

Contributions to the characterisation of galvanic platings

Part III: X-ray diffraction (XRD), particularly at copper-gold alloys

Zur Charakterisierung galvanischer Schichten

Teil III: Röntgenbeugung, insbesondere bei Kupfer-Gold-Legierungen

By Dr. sc. nat. Thomas Allmendinger, Glattbrugg/Switzerland

-Continuing to Issue 9/2008-

1 Introduction

In most cases, a galvanic deposition of a metal-alloy is more difficult to realize than a monometallic deposition. However, alloying provides considerable possibilities for improving the properties of the components. A well-known alloy is brass, a copper-zinc-alloy which also may be deposited galvanically. Moreover, alloys of copper and tin are known (as *bronzes*) which may additionally contain zinc, whereas gold-alloys are of particular interest for electrical contacts. Among these, the cobalt and/or nickel containing gold alloys (normally named *hard-gold*) are distinguished from the copper-gold-alloys (*red gold*, here also named *hard-gold*), usually containing cadmium as an additive component. A special case is given by the nickel-phosphor-alloys (yet being generated in most cases by chemical reduction) since phosphorus is not a typical metal.

Finally decisive for the quality of an alloy deposition are characteristic properties such as hardness [1], ductility [2], tribological behavior [3], solderability, corrosivity, porosity etc. However, there is a coherence between the microcrystalline structures of alloys and such properties even if the properties may not be easily deduced from the structures. Thus, the knowledge of the quantitative composition of a e.g. bimetallic layer does not allow to decide whether a real alloy is present or only a mixture of two different microcrystals (crystallites): both may consist of crystallites, but in the case of an alloy only one crystallite type is present, whereas in the case of a mixture two different types of crystallites are co-existing; while in the case of the alloy the crystallites are uniform since all the atoms are arranged within the same lattice – still in another distance than in the singular components –, in the case of a mixture the different

-Fortsetzung aus Heft 9/2008-

1 Einleitung

Eine galvanische Legierungsabscheidung ist in der Regel mit größeren Schwierigkeiten verbunden als eine monometallische Abscheidung, birgt aber im Prinzip gute Möglichkeiten, die Schichteigenschaften zu verbessern. Die bekannteste, auch galvanisch erzeugbare Legierung ist wohl Messing (neu *Bronze* genannt), eine Kupfer/Zink-Legierung. Dann gibt es aber auch *echte* Bronzen, also Kupfer/Zinn-Legierungen, welche zusätzlich auch noch Zink enthalten können. Besonders für elektrische Kontakte bedeutsam sind Goldlegierungen, namentlich solche mit Kobalt und/oder Nickel (*Hartgold*) sowie solche mit Kupfer (so genanntes *Rotgold*, hier ebenfalls *Hartgold* genannt), wobei letzterem meist noch Cadmium beigemischt ist. Einen Spezialfall stellen die – allerdings meist durch chemische und nicht durch elektrochemische Reduktion erzeugten – Nickel-Phosphor-Legierungen dar, ist doch Phosphor kein Metall.

Entscheidend für die Qualität einer Legierungsabscheidung sind charakteristische Eigenschaften wie Härte [1], Dehnbarkeit [2], tribologische Eigenschaften [3], Lötbarkeit, Korrosivität oder Porosität. Allerdings besteht ein – wenn auch nicht ohne Weiteres ableitbarer – Zusammenhang zwischen der mikrokristallinen Struktur von Legierungen und solchen Eigenschaften. Die mengenmäßige Zusammensetzung einer bimetalischen Schicht sagt noch nichts darüber aus, ob es sich um eine echte Legierung handelt oder nur eine Mischung unterschiedlicher Mikrokristalle (Kristalliten). Zwar sind beide in der Regel aus Kristalliten zusammengesetzt. Während jene jedoch bei einer Legierung insofern einheitlich sind, als die Atome der Komponenten jeweils im selben Kristallgitter angeordnet sind, jedoch mit einem anderen Abstand als bei den einzelnen Komponenten, liegen bei einer Mischung unterschied-

kinds of atoms are arranged within different lattices. Therefore, an alloy layer is usually named *mono-phase-layer*. Generally, only such mono-phase-layers exhibit the desired excellent properties of alloys whereas crystal mixtures are of low quality, sometimes even of minor quality than layers of the pure components. So it may be advantageous knowing the structural state of a layer besides its superficial properties such as brightness.

Contrarily to the pyrometallurgically prepared alloys, the crystallites in a galvanically deposited layer may be straightened inasmuch as they may build a *laminar structure*. This phenomenon is called *epitaxy*. This may lead to a significant quality improvement, e.g. to an enlargement of the hardness. That is in particular the case at the here discussed copper-gold-cadmium alloy.

This well-known fact is not mentioned within the most technical galvanic books (e.g. [4,5]). Moreover, there exists a method allowing appropriate conclusions. It is based on X-ray-diffraction (XRD), i.e. on the phenomenon that electromagnetic radiation at lattices is, due to interferences, diffracted and reflected at definite angles when the wave length lies in the same order of magnitude as the lattice distance does. For making XRD-measurements, several service-institutes are available (the here given results have been obtained by *Sulzer Innotech*). The knowledge for interpreting such XRD-diagrams shall be mediated in the following with the aid of examples.

2 Lattice model of an ideal alloy

In crystallography (see for instance in [6]), it is distinguished between *crystal-structure* and *crystal-morphology*. The former concerns the inner structure of the crystals, the latter their visible apparition. Certainly, there exists a coherency between these two attributes. However, the amount of possible lattice types differs from the amount of possible crystal classes. As *Bravais* has demonstrated already in the year 1850 by symmetrical reasons, solely 14 unit cells are possible (the so called *Bravais-lattices*), on the other hand 32 different crystal classes are feasible. Each of these unit cells is related to a coordinate system allowing the indication of the positions of the single lattice points. Thus the lattice may be imag-

liche Kristallite vor, nämlich die der einzelnen Komponenten. Man spricht daher im ersten Fall, der echten Legierung, von einer einphasigen Schicht. Gewöhnlich weisen nur die einphasigen Schichten die gewünschten guten Legierungseigenschaften auf, während Kristallmischungen von minderer Qualität, wenn nicht sogar schlechter als die reinen Schichten der jeweiligen Mischungskomponenten sind. Es kann daher von Vorteil sein, neben äußerlich feststellbaren Eigenschaften wie dem Glanz auch die strukturelle Beschaffenheit einer Schicht zu kennen.

Im Unterschied zu pyrometallurgisch hergestellten Legierungen sind die Kristallite einer galvanisch abgeschiedenen Schicht meist insofern ausgerichtet, als sie eine *Schichtstruktur* bilden. Man nennt diesen Effekt *Epitaxie*. Er kann zu markanten Qualitätsverbesserungen führen, beispielsweise zu einer höheren Härte. Dies ist bei der hier besprochenen Kupfer-Gold-Kadmium-Legierung der Fall.

