Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 41 (1968)
Heft: 6-7

Artikel: zur Entstehung mechanischer Spannungen in aufgedampften Schichten
Autor: Bauer, H.J. / Buckel, W.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-113911

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Zur Entstehung homogener mechanischer Spannungen in aufgedampften Schichten

von **H. J. Bauer** und **W. Buckel**
Physikalisches Institut der Universität Karlsruhe (TH)

(26. IV. 68)

1. Einleitung

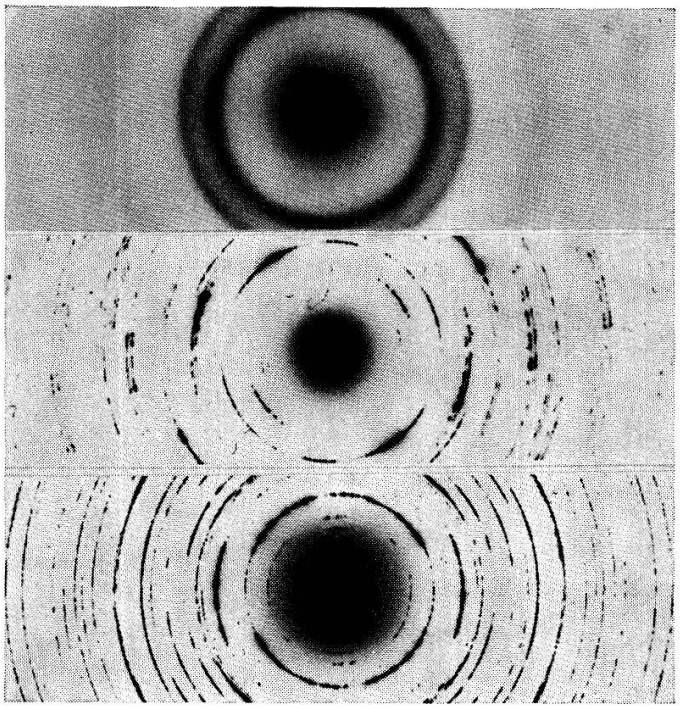
In dünnen Schichten, die auf einem Träger durch Anlagerung einzelner Atome oder Moleküle entstehen, treten häufig beachtliche mechanische Spannungen auf. Insbesondere sind solche mechanische Spannungen in Schichten zu beobachten, die im Hochvakuum durch die Kondensation eines Dampfes erzeugt werden. Die Spannungen können mit wachsender Schichtdicke Kräfte ergeben, die grösser sind als die Adhäsionskräfte zur Unterlage. Die Schichten lösen sich dann beim Erreichen einer kritischen Dicke von der Unterlage.

Für die Entstehung dieser Spannungen während der Kondensation gibt es noch keine voll befriedigende Erklärung. Deutungsversuche [1], die davon ausgehen, dass die jeweilige Schichtoberfläche durch die Energiezufuhr im Kondensationsprozess erwärmt wird und eine Zugspannung durch die nachfolgende Abkühlung aufgrund der thermischen Kontraktion entsteht, müssen ausscheiden. Die erforderlichen Oberflächentemperaturen werden zumindest bei üblichen Kondensationsbedingungen nicht erreicht. Dies wird eindeutig durch die Möglichkeit bewiesen, metastabile Phasen bei der Kondensation einzufrieren, die schon bei einer Erwärmung um nur 10–20 Grad in die nächststabile Phase übergehen [2].

Man muss vielmehr annehmen, dass Umlagerungsprozesse der Atome oder Moleküle, die schon während der Kondensation ablaufen, zum Aufbau der Spannungen führen [3]. Die sehr häufig auftretenden Zugspannungen können dabei mit dem Ausheilen von mikroskopischen Hohlräumen, wie sie beim Aufdampfen leicht entstehen, verstanden werden.

Eine andere Deutung geht von der empirisch in vielen Fällen sehr gut bestätigten OSTWALD'schen Stufenregel [4] für das Kristallwachstum aus. Diese Regel besagt, dass der Aufbau eines Kristalls aus den Atomen über metastabile Phasen verlaufen kann. Für die Kondensation eines Dampfes würde dies bedeuten, dass zunächst mindestens in kleinen Bereichen Atomkonfigurationen entstehen, die der Flüssigkeit des betreffenden Materials entsprechen. Diese Bereiche gehen dann schon während der Kondensation in die kristalline Phase über. Bei diesem Übergang sollte eine Volumkontraktion und damit eine Zugspannung bei den Stoffen auftreten, deren Schmelze eine kleinere Dichte hat als der Kristall. Da die meisten Metalle unter Dichteabnahme schmelzen, wird das häufige Auftreten von Zugspannungen verständlich.

