

# Röntgenographische Untersuchungen an aufgedampften Nickelfilmen

## I. Textureigenschaften

G. WEDLER und P. WISSMANN\*

Institut für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg

(Z. Naturforsch. 23a, 1537–1543 [1968]; eingegangen am 28. Juni 1968)

Nickelfilme mit Schichtdicken zwischen 100 und 4000 Å wurden unter verschiedenen Bedingungen auf Tempaxglasträger aufgedampft und anschließend mit Hilfe eines Texturanalysators röntgenographisch untersucht.

Es zeigt sich, daß die Textureigenschaften der Filme in starkem Maße von der Schichtdicke und der Temperungstemperatur abhängig sind. Während die Kristallite in den schwach getemperten Filmen keine merkliche Vorzugsorientierung aufweisen, findet man bei den hoch getemperten Filmen eine <111>-Fasertextur, die besonders bei großen Schichtdicken stark ausgeprägt ist. Sie kann darauf zurückgeführt werden, daß während des Temperns die nach {111} orientierten Kristallite unter dem Einfluß des unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Film und Unterlage bevorzugt wachsen.

In zwei früheren Arbeiten<sup>1, 2</sup> war über elektronenmikroskopische Untersuchungen an Nickelfilmen unterschiedlicher Schichtdicke berichtet worden, die bei 77 °K auf Glasunterlagen aufgedampft und bei höheren Temperaturen getempert worden waren. Die Messungen waren durchgeführt worden, um Aufschluß über die Oberflächenstruktur der für Chemosorptionsuntersuchungen verwendeten Filme zu erhalten. Für die Diskussion in neuerer Zeit durchgeführter Arbeiten über die elektrischen, photoelektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften solcher Filme<sup>3</sup> ist nun zusätzlich die Kenntnis der inneren Struktur in Abhängigkeit von der Schichtdicke und anderen Herstellungsparametern erforderlich. Systematische Untersuchungen hierüber sind in der Literatur bisher nicht beschrieben. Ziel der vorliegenden Arbeit war es deshalb, zunächst die Kristallitorientierung in aufgedampften Nickelfilmen mit Hilfe der Röntgen-Beugung zu studieren. In einer nachfolgenden Arbeit<sup>4</sup> wird dann der Einfluß der Schichtdicke auf Kristallitgrößen und Gitterverzerrungen in diesen Filmen untersucht.

### 1. Experimentelles

Zur Messung dienten zunächst Filme, die unter ähnlichen Bedingungen aufgedampft waren wie die für die elektronen-mikroskopischen Untersuchungen<sup>1, 2</sup> verwandten: Im Ultra-hochvakuum wurden sie bei einem Restgasdruck von  $1 \cdot 10^{-10}$  Torr mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 Å/min

\* Vgl. Dissertation P. WISSMANN, Technische Universität Hannover 1967.

<sup>1</sup> R. SUHRMANN, R. GERDES u. G. WEDLER, Z. Naturforsch. 18a, 1208 [1963].

auf Tempaxglasplatten bei 77 °K kondensiert. Anschließend wurden sie unter gleichem Vakuum möglichst schnell in ca. 10 min auf die Temperungstemperaturen 20°C bzw. 210°C erwärmt und eine Stunde lang bei diesen Temperaturen getempert.

Weiterhin wurden Filme hergestellt und untersucht, bei denen jeweils unter sorgfältiger Konstanthaltung aller übrigen Parameter Temperungstemperatur, Aufdampfgeschwindigkeit, Restgasdruck und Unterlagentemperatur beim Aufdampfen sowie weitere spezielle Herstellungsbedingungen variiert wurden.

Der untersuchte Schichtdickenbereich lag zwischen 100 Å und 4000 Å. Die ungefähre Schichtdicke wurde während des Aufdampfens durch Messen des elektrischen Widerstandes abgeschätzt, nach dem Versuch auf analytischem Wege exakt ermittelt.

Die Untersuchungen erfolgten an der Atmosphäre mit einem Philips-Texturanalysator (Typ PW 1078), der in ein Großwinkel-Goniometer (Typ PW 1050) eingesetzt war. Zur Messung diente die mit Hilfe einer Nickelfolie gefilterte Cu-K $\alpha$ -Strahlung. Die Registrieranordnung bestand aus einem Proportionalzählrohr mit nachfolgendem Impuls-höhenanalysator und einem Kompensographen.

