

Transmissions-Laue-Aufnahme  
von Silizium parallel zu  $\langle 111 \rangle$   
U = 45 kV, Molybdän-Röhre

## 8 Texturuntersuchungen

In den folgenden Abschnitten werden Ergebnisse von Orientierungsbestimmungen an den in dieser Arbeit hergestellten Goldfilmen vorgestellt. Zunächst stehen meßmethodische Fragestellungen im Vordergrund. Daran anschließend werden die Textur-Charakteristika der bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellten Kristallfilme erörtert. Schließlich wird ein Modell vorgestellt mit dem versucht wird, die beobachtete Änderung der Symmetrie der Filmtextr und das Auftreten diskreter Aufwachsorientierungen zu erklären.

### 8.1 Beugungsbilder und Polfiguren

Die Interpretation transmissions-elektronenmikroskopischer Beugungsaufnahmen bereitet häufig Schwierigkeiten, da es sich bei ihnen immer um "Schnitte" durch den Ursprung des Reziproken Gitters handelt (s.u.) und die starke Wechselwirkung der Elektronen mit den Kristallatomen Umweganregungen begünstigt. Es wurde deshalb auch untersucht, inwieweit sich Orientierungen in dünnen Kristallfilmen mit den bislang zu diesem Zweck selten eingesetzten Röntgenverfahren analysieren lassen [Bert69]. Bei den verwendeten Röntgenmethoden handelt es sich zum einen um einige klassische Einkristallmethoden (Kegelachsen-, DeJong-Bouman-, Precession-Aufnahmen) [Boum50, Buer64], zum anderen um die Texturdiffraktometrie nach dem Schulz-Verfahren.\*

Zu einem kubisch flächenzentrierten Einkristall gehört ein innenzentriertes Reziprokes Gitter ( $h\ k\ l$  "ungemischt"). Zwillingsbildung nach  $\{111\}$  führt zum Auftreten zusätzlicher Gitterpunkte [Pash66]. Wird Umweganregung einbezogen, ergibt sich das in Abbildung 8-1 gezeigte Reziproke Gitter. Eine ausführliche Betrachtung der Auswahlregeln und Beugungsmuster findet sich bei Hirsch et al. [Hirs77, S.141]. Anhand des hier wiedergegebenen Gittermodells (Abb. 8-1) kann man sich TEM-Beugungsbilder leicht vorstellen: senkrecht zur Strahlrichtung liegt die abgebildete reziproke Gitterebene, im Zentrum liegt immer der Ursprung des Reziproken Gitters.

---

\* Bereits an dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß eine in ähnlicher Weise Methoden vergleichende Texturuntersuchung bereits vor etwa 30 Jahren von Brine & Young [Brin60] durchgeführt wurde. Probleme der Röntgenbeugungsanalyse von (texturbehafteten) Kristallfilmen werden in Anhang C erörtert.

