige Variable wurde die reziproke Halbwertsbreite gewählt, um der Tatsache Rechnung zu tragen, daß der Orientierungsgrad mit abnehmender Kristallitverkippung zunimmt. Man erkennt in der Auftragung (Kreuze) ein deutlich ausgeprägtes Mi-

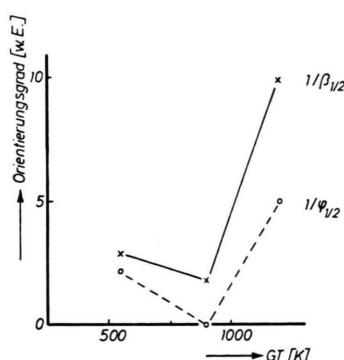


Abb. 9. Einfluß der Glühtemperatur GT der unbedampften (111)-Siliciumträger auf den Orientierungsgrad der Goldfilme.

nimum. Für die reziproke Halbwertsbreite der Nebenreflexe würde man eine ganz ähnliche Abhängigkeit erhalten, da sich beide Halbwertsbreiten praktisch nicht unterscheiden (vgl. Tabelle 1). Zusätzlich ist in Abb. 9 die reziproke Halbwertsbreite  $1/\varphi_{1/2}$

eingetragen, die das Ausmaß der azimutalen Verwacklung charakterisiert (Punkte, abgelesen aus Abbildung 5). Man erkennt, daß beide Kurven tatsächlich mehr oder weniger den gleichen Gang aufweisen.

Abschließend sei erwähnt, daß wir in der beschriebenen Weise<sup>1</sup> auch Filme in der Beugungskammer eines LEED-Auger-Gerätes aufgedampft haben. Ein Beugungsbild mit langsamem Elektronen war nur von dem Film zu erhalten, der auf den bei 1200 K geglühten (111)-orientierten Siliciumkristall aufgedampft worden war. Dabei zeigten die einzelnen Beugungspunkte eine wesentlich stärkere Verbreiterung als die, welche auf Grund der Polfigur von Abb. 4 zu erwarten gewesen wäre. Eine ausführliche Diskussion dieses Verhaltens, das auch an aufgedampften Nickelfilmen beobachtet wurde, findet sich an anderer Stelle<sup>15</sup>.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Wedler für viele wertvolle Diskussionen, die Durchführung der Arbeiten wurde in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

- <sup>1</sup> W. Fischer u. P. Wißmann, Z. Naturforsch., vorliegende Arbeit.
- <sup>2</sup> H. Neff, Grundlagen und Anwendungen der Röntgenfeinstrukturanalyse, Verlag R. Oldenbourg, München 1962, S. 202.
- <sup>3</sup> H. G. van Bueren, Imperfections in Crystals, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1961, S. 322 ff.
- <sup>4</sup> G. Wassermann u. I. Grewen, Texturen metallischer Werkstoffe, Springer-Verlag, Berlin 1962, S. 5 ff.
- <sup>5</sup> P. Wißmann, The Electrical Resistivity of Pure and Gas Covered Metal Films, in G. Höhler (Hrsg.), Springer Tracts in Modern Physics, Ergebn. exakt. Naturwiss. Bd. 77, Springer-Verlag, Berlin 1975.
- <sup>6</sup> G. Ertl u. J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstraße) 1974, S. 129 ff.
- <sup>7</sup> R. Suhrmann, R. Gerdes u. G. Wedler, Z. Naturforsch. **18a**, 1211 [1963].
- <sup>8</sup> F. Witt, R. W. Vook u. M. Schwartz, J. Appl. Phys. **36**, 3686 [1965].
- <sup>9</sup> G. Wedler u. P. Wißmann, Z. Naturforsch. **23a**, 1537 [1968].
- <sup>10</sup> H. Neff, Grundlagen und Anwendungen der Röntgenfeinstrukturanalyse, Verlag R. Oldenbourg, München 1962, S. 361.
- <sup>11</sup> R. W. Vook, in J. W. Anderson (Hrsg.), Epitaxial Growth, Part A, Academic Press, New York 1975, S. 360.
- <sup>12</sup> L. Bakker, Z. Phys. **212**, 104 [1968].
- <sup>13</sup> H. Geiger, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1975.
- <sup>14</sup> M. Harsdorff, Z. Naturforsch. **22a**, 901 [1967].
- <sup>15</sup> W. Baer, Y. Summa u. P. Wißmann, Surface Sci., in Vorbereitung.