

# Einfluß der Gasadsorption auf die Epitaxie dünner Metallschichten

MANFRED HARSORFF

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1059—1067 [1968]; eingegangen am 6. April 1968)

Special effects of gasadsorption on epitaxy were discussed in previous papers<sup>1</sup>. In the present publication the influence of the adsorbed vapours on the epitaxial growth of fcc-metals on alkali-halides has been investigated in more detail. The results of the experiments demonstrate that the orientations of metal films are strongly influenced by the physical properties of the vapours the substrates are cleaved in. The thickness of the adsorbed layer is controlled by the dipole moment and the partial pressure of the vapours and additionally by the substrat temperature and the deposition rate of the evaporated metal. Since the orientation of the metal films depends itself on the vapour covering of the cleavage planes, the orientation is also determined by these four quantities.

In den letzten Jahren ist neben den bekannten, die Orientierung beeinflussenden Aufdampfparametern (Unterlagetemperatur, Aufdampftrate, physikalische Eigenschaften von Unterlage- und Aufdampfmateriel) der Belegungszustand der Unterlagespaltflächen mit Adsorptionsschichten als entscheidend erkannt worden<sup>1</sup>, der in den älteren Arbeiten häufig nicht oder nicht genügend berücksichtigt worden ist.

In der vorliegenden Arbeit soll an Hand einiger besonders einfacher Spezialfälle der starke Einfluß adsorbierter Stoffe auf die Orientierung von im Hochvakuum aufgedampften Substanzen diskutiert werden. Als Unterlagen wurden Alkalihalogenidkristalle, als Aufdampfmateriel einige kubisch flächenzentrierte Metalle verwendet. Die ersten Untersuchungen an diesen Substanzen sind von LASSEN und BRÜCK durchgeführt worden<sup>2</sup>. Auf diese Autoren gehen auch die ersten Messungen der sogen. Epitaxietemperatur zurück. Es wurde angenommen, daß diese Temperatur charakteristisch für die jeweilige Metall-Unterlagekombination ist.

Die Vorstellung von der Existenz einer charakteristischen, nur von der Metall-Unterlagekombination abhängigen Temperatur ist durch die Arbeiten von INO, WATANABE und OGAWA in Frage gestellt worden, die bei ihren Experimenten eine erhebliche Herabsetzung der bisher angegebenen Epitaxietemperaturen beobachteten, wenn die Spaltfläche der Unterlage nicht wie üblich in Luft, sondern im Hoch-

vakuum hergestellt wurde<sup>3</sup>. Dieses Ergebnis wurde durch die Annahme gedeutet, daß die Metallatome auf einer extrem sauberen Oberfläche kondensieren. Diese erste Erklärung konnte nicht richtig sein, denn spätere Untersuchungen auch von anderen Autoren zeigten (z. B. <sup>4-6</sup>), daß bei Spaltung der Unterlagen im Ultrahochvakuum, also bei Verwendung adsorptionsschichtfreier Oberflächen, jedenfalls für die Kombinationen Au—NaCl und Ag—NaCl, bei Temperaturen, die wegen des Dampfdrucks der Unterlage gerade noch anwendbar sind, keine vollständige Orientierung zu erreichen ist. ADAM<sup>6</sup> konnte darüber hinausgehend zeigen, daß für bestimmte Kombinationen (z. B. Au—KJ) bei Spaltung der Unterlagen im Ultrahochvakuum die Epitaxietemperaturen, verglichen mit Hochvakuum-Experimenten, zu höheren Werten verschoben werden.

Die Abb. 1 \* zeigt zur Demonstration des Adsorptionsschichteinflusses eine Folge von Interferenzaufnahmen von Silberschichten, die alle bei gleicher Unterlagetemperatur und gleicher Aufdampftrate auf Kaliumchlorid aufgedampft wurden. Im linken Feld der Abbildung wurde die Unterlage im Ultrahochvakuum, im mittleren Teil im Hochvakuum (ca.  $10^{-4}$  Torr) gespalten und sofort bedampft. Im rechten Teilbild wurde die Spaltfläche ebenfalls im Hochvakuum hergestellt, dann eine Minute zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes dem Restgas ausgesetzt und schließlich mit Silber bedampft. Die einzig mögliche Erklärung für die extrem verschie-

<sup>1</sup> M. HARSORFF, Solid State Commun. **1**, 218 [1963]; **2**, 133 [1964]; Fortschr. Mineral. **42**, 250 [1966].

<sup>2</sup> H. LASSEN u. L. BRÜCK, Ann. Phys. Leipzig **22**, 233 [1935].

<sup>3</sup> S. INO, D. WATANABE u. S. OGAWA, J. Phys. Soc. Japan **17**, 1074 [1962].

<sup>4</sup> S. INO, D. WATANABE u. S. OGAWA, J. Phys. Soc. Japan **19**, 881 [1964].

<sup>5</sup> J. W. MATTHEWS u. E. GRÜNBAUM, Appl. Phys. Letters **5**, 106 [1964].

<sup>6</sup> R. W. ADAM, Z. Naturforsch. **21 a**, 497 [1966].

\* Abb. 1 auf Tafel S. 1060 a.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

denen Versuchsergebnisse ist, daß die sich aus dem Restgas des Rezipienten aufbauenden Adsorptionsschichten die Orientierung der Aufdampfschichten entscheidend beeinflussen. Offenbar ist bei der verwendeten Metall-Unterlage-Kombination eine starke Belegung der Spaltflächen bei Beginn der Bedampfung (rechtes Teilbild) ebenso ungeeignet wie der Zustand fehlender Belegung (linkes Teilbild), um vollständig orientierte Schichten zu erhalten. Es existiert also eine optimale Belegung, bei der eine vollständige Orientierung auch bei niedrigen Unterlagetemperaturen möglich ist<sup>7</sup>. Vor einer genaueren Diskussion des Adsorptionsschichteneinflusses sollen die experimentellen Methoden der Herstellung und Vermessung der Epitaxieschichten kurz skizziert werden.