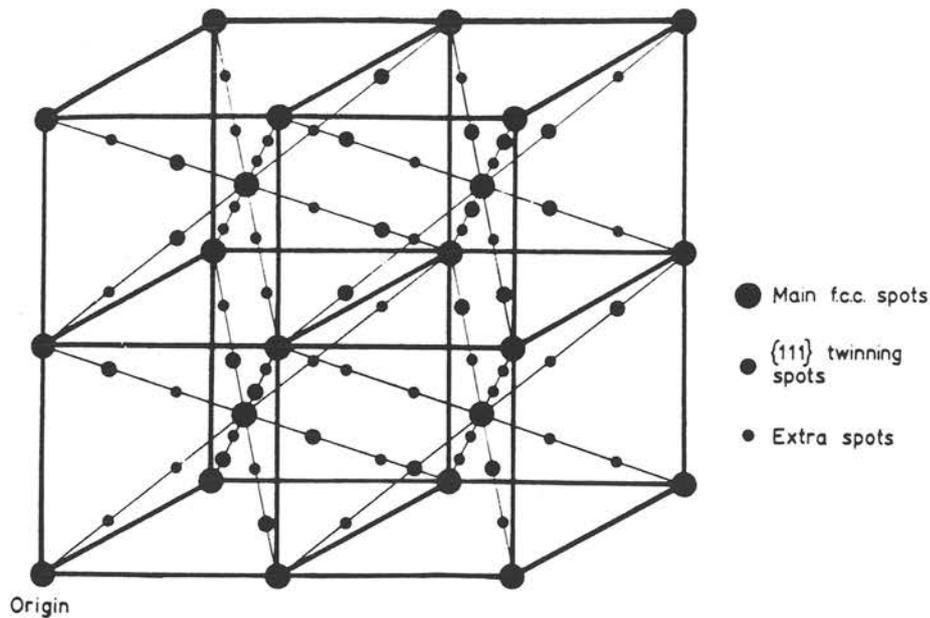


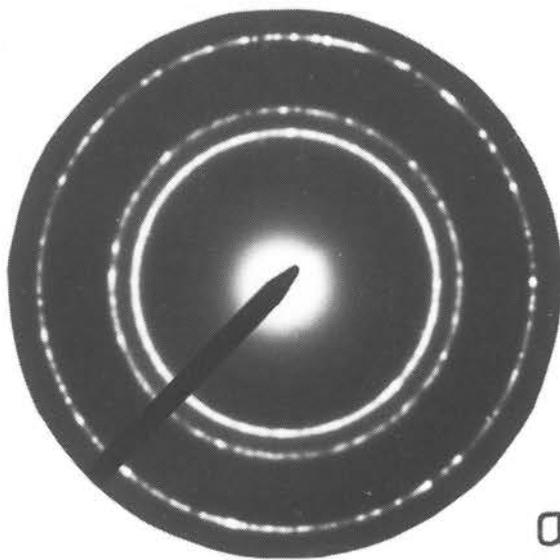
Figure 6.18. The reciprocal lattice for a f.c.c. crystal, with the points due to {111} twinning added. The extra points arise from double diffraction

Abb. 8-1 Reziprokes Gitter eines kubisch flächenzentrierten Kristalls bei Vorliegen von Zwillingen nach {111}. Mit eingezeichnet sind Punkte, die infolge Mehrfachreflexion beobachtet werden. (aus [Hirs77])

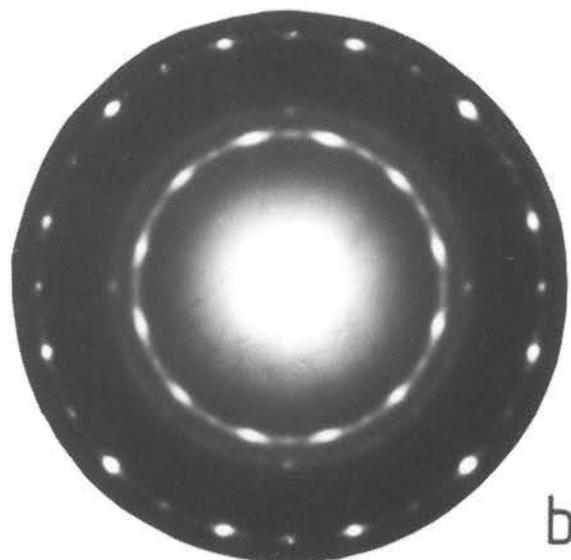
Reziproke Gitterpunkte knapp ober- oder unterhalb des betrachteten Schnitts durch das Reziproke Gitter können im Beugungsbild auftreten, wenn der Kristallfilm sehr dünn oder ein wenig verbuckelt ist. Zusätzliche Beugungssspots ("Extra Spots") treten aufgrund von Doppelreflexion auf, wenn z.B. ein in einer Zwillingslamelle abgebeugter Strahl in der benachbarten Matrix als Primärstrahl "wirkt".

