

Struktur und magnetische Eigenschaften dünner Nickelschichten aus der Kathodenzerstäubung*

Von HELMUT GÄRTNER

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt
(Z. Naturforsch. **18 a**, 380–389 [1963]; eingegangen am 11. Januar 1963)

Mit Elektronen-Interferenzen in Durchstrahlung wurden dünne Schichten aus der Kathodenzerstäubung von Nickel in Stickstoff und Argon untersucht. An Hand der Beugungsbilder konnten die Schichten aus der Zerstäubung von Nickel in Stickstoff dem von TERAO und BERGHEZAN³⁵ gefundenen Nickelnitrid zugeordnet werden. Die scheinbar hexagonale Modifikation des Nickels aus der Kathodenzerstäubung ist ein Nitrid des Nickels. Beim Stäuben in spektralreinem Argon wächst Nickel stets in seinem normalen kubisch flächenzentrierten Gitter auf. — Die bei niedrigem Druck hergestellten Nickelschichten waren ohne nachträgliche Temperung ferromagnetisch. Die Schichten zeigten eine ausgeprägte einachsige magnetische Anisotropie mit der leichten Achse senkrecht zur Richtung des Feldes bei der Herstellung. — Mit einer Mu-Metall-Kathode konnten Schichten hergestellt werden, die — je nach dem Druck bei der Herstellung — magnetisch isotrop waren, M_s -induzierte oder Einfallswinkel-Anisotropie hatten.

Treffen Ionen mit ausreichender Energie auf einen Festkörper, so werden an der Oberfläche Elektronen und Atome aus dem Gitter befreit. Insbesondere wird die Kathode einer Glimmentladung durch Ionenbeschuss abgetragen. Man nennt diese Erscheinung Kathodenzerstäubung; sie wurde zuerst vor rund hundert Jahren von GROVE¹ und PLÜCKER² bei Gasentladungs-Versuchen beobachtet.

Das von der Kathode losgeschlagene Material diffundiert durch den Gasraum und schlägt sich auf der Anode, den Gefäßwänden und der Kathode nieder. Bereits PLÜCKER hatte in der Kathodenzerstäubung eine Möglichkeit zur Herstellung dünner Schichten gesehen. Mit dem wachsenden Interesse an den physikalischen Eigenschaften dünner Schichten wurde die Kathodenzerstäubung wegen ihrer einfachen Handhabung sehr beliebt. Erst nachdem POHL und PRINGSHEIM³ die Hochvakuum-Aufdampftechnik eingeführt hatten, hat die Kathodenzerstäubung in der Physik dünner Schichten immer mehr an Bedeutung verloren.

Vergleicht man die Verfahren zur Herstellung dünner Schichten — Kathodenzerstäubung, Elektrolyse, Aufdampfen im Hochvakuum — im Hinblick

auf einen ungestörten Schichtaufbau, so schneidet die Kathodenzerstäubung auf den ersten Blick schlecht ab. In dem bei der klassischen Kathodenzerstäubung üblichen Druckbereich — 0,1 Torr bis einige Torr — ist die freie Weglänge der von der Kathode losgeschlagenen Teilchen klein gegen die Gefäßdimensionen. Durch Zusammenstöße mit den Gasatomen aus der Bahn gelenkt, fliegt der größte Teil des zerstäubten Materials zur Kathode zurück. VON HIPPEL⁴ hat den Anteil der zurückdiffundierenden Atome bei ebenen Elektroden zu 90% berechnet. Experimentell wurde die Rückdiffusion von FISCHER⁵ sichtbar gemacht.

Die Rückdiffusion ist sehr unerwünscht: Atome, die zur Kathode zurückkehren, bilden dort einen Niederschlag, der erneut abgetragen wird. Es dauert lange, bis ein Atom zum Auffänger gelangt. Die Schichten wachsen sehr langsam gegen die Gasatmosphäre; es läßt sich nicht vermeiden, daß Gasatome in die Schicht eingebaut werden.

Trotzdem diente in einigen neueren Arbeiten die Kathodenzerstäubung wieder als Verfahren zur Herstellung dünner Schichten^{6–12}. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Schichten aus der Kathodenzerstäu-

* Dissertation, Darmstadt 1962 (D 17).

¹ W. R. GROVE, Phil. Trans. Roy. Soc., London B **142**, 87 [1852].

² J. PLÜCKER, Pogg. Ann. **103**, 88 [1858].

³ R. W. POHL u. P. PRINGSHEIM, Verhandl. dtsch. Physik. Ges. **14**, 506 [1912].

⁴ A. VON HIPPEL, Ann. Phys., Lpz. **80**, 672 [1926].

⁵ H. FISCHER, Z. Phys. **108**, 500 [1938].

⁶ G. V. SPIVAK, I. G. SIROTENKO u. R. D. IVANOV, Soviet Phys.-Tech. Phys. **6**, 544 [1961]; Bull. Acad. Sci. USSR, phys. Ser. (USA) **25**, 585 [1961].

⁷ M. H. FRANCOMBE u. A. J. NOREIKA, J. Appl. Phys. **32**, 97S [1961].

⁸ A. J. NOREIKA u. M. H. FRANCOMBE, J. Appl. Phys. **33** S, 1119 [1962].

⁹ E. KAY, J. Appl. Phys. **32**, 99S [1961].

¹⁰ J. BRACKMANN, W. KUSTERER u. W. METZDORF, Z. angew. Phys. **13**, 313 [1961].

¹¹ H. GAWEHN, Z. angew. Phys. **14**, 458 [1962].

¹² H. GÄRTNER, Phys. Verhandl. **11**, 169 [1960]; Z. Naturforsch. **16 a**, 840 u. 841 [1961]; Z. angew. Phys. **14**, 194 [1962].



bung durchaus mit Aufdampfschichten vergleichbar sind. In mancher Hinsicht bietet die Kathodenzerstäubung gegenüber dem Aufdampfen sogar Vorteile, auf die besonders GAWEHN¹¹ hingewiesen hat.

In der vorliegenden Arbeit wird über dünne Nickelschichten aus der Kathodenzerstäubung im Magnetfeld berichtet. Die Apparatur zur Herstellung der Schichten war im Prinzip der von PENNING und MOUBIS¹³ angegebenen Versuchsanordnung nachgebildet.

Durch ein Magnetfeld — senkrecht zum elektrischen Feld — kann der Druck, bei dem eine Glimmentladung mit zur Kathodenzerstäubung ausreichender Ionenstromdichte stabil brennt, erniedrigt werden. Der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Glimmentladung ist zuerst von KOSSEL¹⁴ beschrieben worden. Später haben PENNING¹⁵ und HAEFER¹⁶ die Zündung und die Strom-Spannungs-Charakteristik von Gasentladungen im Magnetfeld untersucht. — Bei niedrigem Druck im Entladungsraum ist die freie Weglänge der Schichtbausteine groß gegen den Abstand Kathode — Auffänger; die Rückdiffusion spielt keine Rolle mehr.