### I. Durchführung der Untersuchungen

Systematisch untersucht wurde das Orientierungsverhalten der kubisch flächenzentrierten Metalle Kupfer, Silber und Gold auf den Alkalihalogeniden Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Kaliumjodid. Die Kristallspaltflächen wurden normalerweise bei einem Restgasdruck von  $p < 10^{-6}$  Torr hergestellt und dann definierte Zeiten einem bestimmten Gas bzw. Dampf ausgesetzt. Der Druck der eingelassenen Gase konnte variiert werden, wobei darauf geachtet wurde, daß bei den niedrigsten verwendeten Drucken der Partialdruck der Restgase zu vernachlässigen war. Zur Kontrolle wurde in einigen Untersuchungsreihen eine UHV-Aufdampfanlage mit Restgasanalysator verwendet, in der die Kristallspaltflächen vor der Bedampfung sehr reinen Dämpfen ausgesetzt wurden (vgl. <sup>6</sup>). Die Ergebnisse waren in allen Fällen identisch mit denen, die bei Verwendung der hier beschriebenen Anordnung erhalten wurden. Die Temperatur der Unterlagen war im Bereich von  $+20 \dots +600^\circ\text{C}$  wählbar und durch eine elektronische Regelung auf  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  stabilisiert. Zur Bestimmung der Schichtdicke und der Aufdampftrate konnte der zeitliche Verlauf der optischen Transparenz mit einem Kompensationsschreiber registriert und die Bedampfung nach Erreichen eines vorgegebenen Wertes unterbrochen werden. Unabhängig von diesem Verfahren wurde bei einigen Schichten zur Überprüfung des Verfahrens die mittlere Massendicke mit Hilfe einer Röntgen-Fluoreszenzanlage bestimmt.

Die auf die beschriebene Weise hergestellten Schichten wurden schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt, von den Unterlagen in destilliertem Wasser abgelöst und dann durch Elektronenbeugung in Durchstrahlung untersucht. Um den Einfluß des Ablösevorgangs auf die Orientierung der Epitaxieschichten abschätzen zu können, wurde eine begrenzte Zahl von Folien auf der Unterlage in Reflexion untersucht.

Zur Charakterisierung der Orientierungsgüte diente die Maximalverkipfung der Kristallite um eine in der Folienebene liegende Achse. Das Meßverfahren zur Ermittlung der Kristallitverwackelung ist bereits an anderer Stelle eingehend beschrieben worden<sup>8</sup>.

### II. Experimentelle Ergebnisse

Zur Klärung des Einflusses adsorbierter Fremdschichten auf die Orientierung wurden Serien von Aufdampfschichten hergestellt, bei denen jeweils ein Parameter (Unterlage, Metall, Gasart im Rezipienten, Druck, Unterlagetemperatur und Aufdampftrate) in kleinen Schritten variiert wurde. Es wurden etwa 2000 Schichten in einer Elektronenbeugungsapparatur untersucht und die gegenseitige Verkipfung der Folienkristalle gemessen<sup>8</sup>. Die Kristallitverwackelung als Charakteristikum der Orientierungsgüte wurde dann über dem jeweils variierten Parameter aufgetragen.

#### a) Einfluß der Unterlagetemperatur und der Aufdampftrate

Als Beispiel für den starken Einfluß der Unterlagetemperatur ist in Abb. 2 die Kristallitverkipfung  $\varphi$  über der zum Zeitpunkt der Bedampfung herrschenden Kristalltemperatur für die Kombinationen Cu – NaCl, Au – NaCl und Au – KJ aufgetragen worden. Die Unterlagen wurden in Wasserdampf bei einem Druck von  $p = 6 \cdot 10^{-5}$  Torr gespalten und nach Ablauf der zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts nötigen Zeit mit dem Metall bedampft. Ein bemerkenswertes Charakteristikum der erhaltenen Kurven ist ihr oszillierender Verlauf. Die Perfektion der Orientierung verbessert sich also keinesfalls mit wachsender Kristalltemperatur, wie es zunächst erwartet wurde.

Auch bei Variation der Aufdampftrate beobachtet man einen ähnlichen Verlauf, wie es die Abb. 3 für zwei verschiedene Kristalltemperaturen zeigt. Verwendet wurde die Kombination Kupfer auf in Wasserdampf gespaltenem Steinsalz. Beim Vergleich der beiden Kurven stellt man fest, daß bei der höheren Unterlagetemperatur die Kurvenminima in Richtung kleinerer Aufdampfraten verschoben sind.

Einen besseren Überblick über die Größe der Minimaverschiebung und damit über den Einfluß von Temperatur und Aufdampftrate auf die Orientie-

<sup>7</sup> M. HARSDORFF u. H. RAETHER, Z. Naturforsch. **19 a**, 1497 [1964].

<sup>8</sup> M. HARSDORFF, Z. Naturforsch. **22 a**, 901 [1967].

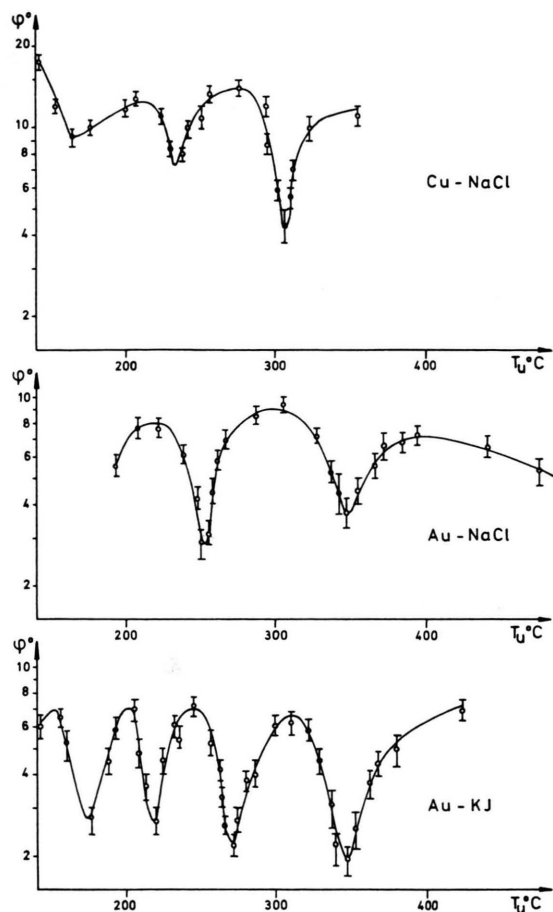
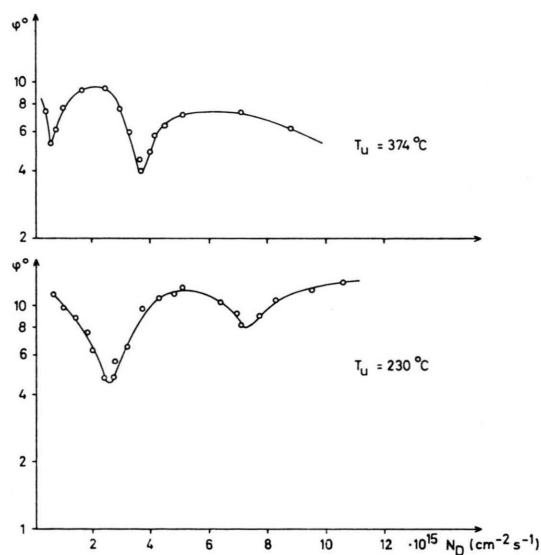


