

ISSN 0073-8433

# PUBLIKATIONEN ZU WISSENSCHAFTLICHEN FILMEN

SEKTION  
**TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN  
NATURWISSENSCHAFTEN**

SERIE 8 · NUMMER 24 · 1984

FILM E 2791

**Kristallverdampfung**  
Verdampfung der Germaniummonosulfid-Spaltfläche



INSTITUT FÜR DEN WISSENSCHAFTLICHEN FILM · GÖTTINGEN

*Angaben zum Film:*

Tonfilm (Komm., deutsch od. engl.), 16 mm, farbig, 200 m, 18½ min (24 B/s). Hergestellt 1982/83, veröffentlicht 1983.

Das Filmdokument ist für die Verwendung in Forschung und Hochschulunterricht bestimmt. Die Abdampfung wurde von Frau E. WINCKLER am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (MPIF) in Stuttgart aufgenommen. Alle übrigen Sequenzen wurden von Herrn G. MATZDORF, Institut für den Wissenschaftlichen Film (IWF), Göttingen, gefilmt. Hierfür wurden die Aufnahmeobjekte, wie Kristalle (M. ECKERT), Standphotos mit Indizierung (E. WINCKLER), Kugelmodell (G. PFROMMER) und Einzelteile zum Legetrück vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung zur Verfügung gestellt. Der Schnitt wurde von den Autoren ausgeführt. Bearbeitet und veröffentlicht durch das Institut für den Wissenschaftlichen Film, Göttingen, Dr. G. GLATZER.

*Zitierform:*

SCHÖNHERR, E., und E. WINCKLER: Kristallverdampfung – Verdampfung der Germaniummonosulfid-Spaltfläche. Film E 2791 des IWF, Göttingen 1983. Publikation von E. SCHÖNHERR und E. WINCKLER, Publ. Wiss. Film., Sekt. Techn. Wiss./Naturw., Ser. 8, Nr. 24/E 2791 (1984), 16 S.

*Anschrift der Verfasser der Publikation:*

Dr. ERICH SCHÖNHERR, ERIKA WINCKLER, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstr. 1, 7000 Stuttgart 80.

---

PUBLIKATIONEN ZU WISSENSCHAFTLICHEN FILMEN

Sektion BIOLOGIE

Sektion PSYCHOLOGIE · PÄDAGOGIK

Sektion ETHNOLOGIE

Sektion TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN

Sektion MEDIZIN

NATURWISSENSCHAFTEN

Sektion GESCHICHTE · PUBLIZISTIK

Herausgeber: H.-K. GALLE · Schriftleitung: E. BETZ

PUBLIKATIONEN ZU WISSENSCHAFTLICHEN FILMEN sind die schriftliche Ergänzung zu den Filmen des Instituts für den Wissenschaftlichen Film und der Encyclopaedia Cinematographica. Sie enthalten jeweils eine Einführung in das im Film behandelte Thema und die Begleitumstände des Films sowie eine genaue Beschreibung des Filminhalts. Film und Publikation zusammen stellen die wissenschaftliche Veröffentlichung dar.

PUBLIKATIONEN ZU WISSENSCHAFTLICHEN FILMEN werden in deutscher, englischer oder französischer Sprache herausgegeben. Sie erscheinen als Einzelhefte, die in den fachlichen Sektionen zu Serien zusammengefaßt und im Abonnement bezogen werden können. Jede Serie besteht aus mehreren Lieferungen.

Bestellungen und Anfragen an: Institut für den Wissenschaftlichen Film  
Nonnenstieg 72 · D-3400 Göttingen  
Tel. (05 51) 20 22 02

ERICH SCHÖNHERR und ERIKA WINCKLER, Stuttgart:

Film E 2791

## Kristallverdampfung, Verdampfung der Germaniummonosulfid-Spaltfläche

Verfasser der Publikation: ERICH SCHÖNHERR und ERIKA WINCKLER  
Mit 2 Abbildungen

### *Inhalt des Films:*

**Kristallverdampfung, Verdampfung der Germaniummonosulfid-Spaltfläche.** Die Interferenzkontrastmikroskopie ermöglicht die Beobachtung von Abdampfungsstrukturen mit geringen Stufenhöhen  $40 \cdot 10^{-10}$  m auf einer GeS-Spaltfläche. Die Fläche verdampft an den Stellen, an denen die Kristallstruktur gestört ist: an den Spaltstufen und an bestimmten Versetzungen. Spaltstufen werden zunächst völlig abgetragen, falls sie nicht oxidiert sind. Im weiteren Verlauf bilden sich terrassierte Grübchen, deren Stufen sich gleichmäßig, vom Entstehungszentrum kommend, ausbreiten. Hierbei sind die aktiven Zentren entweder ortsfest (von Versetzungen ausgehend) oder wechseln örtlich, wenn sie von Ringversetzungen oder Stapelfehlern erzeugt werden. Bei niedrigen Temperaturen sind die Grübchen rhombisch, bei hohen Temperaturen oval strukturiert. Zusätzlich erscheinen bei hohen Temperaturen noch örtlich wechselnde, rechteckige Grübchen. Während der Aufheizung nehmen ortsfeste, rhombische Stufenmuster vorübergehend dendritische Formen an. Fischgräten-ähnliche Muster entstehen beim Zusammentreffen von Stufen aus verschiedenen Zentren.

Eingewachsene Verunreinigungen ( $\text{GeS}_2$ ) beeinflussen die Stufenausbreitung umso deutlicher, je stärker die Beobachtungsfläche von der idealen Spaltfläche abweicht. Viele Details der Stufenmuster werden durch Standbildaufnahmen chemisch geätzter Proben erklärt. Ein Kugelmodell und eine Trickbildaufnahme veranschaulichen den Zusammenhang zwischen den Abdampfmustern und der Kristallstruktur.