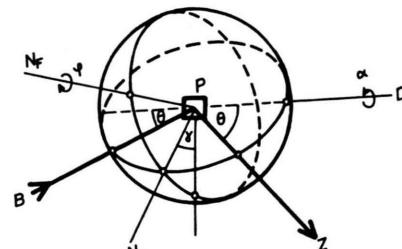


Abb. 1. Strahlengang im Texturgoniometer (schematisch)  
Bezeichnungen siehe Text.

<sup>2</sup> R. SUHRMANN, R. GERDES u. G. WEDLER, Z. Naturforsch. 18a, 1211 [1963].

<sup>3</sup> G. WEDLER, H. WENZEL u. C. WÖLFING, in Vorbereitung.

<sup>4</sup> G. WEDLER u. P. WISSMANN, Z. Naturforsch. 23a, 1544 [1968].



Zur Beschreibung der Meßtechnik dient die Abb. 1. Ein mit Hilfe einer langen Schlitzblende sehr schmal gehaltener Röntgen-Strahl wird von der Eintrittsblende B her unter dem Braggschen Winkel  $\Theta$  des zu untersuchenden Reflexes auf die Filmprobe P gelenkt und in das Zählrohr Z gebeugt. Zunächst wird der Texturanalysator so eingestellt, daß die Normale zur Filmebene  $N_F$  in der Ebene BZ liegt, also in die Richtung  $N_0$  zeigt. Diese Stellung entspricht der üblichen Probenanordnung für Beugungsuntersuchungen im Zählrohrgoniometer, der Winkel  $\alpha$  zwischen der Ebene BZ und der Filmebene beträgt  $90^\circ$ . Anschließend wird die Filmnormale bei festgehaltenem  $\Theta$  um die Achse D aus der Ebene BZ herausgedreht, das heißt der Winkel  $\alpha$  wird verringert. Man registriert im Zählrohr unter dem Glanzwinkel  $\Theta_{hkl}$  jetzt die Reflexionen an solchen  $\{hkl\}$ -Netzebenen, die um  $(90^\circ - \alpha)$  gegenüber der Filmebene geneigt sind. Gleichzeitig läßt sich der Film noch um seine Normale  $N_F$  drehen, so daß auch die Orientierung der Kristallite in der Filmebene untersucht werden kann.

## 2. Ergebnisse

Die mit Hilfe des Texturanalysators gewonnenen Registrierdiagramme werden zweckmäßigerweise so ausgewertet, daß man die Intensitäten des Diagramms als Höhenpunkte in eine Polfigur einträgt und Punkte gleicher Intensität zu Höhenlinien verbindet<sup>5</sup>. Abb. 2 und Abb. 3 zeigen zwei Beispiele solcher für den  $\{111\}$ -Reflex ermittelter Polfiguren, die als repräsentativ für alle untersuchten Nickelfilme angesehen werden können. Zunächst erkennt

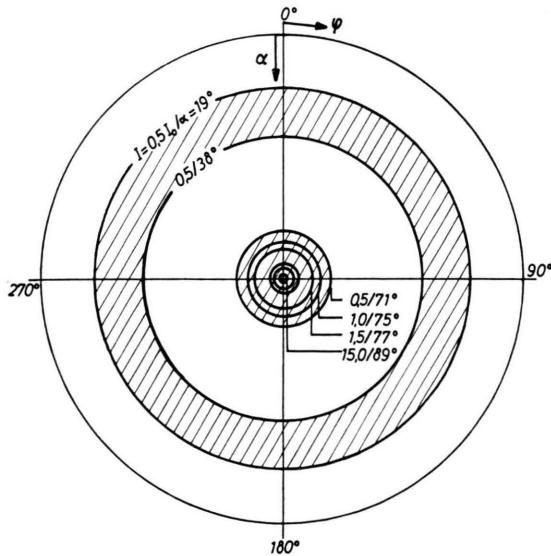


Abb. 2. Polfigur für den  $\{111\}$ -Reflex, Beispiel I.

<sup>5</sup> H. NEFF, Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstrukturanalyse, Verlag R. Oldenbourg, 2. Auflage, München 1962, S. 354 ff.

man am Beispiel der Abb. 2, daß bei einem Teil der Filme eine einfache Fasertextur gefunden wird. Ein solches Ergebnis war auch zu erwarten, da Filme eine besonders ausgezeichnete Richtung, nämlich die Richtung senkrecht zur Filmebene, besitzen. Man entnimmt aus Abb. 2, daß die Kristallite weitgehend so angeordnet sind, daß ihre  $\{111\}$ -Netzebenennormalen in die Richtung der Faserachse, also senkrecht zur Filmebene zeigen, während sie um diese ausgezeichnete Achse noch beliebig gegeneinander drehbar sind. Die Streuung der Textur ist sehr gering, wie aus der großen Dichte von Höhenlinien in der Nähe des Hauptmaximums bei  $\alpha = 90^\circ$  hervorgeht. Das Nebenmaximum bei  $\alpha = 23^\circ$  kann auf Reflexionen an  $(\bar{1}11)$ -,  $(1\bar{1}\bar{1})$ - und  $(111)$ -Netzebenen zurückgeführt werden, die gegen die entsprechenden  $(111)$ -Ebenen um  $70,5^\circ$  geneigt sind.