Abb. 2. Einfluß der Unterlagetemperatur auf die Orientierung für verschiedene Metall-Unterlagekombinationen bei Spaltung der Unterlagen in Wasserdampf.



rungskurven kann man sich verschaffen, wenn man die Lage der verschiedenen beobachteten Minima der Kristallitverwackelung in einem Temperatur-Aufdampfrate-Diagramm (im folgenden  $T_U - N_D$ -Diagramm genannt) aufträgt. Dazu wurden für verschiedene Unterlagetemperaturen jeweils die  $\varphi(N_D)$ -Kurven aufgenommen und die Lage der besonders interessanten Minima in ein Diagramm eingetragen, wie es die Abb. 4 für die Kombinationen Gold auf in Wasserdampf gespaltenem NaCl bzw. KCl zeigt. Bei Verwendung von Steinsalz als Unterlage sind

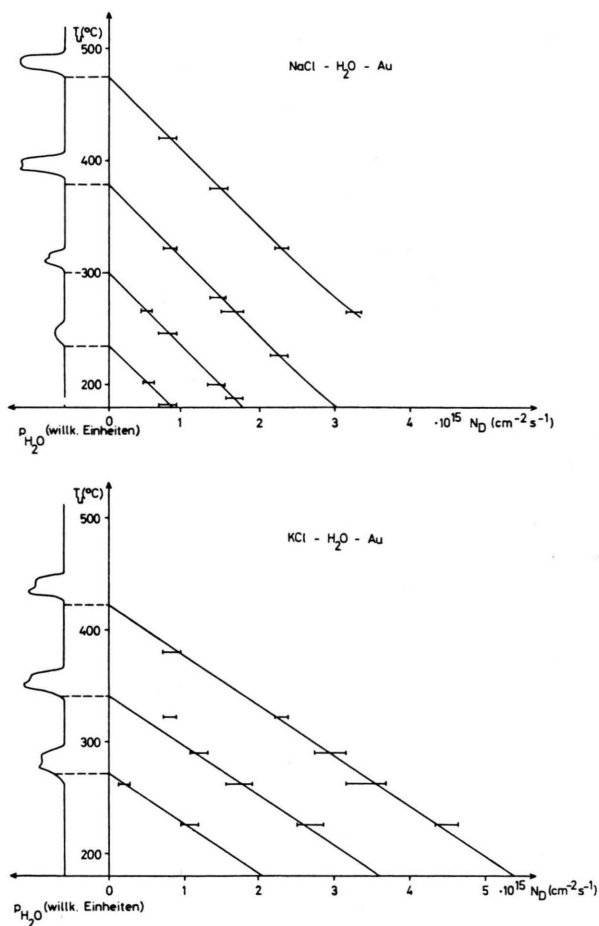


Abb. 4. Lage der verschiedenen in den Orientierungskurven auftretenden Minima im Temperatur-Aufdampf ratediagramm. Nach links ist zusätzlich der Verlauf des Wasserdampfpartialdrucks aufgetragen, der beim Erhitzen von mit Wasserdampf belegten Alkalihalogenidkristallen innerhalb eines Restgasanalysators beobachtet wird.

← Abb. 3. Abhängigkeit der Kristallitverkipfung von der Aufdampf rate für Kupfer auf in Wasserdampf gespaltenem Steinsalz.

bei hinreichend niedrigen Unterlagetemperaturen vier, beim KCl drei Minima beobachtbar. Der Verlauf der Kurven legt die Vermutung nahe, daß die zur Auslösung eines die Orientierung beeinflussenden Prozesses nötige Energie zum Teil durch die Unterlagetemperatur und zum Teil durch die bei der Kondensation freiwerdende Sublimationsenergie geliefert wird, denn hohe Kondensationsgeschwindigkeiten erfordern offenbar entsprechend niedrige Unterlagetemperaturen, um eine Schicht mit minimaler Kristallitverkipfung zu erhalten. In Abb. 4 ist zusätzlich über der Temperaturachse nach links das Ergebnis eines völlig anderen Experimentes aufgetragen worden. In diesem Experiment wurden wasserdampfbelegte Einkristallspaltflächen von NaCl und KCl im Meßrohr eines Restgasanalysators erhitzt<sup>9</sup>. Bei definierten und gut reproduzierbaren Temperaturen beobachtet man das Auftreten von Desorptionsmaxima, die in Abb. 4 über der  $T_u$ -Achse nach Abzug des kontinuierlich mit der Temperatur ansteigenden Untergrunds aufgetragen wurden. Auffallend ist die gute Übereinstimmung der zur Aufdampftrate Null extrapolierten Kurven (Lage des betrachteten Verwackelungsminimums bei vernachlässigbar kleinen Aufdampfraten) mit dem Beginn eines im Restgasanalysator nachgewiesenen Desorptionsprozesses. Damit liegt die Vermutung nahe, daß die bei steigender Temperatur im Minimum einsetzende Orientierungsverschlechterung (steigende Kristallitverkipfung) durch den Beginn eines Desorptionsprozesses von den Kristallspaltflächen verursacht wird. Eine Stütze für die hier geäußerte Vermutung ist das Ergebnis der in den beiden nachfolgenden Abschnitten beschriebenen Experimente.