### *Summary of the Film:*

**Evaporation of Crystals, Evaporation of Germanium-Monosulfid Cleavage Plane.** With the interference-contrast-microscope it is possible to observe low steps ( $40 \cdot 10^{-10}$  m) which occur on a GeS-cleavage face during evaporation. The surface evaporates at locations where the crystal structure is disturbed: at the cleavage steps and at distinct dislocations. At first the cleavage steps are completely evaporated if they are not oxidized. Subsequently terraced pits are formed. Steps spread from the center of the pits over the surface homogeneously. The origins of the steps are locally fixed (at dislocations) or appear at random locations when the steps are formed by dislocation loops or by stacking faults. The shape of the pits is rhombic at low temperatures and oval at

high temperatures. In addition, rectangular pits randomly appear at different locations at high temperatures. With increasing temperature stationary rhombic step patterns appear temporarily dendritic. Herringbones are formed by intersecting steps of different stationary centers.

Precipitated impurities ( $\text{GeS}_2$ ) affect the spreading steps if the surface deviates from the ideal cleavage plane. Many details of the step patterns are explained by still pictures which show chemically etched examples. A ball model and an animation illustrate the relation between evaporation patterns and the crystal structure.

#### *Résumé du Film:*

**Évaporation de cristaux, évaporation du plan de clivage de monosulfide de germanium.** La microscopie à contraste interférentiel permet d'observer des structures d'évaporation à faibles hauteurs de degrés ( $40 \cdot 10^{-10}$  m) sur un plan de clivage de GeS. Le plan s'évapore aux endroits où la structure cristalline est perturbée: au niveau des degrés de clivage et de certains décalages. Des degrés de clivage sont tout d'abord entièrement enlevés, dans le cas où ils ne sont pas oxydés. Par la suite, il se constitue de petites excavations en forme de terrasse dont les degrés s'élargissent régulièrement à partir du centre de naissance. Les centres actifs soit sont stationnaires (par rapport aux décalages), soit changent de place lorsqu'ils sont engendrés par des décalages annulaires ou des erreurs d'empilage. Les excavations ont une structure rhomboïde à basses températures, une structure ovale à hautes températures. Il apparaît en plus à hautes températures des excavations rectangulaires qui changent de place. Pendant l'échauffement, les motifs de degrés rhomboïdes stationnaires prennent provisoirement des formes dendritiques. Des motifs semblables à des arêtes de poisson se forment lors de la rencontre de degrés issus de différents centres.

Les impuretés encastrées ( $\text{GeS}_2$ ) influencent la propagation des degrés d'autant plus distinctement que la surface observée diffère du plan de clivage idéal. De nombreux détails des motifs de degrés sont expliqués par des prises de vues immobiles d'échantillons découpés chimiquement. Une maquette sphérique et un dessin animé illustrent le rapport entre les motifs résultant de l'évaporation et la structure cristalline.

### **Allgemeine Vorbemerkungen**

#### **Motivation**

Die Verdampfung eines festen Körpers hängt hauptsächlich von seinem strukturellen Aufbau ab. Zum weiteren Verständnis der Festkörperverdampfung wird daher ein Material untersucht, das in einer niedersymmetrischen Struktur kristallisiert. Als Untersuchungsmethode wird die direkte lichtmikroskopische Beobachtung der verdampfenden Oberfläche eingesetzt, um mikroskopische Prozesse durch die Dynamik der Oberflächenmuster zu erklären.

#### **Modell der Kristallverdampfung**

Die meisten Verdampfungserscheinungen an kristallinen Flächen lassen sich durch das Terrassen-Stufen-Kink-Modell (TSK-Modell) erklären. Die TSK-Vorstellung geht auf KOSSEL ([13]) und STRANSKI ([20]) zurück. Die theoretischen Grundlagen des TSK-Modells, das auch das Wachstum von Kristallen aus der Gasphase beschreibt, wurde vor allem von BURTON et al. ([2]), CABRERA et al. ([3]), CHERNOV ([4]) und HIRTH et al. ([11]) erweitert. Speziell mit der Verdampfung befaßten sich KNACKE et al. ([12]), SOMORJAI et al. ([19]), ROSENBLATT et al. ([15]) und SUREK et al. ([21], [22]).

Nach dem TSK-Modell besteht die Oberfläche eines Kristalles aus Terrassen und Stufen.

Zu unterscheiden sind Mikro- und Makrostufen. Mikrostopfen sind nur eine atomare bzw. molekulare Einheit hoch. Terrassen, die von Mikrostopfen begrenzt werden, sind im allgemeinen singuläre Flächen. Nach der HARTMAN-PERDOK-Theorie ([7]–[10]) enthalten singuläre Flächen, sog. F-Flächen (flat-faces), mindestens zwei parallel zur Fläche verlaufende periodische Bindungsketten. Somit ist das Herauslösen eines Moleküls aus einer F-Fläche sehr erschwert.

Das Stapeln von Mikrostopfen führt zu einer Makrostopfe. Makrostopfen können aus einer F-, S- oder K-Fläche bestehen. Zu einer S-Fläche (stepped-face) verläuft nach der HARTMAN-PERDOK-Theorie nur eine periodische Bindungskette und zu einer K-Fläche (kinked-face) keine Bindungskette.

Terrassen, die von Makrostopfen begrenzt werden und optisch eben erscheinen, weichen von einer singulären Fläche (F-Fläche) umso mehr ab, je höher die Dichte der Mikrostopfen ist. Von der singulären Fläche abweichende Terrassen heißen Vicinalflächen. Im Fall hoher Stufendichte gehen die Vicinalflächen in S-Flächen über.

Nach dem TSK-Modell lösen sich Atome bzw. Moleküle nur von den Stufen ab, und zwar überwiegend solche Atome, die sich in der Halbkristallage (kink) befinden (Abb. 1).