I. Herstellung der Schichten

1. Apparatur

Die Apparatur zur Herstellung der Schichten ist in Abb. 1 schematisch dargestellt: Über ein Verteilerstück ist das Entladungsrohr (Abb. 2) an den Rezipienten einer technischen Vakuumapparatur angeflanscht. In dem wassergekühlten Entladungsrohr (Pyrex-Glas) steckt auf einem eingeschmolzenen Wolframdraht (1,5 mm ϕ) ein Nickelstab (5 mm ϕ , 15 cm lang) als Kathode. Die Wolfram-Durchführung kann von außen über Kupferlitzen mit flüssiger Luft gekühlt werden. Der Glas-Metall-Übergang wird durch einen Rundschnurring mit Überwurfmutter gedichtet. Über der Pumpe (Leybold-Quecksilber-Dampfstrahlpumpe HG 45) und in der Glocke sind Kühlfallen für flüssige Luft angebracht. Während des Evakuierens wurde das Entladungsrohr in einem Röhrenofen zwei Stunden bei 450 °C ausgeheizt. Nach dreistündiger Pumpzeit war das Vakuum besser als $1 \cdot 10^{-6}$ Torr (gemessen mit dem Ionisationsmanometer in der Glocke, Abb. 1). Um einen Anhaltspunkt für den Druck im Entladungsrohr zu haben, war an das Verteilerstück eine geeichte Wärmeleitungsmanometer-Sonde angeschlossen. Als Spannungsquelle stand ein Gleichspannungs-Netzgerät (Einweg-Gleichrichtung) für 2 kV (150 mA) zur Verfügung. Über das Entladungsrohr konnte eine Spule geschoben werden (Abb. 1). Die Spule wurde so aufgestellt, daß

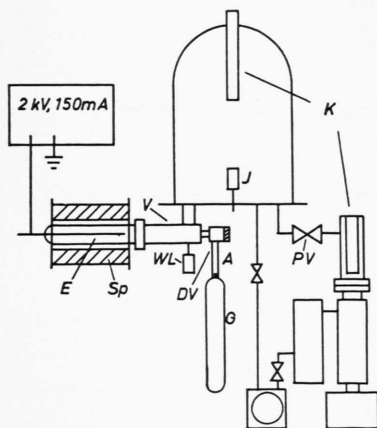


Abb. 1. Apparatur zur Herstellung der Schichten; E=Entladungsrohr, Sp=Spule, V=Verteilerstück, WL=Wärmeleitungsmanometer-Sonde, DV=Dosierventil, A=Ansatzstück, G=Gasflasche (mit Edelgas-Verschluß), I=Ionisationsmanometer-Röhre, K=Kühlfallen, PV=Plattenventil.

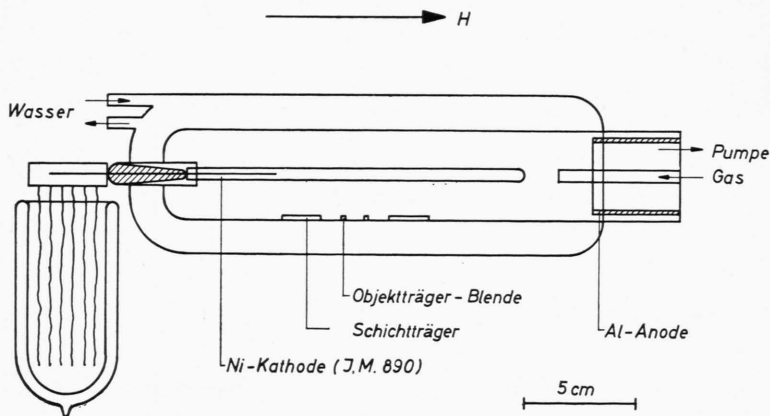


Abb. 2. Entladungsrohr.

¹³ F. M. PENNING u. J. H. A. MOUBIS, Proc. K. Ned. Akad. Wet. **43**, 41 [1940].

¹⁴ W. KOSSEL, Jahrb. der Radioaktivität u. Elektronik **18**, 326 [1922].

¹⁵ F. M. PENNING, Physica **3**, 873 [1936].

¹⁶ R. HAEFER, Acta Phys. Austriaca **7**, 52, 251 [1953]; **8**, 213 [1954].

Spulenmitte und Mitte des Kathodenstabes zusammenfielen. Die maximal erreichbare Feldstärke betrug 2000 Oe.

Den Einfluß des Magnetfeldes auf den Druck im Entladungsraum zeigt Abb. 3. Eine Entladung in Argon brannte mit den angegebenen Daten stabil, wenn in Abhängigkeit vom Magnetfeld die gemessenen Drucke eingestellt wurden.

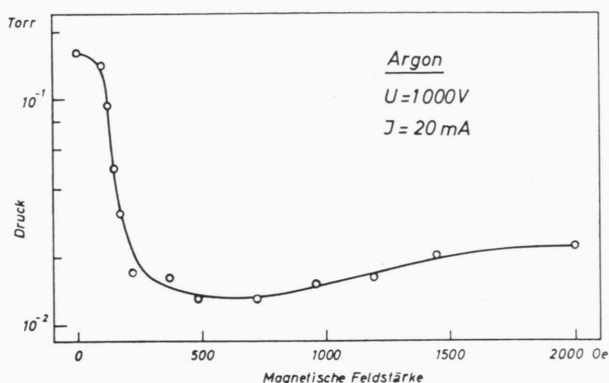


Abb. 3. Druck im Entladungsrohr in Abhängigkeit vom Magnetfeld für stabile Entladung.

2. Kathodenmaterial, Gase

Die Kathode war ein Stab aus spektralreinem Nickel (Johnson, Matthey & Co., Ltd. Katalog Nr. J. M. 890). In der mitgeteilten Spektralanalyse wurde ein Fremdstoffgehalt in der Größenordnung 10^{-6} angegeben.

In der Regel wurde in spektralreinem Argon und Stickstoff der Farbwerke Hoechst gestäubt. Der Gehalt an Fremdgasen (Sauerstoff, Wasserstoff) lag bei $2 \cdot 10^{-5}$. Gelegentlich wurde technisches Argon und selbstgereinigtes Argon verwendet.

