

Entstehungsmechanismus schwarzer Metallaufdampfschichten

Von YOSHIHIKO MIZUSHIMA

Electrical Communication Laboratory
Musashino-shi, Tokio, Japan

(Z. Naturforschg. 16 a, 1260—1261 [1961]; eingegangen am 5. Juni 1961)

Der Entstehungsmechanismus schwarzer Metallschichten, die unter Restgasdruck aufgedampft werden, ist noch nicht geklärt. Kürzlich haben FRITSCHÉ et al.¹ über Wismutruß einige interessante Deutungen mitgeteilt. Da verschiedenartige Metalle (Au, Ag, Bi, Pb, Cd, Zn, Sb, Sn) unter verschiedenen Restgasen (Luft, N₂, A) verschwärzt werden können, müßte man einen sehr allgemeinen Mechanismus annehmen.

Beim Aufdampfen von Au in A wurde eine wolkenförmige Strömung beobachtet², was mit der Angabe von FRITSCHÉ in vollkommenem Einklang steht. Die schwarze Schicht zeigte beim Elektronenbeugungsversuch keinerlei Orientierung und haftete elektronenmikroskopisch nicht fest am Substrat. Das beweist, daß die Goldkristalle schon in der Gasphase gebildet und nacheinander auf das Substrat gehäuft werden. Die Kristallgröße war mit über 100 Å nicht kleiner als beim Vakuumaufdampfen.

Der „kritische“ Gasdruck für die Entstehung der schwarzen Schicht liegt zwischen 0,1 und 1 Torr (Bi/Luft 0,2 Torr, Au/A 0,5 Torr, Ba/A 0,8 Torr, Au/N₂ 0,3 Torr³). Die freie Weglänge der Gasmolekeln ist ca. 10⁻³ cm, was zeigt, daß einmalige Stöße für den Mechanismus nicht ausreichen.

Die Stoßzahl (Z_2) zwischen zwei Gasatomen mit den Molekulargewichten M_1 , M_2 , den Atomdurchmessern d_1 , d_2 und den Teilchendichten N_1 , N_2 ist

$$Z_2 = 2\sqrt{2} \pi N_1 N_2 \left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}} R T.$$

Für eine einzige Atomart gilt

$$2 Z_2 = 4\sqrt{\pi} N^2 d^2 \cdot \sqrt{R T / M}.$$

Wenn der Stoßkomplex eine Lebensdauer τ_2 hat, dann wird die Tripelstoßzahl

$$Z_3 = 2\sqrt{2} \pi N Z_2 \tau_2 \left(\frac{d + d_2}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{M + M_2}{M M_2}} R T.$$

Im folgenden bezeichnet das Suffix einen n -fachen Komplex. Es gilt

$$\begin{aligned} \frac{Z_{n+1}}{Z_n} &= 2\sqrt{2} \pi N \tau_n \left(\frac{d + d_n}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{M + M_n}{M M_n}} R T \\ &= \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \sim 4 \right) \sqrt{\pi} N \tau_n d_n^2 \sqrt{R T / M}, \end{aligned}$$

¹ L. FRITSCHÉ, F. WOLF u. A. SCHABER, Z. Naturforschg. 16 a, 31 [1961].

² Y. MIZUSHIMA u. Z. ODA, J. Phys. Soc., Japan 12, 355 [1957]. — S. HIROTA, Y. MIZUSHIMA u. H. NOAKE, J. Appl. Phys., Japan 25, 294 [1956].

³ L. HARRIS, D. JEFFRIES u. B. M. SIEGEL, J. Appl. Phys. 19, 791 [1948].

wobei die Zahlen in der letzten Klammer zu den Extremfällen, $M \ll M_n$, $d \ll d_n$ und $M \approx M_n$, $d \approx d_n$, gehören. Die freie Weglänge und die mittlere Geschwindigkeit sind in elementarer Form

$$\lambda = 1/\sqrt{2} \pi N d^2 \quad \text{und} \quad u = (\sqrt{3} \sim \sqrt{2}) \sqrt{R T / M}.$$

Man erhält also

$$Z_{n+1}/Z_n \approx \tau_n u / \lambda.$$

Wendet man sie auf den Metallkomplex an, so liefert sie als notwendige Bedingung für das Wachsen der Stoßkomplexe

$$Z_{n+1}/Z_n \geq 1, \quad \text{d. h.} \quad \tau_n \geq \lambda/u.$$

Bei den oben erwähnten Fällen ist $\lambda = 10^{-3} \sim 10^{-2}$ cm und $u = 10^4 \sim 10^5$ cm/s bei $T \approx 1000$ °K. Somit wird $\tau_n \approx 10^{-7}$ s und hängt nur schwach von n und vom Metall ab, da bei Änderung von M (und d) λ und u einander parallel variieren.