Die in Abb. 3 gezeigte Polfigur läßt ebenfalls deutlich ein Haupt- und ein Nebenmaximum erkennen. Die Streuung der Textur ist jedoch wesent-

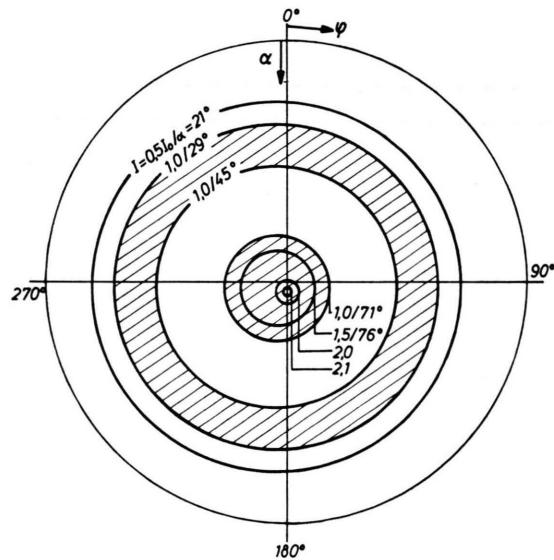


Abb. 3. Polfigur für den  $\{111\}$ -Reflex, Beispiel II.

lich größer, wie aus der verhältnismäßig geringen Dichte der Höhenlinien an den Flanken des Hauptmaximums hervorgeht. Das Nebenmaximum wird bei  $\alpha = 36^\circ$  gefunden und erreicht etwa die Hälfte der Höhe des Hauptmaximums. Dieser Befund läßt sich, wie später noch ausführlich nachgewiesen wird, durch die Überlagerung etwa gleich starker  $\langle 111 \rangle$ - und  $\langle 100 \rangle$ -Fasertexturen erklären.

Bei mehreren Filmen war die Vorzugsrichtung der Kristallite etwas gegenüber der Faserachse geneigt.

Der Neigungswinkel betrug im allgemeinen  $0,5^\circ$  und erreichte nur für den in Abb. 3 dargestellten Film den verhältnismäßig hohen Wert von  $4^\circ$ . Weiterhin wiesen die innersten Höhenlinien einiger Polfiguren eine leichte  $180^\circ$ -Symmetrie auf, was darauf hindeutet, daß in einem gewissen Ausmaß auch eine geringe Vorzugs-Orientierung der Kristallite innerhalb der Filmbene vorliegt. Eine solche  $180^\circ$ -Symmetrie läßt sich jedoch in der Darstellung gemäß Abb. 2 und 3 nicht erkennen. Diese Abbildungen zeigen vielmehr, daß die Höhenlinien im wesentlichen konzentrische Kreise sind. Deshalb liegt es nahe, auf die Ermittlung

der vollständigen Polfiguren zu verzichten und lediglich die reflektierte Intensität  $I$  gegen den Winkel  $\alpha$  aufzutragen. Man erhält dann „Texturprofile“, die für unterschiedlich hergestellte Filme in den folgenden Abbildungen wiedergegeben sind.

## 2.1. Einfluß der Schichtdicke und der Temperungstemperatur

In Abb. 4 sind für sechs repräsentative Filme die Texturprofile des  $\{111\}$ -Reflexes dargestellt. Die Schichtdicke der Filme beträgt  $350 \text{ \AA}$ ,  $800 \text{ \AA}$  und  $3500 \text{ \AA}$ , die Temperungstemperatur  $20^\circ$  bzw.  $210^\circ\text{C}$ .