Dieser schon lange bekannte Sachverhalt wird in den meisten Fachbüchern der Galvanotechnik (z.B. [4, 5]) nicht erwähnt. Überdies gibt es eine Methode, die entsprechende Rückschlüsse erlaubt. Sie beruht auf der Röntgenbeugung (XRD), d.h. auf dem Phänomen, dass elektromagnetische Strahlung an Gittern durch Interferenzen gebeugt wie auch bei bestimmten Winkeln reflektiert wird, sofern die Wellenlänge dieser Strahlung in derselben Größenordnung liegt wie der Gitterabstand. XRD-Messungen werden von Service-Instituten durchgeführt (die hier aufgeführten Resultate stammen von *Sulzer Innotech*). Die Auswertung von XRD-Diagrammen wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert.

2 Gittermodell einer idealen Legierung

Wie die Kristallographie lehrt [6], ist zu unterscheiden zwischen *Kristallstruktur* und *Kristallmorphologie*. Die erstere betrifft den Gitterbau der Kristalle, die letztere ihr äußeres Erscheinungsbild. Zwar besteht ein gewisser Zusammenhang zwischen beiden, doch ist die Anzahl der Gittertypen nicht gleich der Anzahl der Kristallklassen. Wie nämlich *Bravais* schon im Jahre 1850 hergeleitet hat, gibt es aus Symmetriegründen lediglich 14 mögliche Elementarzellen für Gitter (genannt *Bravais-Gitter*), während 32 verschiedene Kristallklassen möglich sind. Diese Elementarzellen sind je durch ein entsprechendes Koordinatensystem aufgespannt, was die Positionsangaben der einzelnen Gitterpunkte mit-

ined as the prosecutions of the unit cell in any direction. Furthermore, it is possible to designate particular net-planes, i.e. such planes on which particular lattice points lie. A net-plane – or rather a group of net-planes (a so-called *form*) is defined by the vector being perpendicular to this plane. The direction of this vector is given by its coordinates being put in braces. Alternatively, it may be expressed by the so-called *Miller indices* $h\ k\ l$, given by the inverse axial ratio. As an example, *Figure 1* shows the unit cell of the cubic face-centered lattice, being relevant for gold as well as for copper, wherein the lattice points of the $\{111\}$ lattice-planes – being eminent for our case – are accentuated by different colours.

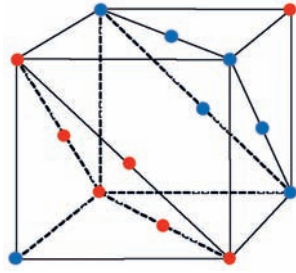


Fig. 1: Perspective view bottom up the $\{111\}$ -planes at the cubic face-centered lattice

Abb. 1: Perspektivische Sicht unter die $\{111\}$ -Ebenen beim kubisch-flächenzentrierten Gitter

Altogether, the circumstances within crystallography are quite complicated since not only homo-atomic but also hetero-atomic crystals are involved. So it can and shall not be intended here establishing a comprehensive synopsis of any alloy-variants. Rather, the formation of so-called *substitution-type mixed crystals* being feasible by copper-gold alloys shall be visualized by means of a simple model. Another, similar example (palladium/silver) has already been described in [7].

This model concerns metal components whose atoms are ordered in a so-called *close packing* or *densest packing of spheres*. Thereby, two types are possible, namely the *hexagonal* and the *cubic* one whereby the latter one corresponds to the above mentioned cubic-face-centered lattice. As already said, such a one is occurring in pure gold as well as in pure copper (and also in palladium and in silver). The term *cubic-densest packing of spheres* may be inasmuch misleading as it does not represent the most possible dense packing at all – while that one is given by the hexagonal-densest packing –, but solely the most possible dense packing within the cubic crystal system. As the comparison of the two cases shows (each being reduced to a single lattice plane), in the cubic case (*Fig. 2*)

tels Koordinaten erlaubt. Dabei muss man sich das Gitter in allen Richtungen fortgesetzt denken, wobei sich das Muster der Elementarzelle wiederholt. Zudem ist es möglich, einzelne so genannte *Netzebenen* zu bezeichnen, d.h. Ebenen, auf denen mehrere Gitterpunkte liegen. Eine Netzebene bzw. eine Netzebenenchar (auch *Form* genannt) wird definitionsgemäß durch den zu ihr senkrecht stehenden Vektor im entsprechenden Koordinatensystem benannt, wobei die Richtungsangabe des Vektors durch drei Koordinaten erfolgt. Sie werden auch durch die so genannte *Miller-Indizes* $h\ k\ l$ ausgedrückt, die sich aus dem Verhältnis der reziproken Achsenabschnitte ergeben. Als Beispiel ist in *Abbildung 1* die Elementarzelle für das bei Gold und Kupfer relevante kubisch-flächenzentrierte Gitter wiedergegeben. Die Gitterpunkte der – hier besonders wichtigen – $\{111\}$ -Netzebenen sind farblich hervorgehoben.

Die Verhältnisse in der Kristallographie insgesamt sind kompliziert, zumal nicht nur homo-, sondern auch hetero-atomare Kristalle wie Ionenverbindungen zu berücksichtigen sind. Hier soll keine vollständige Systematik von Legierungsmöglichkeiten aufgestellt werden. Vielmehr soll an einem einfachen Modell die Bildung von so genannten *Substitutionsmischkristallen* veranschaulicht werden, wie sie bei Kupfer-Gold-Legierungen vorliegen bzw. realisierbar sind. Ein anderes, ähnliches Beispiel (Palladium/Silber) findet man bereits in [7] beschrieben.

Dieses Modell betrifft Metallkomponenten, deren Atome in einer so genannten *dichtesten Kugelpackung* angeordnet sind. Allerdings gibt es zwei mögliche dichteste Packungen, nämlich die *hexagonale* und die *kubische*, wobei letztere dem oben erwähnten kubisch-flächenzentrierten Gitter entspricht. Eine solche liegt wie gesagt bei reinem Gold wie auch bei Kupfer vor (und übrigens auch bei Palladium sowie bei Silber). Der Begriff *kubisch-dichteste Kugelpackung* ist jedoch insofern irreführend, als es sich dabei nicht um die überhaupt dichtestmögliche Kugelpackung handelt – denn diese liegt in Form der hexagonal-dichtesten Kugelpackung vor –, sondern lediglich um die im kubischen Kristallsystem dichtestmögliche. Wie nämlich die figurliche Gegenüber-

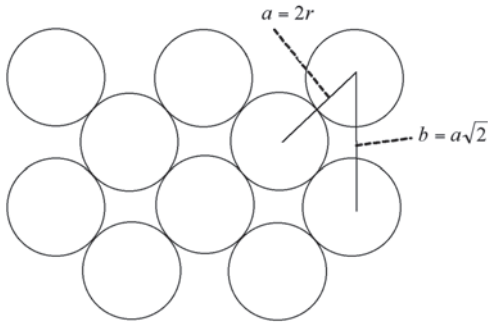


Fig. 2: Cubic-close-packing of spheres; $\{100\}$ -plane
Abb. 2: Kubisch dichteste Kugelpackung; $\{100\}$ -Ebene

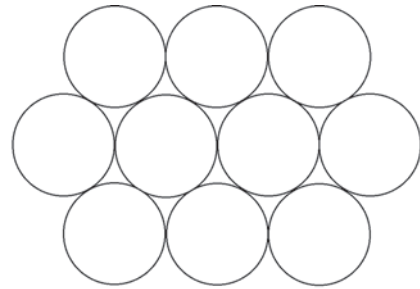


Fig. 3: Hexagonal-close-packing of spheres; $\{100\}$ -plane
Abb. 3: Hexagonal dichtestes Kugelpackung; $\{100\}$ -Ebene

the gaps between the spheres (= atoms) are significantly larger than in the hexagonal case (Fig. 3) since the internuclear distance b is 1.414 times larger than the internuclear distance a . In other words, in the cubic-close packing two different bond lengths (= internuclear distances) occur within the $\{100\}$ -plane, whereas in the hexagonal-close packing only one bond-length occurs.