*b) Einfluß der Sublimationsenergie  
des aufgedampften Metalls*

Führt man die im vorigen Abschnitt beschriebenen Experimente für verschiedene Aufdampfmateriale durch und trägt die Lage des letzten, bei der höchsten Temperatur beobachteten Minimums im  $T_u - N_D$ -Diagramm auf, so erhält man die in Abb. 5 dargestellten Kurven. Für das Metall mit kleinster Sublimationsenergie (Silber) erhält man den flachsten Kurvenverlauf. Man muß daher, verglichen mit Kupfer und Gold, bei gleicher Aufdampftrate eine höhere Unterlagetemperatur verwenden,

um die minimale Kristallitverkipfung zu erhalten. Das ist zu erwarten, da bei geringerer Energiezufuhr durch den Sublimationsprozeß zur Auslösung der Desorption ein höherer Energieanteil durch die Unterlagetemperatur geliefert werden muß. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß die Extrapolation aller drei Kurven zur gleichen Temperatur führt. Dieser Wert, bei dem auch das Einsetzen der Desorption durch Restgasanalyse nachgewiesen wurde, ist also vom Aufdampfmaterial völlig unabhängig.

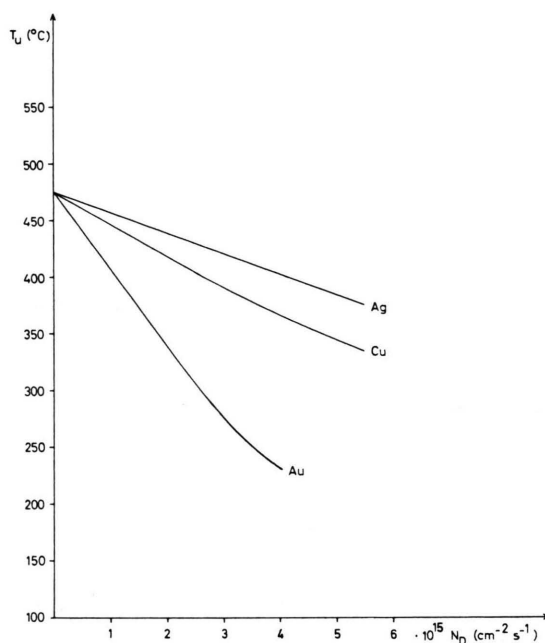


Abb. 5. Lage des energetisch höchsten Kristallitverkipfungsminimums im Temperatur-Aufdampftratediagramm für die Metalle Silber, Kupfer und Gold bei Kondensation auf in Wasserdampf gespaltenem Steinsalz.

*c) Einfluß des Partialdrucks der adsorbierten  
Substanz*

Eine Erhöhung des Partialdruckes der an den Spaltflächen adsorbierten Substanz wird in jedem Fall das Belegungsgleichgewicht in Richtung höherer Werte verschieben. Das Experiment zeigt bei Verwendung höherer Partialdrucke eine Verschiebung der Kristallitverkipfungsminima in den Orientierungskurven in Richtung höherer Werte für die Temperatur bzw. für die Aufdampftrate. Die Abb. 6 zeigt als Beispiel diese Verschiebung für je ein, verschiedenen Temperaturen zugeordnetes Minimum. Die Größe des beobachteten Effektes ist allerdings,

<sup>9</sup> R. W. ADAM u. M. HARSDORFF, Z. Naturforsch. **20 a**, 489 [1965].



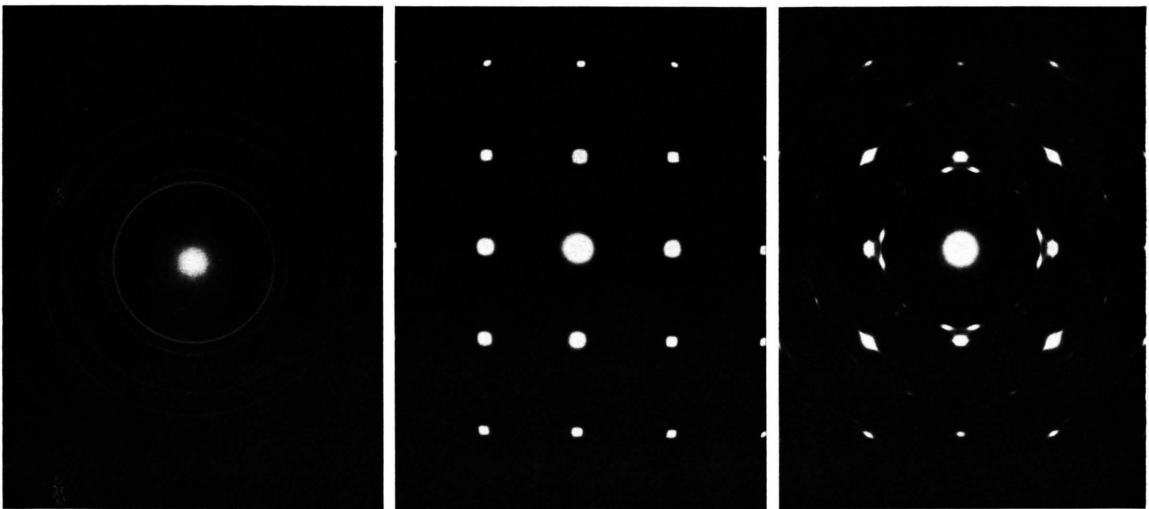


Abb. 1. Interferenzaufnahmen von Silberschichten, die bei gleicher Temperatur und Aufdampftrate auf Kaliumchlorid aufgedampft wurden. Parameter: Belegungszustand der Spaltflächen ( $T_H=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $N_D=4,1\cdot 10^{14}\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ ).



verglichen mit dem Einfluß der Unterlagetemperatur, relativ klein. Wichtig für die nachfolgende Diskussion ist aber die Beobachtung, daß höhere Partialdrücke bei Spaltung und Bedampfung der Unterlagen die Minima tatsächlich in Richtung höherer Werte für die energieliefernden Parameter verschieben.

