Abb. 3. Optisches Spektrum des HMP⁻ in Dimethoxyäthan.

- ⁴ M. C. TOWNSEND u. S. I. WEISSMAN, J. Chem. Phys. **32**, 307 [1960]. — J. R. BOLTON u. A. CARRINGTON, Mol. Phys. **4**, 271 [1961].

Verbotene Elektronenbeugungsreflexe von CdS

Von P. GOODMAN

Division of Chemical Physics, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Melbourne, Australien

und G. LEHMPFUHL

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Berlin-Dahlem *

(Z. Naturforsch. **19 a**, 818—820 [1964]; eingegangen am 2. Mai 1964)

COWLEY und MOODIE¹ und später in weiteren Diskussionen auch MIYAKE, TAKAGI und FUJIMOTO^{2, 3} haben gezeigt, daß die Intensität der durch den Strukturfaktor verbotenen Elektronenbeugungsreflexe, die durch Umweganregung auftreten können, verschwindet, wenn die Einstrahlungsrichtung parallel zu einer Hauptkristallachse (Schraubenachse bzw. Normale einer Gleitspiegelebene) ist. In dieser Mitteilung geben wir Ergebnisse einer Untersuchung der (000*l*)-Reflexe für ungerades *l* von hexagonalem CdS.

Unsere Kristalle haben Wurtzit-Struktur. Es sind planparallele Platten, bei denen die *a*₁-Achse [10 $\bar{1}$ 0] und die *c*-Achse in einer zur Oberfläche parallelen Ebene liegen. Wenn der Primärstrahl mit der *a*₂-Achse [01 $\bar{1}$ 0] der hexagonalen Elementarzelle zusammenfällt, so ist die von COWLEY und MOODIE¹ geforderte Bedingung für das Verschwinden der verbotenen Reflexe erfüllt: Alle Atome der geeignet gewählten Elementarzelle liegen in einer Ebene senkrecht zum Strahl. In dieser Orientierung wurde ein CdS-Einkristall von ca. 700—900 Å

unbesetzte Molekülbahn des neutralen HMP. Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als es in einem gewissen Gegensatz zu den optischen und kernmagnetischen Meßresultaten² steht.

2. Eine Berechnung nach HÜCKEL ergab, daß die höchste besetzte Molekülbahn des HMP ebenso wie die niedrigste unbesetzte, in der sich beim HMP⁻ das ungepaarte Elektron befindet, nicht entartet sind. In Übereinstimmung damit erhielten wir ein gut aufgelöstes ESR-Spektrum mit schmalen Hyperfeinstrukturkomponenten mit einer Linienbreite $\Delta\nu$ von etwa 65 Milli-Gauss. Dadurch unterscheidet sich das HMP⁻ von dem in der Struktur ähnlichen Coronen⁴ mit der gleichen Symmetrie *D*_{6h}, bei dem die entsprechenden Molekülbahnen entartet sind. Die Aufhebung dieser Entartung durch den JAHN-TELLER-Effekt ergibt zwei eng benachbarte Energie-Niveaus, die eine zusätzliche Relaxation verursachen und infolgedessen zu sehr breiten ESR-Absorptionslinien führen.

Dicke im konvergenten Bündel mit dem Siemens Elmiskop I (GOODMAN und LEHMPFUHL⁴) untersucht. Abb. 1 zeigt eine Beugungsaufnahme im konvergenten Bündel⁵, bei der die *a*₂-Achse im Primärstrahlkegel liegt. (Das Kreuz markiert die ungefähre Lage dieser

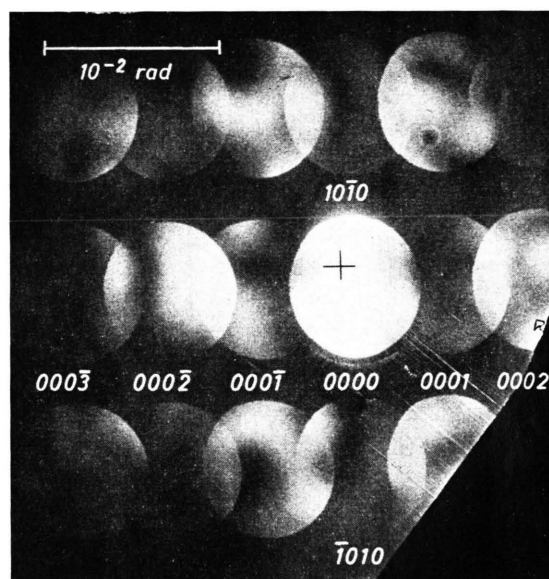


Abb. 1.