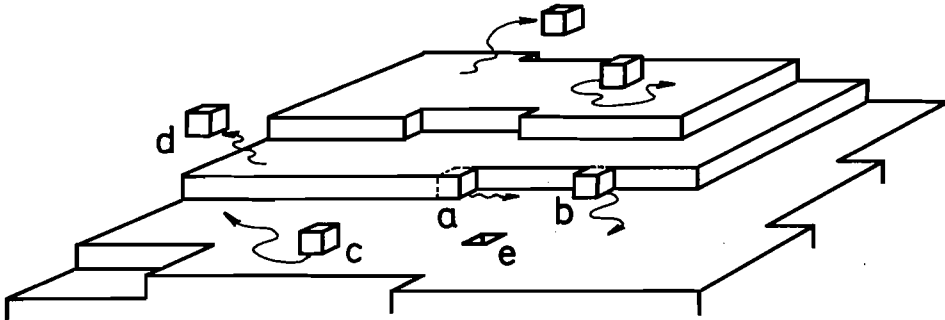


Abb. 1. Terrassen-Stufen-Kink-Modell (TSK-Modell). Atom (a) befindet sich in der Kinklage (Halbkristallage). Atom (b) löst sich von einer Stufe. Atom (c) ist auf einer Terrasse adsorbiert und bewegt sich dort unregelmäßig hin und her. Atom (d) geht in die Gasphase über. Atom (e) hat sich aus einer Terrasse gelöst

Die freien Atome diffundieren zunächst auf den singulären Terrassen hin und her, bis sie nach einer gewissen Verweilzeit desorbieren oder wieder von der Stufe eingefangen werden. Die Verdampfung besteht somit aus den drei Schritten: Übergang von der Kinklage in eine Adsorptionsschicht, Oberflächendiffusion und schließlich Desorption. Zum Aufrechterhalten der Verdampfung ist eine kontinuierliche Stufenbildung notwendig. Die Kontinuität der Stufenbildung ist durch die Anwesenheit der Kanten, Makrostopfen und Schraubenversetzungen (FRANK [6]) gewährleistet.

Nach Einsetzen der Verdampfung nimmt die Anzahl der Stufen schnell zu. Während der Zunahme erhöht sich zunächst die Verdampfung und strebt einem stationären Zustand entgegen. Nach DOWELL et al. ([5]) ist die Verdampfungsgeschwindigkeit im Übergangszustand der Länge der Mikrostopfen proportional.

Die Halbkristallagen entlang jeder Mikrostopfe werden durch Leerstellen (CABRERA et al. [3]) gebildet. Die Geschwindigkeit der Verdampfung wird demnach im stationären

Zustand durch einen der fünf Prozesse: Stufenbildung, Leerstellenbildung, Dissoziation des Atoms oder Moleküls aus der Kinklage, Oberflächendiffusion oder Desorption bestimmt. Für Verbindungen, deren Moleküle nach der Loslösung aus der Kinklage in verschiedene Komponenten zerfallen, bestimmt jedoch oft der Zerfall (dissoziatives Verdampfen) die Verdampfungsgeschwindigkeit. Auch der inverse Prozeß, wie die Assoziation von Molekülen bzw. Atomen innerhalb der Adsorptionsschicht, kann merklich die Verdampfungsgeschwindigkeit reduzieren (SOMORJAI et al. [19]). Ist ein Fremdgas zugegen, beeinflusst es vor allem die Desorption. Bei ruhender Fremdgasatmosphäre verringert sich z.B. mit zunehmendem Fremdgasdruck oder zunehmender Fremdgasmasse die Desorption infolge der Volumendiffusion beträchtlich. Wegen der Komplexität der Festkörperverdampfung gibt es bis heute hierzu noch keine vollständige quantitative Beschreibung.

#### **Verdampfungsmaterial**

Germaniummonosulfid wird in evakuierten Quarzampullen aus den Elementen synthetisiert. Aus dem Produkt werden durch kontinuierliche Sublimation (PIZZARELLO-Verfahren [14]) in evakuierten Quarzampullen bei etwa 560°C große Einkristalle erhalten. Das Verfahren ist ausführlich von SCHÖNHERR ([17]) beschrieben worden und in einem Film von LAMPRECHT et al. ([26]) dargestellt worden.

Germaniumsulfid kristallisiert in der orthorhombischen Struktur  $Pbnm$  mit den Gitterkonstanten  $a = 4,299 \cdot 10^{-10} \text{m}$ ,  $b = 10,481 \cdot 10^{-10} \text{m}$  und  $c = 3,645 \cdot 10^{-10} \text{m}$  (ZACHARIASEN [25], BISSERT et al. [1] und WIEDEMEIER et al. [24]). Unterhalb des Schmelzpunktes (658°C; VIAENE et al. [23]) verdampft GeS kongruent. Nach SANTANDREA [16] enthält die Gasphase überwiegend GeS-Monomere. Der Gleichgewichtsdruck  $\log_{10} P_{\text{at}} = 7,26 - 7829/T$  für  $625 \leq T \leq 747 \text{K}$  wurde von den Autoren bestimmt. GeS spaltet bevorzugt entlang (010). Die Spaltfläche ist singular. Sie wird nahezu stufenfrei erhalten und dient als Beobachtungsfläche.

#### **Versuchsaufbau und -durchführung**

Dünne, ein Millimeter starke GeS-Plättchen mit einer Beobachtungsfläche von etwa  $6 \times 6 \text{mm}^2$  werden mit einer Rate von  $1200 \pm 200^\circ\text{C}/\text{h}$  in einer Mikroskopheizkammer (Leitz 1380) aufgeheizt. Dabei strömt hochreines Argon (6 N) mit einer Geschwindigkeit von  $650 \text{cm}^3/\text{min}$  bei Atmosphärendruck durch die Heizkammer. Die Verdampfungstemperatur wird nach dem Erreichen des Sollwertes mit einem PID-Regler auf  $1^\circ\text{C}$  konstant gehalten. Die Optik des Systems besteht aus einem Interferenzkontrastdurchlichtobjektiv (Leitz NPL 10  $\times/0,20 \text{P}$ ), einem Okular (Bolex "C" Adapter) und einem Anpassobjektiv (Periplan 4 $\times$  Leitz). Die Probe wird mit polarisiertem Licht einer 150 Watt Xenon-Hochdruck-Bogenlampe bestrahlt. Die Bildfrequenz und Belichtungszeit (0,5 s) der Kamera (Bolex H16 SBM) regelt ein Einzelbildschaltgerät (Bolex Single Frame Unit-3).