Da $\tau = \tau_0 \exp(Q/RT)$ und bei normalen Diatomen die Schwingungsfrequenz $100 \sim 300$ cm⁻¹ ist, kann man $\tau_0 = 10^{-13} \sim 10^{-12}$ ansetzen. Als Q nimmt man annähernd die Dissoziationsenergie D des Diatoms an⁴. Bei großem n steigt Q allmählich und nähert sich der Sublimationsenergie L des Metalls.

Damit läßt sich die „kritische“ Temperatur T_k für die Entstehung schwarzer Aufdampfschichten grob ermitteln, wie es in Tab. 1 gezeigt ist.

	D kcal	T_k °K	L kcal	T_v °K	T_a °K
Au	53	1900	82	1700	1900
Bi	39	1400	43	1000	1200
Pb	14	500	42	1000	1200
Zn	6	250	28	600	800

Tab. 1. Abschätzung der kritischen Temperatur für Entstehung schwarzer Metallaufdampfschichten.

T_a zu 200 °K höher angenommen als T_v .

Die ausgerechnete T_k muß nicht höher sein als die Temperatur der Aufdampfquelle T_a , die etwas höher wird als die Vakuumaufdampf temperatur T_v .

Bei Au und Bi ist $T_k \approx T_a$, was bedeutet, daß der Stoßkomplex dicht neben der Verdampfungsquelle entsteht. Bei Pb und Zn ist $T_k < T_a$, was bedeutet, daß der Komplex in der Nähe der Quelle instabil ist und etwas entfernt davon entsteht.

Die oben entwickelte Hypothese beschreibt nur eine notwendige Bedingung für die Entstehung der schwarzen Schichten. Eine andere Bedingung ist, daß genü-

⁴ A. G. GAYDON, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, Chapman & Hall Ltd., London 1953. — Y. K. SYRKIN u. M. E. DYATKINA, Structure of Molecules and the Chemical Bond, Butterworths Sci. Publ., London 1950. — P. SCHISSEL, J. Chem. Phys. 26, 1276 [1957].



gend viele Metallatome nachgeliefert werden, so daß der Verlust durch Dissoziation des Komplexes immer wieder reichlich ersetzt wird. FRITSCHÉ et al. schreiben der Auftreffrate den Einfluß zu, daß eine große Auf-

dampfgeschwindigkeit die Verschwärzung begünstigt. Dies ist sicher wichtig bei Pb, Zn und wahrscheinlich Ba, wo der Komplex im dynamischen Gleichgewicht entsteht.

Zur Defektelektronenleitung in aufgedampften Germanium-Schichten

VON HERBERT PAGNIA

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt
(Z. Naturforschg. 16 a, 1261—1262 [1961]; eingeg. am 4. September 1961)

Electrical conductivity and HALL-effect measurements were made with Germanium films, vacuum evaporated on fused quartz plates having temperatures of about 450 °K. Film thicknesses range from 400 to 2000 Å. Mean hole concentration was of the order $3,5 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$ with a weak dependency on film thickness. Mobility changes stronger. The concentration of the light and heavy holes were determined from the dependency of HALL-coefficient on magnetic force. The quotient of these concentrations was 0,045. Qualitatively there was satisfactory agreement with p-type monocrystalline Germanium values.

Das Bändermodell des Germaniums ist heute sehr gut bekannt¹. Während das Leitungsband eine komplizierte anisotrope Struktur aufweist, können die beiden zur Leitfähigkeit beitragenden Valenzbänder in erster Näherung als isotrop angesehen werden. Daher sollten Effekte, die im wesentlichen nur von den beiden Defektelektronenarten mit verschiedenen effektiven Massen bewirkt werden, bei ein- und polykristallinen Materialien qualitativ die gleichen Abhängigkeiten zeigen.

