Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 18 (1945)
Heft: V

Artikel: Über die Kristallisation dünner Antimonschichten
Autor: Lotmar, W.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-111612

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 10.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Über die Kristallisation dünner Antimonschichten

von W. Lotmar.

(14. VI. 1945.)

1. Einleitung.

Von verschiedenen Autoren wurde an dünnen, im Hochvakuum aufgedampften Antimonschichten gefunden, dass diese unter geeigneten Bedingungen zunächst amorph erhalten werden, sich aber dann spontan in die hexagonal kristallisierte Form umwandeln[1]). Die letztere Form besitzt das stärkere Absorptions- und Reflexionsvermögen und kann ausserdem durch ihre in der Durchsicht bläuliche Farbe von der braunen amorphen Modifikation unterschieden werden. Die Umwandlung geht derart vor sich, dass die kristallinen Bereiche von ihren Keimstellen aus kreisförmig wachsen, bis die ganze Schicht umgewandelt ist, wonach sie wie vor der Umwandlung keinerlei Struktur mehr zeigt.

Es wurde dabei beobachtet, dass die Kristallisation nur in Schichten von einer gewissen Mindestdicke vor sich geht, und dass bei ungleichmässig dicker Schicht die Kristallisation bei dieser Dicke mit scharfer Grenze zum Stillstand kommt. Die amorphe oder kristalline Struktur der Schichten wurde dabei durch Elektroneninterferenzen festgestellt.

Antimonschichten wurden auch mehrfach im Elektronenmikroskop untersucht, wobei sich eine Feinstruktur in der Grössenordnung einiger hundert Ångström zeigte.[2])

Bei eigenen Untersuchungen an solchen Schichten wurde nun polarisationsoptisch eine an Einzelheiten reiche Grobstruktur festgestellt, deren Natur aufzuklären war. Es wurden daher von solchen Schichten neuerdings Elektronenbeugungsbilder hergestellt.

Ausserdem wurden Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Umwandlung sowie das Auftreten der Umwandlungsgrenze angestellt, worüber im folgenden berichtet werden soll.

---

[1]) H. Murmann, Z. f. Physik **54**, 741 (1929). — R. Bowling-Barnes und M. Czerny, Phys.Rev. **38**, 338 (1931). — C. F. Veenemans, Arch. néerl. sc. ex. nat. **14**, 84 (1933). — J. A. Prins, Nature **131**, 760 (1933). — G. Hass, Naturw. **25**, 232 (1937); Ann. d. Physik **31**, 245 (1938). — J. E. Ruedy, Phys. Rev. **59**, 926 (1941).

[2]) E. Ruska, Wiss. Veröff. Siemenswerke, Werkstoffsonderheft 1940, S. 372. — J. E. Ruedy, l. c. — G. Hass, Koll. Z. **100**, 230 (1942).

2. Herstellung der Schichten.

Das Antimon wurde aus einem elektrisch geheizten Wolfram-Schiffchen auf den Träger gedampft, dessen Abstand von der Quelle 5 cm betrug. Die Anordnung befand sich unter einer Glasglocke mit Gummiringdichtung, welche durch eine Molekularpumpe nach HOLWECK[1]) ohne Anwendung von Kühlfallen auf Hochvakuum gebracht wurde. Beim Lufteinlassen konnte der Luftstrahl das Präparat nicht direkt treffen. Als Träger dienten Mikroskop-Objektträger für die optischen Versuche, Zaponlackfolien auf Kupferdrahtnetzen für die Elektronenbeugungsaufnahmen. Die Aufdampfzeit wurde kurz bemessen, etwa zwischen 10 und 30 Sekunden. Bei langsamem Aufdampfen verlaufen die Erscheinungen etwas anders als bei raschem (siehe unter 4c).

Bei dem gewählten Abstand von der Quelle entstehen auf einem Träger von 8 cm Länge Schichten, deren Dicke am Rand etwa 25% von der Dicke in der Mitte beträgt. Eine solche Verteilung war für die vorliegenden Untersuchungen erwünscht. Alle Schichten waren, dem verfolgten Zweck entsprechend, noch durchsichtig.

3. Keimzahl.

Bei der beschriebenen Arbeitsweise treten je nach der Dicke der Schicht in etwa 5—30 Sek. nach Beendigung des Aufdampfens die ersten mit Lupe sichtbaren Kristallkeime auf. Die Keimzahl hängt von verschiedenen Umständen ab:

a) Beschaffenheit des Trägers. Bei Glasunterlage spielt die Art der Reinigung eine grosse Rolle. Auf Objektträgern, welche mit Chromschwefelsäure gereinigt sind, ist die Keimzahl sehr gross, sodass ein feinkristallines Gefüge entsteht. Die Schicht ist wegen der kurzen benötigten Zeit oft schon nahezu auskristallisiert, wenn sie aus der Aufdampfapparatur genommen wird.

Kleine Keimzahlen erhält man auf Glas, welches nur mit Alkohol und Baumwolltuch abgerieben ist, also meist eine dünne Fettschicht trägt. Das gleiche Ergebnis erhält man auch, wenn absichtlich eine dickere Fett- oder Vaselineschicht auf das Glas gebracht wird. Auf Zaponlackfolien ist die Keimzahl ebenfalls klein.

b) Quelle. Die Keimzahl hängt auch von der Reinheit des Antimons sowie des Wolframschiffchens ab. Leichtes Anoxydieren des Antimons oder des Wolframs durch kurzes Erhitzen an der Luft kann die Keimzahl verändern, doch wurden hier keine eindeutigen Zusammenhänge gefunden.

---

[1]) Konstruktion TRÜB, TÄUBER & Co., Zürich.

c) *Mechanische Reizung.* Die Keimzahl kann sehr stark erhöht werden durch Anblasen des frischen Präparates mit einem Luftstrom. Vermutlich wirken die mitgerissenen Staubteilchen als Keimerzeuger. Das gleiche Resultat lässt sich auch dadurch erzielen, dass die frische Schicht einer Glimmentladung ausgesetzt wird. Die Umwandlung ist dann in wenigen Sekunden beendigt und die Struktur ziemlich mikrokristallin. Dagegen hat das Vorhandensein eines elektrischen Feldes von einigen 1000 Volt im Verdampfungsraum während des Aufdampfens keinen Einfluss auf die Keimzahl, solange das Vakuum hoch genug ist, um keine Gasentladung zu gestatten.

Eine Reihe von dicht nebeneinander liegenden Keimen kann durch Ziehen eines Striches mit einer Nadel erzeugt werden. In Fig. 1 ist neben einer Anzahl spontaner Keime, welche zu Kreisen aus-

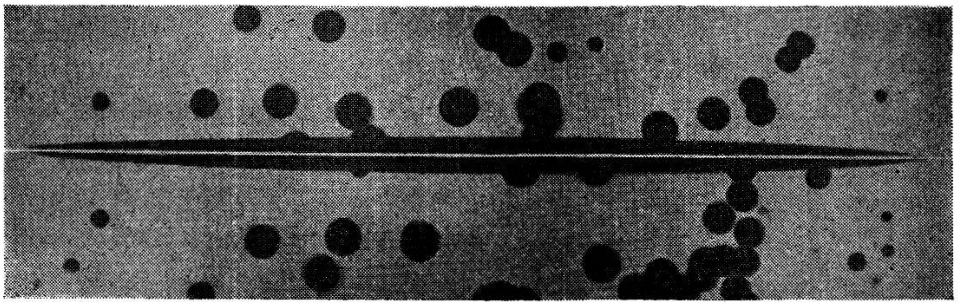


Fig. 1. 2,7 x

wachsen, eine auf solche Art künstlich erzeugte Kristallisationsfigur zu sehen. (Näheres hierzu in Abschnitt 4.)

Aus den eben besprochenen Gründen wurde die oben erwähnte Massnahme getroffen, dass beim Lufteinlassen der Strahl das Präparat nicht direkt treffen konnte.

Das Auftreten der spontanen Keime lässt sich jedenfalls nicht nur auf mechanische Reizung durch vom Luftstrom mitgeführte Staubteilchen zurückführen, da die Präparate auch ohne Luftzulass Keime bilden. Die Keimzahl scheint bei gedämpftem Lufteinlass nicht höher als die spontane zu sein. Unter günstigen Umständen lassen sich manchmal Präparate gewinnen, welche nach dem Herausnehmen aus der Apparatur nur etwa 10—30 spontane Keime auf einer bedampften Fläche von 5 cm Durchmesser zeigen. Diese Keime wachsen dann entsprechend zu Kreisen von Zentimetergrösse an.

d) *Schichtdicke.* Die Keimdichte (spontane Keimzahl pro Flächeneinheit) steigt im allgemeinen mit der Schichtdichte, sodass die Präparate in der Mitte eine höhere Keimdichte aufweisen. Es wurden jedoch hierüber keine quantitativen Versuche ausgeführt.