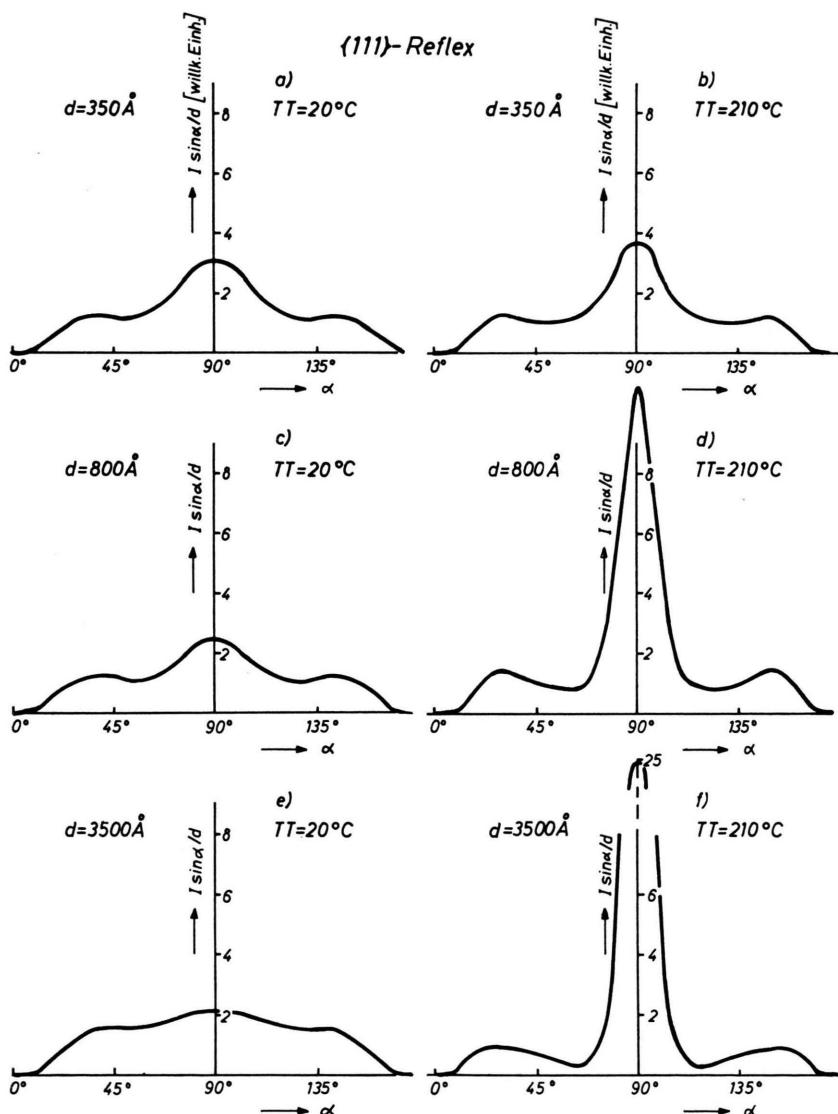


Abb. 4. Texturprofile für den  $\{111\}$ -Reflex für verschiedene Schichtdicken  $d$  und Temperungstemperaturen TT.

Die entsprechenden Texturprofile des {200}-Reflexes zeigt Abb. 5. Als Ordinate ist stets der Ausdruck  $(I \cdot \sin \alpha)/d$ , als Abszisse der Winkel  $\alpha$  aufgetragen. Die Größe  $d/\sin \alpha$  ist dabei die effektive Schichtdicke, die für den jeweiligen Neigungswinkel  $\alpha$  bei der Röntgen-Beugung wirksam ist.

Alle gemessenen Intensitäten  $I$  werden also auf diese effektive Schichtdicke bezogen, um auch die für unterschiedlich dicke Filme bestimmten Profile bequem vergleichen zu können.

Sämtliche in Abb. 4 und 5 dargestellten Profile wurden an Filmen gemessen, die bei einem Restgasdruck von  $1 \cdot 10^{-10}$  Torr auf Tempaxglasplatten aufgedampft worden waren. Die Aufdampftemperatur betrug  $77^{\circ}\text{K}$ , die Aufdampfgeschwindigkeit  $10 \text{ \AA}$  pro min. Das Aufheizen von  $77^{\circ}\text{K}$  auf die Temperungstemperatur geschah in weniger als 10 min.

Aus den Texturprofilen des {111}-Reflexes entnimmt man in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen<sup>6</sup>, daß die dünnen Filme (Abb. 4a und 4b)

