

Die Anwendung einer hochauflösenden Beschattungsmethode zur Untersuchung der Schichtbildung von Au auf NaCl bei tiefen Temperaturen

K. HAYEK und U. SCHWABE

(Z. Naturforsch. 26 a, 1879—1884 [1971]; eingegangen am 12. Mai 1971)

The Application of High Resolution Shadow Casting to the Study of Nucleation and Growth of Gold on Sodium Chloride at Low Temperatures

The method of tantalum-tungsten shadowing has been applied to investigate the initial stages of nucleation and growth of evaporated gold films on sodium chloride cleavage planes. It was found that the observed density of particles at "saturation" (N_s) is proportional to $\exp(-a/T)$ where the constant a has two different values for the temperature ranges below and above about 298 °K. Two possible interpretations of the occurrence of two activation energies are discussed: the effect of point defects on the surface and the influence of re-evaporation.

1. Einleitung

In neuerer Zeit sind grundlegende theoretische Vorstellungen über die heterogene Keimbildung bei der Kondensation eines Metaldampfstrahles auf einer festen Oberfläche entwickelt worden. Diese Theorien konnten aber bisher durch die Ergebnisse der zahlreichen experimentellen Arbeiten nur zum Teil bestätigt werden. Zwei Gründe für den Mangel an Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie sind allgemein anerkannt: Einerseits lassen sich ideale Bedingungen, wie sie die Theorie fordert, etwa eine völlig ebene, saubere Oberfläche, im Versuch kaum realisieren; andererseits können wichtige Meßgrößen, wie die Größe und Dichte kritischer Keime, die Beweglichkeit eines Adsorbates auf der Oberfläche, der Haftkoeffizient im allerersten Stadium der Schichtbildung usw. mit Hilfe der Elektronenmikroskopie oder anderer Methoden nicht mehr erfaßt werden.

Eines der am gründlichsten untersuchten Systeme ist die Goldaufdampfschicht auf einer Alkalihalogenidspaltfläche. Die bisherigen Arbeiten an diesem System betreffen vor allem den Haftkoeffizienten (α), die Kristallitgröße, die Kristallitdichte (N/cm^2) und den Epitaxiegrad als Funktion der Aufdampfrate, der Substrattemperatur und kontrollierter Verunreinigungen an der Oberfläche; sie wurden z. Tl. im Hochvakuum, zum Teil im Ultrahochvakuum durch-

geführt. Die meisten dieser Autoren fanden, daß sowohl α als auch N mehr oder weniger stark mit der Substrattemperatur abnehmen; ein Anstieg ist zwar theoretisch erklärbar (HALPERN¹), wurde aber nur selten beobachtet (z. B. LEWIS und CAMPBELL²). Die Abhängigkeit von N von der Aufdampfrate wird verschieden angegeben, manchmal als stark (SCHMEISSER und HARS DORFF³; ROBINSON und ROBINS⁴), manchmal aber als gering (INUZUKA und UEDA⁵).

Die meisten Theorien der Keimbildung und viele Interpretationen von Meßergebnissen gehen von der Voraussetzung eines atomar glatten Substrates aus. Sie beschreiben nur solche Teile der Oberfläche, wo die Keimbildung statistisch erfolgt, weil alle Oberflächenplätze gleichwertige Adsorptionszentren mit gleicher, meist relativ geringer Adsorptionsenergie darstellen. Existieren jedoch an der Oberfläche energetisch verschiedene Stellen, so muß die Keimbildung selektiv erfolgen. Bekanntermaßen lassen sich durch die Dekorationsmethode (BASSETT⁶) Stufen und Kanten bis zu monoatomarer Höhe darstellen, desgleichen auch Durchstoßpunkte von Versetzungen, Korngrenzen etc. Es ist nun die Frage, ob nicht auch auf den besten experimentell hergestellten Spaltflächen die Keimbildung durch Oberflächenplätze verschiedener Bindungsenergie — Fehlstellen oder FremdadSORBATE — bestimmt wird, und daher selektiv ist. Diese Möglichkeit ist bereits von ROBINS

Sonderdruckanforderungen an Dr. K. HAYEK und Dr. U. SCHWABE, Institut für Physikalische Chemie, Universität Innsbruck, Innrain 52 a, A-6020 Innsbruck, Austria.

¹ V. HALPERN, J. Appl. Phys. **40**, 4627 [1969].

² B. LEWIS u. D. S. CAMPBELL, J. Vac. Sci. Technol. **4**, 209 [1967].

³ H. SCHMEISSER u. M. HARS DORFF, Z. Naturforsch. **25 a**, 1896 [1970].

⁴ V. N. E. ROBINSON u. J. L. ROBINS, Thin Solid Films **5**, 313 [1970].

⁵ T. INUZUKA u. R. UEDA, J. Phys. Soc. Japan **21**, 1166 [1966].

⁶ G. A. BASSETT, Phil. Mag. **3**, 1042 [1958].



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.

und RHODIN⁷ am System Au/MgO, von INUZUKA und UEDA⁵ und von LEWIS und JORDAN⁸ für Gold auf NaCl und von anderen in Betracht gezogen worden, die z. Tl. zu verschiedenen Resultaten gelangten. Die vorliegende Arbeit soll ein weiterer Beitrag zur Klärung der Frage sein, wie weit von solchen Spaltflächen verlässliche Daten über Keimbildungsgrößen erhalten werden können (vgl. auch Anm. ^{8a, b}).

