

Dichtegradient in dünnen Aufdampfschichten

H. EBEL und F. HENGSTBERGER

Institut für Angewandte Physik, Technische Hochschule Wien

(Z. Naturforsch. 25 a, 1984—1986 [1970]; eingeg. am 1. Oktober 1970)

Herrn Prof. Dr. F. REGLER zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

Vor kurzer Zeit wurde über Messungen der Dichte ebener dünner Aufdampfschichten berichtet¹. Es zeigt sich, daß diese Dichte, abhängig von den Aufdampfbedingungen, um einige Prozente (5–10%) geringer als die des kompakten Materials ist. Als Ursache für den Dichtedefekt kommen Fehlorderungen, Gaseinschlüsse, Gitterstörungen und die Tröpfchenkondensation in Frage. Diese Aussage ist auf Grund röntgenographischer Linienbreitenuntersuchungen², sowie elektronenmikroskopischer Aufnahmen³ gesichert. Hier soll nun die Abhängigkeit der Dichte von der Schichtdicke behandelt werden. Die Variation der Schichtdicke empfiehlt sich deshalb, da die Schicht besonders in der Nähe des Trägers fehlerhaft ist und somit ein Dichtegradient in Richtung der Flächennormale zu erwarten ist.

Theorie

Die Dichte ρ_x des Schichtelements dx im Abstand x vom Träger der Schicht ist bei einer Fläche A der Schicht durch

$$\rho_x = \frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dx}$$

gegeben (dm ist die Masse des Schichtelements).

Hängt ρ_x von x ab, dann beträgt die mittlere Dichte ρ_f einer Schicht der Dicke D

$$\rho_f = \frac{1}{D} \cdot \int_0^D \rho_x dx = \frac{1}{DA} \int_0^D dm = \frac{m}{DA}.$$

Allgemein wird ρ_x ungleich ρ_f sein, und zwar ist ρ_x nahe dem Träger kleiner und an der Schichtoberfläche größer als ρ_f . Umgekehrt ist — wie bereits erwähnt — ρ_f kleiner als die Dichte ρ_c des kompakten Materials.

Der Messung entziehen sich nun die Massen dm der Schichtelemente dx . Das bedeutet, daß nur die Gesamtmasse m in Abhängigkeit von der Schichtdicke D experimentell erfaßbar ist. ρ_x errechnet sich aus $m(D)$ zu

$$\rho_x = \frac{1}{A} \cdot \frac{d}{dD} m(D).$$

Experiment

1. Bestimmung von m

Von den möglichen Methoden zur Ermittlung der Gesamtmasse m der Schicht wurden die beiden folgenden ausgewählt:

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. H. EBEL, Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule Wien, A-1040 Wien, Österreich, Karlsplatz 13.

¹ H. EBEL, A. WAGENDRISTEL u. H. JUDTMANN, Z. Naturforsch. 23 a, 1863 [1968].

a) Gravimetrie

Wird eine Schichtfläche von 10 cm² angenommen und Kupfer als Schichtmaterial verwendet, so beträgt die Masse einer Schicht von 1000 Å Dicke etwa 0,90 mg. Eine Analysenwaage mit einer Genauigkeit von 0,01 mg gestattet es, diese Masse mit einem Fehler von 1% zu bestimmen.

b) Lösungs-RFA

Die untere Grenze der Röntgen-Fluoreszenzanalyse wäßriger Lösungen wird durch den statistischen Fehler der Messungen bestimmt und ist annähernd gleich jener des gravimetrischen Verfahrens.

2. Bestimmung von A

Die Schichtflächen wurden im Meßmikroskop vermessen. Die Genauigkeit der Flächenbestimmung war durchwegs besser als 1%.

3. Bestimmung von D

Die Schichtdicken wurden interferometrisch nach TOLANSKY⁴ vermessen. Dazu war in die Schicht eine Furche bis zum Träger zu ritzen und anschließend mit Antimon zu überdampfen, um so den unterschiedlichen Phasensprung am Glaträger und der Kupferschicht auszuschalten. Die Auswertung des Interferenzbildes erfolgte am Mikrophotometer mit automatischer Registrierung des Schwärzungsverlaufes. Die erzielbare Genauigkeit ist bei einer Schichtdicke von 400 Å besser als 2%.

4. Herstellung der Schichten

Das Bedampfen der Glaträger erfolgte unter einem Vakuum von 10⁻⁵ mm Hg mit einer Aufdampfgeschwindigkeit von 100 Å/min. Zu Kontrollzwecken wurden jeweils mehrere Glasplättchen gleichzeitig bedampft. Als Schichtmaterial wurde Kupfer gewählt.

Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der Versuche sind in Abb. 1 und 2 dargestellt. Der Zusammenhang zwischen Masse und

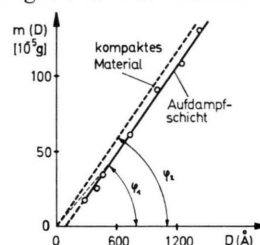


Abb. 1.

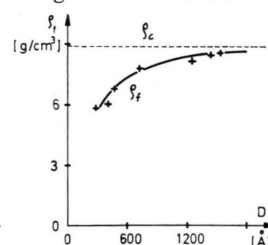


Abb. 2.

Abb. 1. Gemessene Abhängigkeit der Schichtmasse m von der Schichtdicke D .

Abb. 2. Aus Abb. 1 abgeleitete Abhängigkeit der Schichtdichte ρ_f von der Schichtdicke D .

² F. LIHL, H. EBEL u. G. STAHL, Acta Phys. Austr. 28, 279 [1968].

³ P. SKALICKY, private Mitteilung.

⁴ S. TOLANSKY, Proc. Roy. Soc. London A 186, 261 [1945].



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.

Dicke ist bis zum letzten Meßpunkt (bei etwa 250 Å) linear. Wird die Gerade $m(D)$ über diesen Punkt hinaus verlängert, so schneidet sie die D -Achse bei einem Wert D_0 .

Diskussion

Für kompaktes Material gilt $\varrho_x = \varrho_c = \text{const.}$ Mit

$$\varrho_x = \varrho_c = \frac{m(D)}{D A}$$

ergibt sich für

$$\text{tg } \varphi_2 = \frac{m(D)}{D} = A \varrho_c = \text{const}$$

und damit der im $m(D)$ -Diagramm gefundene lineare Verlauf. Bei dünnen Aufdampfschichten ist

$$\begin{aligned} \text{tg } \varphi_1 &= \frac{m(D)}{D} = \frac{m(D)}{D' + D_0} = \frac{m(D)}{D'} \cdot \left(1 + \frac{D_0}{D'}\right)^{-1} \\ &= \text{tg } \varphi_2 \left(1 + \frac{D_0}{D'}\right)^{-1} = A \varrho_c \left(1 + \frac{D_0}{D'}\right)^{-1} \neq \text{const} \end{aligned}$$

mit

$$D = D' + D_0.$$

Daraus folgt

$$\varrho_f = \frac{m(D)}{(D' + D_0) A} = \frac{\text{tg } \varphi_1}{A} = \varrho_c \left(1 + \frac{D_0}{D - D_0}\right)^{-1}.$$

Es gilt schließlich noch

$$\lim_{D_0 \rightarrow 0} \varrho_f = \varrho_c, \quad \lim_{D \rightarrow \infty} \varrho_f = \varrho_c.$$

Für das in Abb. 1 dargestellte Versuchsergebnis sind $\varrho_c = 8,93 \text{ g cm}^{-3}$ und $D_0 = 110 \text{ Å}$. Bei obiger Ableitung wurde die aus dem Experiment folgende Tatsache benutzt

$$\left. \frac{m(D)}{D'} \right|_f = \left. \frac{m(D)}{D} \right|_c.$$

Man erkennt dies im m - D -Diagramm daraus, daß beide Gerade dieselbe Steigung haben, also nur um D_0 parallel verschoben sind.

Kompaktes und aufgedampft Material unterscheiden sich in der Dichtefunktion durch das Auftreten der Größe D_0 . Es ist somit eine Interpretation dieser Größe erforderlich. Die folgenden Erklärungen stehen zur Wahl.

a) Bei der Massenbestimmung wurde ein systematischer Fehler begangen. Dieser Fall ist, wie die nachfolgenden Ausführungen zeigen, auszuschließen.

1. Die gravimetrische Massenbestimmung wurde als Relativmessung zwischen dem unbedampften und dem bedampften Probenkörper durchgeführt, wodurch ein systematischer Fehler der genannten Art unwahrscheinlich ist.
2. Die Massenbestimmung mittels der röntgenographischen Lösungsanalyse könnte von einem systematischen Fehler dieser Art behaftet sein, doch ist es nahezu unmöglich, bei beiden Methoden einen gleich großen systematischen Fehler zu begehen. Dies müßte jedoch der Fall sein, da beide Methoden identische Resultate liefern.

b) Bei der Dickenbestimmung entstand ein systematischer Fehler. Da zur Dickenbestimmung nur das optische Interferenzverfahren verwendet wurde, kann nicht so wie in Fall a) durch Vergleich zweier Verfahren die Unwahrscheinlichkeit eines solchen Fehler belegt werden.