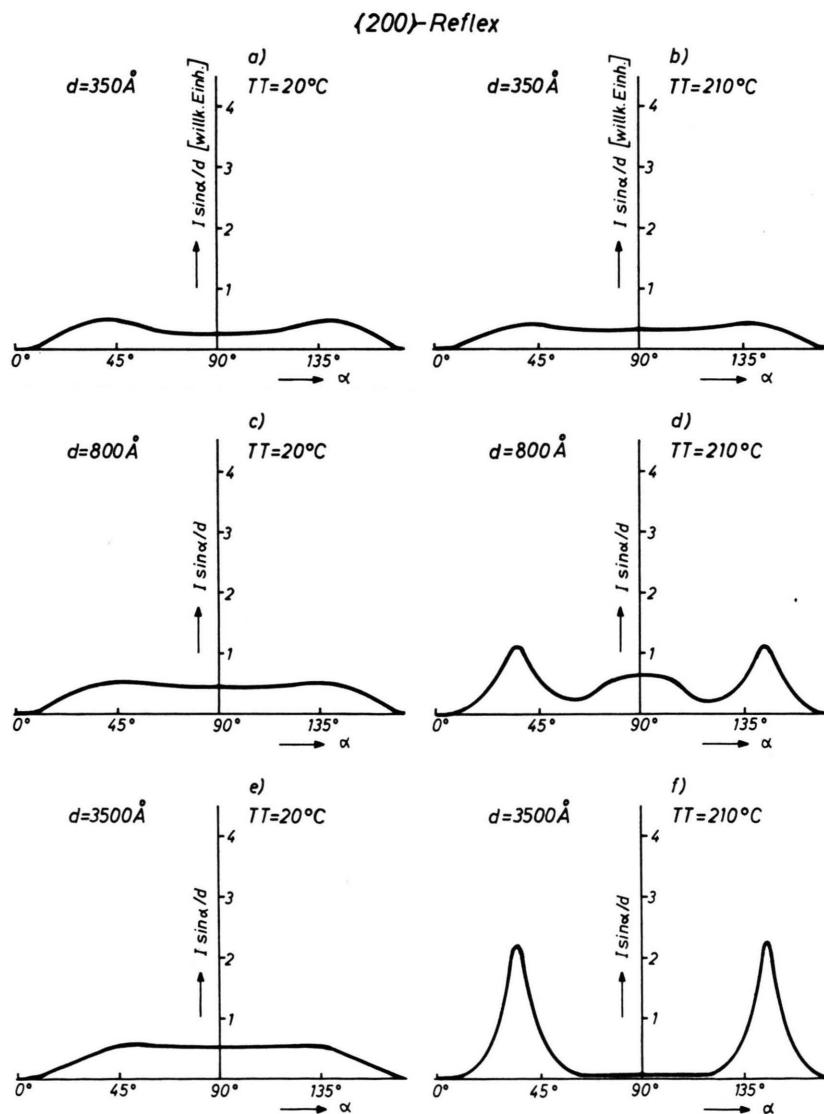


Abb. 5. Texturprofile für den {200}-Reflex für verschiedene Schichtdicken  $d$  und Temperungstemperaturen TT.

<sup>6</sup> G. WEDLER u. P. WISSMANN, Thin Solid Films, im Druck.

nahezu unabhängig von der Temperungstemperatur nur eine schwach ausgeprägte  $\langle 111 \rangle$ -Textur aufweisen (Intensitätsmaximum bei  $\alpha = 90^\circ$ ). Völlig anders verhalten sich dagegen die dicken Filme (Abb. 4e und 4f). Während sie nach der Temperung bei Zimmertemperatur keine merkliche Vorzugsorientierung zeigen, führt eine Temperung bei  $210^\circ\text{C}$  zu einer sehr starken Ausrichtung der Kristallite nach  $\{111\}$ . Diese  $\{111\}$ -Vorzugsorientierung äußert sich sowohl in der verhältnismäßig großen Höhe als auch in der geringen Breite des Hauptmaximums.

Bei einer reinen  $\langle 111 \rangle$ -Textur sollten für  $\alpha = 19,5^\circ$  bzw.  $\alpha = 160,5^\circ$  Nebenmaxima beobachtet werden, die von Reflexionen an den entsprechenden  $(\bar{1}11)$ -,  $(1\bar{1}1)$ - und  $(11\bar{1})$ -Netzebenen herrühren. In der Tat beobachtet man z. B. in Abb. 4f Nebenmaxima bei  $23^\circ$  und  $157^\circ$ . Die Abweichung von den theoretischen Werten ist wohl dadurch zu erklären, daß sich bei sehr geringen und sehr hohen Winkeln  $\alpha$  ein starker Intensitätsabfall überlagert.

Interessant ist jedoch, daß für den mitteldicken Film (Abb. 4d) die Nebenmaxima bei  $\alpha = 36^\circ$  bzw.  $\alpha = 144^\circ$  gefunden werden und daß sie höher sind als die für den dicken Film ermittelten. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß der mitteldicke Film eine doppelte Fasertextur besitzt. Einer stärkeren  $\langle 111 \rangle$ -Textur, die das Hauptmaximum bei  $\alpha = 90^\circ$  hervorruft, überlagert sich eine schwächere  $\langle 100 \rangle$ -Textur, bei der Kristallite mit ihren  $\{100\}$ -Netzebenen parallel zur Glasunterlage ausgerichtet sind.

