

um ein gewisses k_F auftreten^{11,8}. Es ist jedoch klar, daß dieses Ergebnis eine Folge der Näherungen ist, und zwar insbesondere der Näherungen 1 und 5, die sich nicht aus der Schärfe der Resonanz ergeben, und des speziellen Ansatzes für die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung mit von k_F abhängigem λ . Durch diese Näherungen entsteht die Gestalt des

Potentials in Gl. (4.30), das aus einem nur die Parameter $n_{L\sigma}$ enthaltenden Faktor und aus einer nur den Parameter k_F enthaltenden Funktion von r besteht.

Herrn Professor Dr. G. LÜDERS danke ich für die Anregung und die unermüdliche Förderung der Arbeit.

Untersuchungen zur Epitaxie dünner Goldaufdampfschichten auf Alkalihalogeniden im Ultrahochvakuum *

R. W. ADAM

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 23 a, 1526—1536 [1968]; eingegangen am 27. Juli 1968)

In the present paper the oriented growth of gold on alkalihalides, cleaved in ultra high vacuum has been investigated. The dependence of the crystal orientation on the deposition parameters substrate temperature, deposition rate, and the physical properties of the substrate were studied systematically. At suitable substrate temperatures and deposition rates it was possible to obtain epitaxial gold films on KCl, KBr and KJ.

Unter dem Begriff Epitaxie wird das orientierte Aufwachsen einer kristallinen Substanz auf einer einkristallinen Unterlage, z. B. durch Aufdampfen im Hochvakuum, verstanden (LASSEN, LASSEN und BRÜCK¹). Bei geeigneter Wahl der Verwachsungspartner und Versuchsbedingungen entstehen oberhalb der sog. Epitaxietemperatur vollständig orientierte Aufdampfschichten. Erzeugt man die einkristalline Unterlage durch Spalten im Ultrahochvakuum, so erhält man überraschenderweise bei Aufdampfschichten von Gold auf NaCl-Unterlagen bis zu den experimentell höchstmöglichen Unterlagetemperaturen überhaupt keine Epitaxie². Eigene Versuche zeigten jedoch, daß bei Verwendung anderer Unterlagen wie z. B. KCl, KBr und KJ eine vollständige Orientierung erreichbar ist³. Diese Ergebnisse konnten inzwischen auch von anderen Autoren bestätigt werden^{4,5}. Um das Orientierungsverhalten von Aufdampfschichten auf im Ultrahochvakuum gespaltenen Alkalihalogenidflächen zu verstehen, wurde in den folgenden Versuchen das Verhalten von Goldaufdampfschichten systematisch untersucht.

I. Experimenteller Teil

1. Apparatur zur Herstellung der Aufdampfschichten

Die Hauptforderung an die Ultrahochvakuumapparatur ergibt sich aus der Notwendigkeit, die Kristalle im Vakuum zu spalten und zu bedampfen, bevor sich eine Adsorptionsschicht aus der umgebenden Restgasatmosphäre aufbauen kann. Um Experimentierzeiten in der Größenordnung von etwa 30 Minuten zu gewinnen, muß ein Totaldruck von ca. 10^{-9} Torr während des Versuchsablaufes aufrechterhalten werden.

Für diesen Zweck wurde eine Ganzmetall-Ultrahochvakumanlage mit den nötigen Versuchseinrichtungen entwickelt, die folgende wesentliche Merkmale aufweist.

Der Enddruck der durch eine Turbo-Molekularpumpe und eine Titansublimationspumpe evakuierten Ultrahochvakumanlage beträgt $p \leq 2 \cdot 10^{-10}$ Torr und steigt während des Aufdampfprozesses nicht über $p = 2 \cdot 10^{-9}$ Torr an⁶. Das mit Hilfe eines empfindlichen Restgasanalysators bestimmte Restgas besteht im wesentlichen aus CO_2 , CO und H_2O (vgl. Abb. 1).



Abb. 1. Typisches Restgasspektrum während des Aufdampfens von Gold auf 400 °C heißes NaCl bei einem Totaldruck von $p = 2 \cdot 10^{-9}$ Torr.

* Die vorliegende Arbeit ist Teil einer Dissertation an der Universität Hamburg.

¹ H. LASSEN, Phys. Z. **35**, 172 [1934]. — H. LASSEN u. L. BRÜCK, Ann. Phys. Leipzig **22**, 233 [1935].

² S. INO, D. WATANABE u. S. OGAWA, J. Phys. Soc. Japan **19**, 881 [1964].

³ R. W. ADAM, Z. Naturforsch. **21 a**, 497 [1966].

⁴ S. INO u. S. OGAWA, J. Phys. Soc. Japan **22**, 1365 [1967].

⁵ K. M. KUNZ, A. K. GREEN u. E. BAUER, Phys. Status Solidi **18**, 441 [1966].

⁶ R. W. ADAM, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1966.



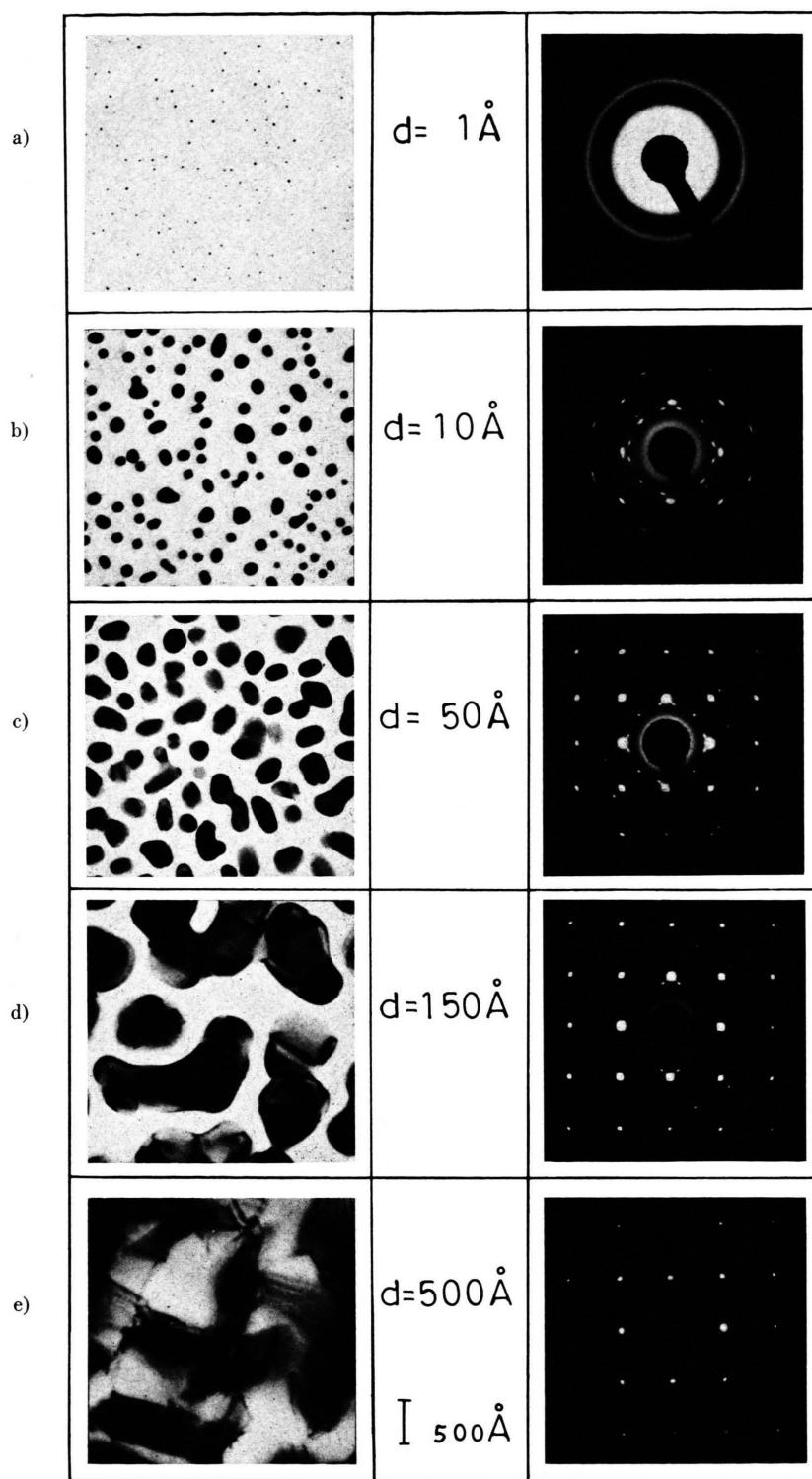


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahmen und zugehörige Beugungsbilder von Inselschichten (Gold auf KJ bei 240 °C Unterlagetemperatur, im Ultrahochvakuum gespalten und mit einer Aufdampfrate von $N_D = 3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bedampft, d = Schichtdicke).