* Abt. Prof. Dr. K. MOLIÈRE.

¹ J. M. COWLEY u. A. F. MOODIE, Acta Cryst. **12**, 360 [1959].

² S. MIYAKE, S. TAKAGI u. F. FUJIMOTO, Acta Cryst. **13**, 360 [1960].

³ J. M. COWLEY, A. F. MOODIE, S. MIYAKE, S. TAKAGI u. F. FUJIMOTO, Acta Cryst. **14**, 87 [1961].

⁴ P. GOODMAN u. G. LEHMPFUHL, diese Arbeit wird wahrscheinlich in der Z. Naturforsch. 1964 veröffentlicht.

⁵ Beschleunigungsspannung der Elektronen 100 kV.



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.

Achse.) Der Öffnungswinkel des Strahlkegels ist ca. $7,6 \cdot 10^{-3}$ rad. Man erkennt in den Reflexen (0001), (000 $\bar{1}$) und (000 $\bar{3}$) Bereiche sehr geringer bzw. verschwindender Intensität. Das gleichzeitig auftretende KIKUCHI-Diagramm erlaubt eine recht genaue Bestimmung der Kristallorientierung. Nach COWLEY und MOODIE sollten die verbotenen Reflexe nur für solche Einstrahlrichtungen verschwinden, die weniger als um einen Winkel $\varphi = a/H$ von der Richtung der Hauptkristallachse abweichen, wobei H die Dicke des Kristalls und a der kürzeste Atomabstand in der Projektions-Ebene senkrecht zur Hauptkristallachse sind. Bei einem 700 Å dicken CdS-Kristall ist dieser Winkel in der (10 $\bar{1}$ 0)-Ebene ca. $3,5 \cdot 10^{-3}$ rad und senkrecht dazu gegen diese Ebene ca. $2,4 \cdot 10^{-3}$ rad. Aus Abb. 1 erkennt man, daß diese Werte ungefähr mit den Experimenten übereinstimmen. Wir beobachteten jedoch auch bei einer stärkeren Neigung des Primärstrahls in der (10 $\bar{1}$ 0)-Ebene gegen die [01 $\bar{1}$ 0]-Richtung, daß die Intensität der verbotenen Reflexe verschwindet. Deutlich erkennt man das in Abb. 2 an dem dunklen Band in den verbotenen Reflexen, das sich in Richtung der Verbindungslinie der Reflexe (000 l) erstreckt. Diese Erscheinung läßt sich

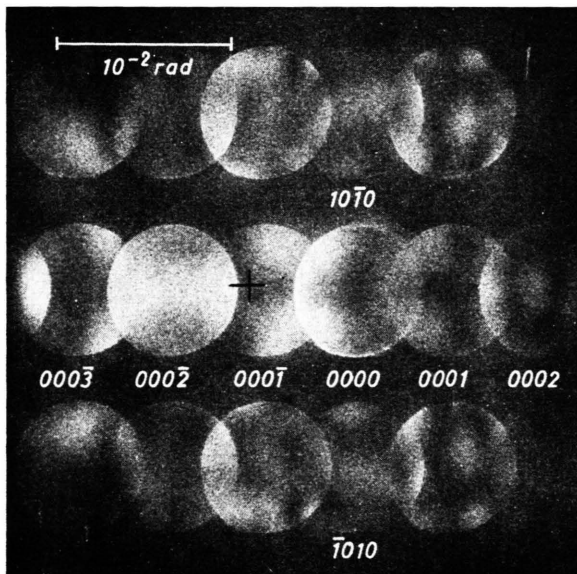


Abb. 2.

nach MIYAKE, TAKAGI und FUJIMOTO² durch eine vereinfachte Überlegung erklären. Das dynamische Auftreten der verbotenen Reflexe (000 l') kann man sich in der reziproken (01 $\bar{1}$ 0)-Ebene z. B. durch die beiden Doppelreflexionen ($h0\bar{h}l$) und ($\bar{h}0h, l'-l$) bzw. ($\bar{h}0hl$) und ($h0\bar{h}, l'-l$) vorstellen. Die Amplitude der zweimal reflektierten Welle ist dem Produkt der Strukturamplituden der nacheinander erfolgenden Einzelreflexionen proportional. Wegen der Symmetrie haben die Amplituden der beiden Doppelreflexionen entgegengesetztes Vorzeichen und heben sich somit auf, wenn der einfallende Strahl in der (10 $\bar{1}$ 0)-Ebene liegt. Bei einer Neigung des Primärstrahls gegen diese Ebene um den

