

Röntgenographische Untersuchungen an aufgedampften Nickelfilmen

II. Schichtdickenabhängigkeit der Filmstruktur

G. WEDLER und P. WISSMANN *

Institut für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg

(Z. Naturforsch. 23a, 1544–1548 [1968]; eingegangen am 28. Juni 1968)

Nickelfilme im Schichtdickenbereich von 100 bis 4000 Å werden unter Ultrahochvakuumbedingungen bei 77 °K auf Tempaxglasträger aufgedampft, bei 210 °C getempert und anschließend an der Atmosphäre bei 20 °C röntgenographisch untersucht.

Eine Auswertung bezüglich der Reflexbreiten sowie der Winkellage der Reflexmaxima zeigt, daß die Filme keine merklichen Stapelfehler enthalten. Die {111}-orientierten Kristallite sind stets größer als die {200}- und die {311}-orientierten. Die mittlere Größe der {111}-orientierten Kristallite entspricht dabei etwa der Schichtdicke. Die für die Filme gemessenen Gitterkonstanten sind gegenüber denen des kompakten Materials erniedrigt. Dieser Effekt beruht auf einer Kontraktion des Gitters in der Richtung senkrecht zur Filmoberfläche unter dem Einfluß der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Film und Unterlage. Das Ausmaß der Gitterkontraktion hängt von der Schichtdicke ab.

In einer vorhergehenden Arbeit¹ konnte gezeigt werden, daß die Orientierung der Kristallite in aufgedampften Nickelfilmen eine deutliche Abhängigkeit von der Schichtdicke aufweist. Ziel der vorliegenden Arbeit war es deshalb zu prüfen, ob und in welchem Ausmaß ein Einfluß der Schichtdicke auch auf Kristallitgrößen und Gitterverzerrungen in den Filmen festgestellt werden kann.

1. Experimentelles

Die Herstellung der Filme erfolgte entsprechend dem bereits in früheren Arbeiten angewandten Verfahren^{1,2}. Durch Glühen einer Wendel aus spektralreinem Nickeldraht wurden die Filme im Ultrahochvakuum von 10^{-10} Torr auf Tempaxglasplatten kondensiert. Die Temperatur der Glasunterlagen betrug 77 °K, die Aufdampfgeschwindigkeit etwa 10 Å/min. Nach beendetem Aufdampfen wurden die Filme unter gleichem Vakuum möglichst schnell in ca. 10 min auf 210 °C erwärmt und eine Stunde lang bei dieser Temperatur getempert. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden die Platten aus der Aufdampfzelle herausgenommen und für die weitere Untersuchung in die Halterung eines Philips-Zählrohrgoniometers (PW 1050) eingesetzt. Parallelversuche in einer Hochvakuum-Beugungskammer³ hatten ergeben, daß die röntgenographisch bestimmten Struktureigenschaften der verwendeten Nickelfilme durch den Einfluß der Atmosphäre nicht verändert werden. Die einzelnen Beugungsreflexe wurden mit Hilfe eines automatischen Schrittschaltwerkes und einer Druckerinheit bei Impulsvorwahl punktweise aufgenommen. Zur Messung diente die K_{α} -Strahlung einer Kupferröhre.

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

¹ G. WEDLER u. P. WISSMANN, Z. Naturforsch. 23a, 1537 [1968].

Die untersuchten Filme lagen im Schichtdickenbereich zwischen 100 und 4000 Å. Während des Aufdampfens ließ sich die Schichtdicke durch Messung des elektrischen Widerstandes abschätzen, die exakte Bestimmung erfolgte dann nach dem Versuch auf analytischem Wege.