#### **Morphologie und Verdampfungsmuster**

Der Zusammenhang zwischen der Morphologie und Struktur ist für GeS-Kristalle, die aus der Gasphase gezüchtet wurden, von den Autoren [18] bereits beschrieben worden. Die Beziehungen sind auf die Abdampfmorphologie direkt übertragbar.

Die Morphologie der Abdampfstufen ist in Abb. 2 in Form einer stereographischen Projektion dargestellt. Der (010)-Hauptpol gehört zur singulären Beobachtungsfläche. Die anderen angegebenen Pole beschreiben die Stiegen der beobachteten Stufen.

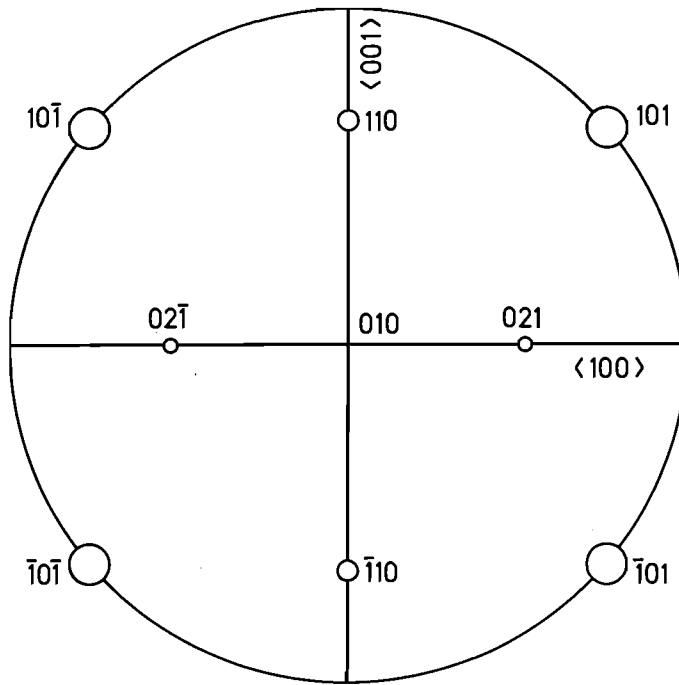


Abb. 2. Die während der Verdampfung beobachteten Stufen in stereographischer Projektion (Beschreibung im Text)

Bei niedrigen Temperaturen, d.h. unterhalb von ca. 420°C werden überwiegend {101} Stufen der [010] Zone beobachtet. Falls die Oberfläche oxidiert ist, treten noch zusätzlich {110} Stufen der [001] Zone auf. Mit zunehmender Temperatur strecken sich die Stufenmuster in [001]. Ursprünglich rhombische Stufenmuster nehmen sehr oft nach Temperaturerhöhung eine ovale Gestalt an. Außerdem erscheinen bei hohen Temperaturen von ca. 480°C neben Stufen der [001] Zone noch Stufen der [100] Zone, die zusammen in rechteckigen Grübchen angeordnet sind. Eindeutige Angaben zur Orientierung dieser Stufen sind im Augenblick nicht möglich. Nach der Morphologie der Einkristalle sind es auf der einen Zone {021} Flächen und auf der anderen mit großer Wahrscheinlichkeit {110} Flächen.

Zusammenfassend sind somit bei Temperaturen etwa unterhalb 420°C alle Stufen

singulär, während bei hohen Temperaturen auch S-Stufen, wie z.B. die {021} Flächen, auftreten.

Der im Film gezeigte Legetrick ist ein sehr vereinfachter Versuch, den Zusammenhang zwischen den Abdampfmustern und der Struktur zu veranschaulichen. Leider sind bis jetzt die Versetzungsstrukturen in GeS noch nicht erforscht, so daß im Trick keine Darstellung einer Schraubenversetzung gegeben werden kann.

#### Danksagung

Wir möchten Herrn Dr. G. GLATZER, Herrn G. MATZDORF und Herrn G. HUMMEL vom IWF für die sehr fruchtbare und angenehme Zusammenarbeit danken. Für die Züchtung der Einkristalle danken wir Frau M. ECKERT (MPIF) und für die Anfertigung des Kugelmodells Frau G. PFROMMER (MPIF).

#### Erläuterungen zum Film

##### Wortlaut des gesprochenen Kommentars<sup>1</sup>

Germaniummonosulfid kondensiert aus der Gasphase als dunkelgrauer Kristall. Mit einer Rasierklinge lassen sich die Kristalle überaus einfach spalten. Es entstehen sehr reine und völlig ebene Kristallflächen. An solchen Spaltflächen wird die Verdampfung studiert. Die Verdampfung wird mit einem Mikroskop untersucht und mit einer Filmkamera im Zeitrafferbetrieb fotografiert. Durch ein Aufricht-Interferenz-Kontrast-Objektiv wird die Probenoberfläche beobachtet.

Kleine Germaniummonosulfidproben mit einer Spaltfläche von etwa  $6 \times 6 \text{ mm}^2$  werden in einer herkömmlichen Heizkammer verdampft.

Die Probe ist zwischen 0,5 und 1 mm dick und wird im Argonstrom bei Atmosphärendruck verdampft. Hierzu wird die Probe innerhalb von 15 Minuten in dem kleinen Röhrenofen auf eine Temperatur zwischen 650 und 800 K erhitzt, die anschließend auf 1 K konstant gehalten wird.

Nach Justierung des optischen Systems werden die Abdampfvorgänge beobachtet.

Germaniummonosulfid kristallisiert in der orthorhombischen Struktur.

Im Modell stellen die blauen Kugeln Germaniumatome und die gelben Kugeln Schwefelatome dar.