Verschiedenen Autoren ist es übrigens gelungen, Schichten zu erhalten, welche auch bei beträchtlicher Überschreitung der eingangs erwähnten Mindestdicke nicht oder nur gelegentlich kristallisierten. VEENEMANS[1]) erhielt solche Schichten durch Aufdampfen, KRAMER[2]) durch Kathodenzerstäubung bei tiefer Temperatur. Auch das elektrolytisch niedergeschlagene sogenannte explosible Antimon, welches ebenfalls amorph ist[3]), kristallisiert nur nach mechanischer Reizung. Von dem letzteren ist bekannt, dass es Einschlüsse von Antimonchlorid enthält, welche also offenbar hemmend auf die Keimbildung wirken. Dieselbe Wirkung hat nach MURMANN[4]) die Anwesenheit von Quecksilberdampf im Verdampfungsraum. Bei den Schichten von KRAMER sind daher vielleicht Gaseinschlüsse die Ursache für deren Verhalten. VEENEMANS stellte seine Schichten durch schrittweises Aufdampfen her, wobei jedesmal zwecks Neubeladung der Quelle Luft eingelassen wurde. Hierbei ist aber anzunehmen, dass sich die Antimonoberfläche leicht oxydierte, sodass seine Präparate aus mehreren dünnen, durch Oxyd getrennten Metallschichten bestanden. Dies hat zwar wenig Einfluss auf die Absorptionsmessung, erklärt aber, weshalb sich die Präparate meist nicht umwandelten.

4. Umwandlung.

a) Geschwindigkeit. Die lineare Wachstumsgeschwindigkeit (WG) der Kristallisation scheint von der Art der Unterlage unabhängig zu sein. Insbesondere sind die Wachstumsfiguren auch auf einer frischen Spaltfläche eines Gipskristalls kreisförmig (keine Abhängigkeit von der Richtung).

Dagegen ist die WG stark von der Temperatur abhängig, was schon von verschiedenen Autoren beobachtet wurde. Während sie bei Zimmertemperatur in der Grössenordnung von $^1/_{100}$ mm/sec liegt, beträgt sie bei 100° C einige mm/sec. Durch Erwärmen werden jedoch keine neuen Keime erzeugt.

Die WG ist von der Schichtdicke abhängig. Der Zusammenhang wurde für Zimmertemperatur in folgender Weise bestimmt: Auf einer frischen Schicht auf Glasunterlage, welche nur eine geringe Zahl spontaner Keime aufwies, wurde mit Nadel und Lineal rasch ein Strich gezogen. Die entstehende Wachstumsfigur (Fig. 1) wurde nach genau bestimmter Zeit (rund 2 Min.) photo-

[1]) Arch. néerl. **14**, 84 (1933).
[2]) Ann. d. Physik **19**, 37 (1934).
[3]) H. HENDUS, Z. f. Physik **119**, 265 (1942).
[4]) l. c.

graphiert. Hierauf wurde die Schicht auswachsen gelassen und dann die relative Schichtdicke längs des Striches photometrisch bestimmt, andererseits die Photographie der Wachstumsfigur vergrössert und ausgemessen.

Der gefundene Zusammenhang ist in Fig. 2 wiedergegeben. Von der Umwandlungsgrenze an findet sich eine nahezu lineare Zunahme der WG mit der Dicke.

Die photometrisch bestimmten relativen Dicken sind dabei auf Grund der erwähnten Arbeit von VEENEMANS in absolute Dicken umgerechnet. Dieser hat den Zusammenhang zwischen Ab-

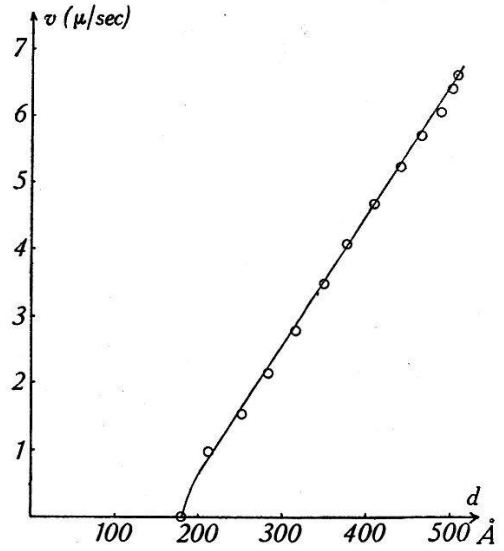


Fig. 2.
Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Schichtdicke.

sorption und gravimetrisch bestimmter Schichtdicke für die amorphe Modifikation angegeben. Der Anschluss wurde mit Hilfe einer Durchlässigkeitsmessung im roten Licht in der Nähe der Umwandlungsgrenze hergestellt. Die Durchlässigkeit der amorphen Modifikation betrug dort 43%, was nach VEENEMANS einer Schichtdicke von 180 Å entspricht.

Bei Schichten, welche dicker als etwa 450 Å sind, zeigt sich, dass die spontan entstandenen Wachstumsfiguren nicht mehr kreisrund sind, die WG also uneinheitlich wird. Näheres hierzu siehe in Abschnitt 5.

b) Umwandlungsgrenze. Das Auftreten einer scharfen Grenze bei Zimmertemperatur wurde von mehreren Autoren beobachtet. MURMANN fand, dass die Grenze unter dem Mikroskop eine dendritische Feinstruktur zeigt, und schloss daraus bereits auf die Kristallinität der blauen Modifikation.

Versuche ergaben, dass die Grenze unscharf wird, wenn das Präparat 15 Min. bei 100° C gehalten wird. Der Übergang von Blau nach Braun findet dann kontinuierlich statt, wenn auch in einer noch merklichen Stufe. Diese verbreitert sich bei längerem Erwärmen und behält dieses Aussehen auch nach dem Wiederabkühlen.

Die Ausbildung einer relativ scharfen Grenze findet bemerkenswerterweise auch noch bei recht kleinen Dickengradienten statt. In Fig. 3 ist die vergrösserte Kontaktkopie eines fertig umgewan-

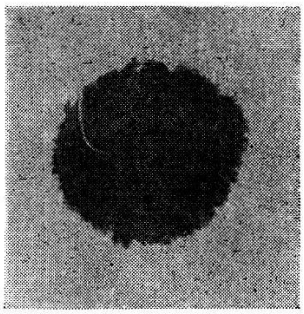


Fig. 3. 3 x

delten Präparates wiedergegeben, bei welchem der Abstand des Trägers von der Quelle 46 mm und der Durchmesser der umgewandelten Zone 6,5 mm betrug. Fig. 4 gibt die Photometerkurve dieses Präparates längs eines Durchmessers der Umwandlungszone wieder.

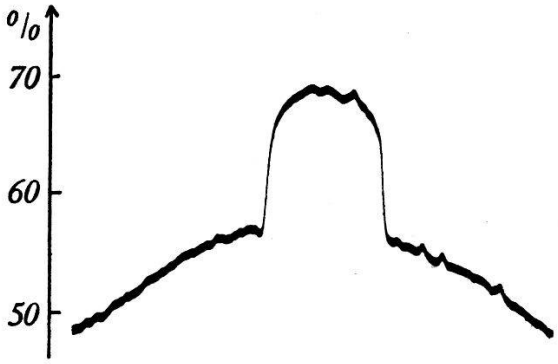


Fig. 4.
Ordinate: Absorption der Schicht.

Aus dem Gradienten der Kurve lässt sich nun der Dickengradient an der Grenze bestimmen, und zwar mit Hilfe der Messungen von Veenemans in absolutem Mass. Es ergibt sich, dass dieser Gradient im vorliegenden Fall nur rund 2 Å pro Millimeter beträgt. Nun ist aber die Umwandlungsgrenze nach Fig. 3 mindestens mit einer Schärfe von 1 mm definiert, sodass also die Schichtdicke, bei welcher die Kristallisation zum Stillstand kommt, auf einen Netzebenenabstand genau eingehalten wird! Es sei hier

noch ergänzend angegeben, dass der oben berechneten Grenzschichtdicke von 180 Å eine Anzahl von 96 Netzebenen in der c-Richtung entspricht (mittlerer Abstand im Antimon 1,88 Å).