If a metal exhibits a cubic-face-centered lattice (i.e. a cubic-close packing of spheres), is alloyed with another metal exhibiting the same lattice-structure but a smaller atomic radius, a more compact, denser lattice structure results – as evident from Figure 4 –, providing a so-called *lattice-contraction* (measurable as an enlargement of the relative density). Such a constellation is called *superstructure* whereby the third dimension is to be considered, too. Thus a structure, where the two atomic types regularly alternate in any direction as shown in Figure 4, can solely be obtained when the two atomic types are alloyed in the ratio 1:3. That is known as the Cu_3Au -structure, with a copper weight-fraction of 49.2 %.

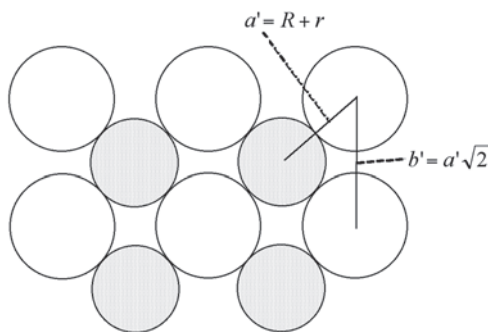


Fig. 4: 1:3-alloy with a cubic-close-packing of spheres; $\{100\}$ -plane
Abb. 4: 1:3-Legierung mit kubisch dichtester Kugelpackung; $\{100\}$ -Ebene

stellung der beiden Fälle zeigt – hier vereinfachend auf eine einzige Gitterebene reduziert –, sind im kubischen Fall (Abb. 2) wesentlich größere Lücken zwischen den Kugeln (= Atomen) vorhanden als im hexagonalen Fall (Abb. 3), weil beim ersteren der Kernabstand b 1,414-mal größer ist als der Kernabstand a . Mit andern Worten kommen bei der kubisch-dichtesten Kugelpackung innerhalb der $\{100\}$ -Ebene zwei verschiedene Kernabstände (= Bindungslängen) vor, bei der hexagonal-dichtesten nur eine.

Beim Legieren eines Metalls mit kubisch-flächenzentriertem Gitter (eine kubisch-dichteste Kugelpackung) mit einem anderen Metall derselben Gitterstruktur, aber kleinerem Atomradius, ergibt sich – wie Abbildung 4 zeigt – eine insgesamt kompaktere, dichtere Gitterstruktur, die mit einer so genannten *Gitterkontraktion* verbunden ist (die sich übrigens in einer höheren, relativen Dichte äußert). Eine solche Konstellation nennt man eine *Überstruktur*, wobei allerdings immer auch die dritte Dimension zu berücksichtigen ist. Solch eine Struktur, bei welcher die beiden Atomarten wie in Abbildung 4 in jeder Richtung regelmäßig angeordnet sind, entsteht nur dann, wenn die beiden Atomarten im Molverhältnis 1:3 legiert werden. Sie ist bekannt als die Cu_3Au -Struktur. Der gewichtsmäßige Anteil von Kupfer beträgt dort 49,2 %.

On the other hand, a copper-/gold-alloy with a mole-ratio of 1:1 and a copper-weight-fraction of 24.4 % is known. In this case, pure (atomic) gold-layers alternate with pure (atomic) copper-layers generating a laminar structure and representing a combination of the structures given in *Figure 2* and *4*, whereby the former draft concerns the bottom view and the latter draft the askance view. In the first case – e.g. at the Cu₃Au-type – the lattice of the alloy is still cubic, whereas in the second case – i.e. at the CuAu-type- it gets tetragonal [8].

In *Figure 5*, the unit cell of the CuAu-type is illustrated three-dimensionally. When this unit cell is imagined to be continually iterated, the laminar structure gets evident. Galvanically deposited layers affect usually the CuAu-type. This is also the case in the examples discussed in *chapter 4*, whereby some cadmium is added.

In the case of two metals which in their pure form build the hexagonal close packing, such a contraction by alloying is not possible since the intermetallic gaps are minimum even before. Moreover, a distortion or a relative expansion of the lattice (a so-called *lattice-dilatation*) is to be expected.

3 Detection by X-ray-diffractometry (XRD)

For layer analysis, several roentgenographic methods are available utilizing different effects. By the here discussed X-ray-diffractometry according to *Bragg's* method, the distances between the center points of atoms can be determined by detecting the angles of reflection (*glancing angles*) which appear when a monochromatic X-ray impinges upon the surface

Demgegenüber ist auch eine Kupfer/Gold-Legierung im Molverhältnis 1:1 mit einem gewichtsmäßigen Kupferanteil von 24,4 % bekannt. Hier liegt eine Schichtstruktur vor, wobei reine (atomare) Goldschichten mit reinen (atomaren) Kupferschichten abwechseln. Es handelt sich dabei um eine Kombination der Anordnungen gemäß *Abbildung 2* und *4* (*Abb. 2* in Aufsicht, *Abb. 4* von der Seite). Im ersten Fall – d.h. beim Cu₃Au-Typ – ist das Gitter der Legierung nach wie vor kubisch, während es im zweiten Fall – also beim CuAu-Typ – tetragonal wird [8].

In *Abbildung 5* ist die Elementarzelle für den CuAu-Typ plastisch dargestellt, rechts oben auch dreidimensional. Stellt man sich diese Elementarzelle in allen Richtungen fortlaufend vor, so wird der Schichtaufbau evident. Galvanisch abgeschiedene Hartgoldschichten entsprechen in der Regel dem CuAu-Typ. Dieser Fall ist auch Gegenstand des *Abschnitts 4*, wobei noch etwas Kadmium zulegiert ist.

Bei zwei Metallen, die in der reinen Form je eine hexagonal dichteste Kugelpackung bilden, ist eine derartige Verdichtung durch Legierungsbildung hingegen nicht möglich, weil die zwischenatomaren Lücken ja schon vorher minimal sind. Vielmehr ist eine Verzerrung sowie eine relative Ausdehnung des Gitters (so genannte *Gitter-Dilatation*) zu erwarten.

