

Bildung von Ad-Schichten und Tröpfchen (Clustern) bei der Kondensation von Metalldämpfen auf festen Oberflächen^[**]

Von Rolf Niedermayer^[*]

Die Synthese von Organometallverbindungen gelingt in vielen Fällen durch gleichzeitige Kondensation von organischen Molekülen und Metallatomen auf tiefgekühlten Oberflächen. Die Kinetik der Umsetzung wird hauptsächlich durch die Konkurrenz zwischen dem Wachstum kleiner Metalltröpfchen und der Bildung der gewünschten Verbindung bestimmt. Organometallderivate können ein Metallatom oder auch mehrere enthalten; im zweiten Fall möchte man die Reaktion so leiten, daß ein organisches Molekül mit einem Metalltröpfchen reagiert, das aus der gewünschten Anzahl von Metallatomen besteht. Genaue Kenntnis der Vorgänge bei der Kondensation von Metallatomen und bei der Bildung kleiner Tröpfchen kann also eine wichtige Hilfe bei der Steuerung der chemischen Synthese sein. Bei der Erforschung des Wachstums dünner Schichten wurden diese Vorgänge experimentell und theoretisch untersucht. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die kleinsten Tröpfchen zwar nur selten und unter großen Schwierigkeiten direkt beobachtbar sind, daß jedoch die experimentellen Befunde an größeren Tröpfchen und die entsprechenden Berechnungen so gut übereinstimmen, daß gesicherte Rückschlüsse auf die Anfangsstadien von Adsorption und Tröpfchenbildung möglich sind. In diesem Beitrag werden Experimente zur Schichtbildung sowie die damit verbundenen theoretischen Vorstellungen beschrieben, und es sei versucht, daraus einige Schlüsse im Hinblick auf die Organometallsynthese zu ziehen.

1. Einleitung

Sowohl der Physiker, der das Wachstum dünner Schichten untersucht, als auch der Chemiker, der die Tieftemperaturkondensation als synthetische Methode^[1] verwendet, wollen wissen, welches Schicksal ein einzelnes Atom auf einer festen Oberfläche erfährt. Für die direkte Beantwortung dieser Fragestellung gibt es bisher nur ein Instrument: das Feldionenmikroskop. Man kann damit die Kondensation leicht direkt beobachten und ebenso die anschließende Diffusion, Desorption oder eventuelle Tröpfchenbildung. Die Beobachtungsbedingungen sind allerdings sehr stark eingeschränkt, was die Nutzbarkeit des Instruments für diese Zwecke mindert. Es empfiehlt sich daher, weniger direkte Methoden anzuwenden, mit denen aber die Versuchsbedingungen in einem weiteren Bereich verändert werden können.

Diejenigen Stadien der Schichtbildung, in denen sich bereits zusammenhängende Schichten oder aber größere Tröpfchen ausgebildet haben, lassen sich durch Elektronenmikroskopie oder Elektronenbeugung unter sehr variablen Versuchsbedingungen erfassen^[2-4], so daß eine quantitative theoretische Analyse solcher Versuche möglich wird^[4, 5]. Um den Stand der Wissenschaft zu skizzieren, seien im folgenden einige Beispiele für die experimentellen und theoretischen Ergebnisse aufgeführt. Aus der guten Übereinstimmung der Ergebnisse für die späteren Stadien des Wachstums ist auf die Richtigkeit der Hypothesen über die früheren Stadien zu schließen, und man erhält so eine Einsicht in das Schicksal des kondensierten einzelnen Atoms. Diese Einsicht kann man in wenigen einfachen Formeln zusammenfassen, die den Schluß dieser Erörterung bilden sollen.

[*] Prof. Dr. R. Niedermayer
Institut für Experimentalphysik IV der Universität
463 Bochum, Postfach 2148

[**] Nach einem Vortrag beim Symposium „Metall-Atome in der chemischen Synthese“ der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e. V. in Darmstadt (12.-15. Mai 1974).

2. Zweidimensionales Wachstum

Für das Verständnis der Kondensationserscheinungen ist die Unterscheidung einiger Bindungsenergien wichtig: Die Verdampfungswärme Λ_0 des Adsorpts, also z. B. des adsorbierten Metalls, charakterisiert die Bindung der Metallatome aneinander. Die Energie, die notwendig ist, um ein Metallatom von der Unterlage zu trennen, wird Desorptionsenergie (E_{des}) genannt. Schließlich muß eine gewisse Aktivierungsenergie für die Bewegung eines adsorbierten Atoms von einem Bindungsplatz zum anderen aufgebracht werden, die Platzwechsel- oder Diffusionsenergie (E_{diff}).

Wenn Metallatome auf anderen Metallen oder auf Halbleitern kondensieren, werden sie häufig mit einer großen Desorptionsenergie gebunden, etwa so stark wie die Metallatome untereinander. Die Desorptionsenergie auf Ionenkristallen, etwa den Alkalimetallhalogeniden, ist weniger groß, ca. 20 kcal/mol. Auf Graphit oder ähnlichen Substanzen, wohl auch auf Edelmetallen, ist die Bindung der Metallatome schwach, die Desorptionsenergie ist ≤ 10 kcal/mol^[6-9].

Der Charakter des Schichtwachstums geht im wesentlichen auf diese Energieunterschiede zurück. So ist einsichtig, daß sich dreidimensionale Tröpfchen bilden, wenn die Bindung der Metallatome untereinander viel stärker ist als ihre Bindung an die Unterlage, und daß die Schicht zweidimensional aufwachsen wird, wenn die Bindung an die Unterlage überwiegt. Eine genauere theoretische Betrachtung^[3, 10] ergibt als Bedingung für die Bildung dreidimensionaler Tröpfchen

$$\Lambda_0 \geq 3 \cdot E_{des} \quad (1)$$

und für das Wachstum zweidimensionaler Schichten

$$\Lambda_0 \leq 3 \cdot (E_{des} - E_{diff}) \quad (2)$$

In Fällen, die zwischen diesen beiden Bedingungen liegen, entscheidet die Geometrie von Schicht- und Unterlagegitter über die Wachstumsform.