Eine wesentliche Ursache für die Diskrepanz bisheriger Ergebnisse scheint die Verschiedenheit der betrachteten Oberflächenbereiche zu sein. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Oberfläche nicht nur durch die „Dekoration“ mit dem aufgedampften Gold und durch den Kohleabdruck, sondern außerdem durch eine hochauflösende Beschattung wiederzugeben. Die Dekorationsmethode⁶ bildet durch hohe Beweglichkeit des Aufdampfsgutes, bevorzugt bei höheren Temperaturen, Stellen hoher Keimbildungswahrscheinlichkeit ab. Durch Beschattung sucht man dagegen ein geometrisches Abbild der Oberfläche zu erhalten, man muß daher eben diese Beweglichkeit verringern. Dies erreicht man durch tiefe Substrattemperaturen und durch ein geeignetes Beschattungsmaterial mit hohem Schmelzpunkt. In unseren Versuchen wurde als solches eine durch Elektronenstoßheizung⁹ gut verdampfbare Tantal – Wolfram-Legierung (70 : 30) verwendet. Man kann mit diesem Beschattungsmaterial ein Stufenaufhebungsvermögen im Bereich von 10 Å erzielen¹⁰. Zur Charakterisierung der Oberfläche wurde weiters das epitaktische Wachstum darauf aufgedampfter Goldschichten herangezogen. Dieses wird bekanntermaßen besonders stark durch die Rauigkeit, Fehlstellen und Fremdbelegung der Oberfläche beeinflusst und läßt somit auf diese Eigenschaften der Oberfläche Rückschlüsse ziehen.

Auf solcherart charakterisierten NaCl-Spaltflächen wurde die Keimbildung von Gold untersucht. Im Gegensatz zu bisherigen Arbeiten wurden die Experimente hauptsächlich bei tiefen Substrattemperaturen ($T \leq 298^\circ\text{K}$) durchgeführt. Dadurch sollte ein hoher Haftkoeffizient ($\alpha \approx 1$) erreicht und die Möglichkeit der Diffusion des Kondensates zu Plät-

zen bevorzugter Keimbildung verringert werden. Daß Messungen bei tiefen Temperaturen bisher kaum durchgeführt wurden, dürfte hauptsächlich an Mängeln des Kohleabdruckverfahrens liegen, die sich besonders bei tiefen Temperaturen bemerkbar machen und die schon früher diskutiert wurden¹¹. Sie wurden hier durch die Ta/W-Beschattung überwunden.

2. Aufbau und Durchführung der Versuche

Der Versuchsaufbau wurde im Prinzip schon früher^{12, 13} ausführlich beschrieben und soll daher hier nur kurz skizziert werden. Die meisten Versuche wurden in einer Vakuumapparatur mit einem Enddruck von 10^{-7} Torr durchgeführt. Zur Verringerung des H_2O -Partialdruckes wurde eine Kühlfalle aus Kupfer verwendet, so daß das Präparat ringsum von gekühlten Flächen (80°K) umgeben war. Der Präparattisch, ebenfalls aus Kupfer, konnte bis auf 620°K geheizt und bis auf 80°K gekühlt werden. Als Substrate dienten NaCl-Einkristalle (Fa. Kohrt, Hamburg), die unmittelbar vor dem Versuch im Hochvakuum gespalten wurden. Durch diese Versuchsanordnung konnten, auch was den H_2O -Partialdruck betrifft, Bedingungen erzielt werden, die mit Ultrahochvakuum vergleichbar waren und außerdem rasches Arbeiten ermöglichten. Einige Parallelversuche wurden im Ultrahochvakuum bei Drucken zwischen 10^{-8} bis 10^{-9} Torr während des Aufdampfens durchgeführt und lieferten gleiche Resultate.

Zur Untersuchung der Keimbildung auf den NaCl-Spaltflächen wurde Gold im 10^{-7} Torr-Bereich aus Molybdänschiffchen verdampft und die aufgedampfte Menge mit einem Schwingquarz gemessen. Der Haftkoeffizient für Gold auf dem Quarz und auf gekühlten NaCl-Substraten ($T < 298^\circ\text{K}$) wurde mit eins angenommen^{3, 14}. Die Aufdampfrate war für alle Versuche konstant $8 - 10 \text{ Å/sec}$, doch beeinflussten Variationen selbst um den Faktor 2–3 die Resultate um weniger als 20%.

Unmittelbar nach dem Aufdampfen wurden die Goldschichten, deren mittlere Schichtdicke 0,05 bis 10 Å betrug, durch Elektronenstoßheizung mit Ta/W

⁷ J. L. ROBINS u. T. N. RHODIN, Surface Sci. **2**, 346 [1964].

⁸ B. LEWIS u. M. R. JORDAN, Thin Solid Films **6**, 1 [1970].

^{8a} A. CHAMBERS, D. G. LORD u. M. PRUTTON, Thin Solid Films **6**, R 1 [1970].

^{8b} B. LEWIS u. M. R. JORDAN, Thin Solid Films **6**, R 5 [1970].