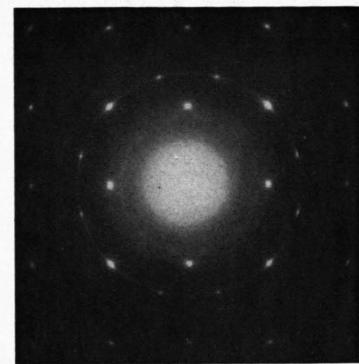


Au / NaCl

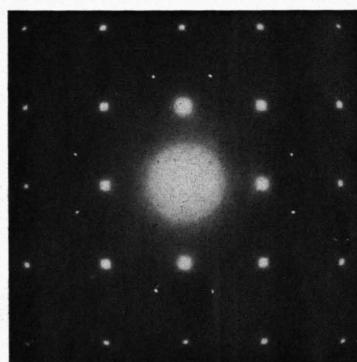
T = 361 °C

v = 1 Å/s

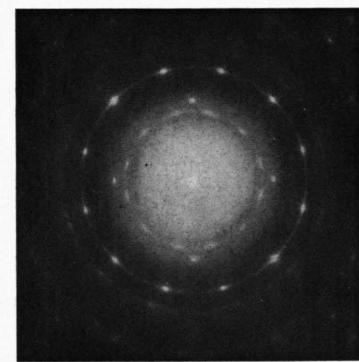
t = 0 min



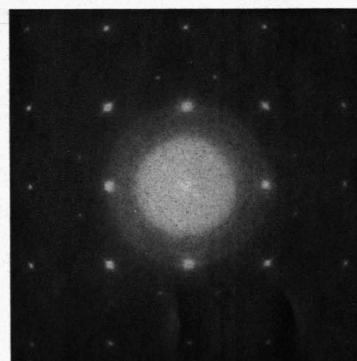
t = 17 min



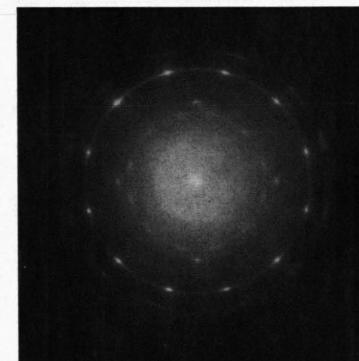
t = 9 min



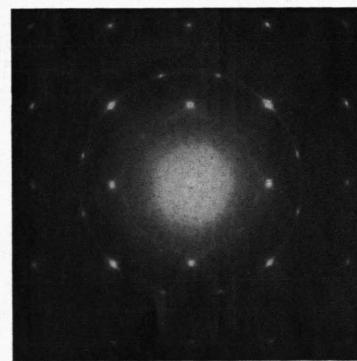
t = 40 min



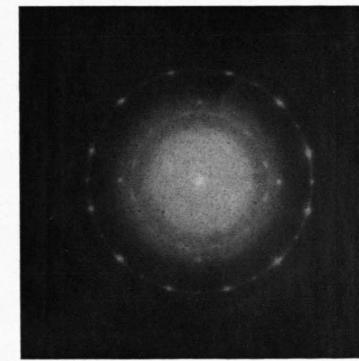
t = 11 min



t = 70 min



t = 13 min



t = 870 min

Abb. 13. Beugungsbildserie zur Desorption der Wasserdampfadsorptionsschicht von der NaCl-Spaltfläche. Die Zeit t ist die Wartezeit zwischen dem Begasen mit Wasserdampf und dem Bedampfen mit Gold im Ultrahochvakuum.

Die Unterlagekristalle werden unmittelbar vor dem Aufdampfprozeß bei der jeweiligen Unterlagetemperatur gespalten. Vergleichsmessungen der Temperatur des Kristallhalters, im Innern des Kristalls und an dessen Oberfläche ergaben keine Unterschiede. Die Unterlagetemperatur wird dabei elektronisch auf $\pm 1^\circ\text{C}$ stabilisiert.

Das Gold wird aus Molybdän-Schiffchen verdampft; dabei ist wegen des ausreichenden Abstandes zwischen Verdampfer und Objekthalter die Strahlungsaufheizung der Unterlage vernachlässigbar klein. Zur Messung der Schichtdicke (mittlere Massenbelegung) und der Aufdampfrate wird die optische Durchlässigkeit einer simultan mit der Unterlage bedampften Glasplatte während des Aufdampfprozesses registriert. Ein Vergleich mit der Schichtdickenmessung nach der Röntgen-Fluoreszenz-Methode ergibt eine absolute Genauigkeit von $\pm 3\%$. Zur Fixierung dünner, nicht zusammenhängender Aufdampfschichten kann im Ultrahochvakuum eine Kohledeckschicht aufgebracht werden. Durch die Einrichtung einer Speichervorrichtung für bedampfte Kristallpaltstücke, die es gestattet, bis zu 11 Aufdampfschichten nacheinander herzustellen, ohne den Rezipienten zu belüften, können umfangreiche Reihenversuche in relativ kurzer Zeit trotz des erheblichen Zeitaufwandes beim Evakuieren der Ultrahochvakuumanlage durchgeführt werden.

2. Präparation und Auswertung der Aufdampfschichten

Die Untersuchungen wurden an den Alkalihalogeniden NaCl, KCl, KBr und KJ durchgeführt. Als Unterlage dienten Einkristalle optischer Qualität und einzeln Kristalle aus Reinstmaterial. Als Aufdampfmaterial wurde Gold (Reinheitsgrad 99,99%) verwendet. Die Auswertung der Schichten wurde in einer Elektronenbeugungsapparatur oder in einem Elektronenmikroskop in Durchstrahlung vorgenommen. Dazu mußten die Schichten in destilliertem Wasser von der Unterlage abgelöst und auf Präparaträgern aufgefangen werden. Durch die bereits erwähnte Fixierung der Aufdampfschicht wird die ohne Fixierung auftretende Veränderung der Schichtorientierung⁷ während des Belüftens weitgehend vermieden. Um den Einfluß der verschiedenen Aufdampfparameter auf das Schichtwachstum zu untersuchen, wurden zwei Auswerteverfahren herangezogen.

a) Kristallitverkippung φ

Die Verkippung φ der Einzelkristalle einer Aufdampfschicht reagiert sehr empfindlich auf Änderungen der Aufdampfparameter (z. B. Unterlagetemperatur, Aufdampfrate etc.) und gestattet somit die quantitative Bewertung einer Aufdampfschicht⁸. In der vorliegenden Untersuchung wurde der Wert von φ als Mittelwert aus über 20 Einzelmessungen an verschiedenen Stellen der Aufdampfschicht bestimmt. Zur Messung

von φ wurden dabei entweder Kristallite der (111)- oder der (100)-Orientierung (Typ A bzw. Typ C) herangezogen (Bezeichnungen s. Abschn. II, 1).

b) Epitaxiegrad S

Ein meßtechnisch einfaches Auswerteverfahren zur Bewertung der Aufdampfschicht ist die Messung des prozentualen Anteils von Kristalliten der (100)-Orientierung, bezogen auf die Gesamtzahl von (100)- und (111)-Kristalliten. Dieser Wert wird im folgenden als Epitaxiegrad S bezeichnet.