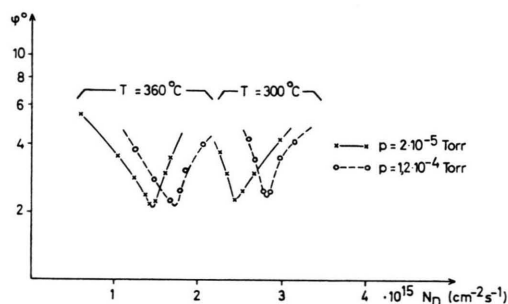


Abb. 6. Verschiebung der Orientierungskurven bei Variation des Wasserdampfpartialdrucks, der während der Spaltung und Bedampfung der Unterlagekristalle im Rezipienten herrschte (Au—NaCl).

#### d) Einfluß des Dipolmoments des adsorbierten Dampfes

Alle bisher beschriebenen Experimente wurden an in Wasserdampf gespaltenen Unterlagen durchgeführt. Wasser ist eine Substanz mit relativ hohem Dipolmoment. Man kann daher erwarten, daß bei der Adsorption an Kristallen vom NaCl-Typ der durch das Dipolmoment verursachte Anteil der Bin-

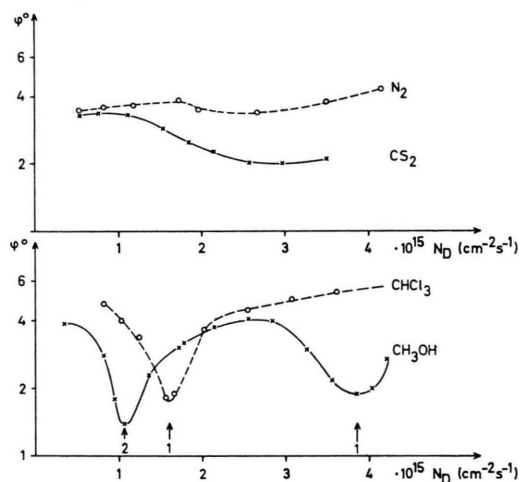


Abb. 7. Orientierungskurven von auf Steinsalz kondensierten Goldschichten bei Spaltung der Unterlagekristalle in verschiedenen Gasen und Dämpfen (Ausschnitt für kleine Aufdampf-raten).

dungsenergie, verglichen mit dem van der Waals-Anteil, verhältnismäßig groß sein wird. Es lag daher nahe, die Experimente in polaren Dämpfen mit anderem Dipolmoment zu wiederholen, da eine Erniedrigung des Dipolmoments bei konstantem Druck zu einer Verringerung der Belegung und damit unter der Voraussetzung der Korrektheit der entwickelten Vorstellungen zu einer Verschiebung der Minima in den Orientierungskurven in Richtung kleinerer Werte für die energieliefernden Parameter ( $T_u$ ,  $N_D$ ) führen müßte. Im unteren Teil der Abb. 7 sind die Orientierungskurven von Gold auf Steinsalz bei Spaltung der Unterlage in Chloroform- bzw. Methanoldampf aufgetragen. Chloroform hat das kleinere Dipolmoment und ist infolgedessen von der Spaltfläche bei geringerer Energiezufuhr zu be-seitigen. Die Minima in den Orientierungskurven sind, wie erwartet, in Richtung kleinerer Aufdampf-raten verschoben. Im oberen Teil der Abb. 7 ist zum Vergleich das Ergebnis von Experimenten dargestellt, bei denen die Unterlagekristalle einmal in einem Gas, zum anderen in einem Dampf ohne Dipolmoment gespalten wurden. Wie man der Abbildung entnimmt, sind in diesen Fällen keine oszillierenden Orientierungskurven zu beobachten. Offenbar ist das Auftreten diskontinuierlicher Orientierungsänderungen mit dem Vorhandensein eines Dipolmoments der adsorbierten Substanz verbunden.

Den Einfluß des Dipolmoments des adsorbierten Materials übersieht man besser bei Darstellung der Versuchsergebnisse im  $T_u$ — $N_D$ -Diagramm. In der Abb. 8 sind die Ergebnisse für die Kombination Gold—Steinsalz bei Spaltung der Unterlagekristalle in Wasser-, Methanol- und Chloroformdampf aufgetragen. Zusätzlich ist nach links über der Temperaturachse das Dipolmoment der verwendeten Substanzen abgetragen worden<sup>10</sup>. Man entnimmt dieser Darstellung, daß die Desorptionstemperaturen mit fallendem Dipolmoment des adsorbierten Materials kleiner werden.

#### e) Einfluß der Schichtdicke auf die Orientierung

Ein großer Teil der beschriebenen Orientierungsuntersuchungen wurde an relativ dicken Metallschichten durchgeführt. Bei diesem Verfahren beobachtet man naturgemäß eine Summe von Einflüssen wie z. B. die primär interessierende Keimausrichtung,

<sup>10</sup> Die Werte für das Dipolmoment wurden dem Buch: D'Ans und Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949, entnommen.

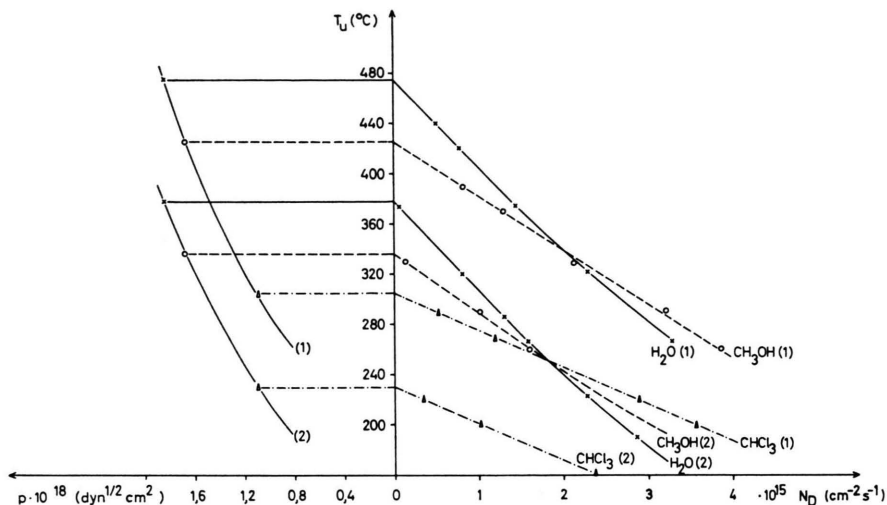


Abb. 8. Lage der Minima in den Kristallitverkipfungskurven im  $T_u$ – $N_D$ -Diagramm für Gold-Steinsalz bei Spaltung der Unterlagen in Wasser-, Chloroform- und Methanoldampf sowie Auftragung der bei verschwindender Aufdampftrate erreichten Temperaturen über dem Dipolmoment der verwendeten Substanzen. (1) energetisch höchstes Minimum, (2) zweites Minimum.