⁹ L. BACHMANN, Naturwiss. **49**, 35 [1962].

¹⁰ R. ABERMANN u. L. BACHMANN, Naturwiss. **56**, 324 [1969].

¹¹ K. HAYEK u. U. SCHWABE, Naturwiss. **56**, 457 [1969].

¹² K. HAYEK u. U. SCHWABE, Kristall und Technik **5**, 291 [1970].

¹³ K. HAYEK u. U. SCHWABE, Surface Sci. **19**, 329 [1970].

¹⁴ C. A. O. HENNING, Surface Sci. **9**, 277, 298 [1968].

bedampft und dadurch in ihrer Lage fixiert, da beim Fixieren durch Kohle allein artefaktive Veränderungen auftreten können¹¹. Schließlich wurde Kohle senkrecht aufgedampft, die Präparate wurden abflottiert und im Elektronenmikroskop untersucht (Siemens Elmiskop Ia). Solte mit der Keimverteilung gleichzeitig die Topographie der Oberfläche sichtbar gemacht werden, so wurden die Goldschicht nicht durch senkrecht Bedampfen, sondern durch Schrägbeschattung mit Ta/W in ihrer Lage fixiert.

Der Dekorationseffekt einer Aufdampfschicht ist am meisten bei höheren Temperaturen ausgeprägt. Daher wurden einige NaCl-Spaltflächen auch bei 523 °K mit Gold oder Platin dekoriert, dann bei 298 °K mit Ta/W beschattet und wie oben präpariert. Durch diese Dekorationsabdrücke wurden Inhomogenitäten der Oberfläche besonders deutlich dargestellt.

3. Reinheit und Glattheit der NaCl-Spaltfläche

Aus der letzten Zeit liegen mehrere Untersuchungen über die Reinheit von Alkalihalogenidspaltflächen vor. So ist bekannt, daß an Luft hergestellte Spaltflächen hauptsächlich aus NaHCO_3 bestehen (LAD¹⁵). GALLON et al.¹⁶⁻¹⁸ untersuchten eine Reihe von Spaltflächen durch LEED, Auger-Spektroskopie und durch Massenspektroskopie der Desorptionsprodukte. Aus ihren Messungen geht hervor, daß beim Spalten im UHV aus allen Halogeniden hauptsächlich H_2O , CO und CO_2 entwickelt wird, außerdem in geringen Mengen freies Alkali und Halogen. Der Druckanstieg, der hauptsächlich auf die drei erstgenannten Gase zurückzuführen ist, wird mit 10^{-8} Torr angegeben, der Halogenpartialdruck mit $2 \cdot 10^{-10}$ Torr. Eigene Messungen ergaben beim Spalten von NaCl- und KCl-Einkristallen von $0,1 \text{ cm}^2$ Querschnitt im UHV einen Druckanstieg bis zu $5 \cdot 10^{-8}$ Torr (Saugleistung der Pumpe ca. 2 l/sec, Größe des Rezipienten ca. 2 l). Die beträchtlichen freiwerdenden Gasmengen lassen schließen, daß auch frische Spaltflächen sofort mit einer Adsorptionsschicht bedeckt sind.

Stufen und Rauigkeiten etc. an der Oberfläche lassen sich gut durch Dekoration bzw. Beschattung nachweisen, nicht aber Punktfehlstellen. Da beim Spaltvorgang meist freies Halogen oder Alkali entwickelt wird¹⁶, ist jedoch die Entstehung von Schottky-Defekten oder Farbzentren wahrscheinlich. Die Zahl dieser Fehlstellen auf einer NaCl-Spaltfläche kann auf Grund von Keimbildungsuntersuchungen abgeschätzt werden. Von WALTON et al.¹⁹ wird sie mit geringer als $10^9/\text{cm}^2$ angenommen. Nach INUZUKA und UEDA⁵ kann die Keimbildung sowohl an den Fehlstellen als auch an den fehlerfreien Stellen der Oberfläche erfolgen, wobei je nach der Aufdampftrate und der Temperatur die eine und die andere Art der Keimbildung überwiegt. LEWIS und JORDAN⁸ schätzen die Zahl der Adsorptionszentren auf einer vakuumgespaltenen NaCl-Fläche auf $10^{12} - 10^{13}/\text{cm}^2$, geben aber daneben „fehlstellenfreie“ Bereiche an, die nur seichte Adsorptionsstellen von 0,1 eV Tiefe enthalten. Der Effekt von Elektronenbeschuss, vorher schon von PALMBERG et al.²⁰, STIRLAND²¹, GREEN et al.²² sowie CHAMBERS und PRUTTON²³ im Hinblick auf die epitaxiale Keimbildung untersucht, besteht nach Lewis und Jordan in der Bildung gleichmäßig verteilter Keimbildungszentren von 0,47 eV Tiefe.