Diesem Verfahren liegt die bei den untersuchten Kombinationen von Metall und Unterlagekristall beobachtete Tatsache zugrunde, daß der Anteil des (100)- oder (111)-orientierten einkristallinen Materials einer Aufdampfschicht stark von den Aufdampfparametern abhängt. Eine Bestimmung der Anteile beider Orientierungen kann z. B. im Elektronenmikroskop durch Dunkelfeldabbildung erfolgen. Eine Abschätzung des Epitaxiegrades S kann einfacher, wenn auch ungenauer, aus den Elektronenbeugungsaufnahmen erfolgen, wobei der Epitaxiegrad S aus dem Verhältnis der Reflexintensität der (100)-Orientierung zur Gesamtrflexintensität von (100)- und (111)-Orientierung abgeschätzt und subjektiv mit einer Anzahl von Normalaufnahmen verglichen wird, deren Epitaxiegradwerte mit Hilfe der elektronenmikroskopischen Dunkelfeldmethode festgelegt wurden. Für die Abschätzung der Reflexintensitäten werden nur die Reflexe der Orientierungen Typ A und Typ C auf dem (220)-Ring herangezogen. Die Abschätzung des Epitaxiegrades ist mit einem subjektiven Fehler von ca. $\pm 10\%$ gegenüber der Dunkelfeldmethode behaftet.

II. Versuchsergebnisse

1. Über das Schichtwachstum

Bei Verwendung von Alkalihalogeniden als Unterlage besitzen Goldaufdampfschichten Inselstruktur. Bei Inselschichten müssen die Wachstumsstadien: Keimbildung, Verschmelzung (Koaleszenz) einzelner Aggregate und der Auffüllungsprozeß bis zur zusammenhängenden Schicht unterschieden werden. Die verschiedenen Schichtbildungsstadien sind in der Serie von elektronenmikroskopischen Aufnahmen und den zugehörigen Beugungsbildern der Abb. 2 * dargestellt.

Der Bildfolge in Abb. 2 ist zu entnehmen, daß bei der hier untersuchten Kombination die primäre Keimschichtorientierung (vgl. Abb. 2 a mit $d \approx 1 \text{ \AA}$) nicht wesentlich im Verlauf des weiteren Schicht-

⁷ L. BACHMANN u. H. HILBRAND, Grundprobleme der Physik dünner Schichten, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1966.

⁸ M. HARSDOFF, Z. Naturforsch. 22a, 901 [1967].

* Abb. 2 und 13 auf Tafel S. 1526 a, b.

wachstums beeinflußt wird. Das bedeutet offenbar, daß ein in der Keimschicht günstig ausgerichteter Kristallit auf Kosten benachbarter Kristallite eigentlich weiterwächst.

In den Goldaufdampfschichten werden zehn Orientierungsarten beobachtet, die sich in der relativen Lage der Kristallachsen von Unterlage- und Aufdampfmaterial unterscheiden (vgl. Abb. 3). Dabei

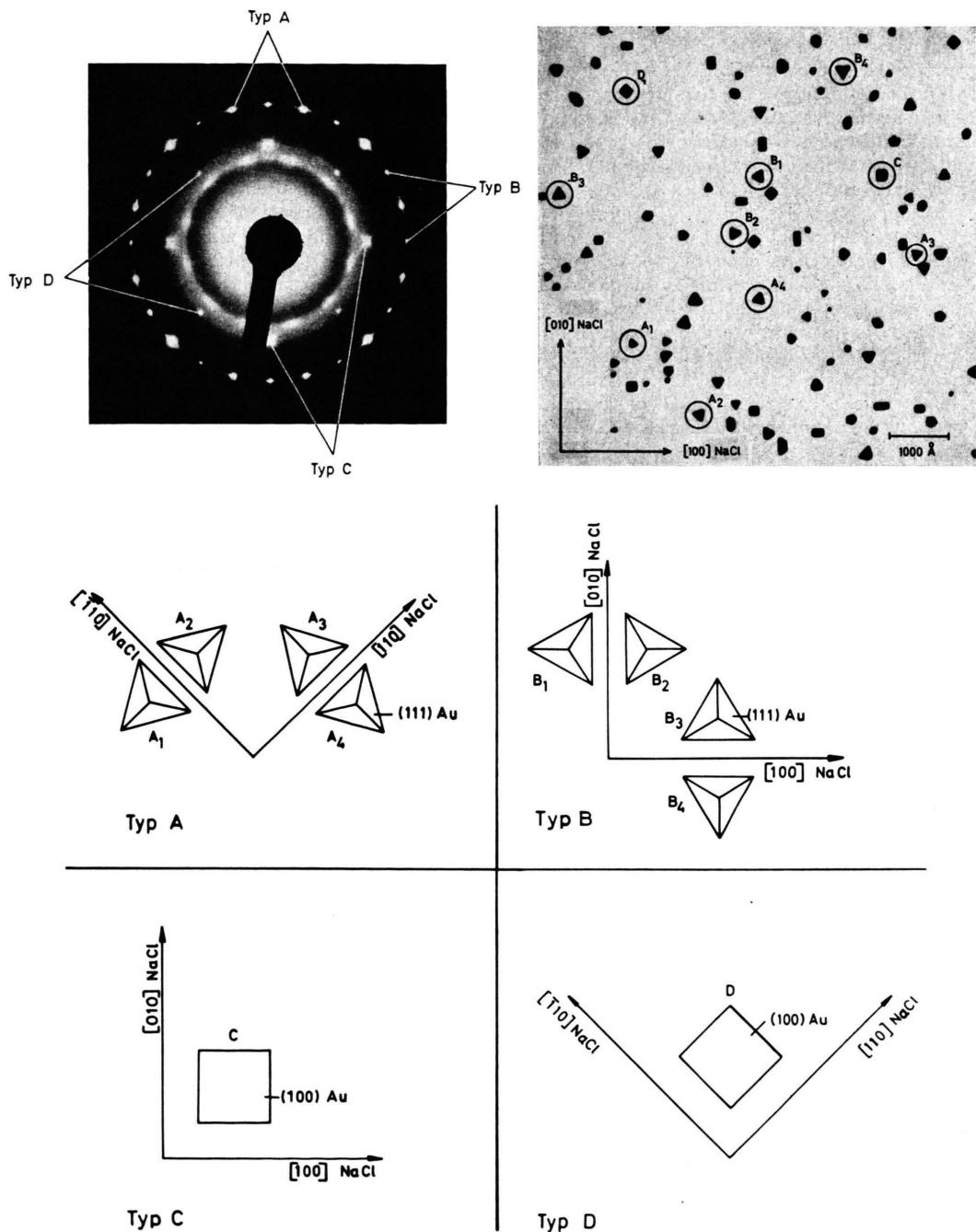
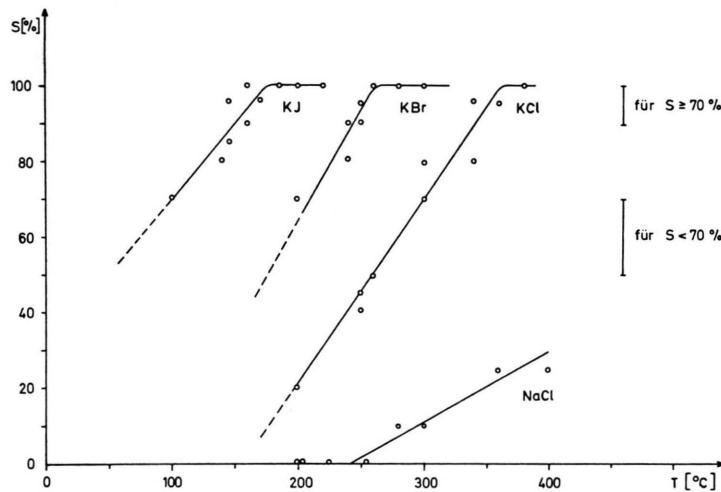


Abb. 3. Beugungsbild und elektronenmikroskopische Aufnahme einer 25 Å dicken Goldschicht (NaCl , $T=350^\circ\text{C}$, $N_D=1,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), auf der Kristallite der zehn möglichen Orientierungen gekennzeichnet sind. Beigefügt ist die schematische Darstellung der beobachteten Orientierungsarten.

sind acht der Verwachsung der Oktaederfläche und zwei der Verwachsung der Würfelflächen des Goldes zuzuordnen⁹. Eine Zusammenstellung der Aufwachsmöglichkeiten auf der Unterlage zeigt Abb. 3.