Nach diesen allgemeinen Regeln wird man also erwarten, daß Metalle auf Metallen oder Halbleitern wenigstens anfänglich zweidimensional wachsen. Manchmal setzt sich das zweidimensionale Wachstum bis zu dickeren Schichten fort, aber in den meisten Fällen bilden sich nach den ersten Monoschichten dreidimensionale Tröpfchen.

Ein extremes Beispiel zweidimensionalen Wachstums wird zur Zeit von Mlynaczak^[6] untersucht und soll hier diskutiert werden. Vorbedingung dafür, daß man aus derartigen Experimenten überhaupt Schlüsse ziehen kann, ist absolute Sauberkeit der Unterlage, was z. B. Arbeiten im Ultrahochvakuum bedeutet. In unserem Wachstumsexperiment werden Natriumatome langsam auf eine Wolfram-(100)-Oberfläche aufgedampft. Dabei kann man die Dampfstrahlichte, die Zahl der kondensierten Atome, die Struktur der Schicht, die Desorptionsenergie und die zugehörige Frequenzkonstante bei jedem einzelnen Versuch unabhängig voneinander messen. Unter bestimmten Voraussetzungen ist auch die Platzwechselenergie bestimmbar. Alle diese Größen muß man eigentlich zur Analyse eines Wachstumsexperimentes kennen, bei den meisten Experimenten scheitert dies jedoch an den Schwierigkeiten der Meßtechnik.

Wenn Natrium mit einer Rate von etwa 10^{12} Atome/cm²s bei 370°K auf die Wolframoberfläche aufgedampft wird, dann tritt bei einer Bedeckung mit $5 \cdot 10^{14}$ Atomen/cm² Sättigung auf (vgl. Abb. 1). Die Struktur dieser Schichten wurde *in situ* mit Elektronenbeugung in streifender Inzidenz untersucht, was zu Beugungsbildern wie in Abbildung 2 führt. Sowohl die Beugungsfiguren der sauberen Unterlage als auch die der Schichten bestehen aus langen Strichen senkrecht zur Unterlage, was charakteristisch für die Beugung an zweidimensionalen Strukturen ist. Die Na-bedeckten Oberflächen zeigen im [110]-Azimut Zusatzreflexe, die bei den reinen Oberflächen nicht auftreten. Daraus kann man auf die in Abbildung 3 gezeigten Positionen der Na-Atome schließen. Die Natriumatome bilden auf W-(100) eine Überstruktur, die aus einer zentrierten quadratischen Elementarmasche besteht, deren Seiten genau zweimal so lang sind wie die der Elementarmasche der Unterlage. Ein Vergleich mit den Daten des kompakten Natriums ergibt, daß in dieser Struktur der Atomabstand um 4 % größer als im Na-Gitter sein muß. Die Zahl der Atome, die in dieser Anordnung pro cm² Platz haben, ist gerade $5 \cdot 10^{14}$, und der Vergleich mit dem Kondensationsexperiment von Abbildung 1 zeigt, daß unter den angegebenen Bedingungen genau nach Vollendung der Struktur das Wachstum aufhört, also die Desorptionsenergie absinkt. Ein ähnliches Verhalten wurde schon öfter gefunden^[2]. Eine Messung der Desorptionsenergie ergab $E_{des} = 2.5 \pm 0.2$ eV; die Verdampfungswärme des Natriums beträgt hingegen nur 1.09 eV. Dieses Verhältnis der Bindungsenergien muß nach Gl. (2) zu zweidimensionalem Wachstum führen. Bei niedrigeren Temperaturen, z. B. bei 310°K, wächst das Natrium proportional der Aufdampfzeit weiter und bleibt dabei zweidimensional. Die Beugungsbilder bestehen weiterhin aus Strichen, und sie zeigen eigenartigerweise auch keine Abstandsänderung bis zu Schichtdicken von 80 Atomlagen. Die entsprechenden Beugungsbilder für 20 und 80 Atomlagen sind in Abbildung 4 wiedergegeben. In diesem Fall wächst also eine Schicht bis zu recht großen Dicken zweidimensional und stark verspannt auf; ein derartiges Wachstum nennt man pseudomorph. Es handelt sich hier um einen Extremfall, der anhand der in Abbildung 5 dargestellten Abhängigkeit der

Desorptionsenergie von der Schichtdicke verständlich wird. Wie schon erwähnt, ist die erste Atomlage mit einer Bindungsenergie von 2.5 eV an die Unterlage gebunden. Die nächste Lage ist – wie aus Abbildung 5 hervorgeht – nur noch mit 1.27 eV gebunden, und von da an nimmt die Bindungsenergie innerhalb von vier Atomlagen auf 1.06 eV ab, was der Verdampfungswärme des Natriums nahekommt. Dabei tritt also kein Minimum der Bindungsenergie auf, das eine Relaxation des Na-Gitters über zweidimensionale Versetzungen erlauben würde^[11, 12]. Die Na-Schicht muß somit verspannt bleiben – wie eine unter Spannung auf ein Stück Holz geklebte Gummifolie.

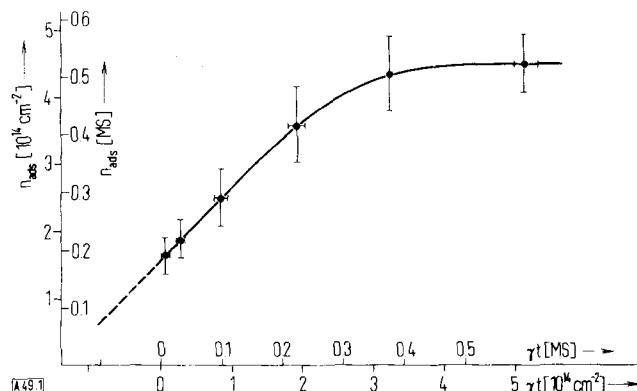


Abb. 1. Zahl der auf einer W-(100)-Oberfläche adsorbierten Na-Atome n_{ad} in Abhängigkeit von der Zahl $\gamma \cdot t$ der angebotenen Atome. Aufdampfrate $\gamma = 9 \cdot 10^{11}$ Atome/cm²s (0.06 MS/min, MS = Monoschicht); Temperatur der Unterlage $T = 370^\circ\text{K}$.