2. Ergebnisse

In Abb. 1 sind als Beispiel die Linienprofile wiedergegeben, die mit einem Nickelfilm von 1670 Å Dicke für den {111}- und den {200}-Reflex erhalten

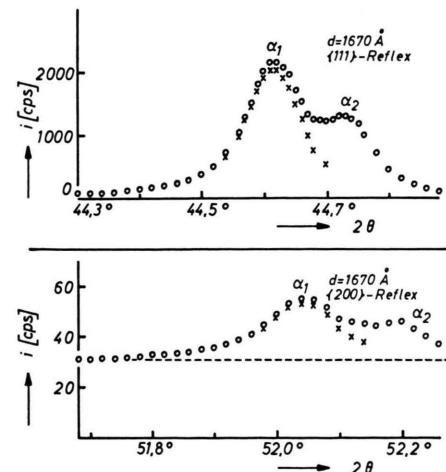


Abb. 1. {111}- und {200}-Reflex eines 1670 Å dicken Nickelfilms. Meßpunkte (○), graphisch getrennte α_1 -Komponente (×).

² R. SUHRMANN, R. GERDES u. G. WEDLER, Z. Naturforsch. 18a, 1208 (1963).

³ G. WEDLER u. P. WISSMANN, Thin Solid Films, im Druck.



wurden. Die Meßpunkte sind als Kreise eingezeichnet. Man erkennt, daß selbst der $\{111\}$ -Reflex relativ gut aufgelöst ist. Zunächst wurden die Komponenten α_1 und α_2 nach einem graphischen Verfahren⁴ getrennt (Kreuze). Die so ermittelten α_1 -Komponenten zeigten für alle untersuchten Filme eine symmetrische Form. Sie ließen sich mit guter Näherung als Cauchy-Profil $[1/(1 + k^2 x^2)]$ darstellen.

Die α_1 -Komponenten wurden bezüglich der Halbwertsbreite und der genauen Winkellage des Maximums ausgewertet.

2.1. Ermittlung der Kristallitgrößen

Zunächst wurde die instrumentelle Halbwertsbreite b aus den $K\alpha_1$ -Komponenten der einzelnen Reflexe eines als Eichpräparat dienenden hoch getemperten Nickelblechs ermittelt. Aus b und der Halbwertsbreite B der α_1 -Komponenten der für die Filme bestimmten Beugungsreflexe ließ sich dann nach dem Verfahren von ALEXANDER⁵ die physikalische Linienbreite β berechnen.

Die Verbreiterung eines Beugungsreflexes kann entweder von der geringen Größe der Kristallite oder von Gitterverzerrungen herrühren. Die Trennung des Einflusses dieser beiden Effekte läßt sich für Cauchy-Profilen durchführen⁶, wenn man entsprechend

$$\beta = \frac{K\lambda}{D_e} \cdot \frac{1}{\cos\Theta} + \frac{\Delta a}{a} \cdot \operatorname{tg}\Theta \quad (1)$$

bzw.

$$\beta \cdot \cos\Theta = \frac{K\lambda}{D_e} + \frac{\Delta a}{a} \cdot \sin\Theta \quad (1a)$$

$\beta \cdot \cos\Theta$ gegen $\sin\Theta$ aufträgt. Dabei bedeuten K die Scherrersche Konstante, λ die Wellenlänge der benutzten $Cu K\alpha_1$ -Strahlung, D_e die effektive Kristallitdicke, deren Wert noch von Stapelfehlern beeinflußt wird⁶, und $\Delta a/a$ die relative Gitterverzerrung.

In Abb. 2 sind die für einen dünneren Film von 660 Å und einen dicken Film von 3900 Å gemessenen Werte $\beta \cdot \cos\Theta$ in Abhängigkeit von $\sin\Theta$ aufgetragen. Zunächst sollen nur diejenigen Meßpunkte betrachtet werden, die von den $\{111\}$ -orientierten Kristalliten stammen. Diese Meßpunkte werden durch gestrichelte Geraden verbunden (Abb. 2). Man erkennt, daß das Steigungsmaß dieser

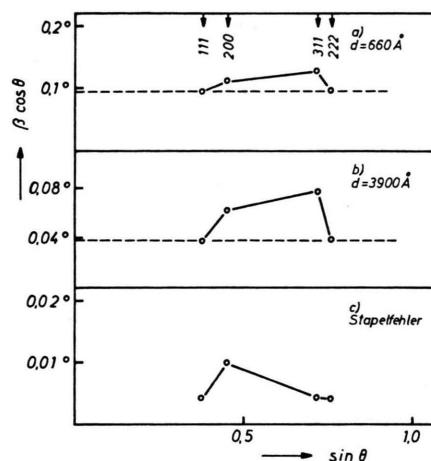


Abb. 2. $\beta \cos\Theta$ -Werte in Abhängigkeit von $\sin\Theta$ für einen 660 Å dicken Film (a), einen 3900 Å dicken Film (b) und bei Vorliegen von Stapelfehlern (c).