Das Gas wurde über ein Leybold-Dosierventil eingelassen (Abb. 1). Vorratsgefäß war eine Glasflasche mit Edelgas-Verschuß, in der sich ein Liter Gas von Atmosphärendruck befand. Das Vorratsgefäß war über ein Glas-Ansatzstück an das Dosierventil angeflanscht. Vor dem Öffnen des Edelgas-Verschlusses wurde das Ansatzrohr über das offene Dosierventil mehrere Stunden evakuiert. Ein Hochfrequenz-Vakuumprüfer zeigte dann nur noch grüne Glasfluoreszenz im Ansatzrohr.

3. Schichtdicken-Verteilung im Entladungsrohr

Die Schichten wurden auf Glaträgern ($1 \times 1 \text{ cm}^2$, 0,6 mm dick) und auf elektronenmikroskopischen

Objektträgerblenden aufgefangen (Abb. 2); die Blenden waren mit Kollodium und SiO belegt. Zur Reinigung wurden die Glasplättchen 30 Minuten in absolutem Äthyl-Alkohol mit Ultraschall behandelt. Vor der Zerstäubung wurden die Glaträger und die Blenden mit dem Entladungsrohr ausgeheizt (2 Stunden, 450°C).

Die Masse der Schichten wurde mit RÖNTGEN-Fluoreszenz-Analyse bestimmt¹⁷. Die geometrische Schichtdicke kann nicht angegeben werden, da die Dichte der Schichten nicht bekannt ist. Im folgenden wird als formale Größe die mit der Dichte des massiven Nickels berechnete Dicke angegeben.

In Abb. 4 ist die Schichtdicken-Verteilung längs des Entladungsrohres bei verschiedenen Magnetfeldern dargestellt. Es wurden 14 Glaträger ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) bestäubt, die in dem zylindrischen Entladungsrohr unten nebeneinander lagen (Abb. 4, oben). Bei der Zerstäubung ohne Magnetfeld hatten die Schichten längs des Rohres praktisch konstante Dicke. In einem Magnetfeld von 100 Oe bildete sich ein Maximum aus, das sich bei höheren Feldern zum Ende des Kathodenstabes verschob. Diese Schichtdicken-Verteilung war gut reproduzierbar.

Die Zerstäubungsrate und damit die Schichtdicken-Zunahme war begrenzt durch die schlechte Wärmeableitung von der Kathode. Um die Kathode nicht zu stark zu erwärmen, wurde bei einer Stromdichte

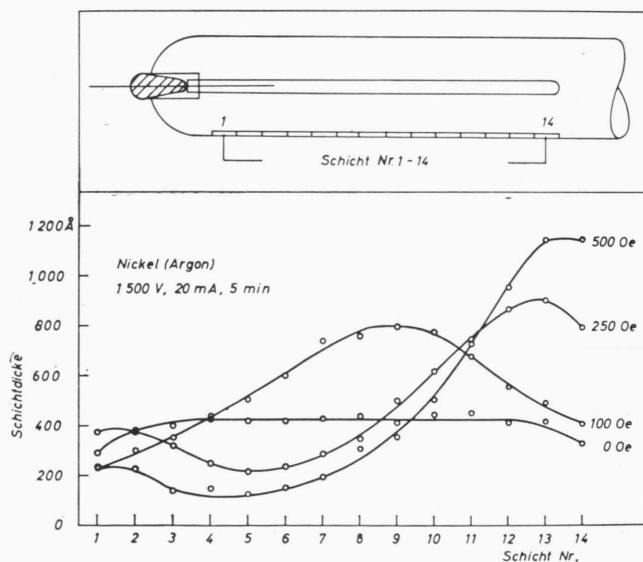


Abb. 4. Schichtdicken-Verteilung im Entladungsrohr bei verschiedenen Magnetfeldern.

¹⁷ P. KÖHLER, Diplom-Arbeit, Darmstadt 1960. Herrn Dipl.-Physiker PETER KÖHLER danke ich für die Einweisung an seiner Apparatur.

von höchstens 1 mA/cm² gearbeitet. Mit einer wassergekühlten Kathode ließe sich die Ionen-Stromdichte und damit die Zerstäubungsrate beträchtlich steigern (vgl. ¹³).

II. Struktur der Schichten ¹⁸

1. Bisherige Arbeiten

Nickel kristallisiert in einem kubisch flächenzentrierten Gitter mit der Gitterkonstanten $a = 3,52 \text{ \AA}$. Aufgedampfte Nickelschichten haben stets die Struktur des massiven Materials ^{19, 20}. Dagegen bieten die Schichten aus der Kathodenzerstäubung von Nickel einige Besonderheiten.

Neben amorphen Schichten ^{21–24} wurden Schichten mit kubisch flächenzentriertem Gitter gefunden ^{22–27}. Das kubische Gitter war gelegentlich aufgeweitet, was auf den Einbau von Gasatomen zurückgeführt wurde ^{22, 23, 25, 27}. Die amorphen Schichten und die Schichten mit aufgeweitetem Gitter waren nicht ferromagnetisch. Nach einer kurzen Wärmebehandlung bei 400 °C waren diese Schichten kubisch und verhielten sich ferromagnetisch ^{21, 23, 25}.

Außerdem wurden scheinbar abnorme Nickelmodifikationen beobachtet und als tetragonales ^{23, 27} oder hexagonales ^{24, 27–31} Nickel gedeutet. Diese Schichten waren ebenfalls nicht ferromagnetisch. Durch Tempern bei 400 °C ließen sie sich in ferromagnetisches Nickel mit kubischem Gitter umwandeln.

Die von BÜSSEM und GROSS ²⁷ beim Stäuben in Stickstoff gefundene tetragonale Modifikation konnte bei 200 °C in die hexagonale Modifikation und bei 400 °C in kubisches Nickel überführt werden.

Aus Untersuchungen in anderem Zusammenhang ist bekannt, daß Nickel mit Stickstoff reagieren und Nitride bilden kann. JUZA und SACHSZE ³² haben feinteiliges Nickel in strömendem Ammoniak bei etwa

400 °C in Nickelnitrid umgewandelt. Pulveraufnahmen mit RÖNTGEN-Strahlen ergaben für dieses Nitrid ein hexagonales Gitter dichtester Packung. Ein zusätzlicher Reflex ließ auf den geordneten Einbau des Stickstoffs schließen.

TRILLAT und Mitarbeiter ³³ konnten die Bildung von Nickelnitrid in dünner Schicht beobachten: TRILLAT hatte dünne Nickel-Aufdampfschichten mit Luft-Ionen beschossen und mit Elektronen-Interferenzen in Durchstrahlung die Umwandlung des kubischen Gitters der Aufdampfschicht in ein hexagonales Gitter gefunden, das er zunächst für hexagonales Nickel hielt. In einer späteren Arbeit ³⁴ kam er aber zu der Überzeugung, daß bei der Strukturänderung unter dem Ionen-Beschuß ein Nitrid des Nickels entstanden war, denn er erhielt das gleiche hexagonale Gitter beim Tempern der Nickel-Aufdampfschichten in strömendem Ammoniak.