Ihre  $\{111\}$ -Netzebenen sind um  $55^\circ$  gegen die  $\{100\}$ -Ebenen geneigt und erzeugen so die gefundenen Nebenmaxima bei  $\alpha = 36^\circ$  bzw.  $\alpha = 144^\circ$ .

Die mit dem  $\{111\}$ -Reflex erhaltenen Ergebnisse werden bestätigt, wenn man die an den gleichen Filmen gemessenen, in Abb. 5 dargestellten Texturprofile des  $\{200\}$ -Reflexes betrachtet. Wieder zeigt sich, daß für die dünnen Filme keine merkliche Vorzugsorientierung zu beobachten ist (Abb. 5a und 5b), während die dicken, bei  $210^\circ\text{C}$  getemperten Filme eine starke  $\langle 111 \rangle$ -Textur erkennen lassen (Abb. 5f). Der  $\{200\}$ -Reflex der mit den  $\{111\}$ -Ebenen parallel zur Unterlage orientierten Kristallite muß jetzt bei  $\alpha = 35^\circ$  bzw.  $\alpha = 145^\circ$  liegen, was mit den experimentellen Werten gut übereinstimmt (Abb. 5f). Auch die Überlagerung der stärkeren  $\langle 111 \rangle$ -Textur mit der schwächeren  $\langle 100 \rangle$ -Textur für den mitteldicken Film wird in Abb. 5d besonders deutlich.

Charakteristische Größen zur Beschreibung der Texturprofile sind die Fläche  $F$  unter dem Profil sowie die Halbwertsbreite  $\alpha_H$  des Hauptmaximums. Bestimmt man diese Größen für den  $\{111\}$ -Reflex von Filmen unterschiedlicher Schichtdicke, die in der oben beschriebenen Weise präpariert und bei  $210^\circ\text{C}$  getempert wurden, so erhält man die in Abb. 6 dargestellten Meßpunkte. Man erkennt zunächst aus Abb. 6a, daß die Halbwertsbreite kontinuierlich mit steigender Schichtdicke abnimmt. Doch selbst bei Filmen von  $4000\text{ \AA}$  ist sie mit ca.  $10^\circ$  noch wesentlich größer als die durch die apparative Anordnung bedingte, die zu  $1,5^\circ$  bestimmt wurde. Die Ausrichtung der Kristallite nach  $\{111\}$  erfolgt also nur bis zu einem gewissen Ausmaß.

In Abb. 6b ist die Texturprofilfläche  $F$  gegen die Schichtdicke aufgetragen. Man beobachtet eine Verringerung der Profilfläche mit abnehmender Schichtdicke. Diese Verringerung dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei den dickeren Filmen die gesamte gebeugte Strahlung ins Zählrohr gelangt, während das bei den dünnen Filmen wegen der starken Reflexverbreitung<sup>4</sup> nicht mehr der Fall ist.

## 2.2. Einfluß weiterer Herstellungsparameter

In einer weiteren Versuchsserie wurden für etwa  $1500\text{ \AA}$  dicke Nickelfilme der Restgasdruck während des Aufdampfens, die Kondensationstemperatur und die Aufdampfgeschwindigkeit variiert. Außerdem wurde die Dauer des Hochheizens von der Kondensations- auf die Temperungstemperatur geändert sowie der Einfluß einer Eigenvorbeikrempfung auf die Textureigenschaften studiert. Dabei wurde jeweils nur ein Herstellungsparameter in definierter Weise geändert, während alle anderen Herstellungsbedingungen sorgfältig konstant gehalten wurden.

Die Ergebnisse sind in Abb. 7 dargestellt. Abb. 7a zeigt zunächst noch einmal das Texturprofil eines  $1500\text{ \AA}$  dicken Films, der in der üblichen Weise präpariert und bei  $210^\circ\text{C}$  getempert wurde. Aus Abb. 7b erkennt man, daß eine Vorbeikrempfung des Trägers mit einer wenigen  $\text{\AA}$  dicken Nickelschicht keinen merklichen Einfluß auf die Form des Texturprofils ergibt. Gleiches gilt für eine Erhöhung der Aufdampfgeschwindigkeit auf  $40\text{ \AA}/\text{min}$  (7c) und eine Erhöhung des Restgasdrucks beim Aufdampfen auf  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr (7d). Dampft man den Film jedoch bei ca.  $20^\circ\text{C}$  auf (Abb. 7e), so erkennt man, daß nach der Temperung bei  $210^\circ\text{C}$  das Ausmaß der  $\langle 111 \rangle$ -Textur gegenüber dem bei  $77^\circ\text{K}$  aufgedampf-