Je ein Atom der einen Sorte ist an drei Atome der anderen Sorte kovalent gebunden. Dadurch sind die Schwefelatome und Germaniumatome in sechseckigen, gewellten Ringen miteinander verknüpft. Zwischen den Schichten wirken lediglich schwache Van-der-Waals-Bindungen. Daher läßt sich GeS entlang der Schichten wie Glimmer spalten. Alle Abdampfungsvorgänge werden an einer solchen Spaltfläche beobachtet.

Betrachten wir jetzt eine Projektion des Modells.

Da in der Gasphase überwiegend GeS-Monomere vorliegen, verdampfen keine einzelnen Atome, sondern GeS-Moleküle. Die GeS-Moleküle können um so leichter abdampfen, je weniger Bindungen zu den Nachbaratomen vorliegen.

Daher dampfen zunächst die GeS-Moleküle von den Ecken ab. Die GeS-Moleküle befinden sich hier in der sog. Halbkristallage. Es entstehen neue Halbkristallagen, an denen die

<sup>1</sup>Die *Kursiv*-Überschriften entsprechen den Zwischentiteln im Film.



Verdampfung fortschreitet. Schließlich hat sich eine Stufe gebildet. Auch im Inneren der Oberfläche werden Halbkristallagen durch Versetzungen gebildet.

Wir gehen davon aus, daß sich hier eine Schraubenversetzung befindet. An dieser Stelle wird die Schicht rhombusförmig abgetragen.

Zur Veranschaulichung ist der Prozeß sehr vereinfacht dargestellt.

*GeS-Schichten kurz nach der Spaltung; Temperatur 690 und 720 K; Objektfeldbreite 800 µm; 30 B/min und 60 B/min*

Die Abdampfung beginnt bevorzugt an Stellen, an denen die Netzstruktur der Schichten verletzt ist: an den Spaltstufen. Sie bilden hier das unregelmäßige Muster. Die Spaltstufen werden fast überall gleichzeitig abgetragen.

Wir schließen daraus auf eine große Anzahl von Halbkristallagen, die statistisch verteilt sind und durch Leerstellen gebildet werden.

Unregelmäßiges Verdampfen führt zur Bildung von Inseln, die mit der Zeit immer kleiner werden. Als Zwischenstadium bleibt eine relativ glatte Oberfläche übrig.

Hier noch einmal eine frischgespaltene Oberfläche. Nur an den Spaltstufen ist die Verdampfung zu erkennen. Sie führt vorübergehend zur völligen Glättung der Probenoberfläche.

*Oxidierter GeS-Schichten; Temperatur 690 und 740 K; 30 B/min*

Diese Probe hat zwei Tage an der Luft gelegen. Die Abdampfung ist jetzt an den Spaltstufen stark behindert, da die Halbkristallagen oxidiert sind.

Das Verdampfen des Kristalls beginnt an Störungen, die von Versetzungen ausgehen. Es bilden sich flache Grübchen mit Begrenzungsstufen aus dicht gepackten Kristallflächen. Große ebene Bereiche entstehen, wenn wachsende Grübchen zusammentreffen. An einigen Stellen deuten starke farbliche Änderungen darauf hin, daß sich kleine Flächenbereiche vor dem Abdampfen aufwölben. Die Probe verdampft hier zunächst unterhalb einer oxidierten Oberschicht.

Auch diese Probe ist an der Luft oberflächlich oxidiert worden. Zahlreiche Grübchen werden gebildet. Entlang der Spaltstufen entstehen einige Gräben.

Sowohl an den Gräben als auch an den Grübchen ist eine bevorzugte Materialabtragung in [001]-Richtung erkennbar. Wiederum beobachten wir an mehreren Stellen eine Abdampfung unterhalb der oxidierten Schicht. Das Ergebnis sind Grübchen und Inseln. In dieser Rasterelektronenmikroskopaufnahme wird die Morphologie der Grübchen deutlich. Der kleinsten Gitterkonstanten ordnen wir die [001]-Richtung zu. Die Seitenwände verlaufen dann parallel zu den (101)- und (110)-Flächen.

Eine andere Rasterelektronenmikroskopaufnahme zeigt eine Insel. Hier ist die oxidierte Schicht erhalten geblieben. Die Abdampfung hat sich im wesentlichen unterhalb dieser Schicht abgespielt. Die Längsachse der Insel liegt in [001]-Richtung. Die Seitenwände haben die gleiche kristallographische Orientierung wie die Wände der Abdampfgrübchen.

*Fortgeschrittenes Stadium; Temperatur 660 bis 800 K; 4 B/min bis 60 B/min*

Die beim Spalten entstandenen Unebenheiten sind inzwischen abgetragen. An verschiedenen Stellen der Oberfläche vergrößern sich flache, rhombische Vertiefungen gleichförmig.

Das Stapeln von Mikrostopfen im Zentrum der Gröbchen führt zu den sichtbaren Makrostopfen. Die hellen Flecke sind eingewachsene Verunreinigungen. Die Ausbreitung der Stopfen wird von den Ausscheidungen kaum beeinflusst.

Treffen zwei Makrostopfen gleicher Höhe von verschiedenen Quellen zusammen, so verschwinden beide Stopfen. Bemerkenswert ist, daß der Ursprung solch flacher Gröbchen ständig den Ort wechselt.

Nach Anätzen der Probe mit einer heißen KOH-Lösung entstanden Ätzgröbchen, ein Beweis dafür, daß sich im Zentrum eines flachen Gröbchens eine Versetzung befindet. Bei derart flachen Gröbchen beträgt die Höhe der Stopfen nur wenige Gitterkonstanten. Sie verlaufen parallel zu den {101}-Ebenen.

Die Ätzgröbchen wurden an Versetzungsringen oder an Stapelfehlern gebildet, die von Leerstellenausscheidungen hervorgerufen wurden.

Neben den flachen Gröbchen werden stets auch tiefe Gröbchen beobachtet. Die Stapelung von Mikrostopfen führt zu breiten, ebenen Terrassen.