Wenn mehr als eine "Matrixorientierung" auftritt überlagern sich die Beugungsbilder der einzelnen Kristallite. Im Extremfall werden nur noch mehr oder weniger fleckige Ringe erhalten (siehe Abb. 8-2a). Aus diesen Debye-Scherrer-Ringen läßt sich die Kristallmetrik ableiten. Aussagen zur Textur des Films lassen sich aus dem Intensitätsverhältnis der Ringe untereinander entnehmen (im Vergleich mit einer statistisch orientierten Probe).

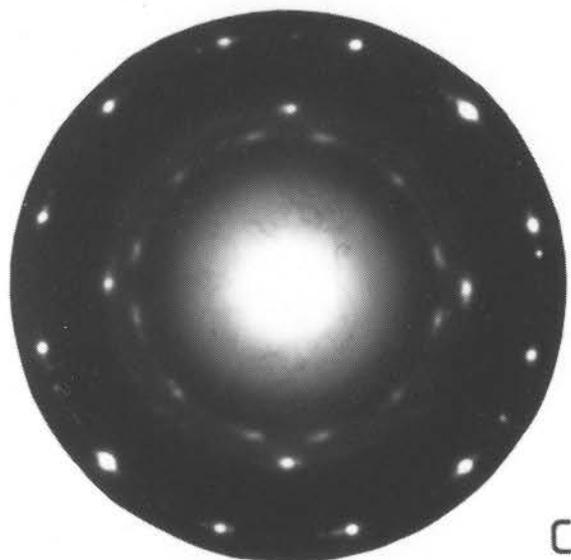
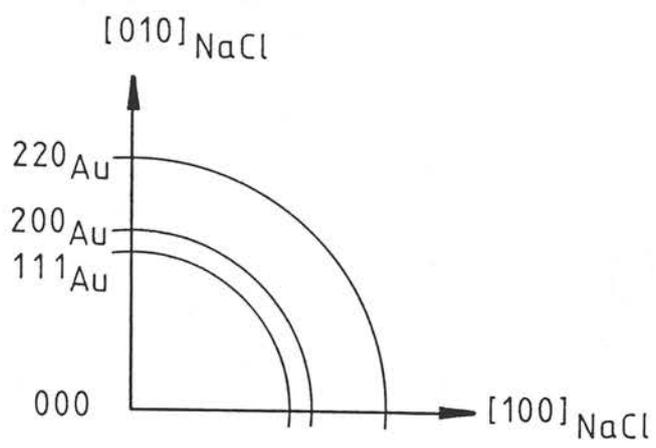
Die Kristallfilme der Abb. 8-2a-c wurden parallel zur Filmnormale (Aufwachsrichtung) durchstrahlt. Die Aufnahme 8-2a stammt von einem Goldfilm, der bei Raumtemperatur abgeschieden wurde. Die Kristallitorientierungen sind hier weitgehend statistisch verteilt. Der Kristallfilm der Abb. 8-2b zeigt dagegen bereits ein "Einrasten" in diskrete Kristallorientierungen relativ zur Unterlage. Der 200 - Ring ist fast verschwunden. Die ebene Symmetrie der Oberfläche des NaCl-Substrats (4mm) ist auch im Beugungsbild wiederzufinden.