Die Umwandlung von kubischem Nickel in Nickelnitrid durch Tempern in Ammoniak wurde von TERAU und BERGHEZAN ³⁵ näher untersucht. Diese Autoren fanden nach einer Aufweitung des Nickeltitters den Umschlag in Nickelnitrid. Die zahlreichen Ringe der Elektronenbeugungs-Aufnahmen dieser Substanz konnten sie mit der Annahme einer Überstrukturzelle deuten, die 18 Nickelatome und 6 Stickstoffatome enthält, also durch die Formel Ni_3N wiedergegeben werden kann. Die Nickelatome bilden ein primäres Gitter hexagonal dichtester Packung; die Stickstoffatome sitzen auf Zwischengitterplätzen. Die primäre Zelle hat die Abmessungen

$$a = 2,66 \text{ \AA}, \quad c = 4,30 \text{ \AA}, \quad c/a = 1,62;$$

in der Überstrukturzelle ist

$$a_U = \sqrt{3} a = 4,60 \text{ \AA}, \quad c_U = c = 4,30 \text{ \AA}.$$

JUZA und SACHSZE ³² hatten nur eine Überstrukturlinie im RÖNTGEN-Beugungsbild des Nickelnitrids gefunden. Das Elektronenbeugungsbild einer dünnen

¹⁸ Vorgetragen auf der Physiker-Tagung 1960, Wiesbaden (vgl. ¹²).

¹⁹ C. A. NEUGEBAUER, Structure and Properties of Thin Films, John Wiley & Sons, Inc., New York 1959, p. 358.

²⁰ L. E. COLLINS u. O. S. HEAVENS, Proc. Phys. Soc., Lond. **70**, 265 [1957].

²¹ L. R. INGERSOLL u. S. S. DE VINNEY, Phys. Rev. **26**, 86 [1925].

²² L. R. INGERSOLL u. L. O. SORDAHL, Phys. Rev. **32**, 649 [1928].

²³ L. R. INGERSOLL u. J. D. HANAWALT, Phys. Rev. **34**, 972 [1929].

²⁴ A. COLOMBANI, Ann. Phys., Paris **19**, 272 [1944].

²⁵ J. D. HANAWALT u. L. R. INGERSOLL, Nature, Lond. **199**, 234 [1927].

²⁶ S. VALENTINER u. G. BECKER, Naturwiss. **17**, 639 [1929].

²⁷ W. BÜSSEM u. F. GROSS, Z. Phys. **87**, 778 [1934].

²⁸ G. BREDIG u. R. ALLOLIO, Z. phys. Chem. **126**, 41 [1927].

²⁹ G. P. THOMSON, Nature, Lond. **123**, 912 [1929].

³⁰ G. BREDIG u. E. SCHWARZ VON BERGKAMPF, Z. phys. Chem., Bodenstein Festband 1931.

³¹ L. REIMER, Z. Phys. **149**, 425 [1957].

³² R. JUZA u. W. SACHSZE, Z. anorg. allg. Chem. **251**, 201 [1943].

³³ J. J. TRILLAT, L. TERTIAN u. N. TERAU, C. R. Acad. Sci., Paris **243**, 666 [1956].

³⁴ J. J. TRILLAT, L. TERTIAN u. CHR. LECOMTE, C. R. Acad. Sci., Paris **244**, 596 [1957].

³⁵ N. TERAU u. A. BERGHEZAN, J. Phys. Soc., Japan **14**, 139 [1959]. — N. TERAU, J. Phys. Soc., Japan **17**, Suppl. B-II, 238 [1962].

Nickelnitrid-Schicht, wie es beim Tempern von Nickel-Aufdampfschichten in Ammoniak entsteht, zeigt dagegen viele z. Tl. starke Überstrukturlinien.

In einer weiteren Arbeit³⁶ hat TERA0 eine tetragonale Nickelnitrid-Modifikation beschrieben, die ebenfalls beim Tempern von Nickel-Aufdampfschichten in Ammoniak entstanden war.

Die Bildung von Nickelnitrid beim Tempern von Nickel-Schichten in Ammoniak legt die Vermutung nahe, daß es sich bei den abnormen Nickelmodifikationen aus der Kathodenzerstäubung um Nitride des Nickels handelt. Scheinbar tetragonales oder hexagonales Nickel wurde zwar auch beim Stäuben in Wasserstoff^{24, 27, 28, 30} oder Edelgasen²⁹ gefunden, aber es ist möglich, daß bei diesen Untersuchungen die Gase nicht rein genug waren. Vielleicht war auch – bei dem damaligen Stand der Vakuumtechnik – Stickstoff aus dem Restgas bei der Entstehung der abnormen Nickelmodifikationen im Spiel.

Um diese Frage zu untersuchen, wurde in der geschilderten Anordnung Nickel zerstäubt in spektralreinem Stickstoff, in technischem Argon, das geringe Mengen Stickstoff enthielt, und in gereinigtem oder spektralreinem Argon. Die Schichten wurden mit Elektronen-Interferenzen in Durchstrahlung untersucht. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abschnitten zusammengestellt.

2. Nickel, zerstäubt in spektralreinem Stickstoff

In Abb. 5 ist die Photometerkurve der Elektronenbeugungs-Aufnahme einer 160 Å dicken Schicht wiedergegeben. Nach der Herstellung war die Schicht im Entladungsrohr bei $1 \cdot 10^{-6}$ Torr zwei Stunden bei etwa 180 °C getempert worden.

Die starken Linien lassen sich hexagonal indizieren (Abb. 5, oben). Neben den starken Reflexen treten aber weitere Linien auf, die nicht in diese hexagonale Indizierung passen. Diese Linien können den Überstrukturlinien zugeordnet werden, die TERA0 und BERGHEZAN³⁵ an Nickelnitrid gefunden haben. In Abb. 5 sind unten die an Nickelnitrid beobachteten Linien schematisch dargestellt: die langen Striche entsprechen den starken Reflexen der primären Zelle, die kurzen Striche den Überstrukturlinien des Nickelnitrids.

Die Überstrukturlinien im Beugungsbild der Schichten aus der Kathodenzerstäubung sind im Vergleich zu den Reflexen der primären Zelle sehr schwach und sitzen zudem meistens auf den Flanken starker Reflexe. Darin ist der Grund zu sehen, warum die Überstrukturlinien auf den bisherigen Beugungsbildern von Nickelnitrid-Schichten aus der Kathodenzerstäubung übersehen wurden.