Der Probenkörper aus Glas wurde mit der zu untersuchenden Kupferschicht bedampft und in diese Schicht eine Furche der Breite von 0,5 mm quer über den ganzen Probenkörper geritzt. So konnten längs der gesamten Furche Dickenmessungen erfolgen und durch Mittelung der Ergebnisse die Genauigkeit erheblich gesteigert werden. Da an Glas und Kupfer nicht derselbe Phasensprung auftritt, war die Probe mit Antimon zu überdampfen. Das erwünschte Schichtprofil zeigt Abb. 3. Durch das Ritzen könnte aber auch ein Profil entsprechend Abb. 4 entstehen. Um diese Möglichkeit auszu-

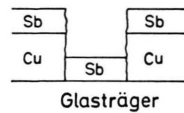


Abb. 3.

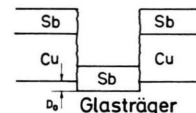


Abb. 4.

Abb. 3. Referenzstufe mit unbeschädigter Trägeroberfläche.

Abb. 4. Referenzstufe mit beschädigter Trägeroberfläche.

schalten, mußte ein Verfahren gesucht werden, bei dem die als Bezugspunkt dienende Oberfläche des Probenkörpers sicher keine Beschädigung erlitt. Es liegt nahe, während des Aufdampfens der Schicht die Bedampfung längs der für die Dickenmessung vorgesehenen Stellen durch Abdecken zu verhindern. Dies kann mit Hilfe eines scharfkantigen Plättchens erfolgen. Der nach dieser Methode gefundene Wert von $D_0 = 60 \text{ Å}$ liegt tatsächlich unter dem vorerst genannten von 110 Å. Demnach kann es als erwiesen gelten, daß das Ritzen eine oberflächliche Beschädigung des Glasträgers zur Folge hat.

Somit steht noch die Begründung für den verbleibenden D_0 -Wert aus. Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Antimonschichten mit Dicken kleiner als 200 Å ergaben, daß der Begriff „Schichtdicke“ bei so

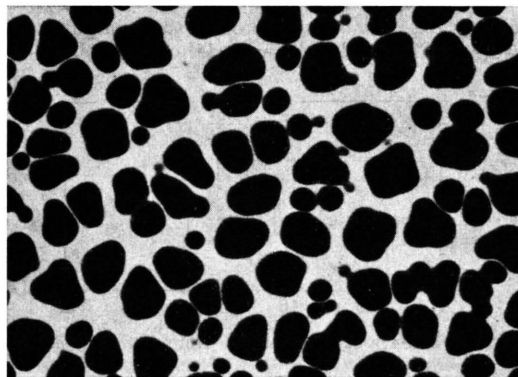


Abb. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahme einer dünnen Antimonschicht.

dünnen Schichten nicht mehr gerechtfertigt ist. Die folgende Abb. 5 möge diese Aussage illustrieren. Mit zunehmender Schichtdicke kommt es dann zur Brückenbildung zwischen den Inseln. Bei weitergehender Beschichtung bilden sich immer mehr Brücken, bis schließlich die gesamte Oberfläche mit einem System aus den ursprünglichen Inseln und den sie verbindenden Brücken überzogen ist. Es gibt also an der Oberfläche des Probenträgers Stellen bevorzugter Kondensation. Die Inseln lagern sich aber nicht völlig aneinander an, sondern bei einem gewissen Abstand verbinden sich die an den einzelnen Inseln gebildeten Überhänge brückenförmig und verhindern dadurch die Bedampfung der restlichen freien Stellen. So entsteht eine erste defekte Schicht mit vielen, wenn auch nicht sehr großen Hohlräumen. Mißt man die Dicke und die Masse dieser Schicht und bestimmt daraus die Dichte, so wird ein Wert gefunden, der nicht für das aufgedampfte Material, sondern für ein Mittel aus dem Material und den Hohlräumen repräsentativ ist. Über dieser Grundschicht wächst die Schicht fehlerfrei weiter, da — bedingt durch die am eigenen Material anders geartete Kondensation — keine Inselbildung mehr auftritt.

Es ist also die hier behandelte Dichte ρ_t als Funktion von der Dicke D eine gewichtete Zusammensetzung aus der Dichte fehlerfreier Schichten mit $\rho = \rho_c$ und der

Dichte der fehlerhaften Grundschicht, wobei deren Anteil mit zunehmender Schichtdicke abnimmt. Für Dicken kleiner als die erste zusammenhängende Schicht nimmt mit abnehmender „Schichtdicke“ die Größe der freien Flächen mit $\rho = 0$ im Vergleich zur Größe der Inseln mit $\rho = \rho_c$ immer mehr zu. Damit ist das Versuchsergebnis so zu verstehen, als befände sich eine ideale Schicht der Dicke D' und Dichte $\rho = \rho_c$ auf einem fiktiven Schichtelement der Dicke D_0 und der Dichte $\rho = 0$.