In denjenigen Teilen der Präparate, deren Dicke kleiner als die kritische ist, wird übrigens auch durch mechanische oder elektrische Reizung keine Kristallisation angeregt.

c) Helle Flecke. Von BOWLING-BARNES und CZERNY[1]) wurde zuerst beobachtet, dass bei langsamem Aufdampfen auf einen Träger von Zimmertemperatur eine neue Erscheinung auftritt: In der Mitte der bereits zu einiger Grösse angewachsenen Kristallkeime treten Flecke auf, die in der Durchsicht hell, in Reflexion dunkel sind. Es sei hierzu ergänzend mitgeteilt, dass nach eigenen Versuchen die Grösse der Flecke von der Aufdampfgeschwindigkeit abhängt, und zwar ist ihr Durchmesser desto grösser, je geringer diese ist. Die Grenzen dieser Flecke sind unscharf (Halo-artig). Die Flecke werden auch beobachtet, wenn auf ein Präparat, welches man nach dem ersten Aufdampfen im Vakuum vollständig hat auskristallisieren lassen, weiter aufgedampft wird. Auch hier bilden sich die Flecke an allen Stellen, wo bei der ersten Kristallisation spontane Keime auftraten. (Siehe hierzu Abschnitt 5.) BOWLING-BARNES und CZERNY vermuteten, dass es sich hier um eine weitere Modifikation des Antimons handelt.

Auf den von verschiedenen Autoren hergestellten Elektronenbeugungsaufnahmen ist allerdings nirgends eine Andeutung einer solchen weiteren (kristallisierten) Modifikation zu erkennen. Auch die im Abschnitt 5 mitgeteilten Ergebnisse liefern keinen Anhaltspunkt dafür. Es wäre denkbar, dass es sich dabei um Dickenunterschiede handelt, dadurch entstanden, dass im Mittelpunkt der Keime die Anlagerungswahrscheinlichkeit für neu auftreffende Moleküle geringer ist, sodass diese nach weiter aussen abwandern[2]). Die kristallographisch ausgezeichnete Natur der Keimzentren geht jedenfalls aus den im 5. und 7. Abschnitt mitgeteilten Ergebnissen recht deutlich hervor.

d) *Theoretisches.* Es soll hier ein qualitativer Erklärungsversuch dafür gemacht werden, dass die Wachstumsgeschwindigkeit mit der Schichtdicke abnimmt und (wenigstens für Zimmertemperatur) bei einer gewissen kritischen Schichtdicke zu null wird.

Analoge Erscheinungen wurden bei vielen Substanzen in dünner Schicht festgestellt, jedoch meist nicht derart ausgeprägt[3]). Die Kristallisation amorpher

---

[1]) l. c.

[2]) Vgl. hierzu z. B. E. N. DA C. ANDRADE, Transact. Farad. Soc. **31**, 1137 (1935).

[3]) F. KIRCHNER, Z. f. Physik **76**, 576 (1932).

Schichten erfolgt desto leichter, je grösser die Schichtdicke und je höher die Temperatur ist. Dieselbe Feststellung wurde auch für die Modifikationsumwandlung von Rubidiumchlorid vom raumzentrierten in das flächenzentrierte Gitter gemacht[1]). Bei Gold wurde gefunden, dass bei Zimmertemperatur eine kritische Schichtdicke von 50 Å vorhanden ist, unterhalb welcher keine Kristallisation stattfindet[2]).

Dass das Auftreten einer scharfen Grenze keinem echten Gleichgewicht, sondern einem metastabilen Zustand entspricht, geht daraus hervor, dass sich die Grenze bei Temperaturerhöhung irreversibel verschiebt. Es handelt sich demnach um einen Zustand, bei welchem sich ein treibender und ein hemmender Einfluss die Waage halten. Als letzterer ist der Widerstand der amorphen Modifikation gegen eine Umlagerung anzusehen, welcher beim Antimon noch speziell als die für die Aufspaltung der Moleküle aufzuwendende Arbeit angesprochen werden kann.

Der treibende Einfluss andererseits ist die bei der Kristallisation freiwerdende Energie, welche nach Messungen am elektrolytisch hergestellten explosiblen Antimon 20 cal/g beträgt[3]).

Es ist anzunehmen, dass bei einer Schichtdicke von 180 Å der Widerstand gegen Molekülumlagerungen noch keine Schichtdickenabhängigkeit aufweist. Eine solche muss daher offenbar für den treibenden Faktor, die Kristallisationswärme, bestehen.

Eine Abhängigkeit der Anlagerungsenergie von der Schichtdicke ist zu erwarten, wenn angenommen wird, dass die Wachstumsfront nicht eben, sondern infolge von Oberflächenkräften gekrümmt ist (Fig. 5).

Nach den von Kossel, Volmer und Stranski entwickelten Vorstellungen[4]) ist die Anlagerungsenergie eines Bausteins auf einer konvex gekrümmten Oberfläche geringer als auf einer ebenen Fläche, was auch in der bekannten Beziehung

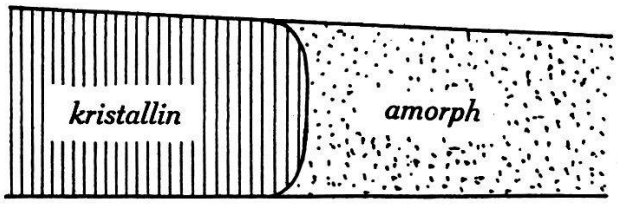


Fig. 5.

zwischen Tropfengrösse und Gleichgewichtsdampfdruck von Thomson zum Ausdruck kommt. Dieser Zusammenhang ist massgebend für die Keimbildungswahrscheinlichkeit in übersättigten Lösungen[5]) und Dämpfen. Bei diesen in reversiblem Gleichgewicht stehenden Systemen kann die kritische Teilchengrösse zu etwa 10—20 Å abgeschätzt werden, also um einen Faktor 10 kleiner als bei den hier untersuchten Schichten. Dieser Unterschied der Grössenordnung scheint zunächst dagegen zu sprechen, dass die Schichtdickenabhängigkeit hier mit Kapillarkräften zusammenhängt.

Es ist aber eben zu berücksichtigen, dass man es im vorliegenden Fall nicht mit einem reversiblen Gleichgewicht zu tun hat, sondern mit einem Differenz-

---

[1]) G. Wagner und L. Lippert, Z. phys. Chem. B **33**, 297 (1936).
[2]) D. A. Was, Physica **6**, 382 (1939).
[3]) E. Cohen und Th. Strengers, Z. phys. Chem. **52**, 129 (1905).
[4]) Siehe z. B. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Berlin 1939.
[5]) J. Amsler, H.P.A. **15**, 699 (1942).