3 Erfassung mittels Röntgendiffraktion (XRD)

Für Schichtanalysen stehen röntgenographische Methoden zur Verfügung, wobei unterschiedliche Effekte ausgenutzt werden. Mit der hier zur Diskussion stehenden Röntgenbeugungsmethode nach dem *Bragg'schen Drehkristallverfahren* lassen sich Abstände zwischen den Mittelpunkten der Atome bestimmen, indem die Winkel (so genannte *Glanz-*

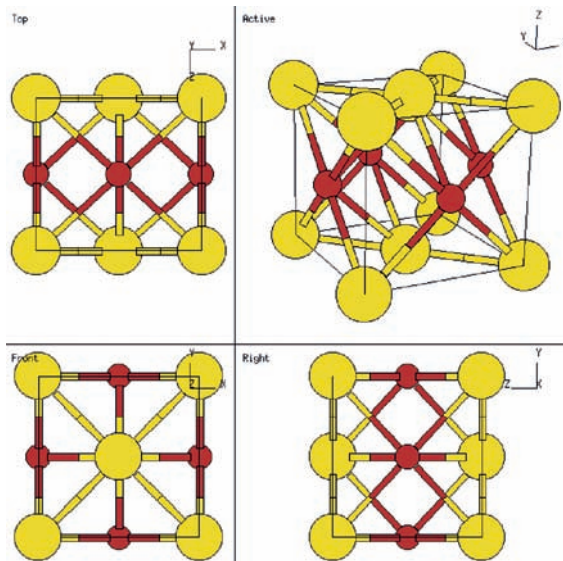


Fig. 5: Unit cell of the CuAu-lattice type

Abb. 5: Elementarzelle für den CuAu-Gittertyp

of a crystal, in our case of the layer consisting of crystallites. In contrast to an ordinary beam of light being reflected at a mirror, a monochromatic X-ray is reflected at discrete angles only, that which may be explained by a scattering effect due to interference occurring when wave-length and atomic distance are within the same order of magnitude. The glancing angle depends on the distance between the lattice- or net-planes but not on the nature of the atoms.

As illustrated in *Figure 6*, the glancing angle can be determined by a scintillation counter being slowly rotated twice as rapidly as the sample is turned. In the resulting diagram, the intensity of the X-ray is plotted against the double glancing angle. Due to the several possible orientations and distances of lattice planes (given by the *Miller-indices*), a characteristic pattern of peaks with differing intensities is obtained allowing conclusions about the kind and the orientation (*texture* [9]) of the crystallites. In particular, it is feasible – because of the different distances between the net-planes - to distinguish between a mixture of two co-existing metals and an alloy of these metals. The relation between the wave-length λ of the x-ray used and a distance d between two lattice planes is given by *Bragg's equation*:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta$$

whereby θ means the glancing angle and n the order of diffraction (integer). As already mentioned, in spectra the double glancing angle is plotted, thus 2θ . Ordinarily, the Cu $K\alpha_1$ -radiation with a value for $\lambda = 0.15406$ nm is used.

According to the orientation of net-planes, at a certain lattice there are different distances d_{hkl} between the net-planes. By each of them, the edge length d_0 of the unit cell (the so-called *lattice constant*) may be calculated (and conversely) using the formula

winkel) gemessen werden, bei welchen ein monochromatischer Röntgenstrahl von einem Kristall bzw. – in unserem Fall – von einer aus Kristalliten bestehenden Schicht reflektiert wird. Im Unterschied zu einem auf einen Spiegel auftreffenden normalen Lichtstrahl wird ein monochromatischer Röntgenstrahl nur bei bestimmten Winkeln reflektiert; dies ist auf Beugungserscheinungen durch Interferenzen zurück zu führen. Solche treten auf, wenn die Wellenlänge in derselben Größenordnung liegt wie der Atomabstand. Dabei ist der Glanzwinkel abhängig vom Netzebenenabstand und nicht von der Atomart.

Wie aus *Abbildung 6* hervorgeht, kann der Glanzwinkel mit einem Szintillationszählers ermittelt werden, der langsam, aber doppelt so rasch wie die Probe gedreht wird. Beim entsprechenden Diagramm wird die gemessene Intensität gegen den doppelten Glanzwinkel aufgetragen. Entsprechend der möglichen Orientierungen und Netzebenenabständen (bestimmt durch die *Miller-Indizes*) entsteht ein charakteristisches Peakmuster mit unterschiedlichen Intensitäten, das Rückschlüsse auf die Art und Orientierung (*Textur* [9]) der Kristallite erlaubt. Insbesondere kann aufgrund der unterschiedlichen Netzebenenabstände zwischen einer Mischung von Metallen und einer entsprechenden Legierung unterschieden werden.

Der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung und einem Netzebenenabstand d ist durch die *Bragg'sche Gleichung* gegeben:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta$$

wobei θ den Glanzwinkel und n die Beugungsordnung (ganze Zahl) bedeuten. Auf den Spektren wird wie gesagt der doppelte Beugungswinkel, also 2θ , aufgezeichnet. Gewöhnlich arbeitet man mit der Cu $K\alpha_1$ -Strahlung, also mit $\lambda = 0,15406$ nm.

Je nach Orientierung der Netzebenen gibt es bei einem bestimmten Gitter unterschiedliche Netzebenenabstände d_{hkl} . Aus jedem von ihnen lässt sich mittels der Gleichung

$$d_0 = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

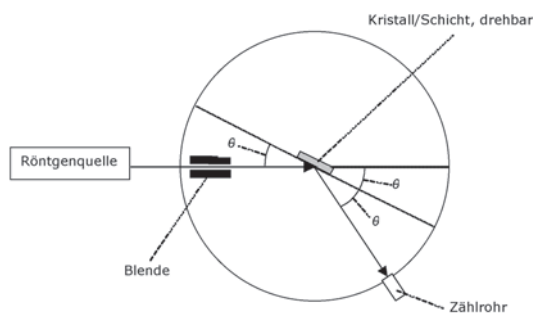


Fig. 6: Apparatus for Bragg's method

Abb. 6: Drehkristallmethode nach Bragg

$$d_0 = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

In the case of pure gold for example, the literature value 0.2355 nm of the distance between the {111}-net-planes yields, when multiplied by $\sqrt{3}$, an edge length of 0.408 nm, that which can easily be validated using the atomic mass and the density of gold as well as the *Avogadro-constant*.

The intensity of a peak may serve as a relative mass when different spectra, measured with the same apparatus, are compared. However, it does not represent a material specific index since it does not only depend on the kind of the crystal lattice but also on several external factors such as the intensity of the radiation and the sensitivity of the detector used which both cannot be calibrated easily. Anyway, it can be ascertained that a high intensity coincides with a high quality of the layer. For each lattice type, there exist standard values for the different, relative intensities appropriate to the different net-planes. However, at galvanic layers the measured intensities may considerably deviate from these standard values due to the deviant orientation (texture) of the crystallites, that which will be clearly shown by the following examples.

The half-width of a peak is an additional criterion. The relation existing in this respect, the so-called *Scherrer-equation*, makes a statement about the medium size or thickness D of the crystallites being orientated perpendicularly to the lattice plane which is relevant for the scattering.

$$D = (K \cdot \lambda \cdot 57,3^\circ) / (\beta \cdot \cos \theta)$$

Therein, K signifies a constant and β the half-width of the peak, measured in degree ($^\circ$) (the factor 57.3 is founded in the way of calculation using radians, whereby $1 \text{ rad} = 360^\circ/2\pi = 57,3^\circ$). The value of K lies between 0.89 and 1.39 and may roughly be assumed as 1.