Geraden und damit der Ausdruck $\Delta a/a$ immer verschwindend gering sind. Die physikalische Linienbreite β ist also ganz überwiegend dem ersten Term in Gl. (1) und damit der geringen Teilchengröße zuzuschreiben. Eine rechnerische Auswertung der unmittelbaren Meßwerte ergibt, daß $\Delta a/a$ auf jeden Fall $< 0,01$ ist und damit die Fehler in der Angabe von $D_e < 10\%$ sind.

Betrachtet man weiterhin die Meßpunkte in Abb. 2a und 2b, die dem $\{200\}$ - bzw. dem $\{311\}$ -Reflex zugeordnet sind, so erkennt man, daß diese Punkte deutlich oberhalb der gestrichelten Geraden liegen. Dieser Befund könnte auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sein:

Stapelfehler könnten D_e in Gl. (1) für verschiedene Kristallorientierungen unterschiedlich beeinflussen. Nach WAGNER et al.⁷ würde sich dann die in Abb. 2c dargestellte Abhängigkeit des Produktes $\beta \cdot \cos\Theta$ von $\sin\Theta$ ergeben. Man erkennt jedoch, daß damit die experimentellen Ergebnisse (Abb. 2a und 2b) nicht zu erklären sind. Auch auf eine Orientierungsabhängigkeit der Scherrerschen Konstanten⁵ lassen sich die Ergebnisse nicht zurückführen. Es muß deshalb angenommen werden, daß die verschiedenen orientierten Kristallite unterschiedliche geometrische Abmessungen besitzen. So sind insbesondere die nach $\{200\}$ und $\{311\}$ orientierten Kristallite kleiner als die nach $\{111\}$ orientierten.

⁴ I. W. M. DuMONT u. H. A. KIRKPATRICK, Phys. Rev. **37**, 136 (1931).

⁵ H. KLUG u. L. E. ALEXANDER, X-Ray Diffraction Procedures, Verlag John Wiley & Sons, Inc. New York 1954, S. 491 ff.

⁶ R. W. VOOK u. F. WITT, J. Vacuum Sci. Technol. **2**, 49 (1965).

⁷ C. N. J. WAGNER, A. S. TETELMAN u. H. M. OTTE, J. Appl. Phys. **33**, 3080 (1962).

PALATNIK et al.⁸ finden für die {111}-, {200}- und {311}-Reflexe von Nickelfilmen ähnliche Abhängigkeiten wie die in Abb. 2 dargestellten und leiten daraus das Vorhandensein von merklichen Mikrospannungen ab. Diese Diskrepanz gegenüber unseren Schlußfolgerungen dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die genannten Autoren den {222}-Reflex bei der Auswertung nicht mehr berücksichtigt haben.

In Abb. 3 sind die aus dem {111}-Reflex nach Gl. (1) berechneten Kristallitgrößen D_e für verschiedene Temperungstemperaturen in Abhängigkeit von der Schichtdicke d aufgetragen. Während nach einer Temperung bei 210°C (○) und 300°C (△) die Kristallitgröße etwa der Schichtdicke entspricht,

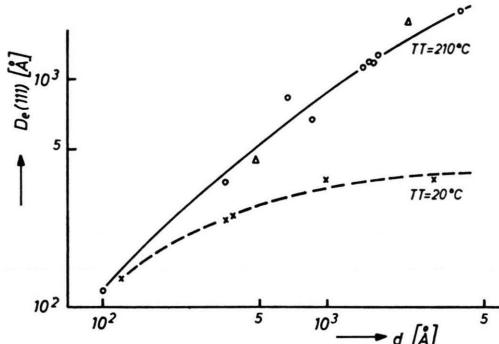


Abb. 3. Die aus dem {111}-Reflex berechnete KristallitgröÙe $D_e(111)$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke d für verschiedene Temperungstemperaturen TT. (x) TT = 20°C; (○) TT = 210°C; (Δ) TT = 300°C.

sind die entsprechenden, nach der Temperung bei 20°C (×) gefundenen D_e -Werte besonders für dicke Filme wesentlich kleiner.