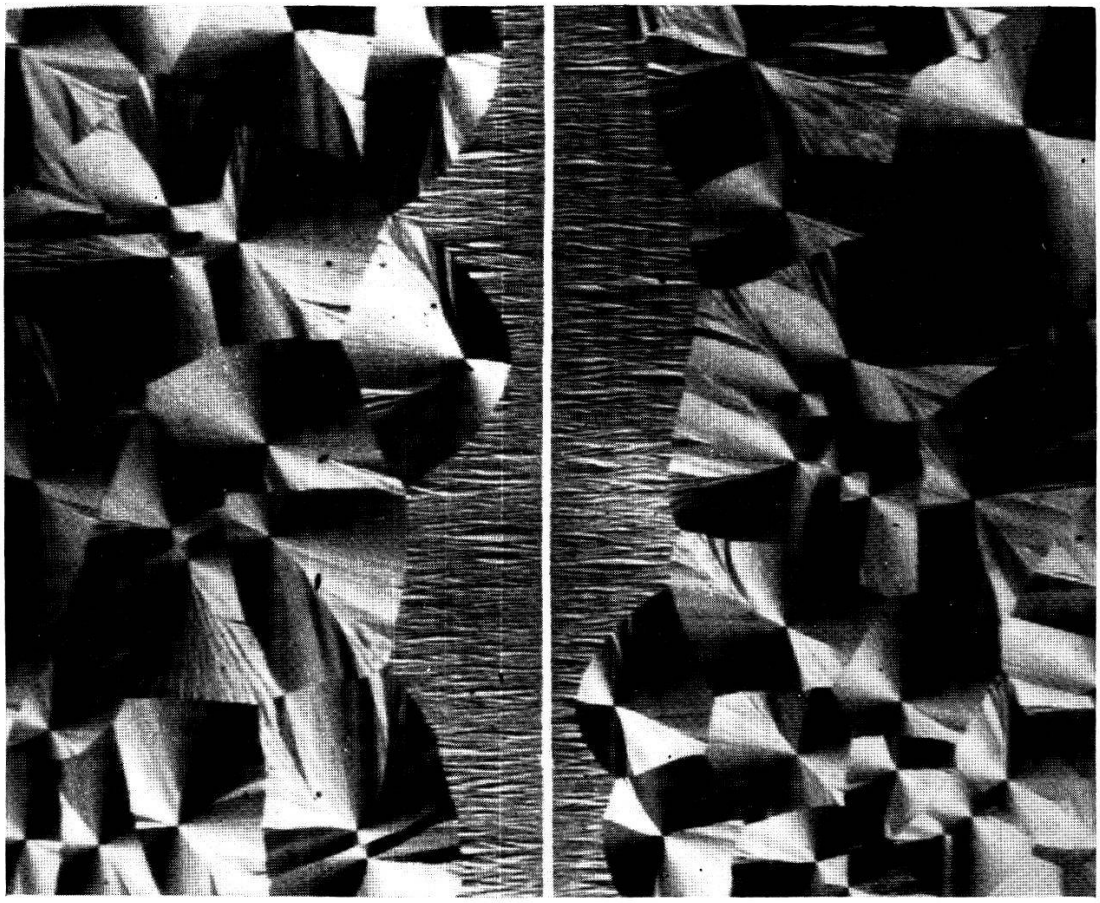


Fig. 6. 10 x

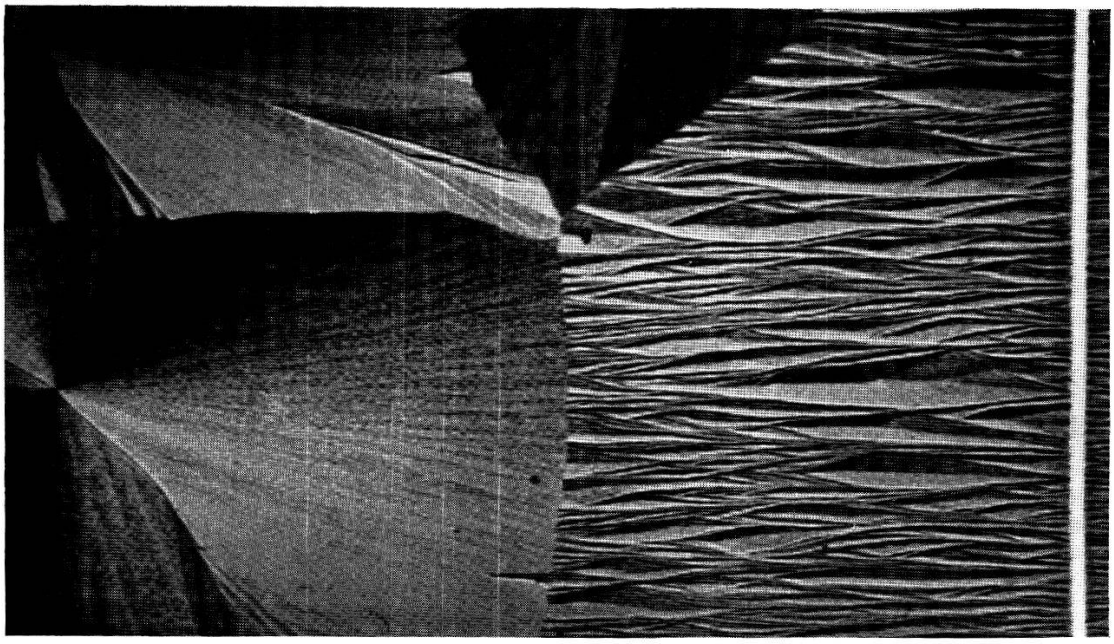


Fig. 7. 38 x

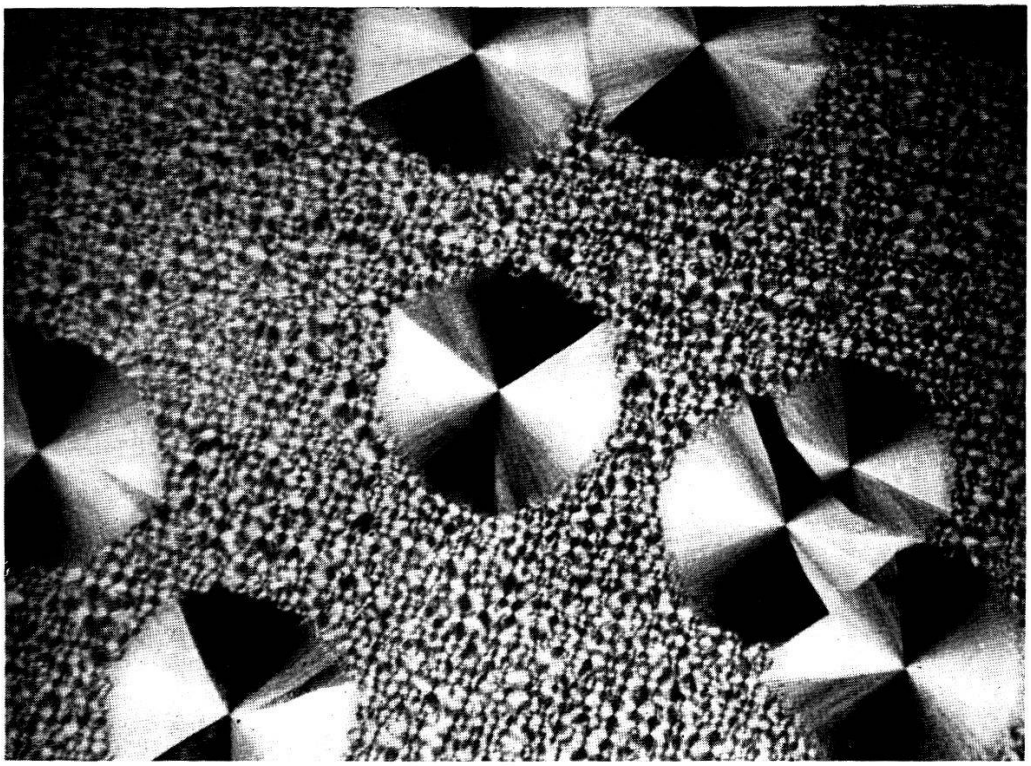
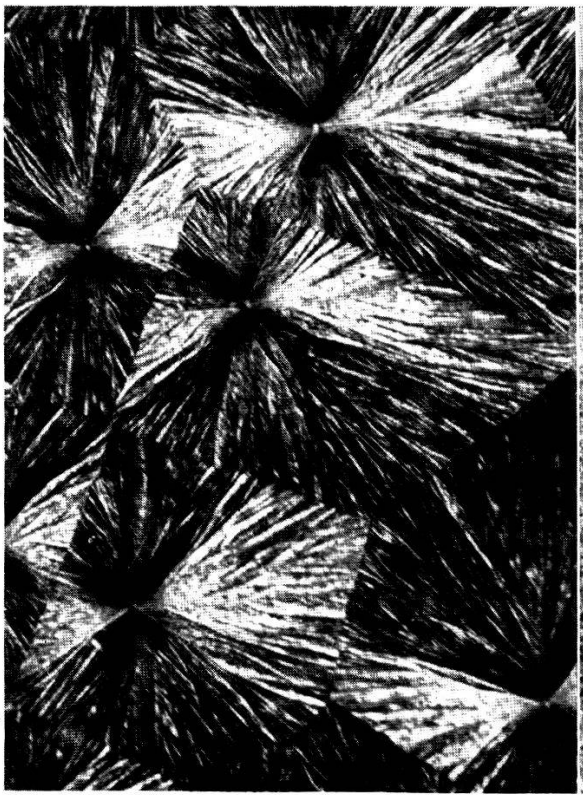
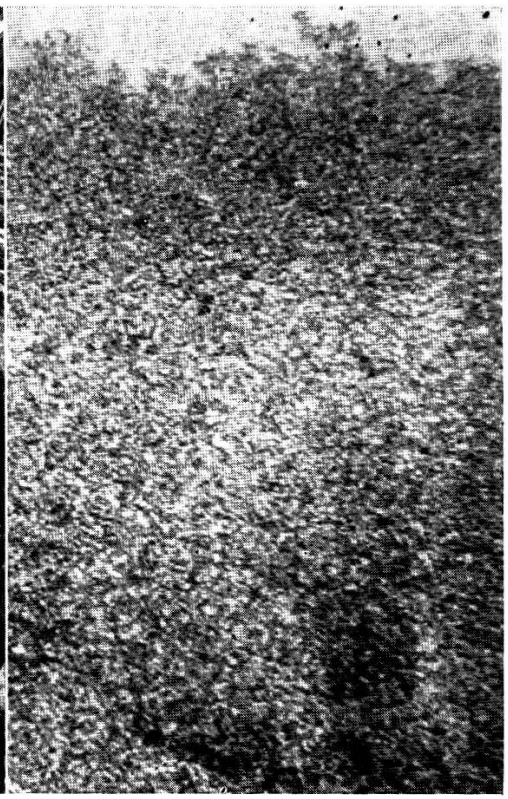