Für einen solchen Vergleich schienen dünne Germanium-Aufdampfschichten geeignet, da sie bei der Herstellung auf nichtkristalliner Unterlage in einem bestimmten Temperaturbereich des Trägers polykristallin aufwachsen² und ausnahmslos eine große Defektelektronenkonzentration haben³⁻⁵.

Zur Untersuchung wurden Germanium-Schichten im Vakuum bei etwa 10^{-5} Torr auf geheizte Quarzglas-träger mit Temperaturen zwischen 410 und 450 °K aus einer Wolframwendel aufgedampft. Als Aufdampfmaterial diente durch Zonenschmelzen gereinigtes Germanium. Elektronenbeugungsaufnahmen von Vergleichsschichten auf SiO-Häuten zeigten scharfe Germaniumringe; die elektronenmikroskopische Untersuchung ergab mittlere Kristallitabmessungen von etwa 500 Å, d. h. von der Größenordnung der Schichtdicke.

Die Schichten hatten einen über zwei Zehnerpotenzen kleineren spezifischen elektrischen Widerstand als das Ausgangsmaterial. Dies deutet bei sicherlich verkleinerter Beweglichkeit auf eine wesentlich höhere Trägerkonzentration hin. Dementsprechend sind die HALL-Konstanten dieser Schichten kleiner als bei massivem einkristallinem Material, jedoch von der gleichen Größe wie bei dünnen einkristallinen Schichten⁴ (etwa $3 \text{ cm}^3/\text{As}$). Der Einfluß der Schichtdicke auf die im Vakuum gemessene HALL-Konstante ist nur gering (Abb. 1). Ebenso erwies sich der Einfluß der Unterlagentemperatur bei der Herstellung in einem Bereich von 410 bis 450 °K als unmeßbar klein.

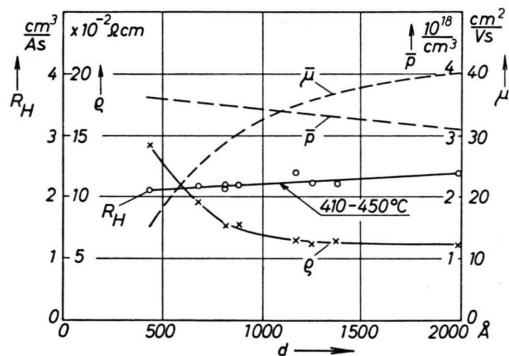


Abb. 1. Abhängigkeit der HALL-Konstanten R_H und des spezifischen elektrischen Widerstandes ρ sowie der daraus berechneten mittleren Defektelektronen-Konzentrationen \bar{p} und -Beweglichkeiten $\bar{\mu}$ von der Schichtdicke d (Kondensations-temperatur 410 bis 450 °C).

Verzichtet man zur Abschätzung der Trägerkonzentration zunächst auf die Unterscheidung der beiden Defektelektronenarten, so erhält man für die mittlere Defektelektronenkonzentration \bar{p} nach

$$R_H = (U_H d) / (B_z I_x) = f / (e \bar{p}) \quad (1)$$

(R_H =HALL-Konstante, U_H =HALL-Spannung, d =(interferometrisch⁶ gemessene) Schichtdicke, B_z =magnetische Kraftflußdichte in Richtung der Schichtnormalen, I_x =Schichtstrom und f =Streu faktor, hier zu $3\pi/8$ angenommen).

¹ O. MADELUNG, Handb. f. Physik 20, 1 [1957].

² J. E. DAVEY, J. Appl. Phys. 52, 877 [1961].

³ J. W. THORNHILL u. K. LARR-HOROWITZ, Phys. Rev. 82, 762 [1951].

⁴ G. A. KUROY, S. A. SEMILETOV u. Z. G. PINSKER, Dokl. Akad.

Nauk SSSR 110, 970 [1956] (engl. Übers. Soviet Phys. Dokl. 1, 604 [1956]).

⁵ F. ECKART u. G. JUNCK, Ann. Phys., Lpz. 7, 210 [1961].

⁶ S. TOLANSKY, Multiple Beam Interferometry, Oxford University Press, London 1948.