The *Scherrer-equation* is based on the assumption that the analyzed product consists of a crystal powder where the single crystallites are randomly disposed. It relies on a publication in the year 1915 [10] (wherein, however, no deduction is given), and says that a peak becomes the wider the smaller the crystallites are (from experience, then the peak simultaneously becomes less high). Too small crystallites are not at all registered by the instrument; thus they are *X-ray amorphous*. Moreover, the formula has to be

die Kantenlänge d_0 der Elementarzelle (Gitterkonstante) berechnen, und umgekehrt.

Bei reinem Gold ergibt sich so eine Kantenlänge von 0,408 nm, wenn der Literaturwert von 0,2355 nm für die {111}-Ebenen mit $\sqrt{3}$ multipliziert wird. Dieser Wert ist leicht verifizierbar, indem die Kantenlänge der Elementarzelle unter Verwendung von Dichte, Atommasse und *Avogadro-Konstante* berechnet wird.

Die Intensität eines Peaks kann zwar als relatives Maß beim Vergleich verschiedener, mit der gleichen Apparatur aufgenommenen Spektren dienen. Da sie jedoch nicht nur von der Art des Kristallgitters, sondern auch von verschiedenen äußeren, schwer normierbaren Faktoren wie der Intensität der verwendeten Strahlung und der Empfindlichkeit des verwendeten Detektors abhängt, stellt sie keine materialspezifische Kennzahl dar. Immerhin lässt sich prinzipiell sagen, dass eine hohe Intensität meist mit einer guten Schichtqualität einhergeht. Für jeden Gittertyp gibt es Standardwerte für die auf die einzelnen Netzebenen bezogenen relativen Intensitäten. Bei galvanischen Schichten weichen die Intensitäten wegen der erwähnten unterschiedlichen Orientierung der Kristallite (Textur) meist erheblich von jenen ab, was auch die folgenden Beispiele zeigen.

Ein zusätzliches Kriterium ist die Halbwertsbreite eines Peaks. Die zu ihrer Berechnung existierende Relation, die so genannte *Scherrer-Gleichung*, macht eine Aussage über die mittlere Kristallitgröße bzw. -dicke D in senkrechter Richtung zur beugewirksamen Gitterebene:

$$D = (K \cdot \lambda \cdot 57,3^\circ) / (\beta \cdot \cos \theta)$$

wobei K eine Konstante ist und β die Breite des Peaks auf halber Höhe, gemessen in Grad ($^\circ$) (der Faktor 57,3 rührt daher, dass mit Radianen gerechnet wird, wobei $1 \text{ rad} = 360^\circ/2\pi = 57,3^\circ$). Der Wert für K liegt zwischen 0,89 und 1,39 und kann näherungsweise gleich 1 gesetzt werden.

Die *Scherrer-Gleichung* beruht auf der Annahme, dass es sich beim untersuchten Objekt um ein Kristallpulver handelt, wo die einzelnen Kristallite ungeordnet vorliegen. Sie geht auf eine Publikation aus dem Jahre 1915 zurück [10] (allerdings fehlt dort die Herleitung) und besagt, dass ein Peak umso breiter wird, je kleiner die Kristallite sind (der Peak wird dabei erfahrungsgemäß auch weniger hoch.) Allzu kleine Kristallite werden vom Gerät nicht mehr registriert; man nennt sie daher *röntgenamorph*. Auch

considered cautiously – especially with respect to galvanic layers – while it predicts for an infinite large crystal a zero half-width of the peak which cannot be right since even then a minimum peak-width is to be expected. Besides, the peak becomes wider when the layer is arched, i.e. when the layer has been deposited on a tube or on a bar.

Finally, as the decisive criterion for the presence of alloys comprising substitution-type mixed crystals – especially for such between partners exhibiting a cubic-face centered lattice – *Vegard's rule* may be applied which is approximately valid for any net-plane:

$$d_{\text{Legierung}} = \kappa_A d_A + \kappa_B d_B$$

Herein, A and B indicate the alloying partners, and κ_A and κ_B the relevant mole fractions. For the distances within the alloying partners, literature values [11] may be inserted. This rule says that, for a certain type of net-planes (identified by the *Miller-indices*), in the alloy the distance between them is given by the sum of the relevant net-plane-distances in the singular components, proportional to their mole fractions. When additional X-ray amorphous crystallites are present, such an interpretation is obviously not feasible or at least not exact.

4 Example hard-gold (copper/gold/cadmium)

The here described hard gold layers – containing the components copper, gold and cadmium – have been deposited at the *Collini AG*, Dübendorf (CH) according to its traditional *Galvatronic*[®]-process relying to *W. Flühmann* et al. Beside these, for the purpose of a comprising investigation, also layers with deviant compositions were deposited, particularly such a one relying to a competing product (named *CF*). The depositions were made partly in the laboratory (on a rotating cylindrical electrode, Ø 15 mm) and partly with a special pilot apparatus on a rotating cylinder (Ø 60 mm) being prepared in such a way that appropriate steel-discs could be mounted allowing subsequent analyses.

Simultaneously to the XRD-spectra, the chemical compositions of the relevant layers have been determined. For this purpose, they were stripped, and the resulting solutions were analyzed (by means of

ist die Formel insofern mit Vorsicht zu genießen – besonders bei galvanischen Schichten –, als sie bei einem unendlich großen Kristall die Peak-Breite Null voraussagt, was nicht stimmen kann, denn auch hier ist eine bestimmte, minimale Peakbreite zu erwarten. Diese nimmt bei einer Wölbung der Schicht zu, also immer dann, wenn zum Beispiel auf ein Röhrchen oder auf einen Stift abgeschieden worden ist.

Als entscheidendes Kriterium für das Vorliegen von Legierungen, die Substitutionsmischkristalle aufweisen, wie bei solchen zwischen Partnern mit einem kubisch-flächenzentrierten Gitter, kann die für jede Netzebene näherungsweise gültige *Vegard'sche Regel* herangezogen werden:

$$d_{\text{Legierung}} = \kappa_A d_A + \kappa_B d_B$$

wobei A und B die beiden Legierungspartner bezeichnen und κ_A und κ_B die entsprechenden Molenbrüche. Für die Netzebenenabstände der Legierungspartner können Literaturwerte [11] eingesetzt werden. Die Regel besagt, dass bei einem bestimmten (durch die *Miller-Indizes* gekennzeichneten) Netzebenenabstand einer Legierung der Netzebenenabstand molmengenproportional aus den Netzebenenabständen der einzelnen Komponenten zusammengesetzt ist. Falls röntgenamorphe Kristallite vorhanden sind, ist eine derartige Auswertung offensichtlich nicht möglich oder aber ungenau.