Fig. 8. 30 x





40 x Fig 10. Fig. 11. 40 x

effekt zweier verschiedener energetischer Prozesse. Hierbei erscheint es sehr wohl möglich, dass sich die Abhängigkeit der Anlagerungsenergie von der Oberflächenkrümmung auch noch bei sehr viel grösseren Radien bemerkbar macht. Die grosse Empfindlichkeit des hemmenden Faktors, des Umlagerungswiderstandes, geht nämlich aus dem hohen Temperaturkoeffizienten der WG hervor. Sehr geringe Änderungen der Anlagerungsenergie können daher genügen, um die WG zu beeinflussen.

Nach dieser Vorstellung kommt die Abnahme der WG mit der Schichtdicke dadurch zustande, dass die Krümmung der Wachstumsfront mit kleiner werdender Schichtdicke stärker und damit die Anlagerungsenergie neuer Bausteine geringer wird. Bei einer gewissen kritischen Schichtdicke überwiegt dann der Umlagerungswiderstand der amorphen Phase und die Kristallisation kommt zum Stillstand. Die äusserst scharfe Einhaltung der kritischen Schichtdicke bleibt immerhin merkwürdig.

Eine Stütze der vorgeschlagenen Deutung kann darin gesehen werden, dass die kritische Schichtdicke bei Gold wesentlich kleiner ist als bei Antimon; dies ist nämlich wegen der viel geringeren Molekülbindungskräfte und damit kleineren Umlagerungsarbeit zu erwarten.

5. Optische Beobachtungen.

a) Polarisiertes Licht. Wenn eine auskristallisierte Schicht von ca. 460 Å Dicke zwischen gekreuzte Nicols gebracht wird, zeigt sie ein Bild wie in Fig. 6 wiedergegeben. Ausser ausgewachsenen spontanen Keimen ist dort auch eine durch Strichreizung entstandene Kristallisationsfigur zu sehen. Fig. 7 gibt einen Teil desselben Präparats in stärkerer Vergrösserung wieder.

Die visuelle Beobachtung zeigt, dass es sich um Dichroismus handelt, und zwar erscheinen die Farben blau und rotbraun. Dickere Schichten (von ca. 600 Å ab) zeigen dagegen nur noch braune Färbung. Da jedoch dieser Farbeffekt nicht besonders ausgeprägt ist, wird im folgenden kurz von „Doppelbrechung" gesprochen.

Die Natur dieser Felderung ist leichter an einem Präparat zu erkennen, bei welchem die spontan entstandenen Keime nicht auswachsen gelassen, sondern vor ihrer vollständigen Berührung „fixiert" wurden, indem die noch nicht kristallisierten Partien des Präparates durch eine Glimmentladung mikrokristallin umgewandelt wurden. Sein Polarisationsbild ist in Fig. 8 wiedergegeben (Schichtdicke 420 Å). Hieraus ist zu ersehen, dass es sich bei den wachsenden Keimen um eine zweidimensionale sphäritische Struktur handelt.

Das „Idealbild" eines solchen Sphäriten ist in Fig. 9 schematisch gezeichnet. Die drei „Grate" bilden miteinander Winkel von 120°. Die Streifung der „Flanken" entspricht den in Fig. 7 sichtbaren „Riefen".

Die Beobachtung zeigt, dass die Streifenrichtung auch eine Auslöschungsrichtung der Doppelbrechung ist. Die Streifenrichtung bildet mit der Gratrichtung einen Winkel von etwa 30°. Dies gilt in gleicher Weise für die durch Strichreizung entstandene Wachstumsfigur.

Die realen Sphärite zeigen häufig Winkel zwischen den Graten, welche von 120° mehr oder weniger abweichen. Eine Statistik an 83 Sphäriten eines Präparates von 420 Å Mittendicke ergab, dass der Idealwinkel von 43% der Sphärite mit Abweichungen innerhalb ±10° eingehalten wurde.

Ausserdem neigen die Grate zur Aufsplitterung, und zwar wächst diese Neigung mit der Schichtdicke. Öfters entspringen auch neue Grate inmitten der „Flankenfelder". Fig. 10 zeigt das

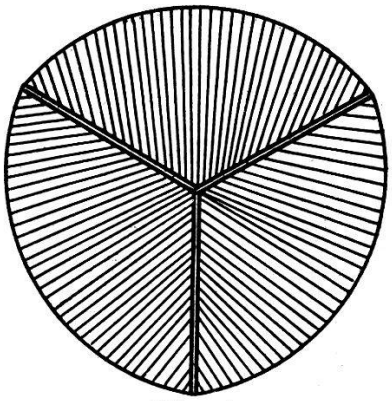


Fig. 9.

Polarisationsbild einer 700 Å dicken Schicht, bei welcher die Sphärite gewissermassen nur noch aus Graten bestehen.

Aus den Fig. 8 und 9 ist weiterhin zu ersehen, dass die Sphärite in Richtung der Grate etwas schneller wachsen als an den Flanken. Dies wird auch durch Fig. 7 bestätigt, welche zeigt, dass die Gratrichtung bei Strichreizung nach kurzem dominiert, wie dies für die schnellste Wachstumsrichtung bei Kristallisation von einem „Keimrasen" aus bekannt ist[1]). Der Geschwindigkeitsunterschied zwischen Graten und Flanken wird jedoch auch erst bei grösseren Schichtdicken merklich, während bei geringeren die Abweichung der wachsenden Keime von der Kreisform unmerklich bleibt.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass die spontan entstandenen Sphärite erwartungsgemäss in erster Näherung längs Geraden zusammenstossen, spontaner Keim und Strichreizungsfigur dagegen in einer Parabel.

Die trigonale Symmetrie der Idealsphärite dürfte wohl mit der Kristallstruktur des Antimons zusammenhängen. Dieses

[1]) Siehe z. B. K. Spangenberg, Hdwb. d. Naturw. **10**, 362 (1934).

kristallisiert hexagonal-rhomboedrisch (Raumgruppe D^5_{3d}), zeigt also trigonale Symmetrie längs der c-Achse. Man kann annehmen, dass die Kristallkeime anfänglich Einkristalle darstellen und erst im Laufe des Wachstums sphäritische Struktur entwickeln, wodurch die Symmetrie der Sphärite verständlich wird. Ein Teil der Winkelabweichungen der Grate von 120° mag damit zusammenhängen, dass die c-Achse der primären Keime nicht senkrecht zur Unterlage steht.

Über die Struktur der Sphärite lässt sich aus den optischen Beobachtungen noch folgendes sagen: In den Flankenfeldern kann die c-Achse jedenfalls nicht senkrecht zur Schichtebene stehen, da sonst keine Doppelbrechung zu beobachten wäre. Die c-Achse muss vielmehr schief stehen, und zwar liegt ihre Projektion auf die Schichtebene in der Streifungsrichtung der Fig. 9, da diese ja Auslöschungsrichtung ist. Eine Neigung der c-Achse in einer zur angenommenen senkrechten Ebene ist wohl auszuschliessen, da die Sphärite beiderseits eines Grates symmetrische Struktur zeigen, was bei dreizähliger Symmetrie unter dieser Annahme nicht möglich wäre.

Die Sphärite sind also gewissermassen längs jedes Grates verzwillingt. Streifungsrichtung der Flanken und Gratrichtung haben daher verschiedene kristallographische Indizierung, woraus sich ihre verschiedene Wachstumsgeschwindigkeit verstehen lässt. Möglicherweise erklärt sich daraus auch die beobachtete starke Doppelbrechung der Grate, welche vielleicht als Spannungsdoppelbrechung aufzufassen ist. Auf das Vorhandensein von Spannungen in einer ausgewachsenen Schicht wurde von Prins daraus geschlossen, dass Präparate, welche durch Aufdampfen auf eine dünne Kollodiumhaut hergestellt waren, nach der Umwandlung manchmal brachen.

