

Abb. 6. Anregungsfunktion der H_{α} - bzw. D_{α} -Linie der BALMER-Serie beim Stoß von He^+ auf leichten und schweren Wasserstoff.

Welche der beiden Gleichungen den Anregungsmechanismus richtig beschreibt, ist mit Bestimmtheit nicht zu sagen. Aus dem Anstieg der angeregten Lichtintensität mit kleiner werdender Stoßgeschwindigkeit (Abb. 6) darf man jedoch schließen, daß der Prozeß 1 (Anregung bei der Umladung) allein oder in Verbindung mit Prozeß 2 auftritt.

Diese Arbeit wurde im I. Physikalischen Institut der Technischen Universität, Berlin-Charlottenburg, durchgeführt. Herrn Prof. Dr. H. BOERSCH sei an dieser Stelle für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit sowie für viele anregende Diskussionen herzlich gedankt.

Unser besonderer Dank gilt auch der Studienstiftung des Deutschen Volkes für die großzügige Gewährung eines Stipendiums.

Zur Orientierung von Metallaufdampfschichten auf Kupfereinkristallflächen (nach Beobachtungen mit Elektroneninterferenzen)

VON OSWALD HAASE

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg
(Z. Naturforschg. 11 a, 862–864 [1956]; eingegangen am 6. September 1956)

Kupfer-(111)-Einkristallflächen, die vorher durch elektrolytische Politur geebnet sind, werden innerhalb der Elektroneninterferenzapparatur, die mit einer Kathodenzerstäubungsanlage kombiniert ist, von den Verunreinigungen des Polierbades befreit. Auf die so gereinigten Einkristalloberflächen werden die Metalle Cu, Ag, Au, Pd, Fe und Zn aufgedampft. Es zeigt sich im Gegensatz zu nur elektrolytisch polierten Flächen eine vollständige Orientierung dieser Schichten zur Kupferoberfläche. Folgende Orientierungen werden gefunden: Bei den flächenzentrierten Metallen legt sich die (111)-Fläche auf die Kupferoberfläche und setzt die Orientierung des Kupfergitters fort. Es wird dabei Zwillingsbildung nach der (111)-Fläche beobachtet. Das (raumzentrierte) Eisen legt sich mit der (110)-Fläche auf die (111)-Kupferoberfläche, so daß $[001]_{Fe}$ parallel zu einer der drei gleichwertigen $[110]$ -Richtungen des Kupfers in der Berührungsfläche ist. Beim Zink wächst die c -Ebene in Einkristallorientierung auf die (111)-Kupferoberfläche auf.

Die Wirksamkeit der Kathodenzerstäubung zur Gewinnung von gereinigten Metallkristalloberflächen hatte sich bei der Abtragung der passivierenden Schicht von elektrolytisch polierten Kupferoberflächen erwiesen. Während nur elektrolytisch polierte Kupferoberflächen auch nach mehrtägiger Lagerung an Luft kein Oxyd zeigten, konnte an Flächen, die vorher kathodenzerstäubt waren, der aufgewachsene Kupfer-Oxydulfilm nachgewiesen werden¹.

Die Wiederholung der Versuche, bei der die Zerstäubung innerhalb der Elektronenbeugungsapparatur durchgeführt wurde, ergab, daß sich die Kupferoxydulschicht wie vermutet erst nach dem Belüften

und nicht während des Zerstäubens bildet². In der vorliegenden Arbeit wurden diese durch Kathodenzerstäubung behandelten Flächen als Unterlage für Metallaufdampfschichten benutzt und festgestellt, ob eine Orientierung der Metallaufdampfschicht bei Zimmertemperatur eintritt und wie weit diese von der Behandlung der Unterlage mittels Kathodenzerstäubung abhängig ist.

I. Apparatur

Als Interferenzapparatur wurde eine bereits früher beschriebene² verwendet, an deren Objektraum eine

¹ H. WESEMEYER u. H. RAETHER, Naturwiss. 39, 398 [1952].

² A. LADAGE, Z. Phys. 144, 354 [1956].