4 Beispiel Hartgold (Gold/Kupfer/Kadmium)

Die hier zugrunde gelegten Hartgoldschichten mit den Komponenten Kupfer, Gold und Kadmium wurden bei der *Collini AG*, Dübendorf (CH), nach dem an sich schon lange bekannten, auf *W. Flühmann* et al. zurückgehenden *Galvatronic*[®]-Prozess abgeschieden. Daneben wurden zwecks umfassender Untersuchung auch Schichten mit abweichender Zusammensetzung erzeugt, insbesondere eine Schicht nach dem Verfahren *CF* eines Wettbewerbers. Die Abscheidungen erfolgten im Labormaßstab (auf einer rotierenden Zylinderelektrode, Ø 15 mm) sowie in einer speziellen Pilotapparatur auf einem rotierenden Zylinder (Ø 60 mm), in welchen unter anderem ebene, für die anschließenden Analysen geeignete Stahlscheiben eingelassen werden konnten.

Parallel zu den XRD-Spektren wurde die chemische Zusammensetzung der entsprechenden Schichten ermittelt. Hierzu wurden sie gestrippt und die Lösungen analysiert (mittels Atomabsorptionsspektrosko-

atomic adsorption spectroscopy). For avoiding distortions due to the substratum, such a one was used containing no components being present in the deposited layers, namely steel. However, since in most cases the layers were thicker than 5 μm , the substratum did not shine through. Moreover, some additional tests were made, particularly the ductility test according to [2] (using brass-sheets as substrates).

An extensive layer-characterization had already been made by *Flühmann* and co-workers considering XRD-results, too [12]. Typical for these layers was and is the phenomenon, that – like in spectrum (Fig. 7) – only one single peak is visible being related to the $\{111\}$ -plane in the cubic face-centered crystal system, lying between the peak of pure gold (red reference line at $2\theta = 38.19^\circ$) and pure copper (blue reference line at $2\theta = 43.30^\circ$). Further, theoretically expected peaks are almost entirely absent (especially such a one which may be attributed to the $\{200\}$ -planes, lying between that one of gold (red, at $2\theta = 44.39^\circ$) and that one of copper (at $2\theta = 50.43^\circ$). This gives evidence, on one hand, that a true alloy is present and, on the other hand, that this plane is predominant leading to a laminar, so-called *epitaxial texture*. Furthermore, in spectrum (Fig. 7) is striking that no cadmium-peak appears letting suggest that cadmium – exhibiting a hexagonal structure by nature – either is co-existing but X-ray amorphous, or substituting other atoms in the lattice that would explain the excellent effect as *junior-partner* in copper-gold alloys.

The numerical exploitation of spectrum (Fig. 7) gives to following results:

Distance d between the net-planes according to *Bragg* with $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$:

$$2\theta = 40.0^\circ \rightarrow \theta = 20.0^\circ \rightarrow \sin\theta = 0.3420 \rightarrow$$

$$d = \lambda/2\sin\theta = 0.15406/(2 \cdot 0.3420) = 0.2252 \text{ nm}$$

$$\text{Lattice constant } d_0 = d \cdot (1+1+1)^{1/2} = 0.3900 \text{ nm}$$

$$\text{Half-width of the peak: } \beta = 1.1^\circ$$

$$\text{Size } D \text{ of crystallites according to } \textit{Scherrer}: \cos\theta = \cos 20^\circ = 0.9397 \rightarrow D = \lambda \cdot 57.3/(\beta \cdot \cos\theta) = 8.5 \text{ nm}$$

Application of *Vegard's rule*:

For the relevant $\{111\}$ -planes there exist the following standard d -values:

$$\text{for gold: } 0.2355 \text{ nm}$$

$$\text{for copper: } 0.2088 \text{ nm}$$

pie). Damit keine Verfälschungen durch die Unterlage auftraten, wurde auf Stahl abgeschieden. Da die Schichten meist dicker als 5 μm waren, schimmerte die Unterlage bei den XRD-Spektren nicht durch. Darüber hinaus wurden weitere Tests durchgeführt, wie ein Biegetest zur Ermittlung der Dehnbarkeit gemäß [2], wobei zu diesem Zwecke in der Abscheidvorrichtung Messingbleche eingesetzt wurden.

Eine weitgehende Schichtcharakterisierung erfolgte schon von *Flühmann* und Mitarbeitern, auch unter Berücksichtigung von XRD-Resultaten [12]. Diese Schichten waren bzw. sind dadurch gekennzeichnet, dass – wie in *Abbildung 7* – praktisch nur ein einziger Peak sichtbar ist – und zwar derjenige der $\{111\}$ -Ebene im kubisch-flächenzentrierten Kristallsystem. Dieser Peak liegt zwischen dem von reinem Gold (rote Referenzlinie bei $2\theta = 38,19^\circ$) und dem von reinem Kupfer (blaue Referenzlinie bei $2\theta = 43,30^\circ$). Weitere, theoretisch zu erwartende Peaks fehlen fast vollständig (z. B. ein den $\{200\}$ -Ebenen zuzuordnender Peak, der zwischen dem von Gold (rot, bei $2\theta = 44,39^\circ$) und dem von Kupfer (blau, bei $2\theta = 50,43^\circ$) zu erwarten wäre). Dies beweist einerseits, dass eine echte Legierung vorliegt, und andererseits, dass diese eine Ebene vorherrscht, was eine laminare, so genannte *epitaxiale Textur* impliziert. Zudem fehlen im Spektrum Kadmium-Peaks; Kadmium weist eine hexagonale Gitterstruktur auf. Dies lässt schließen, dass das Kadmium entweder röntgenamorph vorliegt oder aber dass einzelne Atome durch Kadmiumatome substituiert werden, was die vorzügliche Wirkung von Kadmium als *Junior-Legierungspartner* bei Kupfer/Gold-Legierungen erklären würde.

Die numerische Auswertung des Spektrums in *Abbildung 7* ergibt folgende Werte:

$$\text{Netzebenenabstand } d \text{ nach } \textit{Bragg} \text{ bei } \lambda = 0,15406 \text{ nm:}$$

$$2\theta = 40,0^\circ \rightarrow \theta = 20,0^\circ \rightarrow \sin\theta = 0,3420 \rightarrow$$

$$d = \lambda/2\sin\theta = 0,15406/(2 \cdot 0,3420) = 0,2252 \text{ nm}$$

$$\text{Gitterkonstante } d_0 = d \cdot (1+1+1)^{1/2} = 0,3900 \text{ nm}$$

$$\text{Halbwert-Linienbreite: } \beta = 1,1^\circ$$

$$\text{Kristallitgröße } D \text{ nach } \textit{Scherrer}: \cos\theta = \cos 20^\circ = 0,9397 \rightarrow D = \lambda \cdot 57,3/(\beta \cdot \cos\theta) = 8,5 \text{ nm}$$

Anwendung der *Vegard'schen Regel*:

Für die jeweilige $d\{111\}$ -Ebene gelten folgende Standardwerte:

$$\text{für Gold: } 0,2355 \text{ nm}$$

$$\text{für Kupfer: } 0,2088 \text{ nm}$$

Tab. 1: Amounts of alloy metals according to spectra Fig. 7

Tab. 1: Anteile der Legierungspartner aus Spektrum Abb. 7

	Gold	Copper	Cadmium
Weight-% / Gewichts-%	74.6	20.5	4.9
Atomic-% / Atom-%	50.9	43.3	5.8
Atomic-ratio / Atom-Verhältnis Au/Cu	54.0 %	46.0 %	–

Based on the separately determined weight-percentages, the values atomic-percentages in *Table 1* can be calculated, whereby the cadmium is not to be regarded for *Vegard's rule*.