Es sei jedoch hier angefügt, dass einstündige Temperung einer ausgewachsenen Schicht bei 100° C keinen Einfluss auf das polarisationsoptische Bild hat; es ist also keinerlei Rekristallisation wahrzunehmen.

Die in Fig. 7 sichtbare Sprenkelung der Sphäritflanken erstreckt sich über den ganzen kristallisierten Bereich. Fig. 11 zeigt eine Partie an der Kristallisationsgrenze, wo die Sprenkelung vollkommen ausgebildet, die Flankenfelderung jedoch nur noch angedeutet ist (unten im Bild). Es sei hier nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, dass im natürlichen durchgehenden Licht von dieser Sprenkelung sowie auch von den andern polarisationsoptisch sichtbaren Einzelheiten nichts zu bemerken ist. Die Spren-

kelung muss also dadurch zustande kommen, dass die Neigung der c-Achse der einzelnen „Körner" verschieden stark ist. Die Neigungsrichtung ist jedoch längs eines Flankenstreifens annähernd dieselbe, wie aus der Art der Auslöschung hervorgeht.

Eine Bestimmung des mittleren Neigungswinkels nach der FEDOROW-Methode scheiterte daran, dass die Polarisationsänderung des einfallenden Lichtes durch die Schiefstellung der Glasplatte zu stark war. Anhaltspunkte über seine Grösse ergeben sich aus den Elektronenbeugungsaufnahmen (siehe Abschnitt 7).

Die einzige im natürlichen Licht sichtbare Struktur, nämlich die in Abschnitt 4c beschriebenen hellen Flecke, machen sich im Polarisationsbild überhaupt nicht bemerkbar, was ebenfalls gegen die Annahme einer weiteren Modifikation spricht. Dagegen kann unter nicht vollkommen gekreuzten Nicols leicht festgestellt werden, dass bei zweimaligem kurzzeitigem Aufdampfen, wie dort beschrieben, die Flecke genau in den Zentren der primären Keime sitzen.

Die Stärke der Doppelbrechung hängt von der Schichtdicke ab, steigt aber stärker als proportional zu derselben. Während an den Sphäriten in der Nähe der Umwandlungsgrenze nur mit Mühe eine Struktur festzustellen ist, kann eine solche bei Schichten von 700 Å Dicke schon mit einfachen Hilfsmitteln wahrgenommen werden. Auch das Hervortreten der Grate vor den Flankenfeldern nimmt stark mit der Schichtdicke zu.

Die Phasenverzögerung, welche ein Flankenfeld des Präparates Fig. 6 für rotes Licht (Schottfilter RG 1) hervorrief, wurde mit Hilfe eines Glimmerblättchens von 0,04 λ durch Kompensation gemessen. Die Vergrösserung wurde dabei so schwach gewählt, dass die Sprenkelung nicht mehr sichtbar war, sodass also ein Mittelwert gemessen wurde. Es ergab sich eine Phasendifferenz von

$$\Delta = 0{,}0062\,\lambda\,.$$

Daraus kann bei bekannter Schichtdicke die Differenz der Brechungsindices in der Schichtebene berechnet werden. Es ergibt sich mit der Schichtdicke von 460 Å:

$$n_\omega - n_\varepsilon = 0{,}094\,.$$

Da es sich nur um eine Abschätzung der Grössenordnung handeln soll, wurde hierbei nicht berücksichtigt, dass der Brechungsindex eigentlich als komplex anzusehen ist.

Zur *Technik der Aufnahmen* sei folgendes gesagt: Als Lichtquelle diente eine 100 Watt-Lampe mit einer Leuchtfläche von 3×3 mm. Ein Mikro-Objektiv ($f = 50$ mm) bildete das Präparat direkt auf die Platte ab. Es kamen feinkörnige

Reproduktionsplatten zur Verwendung. Die Belichtungszeiten betrugen je nach Vergrösserung 1 bis 3 Minuten. Die Aufnahmen wurden dann nachvergrössert, und zwar höchstens fünffach.

b) Streulicht. Aufgedampfte Antimonschichten geben bei gerichteter Einstrahlung seitliches Streulicht (TYNDALL-Licht). Die Intensitätsverteilung desselben über das Präparat zeigt schematisch Fig. 12: der kristallisierte Bereich streut stärker als der amorphe;

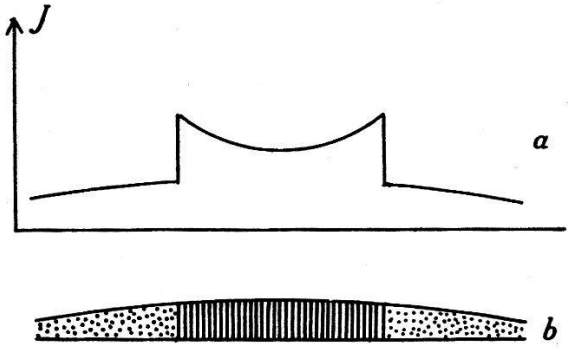


Fig. 12.
a) Intensitätsverteilung des Streulichts, schematisch.
b) Zugehöriger Querschnitt durch die Schicht.
Kristallisierter Bereich schraffiert.

doch ist seine Streuung an der Umwandlungsgrenze kräftiger als in der Mitte, geht also nicht der Dicke proportional. Die Dispersität, welche die Streuung hervorruft, muss daher mit abnehmender Schichtdicke zunehmen, verhält sich also gerade umgekehrt wie die polarisationsoptisch wahrnehmbare Struktur.

Auch im Streulicht ist die Sphäritstruktur der Schichten zu beobachten (Dunkelfeldbeleuchtung), jedoch viel weniger deutlich als im polarisierten Licht. Schichten von 400 Å Dicke zeigen erst Andeutungen; bei 700 Å ist jedoch die Gratstruktur gut zu sehen.

Die kräftige Streuung an der Umwandlungsgrenze zeigt bei 50-facher Vergrösserung eine Kornstruktur, welche der polarisationsoptisch beobachteten Sprenkelung entspricht. Dies führt auf die Vermutung, dass die Lichtstreuung an den Grenzflächen der Körner entsteht, welche wohl als mehr oder weniger einheitliche Kristallite aufzufassen sind (siehe Abschnitt 7). An einer Grenzfläche zweier verschieden orientierter anisotroper Kristallite findet ja ein Sprung des Brechungsindex statt, über dessen Grössenordnung im vorliegenden Fall der oben gefundene Wert für die Doppelbrechung Aufschluss gibt. Solche Diskontinuitäten müssen aber Anlass zu Lichtstreuung geben.

6. Freie Schichten.

Im Hinblick auf die erwähnten Diskontinuitäten war es von Interesse, das mechanische Verhalten von Schichten zu untersuchen, welche von der Unterlage abgelöst sind. Insbesondere stellte sich die Frage, ob als Ursache des Streulichts eine Aufteilung der Schicht anzusehen ist. Eine solche müsste sich dadurch bemerkbar machen, dass eine freie Schicht keinen Zusammenhalt mehr zeigt, sondern zerfällt.

Das Ablösen der Schichten von der Unterlage gelingt leicht, wenn dieselben auf Zaponlack-Folien niedergeschlagen und dann in eine Schale mit Amylacetat gebracht werden, worin sich der Zaponlack auflöst. An solchen Präparaten konnten folgende Beobachtungen gemacht werden:

1. Die Schichten bleiben nach Auflösung der Unterlage als ganze zusammenhängend, und zwar sowohl im amorphen wie im kristallisierten Bereich.

2. Die Kristallisation geht bei Schichten, welche vor dem völligen Auskristallisieren in das Lösungsmittel gebracht werden, auch im freischwebenden Zustand weiter.

3. Die Sphärite sind bei Schichten von ca. 700 Å Dicke deutlich erkennbar, und zwar durch eine Fältelung der Schicht, welche völlig der Gratstruktur der Fig. 10 entspricht. Die Sphärite bilden flache Kegel, offenbar infolge des Zusammenlaufens der Falten in ihren Zentren. Das Fortschreiten der Kristallisation ist durch die Ausbreitung der Fältelung in dem vorher glatten amorphen Bereich sichtbar.

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass weder im amorphen noch im kristallisierten Teil eine Aufteilung der Schicht vorhanden ist, welche den molekularen Zusammenhang unterbricht. Insbesondere sind die Sphärite auch an ihren Grenzen miteinander und an der Kristallisationsgrenze mit dem amorphen Teil verwachsen. Auf molekularen Zusammenhang des amorphen Teils kann übrigens ja auch aus der unbegrenzten Wachstumsfähigkeit des einzelnen Keimes geschlossen werden. Die Beobachtung 2 zeigt, dass die Unterlage daran keinen Anteil hat.