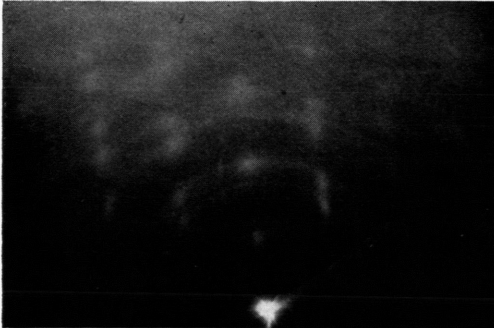


Abb. 1. Elektrolytisch polierte Kupfer-(111)-Oberfläche nach Bedampfen mit Kupfer. Nur ein kleiner Teil der Kristallite der Aufdampfschicht ist parallel zu Unterlage orientiert (mit Zwillingsbildung nach der (111)-Ebene), die übrigen sind regellos verteilt.

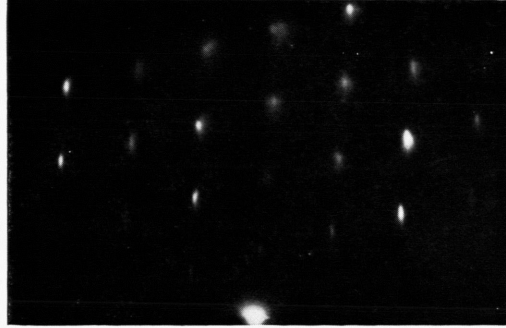


Abb. 2. Elektrolytisch polierte Kupfer-(111)-Fläche nach Reinigung durch Kathodenzerstäubung. Sie dient als Ausgangsfläche für die weiteren Versuche.

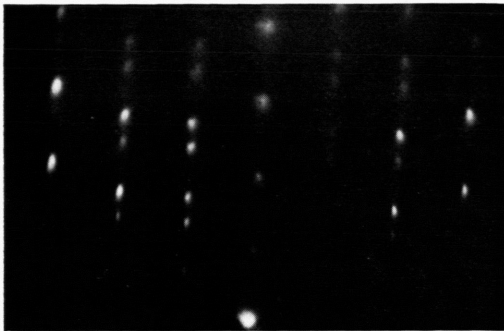


Abb. 3. Kupferaufdampfschicht auf einer kathodenzerstäubten Kupfer-(111)-Oberfläche. Die Kristallite schlagen sich orientiert nieder. Die Zwillingsbildung der Kupferaufdampfschicht erfolgt nur nach derjenigen (111)-Ebene, die gleichzeitig auch makroskopische Oberfläche ist.

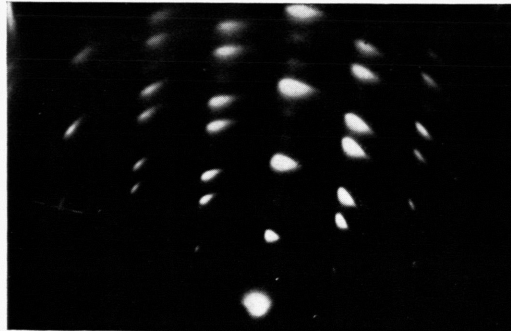


Abb. 4. Kupferaufdampfschicht wie in Abb. 3, jedoch bei schrägem Auftreffen des Dampfstrahles. Die (111)-Achse der Aufdampfschicht neigt sich zum Strahl.

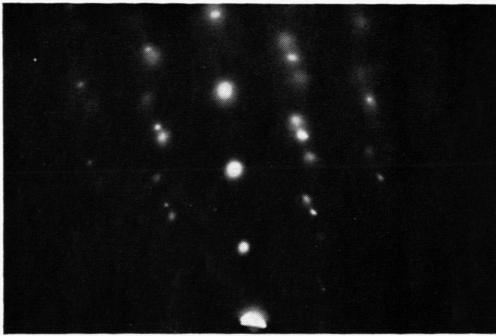


Abb. 5. Eisenschicht aufgedampft auf eine kathodenzerstäubte Kupfer-(111)-Fläche. Die Kupferreflexe sind noch zu erkennen. Über die Orientierung zueinander vgl. den Text und Abb. 6.