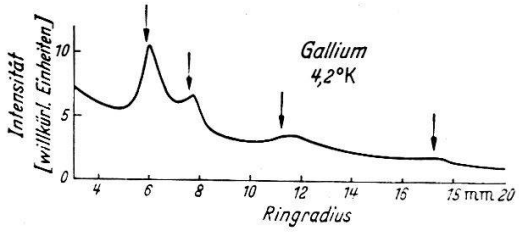
Besonders interessant ist ein Test dieses Modells an Stoffen, die unter Dichtezunahme schmelzen. Hier sollte eine Druckspannung beobachtet werden.



Figur 1

Elektronenbeugungsaufnahmen von Galliumschichten.
a) unmittelbar nach der Kondensation auf einen Träger bei 4 °K; b) nach Erwärmen auf 30 °K; c) nach Erwärmen auf 100 °K.

Ein Beispiel dafür ist das Gallium. Die Schmelze von Ga ist um ca. 3% dichter als der Kristall. Bei der Kondensation des Dampfes auf eine mit flüssigem Helium gekühlte Unterlage gelingt es, die Flüssigkeit als metastabile Phase einzufrieren [5]. Bei ca. 20 °K führt eine Kristallisation in eine zweite metastabile Phase, und erst eine Umkristallisation bei ca. 80 °K liefert die normale Ga-Phase. Die Figur 1 zeigt Elektronenbeugungsaufnahmen einer Ga-Schicht unmittelbar nach der Kondensation bei 4 °K und im Verlauf des Temperns [5]. Figur 2 gibt den Intensitätsverlauf für das in Figur 1a gezeigte Beugungsdiagramm. Die Pfeile markieren die Lage der Interferenzmaxima, die an Schmelzen beobachtet werden. Die Übereinstimmung der Lage der Maxima bestätigt die Vermutung, dass hier ein flüssigkeitsähnlicher Zustand eingefroren werden kann.



Figur 2

Intensitätsverlauf des Beugungsbildes a der Figur 1. Die Pfeile geben die Lagen der Beugungsmaxima, die für flüssiges Gallium beobachtet werden.

Es ist nun zu erwarten, dass die normale Modifikation, die bei Temperaturen oberhalb von ca. 80 °K entsteht, Druckspannungen zeigt, da diese Phase im Sinne der OSTWALD'schen Stufenregel über eine metastabile Modifikation mit grösserer Dichte aufwächst. Diese Druckspannungen sind in der Tat beobachtet worden.

Die metastabile flüssigkeitsähnliche Phase sollte dagegen nach dieser Vorstellung im wesentlichen spannungsfrei aufwachsen. Um dies zu untersuchen, sind die mechanischen Spannungen in allen drei Modifikationen gemessen worden, die bei aufgedampften Schichten erhalten werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Schichten werden auf eine gut ausgetemperte Aluminiumfolie von 50 mm Länge, 10 mm Breite und 50 μm Dicke kondensiert, die am Boden des Heliumgefässes eines Metallkryostaten in gutem Wärmekontakt befestigt ist. Die mechanischen Spannungen in den Schichten werden aus der Durchbiegung der Trägerfolie bestimmt. Am unteren Ende der Folie ist ein kleiner Spiegel befestigt, über den eine Lichtmarke abgebildet wird. Mit dieser Anordnung können die mechanischen Spannungen auch während der Kondensation beobachtet werden. Die Temperatur der Trägerfolie bleibt auch bei den grössten verwendeten Aufdampfgeschwindigkeiten in allen Teilen unter 16 °K. Die Empfindlichkeit der Anordnung beträgt bei einer Schichtdicke von 1000 Å etwa $6 \cdot 10^{-2}$ kp/mm^2.