Aus der Beobachtung 3 kann geschlossen werden, dass die Schicht Spannungen aufweist, welche mit der Gratstruktur zusammenhängen. Dies kann als Stütze für die oben gegebene Deutung der starken Doppelbrechung der Grate angesehen werden, wonach es sich dabei um Spannungsdoppelbrechung handelt.

Die Frage, warum die Randpartien des kristallisierten Bereichs das Licht stärker streuen als die Mitte, bleibt jedoch noch offen.

7. Elektronenbeugungsaufnahmen.

Aufgedampfte Antimonschichten wurden schon mehrfach mit Hilfe von Elektroneninterferenzen untersucht, am eingehendsten von HASS[1]). Dieser fand im kristallisierten Bereich von Schichten, welche bei Zimmertemperatur niedergeschlagen waren, dass in der Nähe der Umwandlungsgrenze ein 6-zähliges Diagramm auftrat, welches nur Interferenzen von der Form (hk0) enthielt, während bei zunehmender Dicke ein Übergang in ein sogenanntes „Faserdiagramm" beobachtet wurde, in welchem auch andere Interferenzen auftraten. Daraus schloss er, dass bei dünnen Schichten die c-Achse senkrecht zur Schichtebene steht, bei dickeren jedoch nicht mehr. Ausserdem müssen aber in beiden Fällen auch die a-Achsen der Kristallite eine gewisse Regelung zeigen.

Diese Befunde werden durch die polarisationsoptischen Beobachtungen im ganzen bestätigt.

Es trat nun aber die Frage auf, ob die optisch festgestellten Struktureinzelheiten sich nicht auch im Beugungsdiagramm geltend machen.

Es wurden daher von Schichten, welche in der beschriebenen Weise auf dünne Zaponlack-Folien niedergeschlagen waren, Elektronenbeugungsaufnahmen hergestellt. Als Apparatur wurde der für Beugungsaufnahmen eingerichtete Kathodenstrahl-Oszillograph von Trüb, Täuber & Co. verwendet, in welchem das Präparat quer zum Strahl verschoben werden konnte. Als Träger der Folien diente Kupferdrahtnetz von 0,2 mm lichter Maschenweite. Der Strahlquerschnitt am Ort des Präparates war ca. 0,3 mm, sodass also jeweils nur eine Masche und damit nur ein kleiner Teil eines Sphäriten durchstrahlt wurde. Der freie Durchmesser des Präparates betrug 8 mm, sein Abstand von der Kassette 425 mm, die Spannung ca. 40 kV. Die Schichtebene stand stets senkrecht zum Strahl.

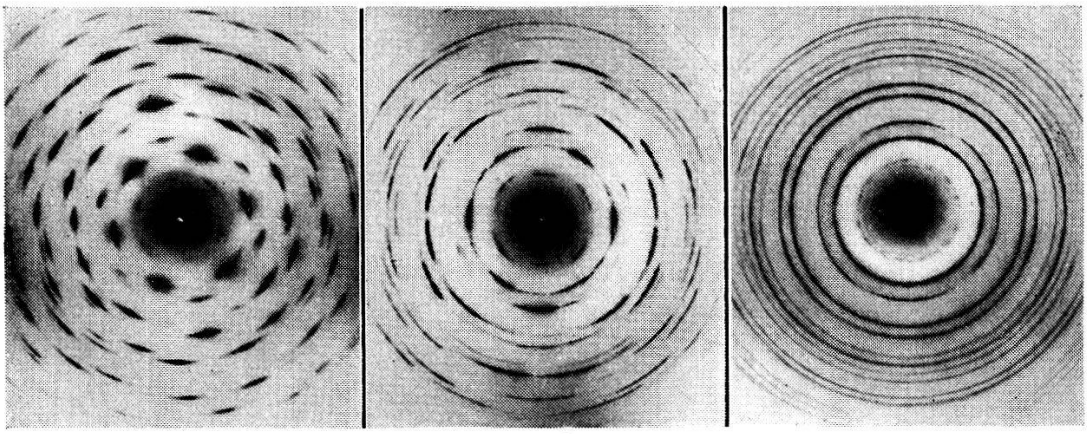
An ein und derselben Folie von etwa 400 Å Dicke wurden nun beim Verschieben nebeneinander die in der Fig. 13 wiedergegebenen Aufnahmen erhalten. Die Beobachtung auf dem Fluoreszenzschirm ergab dabei, dass während des Verschiebens der Folie ein Beugungsdiagramm vom Typus a) und c) selten, b) dagegen häufig auftrat; die 2-zählige Achse des letzteren zeigte hierbei eine langsame Azimutdrehung, die gelegentlich von einem Sprung unterbrochen wurde.

---

[1]) J. A. PRINS, l. c. — G. HASS, Koll. Z. **100**, 230 (1942).

Aus der 6-zähligen Symmetrie der Aufnahme 13a darf nun nicht etwa geschlossen werden, dass die c-Achse hier senkrecht zur Schichtebene steht. Die Indizierung dieser Aufnahme, welche in Tabelle 1 wiedergegeben ist, zeigt nämlich, dass es sich dabei gar nicht um ein Einkristalldiagramm handeln kann. Für ein solches wären nur Reflexe von der Form (hk0) zu erwarten, während im vorliegenden Fall solche mit l bis zu 4 beobachtet werden. Die richtige Deutung der Aufnahme 13a scheint vielmehr die zu sein, dass es sich hier um die Überlagerung dreier „schiefer Diagramme" wie 13b handelt, deren Symmetrieachsen um 120° gegeneinander verdreht sind.

Das Diagramm 13b ist nämlich nach dem Gesagten offenbar das „Normaldiagramm" der vorliegenden Schichten. Es muss also bei Durchstrahlung der Flankenfelder entstehen. Damit ist die



a b c 0,58 x

$\lambda = 0{,}058$ Å $\lambda = 0{,}062$ Å $\lambda = 0{,}062$ Å

Fig. 13.

langsame Drehung der Symmetrieachse im Einklang, welche beim Verschieben des Präparates beobachtet wird; denn nach den optischen Beobachtungen ist anzunehmen, dass diese Symmetrieachse mit der Streifungsrichtung zusammenfällt, welche sich innerhalb eines Flankenfeldes stetig ändert. Sprunghafte Richtungsänderungen treten an den Graten und den Sphäritgrenzen auf.

Es liegt nun nahe anzunehmen, dass das Interferenzbild der Fig. 13a bei Durchstrahlung eines Sphäritzentrums entsteht. Dadurch würde sich seine Symmetrie sowie die Seltenheit seines Auftretens erklären, und es würde sich dann tatsächlich um die Überlagerung dreier „Flankendiagramme" handeln. Mit dieser Annahme steht weiter im Einklang, dass die Interferenzen der Fig. 13a etwas verlängert sind, was als Folge der optisch festgestellten Winkelstreuung der Flankenstreifung erscheint.

Demgegenüber zeigt das Diagramm 13 b viel eher Einkristall-ähnlichen Charakter. Die Annahme einer Neigung der c-Achse in der Meridianebene der Figur (parallel zu (110)) erklärt nämlich wenigstens qualitativ die auftretenden Intensitätseffekte. Die Neigung der c-Achse ist jedoch im durchstrahlten Bereich offenbar nicht konstant. Einerseits sind nämlich die auf dem Meridian be-

Tabelle 1.

Auswertung von Aufnahme 13 a.

Präparatabstand 425 mm, Spannung 42,8 kV ($\lambda = 0{,}0578$ Å)
Hexagonale Zelle mit $a = 4{,}26$ Å, $c = 11{,}29$ Å

$h\,k\,l$ (hexagonal)	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	Intens.
101	0,142	sw
102	0,162	sw
110	0,234	sst
201	0,274	sw
202	0,285	m
212	0,369	st
300	0,406	st
303	0,427	sw
220	0,469	m
312	0,496	st
314	0,519	m
402	0,548	m
404	0,570	sw
322	0,597	m
410	0,620	m
502	0,682	sw
330	0,703	ssw
422	0,722	sw
600	0,812	ssw

findlichen Reflexe (101) und (202) besonders hervorgehoben, was eine Neigung von ca. 18° erfordert (Reflexionsstellung), andererseits werden aber auch die vier dem Meridian benachbarten (110)-Reflexe beobachtet, wenn auch mit geringerer Intensität als die auf dem Äquator liegenden. Diese vier Ebenen kämen aber bei 18° Neigung in der Meridianrichtung sicher nicht mehr zur Reflexion. Auch der auf dem Meridian liegende (300)-Reflex ist schwach sichtbar. Es folgt also, dass die c-Achse der im durchstrahlten Bereich liegenden Kristallite Neigungen zwischen 0 und

etwa 18° gegen die Schichtnormale aufweist, wobei die Neigungsrichtung mehr oder weniger dieselbe ist.