mögliche Orientierungsänderungen beim Einsetzen der Koaleszenz und beim Zusammenwachsen der isolierten Kristallite zur geschlossenen Schicht. Um diese Einflüsse trennen zu können, wurden Untersuchungen an Goldschichten während der Bedampfung von in Wasserdampf gespaltenem KJ durchgeführt. Die Abb. 9 zeigt einen Ausschnitt aus den Orientierungskurven. Der Abbildung entnimmt man, daß das eigengesetzliche Wachstum der Metallschichten den Absolutwert der Kristallitverkipfung stark beeinflusst, daß aber die Lage der besonders interes-

santen Kurvenminima nicht beeinflusst wird. Damit ist gezeigt, daß die in dieser Arbeit diskutierten Einflüsse der Aufdampfparameter auf die Schichtorientierung tatsächlich durch den zu Beginn des Aufdampfprozesses vorliegenden Zustand der Grenzschicht zwischen Unterlagekristall und den sich bildenden Kristalliten ausgelöst werden.

### III. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

#### 1. Orientierungsbedingung

In einer nachfolgenden Arbeit wird ein Modell für den Bildungsmechanismus orientierter Schichten beschrieben werden, das sich auf den Fall mit Adsorptionsschichten belegter Oberflächen erweitern läßt und eine zumindest qualitative Deutung der experimentellen Ergebnisse gestattet<sup>11</sup>.

Das Wachstum sehr kleiner kritischer Aggregate erfolgt nach dem beschriebenen Modell durch fortlaufende Addition von auf der Oberfläche diffundierenden Atomen bis zu einer spezifischen Größe, die für die Festlegung einer bestimmten Orientierung nötig ist. Das kleinstmögliche, also spezifische Aggregat für die Festlegung einer (100)-Orientierung ist beispielsweise ein aus fünf Atomen bestehendes flächenzentriertes Quadrat. Für die Ausbildung einer einheitlichen Kristallitorientierung ist zu fordern, daß die zur Ausrichtung eines Aggregats spezifischer

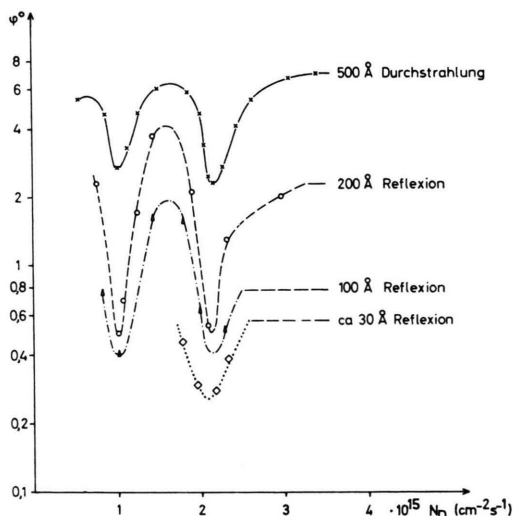


Abb. 9. Änderung der Absolutbeträge der Kristallitverkipfung bei der Untersuchung verschieden dicker Aufdampfschichten (Au–KJ).

<sup>11</sup> M. HARSDORFF, Z. Naturforsch. (im Druck).



Größe nötige Zeit  $\tau_A$  wesentlich kleiner ist als die Zeit  $\tau_S$ , die zwischen Bildung und Vergrößerung der Keime durch Stoß mit weiteren Atomen vergeht, da nach erfolgter Vergrößerung wegen der stark anwachsenden Bindungsenergie zur Unterlage eine Ausrichtung nicht mehr wahrscheinlich ist. Die unter diesen Voraussetzungen abgeleitete Orientierungsbedingung lautet<sup>11</sup>:

$$1 \gg \frac{\tau_A}{\tau_S} = N_D \cdot a \cdot d (\sqrt{n+1}) \frac{h}{k T_u} \cdot \exp \left\{ \frac{E_K + (n-1) E_P}{k(T_u + \Delta T)} \right\}. \quad (1)$$

Dabei ist  $N_D$  die Aufdampfrate,  $d$  der Durchmesser der diffundierenden Atome,  $a$  die Sprungweite für den Platzwechsel,  $n$  die Atomzahl im spezifischen Keim,  $T_u$  die Unterlagetemperatur,  $E_K$  die Bindungsenergie zwischen Atom und Unterlage und  $E_P$  die Platzwechselenergie.  $\Delta T$  ist die lokale Temperaturerhöhung, die durch die bei Bildung der Keime freireisende latente Kondensationsenergie verursacht wird. Diese Temperaturerhöhung konnte von BELOUS und WAYMAN experimentell nachgewiesen werden<sup>12</sup>.

Die angegebene Orientierungsbedingung gilt für saubere bzw. mit einer konstanten Belegung versehene Spaltflächen. Im allgemeinen wird sich aber die Bedeckung mit Adsorptionsschichten bei Wechsel der Aufdampfparameter verändern. In allen hier zu diskutierenden Fällen wird die Bindungsenergie  $E_K$  und damit auch die Aktivierungsenergie für die Keimausrichtung  $E_p$  durch Adsorptionsschichten herabgesetzt. Man kann daher bei Gegenwart von Fremdschichten auf den Spaltflächen nach Gl. (1) mit einer erheblichen Herabsetzung der Epitaxietemperatur rechnen. Durch geeignete Versuchsbedingungen muß allerdings dafür gesorgt sein, daß das periodische Potentialfeld der Unterlage nicht vollständig verschüttet wird, da in diesem Fall natürlich nicht mehr mit einer Keimausrichtung gerechnet werden kann<sup>7</sup>.