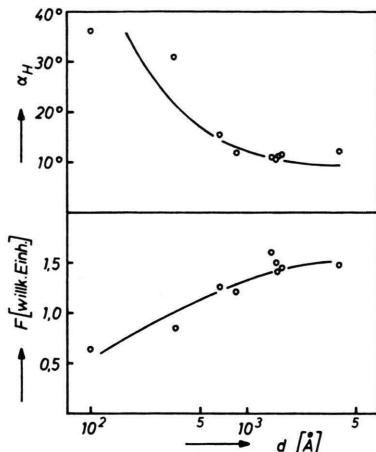


Abb. 6. Halbwertsbreite des Hauptmaximums  $\alpha_H$  und Profilfläche  $F$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke  $d$  ( $TT = 210^\circ C$ ).

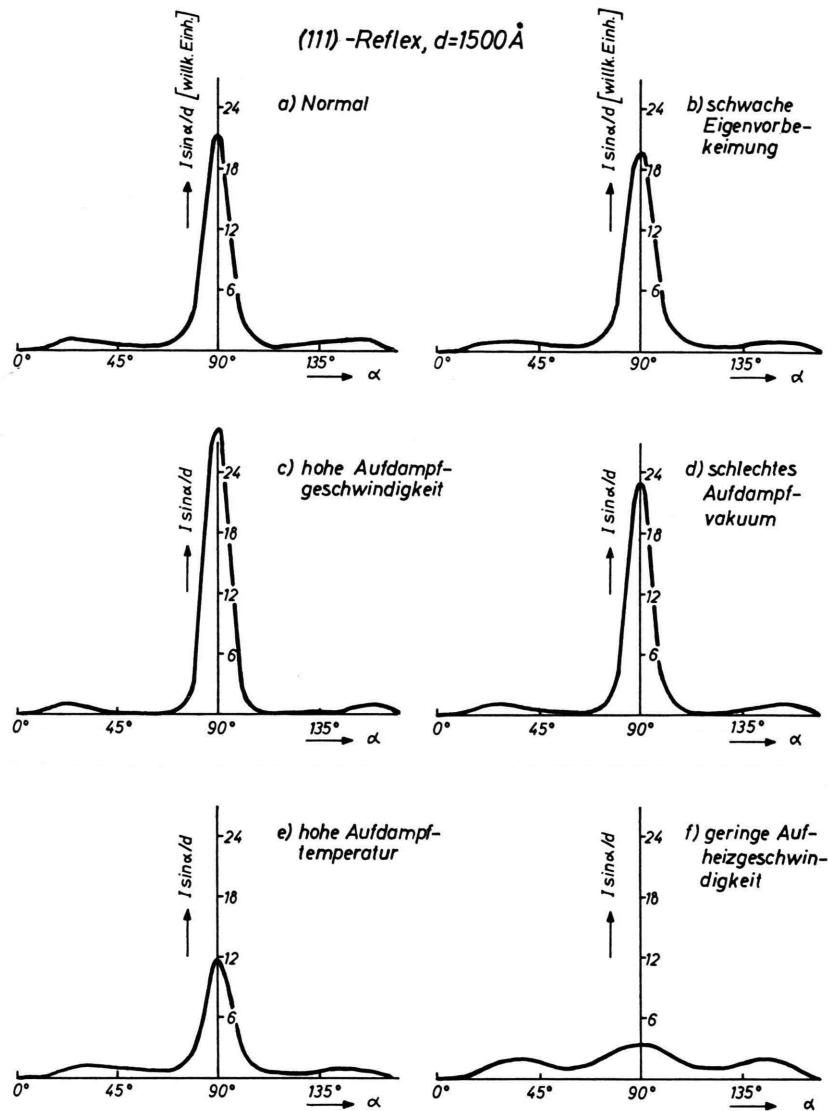


Abb. 7. Texturprofile für den {111}-Reflex für Filme mit unterschiedlichen Herstellungsbedingungen  
a) normal ( $AT = 77^\circ K$ ,  $TT = 210^\circ C$ ,  $d = 1500 \text{ \AA}$ ,  $p = 1 \cdot 10^{-10}$  Torr,  $r = 10 \text{ \AA/min}$ ); b) dünner Vorfilm aufgedampft; c) Aufdampfgeschwindigkeit  $40 \text{ \AA/min}$ ; d) Restgasdruck  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr; e) Aufdampftemperatur  $20^\circ C$ ; f) Aufheizzeit 2 Stunden.