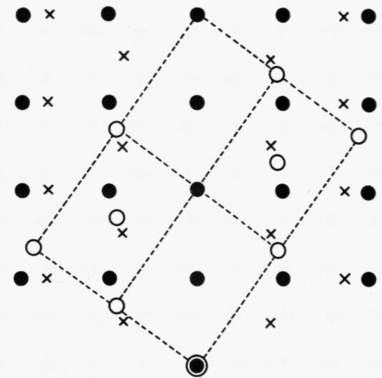
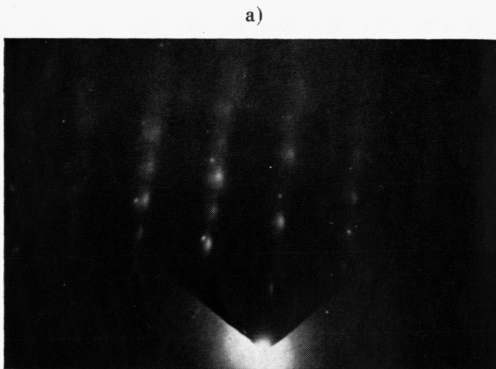
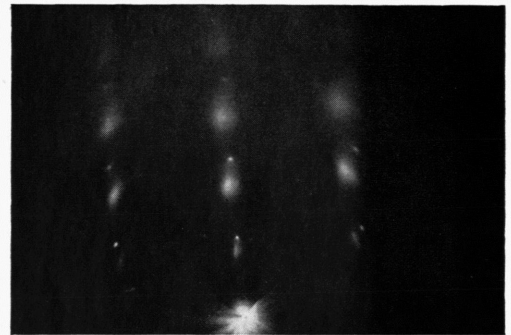


Abb. 6. Schematische Darstellung des Interferenzbildes Abb. 5; ○ Reflexion an der Kupfer-(111)-Fläche im [110]-Azimuth, ● Reflexion an der Eisen-(110)-Fläche im [100]-Azimuth, × Reflexion an der Eisen-(110)-Fläche im [111]-Azimuth.



a)



b)

Abb. 7. Zinkaufdampfschicht auf kathodenzerstäubter Kupfer-(111)-Fläche. Die Kupferreflexe sind noch als scharfe Punkte zu erkennen. Die Netzebenen sind parallel orientiert. a) Aufnahme im [110]-Azimuth des Kupfers, b) im [112]-Azimuth.

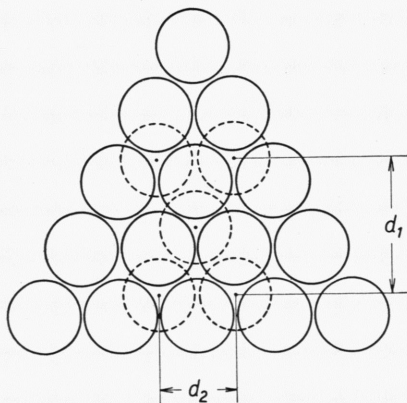


Abb. 8. Darstellung der Anordnung der Eisenatome (gestrichelte Kreise) auf der Kupferoberfläche (ausgezogene Kreise) auf Grund des Interferenzbildes Abb. 5. Es gibt drei gleichwertige (um 120 Grad gedrehte) Orientierungen der Eisenkristallite zur Unterlage, da diese eine dreifache Symmetrie besitzt. Die (110)-Fläche des Eisens hat eine besonders gute Übereinstimmung mit der Atomanordnung in der Kupfer-(111)-Fläche. Es ist $d_1^{\text{Cu}} = d_1^{\text{Fe}} = 4,04 \text{ \AA}$ und $d_2^{\text{Cu}} = 2,55 \text{ \AA}$ etwa gleich $d_2^{\text{Fe}} = 2,48 \text{ \AA}$.

Kathodenzerstäubungsanlage³ angesetzt ist. Die Ionenquelle konnte senkrecht unter den Unterlagenkristall geschwenkt werden. Dieser brauchte also aus seiner Lage zum Elektronenstrahl nicht bewegt zu werden. Nach Beendigung der Zerstäubung konnte ohne Belüften der Apparatur an die Stelle der Ionenquelle ein Aufdampfofen geschwenkt werden, der vorher mit dem Aufdampfmetall beschickt wurde. Der Inhalt des Aufdampfens wurde hinter einer Blende vorher umgeschmolzen, um etwaige leichtflüchtige Verunreinigungen vor Beginn des Aufdampfvorganges zu entfernen. Eisen wurde von Wolframdraht verdampft, die übrigen Metalle von Tantalschiffchen.