Aus den Versuchsergebnissen kann über die Dichte ρ_t im Gebiete kleinster Schichtdicken keine Aussage erfolgen. Es ist aber ein Wert größer als Null anzunehmen und ebenso wird dieser Wert unterhalb des kleinsten gemessenen liegen.

Herrn Dr. WEISS vom Atominstitut der Österreichischen Hochschulen danken wir für den Hinweis auf Arbeiten ^{5, 6}, die sich mit diesem Thema ebenfalls beschäftigen. Aus Röntgen-Totalreflexionsmessungen wird gleichfalls auf einen Dichtedefekt der Schichten, allerdings an der Oberfläche, geschlossen. Dies scheidet jedoch bei unseren Schichten aus, da elektronenmikroskopische Untersuchungen an Oberflächenabdrücken dicker Schichten keine Topographie erkennen ließen. Trotzdem ist anzunehmen, daß abhängig vom Schichtmaterial und den Aufdampfbedingungen sowohl an der Trennfläche Schicht-Träger als auch der Schichtoberfläche Störungen auftreten können.

⁵ M. S. BLOIS JR. u. L. M. RIESER JR., J. Appl. Phys. **25**, 338 [1954].

⁶ N. WAINFAN, NANCY J. SCOTT u. L. G. PARRATT, J. Appl. Phys. **30**, 1604 [1959].

Quantitative Untersuchung des Bremskontinuums

H. EBEL und P. FALOUT

Institut für Angewandte Physik, Technische Hochschule Wien
(Z. Naturforsch. **25 a**, 1986—1987 [1970]; eingeg. am 1. Oktober 1970)

Herrn Prof. Dr. F. REGLER zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

GILFRICH und BIRKS¹ veröffentlichten kürzlich die Ergebnisse von Messungen der spektralen Intensitätsverteilung des Bremskontinuums von Röntgen-Röhren mit verschiedenem Anodenmaterial. Sie fanden — im

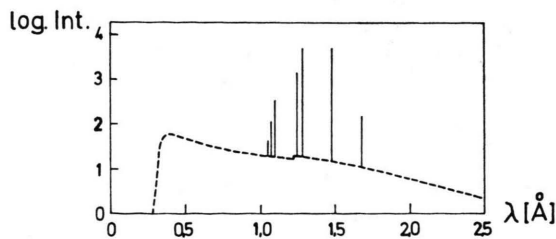


Abb. 1. Weißes Spektrum einer W-Röhre (45 kV) nach ¹.

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. H. EBEL, Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule Wien, A-1040 Wien, Österreich, Karlsplatz 13.

Gegensatz zur bisherigen Auffassung über die Spektralverteilung — ein zweites Maximum von allerdings vergleichsweise geringerer Intensität. Dieses liegt beispielsweise für Wolfram bei 1,5 Å (siehe Abb. 1).

Es hat nun die quantitative Röntgen-Fluoreszenzanalyse mit Computerauswertung des Anregungsintegrals Eingang in die Literatur gefunden². Eine möglichst genaue Kenntnis von x_λ , der spektralen Häufigkeitsverteilung der Quanten des Primärstrahls, zusammen mit einer analytischen Darstellung des Kurvenverlaufes ist, da x_λ die Fluoreszenzintensität mitbestimmt, von Bedeutung. Die bisher verwendeten, auf quantenmechanischen Überlegungen aufbauende analytische Näherung für das Kontinuum wurde von KRAMERS³ angegeben. Sie lautet

$$x_\lambda \propto (\lambda - \lambda_0)/\lambda_0 \lambda^2.$$

Um diesen Ausdruck besser an die jeweils verwendete Versuchsanordnung anpassen zu können, erscheint es uns sinnvoll, die Exponenten von λ_0 und λ im Nenner durch m und n zu ersetzen und diese Exponenten experimentell zu bestimmen. Aus der Kramersschen Näherung folgt dann der empirische Ausdruck

$$x_\lambda \propto (\lambda - \lambda_0)/\lambda_0^m \lambda^n.$$

¹ J. V. GILFRICH u. L. S. BIRKS, Anal. Chem. **40**, 1077 [1968].

² J. W. CRISS u. L. S. BIRKS, Anal. Chem. **40**, 1080 [1968].

³ H. A. KRAMERS, Phil. Mag. **46**, 836 [1923].