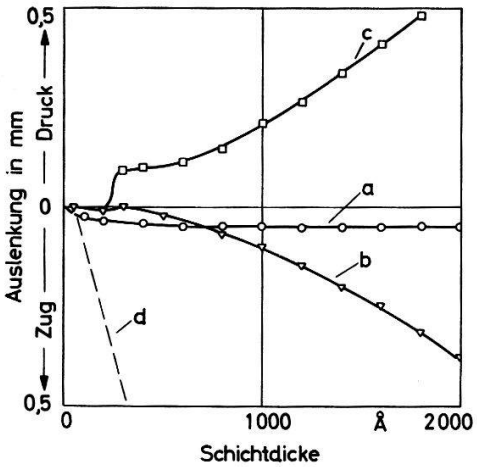
Unmittelbar neben der Al-Folie wird eine Quarzplatte bedampft, die sich ebenfalls in Wärmekontakt mit dem He-Bad befindet. Aus der Messung des elektrischen Widerstandes dieser Schichten kann die Aufdampfgeschwindigkeit und damit die Dicke beider Schichten bestimmt werden. Die Übergangstemperaturen zur Supraleitung gestatten dabei die eindeutige Identifikation der jeweils vorliegenden Phase.

In Figur 3 sind die Ergebnisse für drei typische Schichten wiedergegeben. Dabei ist die Auslenkung des unteren Folienendes, die während der Bedampfung beobachtet wird, gegen die Schichtdicke aufgetragen.

Kurve *a* zeigt das Verhalten einer Schicht, die bei der Temperatur von ca. 10 °K kondensiert worden ist. Bei Temperaturen des Trägers unter ca. 20 °K wird die flüssigkeitsähnliche Phase eingefroren. Wie erwartet zeigen diese Schichten keine oder nur sehr geringe mechanische Spannungen. Die kleine Zugspannung, die bei der Schichtdicke von ca. 60 Å auftritt, hängt wohl mit dem Zusammenwachsen der zunächst entstehenden einzelnen Inseln kondensierten Materials zusammen [6].

Die Kurve *b* gibt das Verhalten einer Schicht wieder, die bei einer Unterlagentemperatur von ca. 40 °K kondensiert worden ist. Bei dieser Temperatur entsteht eine metastabile kristalline Modifikation des Ga (siehe Figur 1, Bild b). In dieser Modifikation werden nun beachtliche Zugspannungen beobachtet. Aus den gemessenen Auslenkungen ergibt sich ein Wert von ca. 5 kp/mm^2. Nach dem hier diskutierten Modell für die Entstehung der Spannungen bedeutet das Auftreten von Zugspannungen, dass die metastabile Phase eine grössere Dichte als die Schmelze hat. Die Zugspannungen werden dann bei dem im Sinne der Stufenregel ablaufenden Übergang von der Schmelze in die metastabile kristalline Modifikation aufgebaut. Auch die Ergebnisse von Untersuchungen zur Supraleitung der verschiedenen Ga-Modifikationen stehen mit dieser Annahme über die Dichte der metastabilen Phase im Einklang [7, 8].

Kurve *c* zeigt die Ergebnisse für eine Schicht, die bei einer Temperatur des Trägers von 170 °K kondensiert worden ist, bei einer Temperatur also, bei der die normale Ga-Modifikation entsteht. Hier wird nun die nach der Stufenregel aufgrund der kleineren Dichte dieser Phase erwartete Druckspannung beobachtet. Über das Auftreten von Druckspannungen in Ga-Schichten ist schon berichtet worden [9]. Der Verlauf der Kurven *b* und *c* bei kleinen Schichtdicken wird durch Keimbildungsvorgänge bestimmt, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.



Figur 3

Mechanische Spannungen in Galliumschichten während der Kondensation. (Die Auslenkung der Trägerfolie ist proportional zu der durch die Spannungen erzeugten Kraft; 0,5 mm = $12 \cdot 10^{-3}$ Kp). a) Trägertemperatur ca. 10 °K (eingefrorene Schmelze); b) Trägertemperatur ca. 40 °K; (metastabile kristalline Phase); c) Trägertemperatur ca. 170 °K (normale Phase des Gallium). Aufdampfrate: 25 Å/sec. Die gestrichelte Kurve gibt das Verhalten einer Goldschicht bei einer Trägertemperatur von ca. 10 °K wieder.