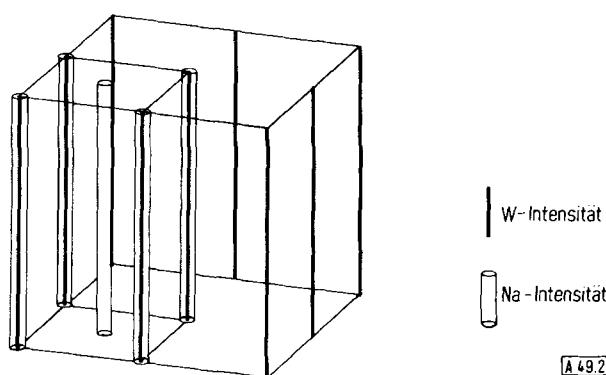
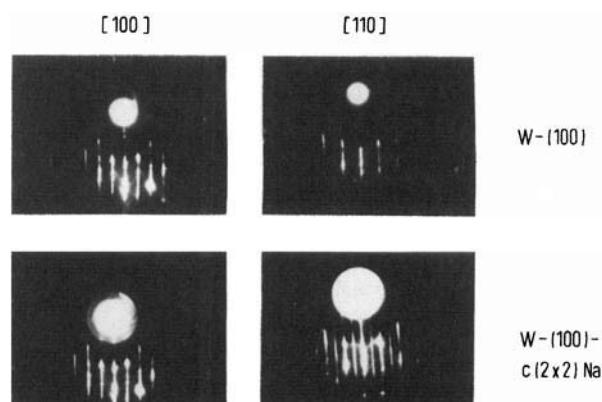


Abb. 2. Beugungsbilder einer sauberen W-(100)-Oberfläche im [100]- und [110]-Azimut sowie derselben Oberfläche nach Bedeckung mit $5 \cdot 10^{14}$ Na-Atomen/cm². Der untere Teil der Abbildung zeigt eine Zeichnung der reziproken Masche der natriumbedeckten Oberfläche.

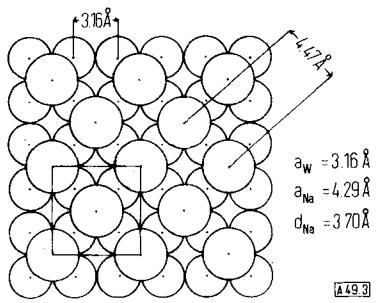


Abb. 3. Aus den Beugungsbildern abgeleitetes Modell der natriumbedeckten W-Oberfläche.

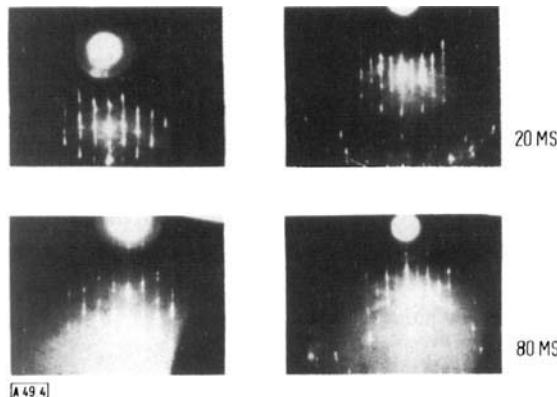


Abb. 4. Beugungsbilder der W-(100)-Oberfläche, bedeckt mit $2 \cdot 10^{16}$ und $8 \cdot 10^{16}$ Na-Atomen/cm² ($T = 310^\circ\text{K}$).

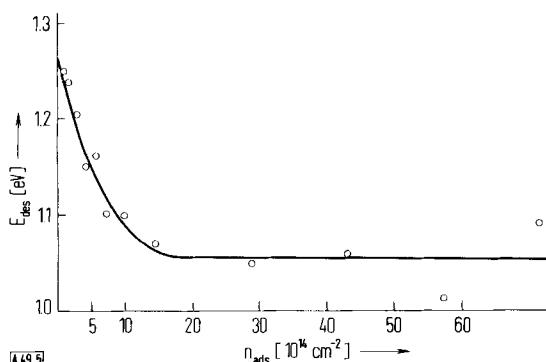


Abb. 5. Abhängigkeit der Desorptionsenergie des Natriums von der Bedeckung der W-Oberfläche mit Na-Atomen.

3. Dreidimensionales Wachstum

Das in Abschnitt 2 beschriebene Beispiel zweidimensionalen Wachstums ist unseres Wissens der bisher einzige Fall von Pseudomorphie bis zu dicken Schichten und muß als ein Grenzfall des Schichtwachstums angesehen werden. Im allgemeinen sorgt der Einbau zweidimensionaler Versetzungen in einer Zwischenschicht für eine frühzeitige Relaxation des Schichtgitters. Noch häufiger ist allerdings der baldige Übergang zu dreidimensionalem Inselwachstum, das an einem von Steinhage untersuchten Beispiel besonders gut demonstriert werden kann^[7]. Steinhage untersuchte ebenfalls das Wachstum eines Alkalimetalls auf W-(100), und zwar von Kalium, mit den gleichen, etwas weniger verfeinerten Methoden. Die K-Schichten wachsen anfänglich genauso wie die Na-Schichten. Die erste Atomlage ist stärker gebunden als die zweite, die Struktur beider entspricht Abbildung 3. Die dritte Atomlage

hat jedoch eine andere Struktur und ist wesentlich schwächer gebunden. Nach Vollendung dieser dritten Lage sinkt die Desorptionsenergie auf ca. 10 % der Verdampfungswärme des Kaliums, und das weitere Wachstum schreitet in Form von dreidimensionalen Inseln fort. Die Gitterkonstante der Inseln stimmt mit der des kompakten Kaliums überein. Die in Abbildung 6 gezeigten Beugungsbilder dieser Struktur weisen Punkte anstelle von Strichen auf, woraus auf die Inselstruktur geschlossen werden kann. Der Ausgleich zwischen den verspannten ersten beiden Lagen und den unverspannten Inseln muß über eine Anordnung zweidimensionaler Versetzungen in der Grenzfläche zustandekommen. Es erscheint wichtig, daß der Wechsel der Wachstumsform gerade dann erfolgt, wenn die Bindungsenergie minimal ist.