II. Herstellung der Kupfereinkristalloberfläche

Die Kupfer-(111)-Oberfläche wurde in Orthosphosphorsäure, Dichte 1,5, mit 1,75 Volt einige Minuten poliert, bis die vom Abschneiden und Anschleifen entstehenden Trümmer abgetragen waren und der ungestörte Einkristall freilag. Die beim Herausnehmen aus dem Bad anhaftenden Reste der Spülflüssigkeit wurden abgeschleudert. Der Kristall wurde in den Kristallhalter der Elektronenbeugungsapparatur eingesetzt und auf einige 10^{-5} Torr evakuiert. Zerstäubt wurde in 10^{-3} Torr Argon mit 1,5 kV bis 4 kV Nachbeschleunigungsspannung und einigen $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ für die Dauer von 30 sec bis 5 min. Das entspricht einer Abtragung von etwa $1 \text{ \AA}/\text{sec}$, wenn man annimmt, daß ein Ion ein Atom heraus schlägt. Die Erwärmung des Kupferkristalls durch die auftreffenden Ionen war gering. Das Thermoelement in einer Bohrung des Kristalls gab bei stärkster Belastung ca. 10°C Übertemperatur.

III. Aufdampfversuche

a) Kupfer, Silber, Gold, Palladium (flächenzentriert)

Als erstes wurde Kupfer aufgedampft, und zwar zunächst auf die unzerstäubte Kupferoberfläche (Abb. 1 *). Neben der kantenparallelen Orientierung mit Zwillingsbildung nach (111) findet man den größeren Teil der Kristallite unorientiert. Wurde eine kathodenzerstäubte Oberfläche (Abb. 2) verwendet, so traten die Ringe nicht auf (Abb. 3). Die gleichen Ergebnisse wurden beim Aufdampfen der flächenzentrierten Metalle Ag, Au und Pd erhalten. Die Kristalle der Aufdampfschichten besaßen die normalen Gitterkonstanten. Angleichungen an die Gitterkonstante der Kupferunterlage wurden hier nicht festgestellt. In allen Versuchen wurde darauf geachtet, daß der Dampfstrahl senkrecht auf die Kupferoberfläche auftraf, weil im Fall der Kupfer-

aufdampfschicht beobachtet wurde, daß sich sonst die [111]-Achse der Aufdampfschicht zur Richtung des Dampfstrahls neigt (Abb. 4).

b) Eisen (raumzentriert)

Um die Orientierung eines raumzentrierten Metalls zu ermitteln, wurde auf die durch Kathodenzerstäubung gereinigte Kupferoberfläche Eisen aufgedampft. Abb. 5 gibt das Interferenzbild der Aufdampfschicht wieder. Die Kupferunterlage ist noch zu erkennen. Die Zugehörigkeit der Reflexe zu den einzelnen Orientierungen ist in Abb. 6 angegeben. Die Orientierung ist folgende: Auf die (111)-Oberfläche der Kupferunterlage legt sich das Eisen mit der (110)-Ebene, so daß die Würfelfkante des Eisens parallel zu jeweils einer der drei gleichwertigen, in der Berührungsebene liegenden Würfelfächendiagonalen des Kupfers liegt, d. h. Ebene $(110)_{\text{Fe}} \parallel (111)_{\text{Cu}}$; Richtung $[001]_{\text{Fe}} \parallel [0\bar{1}1]_{\text{Cu}}$, $[\bar{1}01]_{\text{Cu}}$ oder $[10\bar{1}]_{\text{Cu}}$.

Dann sind in der Berührungsebene auch die Würfelfächendiagonalen des Eisens parallel zu einer der drei in der Kupfer-(111)-Ebene verlaufenden [112]-Richtungen. Ferner sind dann auch die in der Berührungsebene verlaufenden Raumdiagonalen des Eisens zu [110]-Richtungen der Kupfer-(111)-Ebene bis auf einen Winkel von weniger als 3 Grad parallel. Das hat zur Folge, daß im [110]-Azimuth des Kupfers auch die Reflexe von zwei weiteren Orientierungen des Eisens sichtbar sind.

c) Zink (hexagonal)

Als Beispiel eines hexagonalen Metalls wurde Zink als Aufdampfsubstanz verwendet. Hier war der Unterschied zwischen zerstäubter und unzerstäubter Kupferunterlage besonders deutlich. Auf den nach der elektrolytischen Politur sorgfältig gespülten und getrockneten Kupferoberflächen, die brillante Interferenzbilder lieferten, schlug sich die Zinkschicht ausschließlich polykristallin nieder. Wurde jedoch die Kupferoberfläche vor dem Aufdampfen in der Apparatur 2 min lang bei einem Strom von $50 \mu\text{A}$ pro cm^2 mit 2 kV-Argonionen beschossen (die gemessene Temperaturerhöhung des Kristalls war kleiner als 1°C), so ergab sich eine einkristalline Orientierung der Zinkkristallite. Abb. 7 a ist im [110]-Azimuth, 7 b im [112]-Azimuth des Kupfers auf-

³ O. HAASE, Z. Phys. 143, 141 [1955].