Da das epitaktische Wachstum einer Aufdampfschicht besonders durch die Eigenschaften des Substrates beeinflusst wird^{20, 22, 24}, kann umgekehrt gleiches epitaktisches Wachstum auch auf gleiche Eigenschaften der Unterlage schließen lassen. Abbildung 1 * zeigt das Beugungsbild einer 10 Å dicken Goldschicht, die bei 528 °K auf NaCl unter den in Abschnitt 2 beschriebenen Bedingungen ($5 \cdot 10^{-7}$ Torr) aufgedampft wurde. Dieses zeigt fast ausschließlich die der (111)-Orientierung, d. h. Vielfachzwillingen, zugehörigen Reflexe und ist mit den Bildern von Goldschichten vergleichbar, die im UHV hergestellt wurden (z. B. ADAM²⁴). Eine Erhöhung des H_2O -Partialdruckes auf 10^{-6} Torr bewirkt bereits eine starke Zunahme der (100)-Orientierung, was ebenfalls mit den Beobachtungen von Adam im Einklang steht.

¹⁵ R. A. LAD, Surface Sci. **12**, 37 [1968].

¹⁶ T. E. GALLON, I. G. HIGGINBOTHAM, M. PRUTTON u. H. TOKUTAKA, Surface Sci. **21**, 224 [1970].

¹⁷ H. TOKUTAKA, M. PRUTTON, I. G. HIGGINBOTHAM u. T. E. GALLON, Surface Sci. **21**, 233 [1970].

¹⁸ I. G. HIGGINBOTHAM, T. E. GALLON, M. PRUTTON u. H. TOKUTAKA, Surface Sci. **21**, 241 [1970].

¹⁹ D. WALTON, T. N. RHODIN u. W. ROLLINS, J. Chem. Phys. **38**, 2698 [1963].

²⁰ P. W. PALMBERG, C. J. TODD u. T. N. RHODIN, J. Appl. Phys. **39**, 4650 [1968].

²¹ D. J. STIRLAND, Appl. Phys. Lett. **8**, 326 [1966].

²² A. K. GREEN, J. DANCY u. E. BAUER, J. Vac. Sci. Technol. **7**, 159 [1970].

²³ A. CHAMBERS u. M. PRUTTON, Thin Solid Films **1**, 235 [1967].

²⁴ R. W. ADAM, Z. Naturforsch. **23a**, 1526 [1968].

* Abb. 1–4, 6 auf Tafel S. 1880 a, b.

Die folgenden Abb. 2 bis 4 sollen zeigen, wie die Unterscheidung verschiedener Oberflächenbereiche durch eine hochauflösende Beschattung erleichtert wird.

Abbildung 2 ist eine Übersichtsaufnahme einer auf ein NaCl-Spaltstück aufgedampften Goldschicht, wobei die Bruchränder wesentlich dichter mit Goldteilchen besetzt sind als die glatten Bereiche. Abbildung 3 soll demonstrieren, daß sich Präparationsstellen mit parallel verlaufenden Dekorationslinien (3 a) gut als Stufenbereiche nachweisen lassen (3 b).

Sehr große gestörte Bereiche oder Bruchränder können leicht mit ebenen Bereichen verwechselt werden, wenn nur wenige oder keine Dekorationslinien vorhanden sind. Zum Beispiel besteht ein großer Teil des in Abb. 4 dargestellten Präparates aus feinen, dichten Kristalliten wie in (4 a), nur wenige Bereiche weisen weniger und große Teilchen auf wie in (4 b). Erst eine Nachbeschattung mit Ta/W ergab, daß nur die NaCl-Oberfläche in (4 b) glatt ist, die in (4 a) hingegen eine deutliche Rauigkeit aufweist.

4. Ergebnisse der Keimbildungsuntersuchungen

Die elektronenmikroskopischen Bilder der bei Temperaturen zwischen 80 und 625 °K und konstanter Rate aufgedampften Goldschichten wurden auf die Kristallitdichte und die Kristallitverteilung hin ausgewertet. Nur solche Präparatstellen wurden berücksichtigt, die durch die Beschattungsschicht eindeutig als ebene Bereiche von mindestens $1 \mu \phi$ dargestellt wurden. Diese Bereiche weisen eine auf $\pm 15\%$ konstante Teilchendichte auf, die durchwegs wesentlich geringer ist als die auf den gestörten Teilchen der Oberfläche. Die Teilchendichte N wurde für konstante Substrattemperaturen als Funktion der verdampften Goldmenge (d. h. der mittleren Schichtdicke d für $\alpha=1$) aufgetragen. Bei tiefen Temperaturen steigt sie rasch an und erreicht bereits bei $d=1 \text{ \AA}$ einen fast konstanten Wert, der erst bei Erreichen des Koaleszenzstadiums (über 15 \AA) wieder abnimmt. Als Beispiel sind die Werte von N bei 133 °K gegen d in Abb. 5 aufgetragen, Abb. 6 zeigt eine Aufnahme der entsprechenden Schichten von $2,5 \text{ \AA}$ und 10 \AA Dicke. Bei Temperaturen oberhalb etwa 298 °K durchlaufen diese Kurven ein flaches Maximum, das bereits lange vor dem Einsetzen der Koaleszenz erreicht wird. Es liegt z. B. für 298 °K

bei einer Schichtdicke von $2,5 \text{ \AA}$, während vor $d=20 \text{ \AA}$ keine Koaleszenz eintritt.