Die Zentren der tiefen Gröbchen sind im Gegensatz zu den flachen Gröbchen ortsfest. An mehreren Zentren sind helle Punkte zu erkennen, die von eingewachsenen Verunreinigungen herrühren. Die Ausbreitung der Stopfen wird von den Verunreinigungen kaum beeinflusst. Die Stopfen verlaufen in der gleichen Richtung wie die Stopfen der flachen Gröbchen.

Hier ein Fischgrätenmuster aus Furchen und Graten. Es entsteht, wenn Stopfen aus verschiedenen ortsfesten Quellen zusammentreffen. Die Furchen werden von Stopfen derselben Quelle gebildet, die Grate von Stopfen benachbarter Quellen. Bemerkenswert ist die gleichförmige Bewegung der Stopfen. Eine Folge zusätzlicher Halbkristalllagen an den Graten. Bis jetzt entstanden meist tiefe Gröbchen mit einer regelmäßigen Stopfenstruktur.

Die anfänglich geraden Stopfen entarten jedoch häufig sägezahnförmig, wenn sie mit Stopfen von flachen Gröbchen zusammentreffen. Bei sehr hohen Untersättigungen nehmen die ortsfesten Gröbchen dendritische Formen an.

Ein Graben wird dadurch gebildet, daß von der Mittellinie der schnellen Stopfenzüge weitere sägezahnförmige Stopfen ausgehen. Kurzzeitig werden schmale ebene Terrassen durch Stopfenstapelung gebildet.

Im allgemeinen werden die Stopfenmuster stark von der Temperatur beeinflusst. Beachten Sie das rhombische Stopfenmuster. Die Temperatur beträgt augenblicklich 685 Kelvin.

#### *Temperaturerhöhung von 685 auf 735 K*

Bei Erhöhung der Temperatur um 50° verändert sich das Muster deutlich. Es bilden sich zunächst dendritische Formen.

Stopfen aus dem Nachbarbereich laufen an dem Gröbchen mit hoher Geschwindigkeit vorbei.

Nach Erreichen der Endtemperatur von 735 K entstehen im Zentrum des Gröbchens glatte, gekrümmte Makrostopfen. Die Stopfen breiten sich mit bemerkenswerter Gleichförmigkeit aus. Auf den Terrassen entstehen hin und wieder flache ovale Gröbchen, die von Leerstellendefekten ausgehen. Das Oval ist in [001]-Richtung gestreckt.

Nach dem Abdampfversuch wurde die Probe mit heißer KOH-Lösung geätzt. Die

Ätzgrübchen in den Zentren beweisen, daß auch die ovalen Stufenmuster von Versetzungen ausgehen.

Bei konstanten mittleren Temperaturen verlaufen die Stufen in der Nähe des Zentrums rhombusförmig.

Erst in großer Entfernung vom Zentrum werden die Stufen unregelmäßig.

Bei hohen Temperaturen von etwa 750 K erscheinen neben den ovalen ortsfesten Grübchen noch rechteckige Grübchen, deren Ursprungsort ständig wechselt.

Bei sehr hohen Temperaturen bewegen sich hier die Stufen scheinbar mit der Flexibilität von Flüssigkeitswellen. Nach Erhöhung der Aufnahme­frequenz von einem Bild auf vier Bilder pro Sekunde ist eindeutig zu erkennen, daß keine flüssige Phase vorliegt. Bei derart hohen Temperaturen, wie hier bei 800 K, ist die Zahl der rechteckigen Grübchen außerordentlich hoch. Dies ist eine Folge der vermehrten Leerstellenbildung.

Die hellen Flecke sind scheibenförmige Ausscheidungen. Sie beeinflussen die Ausbreitung der Stufen um so mehr, je mehr die Oberfläche von der idealen Spaltfläche abweicht. Keilförmige Bereiche bleiben zunächst stehen und werden erst nach dem Verdampfen des Fremdstoffes abgetragen.

Erst unter dem Rasterelektronenmikroskop erkennt man die scheibenförmige Struktur des Fremdstoffes.

Röntgenanalytische Untersuchungen haben ergeben, daß die Ausscheidung aus Germaniumdisulfid besteht. Auf dem Plättchen haftet noch ein Rest der früheren Deckschicht von Germaniummonosulfid.

Eine andere Probe zeigt wiederum deutlich, daß die Abdampfung hinter der Germaniumdisulfid-Ausscheidung zunächst unterbrochen wird. Erst wenn das Germaniumdisulfid abgebaut ist, verdampfen auch die erhöhten, keilförmigen Bereiche.

### English Version of the Spoken Commentary<sup>1</sup>

Germanium-monosulfide crystals were grown from the vapor phase by the Pizzarello method. The crystals are cleaved with a razor blade. Extremely smooth planes result. The evaporation is observed at these planes.

The evaporation is investigated with a microscope. The process is filmed in time-lapse cinematography.

The surface of the sample is observed with the interference contrast technique.

A 6 by 6 mm wafer of 0.5 mm thickness is loaded into the hot-stage furnace.

Argon at atmospheric pressure is passed over the wafer.

The sample is heated up to temperatures between 650 and 800 K within 15 min. The final temperature is held constant with an accuracy of 1 K.

The equipment has now been adjusted.

The wafer evaporates at different spots. The stepwise evaporation forms terraced oval pits.

Germanium monosulphide crystallizes into the orthorhombic structure.

The structure is illustrated by a ball model.

<sup>1</sup>The headlines in *italics* correspond with the subtitles in the film.

The blue spheres correspond to Germanium, the yellow spheres to Sulfur-atoms, and the wires to covalent bonds.

Each atom of one kind is covalently bonded to three atoms of the other kind. The resulting structure consists of puckered six-membered rings in the chair conformation. The covalently bonded layers are connected by van der Waals-bonds. Thus the layers can be easily separated by cleaving. All the processes are observed at cleavage planes like this. Here the cleavage plane appears as a projection of the model.