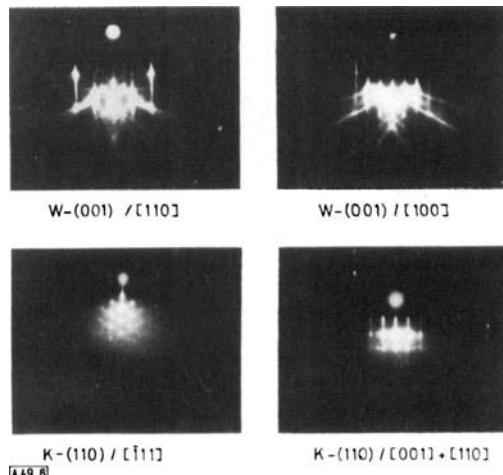


Abb. 6. Beugungsbilder einer sauberen W-(100)-Oberfläche sowie einer Schicht von dreidimensionalen K-Inseln, die auf dieser Fläche aufgewachsen ist ($T = 155^\circ\text{K}$).

Ganz ähnliche Resultate wurden bei der Untersuchung des Wachstums vieler Metalle auf anderen Metallen oder auf Halbleitern erhalten. Diese Systeme erlauben jedoch bisher keine genaue Bestimmung der Zahl der Inseln, so daß man sich zum Studium des Inselwachstums lieber dem Wachstum von Metallen auf Alkalimetallhalogeniden zuwendet. Denn hierbei ist es möglich, die Inselschicht durch einen dünnen amorphen Kohlefilm zu fixieren, die Unterlage in Wasser abzulösen und das Präparat dann unter dem Elektronenmikroskop zu betrachten. Größe und Anzahl der Inseln lassen sich mit diesem Verfahren leicht bestimmen. Ein typisches Beispiel sind die Untersuchungen des Wachstums von Gold auf Kochsalz durch Robins et al.^[13, 14]. Abbildung 7 zeigt eine Reihe elektronenmikroskopischer Aufnahmen zur Keimbildung und zur Koaleszenz von Gold-Inseln auf einer (100)-Kochsalzfläche. Die Keimbildung, die hier bei einer Aufdampfrate von 10^{13} Atome/cm²s und einer Unterlagetemperatur von 250°C untersucht wird, ist homogen über die ganze Fläche verteilt, abgesehen von wenigen Stufen der Unterlage. Die Inseln sind in wenigen Vorzugslagen orientiert, ihre Anzahl geht durch ein Maximum und nimmt später durch Koaleszenz langsam wieder ab. Zum Zeitpunkt maximaler Keimdichte beträgt der mittlere Durchmesser der Inseln ca. 150 Å. Das Ergebnis einer Auszählung derartiger Bilder läßt sich in einer Abhängigkeit der Keimzahl von Zeit darstellen (Abb. 8). Die ansteigende Kurve (Kurzzeitskala) zeigt das Ende des Keimbildungsstadiums, die abfallende Kurve (Langzeitskala) auf ihrem größeren Teil die Wirkung der Koaleszenz.

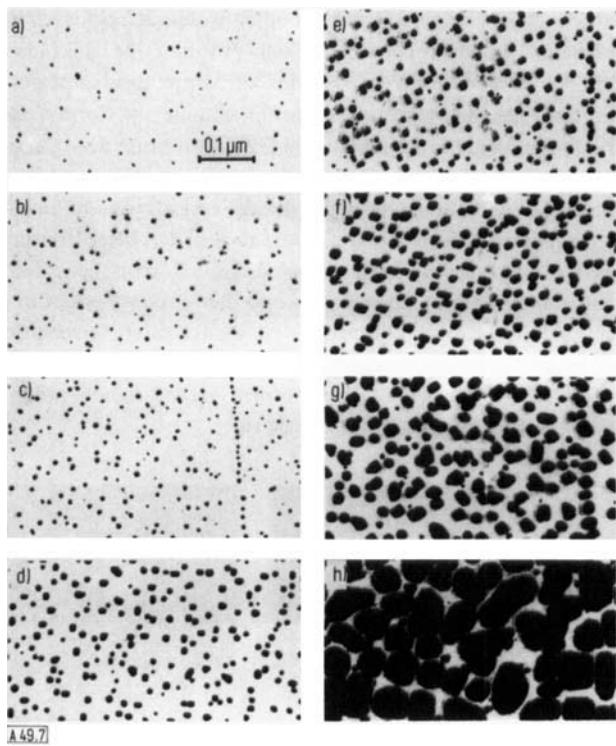


Abb. 7. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Inselnchichten in verschiedenen Phasen des Wachstums (Au auf NaCl-(100)-Oberflächen).

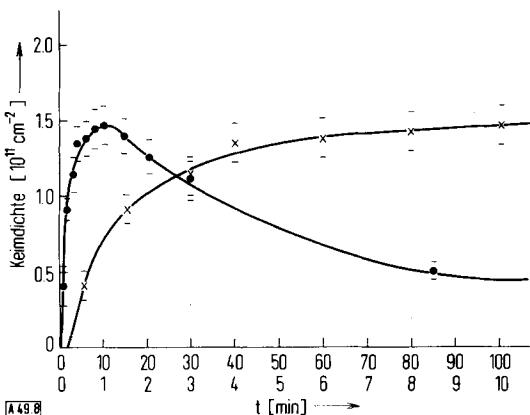


Abb. 8. Auswertung des Wachstumsexperimentes von Abbildung 7. Abhängigkeit der Keimdichte von der Zeit (\times Kurzeitskala, ● Langzeitskala). Aufdampfrate $\gamma = 10^{13}$ Atome/ $\text{cm}^2 \text{s}$; Unterlagetemperatur $T = 523^\circ\text{K}$.

Mit solchen experimentellen Hilfsmitteln kann man die Keimbildungsgeschwindigkeit N_c , die Sättigungsdichte der Inseln $N_{c(\text{sat})}$ und die Inselgröße \bar{r} als Funktion der Zeit t , der Unterlagetemperatur T und der Aufdampfrate J_{imp} bestimmen. Diese Meßergebnisse kann man mit der Theorie vergleichen und schließlich Rückschlüsse auf das Anfangsstadium des Schichtwachstums ziehen.