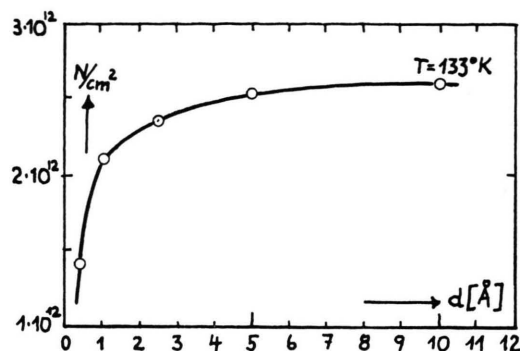


Abb. 5. Kristallitdichte (N/cm^2) als Funktion der mittleren Schichtdicke (d) bei $T=133 \text{ °K}$, Aufdampftrate 8 \AA/sec .

Die aus den Maxima oder Sättigungswerten der Teilchendichte sich ergebenden mittleren Diffusionswege ($\bar{X} = N_s^{-1/2}$) sind in Abb. 7 logarithmisch als Funktion der reziproken Substrattemperatur aufgetragen (vgl. unten). Aus Messungen des Haftkoeffizienten von Gold auf NaCl (14,3) ist bekannt, daß α unterhalb ca. 300 °K nahe 1 wird, wogegen z. B. bei 573 °K je nach der Aufdampftrate nur mehr ein geringer Bruchteil des Goldes kondensiert.

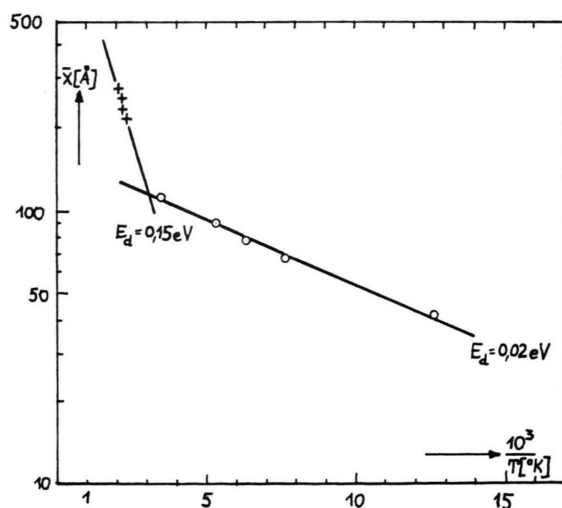


Abb. 7. Mittlerer Diffusionsweg \bar{X} als Funktion der reziproken Substrattemperatur $1/T$.

Bei tiefen Substrattemperaturen und hoher Übersättigung ist es sinnvoll, die Ergebnisse mit Hilfe der atomistischen Theorie der Keimbildung zu interpretieren, da der kritische Keim dann nur mehr aus sehr wenigen Atomen besteht ($n^* = 0-2$). Nimmt

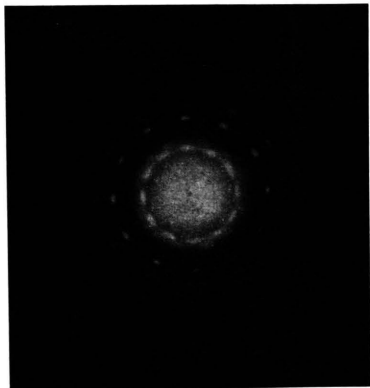


Abb. 1. Beugungsbild einer bei 523 °K auf eine NaCl-Spaltfläche aufgedampften 10 Å dicken Goldschicht.



Abb. 2. Übersichtsaufnahme einer bei 423 °K auf ein NaCl-Spaltstück aufgedampften Goldschicht, Ta/W-beschattet, Kohleabdruck.

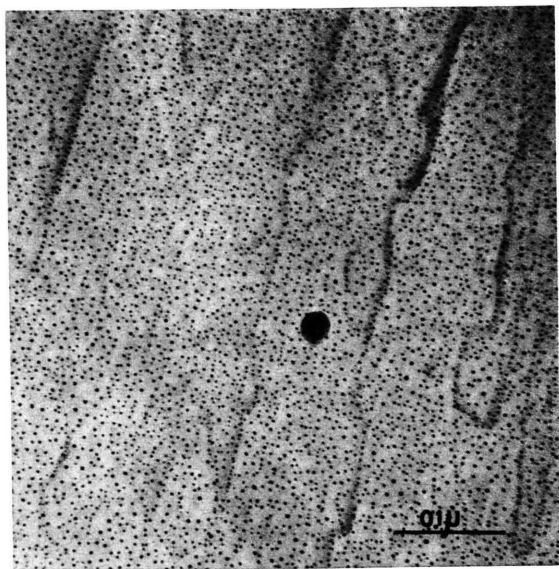


Abb. 3 a.

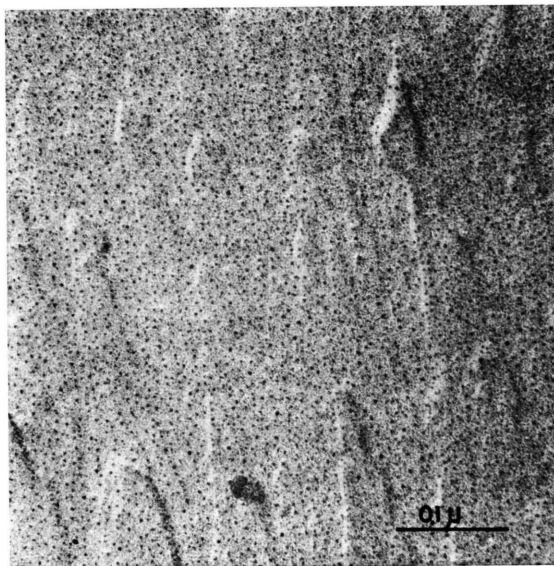


Abb. 3 b.