Since the vapor consists of GeS-monomers, GeS molecules are considered as evaporation units. GeS molecules in kink positions will evaporate preferentially. Close-packed steps are formed by travelling kinks which originate here at the crystals edges. We neglect the point defects along the steps.

Other sources of kinks are structural defects such as dislocations. Such defects may generate step patterns of high symmetry.

For the sake of clarity the mechanism is oversimplified.

*GeS-Schichten kurz nach der Spaltung*

*Temperatur 690 und 720 K; Objektfeldbreite 800µm;*

*30 B/min und 60 B/min*

(Freshly-cleaved GeS samples; 690 and 720 K; frame size 800 µm; 30 and 60 Frames per min)

The numerous macro-steps result from cleaving. When the wafer is heated the evaporation starts and continues at these cleavage steps.

Irregular evaporation along the steps develops isolated terraces. The isolated terraces evaporate completely.

A rather smooth and flat surface appears as a transient state.

Once more the initial state of evaporation. Nearly all steps maintain their step height during propagation over the surface. In the first stage of evaporation all terraces bounded by the cleavage steps disappear.

*Oxidierete GeS-Schichten; Temperatur 690 und 740 K; 30 B/min*

*(Oxidized GeS surfaces; 690 and 740 K; 30 f/min)*

The wafer has been exposed to air for two days. The evaporation starts at numerous spots along the cleavage steps. Propagation of the steps is seriously hindered since most of the kinks are pinned by oxygen. At various places flat-bottomed pits occur which spread across the surface.

The pits are in many cases bounded by close-packed macro-steps. The intersection of neighboring pits leads to large flat areas.

Across those areas where the surface changes very irregularly the surface crumples up. Here the wafer evaporates beneath the surface.

This wafer has been in contact with air for over two days. Evaporation starts along the cleavage-steps and at other places.

Flat-bottomed pits are formed which spread preferentially into the direction with the smallest lattice constant.

Grooves are formed along cleavage steps which are aligned close to the direction with the smallest lattice constant. Fast irregular changes of the patterns are caused by the evaporation beneath the surface. Pits and islands remain behind. The morphology of the pits is revealed with a scanning electron microscope. The direction with the smallest lattice constant is termed [001].

The bounding steps are F-faces and orientated in the [101] and [110] directions.

The preferred evaporation beneath the surface is exhibited by this SEM-micrograph. The oxidized layer prevented the surface from evaporating. The isolated terrace is elongated along [001]. The bounding faces are the same F-faces as those found for the pits.

*Fortgeschrittenes Stadium; Temperatur 660 K bis 800 K; 4 B/min bis 60 B/min*

(Advanced state 660 and 800 K, 4 to 60 f/min)

The cleavage terraces have evaporated. The evaporation continues at distinct spots with the formation of pits. These flat-bottomed pits are observed only when the surface is flat and close to the exact cleavage plane.

The initial micro-steps bunch near the source to form stable macrosteps with the contours of a rhombus. The shape of the rhombus is preserved during the spreading of the steps. The bright spots are ingrown precipitations of impurities. The propagation of the steps is not seriously affected by these precipitations. Steps are eliminated when neighboring pits intersect. New sources of shallow pits continually appear at random locations.

When the wafer was dipped into hot potash lye, these etch-pits were formed at dislocations. Thus the origin of that evaporation pit is located at a dislocation. The steps are only a few lattice constants in height and run parallel to F-faces. The structure defect might be an isolated one such as a dislocation loop or stacking fault since the origins of the flat-bottomed pits fluctuated locally.

Besides the shallow pits, pits with pointed bottoms are also observed. Initial micro-steps bunch into macro-steps and build up large symmetric terraces.

The origins of the pits stay at the same place or change continuously in one direction. Therefore, they are called stationary pits. The spreading steps have the same orientation as the shallow pits. The spreading is not noticeably affected by ingrown precipitated impurities which appear as bright spots.

A herringbone is formed by intersecting step trains which come from neighboring stationary pits. The step trains travel with remarkable steadiness in the direction of the middle lattice constant. The trains and their sources are eliminated by irregular steps coming from other sources.

In many cases the steps of a stationary pit become irregular. The intersection with either flatbottomed pits or impurity precipitations might cause the serrated degeneration.

For a very high undersaturation the stationary pits develop dendritic step patterns. Steps spread very quickly in both directions of the smallest lattice constant. A groove is formed by steps which start at the centerline and spread slowly in opposite directions.

Bunching of steps develops shortlived narrow terraces along the centerline.

The evaporation pattern is dramatically affected by the temperature. The stationary pits are now at 685 K.

*Temperaturerhöhung von 685 auf 735 K*  
(Change from 685 to 735 K)

The temperature is suddenly increased by 50 K. The rhombic pattern of the pit changes to a dendritic one.

Steps from the neighbourhood move at high speed beyond the pit. When the final temperature is reached micro-steps in the center bunch to create curved macro-steps. The steps are rather smooth and spread with remarkable regularity across the surface. Shallow oval pits develop at random points along the terraces.

These pits might arise from vacancy defects. The stationary oval pit is extended along [001].

The wafer was etched with hot potash lye.

The etch-pits at the center points of the evaporation pits indicate dislocations.

For constant intermediate temperatures the steps of the stationary pit are rhombically arranged.

The initially straight steps bunch while spreading to form rather irregularly shaped steps.

At temperatures as high as 750 K the evaporation occurs mainly at oval pits. In addition approximately rectangular pits are formed.

With rising temperature the number of rectangular pits increases enormously. The exposure frequency is increased from 1 f/s to 4 f/s. The temperature is 800 K which is about 130 K below the melting point. Possibly the pits are formed from vacancies.

Macroscopic ingrown precipitations affect the propagation of steps noticeably when the surface is misorientated to the ideal cleavage plane. Wedge-shaped elevated terraces are formed behind the precipitation.