Inserting the standard values and the cursively printed percentage, the following value for the distance between the net-planes is got:

$$(0.2355 \text{ nm} \cdot 0.540) + (0.2088 \text{ nm} \cdot 0.460) = 0.2232 \text{ nm}$$

Thus the calculated value differs from the measured one (0.2252 nm) by 0.9 % only.

4.1 Comparison of spectra

In contrast to the above mentioned case, in spectrum of product CF (*Fig. 8*) the main peak practically coincides with the relevant (red) reference peak of gold, and no shift versus the (blue) reference peak of copper is apparent. Yet, if an alloy were present, this should have to be the case even though the copper content is considerably lower than the copper content in the former case of spectrum in *Figure 7* (only 7.6 % copper, compared to 20.9 %). However, the existence of this copper is not at all perceptible in the spectrum, and thus the copper has to be assumed as X-ray amorphous. The cadmium being present in a relatively high concentration (9.1 %) seems to be X-ray amorphous, too. Indeed, this cannot be decided owing to the cadmium-reflex at the (hexagonal) {100}-planes at theoretically $2\theta = 37.58^\circ$ since the main gold peak at $2\theta = 38.19^\circ$ (relying to the {111}-planes) is too close. However, at $2\theta = 47.80^\circ$ there should be a further cadmium peak relying to its {200}-planes, but it is obviously absent. (The weak peak at 44.4° is due to the {200}-planes of gold). Therefore, considering spectrum in *Figure 8* not a real mono-phase alloying like in the case of spectrum in *Figure 7* but only a pseudo mono-phase alloying can be ascertained. Moreover the main peak is less intensive, and in view of the presence of several different gold peaks the epitaxy is less distinct. These effects may be the reasons why the second layer is less ductile than the first (approx. 2 % compared to approx. 3,5 %).

Aufgrund der separat ermittelten Gewichtsprozent lassen sich die in *Tabelle 1* zusammengestellten Atomprozent berechnen, wobei das Kadmium für die *Vegard-Regel* nicht zu berücksichtigen ist.

Unter Verwendung der Standardwerte sowie der ermittelten Prozentzahlen berechnet sich folgender Gitterabstand:

$$(0,2355 \text{ nm} \cdot 0,540) + (0,2088 \text{ nm} \cdot 0,460) = 0,2232 \text{ nm}$$

Der berechnete Wert weicht vom Messwert (0,2252 nm) also lediglich um 0,9 % ab.

4.1 Vergleich der Spektren

Im Gegensatz zum obigen Fall ist beim Spektrum für das Produkt CF (*Abb. 8*) keine Verschiebung des praktisch an der Stelle des (roten) Gold-Referenzpeaks auftretenden Hauptpeaks in Richtung (blauer) Kupfer-Referenzpeak feststellbar. Falls eine Legierung vorläge, müsste dies aber der Fall sein, auch wenn hier der Kupfergehalt erheblich geringer ist als im ersten Fall (lediglich 7,6 % Kupfer im Vergleich zu 20,9 %). Dieses Kupfer ist jedoch im Spektrum (*Abb. 7*) nicht sichtbar, also röntgenamorph. Auch das in hoher Konzentration (9,1 %) vorliegende Kadmium scheint röntgenamorph zu sein. Dies lässt sich zwar aufgrund seines den (hexagonalen) {101}-Ebenen zuweisbaren Hauptpeaks nicht sagen, denn der entsprechende Referenzpeak ($2\theta = 37,58^\circ$) liegt zu nahe beim {111}-Referenzpeak von reinem Gold ($38,19^\circ$). Doch bei $47,80^\circ$ müsste ein weiterer, auf die {102}-Ebenen zurückgehender Peak sichtbar sein, was aber nicht der Fall ist (das schwache Signal bei ca. $44,4^\circ$ ist auf die Reflexion an den {200}-Ebenen von Gold zurückzuführen). Beim Spektrum (*Abb. 8*) dieser Schicht ist somit keine wirkliche, sondern nur eine pseudo-einphasige Legierungsbildung feststellbar wie bei der Schicht (*Abb. 7*) gezeigten Spektrens. Auch ist die Peakintensität sowie die Epitaxie geringer, was sich im Auftreten von Nebenpeaks äußert. Dies dürfte auch der Grund sein, weshalb jene zweite Schicht weniger gut dehnbar ist als die erste (ca. 2 % im Vergleich zu ca. 3,5 %).

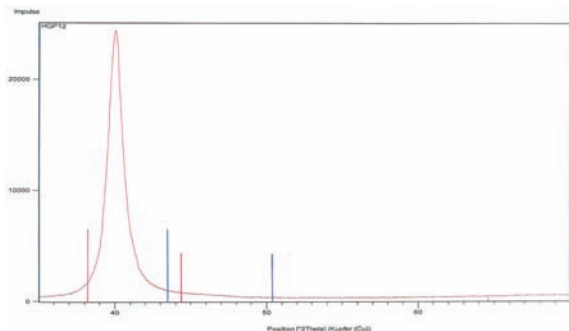


Fig. 7: XRD-spectrum of a monophase layer; 20,5 % Cu / 4,9 % Cd; epitactic

Abb. 7: XRD-Spektrum einer einphasigen Schicht; 20,5 % Cu / 4,9 % Cd; epitaktisch

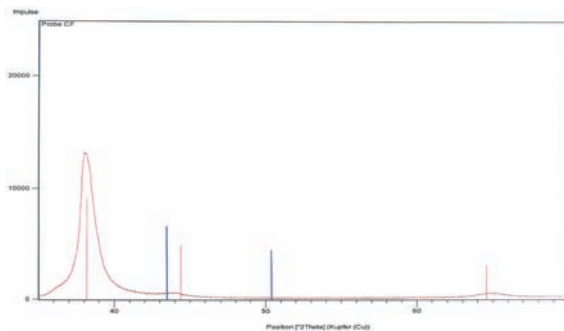


Fig. 8: XRD-spectrum of a pseudo monophase layer; 7,6 % Cu / 9,1 % Cd; not alloyed

Abb. 8: XRD-Spektrum einer pseudo-einphasigen Schicht; 7,6 % Cu / 9,1 % Cd; unlegiert

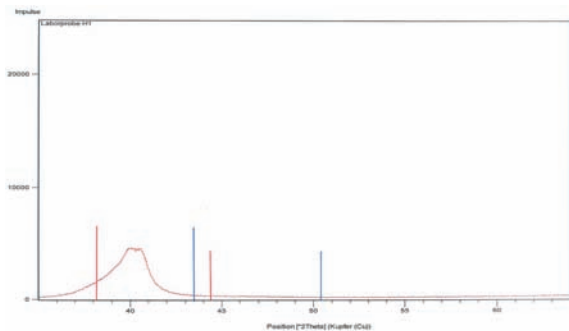


Fig. 9: XRD-spectrum of a polyphase layer on a tube; 22,7 % Cu / 4,8 % Cd

Abb. 9: XRD-Spektrum einer mehrphasigen Schicht auf Röhrechen; 22,7 % Cu / 4,8 % Cd