Winkel $\alpha \geq 0,7 \cdot 10^{-3}$ rad zeigten die verbotenen Reflexe wieder geringe Intensität. Diese Winkelbreite α wird mitunter — insbesondere bei Erfüllung der BRAGG-Bedingung für (0001) — größer als $\pm 3,8 \cdot 10^{-3}$ rad. Bei einer Rotation des Kristalls um die c -Achse beobachteten wir in den verbotenen Reflexen Bereiche fehlender Intensität, die senkrecht zur Richtung des dunklen Bandes waren. Die Intensitätsverteilung der (0001)- und (000 $\bar{1}$)-Reflexe in Abhängigkeit von der Einstrahlrichtung, die durch die beiden Winkel α und ϑ charakteri-

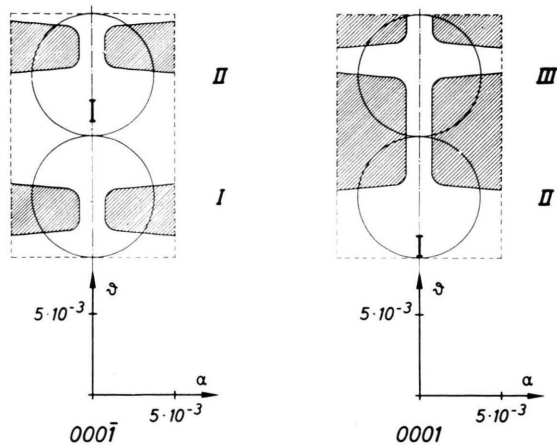


Abb. 3. Intensitätsbereiche in der Umgebung der reziproken Gitterpunkte 0001 und 000 $\bar{1}$, deren ungefähre Lage durch die Striche angedeutet sind. Die drei Gebiete I, II und III werden durch Abb. 4 veranschaulicht. Die Bereiche fehlender Intensität sind nicht schraffiert.

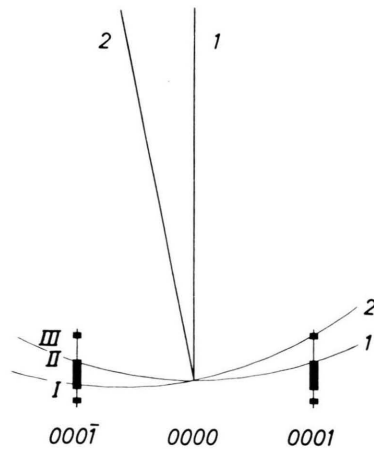


Abb. 4. Schnitt der Ausbreitungskugel mit den Intensitätsbereichen für zwei verschiedene konvergente Strahlkegel. Der Einfachheit halber sind nur die Achsen 1 und 2 dieser Kegel und die zu diesen Achsen gehörenden Ausbreitungskugeln 1 und 2 gezeichnet. Außerdem wurde angenommen, daß die Intensitätsbereiche von 0001 und 000 $\bar{1}$ qualitativ gleich sind. Während die Ausbreitungskugel 1 in beiden Reflexen das Gebiet II schneidet, geht die Ausbreitungskugel 2 im Reflex 0001 durch das Gebiet III und im Reflex 000 $\bar{1}$ durch das Gebiet I.

siert sein möge, wurde aus mehreren Beugungsaufnahmen (vgl. Abb. 2) ermittelt und in Abb. 3 dargestellt [θ 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 α 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. Naturforschg. **19 a**, 820—821 [1964]; eingegangen am 9. Mai 1964)

Bereits vor mehr als einem Jahrzehnt¹ wurde die Kondensation von Aufdampfschichten zum erstenmal im Elektronenmikroskop selbst durchgeführt. In neuerer Zeit mehren sich die Arbeiten², in welchen diese Methode, die die kontinuierliche Beobachtung des Wachstums individueller Teilchen erlaubt³, 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 anschließend „Verschmelzen“ usw. Andererseits steht aber fest, daß die Struktur dieser Teilchen, soweit sie mit den Hilfsmitteln der Elektronenbeugung erfaßt werden kann, kristallin ist⁴. 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 Silberteilen, 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 vorgenommen⁵. 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

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.

⁴ 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.

⁵ 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.

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

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

² 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.

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