Die mit der Oktaederfläche aufliegenden Kristallite werden als (111)-Orientierung und die mit der Würfelfläche aufliegenden als (100)-Orientierung bezeichnet. Dabei unterscheiden sich die mit Typ A und B sowie die mit Typ C und D gekennzeichneten Orientierungen in den in Abb. 3 angegebenen Orientierungsrichtungen. Auf der elektronenmikroskopischen Aufnahme der Abb. 3 sind Einzelkristallite aller zehn Orientierungstypen zu finden. Zur Kenntlichmachung des Orientierungstyps sind an einigen Individuen die Symbole vermerkt. Die den einzelnen Orientierungstypen zuzuordnenden Reflexe im Interferenzbild sind dem beigefügten Beugungsbild der Schicht zu entnehmen.

In den untersuchten Aufdampfschichten traten vorwiegend die Orientierungstypen A und C auf. Der Typ B war wesentlich schwächer vertreten, während Typ D sehr selten beobachtet wurde. Die im folgenden als Epitaxieschichten bezeichneten Präparate bestanden ausschließlich aus Kristalliten des Typs C (z. B. Abb. 2 e). Eine vollständig (111)-orientierte Schicht wurde bei keiner der verwendeten Unterlagen beobachtet.



2. Einfluß der Unterlagetemperatur auf das Schichtwachstum

Der starke Einfluß der Unterlagetemperatur auf das Schichtwachstum ist für alle als Träger verwendeten Unterlagen an Hand des Epitaxiegrades S und der Kristallitverkippung φ untersucht worden.

a) Epitaxiegrad S als Funktion der Temperatur

Die Abhängigkeit des Epitaxiegrades S von der Unterlagetemperatur für die Träger NaCl, KCl, KBr und KJ geht aus Abb. 4 hervor. Die Genauigkeit der Abschätzung von S aus dem Interferenzbild ist durch die eingezeichneten Fehlergrenzen angedeutet. Der Abb. 4 ist zu entnehmen, daß im Ultrahochvakuum mit wachsender Unterlagetemperatur bei fester Aufdampfrate der Anteil der (100)-orientierten Kristallite zunimmt. Für genügend hohe Unterlagetemperaturen erreicht der Epitaxiegrad S für die Träger KCl, KBr und KJ den Wert 100%, d. h. es werden Epitaxieschichten ausgebildet. Bei NaCl als Unterlage wird, wie bereits berichtet, keine Epitaxie beobachtet¹⁰.

b) Kristallitverkippung φ als Funktion der Temperatur

Um einen Vergleich mit an den gleichen Substanzen durchgeführten Hochvakuumexperimenten¹¹ zu

Abb. 4. Epitaxiegrad S in Abhängigkeit von der Unterlagetemperatur für Gold auf den Alkalihalogeniden NaCl, KCl, KBr und KJ bei der Bedampfung im Ultrahochvakuum mit einer Aufdampfrate von $N_D = 6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Schichtdicke $d = 500 \text{ \AA}$).

⁹ J. W. MATTHEWS, J. Vacuum Sci. Techn. **3**, 133 [1966].

¹⁰ Auch bei Variation der Aufdampfrate im Bereich von $N_D = 6 \cdot 10^{12}$ bis $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ konnte bis zu Unterlagetemperaturen von 550°C bei der Kombination Au/NaCl keine Epitaxie festgestellt werden. Höhere Unterlagetemperaturen sind bei NaCl nicht zu verwenden, da oberhalb

500°C Gold praktisch nicht mehr kondensiert, und die Unterlage merklich verdampft; H. RÄTHER, Optik **1**, 296 [1946].

¹¹ M. HARSDOFF, Solid State Commun. **1**, 218 [1963]; **2**, 133 [1964]; Z. Naturforsch. **23a**, 1059 [1968].

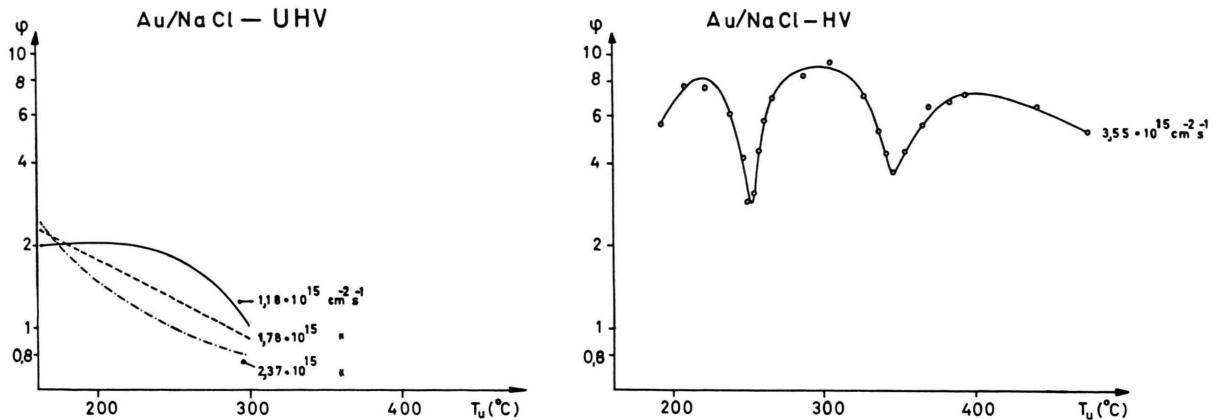


Abb. 5. Verlauf der Kristallitverkippung φ in Abhängigkeit von der Unterlagetemperatur für Au/NaCl im Ultrahochvakuum (UHV) und im Hochvakuum (HV). Als Parameter ist die Aufdampfrate N_D angegeben (Schichtdicke $d=500$ Å).

ermöglichen, wurde eine Reihe von Aufdampfschichten der Kombination Au/NaCl zusätzlich nach ihrer Kristallitverkippung φ untersucht. Zur Messung von φ wurden die Kristallite des Typs A herangezogen. Die Kristallitverkippung in Abhängigkeit von der Unterlagetemperatur ist im linken Teil der Abb. 5 aufgetragen. Als Parameter ist die Aufdampfrate N_D vermerkt. Für die im Ultrahochvakuum, also auf adsorptionsschichtfreien NaCl-Spaltflächen aufgedampften Goldschichten nimmt die Kristallitverkippung φ monoton mit zunehmender Unterlagetemperatur ab. Im Hochvakuum wird ein charakteristischer oszillierender Verlauf gemessen, wie er im rechten Teil der Abb. 5 dargestellt ist.

3. Einfluß der Aufdampfrate auf das Schichtwachstum

Neben der Unterlagetemperatur hat der Parameter der Aufdampfrate einen starken Einfluß auf die Schichtorientierung. Es wurde beobachtet, daß in großen Variationsbereichen mit wachsender Aufdampfrate die Schichtorientierung verschlechtert wird.

a) Kristallitverkippung

Zur systematischen Überprüfung des Einflusses der Aufdampfrate N_D wurde bei konstanter Unterlagetemperatur für die Kombination Au/NaCl die Aufdampfrate in kleinen Schritten variiert. Die Änderung der Kristallitverkippung φ der Kristallite des Typs A mit der Aufdampfrate ist für verschiedene Unterlagetemperaturen im linken Teil der Abb. 6 wiedergegeben.

Wird die Unterlage im Ultrahochvakuum gespalten und bedampft, so nimmt die Verwackelung φ mit wachsender Aufdampfrate zunächst zu, wird im Bereich mittlerer Aufdampfraten verringert und steigt dann im Laufe größerer Aufdampfraten erneut an. Im Hochvakuum wird ein charakteristischer oszillierender Verlauf gemessen¹¹ (vgl. Abb. 6, rechts).