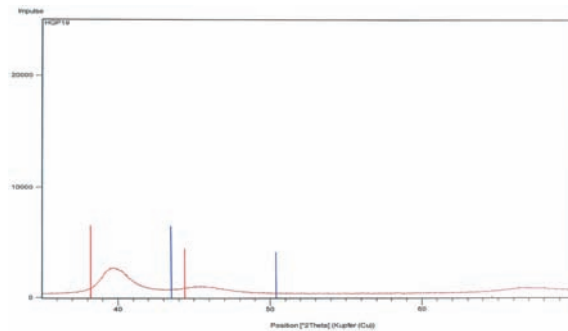


Fig. 10: XRD-spectrum of a monophase layer of poor quality; 23,0 % Cu / 7,0 % Cd

Abb. 10: XRD-Spektrum einer einphasigen Schicht schlechter Qualität; 23,0 % Cu / 7,0 % Cd

Spectrum in *Figure 9* shows a case where alloying occurred but not in one single phase. Rather two peaks are visible at about $2\theta = \text{ca. } 40^\circ$, both exhibiting approximately the same intensities. Over all, the intensities are considerably lower than in the former two cases of spectrum in *Figure 7* and *8*, that which may probably be explained by the co-existence of two phases as well as by the arched form of layer due to the use of a relatively small tube ($\varnothing 15 \text{ mm}$) as a substrate.

Spectrum in *Figure 10* concerns a poorly grown layer, due to a contamination of the bath. The poor quality was evident not only visually but also by exhibiting a high brittleness and the lack of ductility. The spectrum is characterized by a low intensity of

Ein weiteres Spektrum (*Abb. 9*) zeigt einen Fall, wo zwar Legierungsbildung eingetreten ist, aber keine Einphasigkeit vorliegt. Vielmehr sind zwei etwa gleich intensive Peaks bei $2\theta = \sim 40^\circ$ sichtbar, entsprechend zweier verschiedener Phasen. Insgesamt sind die Intensitäten erheblich geringer als bei den ersten beiden Fällen, was auf die Doppelphasigkeit und darauf zurückzuführen sein dürfte, dass es sich hier um eine Laborabscheidung auf ein Röhrechen mit relativ geringem Durchmesser handelt.

Das Spektrum in *Abbildung 10* betrifft eine infolge Elektrolytverunreinigung äußerst schlecht geratene Schicht. Die schlechte Qualität war mit bloßem Auge erkennbar, äußerte sich aber auch in großer Sprödigkeit bzw. mangelnder Dehnbarkeit. Das Spektrum

the main peak, combined with a large half-width and a relatively intense side peak.

5 Summary

Between the structure of crystals and their physical properties such as hardness or ductility, a certain but not obvious coherence exists. This is also the case at galvanically deposited layers, in particular at polycrystalline ones. Especially, it is not feasible to decide on basis of a chemical analysis determining whether, in a concrete case, an alloy is present or only a mixture. This determination is solely possible by means of X-ray diffractometry (XRD) whereby the phenomenon of X-ray scattering on crystal lattices is utilized. As an elucidation for galvanic applications, a short introduction in crystallography as well as in X-ray diffractometry is given and exemplified by some spectra of galvanically deposited copper-gold-cadmium layers (here named *hard-gold*). Thereby the coherence to the layer quality as well as the difference to ordinary crystallites is explained, in particular with respect to *epitaxy* for which an excellent example is delivered.

References / Literatur

- [1] T. Allmendinger: Zur Charakterisierung galvanischer Schichten, Teil I: Einheiten der Härtemessung, Galvanotechnik 99 (2008)8, S. 1878-1883
- [2] T. Allmendinger: Zur Charakterisierung galvanischer Schichten, Teil II: Duktilität und Flexibilität, 99(2008)9, S. 2143-2148
- [3] T. Allmendinger: Zur Charakterisierung galvanischer Schichten, Teil IV: Tribologische Eigenschaften, erscheint demnächst in dieser Zeitschrift
- [4] A. F. Bogenschütz / U. George: Galvan. Legierungsabscheidung und Analytik, Leuze Verlag 1982
- [5] Nasser Kanani: Galvanotechnik, Carl Hanser Verlag 2000
- [6] W. Kleber / H.-J. Bantsch / J. Bohm: Einführung in die Kristallographie, 18. Aufl., Verlag Technik Berlin (Oldenbourg) 1998
- [7] Ph. Hasler / Th. Allmendinger: Morphological effects on electrodeposited Pd-Ag-films due to the electroplating conditions, Surface and Coating Technology, 58 (1993) 185-192
- [8] siehe dazu [7], S. 134-136
- [9] Dettner/Elze: Handbuch der Galvanotechnik, Band III S. 455 ff., Carl Hanser Verlag 1969

ist gekennzeichnet durch eine geringe Intensität des Hauptpeaks, verbunden mit großer Linienbreite, und einem relativ intensiven Nebenpeak.

5 Zusammenfassung

Zwischen Kristallstruktur und makrophysikalischen Eigenschaften wie Härte oder Dehnbarkeit besteht ein gewisser, wenn auch nicht immer eindeutiger Zusammenhang. Dies trifft nicht zuletzt auch zu auf galvanisch abgeschiedene Schichten, namentlich auf polycrystalline. Ob in einem konkreten Falle eine Legierung vorliegt oder lediglich eine Mischung, lässt sich aufgrund einer bloßen chemischen Analyse der Zusammensetzung nicht sagen. Dies ist lediglich mittels Röntgendiffraktometrie (XRD = X-Ray-Diffraction) feststellbar, welche die Beugungerscheinungen von Röntgenstrahlung an Kristallgittern ausnützt. Zur Erläuterung für galvanische Anwendungen wird anhand von hier als *Hartgold* bezeichneten Kupfer/Gold/Kadmium-Legierungen eine kurze Einführung in die Kristallographie einerseits und eine solche in die Röntgendiffraktometrie andererseits gegeben und an XRD-Diagrammen am Beispiel von galvanisch erzeugten Schichten gezeigt. Dabei wird einerseits Bezug auf die Qualität der Schichten und andererseits auf die Eigenheiten solcher Schichten im Vergleich zu normalen Kristallen genommen, insbesondere auf das Phänomen der *Epitaxie*, wofür ein exzellentes Beispiel vorliegt.

- [10] Paul Scherrer: Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen: Mathematisch Physikalische Klasse 1:98, 1918
- [11] Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 15/33
- [12] S. Steinemann, W. Flühmann und W. Saxer: Verschleissverhalten und Struktur von galvanischen Edelmetallniederschlägen, Metalloberfläche 29 (1975), Heft 4

Contact / Kontakt

Collini AG, CH-8600 Dübendorf; www.collini.eu