Dieser Schluss steht in bester Übereinstimmung mit den polarisationsoptischen Befunden. Die Sprenkelung der Flankenfelder war ja oben auf variable Neigung der c-Achse zurückgeführt worden. Ein Kristallitdurchmesser von etwa 0,01 mm, wie er aus der Sprenkelung von Fig .7 abgelesen werden kann, dürfte auch mit der im Diagramm 13b sichtbaren „Rauhigkeit" der einzelnen Interferenzbögen ungefähr in Übereinstimmung sein.

Ein gewisser Widerspruch besteht zwischen dem Befund von Hass, dass Schichten von 150 Å Dicke nur (hk0)-Interferenzen geben, und der Beobachtung, dass sich die polarisationsoptische Sprenkelung bis zur Kristallisationsgrenze erstreckt, was zur Annahme einer variablen Neigung der c-Achse nötigt. Man kann entweder annehmen, dass die Neigung der c-Achse weniger als 8° beträgt, sodass auch die (hkl)-Ebenen mit den grössten Winkeln zur Schichtebene, z. B. (201) und (322), noch nicht zur Reflexion kommen, oder aber, dass das Diagramm von Hass in dem bei Zimmertemperatur amorphen Bereich entstand, und zwar durch Kristallisation infolge Erwärmung durch den Elektronenstrahl. Für die letztere Deutung spricht erstens die angegebene Schichtdicke, welche etwas unterhalb der hier gefundenen kritischen Dicke liegt, zweitens die deutliche Überlagerung des Diagramms durch die breiten Ringe der amorphen Modifikation, drittens die 6-zählige Symmetrie, welche nach dem obigen bei Durchstrahlung eines Sphäritzentrums entsteht; ein solches ist aber bei Kristallisationsanregung durch den Strahl anzunehmen.

Falls die zweite Erklärung zutrifft, so kann das Diagramm von Hass nicht unmittelbar zu dem optischen Befund in Beziehung gesetzt werden.

Schliesslich ist noch eine Erklärung für das Auftreten von Diagrammen der Art 13c zu geben. Dieses Diagramm kann aus 13a durch Drehung um die Strahlachse entstanden gedacht werden. Es handelt sich demnach nicht um ein normales Pulverdiagramm, hervorgerufen durch ungeordnetes Kristallithaufwerk. Dies wird auch durch die vom Röntgen-Pulverdiagramm[1]) völlig abweichenden Intensitätsverhältnisse bekräftigt. Man hat es vielmehr ebenfalls mit einem „Flankendiagramm" zu tun, wobei aber die Flankenstreifung stärkere Winkelstreuung aufweisen muss. Der Entstehungsort ist daher wohl in Gebieten stärkerer Grataufsplitterung zu suchen.

---

[1]) Siehe z. B. H. Hendus, Z. f. Physik **119**, 265 (1942).

Es muss gesagt werden, dass die vorgeschlagene Zuordnung der Diagramme zu bestimmten Stellen der Sphärite durch das vorliegende Material nicht streng bewiesen ist; doch scheint die gegebene Deutung eine ziemlich zwanglose zu sein.

Aufgedampfte Antimonschichten wurden auch mehrfach im Elektronenmikroskop untersucht, wobei für die kleinsten Struktureinheiten je nach der Schichtdicke eine Ausdehnung von 200—400 Å gefunden wurde[1]). Diese Einheiten wurden von Hass als die primären Kristallite angesprochen. Diese müssen aber nach den oben mitgeteilten Befunden in grösseren Bezirken weitgehend geregelt gelagert sein, und zwar sowohl hinsichtlich ihrer c- wie a-Achsen. Es handelt sich also offenbar um eine Art Mosaikkristalle, deren einzelne Bausteine elektronenmikroskopisch sichtbar sind. Auf die Notwendigkeit, zwischen den primären Kristalliten einen molekularen Zusammenhalt anzunehmen, war jedoch schon im letzten Abschnitt hingewiesen worden.

Zusammenfassung.

1. Nach älteren Befunden sind im Vakuum aufgedampfte Antimonschichten zunächst amorph und kristallisieren dann spontan, jedoch nur, wenn die Schichtdicke einen gewissen Mindestwert aufweist. Bei ungleichmässiger Schichtdicke kommt die Kristallisation dort mit scharfer Grenze zum Stillstand. Gelegentlich bleibt die Kristallisation auch bei Überschreitung dieser Grenzdicke aus.

Es wird die Abhängigkeit der spontanen Keimzahl von der Trägerbeschaffenheit, der chemischen Reinheit und der Schichtdicke untersucht. Die Keimzahl kann durch mechanische Reizung oder Einwirkung einer Gasentladung stark erhöht werden.

2. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallkeime hängt von der Schichtdicke ab. Der Zusammenhang wird für Zimmertemperatur mit Hilfe einer durch Strichreizung erzeugten Wachstumsfigur auf einem Präparat von ungleichmässiger Dicke bestimmt (Fig. 1). Er ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Die Umwandlungsgrenze liegt für 15° C bei einer Schichtdicke von 180 Å. Durch einstündiges Erwärmen auf 100° C wird die Grenze völlig unscharf. Versuche an Schichten mit kleinem Dickengradienten ergeben, dass die Schichtdicke, bei welcher die Umwandlung zum Stillstand kommt, bei Zimmertemperatur auf eine Netzebene genau eingehalten wird.

---

[1]) Lit. siehe Anm. [2]), S. 369.

Theoretische Betrachtungen im Anschluss an Volmer und Stranski lassen die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Schichtdicke sowie das Auftreten einer Umwandlungsgrenze verständlich erscheinen.

3. Auskristallisierte Antimonschichten zeigen zwischen gekreuzten Nicols eine an Einzelheiten reiche Sphäritstruktur (Fig. 6, 7, 8 und 10), in welcher die trigonale Symmetrie des Antimons zur Geltung kommt. Die Untersuchung der Richtung und Stärke der Doppelbrechung ergibt einige Anhaltspunkte über den kristallinen Aufbau der Sphärite.

Der kristallisierte Teil einer aufgedampften Antimonschicht streut das Licht wesentlich stärker als der amorphe. Die Streuung findet vermutlich an den Korngrenzen der einzelnen Kristallite statt, an welchen der Brechungsindex wegen ihrer Anisotropie Diskontinuitäten aufweist.

4. Freischwebende, von der Unterlage abgelöste Antimonschichten sind sowohl im amorphen wie im kristallisierten Bereich mechanisch zusammenhängend. Bei Schichten von ca. 700 Å Dicke sind die einzelnen Sphärite an einer von ihren Zentren auslaufenden Fältelung zu erkennen, aus welcher auch auf Spannungen in der Schicht geschlossen werden kann.

5. Die polarisationsoptischen Beobachtungen stehen im Einklang mit früheren Befunden aus Elektronenbeugungsaufnahmen. Neue derartige Aufnahmen zeigen, dass der Mannigfaltigkeit des optischen Bildes auch eine solche des Interferenzbildes entspricht. Es wird eine Zuordnung der verschiedenen Beugungsdiagramme (Fig. 13) zu gewissen optisch wahrnehmbaren Strukturelementen der Sphärite wahrscheinlich gemacht.

Die als primäre Kristallite angesprochenen Strukturelemente von 200—400 Å Durchmesser, welche im elektronenmikroskopischen Bild gefunden wurden, müssen in grösseren Bezirken weitgehend geregelt sein. Der Durchmesser solcher Bezirke kann auf etwa 0,01 mm abgeschätzt werden.

Der Firma Trüb, Täuber & Co. Zürich, danke ich bestens für die Möglichkeit, die Beugungsdiagramme herzustellen, und Herrn Ing. Induni für die dabei geleistete Hilfe. Herrn Dr. J. Amsler, Aarau, und Herrn Dr. K. Huber, Bern, bin ich für mehrfache Diskussionen zu Dank verpflichtet, Herrn Dr. H. Lenel, Bern, für die Ausführung einer Photometrierung und Herrn Dr. G. Busch, Zürich, für die Eichung des Glimmerblättchens.

Laboratorium der Kern & Co. A.-G., Aarau.