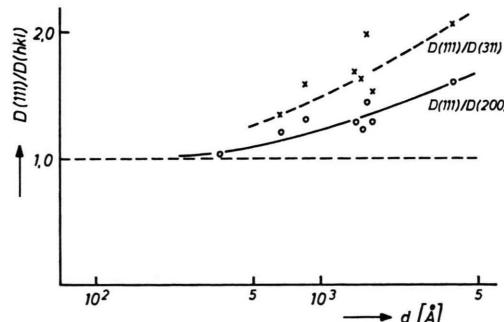


Abb. 4. Quotient der Kristallitgrößen $D(111)/D(hkl)$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke d für $\{hkl\} = \{200\}$ und $\{hkl\} = \{311\}$; TT = 210 °C.

Der Unterschied zwischen den Abmessungen der verschiedenen orientierten Kristallite ist ebenfalls schichtdickenabhängig. In Abb. 4 sind die Werte $D(111)/D(hkl)$ über der Schichtdicke aufgetragen. Man erkennt, daß mit zunehmender Schichtdicke die nach $\{111\}$ orientierten Kristallite im Vergleich zu den anders orientierten bevorzugt ausgebildet sind.

2.2. Ermittlung der Gitterkonstanten

Die Ermittlung der Gitterkonstanten erfolgte unmittelbar nach der für kubische Gitter gültigen Gleichung

$$a = \frac{1}{2} \lambda \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)^7} / \sin \Theta. \quad (2)$$

Dabei bedeutet Θ die Winkellage des Maximums des α_1 -Reflexes. Für λ wurde der Wert der CuK α_1 -Strahlung ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) eingesetzt.

Zunächst wurden wieder die α_1 -Reflexe des als Eichpräparat dienenden hochgetemperten Nickelblechs ausgewertet. In Abb. 5a sind die so ermittelten Gitterkonstanten über $\cos^2 \Theta / \sin \Theta$ aufgetragen.

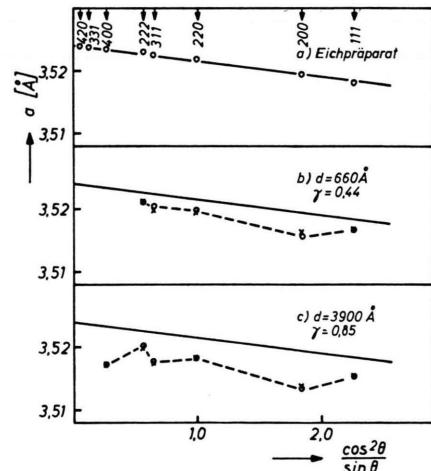


Abb. 5. Gitterkonstante a in Abhängigkeit von $\cos^2\Theta/\sin\Theta$ für kompaktes Nickel (a), einen Film von 660 Å Dicke (b) sowie einen Film von 3900 Å Dicke (c); TT = 210°C; (○) gemessen, (×) berechnet für $\gamma = 0,44$ bzw. $\gamma = 0,85$.

um den Einfluß einer exzentrischen Probenanordnung zu eliminieren. Man erkennt, daß die Meßpunkte gut auf einer Geraden liegen. Der Einfluß des ebenen Präparates, der Probenabsorption und der Vertikaldivergenz der Strahlung auf die Gitterkonstanten ist also gering⁹. Der auf $\cos \Theta = 0$ extra-

⁸ L. S. PALATNIK, M. YA. FUKS, B. T. BOYKO u. A. T. PUGACHEV, *Fiz. Met. Metalloved.* **17**, 726 [1964].