ten Film (Abb. 7a) deutlich abgenommen hat. In noch stärkerem Maße gilt dies für einen Film, der zwar bei  $77^\circ K$  aufgedampft, dann jedoch nicht innerhalb von 10 min, sondern innerhalb von 2 Std schrittweise auf die Temperungstemperatur von  $210^\circ C$  gebracht wurde. Aus der Höhe der Nebenmaxima und ihrer Winkellage bei  $\alpha = 36^\circ$  bzw.  $\alpha = 144^\circ$  folgt, daß sich bei diesem Film eine etwa gleich starke  $\langle 111 \rangle$ - und  $\langle 100 \rangle$ -Textur überlagern.

### 3. Diskussion

Die Ergebnisse des Abschnitts 2 haben gezeigt, daß aufgedampfte Nickelfilme nach einer Tempe-

lung bei Zimmertemperatur nur schwach ausgeprägte Texturen aufweisen. Die starken  $\langle 111 \rangle$ -Texturen der bei  $210^\circ C$  getemperten Filme lassen sich also nicht als Keimbildungs- oder Koaleszenztexturen deuten. Auch die Unabhängigkeit der Textur-eigenschaften der Filme von einer Eigenvorbekeimung des Glasträgers (Abb. 7b) sowie von der Güte des Vakuums (Abb. 7d) deutet darauf hin, daß Keimbildungsvorgänge keinen großen Einfluß auf die Kristallorientierung der untersuchten Nickel-filme haben.

Zur Deutung der starken  $\langle 111 \rangle$ -Texturen muß man vielmehr berücksichtigen, daß die Filme während des Kristallwachstums unter Spannungen ste-

hen. Denn beim schnellen Erhitzen auf 210°C sind die Nickelfilme wegen ihres größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten bestrebt, sich stärker auszudehnen als die Glasunterlage. Da sie jedoch fest auf der Glasunterlage haften, werden sie in der Filmoberfläche zusammengedrückt. Dieser Vorgang ist für das weitere Kristallwachstum von ganz entscheidender Bedeutung. Denn unter dem Einfluß der „thermisch induzierten“ Spannungen versuchen die Filme, ihren Platzbedarf in der Filmoberfläche zu verkleinern. Das gelingt aber, indem die {111}-orientierten Kristallite auf Kosten aller anders orientierten Kristallite wachsen und der Film so in der Filmoberfläche die dichteste Kugelpackung annimmt.

Man ersieht aus Abb. 4, daß sich das bevorzugte Wachstum der {111}-orientierten Kristallite nur bei dicken Filmen stark äußert. Bei dünnen Filmen von 350 Å Schichtdicke ist die Zunahme der {111}-Orientierung während des Temperns sehr gering.

Dieser Effekt ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die dünnen Nickelfilme bereits bei Zimmertemperatur weitgehend ausgetempert sind, während bei den dickeren Filmen das Kristallwachstum erst bei sehr viel höheren Temperungstemperaturen abgeschlossen ist<sup>3,4</sup>.

Abschließend soll das in Abb. 7f dargestellte Texturprofil diskutiert werden. Dieses Texturprofil wurde für einen Film gemessen, der zwar bei 77°K aufgedampft, dann aber nicht innerhalb von 10 min, sondern im Verlauf von 2 Std. schrittweise auf die Temperungstemperatur von 210°C gebracht worden war. Mit diesem langsam Aufheizen wurde erreicht, daß auf Grund der kleinen Temperaturerhöhungen das Kristallwachstum nur unter dem Einfluß geringerer thermischer Spannungen erfolgte. Für diesen Film war deshalb die Ausbildung einer stärkeren ⟨100⟩-Textur zu erwarten, wie sie für das kompakte Nickel unter dem Einfluß einer Kornvergrößerung gefunden wird<sup>7</sup>. Abb. 7f zeigt, daß dieser Film tatsächlich neben der {111}-Textur eine etwa gleich starke ⟨100⟩-Textur aufweist.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. HAUL für die Überlassung eines Arbeitsplatzes im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität Hannover. Die Durchführung der Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie gefördert.

<sup>7</sup> G. WASSERMANN u. J. GREWEN, Texturen metallischer Werkstoffe, Verlag Springer, 2. Auflage Berlin, Göttingen, Heidelberg 1962, S. 307ff.