Details on a precipitation are revealed with a scanning electron microscope. The precipitation consists of Ge-disulfide. On top of the disk-like precipitation a Ge-mono-sulfide layer is still intergrown.

The wedge-shaped terraces evaporate when the precipitations have disappeared.

### Literatur

- [ 1 ] BISSERT, G., und K.F. HESSE: Verfeinerung der Struktur von Germanium(II)-sulfid, GeS. *Acta Cryst. B* 34 (1978), 1322–1323.
- [ 2 ] BURTON, W.K., N. CABRERA, and F.C. FRANK: The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces. In: *Phil. Trans Roy. Soc.* 243 A (1951), 299–358.
- [ 3 ] CABRERA, N., and R.V. COLEMAN: Theory of Crystal Growth from the Vapor. In: *The Art and Science of Growing Crystals* (Edit. J.J. GILMAN) Wiley, New York 1963, 3–28.
- [ 4 ] CHERNOV, A.A.: The Spiral Growth of Crystals. *Soviet Physics Uspekhi* 4 (1961), 116–148.
- [ 5 ] DOWELL, M.B., C.A. HULTMAN, H.R. O'NEAL, and G.M. ROSENBLATT: Changes in Surface Morphology and Vaporization Rate upon Vaporization of Arsenic (111) Cleavage Surfaces. *J. Chem. Phys.* 66 (1977), 1875–1887.
- [ 6 ] FRANK, F.C.: The Influence of Dislocations on Crystal Growth. *Discuss. Faraday Soc.* 5 (1949), 48–69.

- [ 7] HARTMAN, P., and W.G. PERDOK: On the Relations Between Structure and Morphology of Crystals I. *Acta Cryst.* **8** (1955), 49–52.
- [ 8] HARTMAN, P., and W.G. PERDOK: On the Relations Between Structure and Morphology of Crystals II. *Acta Cryst.* **8** (1955), 521–524.
- [ 9] HARTMAN, P., and W.G. PERDOK: On the Relations Between Structure and Morphology of Crystals III. *Acta Cryst.* **8** (1955), 525–529.
- [10] HARTMAN, P. (Edit.): *Structure and Morphology*. In: *Crystal Growth, an Introduction* (1973) North-Holland Publ. Co., 367–402.
- [11] HIRTH, J.P., and G.M. POUND: Condensation and Evaporation, Nucleation and Growth Kinetics. In: *Progress in Materials Science* (Edit. B. Chalmers) Vol. **11** (1963), 1–177, Pergamon Press, Oxford.
- [12] KNACKE, O., and I.N. STRANSKI: The Mechanism of Evaporation. In: *Progress in Metal Physics* **6** (1956), 181–235.
- [13] KOSSEL, W.: Zur Theorie des Kristallwachstums. In: *Nachr. Götting. Ges. math.-phys. Kl.* (1927), 135–143.
- [14] PIZZARELLO, F.: Vapor Phase Crystal Growth of Lead Sulfide Crystals. *J. Appl. Phys.* **25** (1954), 804–805.
- [15] ROSENBLATT, G.M., M.B. DOWELL, P.-K. LEE, and H.R. O'NEAL: Kinetics and Mechanisms of High-Temperature Vaporization Prototype Studies of Arsenic and Antimony Single Crystals. In: *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces* (Edit. G.A. SOMORJAI) (1968), 38/1–38/30, Wiley, New York.
- [16] SANTANDREA, R.P.: priv. Mitteilung.
- [17] SCHÖNHERR, E.: The Growth of Large Crystals from the Vapor Phase. In: *Crystals – Growth, Properties, and Applications* (Edit. H.C. FREYHARDT), Vol. **2** (1980), 51–118, Springer Berlin.
- [18] SCHÖNHERR, E., and E. WINCKLER: Surface Morphology and Facet Analysis of Vapor Grown GeS Single Crystals. *J. Cryst. Growth* **55** (1981), 582–590.
- [19] SOMORJAI, G.A., and J.E. LESTER: Evaporation Mechanism of Solids. In: *Progress in Solid State Chemistry* (Edit. H. REISS) Vol. **4** (1967), 1–52, Pergamon Press, Oxford.
- [20] STRANSKI, I.N.: Beitrag zum Wachstum und Auflösen nichtpolarer Kristalle. *Z. Phys. Chem. [B]* **11** (1931), 342–349.
- [21] SUREK, T., G.M. POUND, and J.P. HIRTH: Ledge Dynamics in Crystal Evaporation. *J. Chem. Phys.* **55** (1971), 5157–5163.
- [22] SUREK, T., J.P. HIRTH, and G.M. POUND: The Back-Force at Repeated Nucleation Sources in Crystal Evaporation and Dissolution Processes. *J. Cryst. Growth* **18** (1973), 20–28.
- [23] VIAENE, W., and G.H. MOH: Das binäre System Germanium-Schwefel und p-T-Relationen im Druckbereich bis 5 kb. *N. Jb. Miner. Abh.* **119** (1973), 113–144.
- [24] WIEDEMEIER, H., and H.G. von SCHNERING: Refinement of the Structures of GeS, GeSe, SnS and SnSe. *Z. Krist.* **148** (1978), 295–303.
- [25] ZACHARIASEN, W.H.: The Crystal Lattice of Germano Sulfide, GeS. *Phys. Rev.* **40** (1932), 917–918.

#### **Filmveröffentlichung**

- [26] LAMPRECHT, G., und E. SCHÖNHERR: Kristallwachstum – Bildung und Wachstum von

*Techn. Wiss./Naturw. 8/24 – E 2791*

Germaniumsulfid-Kristallen durch Sublimation – Variation der Ziehgeschwindigkeit. Film E 2670 des IWF, Göttingen 1982. Publikation von G. LAMPRECHT, Publ. Wiss. Film., Sekt. Techn. Wiss./Naturw., Ser. 8, Nr. 6/E 2670 (1983), 10 S.

**Abbildungsnachweis**

Abb. 1 u. 2: E. SCHÖNHERR u. E. WINCKLER