Abb. 3. Gold, 2,5 Å dick, aufgedampft bei 574 °K auf einen Stufenbereich einer NaCl-Spaltfläche; a) Kohleabdruck, b) mit Ta/W vorbeschatteter Kohleabdruck.

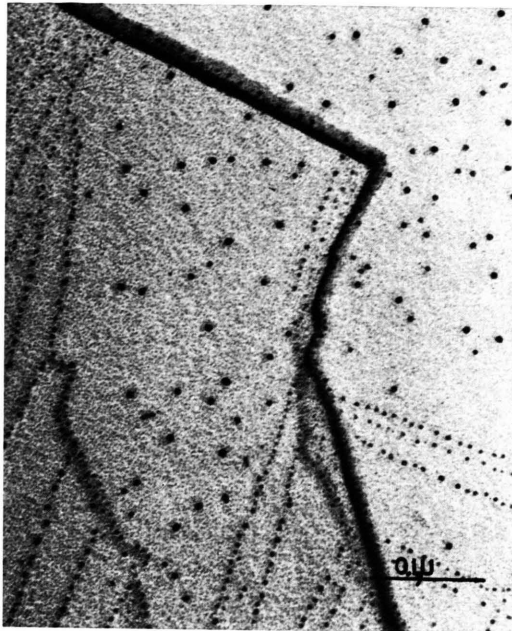


Abb. 4 a.

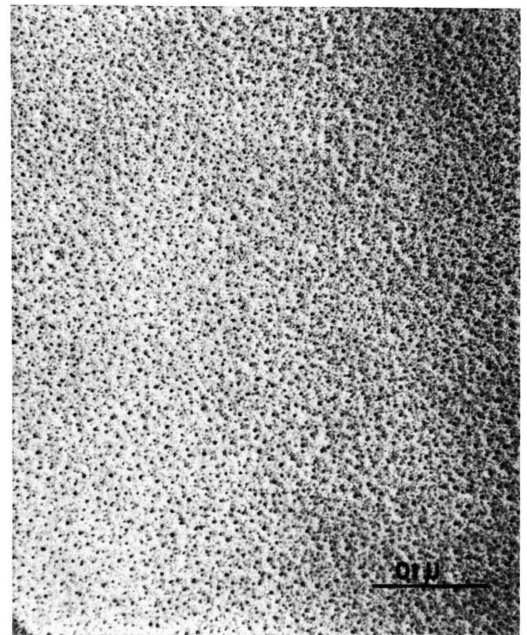


Abb. 4 b.

Abb. 4. Präparat wie in Abb. 3, doch andere Bereiche; a) Oberfläche eben, mit kleineren Stufen, b) Oberfläche rauh, Kohleabdruck, mit Ta/W beschattet.

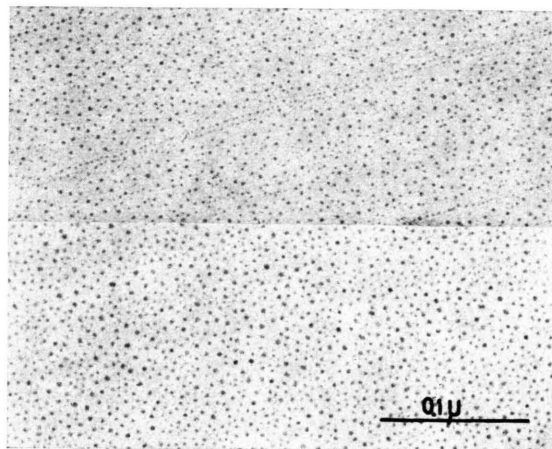


Abb. 6. Goldschichten von 2,5 (a) und 10 Å (b) Dicke, entsprechend dem Diagramm in Abb. 5, mit Ta/W senkrecht fixiert, Kohleabdruck.

man an (was bei $\alpha = 1$ wahrscheinlich ist), daß die Keimbildung hauptsächlich durch die Oberflächendiffusion der Adatome bestimmt wird, so läßt sich nach der Einsteinschen Beziehung die Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion E_d aus dem mittleren Diffusionsweg \bar{X} angeben (SUMNER²⁵)

$$\bar{X} = (2 \nu \tau)^{1/2} a_0 \exp\{-E_d/2 k T\},$$

wobei ν die Frequenz einer Gitterschwingung von der Größenordnung $10^{-13} \text{ sec}^{-1}$ und a_0 den Gitterabstand des Substrates bedeuten. Die mittlere Diffusionszeit τ , die das Adatom bis zum Erreichen einer stabilen Konfiguration benötigt, kann allerdings nur für kleinere Temperaturintervalle als konstant angenommen werden. Sumner benützte diese Beziehung zur Bestimmung der Diffusionsenergie von Pt auf NaCl. LEWIS und CAMPBELL² verwendeten gleichfalls Sättigungswerte bzw. Maxima der Teilchendichte zur Bestimmung des Einzugsradius stabiler Keime und damit von E_d . Nach ihren Daten nimmt die Teilchendichte bei tieferen Temperaturen mit T ab und gehorcht der Beziehung

$$N_s \sim \exp\{E_d/2 k T\},$$

zur der auch LOGAN²⁶ gelangt. Bei höheren Temperaturen nimmt sie aber mit T zu nach

$$N_s = N_0 \exp\{+(E_d - E_a)/k T\}$$

(E_a = Aktivierungsenergie der Desorption).