Der Verlauf der für Spaltung und Bedampfung im Ultrahochvakuum gemessenen Kristallitverkippung φ (vgl. auch Abb. 9) legt die Vermutung nahe, daß die im Bereich mittlerer Aufdampfraten beobachtete Verringerung der Kristallitverkippung auf die Temperaturerhöhung in der Aufdampfschicht durch die freiwerdende, latente Sublimationsenergie zurückzuführen ist^{11, 12}.

b) Epitaxietemperatur

Wie bereits aus Abb. 4 hervorgeht, erhält man für Gold auf den Trägern KCl, KBr und KJ bei genügend hoher Unterlagetemperatur auch im Ultrahochvakuum Epitaxie. Es zeigte sich bei den Untersuchungen, daß die Epitaxietemperatur keine Konstante, sondern eine Funktion der Aufdampfrate ist. Bei steigender Aufdampfrate vergrößert sich die Epitaxietemperatur. Es konnte an der Kombination Ag/Si gezeigt werden, daß zwischen der Epitaxietemperatur T_E und der Aufdampfrate N_D folgende experimentell ermittelte Beziehung gilt¹³:

$$\log N_D = -C/T_E + D. \quad (1)$$

¹² M. V. BELOUS u. C. M. WAYMANN, J. Appl. Phys. **13**, 5119 [1967].

¹³ K. SPIEGEL, Surface Sci. **7**, 125 [1967].

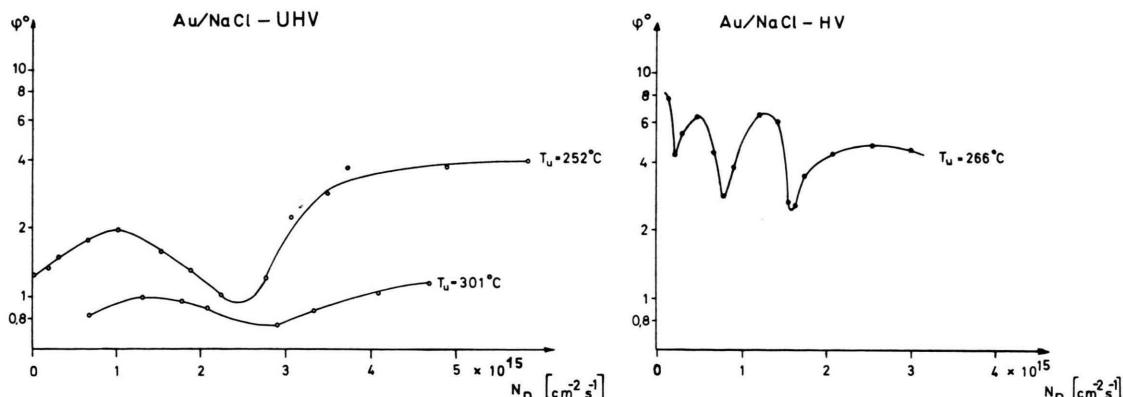


Abb. 6. Verlauf der Kristallitverkippung φ in Abhängigkeit von der Aufdampfrate für Au/NaCl bei Spaltung der Unterlagen im Ultrahochvakuum (UHV) und im Hochvakuum (HV). Als Parameter ist die Unterlagetemperatur T_u angegeben (Schichtdicke $d=500 \text{ \AA}$).

Die Größen C und D in Gl. (1) sind Konstanten.

Es wurde überprüft, ob für die Kombinationen Gold – Alkalihalogenide im Ultrahochvakuum die gleiche Abhängigkeit der Epitaxietemperatur von der Aufdampfrate beobachtet wird. Zu diesem Zweck wurden für die Unterlagen KCl, KBr und KJ in Reihenversuchen an 500 Å dicken Schichten die Epi-

taxietemperaturen als Funktion der Aufdampfrate bestimmt. Die Versuche wurden derart durchgeführt, daß bei fester Unterlagetemperatur (im Bereich der Epitaxietemperatur) durch schrittweise Veränderung der Aufdampfrate die zur Epitaxie gehörende Aufdampfrate ($S=100\%$) ermittelt wurde. In Abb. 7 ist das Ergebnis graphisch dargestellt. In der ge-

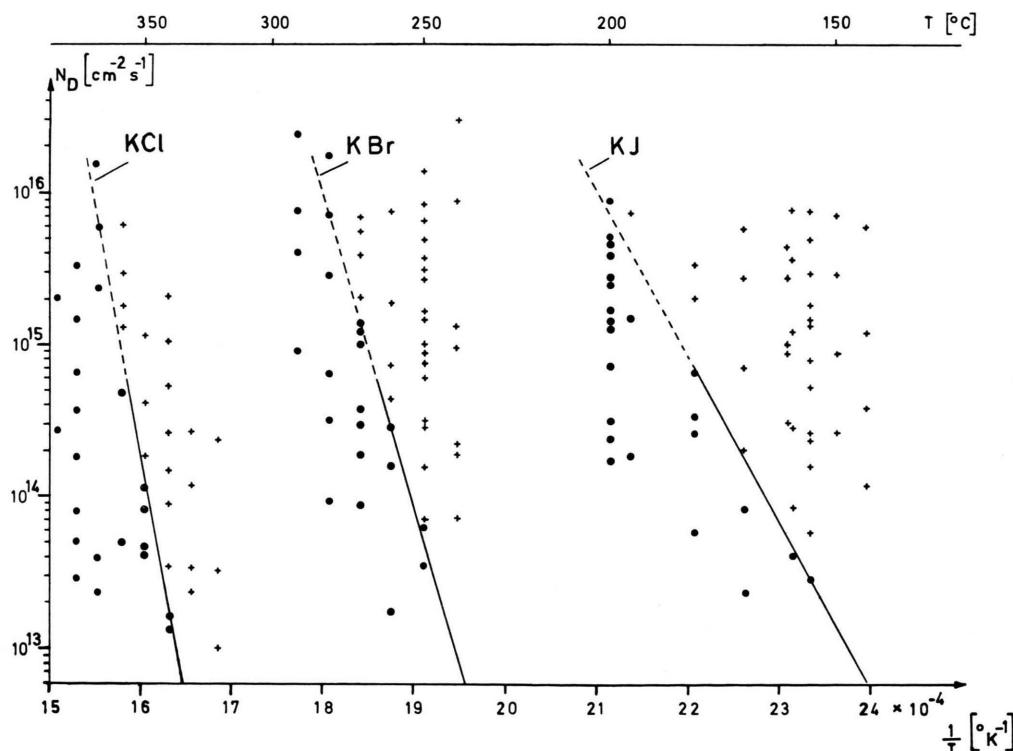


Abb. 7. Abhängigkeit der Epitaxietemperatur T_E von der Aufdampfrate N_D für Gold auf den Alkalihalogeniden KCl, KBr und KJ. Dabei bedeuten Punkte (●) Epitaxieschichten und Kreuze (+) Schichten mit (111)- und (100)-Misorientierung.

wählten Darstellung wurde die Aufdampfrate logarithmisch über dem Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen. Die Symbole für reine Epitaxieschichten ($S = 100\%$) und nicht vollständig orientierte Schichten ($S < 100\%$) sind dem Text zur Abb. 7 zu entnehmen. Für die Ermittlung des Epitaxiegrades S ist in diesem Fall ein subjektiver Fehler von ca. $\pm 5\%$ anzunehmen.

Die Symbole für das Auftreten von Epitaxieschichten liegen für die jeweils verwendete Unterlage unterhalb der eingezeichneten zugehörigen Geraden, die das Gebiet der Epitaxieschichten von dem der Schichten mit (100) – (111)-Mischorientierungen trennt. Aus Abb. 7 folgt, daß auch für Gold auf den untersuchten Alkalihalogeniden die in Gl. (1) formulierte Gesetzmäßigkeit gilt.