4. Kinetische Theorie des Inselwachstums

Das Inselwachstum ist mit einer im Prinzip einfachen Theorie vollkommen zu begreifen. An ihre kurze Darlegung soll sich eine Diskussion ihrer Resultate für den Fall des Wachstums von Gold auf Kochsalz anschließen, was einen Vergleich mit dem Experiment (Abschnitt 3) ermöglicht.

Die Theorie des Schichtwachstums wurde in letzter Zeit von vielen Forschern bearbeitet^[4, 5], die größtenteils von dem Mo-

dell einer Folge molekularer Reaktionen ausgehen. Monomere B_1 reagieren mit einem Polymer B_i , das aus i Atomen besteht.



Die Zerfallswahrscheinlichkeiten α_{i+1} sind durch thermodynamische Überlegungen zugänglich, die Wachstumswahrscheinlichkeiten j_i durch die Lösung des Diffusionsproblems^[15, 16]. Der ganze Polymerisationsprozeß wird dann durch einen Satz von Differentialgleichungen beschrieben:

$$\dot{n}_i = j_{i-1} \cdot n_{i-1} - (j_i + \alpha_i) \cdot n_i + \alpha_{i+1} \cdot n_{i+1} \quad (4)$$

Die Zerfallswahrscheinlichkeiten hängen nur von den Eigenschaften des zerfallenden Polymers und der Temperatur ab, während in die Wachstumswahrscheinlichkeiten auch noch die Anzahl aller übrigen Polymere eingeht. Die Polymere werden innerhalb dieser Theorie „Inseln“ genannt. Wenn es gelingt, das Gleichungssystem (4) zu lösen und also die Dichten n_i der Inseln B_i zu berechnen, so kann man daraus alle experimentell wichtigen Größen ableiten.

So ist die Gesamtzahl der stabilen Inseln

$$N_c = \sum_{i=i^*+1}^{\infty} n_i \quad (5)$$

Dabei ist B_{i^*+1} die kleinste stabile Insel. Die gesamte Zahl der Atome, die in stabilen Inseln kondensiert sind, wird durch

$$N_a = \sum_{i=i^*+1}^{\infty} i \cdot n_i \quad (6)$$

gegeben und die mittlere Größe einer Insel durch

$$\langle i \rangle = N_a / N_c \quad (7)$$

Der mittlere Inselradius ist leicht aus $\langle i \rangle$ zu berechnen.

Das Gleichungssystem (4) ist mit numerischen Methoden lösbar, und man kann somit aus den verschiedenen Bindungsenergien, den Gitterparametern, der Unterlagetemperatur und der Aufdampfrate alle Meßgrößen berechnen. Abbildung 9 zeigt eine so erhaltene detaillierte Beschreibung des Wachstums von Gold auf einer Kochsalzunterlage bei 573°K und einer Aufdampfrate von $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Die Desorptionsenergie und die Platzwechselenergie sind in diesem Fall nicht aus unabhängigen Messungen bekannt, sie wurden so gewählt, daß Theorie und Experiment über einen möglichst weiten Bereich übereinstimmen ($E_{\text{des}} = 20 \text{ kcal/mol}$, $E_{\text{diff}} = 8.5 \text{ kcal/mol}$). Das Wachstum wird unter den angegebenen Bedingungen durch das Desorptionsgleichgewicht der Einzelatome bestimmt, was bedeutet, daß die Dichte der Monomeren über längere Zeit konstant bleibt und allein durch die Aufdampfrate J_{imp} und die Desorptionswahrscheinlichkeit α_{des} zu

$$n_{1(\text{stat})} = J_{\text{imp}} / \alpha_{\text{des}} \quad (8)$$

gegeben ist. Die Keimbildungsperiode ist durch lineare Zunahme der Inselzahl mit der Zeit gekennzeichnet. Bis zu ihrem Beginn vergeht eine Induktionszeit von 10^{-2} s , sie wird durch Koaleszenz nach 100 s beendet, die maximale Inselzahl wird

nach 1000 s erreicht. Eine weitere Information, die aus der Theorie erhalten werden kann, betrifft die Größe des kritischen Keims, d. h. derjenigen Insel, die unter den gegebenen Verhältnissen gerade mit größerer Wahrscheinlichkeit wächst als zerfällt. Bei der hier berechneten Schicht ist bereits der Drilling stabil. Für jede Inselgröße gibt es eine eigene Induktionszeit, nach deren Verstreichen die Inseldichte umso steiler ansteigt, je größer die Inseln sind. Die Anzahl N_a der kondensierten Atome steigt während der Keimbildungsperiode proportional zu t^2 und mündet dann in eine lineare Zeitabhängigkeit ein. Dies stimmt mit Beobachtungen zur verzögerten Kondensation gut überein^[17].

Leider kann man die hier dargestellte zeitliche Entwicklung des Schichtwachstums experimentell nur in fortgeschrittenen Stadien beobachten (vgl. Abb. 8). Ein direkter Vergleich der Experimente mit den theoretischen Befunden (Abb. 9) ist daher schwierig. Berechnet man jedoch die Abhängigkeiten der

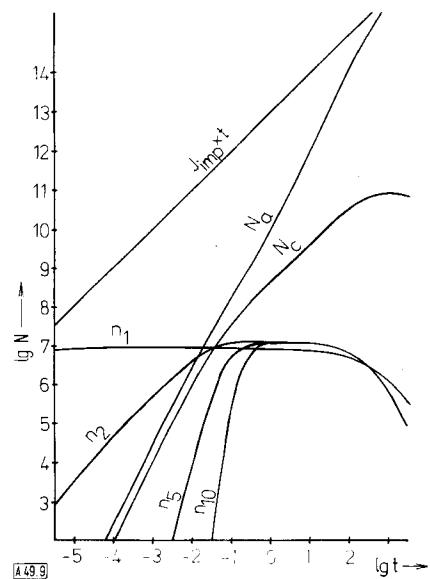


Abb. 9. Berechnete Abhängigkeit einiger Inselkonzentrationen n_i , der Anzahl stabiler Inseln N_c und der Zahl der kondensierten Atome N_a von der Aufdampfzeit. Außerdem wird die Zahl der angebotenen Atome $J_{imp} \cdot t$ gezeigt, wobei J_{imp} die Aufdampfrate ist.