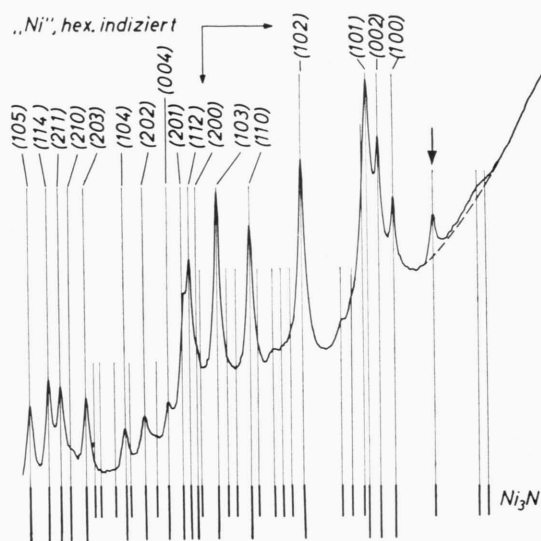


Abb. 5. Photometerkurve der Elektronenbeugungs-Aufnahme einer Schicht aus der Kathodenzerstäubung von Nickel in Stickstoff (Erläuterung im Text).

Von den Schichten wurden im Siemens-Elmiskop I Doppelblenden-Aufnahmen^{37, 38} mit Thalliumchlorid³⁹ als Eichsubstanz gemacht. Die Aufnahmen wurden mit einem Zeiss-Komparator ausgemessen. In Tab. 1 sind als Mittelwert aus Aufnahmen von 5 verschiedenen Schichten die Netzebenenabstände eingetragen (Spalte 3). Es konnten 14 Linien gemessen werden. Der mittlere Fehler lag bei den starken Linien bei $1 \cdot 10^{-3}$, bei den Überstrukturlinien bei $8 \cdot 10^{-3}$. In den Spalten 4 und 5 sind die von TERA0 und BERGHEZAN³⁵ an Nickelnitrid-Schichten gemessenen und berechneten Netzebenenabstände eingetragen. Vier Reflexe (Nr. 1, 2, 6, 8) der Schichten aus der Kathodenzerstäubung können eindeutig Überstrukturlinien des Nickelnitrids zugeordnet werden. Diese Übereinstimmung

³⁶ N. TERA0, J. Phys. Soc., Japan **15**, 227 [1960].

³⁷ R. RIEDMILLER, Z. Phys. **102**, 408 [1936].

³⁸ H. KÖNIG, Naturwiss. **33**, 343 [1946].

³⁹ K. MEYERHOFF, Z. Naturforschg. **12a**, 23 [1957]; Acta Cryst. **12**, 330 [1959].

Nr.	Int. gesch.	d_{gem} in Å	Ni_3N^{35}				Ni_3N Ind. der prim. Zelle
			d_{ber} in Å	d_{gem} in Å	hkl		
1	2	3	4	5	6	7	8
1	s	3,992	3,990	3,992	10 $\bar{1}$ 0	Ü	—
2	m	2,944	2,928	2,925	10 $\bar{1}$ 1	Ü	—
3	st	2,317	2,304	2,310	11 $\bar{2}$ 0	P	100
4	st	2,156	2,152	2,151	0002	P	002
5	st	2,040	2,032	2,031	1121	P	101
6	ss	1,816	1,808	1,810	2021	Ü	—
7	st	1,577	1,573	1,572	11 $\bar{2}$ 2	P	102
8	sss	1,428	1,423	1,423	21 $\bar{3}$ 1	Ü	—
9	st	1,336	1,328	1,329	3030	P	110
10	st	1,221	1,218	1,216	1123	P	103
11	sss	1,157	1,152	1,152	22 $\bar{4}$ 0	P	200
12	m	1,136	1,132	1,131	3032	P	112
13	m	1,117	1,113	1,112	2241	P	201
14	sss	1,078	1,071	1,073	0004	P	004

Tab. 1. Netzebenenabstände von Nickelnitrid; P=Reflexe der primären Zelle, Ü=Überstrukturlinien.

läßt den Schluß zu, daß es sich bei den Schichten aus der Kathodenzerstäubung von Nickel in Stickstoff um Nickelnitrid handelt. — Spalte 8 enthält die hexagonale Indizierung der primären Zelle.

Die stärkste Überstrukturlinie (Pfeil in Abb. 5, Linie Nr. 2 in Tab. 1) entspricht der schon von JUZA und SACHSZE³² im RÖNTGEN-Beugungsbild von Nickelnitrid gefundenen Überstrukturlinie.

3. Nickel, zerstäubt in technischem Argon

Das Auftreten der scheinbar hexagonalen Nickelmodifikation bei der Kathodenzerstäubung ist an das Vorhandensein von Stickstoff gebunden. Das ergaben die nächsten Versuche: Es wurde Nickel zerstäubt in technischem Argon mit einer Reinheit von 99,98%. Die Verunreinigung war im wesentlichen Stickstoff.

Wieder zeigte das Elektronen-Beugungsbild die hexagonale Struktur des Nickelnitrids (Abb. 6). Allerdings war die Stickstoff-Konzentration so gering, daß praktisch keine Überstrukturlinien zu sehen sind. Nur die starke Überstrukturlinie (Nr. 2 in Tab. 1) ist zu erkennen (Pfeil in Abb. 6). In Abb. 6 ist die Indizierung nach der primären Zelle hexagonal dichtester Packung der Nickelatome angegeben (vgl. Spalte 8 in Tab. 1). Sieht man von dem nicht indizierten schwachen Reflex ab, so könnte man die Schichten aus der Kathodenzerstäubung von Nickel

in technischem Argon für hexagonales Nickel halten. Schichten mit dem Beugungsbild der Abb. 6 entstehen aber nur, wenn bei der Herstellung Stickstoff vorhanden ist. Beim Stäuben in gereinigtem Argon erhält man immer Nickelschichten mit kubisch flächenzentriertem Gitter.

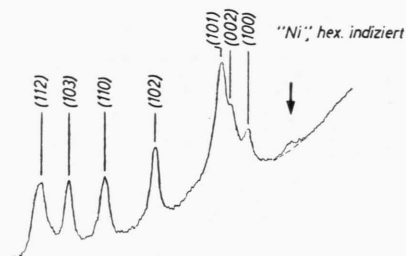


Abb. 6. Photometerkurve der Elektronenbeugungs-Aufnahme einer Schicht aus der Kathodenzerstäubung von Nickel in technischem Argon.

4. Nickel, zerstäubt in gereinigtem oder spektralreinem Argon

Zur Reinigung wurde das technische Argon über Calcium-Späne geleitet, die auf 700 °C erhitzt worden waren. Bei dieser Temperatur reagiert das Calcium mit dem Stickstoff des technischen Argons unter Bildung von Calciumnitrid. Man erhält sehr reines Argon.