Das in Figur 3 gezeigte Verhalten ist bei den vorliegenden Versuchsbedingungen (Restgasdruck kleiner 10^{-6} Torr, Kondensationsrate zwischen 15 und 30 Å/sec) immer gefunden worden, wenn die Trägertemperatur im Innern der Stabilitätsbereiche für die verschiedenen Modifikationen lag. Bei Trägertemperaturen in der Umgebung der Stabilitätsgrenzen werden komplizierte Verhältnisse beobachtet. Da die Stabilitätsgrenzen mit wachsender Schichtdicke zu etwas tieferen Temperaturen verschoben werden, kann bei geeigneter Trägertemperatur während der Kondensation eine Umwandlung in die nächststabile Phase auftreten. Die dabei beobachteten Änderungen der mechanischen Spannungen bestätigen ebenfalls die Annahmen über die Dichten der verschiedenen Phasen. Das Stabilitätsverhalten wird natürlich von den Kondensationsbedingungen (Restgasdruck, Unterlagenbeschaffenheit und Kondensationsrate) stark beeinflusst. Zu diesen Fragen und zum Verhalten der mechanischen Spannungen beim Tempern der Schichten wird an anderer Stelle berichtet werden.

Hier sollte nur gezeigt werden, dass ein Modell für die Entstehung der mechanischen Spannungen, das von der OSTWALD'schen Stufenregel für das Kristallwachstum ausgeht, zumindest für Ga-Schichten die wesentlichen Beobachtungen verstehen lässt. Von besonderem Interesse ist dabei die Tatsache, dass die eingefrorene Schmelze praktisch keine mechanischen Spannungen hat. Man könnte vermuten, dass dieses

Verhalten durch die sehr tiefe Entstehungstemperatur bedingt ist, die keine Umlagerungsprozesse der Atome mehr gestattet und damit das Zustandekommen irgendwelcher Spannungen verhindert. Um diesen Einwand zu entkräften, wurden auch Goldschichten auf einen Träger bei He-Temperaturen kondensiert. Man weiss, dass solche Schichten kristallin entstehen. Die gestrichelte Kurve in Figur 2 gibt das Verhalten einer solchen Au-Schicht wieder. Auch bei der sehr tiefen Temperatur entsteht die Au-Schicht mit mechanischen Spannungen, die sogar sehr grosse Werte erreichen können.

Man muss demnach annehmen, dass es eine spezielle Eigenschaft der eingefrorenen Schmelze ist, ohne mechanische Spannungen aufzuwachsen. Dieser Befund am Gallium steht im Einklang mit der alten Erfahrung, dass kristalline Schichten bei grösseren Dicken leicht von der Unterlage abplatzen, während nichtkristalline Schichten bis zu sehr grossen Schichtdicken wachsen können.

In diesem Zusammenhang ergibt sich die Frage, ob für das Zustandekommen einer mechanischen Spannung zumindest bei der Kondensation einatomiger Dämpfe eine Kristallbildung erforderlich ist. Ein Beitrag zu dieser Frage kann durch die Untersuchung «röntgenamorpher»[1]) Phasen geliefert werden. Solche Phasen können durch die gleichzeitige Kondensation eines Metalldampfes und einer Störsubstanz stabilisiert werden [5].

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass bei der Kondensation von Moleküldämpfen, etwa eines Sb_4-Dampfes möglicherweise andere Prozesse ablaufen. Vorläufige Untersuchungen an Sb-Schichten haben das Auftreten von Zugspannungen gezeigt.

Literaturverzeichnis

[1] H. P. Murbach und H. Wilman, Proc. Phys. Soc. *66B*, 905 (1953).
[2] W. Buckel und R. Hilsch, Z. Phys. *138*, 109 (1954).
[3] H. S. Story und R. W. Hoffman, Proc. Phys. Soc. *B70*, 950 (1957).
[4] W. Ostwald, Z. Phys. Chem. *22*, 289 (1897).
[5] W. Buckel, Z. Phys. *138*, 136 (1954).
[6] K. Kinosita, K. Maki, K. Nakamizo und K. Takeuchi, Jap. J. appl. Phys. *6*, 42 (1967).
[7] W. Buckel und W. Gey, Z. Phys. *176*, 336 (1963).
[8] I. Epelboin, L. Bosio und A. Defrain, J. Phys. *27*, 61 (1966).
[9] G. Günther und W. Buckel, *Grundprobleme der Physik dünner Schichten* (Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1966), S. 231.

[1]) Unter der Bezeichnung «röntgenamorph» sollen alle die Phasen zusammengefasst werden, deren Beugungsdiagramme nur wenige sehr verwaschene Ringe zeigen.