Keimbildungsgeschwindigkeit, der Sättigungskeimdichte und des mittleren Inselradius bei Sättigung von der Unterlagetemperatur und der Aufdampfrate, so kann man diese Abhängigkeiten über einen weiten Bereich mit dem Experiment vergleichen. Abbildung 10 zeigt den Einfluß der Aufdampfrate auf die genannten Größen. Die Keimbildungsgeschwindigkeit \dot{N}_c hängt nach einem recht einheitlichen Potenzgesetz von der Aufdampfrate ab, man findet $2 < d(\ln \dot{N}_c)/d(\ln J_{imp}) < 2.5$. An der für 834°K berechneten Kurve für die Keimbildungsgeschwindigkeit sind die Größen der kritischen Keime angegeben. Der Einfluß der kritischen Keimgröße auf \dot{N}_c ist viel geringer als etwa bei der Keimbildung von Nebeltröpfchen, weil die Keimbildung beim Schichtwachstum in viel höherem Maße durch die Oberflächendiffusion als durch das Zerfallsgleichgewicht bestimmt wird. Die Sättigungskeimdichte und der mittlere Inselradius hängen nur sehr schwach von der Aufdampfrate ab. Abbildung 11 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Schichtwachstums. Von praktischer Bedeutung für die Reduktion der Zahl der Kristallbaufehler ist die daraus ersichtliche starke Abnahme der Sättigungskeimdichte und die damit verbundene Zunahme der mittleren Inselgröße bei

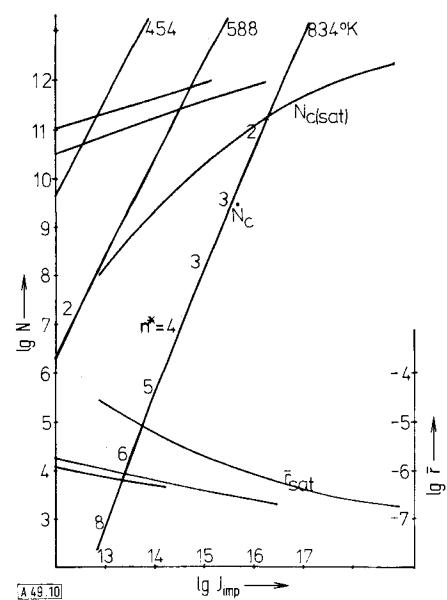


Abb. 10. Logarithmische Abhängigkeit der charakteristischen Größen des Schichtwachstums von der Aufdampfrate J_{imp} für einige Temperaturen. $N_{c(sat)}$ ist die Sättigungskeimdichte der Inseln, \dot{N}_c die Keimbildungsgeschwindigkeit, \bar{r}_{sat} der mittlere Radius zum Zeitpunkt der Sättigung (in cm). n^* ist die kritische Keimgröße an den bezeichneten Punkten.

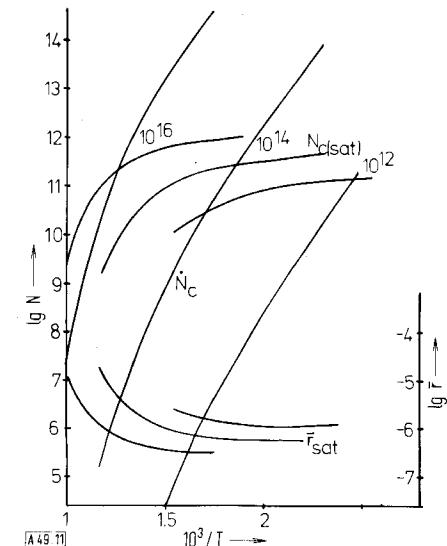


Abb. 11. Logarithmische Abhängigkeit der charakteristischen Größen des Schichtwachstums von der Unterlagetemperatur T für einige Aufdampfraten. Bezeichnungen wie in Abbildung 10.

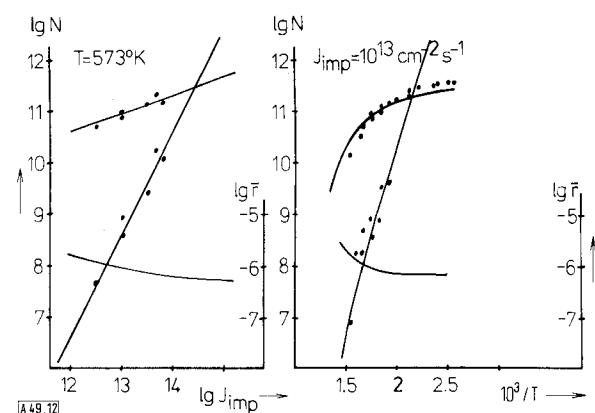


Abb. 12. Vergleich zwischen den theoretischen Ergebnissen für das Wachstum von Gold auf einer Unterlage mit $E_{des} = 20 \text{ kcal/mol}$ und $E_{dif} = 8.5 \text{ kcal/mol}$ und experimentellen Ergebnissen zum Wachstum von Gold auf Kochsalz (Punkte aus [13, 14]).

höheren Temperaturen. Schließlich sind die Abhängigkeiten der Keimbildungsgeschwindigkeit und der Sättigungskeimdichte von der Aufdampfrate (bei 300°C) und der Unterlagertemperatur (bei $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) in Abbildung 12 dargestellt und mit den experimentellen Werten von Robins et al.^[13] verglichen. Die Übereinstimmung liegt ersichtlich innerhalb der experimentellen Streuung.

Damit wird deutlich, daß die einheitliche Beschreibung einer großen Zahl von Wachstumsexperimenten durch eine kinetische Theorie möglich ist. Ihre Anwendung auf experimentell bisher nicht beobachtbare Wachstumsorgänge erscheint daher gerechtfertigt.

5. Kondensation bei tiefen Temperaturen

Als Beispiel für die Tieftemperaturkondensation werden zwei Fälle ausgewählt: die Kondensation von Gold bei 80°K und einer Aufdampfrate von $10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ auf Unterlagen, die durch folgende Daten charakterisiert sind: 1. $E_{des}=5$ und $E_{diff}=2 \text{ kcal/mol}$; 2. $E_{des}=10$ und $E_{diff}=4 \text{ kcal/mol}$. Diese Energien sind in der richtigen Größenordnung für die physikalische Adsorption eines Metallatoms auf einer Edelgasoberfläche. Genauere experimentelle Werte gibt es derzeit noch nicht.