Die Bedeckung der Spaltfläche und damit die Größe der Bindungs- und Aktivierungsenergie wird, wie es auch die experimentellen Ergebnisse zeigen, einerseits vom Partialdruck des adsorbierten Materials im Rezipienten abhängen und ferner von der Unterlagetemperatur und der Aufdampfrate des Metalls. Die letztgenannten Größen liefern die zum

Desorbieren der Schichten nötige Energie. Es hat sich als nützlich erwiesen, bei den Überlegungen zwischen Adsorbaten mit und ohne Dipolmoment zu unterscheiden. Hat das adsorbierte Material kein Dipolmoment, so hat man auf Alkalihalogeniden höchstens eine monomolekulare Adsorptionsschicht zu erwarten<sup>13</sup>, während man bei Verwendung von Dämpfen mit hohem Dipolmoment eine Multilayer-Adsorption beobachten kann<sup>14</sup>. Zunächst muß die Frage diskutiert werden, welche Orientierungsänderungen beim lagenweisen Abbau der Adsorptionsschichten durch Energiezufuhr zu erwarten sind. Wegen der Abhängigkeit der Bindungs- und Aktivierungsenergie für die Keimausrichtung von der Dicke der Belegung ist bei lagenweiser Desorption der im oberen Teil der Abb. 10 für die Aktivierungsenergie schematisch gezeigte Verlauf bei Variation der energieliefernden Parameter wie Unterlagetemperatur bzw. Aufdampfrate zu erwarten. Während eines Desorptionsprozesses steigt die Aktivie-

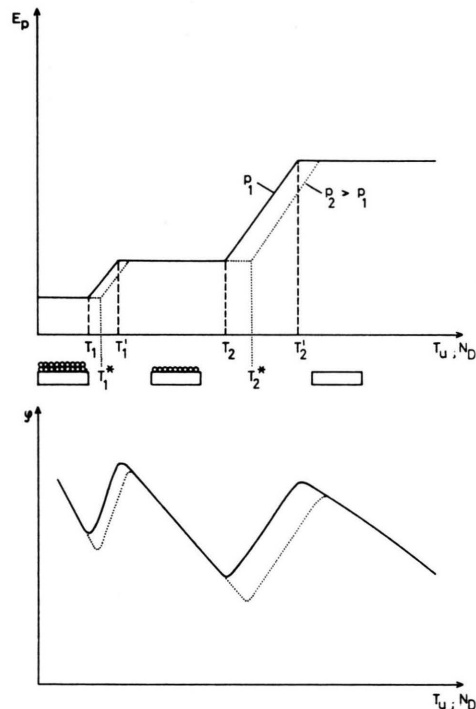


Abb. 10. Abhängigkeit der Aktivierungsenergie für die Keimausrichtung sowie der Kristallitverkipfung von den die Belegung der Spaltflächen bestimmenden Parametern  $T_u$ ,  $N_D$  und  $p$ .

<sup>12</sup> M. V. BELOUS u. C. M. WAYMAN, J. Appl. Phys. **13**, 5119 [1967].

<sup>13</sup> W. J. G. ORR, Proc. Roy. Soc. London **A 173**, 349 [1939].

<sup>14</sup> W. D. HARKINS, The Physical Chemistry of Surface Films, New York 1952.

rungsenergie an und bleibt dann solange konstant, wie die nächste Lage stabil bleibt.

Bei höheren Partialdrucken wird das Belegungsgleichgewicht zu höheren Werten verschoben. Der Abbau einer Lage wird bei höherem Druck daher erst bei höherer Unterlagetemperatur bzw. höherer Aufdampftrate erfolgen (punktierte Kurve in Abb. 10). Die Orientierungsbedingung Gl. (1) muß daher so modifiziert werden, daß die Aktivierungsenergie  $E_P$  sowie die Bindungsenergie  $E_K$  keine Konstante, sondern eine Funktion von  $T_u$ ,  $N_D$  und  $p$  ist, wie sie für  $E_P$  schematisch in Abb. 10 dargestellt ist. Damit erhält man als Orientierungsbedingung:

$$1 \gg \frac{\tau_A}{\tau_S} = N_D \cdot a \cdot d (\sqrt{n+1}) \frac{h}{k T_u} \cdot \exp \left\{ \frac{E_K(T_u N_D, p) + (n-1) E_P(T_u N_D, p)}{k(T_u + \Delta T)} \right\}. \quad (2)$$

## 2. Zusammenhang zwischen Orientierungsbedingung und der in dieser Arbeit verwendeten Meßgröße $\varphi$

Die zur Ausrichtung eines Aggregats spezifischer Größe erforderliche Zeit  $\tau_A$  muß im Mittel vorhanden sein, um Translations- und Rotationsbewegungen des Keims bis zur Besetzung einer Lage niedrigster potentieller Energie zu gestatten. Wird eine merkliche Anzahl der Keime vor ihrer Ausrichtung durch Addition von Atomen auf der Spaltfläche fixiert (eine Vergrößerung der Keime führt wegen der Erhöhung der Bindungsenergie zur Unterlage zu einer erheblichen Herabsetzung der Beweglichkeit), so hat man eine gegenseitige azimutale Verdrehung der durch fortlaufende Atomanlagerung entstehenden Kristallite zu erwarten, die man zur Definition der Orientierungsgüte verwenden kann (vgl. z. B. <sup>15</sup>). Eigene Untersuchungen zeigten, daß dieser aus den Elektronenbeugungsbildern ablesbare Wert schon bei relativ niedrigen Unterlagetemperaturen unbequem klein und damit ungenau bestimmbar wird. In dem Bereich der Aufdampfparameter, in dem eine hinreichend genaue Messung dieser Größe möglich war, zeigte sich aber, daß der Wert sich bei Variation der Aufdampfparameter in derselben Weise änderte wie die im Absolutwert größere und daher genau meßbare gegenseitige Kristallitverkipfung um eine in der Schichtebene liegende Achse (vgl. <sup>8</sup>). Der physikalische Zusammenhang

dieser beiden Verkippfungswerte konnte nicht aufgeklärt werden, zumal das hier beschriebene Orientierungsmodell ein zweidimensionales Analogon des Schichtbildungsprozesses beschreibt, die Verkipfung um die in der Folienebene liegende Achse also nicht enthält. Die experimentell erwiesene Parallelität der Änderung beider Größen bei Variation der Aufdampfparameter muß daher zunächst als Rechtfertigung für die in dieser Arbeit vorgenommene Auftragung der Versuchsergebnisse hingenommen werden. Nach dem Vorangegangenen darf man daher erwarten, daß bei steigenden Werten für den Quotienten  $\tau_A/\tau_S$  [Verletzung der Orientierungsbedingung Gl. (2)] der Wert der azimutalen und damit parallel der Kristallitverkipfung um eine in der Folienebene liegende Achse ansteigt.