4. Einfluß der Unterlage auf das Schichtwachstum

Nimmt man an, daß die bei Hochvakuumexperimenten an der Spaltfläche adsorbierten Fremdschichten eine Herabsetzung der Bindungsenergie zwischen Metall und Unterlage bewirken^{11, 14}, so ist zu vermuten, daß das Ausbleiben der Epitaxie für die Kombination Au/NaCl im Ultrahochvakuum eine Folge der erhöhten Bindungsenergie bei Verwendung adsorptionsschichtfreier Spaltflächen ist. Ist diese Annahme richtig, so muß bei Verwendung von Unterlagen, an die das Gold schwächer gebunden ist, auch bei Spaltung und Bedampfung im Ultrahochvakuum die Herstellung von Goldepitaxieschichten möglich sein. Die Bindungsenergie Metallatom – Unterlage nimmt mit wachsender Polarisierbarkeit der Spaltflächen ab (vgl. ¹⁵). Bei Verwendung von Unterlagen mit größerer Polarisierbarkeit der Spaltflächenionen müßten daher auch im UHV Epitaxieschichten herzustellen sein.

a) Einfluß der Unterlage auf die Epitaxietemperatur

Es lag daher nahe, zur Erreichung von Goldepitaxieschichten im Ultrahochvakuum Unterlagen mit gegenüber NaCl vergleichsweise höheren Polarisierbarkeiten zu verwenden. Die Tab. 1 zeigt die Zusammenstellung der Versuchsergebnisse. Mit Ausnahme von Steinsalz sind bei Spaltung der Unterlagen im Ultrahochvakuum vollständig orientierte Goldschichten zu erhalten, allerdings mit gegenüber den Hochvakuumexperimenten zu höheren Werten verschoben.

¹⁴ M. HARSDORFF, Z. Naturforsch. **23a**, 1253 [1968].

| Unterlage | Polarisierbarkeit $\alpha \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ | Epitaxietemp. T_E im UHV (°C) | Epitaxietemp. T_E im HV (°C) |
|-----------|--|---------------------------------|--------------------------------|
| NaCl | 3,26 | > 550 | 300 |
| KCl | 4,12 | 370 | 280 |
| KBr | 5,32 | 270 | nicht gemessen |
| KJ | 7,48 | 155 | 130 |

Tab. 1. Versuchsergebnisse. Die Epitaxietemperaturen T_E sind für die Aufdampfrate $N_D = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ angegeben.

nen Epitaxietemperaturen (vgl. ³). Der Grund ist offenbar, daß die fehlende Adsorptionsschichtbelebung das Potentialfeld der Unterlage vertieft, und daß dadurch die Bindungsfestigkeit Metall – Unterlage erhöht wird. Bei der Verwendung von NaCl ist die Verschiebung so groß, daß die erforderliche Temperatur wegen des Dampfdrucks des Unterlagekristalls nicht mehr erreicht wird.

Einen besseren Überblick über die Abhängigkeit der Epitaxietemperatur von der Polarisierbarkeit der Spaltflächenionen der Unterlage (Bindungsenergie) vermittelt die Darstellung in Abb. 8, in der die beobachtete Epitaxietemperatur T_E für die verwendeten

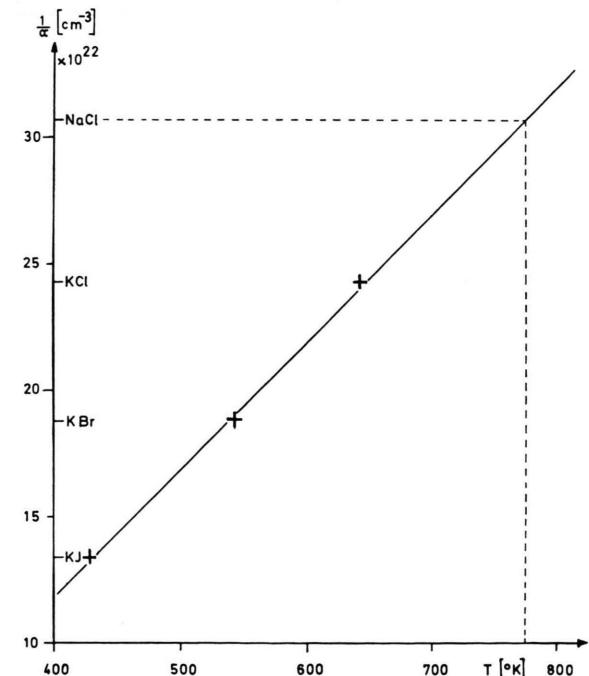


Abb. 8. Abhängigkeit der Epitaxietemperatur T_E von der Polarisierbarkeit α der Spaltflächenionen der Unterlage ($N_D = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

¹⁵ H. GÖTTSCHE, Z. Naturforsch. **11a**, 55 [1956].

Unterlagen über dem Kehrwert der zugehörigen Polarisierbarkeit α aufgetragen ist. Zur Auswertung wurden 500 Å dicke, im Ultrahochvakuum mit einer Aufdampfrate von $N_D = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ aufgedampfte Epitaxieschichten herangezogen. Die Wertepaare $(T_E, 1/\alpha)$ der drei untersuchten Kombinationen Au/KCl, Au/KBr und Au/KJ liegen recht genau auf der in Abb. 8 eingezeichneten Geraden.

Interessant ist die aus der Darstellung mögliche Abschätzung der erforderlichen Epitaxietemperatur für die Kombination Au/NaCl bei Spaltung im Ultrahochvakuum. Der reziproke Wert der Polarisierbarkeit α für NaCl beträgt $3,07 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$; dafür ergibt sich, wie in Abb. 8 eingezeichnet, ein Temperaturwert von 778°K .

Für eine Unterlagetemperatur von 778°K entsprechend 505°C sollte demnach für Gold auf adsorptionssschichtfreiem NaCl bei einer Aufdampfrate von $N_D = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ Epitaxie erreicht werden. Da bei Temperaturen oberhalb 500°C bei diesen kleinen Aufdampfraten Gold auf NaCl praktisch nicht mehr kondensiert, und die Unterlage verdampft, ist es nicht möglich, unter normalen Bedampfungsbedingungen Epitaxie von Gold auf NaCl im Ultrahochvakuum zu erzielen.

b) Einfluß der Unterlage auf den Verlauf der Kristallitverkippung

Der Einfluß der Bindungsenergie auf das Orientierungsverhalten geht auch aus den in Abb. 9 aufgetragenen Experimenten hervor, in der die Kristallitverkippung φ der Kristallite des Typs C für Gold bei fester Unterlagetemperatur (250°C) in Abhängigkeit von der Aufdampfrate und der Unterlage aufgetragen ist. Zur Variation der Bindungsenergie

wurden die Unterlagen NaCl, KCl, KBr und KJ verwendet, die als Parameter an den entsprechenden Kurven vermerkt wurden. Die ausgewerteten, im Ultrahochvakuum bei $p = 2 \cdot 10^{-9}$ Torr gedampften Schichten waren 500 Å dick. Der Abb. 9 ist zu entnehmen, daß mit abnehmender Bindungsenergie (zunehmender Polarisierbarkeit) die Verwacklungskurven in Richtung kleinerer Verkippungswerte verschoben sind; z. B. liegt die Kurve für KJ-Unterlagen unterhalb derjenigen der NaCl-Unterlagen. Die allgemeine Kurvenform entspricht dabei derjenigen der Abb. 6.

Die Lage der bei mittleren Aufdampfraten beobachteten Minima in den Verkippungskurven ist erwartungsgemäß bei Verwendung von Unterlagen geringerer Bindungsenergie in Richtung höherer Aufdampfraten verschoben, da der Einfluß der Unterlage auf die Kondensationsenergie kleiner wird.

5. Einfluß der Bedampfungsart auf die Schichtorientierung

Bei Zugrundelegung der in ¹⁴ beschriebenen Modellvorstellung zum Mechanismus der orientierten Verwachsung von Schicht und Unterlage sollte bei diskontinuierlicher Bedampfung eine Orientierungsverbesserung gegenüber den bei kontinuierlicher Bedampfung erreichbaren Werten zu erwarten sein. Unter diskontinuierlicher Bedampfung soll dabei verstanden werden, daß der Aufdampfprozeß in eine Reihe kurzzeitiger Bedampfungen der Bedampfungszeit τ_B mit dazwischenliegenden längeren Pausen der Wartezeit τ_W durchgeführt wird. Sollen bei vorgegebener Unterlagetemperatur bei kontinuierlicher Bedampfung gut orientierte Schichten hergestellt werden, dann muß eine möglichst kleine Aufdampfrate verwendet werden. Beliebig gut orientierte Schichten können dabei nicht erreicht werden, da unterhalb eines bestimmten Wertes der Aufdampfrate keine Kondensation stattfindet.