Der zeitliche Verlauf des Wachstums ist für den Fall der kleineren Bindungsenergien in Abbildung 13 dargestellt. Das in Gl. (8) beschriebene Desorptionsgleichgewicht wird gar nicht erreicht, vielmehr wird die Monomerendichte durch die Zwillingsbildung begrenzt, ehe eine merkliche Desorption einsetzen kann. Die verschiedenen Inseldichten und die Keimdichte steigen sehr steil an. Eine eigentliche Keimbildungsperiode, bei der die Keimzahl proportional der Zeit anwachsen würde, gibt es nicht. Das Wachstum unter diesen Bedingungen ist charakterisiert durch eine Induktionszeit bis etwa 10^{-5} s , Zwillingswachstum bis 10^{-3} s , Inselwachstum bei fast konstanter Keimzahl bis 10^{-1} s , anschließend Koaleszenz. Die Diffusion allein bestimmt den Ablauf des Wachstums in diesem Fall.

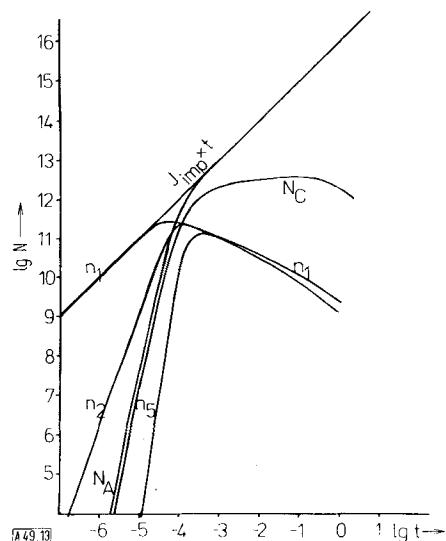


Abb. 13. Berechnete Abhängigkeit der Inselkonzentrationen von der Aufdampfzeit für den Fall von schwach gebundenem Gold ($E_{des}=5$, $E_{diff}=2 \text{ kcal/mol}$) auf einer Unterlage von 80°K.

In Abbildung 14 sind beide Fälle gemeinsam gezeigt. Im Fall höherer Bindungsenergie ist die Diffusion der Monomeren

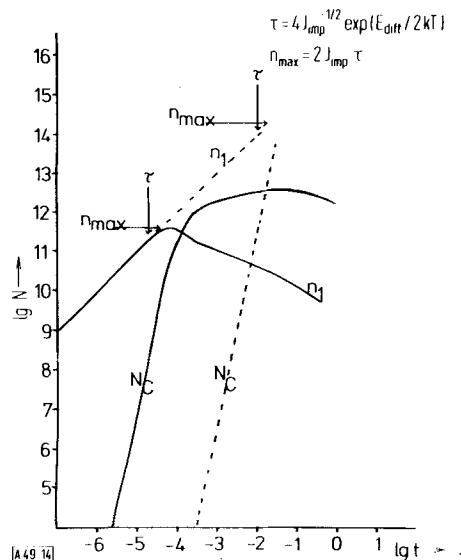


Abb. 14. Berechnete Abhängigkeit der Inselkonzentrationen von der Aufdampfzeit für zwei verschiedene Fälle der Bindung an die Unterlage. — Bindung wie in Abb. 13, - - - Bindung mit $E_{des}=10$ und $E_{diff}=4 \text{ kcal/mol}$. Die Induktionszeit τ und die maximale Monomerenkonzentration wurden aus Gl. (9) und (10) berechnet und für beide Fälle eingezzeichnet.

weitgehend unterbunden, so daß die Schichtbildung ohne den Umweg über die Inseln direkt durch Koaleszenz der Einzelatome erfolgt. Die Induktionsperiode beträgt 10^{-2} s . Auch auf diese Weise kann man zweidimensionale Schichten erzeugen, die jedoch im Gegensatz zu den vorher beschriebenen sehr viele Fehler aufweisen.

Das hier gewählte Beispiel für Kondensation bei tiefen Temperaturen, besonders der Fall reduzierter Oberflächenwanderung, könnte für die chemische Synthese wichtig sein. Im ganzen Bereich der Tieftemperaturkondensation, in dem also der Einfluß der Zwillingsbildung den der Desorption überwiegt, kann man aus der allgemeinen Theorie des Schichtwachstums einfache Formeln ableiten, die einen schnellen Überblick über das Wachstum ermöglichen. So ergibt sich für die Induktionszeit

$$\tau = \sqrt{1/(8a \cdot s \cdot v_{diff}) \cdot J_{imp}^{-1/2}} \cdot \exp(E_{diff}/2kT) \quad (9)$$

Die Quadratwurzel ist dabei im allgemeinen eine Zahl zwischen 1 und $10 \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{1/2}$. Die Konzentrationen der Monomeren und Zwillinge am Ende der Induktionsperiode betragen

$$n_1 = J_{imp} \cdot \tau = \sqrt{1/(8a \cdot s \cdot v_{diff}) \cdot J_{imp}^{1/2}} \cdot \exp(E_{diff}/2kT) \quad (10)$$

$$n_2 \approx 0.04 \cdot J_{imp} \cdot \tau$$

Die maximale Monomerenkonzentration wird zu einem späteren Zeitpunkt $t_{max} \approx 3 \cdot \tau$ erreicht und beträgt

$$n_{1(max)} \approx 2 \cdot J_{imp} \cdot \tau \quad (11)$$

Zu diesem Zeitpunkt gibt es auf der Oberfläche ungefähr ebensoviele Zwillinge wie Monomere. Diese Formeln kann man zur Gewinnung von Orientierungsdaten über die Aufdampfrate und Temperatur auf einer bestimmten Unterlage benutzen, wenn man etwa eine bestimmte Bedeckung zu einer vorgegebenen Zeit haben will.

6. Abschließende Bemerkungen

Es gibt bis heute keine systematische experimentelle oder theoretische Untersuchung über die gleichzeitige Kondensation von Metallen, Edelgasen und organischen Molekülen bei tiefen Temperaturen. Jedoch sollte es nicht allzu schwierig sein, die hier dargelegten theoretischen Ansätze auf den Fall der Cokondensation zu erweitern.