⁹ H. NEFF, Grundlagen und Anwendungen der Röntgen-Feinstruktur-Analyse, Verlag R. Oldenbourg, 2. Aufl. München 1962, S. 202 ff.

polierte Wert von $a = 3,5239 \text{ \AA}$ steht in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von

$$a = 3,5238 \text{ \AA}^{10}.$$

In Abb. 5b und 5c sind in gleicher Weise die mit einem dünnen (b) und einem dicken (c) Film erhaltenen Gitterkonstanten (als Kreise) eingetragen und mit den Werten des Eichpräparates (ausgezogene Gerade) verglichen. Man ersieht aus diesen Abbildungen deutlich, daß die Gitterkonstanten der Aufdampffilme in Übereinstimmung mit den am System Nickel/Quarzglas³ gefundenen Ergebnissen kleiner sind als die des kompakten Materials. Wie dort findet man, daß die Erniedrigung der Gitterkonstanten für den {200}- und {311}-Reflex etwa doppelt so groß ist wie für den {111}- und {222}-Reflex. Dieser Effekt kann nicht auf den Einfluß von Stapelfehlern zurückgeführt werden, da durch Stapelfehler sowohl Verringerungen als auch Erhöhungen der Gitterkonstanten hervorgerufen werden sollten⁷. Es zeigt sich vielmehr, daß auch beim System Nickel/Tempaxglas die getemperten Nickelfilme nach dem Abkühlen unter thermisch induzierten Spannungen³ stehen, die auf die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Nickel und Tempaxglas zurückzuführen sind.

Zur quantitativen Beschreibung lassen sich die in der zitierten Arbeit³ abgeleiteten Beziehungen heranziehen, wenn man zusätzlich eine von der Orientierung unabhängige Konstante γ einführt. Es ist dann die relative Änderung der Gitterkonstanten $\Delta a/a$ gegenüber dem kompakten Material gegeben durch

$$\Delta a_{hkl}/a = \gamma(\alpha_f - \alpha_u) \cdot \Delta T \cdot \varepsilon_{3hkl}/\varepsilon. \quad (3)$$

Dabei bedeuten α_f bzw. α_u die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Film und Unterlage, ΔT die wirksame Temperaturdifferenz (Temperungstemperatur 210 °C — Meßtemperatur 20 °C = 190 °) und $\varepsilon_{3hkl}/\varepsilon$ die aus den elastischen Konstanten des kompakten Nickels berechenbare relative Gitterkontraktion. Diese beträgt für die nach {hkl} orientierten Kristallite³:

{hkl}	111	200	220	311	222	400	331
$\varepsilon_{3}/\varepsilon$	-0,64	-1,28	-0,76	-1,06	-0,64	-1,28	-0,73

Die mit Hilfe der Gl. (3) und der für das Eichpräparat gefundenen Werte berechneten Gitterkonstanten der Filme (Kreuze in Abb. 5b und 5c)

zeigen bei geeigneter Wahl von γ eine sehr gute Übereinstimmung mit den Meßwerten (Kreise). Aus den in der Legende angegebenen γ -Werten erkennt man jedoch, daß diese von der Schichtdicke abhängig sind. Die Abhängigkeit $\gamma(d)$ ist in Abb. 6 dargestellt. Während für sehr dicke Filme der Wert von γ sehr nahe bei 1 liegt, nimmt er mit abnehmender Schichtdicke ab.

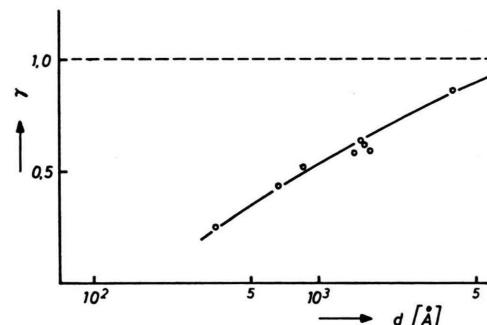


Abb. 6. Verformungsfaktor γ in Abhängigkeit von der Schichtdicke d ; TT = 210 °C.