Die Elektronenbeugung an Nickelschichten, die in gereinigtem oder spektralreinem Argon herge-

stellt worden waren, lieferte das erwartete Ergebnis: die Schichten waren immer kubisch flächenzentriert (Abb. 7).

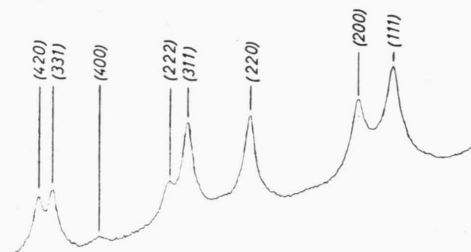


Abb. 7. Photometerkurve der Elektronenbeugungs-Aufnahme einer Nickelschicht aus der Kathodenzerstäubung von Nickel in spektralreinem Argon.

In der Literatur wird gelegentlich in anderem Zusammenhang über scheinbar hexagonales Nickel berichtet. Nach den Erfahrungen bei der Kathodenzerstäubung ist anzunehmen, daß auch bei diesen Arbeiten Nickelnitrid vorgelegen hat.

BONNELLE und JACQUOT⁴⁰ haben aufgedampfte Nickelschichten in einer Elektronenbeugungs-Apparatur auf 350 bis 400 °C erwärmt und ein hexagonales Gitter gefunden. Der Restgasdruck wird mit $3 \text{ bis } 7 \cdot 10^{-5}$ Torr angegeben. Wahrscheinlich hat bei diesem Druck der Stickstoff aus dem Restgas zur Bildung von Nickelnitrid geführt.

TEODORESCU und GLODEANU⁴¹ haben ein hexagonales Gitter beobachtet an Nickelschichten, die mit schnellen Neutronen bestrahlt worden waren. Während der Bestrahlung befanden sich die Schichten in einem abgeschlossenen Volumen bei einem Druck von 10^{-4} Torr Luft. Vermutlich hat unter diesen Umständen eine Umwandlung in Nickelnitrid stattgefunden.

Schließlich hat SHIMAOKA⁴² das Auftreten von hexagonalem Nickel beim Tempern von Nickel-Aufdampfschichten in Luft (10^{-4} Torr) mitgeteilt. Die angegebenen Versuchsbedingungen lassen darauf schließen, daß hier ebenfalls Nickelnitrid beobachtet worden ist.

III. Magnetisches Verhalten der Schichten⁴³

Die magnetischen Eigenschaften dünner Nickelschichten aus der Kathodenzerstäubung sind schon oft untersucht worden^{21, 23–25, 30, 31}. In der Regel

waren diese Schichten erst nach einer Temperung ferromagnetisch. Das kann verschiedene Ursachen gehabt haben: War bei der Herstellung der Schichten Stickstoff vorhanden, so entstand zunächst das nicht ferromagnetische Nickelnitrid³¹. Nach einer Wärmebehandlung bei etwa 400 °C wandelte sich das Nickelnitrid in ferromagnetisches Nickel mit kubischem Gitter um. Aber auch beim Stäuben in Wasserstoff oder Edelgasen können nicht ferromagnetische Nickelschichten entstehen, wenn nämlich bei hohem Gasdruck gearbeitet wird. Dann bringen die Schichtbausteine wenig Energie mit. Ordnungsvorgänge können nur in beschränktem Umfang stattfinden: es kommt nicht zur Ausbildung ferromagnetischer Elementarbereiche. Zum Auftreten des Ferromagnetismus ist aber ein gewisser Ordnungszustand erforderlich, wie KÖNIG⁴⁴ an Eisenschichten gezeigt hat.

Die Nickelschichten, die in der geschilderten Anordnung bei niedrigem Druck hergestellt worden sind, waren ohne nachträgliche Temperung ferromagnetisch. Sie zeigten eine ausgeprägte einachsige magnetische Anisotropie.

1. Koerzitivkraft und Anisotropiefeldstärke

Die Magnetisierungskurven der Schichten wurden mit Hilfe des FARADAY-Effektes nach der von REIMER⁴⁵ angegebenen Methode aufgenommen. Die Schichten konnten — in Erweiterung der REIMERschen Anordnung — um eine Achse senkrecht zur Schichtebene gedreht werden. Dadurch war es möglich, die Magnetisierungskurven bei beliebigen Richtungen des äußeren Feldes aufzuzeichnen.

In Abb. 8 sind die Magnetisierungskurven einer 450 Å dicken Nickelschicht wiedergegeben. In leichter Richtung hatte die Schicht eine Rechteckschleife mit einer Koerzitivkraft von 94 Oe (a); in harter Richtung war die Magnetisierungsschleife leicht geöffnet (b). Zur Bestimmung der Anisotropiefeldstärke wurde die Magnetisierungskurve in harter Richtung bei kleiner Aussteuerung aufgenommen (c). Die Anisotropiefeldstärke dieser Schicht betrug 300 Oe.

Die Koerzitivkräfte der Nickelschichten im Schichtdickenbereich von 150 bis 500 Å lagen bei 60 Oe.

⁴⁰ CHR. BONNELLE u. F. JACQUOT, C. R. Acad. Sci., Paris **252**, 1448 [1957].

⁴¹ I. TEODORESCU u. A. GLODEANU, Phys. Rev. Lett. **4**, 231 [1960].

⁴² G. SHIMAOKA, J. Phys. Soc., Japan **17**, Suppl. B-II, 306 [1962].

⁴³ Vorgetragen auf der Vortragsstagung der Arbeitsgemeinschaft Ferromagnetismus, Sept. 1961, Marburg (vgl. ¹²).

⁴⁴ H. KÖNIG, Naturwiss. **33**, 71 [1946]; Optik **3**, 101 [1948].

⁴⁵ L. REIMER, Z. Naturforschg. **11 a**, 611 [1956].

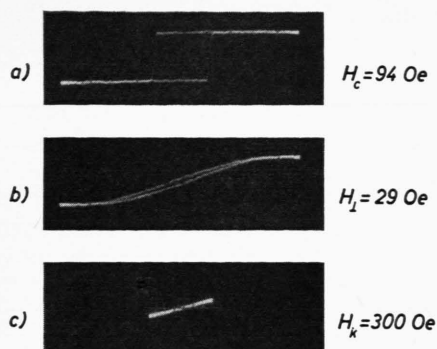


Abb. 8. Magnetisierungskurven einer Nickelschicht aus der Kathodenzerstäubung in Argon; Schichtdicke: 450 Å; Magnetfeld bei der Herstellung: 250 Oe.

Sie waren praktisch von der Schichtdicke unabhängig.