Die technische Ausführung der diskontinuierlichen Bedampfung soll kurz erläutert werden. Während der zur Herstellung der Schicht benötigten Zeit dampft die Quelle ununterbrochen, die Aufdampfrate kann währenddessen über die aufgenommene Leistung des Verdampfers geregelt und konstant gehalten werden. Zur Freigabe des Dampfstrahls wird mit Hilfe eines Kernzugmagneten und einer ultrahochvakuumdichten Drehdurchführung eine Schwenkblende über der Aufdampfquelle verdreht. Die Bedampfungszeit τ_B sowie die Wartezeit τ_W können am

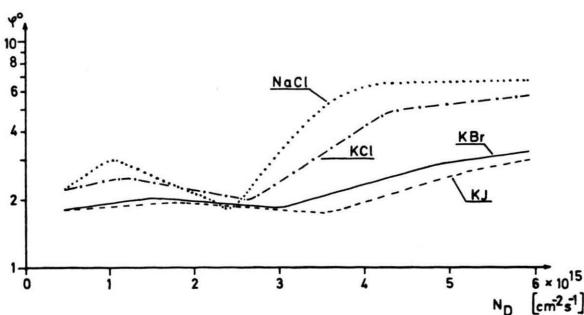


Abb. 9. Abhängigkeit der Kristallitverkippung φ von der Aufdampfrate N_D für Gold auf den Alkalihalogeniden NaCl, KCl, KBr und KJ bei einer Unterlagetemperatur von 250°C im Ultrahochvakuum.

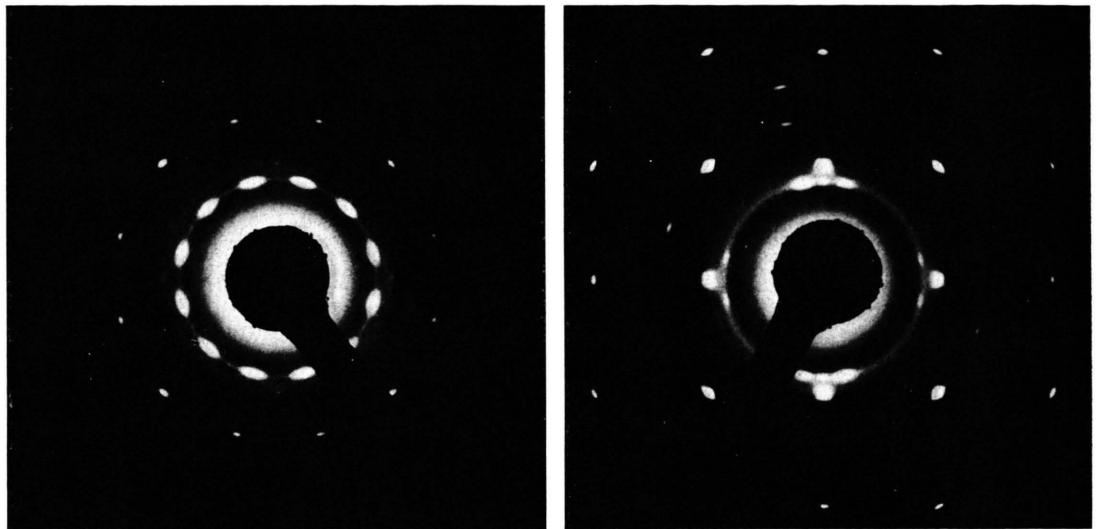


Abb. 10. Beugungsbilder von 25 Å dicken Goldaufdampfschichten, die im Ultrahochvakuum bei 250 °C Unterlagetemperatur mit einer Aufdampfrate von $N_D = 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ auf NaCl gedampft wurden. Links: kontinuierlicher Bedampfungsprozeß, rechts: diskontinuierlicher Bedampfungsprozeß mit $\tau_B = 0,8 \text{ s}$ und $\tau_W = 30 \text{ s}$.

Steuergerät des Kernzugmagneten vorgewählt werden.

Ein experimentelles Ergebnis, das die starke Orientierungsverbesserung bei diskontinuierlicher Bedampfungsart zeigt, ist in Abb. 10 angeführt. Im linken Teil der Abbildung ist das Beugungsbild einer kontinuierlich gedampften, im rechten das einer in Intervallen bei gleicher Aufdampfrate gedampften Schicht wiedergegeben. In beiden Fällen handelt es sich um 25 Å dicke Goldschichten, die im Ultrahochvakuum auf 250 °C heißen NaCl-Unterlagen hergestellt und anschließend mit einer 200 Å Kohleschicht fixiert wurden.

Die Orientierungsverbesserung bei diskontinuierlicher Bedampfung wurde in Abhängigkeit von der Bedampfungszeit τ_B und der Wartezeit τ_W bei konstanter Aufdampfrate und Unterlagetemperatur systematisch untersucht. Zur Bewertung der Schichten wurde der Epitaxiegrad S herangezogen. Als Unterlage diente in allen Fällen NaCl, das bei Drucken von $p < 10^{-9}$ Torr mit Gold einer mittleren Schichtdicke von 25 Å bedampft wurde.

Im oberen Teilbild der Abb. 11 ist für 250 °C Unterlagetemperatur die Änderung des Epitaxiegrades S in Abhängigkeit von der Bedampfungszeit τ_B wiedergegeben. Die Aufdampfrate in dieser Versuchsreihe wurde zu $N_D = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ gewählt, die Wartezeit τ_W betrug jeweils 30 s. Zur Charakterisierung des allgemeinen Verlaufs wurde eine Ge-

rade durch die einzelnen Meßpunkte gelegt. Die Fehlergrenzen bei der Abschätzung des Epitaxiegrades S sind mit $\pm 10\%$ anzunehmen. Der Abb. 11 kann entnommen werden, daß der Epitaxiegrad S bei

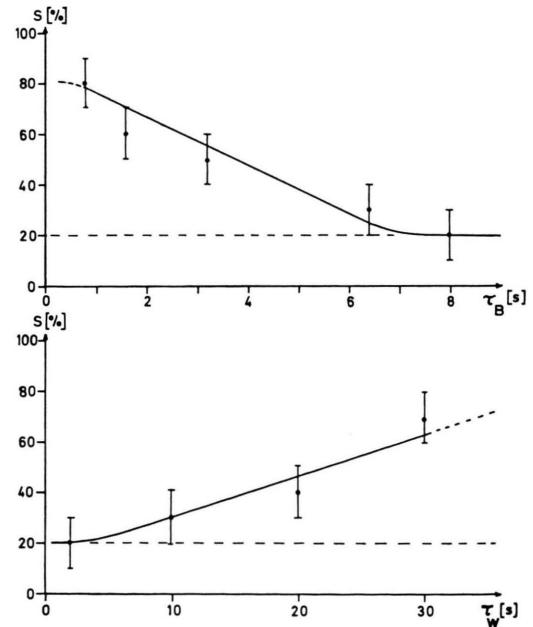


Abb. 11. Einfluß von Bedampfungszeit τ_B und Wartezeit τ_W auf den Epitaxiegrad S von 25 Å dicken Goldaufdampfschichten auf NaCl bei 250 °C Unterlagetemperatur. Die Aufdampfrate betrug jeweils $N_D = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Oben: $\tau_W = 30 \text{ s}$, unten: $\tau_B = 3 \text{ s}$. Die durchgezogenen Kurven entsprechen denen der Abb. 3 in 14.

konstanter Wartezeit τ_w mit *zunehmender* Bedampfungszeit τ_B *verkleinert* wird. Bei kontinuierlicher Bedampfung erhält man für die gleiche Aufdampfrate, wie in der Abbildung angedeutet, einen Epitaxiegrad von $S = 20\%$.

Im unteren Teilbild der Abb. 11 ist die Änderung des Epitaxiegrades S in Abhängigkeit von der Wartezeit τ_w aufgetragen. Aufdampfrate und Unterlagetemperatur wurden dabei nicht verändert; als Bedampfungszeit τ_w wurden 3 s verwendet. Aus den Experimenten folgt, daß bei konstanter Bedampfungszeit τ_B mit *zunehmender* Wartezeit τ_w der Epitaxiegrad S *vergrößert* wird.