Der für den Fall belegter Oberflächen angepaßten Orientierungsbedingung kann man den qualitativen Verlauf der Kristallitverkipfung  $\varphi$  als Funktion der Aufdampfparameter entnehmen.

## 3. Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen

### a) Einfluß der energieliefernden Parameter $T_u$ und $N_D$

Erhöht man beispielsweise die Temperatur der Unterlage, so wird man zwei Einflüsse zu berücksichtigen haben. Solange man sich in einem Bereich konstanter Belegung befindet (im oberen Teil der Abb. 10 im Temperaturbereich zwischen  $T_1'$  und  $T_2$ ), wird die Kristallitverkipfung mit wachsender Temperatur wegen der Verkleinerung des Exponenten in Gl. (2) monoton abnehmen. Beim Überschreiten eines kritischen Temperaturwertes (in Abb. 10 mit  $T_2$  bezeichnet) wird die von der Spaltfläche am weitesten entfernte, also am schwächsten gebundene Adsorptionsschicht mit der Verdampfung beginnen. Die Bindungsenergie  $E_K$  und parallel dazu die Aktivierungsenergie für die Keimausrichtung  $E_P$  steigt stark an, und die Kristallitverkipfung einer unter diesen Bedingungen aufgedampften Metallschicht wird stark vergrößert. Nach beendeter Desorption wird sich dann die Orientierung mit wachsender Temperatur wieder verbessern, und zwar solange, wie die nächste Adsorptionsschicht fest gebunden bleibt. Die beschriebenen Vorgänge wiederholen sich, bis die letzte Deckschicht entfernt ist. Damit ist das Auftreten oszillierender Orientierungskurven erklärt. Die gleichen Überlegungen gelten auch für den zweiten energieliefernden Parameter, nämlich für die

<sup>15</sup> H. JAHRREISS u. H. J. ISKEN, Phys. Status Solidi 17, 619 [1966].

Aufdampfrate, die die Höhe der lokalen Temperaturerhöhung  $\Delta T$  bestimmt. Bei Variation der Aufdampfrate ist allerdings noch zu berücksichtigen, daß  $N_D$  im vorexponentiellen Teil der Gl. (2) als Faktor auftritt. In bestimmten Variationsbereichen der Aufdampfparameter ist daher zu erwarten, daß sich den oszillierenden Orientierungskurven eine ansteigende Tendenz überlagert<sup>16</sup>.

b) Einfluß des Partialdrucks sowie des Dipolmoments der adsorbierten Substanz

Die Verwendung höherer Partialdrucke des adsorbierten Dampfes bei Spaltung und Bedampfung der Unterlage führt zu einer Vergrößerung der Belegung und damit zu einer Herabsetzung der Bindungs- und Aktivierungsenergie. Wenn die Lage eines Minimums in den Orientierungskurven die beginnende Auflösung einer adsorbierten Schicht, also einen definierten Belegungszustand, anzeigt, so muß, um das Minimum der Kristallitverkipfung wieder zu erreichen, der Überschuß der Belegung durch Energiezufuhr abgebaut werden. Das kann entweder durch Erhöhen der Unterlagetemperatur oder der Aufdampfrate erfolgen. Diese Überlegung erklärt das experimentelle Ergebnis, daß höhere Partialdrucke die Verkipfungsminima in Richtung höherer Unterlagetemperatur bzw. Aufdampfrate verschieben.

Eine Änderung des Dipolmoments hat ganz ähnliche Konsequenzen für die Lage der Orientierungsminima hinsichtlich der Temperatur bzw. der Aufdampfrate. Bei Verwendung von Adsorbaten mit größerem Dipolmoment wird die Bindung zur Unterlage fester, die Dicke der Fremdschicht unter glei-

chen thermodynamischen Bedingungen also vergrößert. Auch in diesem Fall muß zum Abbau des Belegungsüberschusses Energie zugeführt werden, entweder durch Temperaturerhöhung oder durch eine Vergrößerung der Aufdampfrate.

c) Einfluß der Sublimationsenergie des aufgedampften Metalls

In diesem Bild läßt sich auch der Einfluß der Sublimationsenergie des aufgedampften Metalls leicht übersehen. Die Unterlagetemperatur und die Aufdampfrate waren bisher als die entscheidenden energieliefernden Parameter bezeichnet worden. Bei der Kondensation des Metalls wird die Sublimationsenergie frei, die Aufdampfrate bestimmt also die bei der Kristallitbildung pro Zeit- und Flächeneinheit zugeführte Energie und damit die lokale Temperaturerhöhung in der Spaltflächenebene [ $\Delta T$  im Exponenten der Gl. (2)]. Erfordert die Ausbildung eines Kristallitverkipfungsminimums eine definierte Belegung, und muß ein Belegungsüberschuß durch Energiezufuhr abgebaut werden, so ist anschaulich klar, daß bei Verwendung von Metallen hoher Sublimationsenergie schon kleine Aufdampfraten diesen Effekt bewirken. Aus diesem Grunde zeigten bei der Darstellung der Versuchsergebnisse im  $T_u - N_D$ -Diagramm die Kurven für die Lage eines bestimmten Minimums (entsprechend einer konstanten Belegung) bei Verwendung von Metallen hoher Sublimationsenergie den steilsten Verlauf, also den stärksten Einfluß der Aufdampfrate (vgl. Abb. 5).

Herrn Prof. Dr. H. RAETHER danke ich für die Überlassung von Mitteln des Instituts für Angewandte Physik der Universität Hamburg, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Arbeit durch Bereitstellung verschiedener Geräte.

<sup>16</sup> Dieser zweite Einfluß der Aufdampfrate  $N_D$  wird am Beispiel sauberer Oberflächen in <sup>11</sup> ausführlich diskutiert.