Über eine solche Zunahme wurde in späteren Arbeiten nicht mehr berichtet.

Nach CHAPMAN und JORDAN²⁷ ist eine Sättigungsteilchendichte im Verlauf einer Kondensation nicht zu erwarten, da die Keimbildungsrate nie Null wird. Sie führten den Quotienten Keimbildungsrate/Teilchendichte als „gebrochene Keimbildungsrate“ ein. Für das Einzelatom als kritischen Keim erhielten sie, daß die Zahl der stabilen Keime proportional $\exp\{E_d/3 k T\}$ sein muß. Wie als Beispiel Abb. 5 zeigt, nimmt die Teilchendichte in unseren Versuchen bei tiefen Temperaturen über ein großes Intervall der mittleren Schichtdicke ($1 - 10 \text{ \AA}$) nur um weniger als 10% zu, womit die Benutzung der entsprechenden Sättigungswerte gerechtfertigt erscheint.

Die Meßpunkte im Diagramm von Abbildung 7 lassen sich bei tiefen Substrattemperaturen ($T < 298^\circ \text{K}$) in befriedigender Weise durch eine Gerade verbinden. Durch die Punkte bei höheren Temperaturen, die z. Tl. dem in früheren Arbeiten erfaßten Temperaturbereich entsprechen, wurde ebenfalls eine Gerade gelegt. Aus den Neigungen beider Geraden wurden nach den Ausdrücken der Autoren Sumner, Lewis und Campbell sowie Chapman und Jordan folgende Werte für E_d erhalten:

$T > 298^\circ \text{K}$:

$$E_{d1} = 0,15 \pm 0,04 \text{ eV}^{25}, \quad 0,3 \pm 0,08 \text{ eV}^{2,26}, \\ = 0,45 \pm 0,12 \text{ eV}^{27};$$

$T < 298^\circ \text{K}$:

$$E_{d2} = 0,02 \pm 0,005 \text{ eV}^{25}, \quad 0,04 \pm 0,01 \text{ eV}^{2,26}, \\ = 0,06 \pm 0,02 \text{ eV}^{27}.$$

Die Werte von E_{d1} (für höhere Temperaturen) liegen in derselben Größenordnung wie die von anderen Autoren für verwandte Systeme angegebenen Aktivierungsenergien. So geben SUMNER²⁵ für Pt auf NaCl 0,18 eV an, WALTON et al.¹⁹ weniger als 0,2 eV für Ag/NaCl. Die Werte von E_{d2} sind extrem niedrig und bedürfen einer anderen Erklärung.

Einen Knick, also eine Änderung der Steigung in der Auftragung ($\lg N_s$ gegen $1/T$) erhielten z. B. auch POPPA²⁸ für Bi auf C, CHOPRA²⁹ für Ag auf Glimmer und ROBINSON und ROBINS⁴ für Au auf KCl und KF. Da nach der Einsteinschen Beziehung Linearität nur möglich wäre für $\tau = \text{const}$, wertet Poppa seine Ergebnisse nach der Waltonschen Theorie^{30,31} aus und nimmt an, daß der Desorptionsprozeß (also E_a) hauptsächlich die Kristallzahl bestimmt. Chopra hingegen deutet den Knick als Folge der Wanderung größerer Aggregate bei höheren Temperaturen.

Die Berücksichtigung des Einflusses von Punktfehlstellen auch auf „ungestörten“ Bereichen liefert eine weitere Erklärungsmöglichkeit für das Auftreten zweier Aktivierungsenergien. Beträgt deren Zahl z. B. 10^{10} bis $10^{11}/\text{cm}^2$, so ist bei höherer Temperatur (oder kleinerer Rate) der Diffusionsweg \bar{X} größer als der mittlere Abstand zwischen zwei Fehlstellen. Die gemessene Aktivierungsenergie E_{d1} würde in diesem Fall den Diffusionsprozeß auf einer fehlerhaften Oberfläche beschreiben. Ist \bar{X} kleiner als die

²⁵ G. GARDNER SUMNER, Phil. Mag. **12**, 767 [1965].

²⁶ R. M. LOGAN, Thin Solid Films **3**, 59 [1969].

²⁷ B. N. CHAPMAN u. M. R. JORDAN, J. Phys. C (Sol. State Phys.) **2**, 1550 [1969].

²⁸ H. POPPA, J. Appl. Phys. **38**, 3883 [1967].

²⁹ K. L. CHOPRA, J. Appl. Phys. **37**, 3405 [1966].

³⁰ D. WALTON, J. Chem. Phys. **37**, 2182 [1962].