Aber auch aus der einfachen Einkomponenten-Theorie können einige Schlüsse abgeleitet werden. So wird bei der Reaktion eines Metallatoms mit einem gleichzeitig kondensierenden Molekül jedenfalls eine neue Oberfläche gebildet, die im allgemeinen eine neue Diffusionsenergie haben wird. Man kann dann in allen Fällen die Aufdampfrate und die Unterlagetemperatur so wählen, daß die Induktionszeit und die zugehörige Monomerenkonzentration die für die Reaktion optimalen Werte annehmen:

$$\begin{aligned} J_{\text{imp}} &= n_1/\tau \\ T &= (E_{\text{diff}}/k)/\ln(8a \cdot s \cdot v_{\text{diff}} \cdot n_1 \cdot \tau) \end{aligned} \quad (12)$$

Ob es möglich ist, Reaktionen mit Zwillingen, Drillingen oder höheren Polymeren experimentell zu verwirklichen, oder ob man die Bedingungen für derartige Reaktionen theoretisch vorhersagen kann, muß in zukünftigen Untersuchungen geklärt werden.

Eingegangen am 29. Juli 1974 [A 49]

- [1] P. L. Timms, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* **14**, 121 (1972); *J. Chem. Educ.* **49**, 782 (1972); *Angew. Chem.* **87**, Nr. 9 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* **14**, Nr. 5 (1975).
- [2] H. Mayer in H. G. Schneider u. V. Ruth: *Advances in Epitaxy and Endotaxy*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971, S. 63.
- [3] R. Niedermayer, *Krist. Tech.* **5**, 2 (1970).
- [4] Überblick: J. A. Venables u. G. L. Price in J. W. Matthews: *Epitaxy, Kap. 4*, im Druck.
- [5] R. Niedermayer in H. G. Schneider u. V. Ruth: *Advances in Epitaxy and Endotaxy*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1974, S. 21.

- [6] A. Mlynčák, Dissertation, Universität Bochum 1974.
- [7] P. W. Steinhage, Dissertation, Technische Universität Clausthal 1969.
- [8] H. Schmeißer u. M. Harsdorff, *Z. Naturforsch.* **25a**, 1896 (1970).
- [9] H. J. Stowell, *Thin Solid Films* **21**, 91 (1974).
- [10] E. Bauer, *Z. Kristallogr. Kristallgeometrie Kristallphys. Kristallchem.* **110**, 372, 395 (1958).
- [11] F. C. Frank u. J. H. van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. A* **198**, 205, 217 (1949).
- [12] R. Niedermayer, *Thin Solid Films* **1**, 25 (1968).
- [13] V. N. E. Robinson u. J. L. Robins, *Thin Solid Films* **20**, 155 (1974); zit. Lit.
- [14] A. J. Donohoe u. J. L. Robins, *J. Cryst. Growth* **17**, 70 (1972).
- [15] V. Halpern, *J. Appl. Phys.* **40**, 4627 (1969).
- [16] K. J. Routledge u. H. J. Stowell, *Thin Solid Films* **6**, 407 (1970).
- [17] A. Höltig, Dissertation, Technische Universität Clausthal 1969.

Symbolliste

Δ_0 :	Verdampfungswärme
E_{des} :	Desorptionsenergie
E_{diff} :	Diffusionsenergie
T :	Temperatur der Unterlage
k :	Boltzmann-Konstante
γ, J_{imp} :	Aufdampfrate
α_{des} :	Desorptionswahrscheinlichkeit
t :	Zeit
B_i :	Zeichen für eine Insel aus i Atomen
n_i :	Konzentration der Inseln B_i
J_i :	Wachstumswahrscheinlichkeit einer Insel B_i
α_i :	Zerfallswahrscheinlichkeit einer Insel B_i
N_c :	Gesamtzahl stabiler Inseln
N_s :	Zahl der kondensierten Atome
\dot{N}_c :	Kombildungsgeschwindigkeit
j^* :	kritische Keimgröße
$\langle i \rangle$:	mittlere Inselgröße
N_{stat} :	maximale Konzentration stabiler Inseln
r :	mittlerer Inselradius
r_{sat} :	mittlerer Inselradius bei maximaler Inselzahl
n_{1stat} :	stationäre Monomerenkonzentration im Desorptionsgleichgewicht
$n_{\text{1(max)}}$:	maximale Monomerenkonzentration
τ :	Induktionszeit
a :	Abstand zwischen den Adsorptionsplätzen
v_{diff} :	Diffusionsfrequenz
s :	Wirkungsquerschnitt für die Zwillingsbildung

Produktion und Kondensation von Metalldämpfen in großen Mengen^{**}

Von Walter Reichelt^{*}

1. Einleitung

Wer häufig Arbeiten zur Verdampfung oder zur Zerstäubung von Metall unter verringertem Druck ausführt, kennt die Tatsache, daß die erzeugten Metalldämpfe mit organischen Komponenten im Restgas reagieren können. Das Restgas in der Arbeitskammer kann z. B. Paraffinöle enthalten, wenn die Abschirmung zwischen Diffusionsspumpe und Kammer unzurei-

chend ist. Die Bildung von Reaktionsprodukten läßt sich häufig schon am Geruch erkennen.

Nicht immer sind Reaktionen dieser Art unerwünscht. Wenn Metallatome mit organischen Verbindungen in größerem Maßstab umgesetzt werden sollen, müssen leistungsfähige Quellen für Metalldämpfe vorhanden sein. Im folgenden sind einige der dazu nötigen Überlegungen angedeutet.

2. Bindungsenergie und Verdampfungsgeschwindigkeit

Wichtig für die Praxis ist die Kenntnis der Verdampfungsgeschwindigkeit, die sich letztlich auf die Bindungsenergie des Metalls zurückführen lässt. Makroskopische Materialkonstan-

[*] Dr. W. Reichelt
W. C. Heraeus GmbH
645 Hanau, Postfach 169

[**] Nach einem Vortrag beim Symposium „Metall-Atome in der chemischen Synthese“ der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e. V. in Darmstadt (12.–15. Mai 1974).