2. Ursachen der magnetischen Anisotropie

In vielen Arbeiten ist über dünne ferromagnetische Schichten mit einer Vorzugsrichtung der Magnetisierung berichtet worden. Meistens waren Nickel-Eisen-Schichten in einem Magnetfeld aufgedampft worden^{46, 47}. Bei diesen Schichten handelte es sich um eine M_s -induzierte Anisotropie, die nach NÉEL⁴⁸ und TANIGUCHI⁴⁹ mit der Ausrichtung von Eisen-Atompaaren im Nickelgitter erklärt werden konnte.

Ein weiterer Anisotropie-Beitrag entsteht, wenn der Dampfstrahl nicht senkrecht auf die Unterlage trifft: Einfallswinkel-Anisotropie^{50–52}. Der Effekt ist um so größer, je größer der Einfallswinkel und je tiefer die Träger-Temperatur ist. Durch welche Struktur-Einflüsse die Einfallswinkel-Anisotropie erzeugt wird, ist noch nicht bekannt.

Die Frage nach der Ursache der magnetischen Anisotropie in den vorliegenden Schichten aus der Kathodenzerstäubung ist schwer zu beantworten. Zweifelloso hängt die Anisotropie mit dem kristallinen Aufbau der Schichten zusammen. Über die Struktur der Schichten können aber nur sehr pauschale Angaben gemacht werden: die Untersuchung mit Elektronen-Interferenzen in Durchstrahlung liefert keinen Aufschluß über den Feinbau der Kristallite der polykristallinen Schichten; es läßt sich

die Gitterkonstante bestimmen und allenfalls eine Angabe über die Kristallitgröße machen.

Ein empfindlicheres Kriterium für die „Sauberkeit“ dünner ferromagnetischer Schichten ist ihre Sättigungsmagnetisierung. NEUGEBAUER¹⁹ hat nachgewiesen, daß dünne Nickelschichten, die im Höchstvakuum aufgedampft und gemessen werden, bis zu einer Dicke von wenigen Atomlagen die Sättigungsmagnetisierung des massiven Materials haben. Die Sättigungsmagnetisierung der Nickelschichten aus der Kathodenzerstäubung erreichte aber selbst bei dickeren Schichten noch nicht den Wert des massiven Materials. Obwohl in den Beugungsbildern dieser Schichten keine Fremdringe auftraten, kann der Einbau von Fremdatomen (Sauerstoff) nicht ausgeschlossen werden. Diese Fremdatome beeinträchtigen nicht nur die Sättigungsmagnetisierung, sie üben auch einen unkontrollierbaren Einfluß auf die Anisotropie der Schichten aus. — Trotzdem wurde versucht, einige Anhaltspunkte für die Gründe des anisotropen Verhaltens der Schichten aus der Kathodenzerstäubung zu gewinnen.

Die Vermutung, daß die Geometrie der Entladung einen Einfluß auf die Anisotropie hat, lag nahe. Es wurden deshalb zwei Experimente mit verschiedener Entladungsgeometrie durchgeführt. Abb. 9 zeigt die Anordnungen: Die Anode, ein Aluminiumrohr von 30 mm Innen-Durchmesser, befand sich beim ersten Versuch (linkes Teilbild) am Ende des Entladungsrohres. Das Glasplättchen zum Auffangen der Schicht lag im Entladungsrohr unter der Kathode. Im zweiten Versuch (rechtes Teilbild) war die Anode über die Kathode geschoben. Der Schichtträger lag im Anodenrohr. Die Schichten unterschieden sich nicht im Hinblick auf die Anisotropie: in beiden Fällen lag die leichte Richtung senkrecht zum äußeren Feld. — In der rechten Anordnung war der Schichtdickenzuwachs um den Faktor 3 größer: die elektrischen und magnetischen Feldlinien standen senkrecht aufeinander, die Wirkung des Magnetfeldes auf das Ionisierungsvermögen der Elektronen war größer als in der linken Anordnung.

Weiterhin wurden Nickelschichten bei verschiedenen Magnetfeldern — und damit verschiedenen Drucken im Entladungsrohr — hergestellt. Ohne

⁴⁶ M. S. BLOIS JR., J. Appl. Phys. **26**, 975 [1955].

⁴⁷ R. L. CONGER, Phys. Rev. **98**, 1752 [1955].

⁴⁸ L. NÉEL, J. Phys. Rad. **15**, 225 [1954]; C. R. Acad. Sci., Paris **238**, 305 [1954]; J. Appl. Phys. **30**, 35 S [1959].

⁴⁹ S. TANIGUCHI, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A **7**, 269 [1955].

⁵⁰ D. O. SMITH, J. Appl. Phys. **30**, 264 S [1959].

⁵¹ T. G. KNORR u. R. W. HOFFMAN, Phys. Rev. **113**, 1039 [1959].

⁵² E. FELDTKELLER, Z. angew. Phys. **13**, 74 [1961].

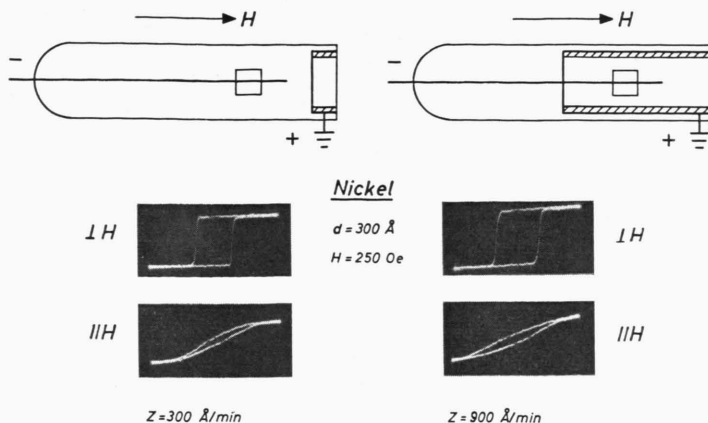


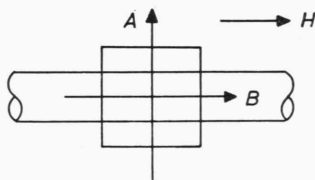
Abb. 9. Zum Einfluß der Entladungs-
geometrie auf die magnetische An-
isotropie der Schichten;
 Z = Schichtdickenzuwachs.

Magnetfeld bei der Herstellung ($p = 1,6 \cdot 10^{-1}$ Torr) waren die Schichten nicht ferromagnetisch. Der Ferromagnetismus setzte ein, wenn ein Feld von 200 Oe angelegt wurde. Dann waren die Schichten anisotrop mit der leichten Achse senkrecht zur Richtung des äußeren Feldes. Es ist nicht gelungen, isotrope Schichten und Schichten mit der leichten Richtung parallel zum äußeren Feld herzustellen.