Die im Verlauf gleiche Abhängigkeit des Epitaxiegrades S von der Bedampfungszeit τ_B und der Wartezeit τ_w bei sonst gleichen Versuchsbedingungen konnte für eine Unterlagetemperatur von 300 °C bestätigt werden.

III. Diskussion der Versuchsergebnisse

Die hier mitgeteilten Ergebnisse über den Einfluß von Unterlagetemperatur, Aufdampfrate, Unterlagematerial sowie Bedampfungsart auf die Orientierung einer Aufdampfschicht lassen sich im Rahmen eines kinetischen Modells erklären. Wie weit dies möglich ist, ist vor kurzem in einer vorangehenden Arbeit diskutiert worden¹⁴, weshalb hier auf diese Arbeit verwiesen wird.

IV. Anhang

Aus den älteren Arbeiten^{3, 11, 16, 17} ist bekannt, daß sich auf an Luft oder im Hochvakuum erzeugten Alkali-halogenidspaltflächen aus der umgebenden Restgasatmosphäre Wasseradsorptionsschichten aufbauen. Im Rahmen dieser Untersuchungen sollte unter den sauberen Bedingungen des Ultrahochvakuum (Restgasdruck $p < 2 \cdot 10^{-10}$ Torr) der Einfluß des Wasserdampfpartialdrucks auf das Epitaxieverhalten von Au/NaCl noch einmal zweifelsfrei belegt werden. Die Messungen des Wasserdampfpartialdruckes sind in allen Fällen mit dem Restgasanalysator O me g a t r o n durchgeführt worden.

1. Einfluß des Wasserdampfpartialdrucks sowie der Vorbeikrempfung auf die Orientierung von Goldschichten auf in Wasserdampf gespaltenem Steinsalz

a) Partialdruckabhängigkeit

Zum Nachweis des Einflusses des Wasserdampfpartialdruckes auf die Orientierung von Goldaufdampf-

schichten wurden 361 °C heiße NaCl-Kristalle bei $5 \cdot 10^{-8}$ Torr und $6 \cdot 10^{-5}$ Torr Wasserdampfpartialdruck gespalten und zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes ca. 5 min der Wasserdampfatmosphäre ausgesetzt. Anschließend wurde Gold unter sonst im UHV üblichen Bedingungen aufgedampft.

Bei den Experimenten wurde festgestellt, daß bei den gewählten Aufdampfparametern ($T = 360$ °C, $N_D = 6 \cdot 10^{14}$ cm $^{-2}$ s $^{-1}$) für Wasserdampfpartialdrucke bis $p \geq 1 \cdot 10^{-7}$ Torr Epitaxieschichten entstehen, und für Drucke $p \leq 1 \cdot 10^{-7}$ Torr Schichten aufwachsen, wie sie auch bei Drucken von $p \approx 10^{-9}$ Torr erhalten werden.

b) Bekeimung

Die Versuche ergaben weiterhin, daß die Orientierung einer Aufdampfschicht im wesentlichen im Anfangsstadium des Schichtaufbaus festgelegt sein muß, und daß die Aufdampfschicht nach Erzeugung der Keimschicht unter geänderten Bedingungen eigengesetzlich in der Orientierung der Keimschicht weiterwächst. Zum Nachweis des eigengesetzlichen Wachstums wurden NaCl-Kristalle bei $6 \cdot 10^{-5}$ Torr Wasserdampf gespalten und mit einer dünnen Goldschicht vorbeikrempft. Bis herab zu einer mittleren Bekeimungsdicke von weniger als 20 Å wuchsen solche im Wasserdampf erzeugten Keimschichten bei weiterer Bedampfung mit Gold, jedoch unter völlig geänderten Bedingungen wie erhöhte Aufdampfrate und verringelter Totaldruck bis in den Ultrahochvakumbereich ($p \approx 10^{-9}$ Torr) als Epitaxieschichten auf. Zwischen der Bekeimung im Wasserdampf und der weiteren Bedampfung bis zur 500 Å dicken Schicht lagen dabei teilweise mehr als 10 Stunden.

2. Nachweis der Desorption von Wasseradsorptionsschichten

Aus den im Hochvakuum durchgeföhrten Orientierungsversuchen ging hervor, daß das Wasser auf der NaCl-Spaltfläche physikosorbiert ist^{11, 16}. Es ist daher zu erwarten, daß adsorbierte Wasserschichten von der Spaltfläche abdampfen werden, wenn der Wasserdampfpartialdruck im Rezipienten bis in den Ultrahochvakumbereich erniedrigt wird³.

Zum Nachweis dieses Abdampfprozesses wurden bei einem Wasserdampfpartialdruck von $p = 6 \cdot 10^{-5}$ Torr 361 °C heiße NaCl-Kristalle gespalten und 5 min dieser Restgasatmosphäre zum Aufbau einer Wasseradsorptionsschicht ausgesetzt. Anschließend wurde der Rezipient mit dem Kristall in wenigen Minuten in den 10^{-8} Torr-Bereich abgepumpt. Die Druck-Zeit-Kurve einzelner Abpumpvorgänge ist der Abb. 12 zu entnehmen. Etwa 7,5 min nach dem Schließen des Wasserdampfeinlaßventils war der Druck von $p = 1 \cdot 10^{-7}$ Torr unterschritten, unterhalb dessen bei den experimentellen Bedingungen der weiter oben beschriebenen Versuche

¹⁶ R. W. ADAM u. M. HARSDORFF, Z. Naturforsch. **20a**, 489 [1965].

¹⁷ M. HARSDORFF u. H. RAETHER, Z. Naturforsch. **19a**, 13 [1964].

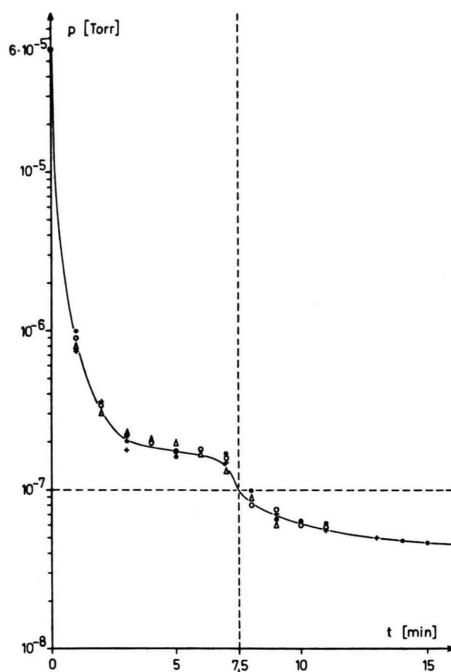


Abb. 12. Druck-Zeitkurve für das Abpumpen mit Turbomolekularpumpe, Titanverdampferpumpe und Stickstoffkryopumpe von $p=6 \cdot 10^{-5}$ Torr auf $p=4 \cdot 10^{-8}$ Torr.

keine Epitaxie von Gold auf NaCl auftritt. Nach verschiedenen Wartezeiten nach Schließen des Gaseinlaßventils wurde eine 500 Å dicke Goldschicht mit einer Aufdampfrate von $N_D = 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ aufgedampft.

Der Beugungsbildserie in Abb. 13 entnimmt man die langsame Desorption der Wasseradsorptionsschicht, erkennbar an dem wachsenden Ringanteil und der verschwindenden (100)-Orientierung mit zunehmender Wartezeit t zwischen der beginnenden Partialdruckerniedrigung und dem Bedampfen mit Gold. Bei hinreichend langer Wartezeit ergibt sich wieder eine Orientierung, wie sie auch bei Spaltung und Bedampfung im Ultrahochvakuum erhalten wird.

Herrn Professor Dr. H. RAETHER danke ich für die Förderung der Arbeit und für die Überlassung von Institutsmitteln zur Durchführung der Untersuchungen, Herrn Dr. M. HARSORFF für wertvolle Diskussionen und Anregungen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglichte die Durchführung der Arbeit durch Bereitstellung von Geräten.