³¹ D. WALTON, J. Chem. Phys. **38**, 2698 [1963].

ser Abstand, also bei tiefer Temperatur und hoher Rate, so kann der gemessene Wert E_d als repräsentativ für die Diffusion auf der fehlerfreien Oberfläche angenommen werden. Als untere Grenze wäre dabei ein Wert von ca. 1/10 der Adsorptionsenergie möglich, also etwa 0,05 eV.

Eine Theorie, die auf die gegebenen Bedingungen direkt angewendet werden kann, ist die von ZINSMEISTER³²⁻³⁴, besonders Teil B³³). Danach erreicht die maximal mögliche Konzentration an (beweglichen) Einzelatomen auf der Oberfläche den Wert $(R/\omega)^{1/2}$, wenn die Temperatur tief genug ist, daß die Wiederverdampfung vernachlässigbar wird (R Auftreffrate, ω Stoßfaktor). Unterhalb einer bestimmten Temperatur T^* , die dadurch charakterisiert ist, daß auftreffende Teilchen zu 50% wieder verdampfen und zu 50% stabile Dublette bilden ($\alpha=1/2$), wird die Teilchendichte damit nur mehr wenig von T abhängig. Diese Abhängigkeit ist lediglich durch die Temperaturabhängigkeit des Stoßfaktors gegeben, der mit der dritten Wurzel in die Beziehung für die Teilchendichte eingeht:

$$\omega \sim \exp\{E_d/kT\}, \text{ somit } N \sim \exp\{-E_d/3kT\}.$$

Nach bisherigen Messungen des Kondensationskoeffizienten (HENNING¹⁴; SCHMEISSER und HARS-DORFF³) wird der Wert $\alpha=1/2$ für nicht zu geringe Aufdampfraten im Temperaturbereich zwischen 373 und 273 °K erreicht. Der Knickpunkt in der Auftragung ($\lg N_s$ bzw. $\lg X$ gegen $1/T$) (Abb. 7) könnte somit dem Übergang T^* entsprechen.

Diese Überlegungen treffen allerdings nur unter der Annahme zu, daß die gemessene Kristallitdichte gleich der ursprünglichen Konzentration an stabilen Keimen, also Atom-Paaren ist. Dabei wird die Beweglichkeit dieser Paare vernachlässigt, was nach ZINSMEISTER³⁴ nur dann erlaubt ist, wenn die Beweglichkeit eines Paares mehr als tausendmal kleiner ist als die des Einzelatoms. Tatsächlich wurde in letzter Zeit auch an Aggregaten von mehr als 1000 Atomen von Gold auf KCl bei 373 °K bereits eine hohe Beweglichkeit beobachtet (MASSON et

al.³⁵), die für Gold auf NaCl, unter unseren Bedingungen, jedoch nicht nachgewiesen werden konnte³⁶.

Schließlich ist zu berücksichtigen, daß als Folge der Streuung der Teilchengröße im Elektronenmikroskop nicht alle Aggregate sichtbar sind, wenngleich auch bei Ta-W-Fixierung eine Chance besteht, daß sie „entwickelt“ werden.

5. Schluß

Die nachträgliche hochauflösende Beschattung von Goldaufdampfschicht und Präparatoberfläche verringert also die Artefaktbildung und ermöglicht es, reproduzierbare Kristallitdichten auch an feinkörnigen und bei tiefen Temperaturen aufgedampften Schichten zu erhalten. Außerdem lassen sich durch diese Methode Gebiete verschiedener Teilchenverteilung gleichzeitig verschieden gestörten Oberflächenbereichen zuordnen. Trotzdem bleiben die Oberflächen von NaCl und anderen Alkalihalogeniden relativ ungeeignete Objekte zum Studium statistischer Keimbildung, da sie auch durch Spalten im Vakuum nicht in genügender Reinheit und Fehlstellenfreiheit entstehen.

Die nach einer oft gebrauchten Methode, nämlich über die „Sättigungswerte“ der Kristallitdichte, ausgewerteten Ergebnisse führen im vorliegenden Fall zu zwei Aktivierungsenergien, davon einer extrem niedrigen, die auf andere Weise gedeutet werden muß. Schließlich soll noch darauf verwiesen werden, daß durch eine elektronenmikroskopische Abdruckmethode die ersten Stadien der Schichtbildung nicht beobachtbar sind, da auch sogenannte Momentaufnahmen erst nach einer Verzögerung von mehr als 10 sec entstehen. Erst die experimentelle zeitliche Erfassung des Keimbildungsprozesses in diesem Stadium würde hier Klärung schaffen.

Wir danken der Fa. Balzers AG, Liechtenstein, und dem Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für materielle Unterstützung.

³² G. ZINSMEISTER, in: Grundprobleme der Physik dünner Schichten, Göttingen 1966, S. 33.

³³ G. ZINSMEISTER, Thin Sol. Films 2, 497 [1968].

³⁴ G. ZINSMEISTER, Thin Sol. Films 4, 363 [1969].

³⁵ A. MASSON, J. J. MÉTOIS u. R. KERN, C. R. Acad. Sci. Paris 267, 64 [1968].

³⁶ U. SCHWABE u. K. HAYEK, Congrès International "Couches Minces", Cannes 1970, p. 225.