3. Diskussion

Im Abschnitt 2 konnte gezeigt werden, daß sowohl die Kristallitgröße als auch die Gitterverzerrungen in den Filmen in starkem Maße von der Schichtdicke abhängig sind. Nach einer Temperung bei Zimmertemperatur sind die dünnen Filme bereits weitgehend ausgetempert, ihre röntgenographisch ermittelte Kristallitgröße entspricht etwa der mittleren Filmdicke (Abb. 3). Bei einer Erhöhung der Temperungstemperatur auf 210 °C wird keine weitere Vergrößerung der Kristallite beobachtet. Anders verhalten sich dagegen die dickeren Filme. Ihre Kristallitgröße ist nach der Temperung bei Zimmertemperatur noch verhältnismäßig klein und erreicht erst nach der Temperung bei 210 °C einen Wert, der etwa der Schichtdicke entspricht.

Ein Vergleich mit früheren Ergebnissen, die für auf Quarzglas aufgedampfte Nickelfilme erhalten wurden, zeigt, daß dort ein 510 Å dicker Film bei ca. 350 °C und ein 1840 Å dicker Film erst bei Temperaturen oberhalb 500 °C ausgetempert waren³. Dort mußten die Filme also bei erheblich höheren Temperaturen getempert werden, um eine der Schichtdicke entsprechende Kristallitgröße zu erreichen. Wahrscheinlich hängt dieser Effekt mit dem verhältnismäßig schlechten Haften der Nickelfilme auf der Quarzglasunterlage zusammen.

¹⁰ K. SAGEL, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Verlag Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, S. 49.

Das Kristallwachstum wird außerdem von der Orientierung der Kristallite beeinflußt. Man erkennt aus Abb. 4 unmittelbar, daß besonders bei dickeren Filmen die {111}-orientierten Kristallite gegenüber den {100}- und {311}-orientierten bevorzugt wachsen. Dieses bevorzugte Wachstum konnte bereits durch Texturuntersuchungen an aufgedampften Nickelfilmen nachgewiesen werden und läßt sich durch den Einfluß der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Film und Unterlage beim Aufheizen erklären (Kompression in der Filmebene)¹.

Der unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizient von Film und Unterlage bewirkt weiterhin, daß die getemperten Filme nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur unter Spannungen stehen (Dehnung in der Filmebene). Diese Spannungen äußern sich in einer Verringerung der Gitterkonstanten senkrecht zur Filmebene, die bei Berücksichtigung früherer Ergebnisse³ durch Gl. (3) mit $\gamma = 1$ beschrieben werden sollte. Abb. 6 zeigt jedoch, daß der Wert $\gamma = 1$ nur für sehr dicke Filme beobachtet wird. Nur diese Filme zeigen also die theoretisch zu erwartenden Spannungen. Bei dünneren Filmen nehmen dagegen der Faktor γ und damit die Spannungen mit fallender Schichtdicke ab.

Dieses Ergebnis wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß Gl. (3) mit $\gamma = 1$ unter der Vor-

aussetzung abgeleitet wurde, daß die Filme bei der Temperungstemperatur einen spannungsfreien Zustand erreichen³. Diese Voraussetzung ist bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Filmen offensichtlich nur bei großen Schichtdicken erfüllt. Denn nur in den dicken Filmen können die Spannungen während des Temperns durch bevorzugtes Wachstum der {111}-orientierten Kristallite und Ausbildung einer starken $\langle 111 \rangle$ -Textur¹ abgebaut werden.

Die dünnen Filme dagegen sind bereits bei 20 °C weitgehend ausgetempert, so daß die bei weiterem Aufheizen in der Filmebene entstehenden Kompressionen bei der Temperungstemperatur praktisch erhalten bleiben. Bei dem anschließenden Abkühlen auf Zimmertemperatur werden dann zunächst diese Kompressionen abgebaut, bevor das Nickelgitter in der Filmebene gedeht wird. Bei Zimmertemperatur ist die Dehnung des Gitters in der Filmebene für die dünnen Filme also kleiner als für die dicken und man findet dementsprechend kleinere γ -Werte.

Herrn Prof. Dr. R. HAUL danken wir für anregende Diskussionen und für sein Entgegenkommen, die Untersuchungen noch im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität Hannover zum Abschluß bringen zu können. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie gilt unser Dank für Sachbeihilfen, durch die die Arbeit ermöglicht wurde.