* Abb. 1 bis 8 auf Tafel S. 862 a, b.

genommen. Man erkennt, daß es sich nicht um eine Faserstruktur handelt. Die Zinkkristallite liegen mit den c -Ebenen parallel zur (111)-Fläche der Kupferunterlage, und mit der a -Achse zu den [110]-Richtungen des Kupfers in der Berührungsebene.

IV. Diskussion

1. Die Tatsache, daß sich Metallaufdampfschichten auf elektrolytisch polierten Kupferoberflächen erst nach Reinigung durch Kathodenzerstäubung orientiert niederschlagen, zeigt die Anwesenheit einer Deckschicht auf der elektrolytisch polierten Oberfläche an, die bereits bei der Passivität dieser Flächen gegenüber dem Luftsauerstoff bemerkt wurde.

2. Die beobachteten Orientierungen der Aufdampfschichten lassen sich auf Grund der Gitteranalogien verstehen.

a) Im Falle der Zinkaufdampfschicht, der am übersichtlichsten ist, stimmt die erste Ebene des Zinkkristalls bis auf den (4-proz.) Unterschied der Atomabstände in ihrer Atomanordnung mit der obersten Kupfer-(111)-Ebene überein. Wächst der Zinkkristall auf dieser ersten Zinkebene normal weiter, so ist die Orientierung des Zinkkristalls zur Kupferunterlage festgelegt. Sie entspricht der in den Versuchen beobachteten.

b) Auch im Falle der flächenzentrierten Metalle wachsen die in ihrer Atomanordnung bis auf den Unterschied in den Atomabständen übereinstimmenden (111)-Ebenen zusammen. Im Gegensatz zum hexagonalen Gitter ist das flächenzentriert-kubische zur Berührungsebene (c -Ebene = (111)-Ebene) nicht symmetrisch. Die in Abb. 3 auftretenden Zusatz-

punkte bedeuten, daß ein Teil der Kristallite der Aufdampfschicht spiegelbildlich aufgewachsen ist und daher zum Grundgitter in Zwillingstellung steht. Man erkennt am Interferenzbild, daß die Verzwilligung nur nach derjenigen (111)-Ebene auftritt, die auch makroskopische Oberfläche ist.

c) Auch im Fall des Eisens legt sich diejenige Ebene auf die Kupferunterlage, die eine der obersten Kupfernetzebenen möglichst ähnliche Atomanordnung besitzt. Das ist die (110)-Ebene des Eisens (vgl. Abb. 8). Die (100)- und (111)-Ebene des Eisens haben eine ungünstigere Atomanordnung. Überdies stimmen bei der (110)-Anordnung im Gegensatz zum Fall (100) und (111) auch die Netzebenenabstände parallel zur Berührungsebene mit denen der Unterlage gut (2%) überein.

3. Die gefundenen Orientierungen der flächenzentrierten Metalle stimmen überein mit den Ergebnissen der Aufdampfversuche auf Silberoberflächen (die durch Aufdampfen auf erwärmte Glimmerspaltflächen hergestellt wurden)⁴. Die gleiche Orientierung wie im Fall Eisen auf Kupfer wurde bei elektrolytisch auf Kupfer aufgetragenen Chromschichten gefunden⁵. Sie entspricht der Orientierung des (flächenzentrierten) α -Messings zum (raumzentrierten) β -Messing bei der Ausscheidung am Umwandlungspunkt (siehe Anm.⁶).

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg durchgeführt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. H. RAETHER, danke ich für die Anregung und die Förderung der Arbeit.

Für die Unterstützung der Arbeit durch Überlassung von Geräten danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

⁴ R. C. NEWMAN, Dissertation, Universität London. Ich danke Herrn Prof. Dr. BLACKMAN für die Überlassung der Arbeit vor ihrer Veröffentlichung.

⁵ W. COCHRANE, Proc. Phys. Soc., Lond. **48**, 723 [1936].

⁶ G. MASING, Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde, Springer-Verlag 1950, S. 488.