Nach einer Wärmebehandlung (40 Minuten bei 450°C) waren die Nickelschichten magnetisch isotrop. Die Koerzitivkraft einer 425 Å dicken Nickelschicht fiel dabei von 47 auf 43 Oe.

3. Nickel-Eisen-Schichten

In der gleichen Apparatur wurden auch einige Nickel-Eisen-Schichten hergestellt. Zu diesem Zweck war die Kathode mit Mu-Metall-Streifen umwickelt worden. In Abb. 10 sind die Magnetisierungskurven dieser Schichten zusammengestellt. Die zweite Spalte (B) enthält die Hystereseschleifen bei Ummagnetisierung in der Richtung, in der das Feld bei der Herstellung gelegen hatte. Die Magnetisierungskurven in der dazu senkrechten Richtung zeigt die dritte Spalte (A).



Kathode: Mu-Metall
Gas: Argon (spektralrein)
Schichtdicke: ca. 300 Å

Abb. 10. Magnetisierungskurven dünner Mu-Metall-Schichten aus der Kathodenzerstäubung in Argon bei verschiedenen Drucken.

	B	A	H Oe	p Torr	Anisotropie-Art
a)			0	$1,6 \cdot 10^{-1}$	isotrop
b)			120	$9,3 \cdot 10^{-2}$	} Einfallswinkel-Anisotropie
c)			250	$1,8 \cdot 10^{-2}$	
d)			500	$1,3 \cdot 10^{-2}$	
e)			2000	$2,2 \cdot 10^{-2}$	

Ohne äußeres Feld waren die Schichten isotrop (a). Bei einem Feld von 120 Oe wurde eine Anisotropie induziert, deren leichte Richtung in Feldrichtung lag (b). Bei höheren Feldern (c bis e) lag die leichte Achse senkrecht zum äußeren Feld.

Dieses Ergebnis läßt folgende Deutung zu: ohne Feld — also bei hohem Druck — ist die freie Weglänge der von der Kathode losgeschlagenen Teilchen klein gegen die Gefäßdimensionen. Die Schichtbausteine kommen aus allen Richtungen an, es ist keine Richtung bevorzugt: die Schichten werden magnetisch isotrop. Bei einem kleinen Magnetfeld in Richtung des Kathodenstabes (b) ist der Druck immer noch relativ hoch. Jetzt ist aber eine Richtung ausgezeichnet, nämlich die Richtung des angelegten Feldes. Die Schichten werden anisotrop, ihre leichte Richtung

liegt in Feldrichtung: M_s -induzierte Anisotropie. Vergrößert man das angelegte Feld (c bis e), so kommt der Druck im Entladungsrohr in die Größenordnung 10^{-2} Torr. Die Schichtbausteine erleiden nur noch wenige Stöße im Gasraum und kommen unter bestimmten Winkeln auf die Glaträger. Es resultiert eine Anisotropie mit der leichten Achse senkrecht zum äußeren Feld: Einfallswinkel-Anisotropie.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. KÖNIG bin ich für Anregungen und die Einführung in diesen Problemkreis zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr.-Ing. E. MENZEL danke ich für sein förderndes Interesse an der Arbeit. — Weiterhin gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Sie hat als Leihgabe ein Siemens Elmiskop I zur Verfügung gestellt, an dem ich die Strukturuntersuchungen durchführen konnte.

Ein doppelfokussierendes Massenspektrometer mit inhomogenem Magnetfeld und Toroidkondensator

Von H. W. WACHSMUTH * und H. EWALD

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. 18 a, 389—397 [1963]; eingegangen am 19. November 1962)

Prinzip, Konstruktion und erste Erprobung eines aus einem magnetischen Sektorfeld zwischen konischen Polschuhen ($n=0,889$) und einem Toroidkondensator ($1+c=2,75$; $\kappa=0,5$) bestehenden Massenspektrometers werden beschrieben.

Aufnahmeserien zeigen die Abhängigkeit der Abbildungseigenschaften des Spektrometers von der Erdung der Ablenkspannung. Die Erfüllung der Doppelfokussierungsbedingung konnte nachgewiesen werden. Bei einem Objektspace von 0,14 mm Weite wurde das theoretische Auflösungsvermögen von 10 000, bei 0,014 mm Spaltweite bereits bei den beschriebenen Voruntersuchungen ein Auflösungsvermögen von ca. 50 000 gefunden.

Magnetische Ablenkfelder, in denen das Feld mit zunehmendem Radius abnimmt, entsprechend der Formel

$$B = B_0 (r/a_m)^{-n}, \quad 0 < n < 1 \quad (1)$$

(B_0 = Feldstärke am Ort der Mittelbahn mit Ablenkradius a_m , n = Feldindex), haben eine höhere Massendispersion als homogene Felder gleicher Größe¹: Die Masse $M_0 + \Delta M$ ($M_0 - \Delta M$) durchläuft das Feld in im Vergleich zum homogenen Feld schwächeren (stärkeren) Bereichen und wird daher weniger (mehr) abgelenkt als im homogenen. Bei

symmetrischer Anordnung (Dingweite = Bildweite) ist die Dispersion für zwei um 1% verschiedene Massen

$$D_m = 10^{-2} a_m (1-n)^{-1} \text{ mm}, \quad (2)$$

also $(1-n)^{-1}$ -mal so groß wie im homogenen Feld.

Die einfachste Art, Magnetfelder nach Gl. (1) zu erzeugen, ist, konische Polschuhe zu verwenden, zwischen denen der Luftspalt mit wachsendem Radius linear wächst. Die Theorie des Strahlengangs (s. Abb. 1) und der Abbildungseigenschaften dieser Felder sind in ²⁻⁷ dargestellt.

* Auszug aus der Dissertation (1962); gegenwärtige Adresse: CERN, Genf 23, Schweiz.

¹ N. E. ALEKSEEVSKI u. a., Dokl. Akad. Nauk SSSR 100, 229 [1953].

² H. A. TASMAN u. A. J. H. BOERBOOM, Z. Naturforsch. 14 a, 121 [1959].

³ A. J. H. BOERBOOM, H. A. TASMAN u. H. WACHSMUTH, Z. Naturforsch. 14 a, 816 [1959].

⁴ H. WACHSMUTH, A. J. H. BOERBOOM u. H. A. TASMAN, Z. Naturforsch. 14 a, 818 [1959].

⁵ A. J. H. BOERBOOM, H. A. TASMAN u. H. WACHSMUTH, Z. Naturforsch. 14 a, 822 [1959].

⁶ H. A. TASMAN, Dissertation, Leyden 1962.

⁷ M. M. BRETSCHER, ORNL-2884, Contract No. W-7405-eng-26.