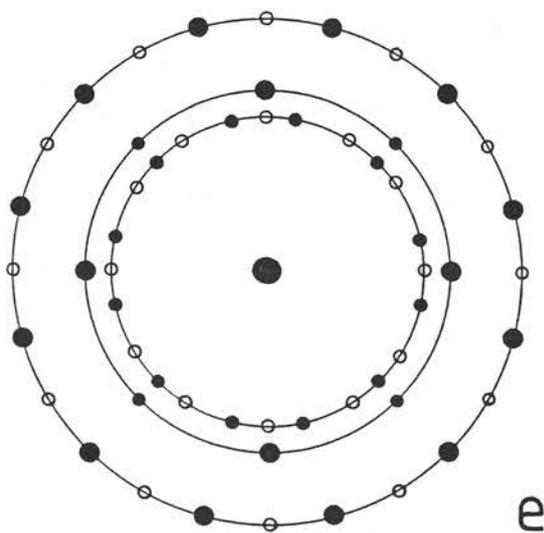
a



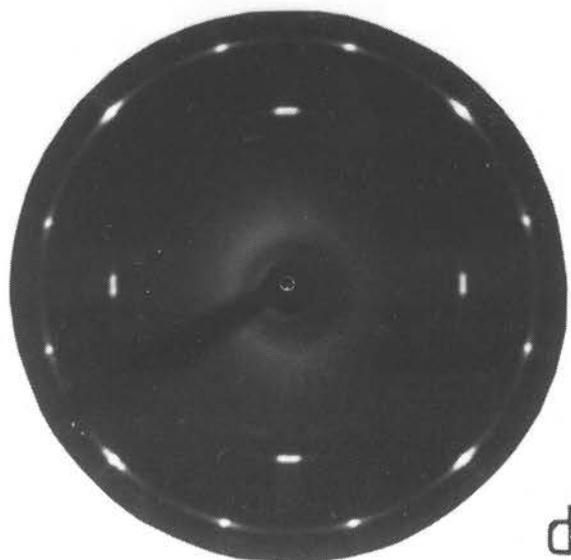
b



c



e



d

Legende zur nebenstehenden Abbildung 8-2:

Beugungsmuster von Goldschichten, die auf (001) NaCl bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschieden wurden																							
TEM: Strahlrichtung senkrecht zum Kristallfilm Precession: Achse des präzessierenden Lauekegels senkrecht zum Film																							
	Substrattemperatur	mittlere Clusterhöhe																					
a) TEM-Aufnahme	300 K	7 nm																					
b) TEM-Aufnahme	517 K	3 nm																					
c) TEM-Aufnahme	665 K	36 nm																					
d) Precession O. Schicht	698 K	74 nm																					
e) Reflexzuordnung: <table border="0" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Reflexlage</th> <th style="text-align: center;">"in der Ebene"</th> <th style="text-align: center;">"außerhalb der Ebene"</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>220 - Ring</td> <td>● <math>111_I</math> u. <math>100_I</math></td> <td><math>Z111_I</math></td> </tr> <tr> <td></td> <td>○ <math>111_{II}</math> u. <math>100_{II}</math></td> <td><math>Z111_{II}</math></td> </tr> <tr> <td>200 - Ring</td> <td>● <math>100_I</math></td> <td><math>Z111_I</math> u. <math>Z100_{II}</math></td> </tr> <tr> <td></td> <td>• <math>100_{II}</math></td> <td><math>Z111_{II}</math> u. <math>Z100_I</math></td> </tr> <tr> <td>111 - Ring</td> <td>• -</td> <td><math>Z111_I</math> u. <math>Z100_I</math></td> </tr> <tr> <td></td> <td>○ -</td> <td><math>Z111_{II}</math> u. <math>Z100_{II}</math></td> </tr> </tbody> </table> <p>zur Bezeichnungsweise:</p> <p style="margin-left: 40px;"><math>hkl</math> = Kristallit mit <math>\langle hkl \rangle</math> parallel zur Substratnormalen</p> <p style="margin-left: 40px;"><math>Zhkl</math> = Zwilling nach <math>\{111\}</math> an einem Kristallit mit <math>\langle hkl \rangle</math> parallel zur Substratnormalen</p> <p style="margin-left: 40px;"><math>I,II</math> = Kristallitorientierungen, die bezüglich der Unterlage nicht symmetrisch äquivalent sind</p>			Reflexlage	"in der Ebene"	"außerhalb der Ebene"	220 - Ring	● $111_I$ u. $100_I$	$Z111_I$		○ $111_{II}$ u. $100_{II}$	$Z111_{II}$	200 - Ring	● $100_I$	$Z111_I$ u. $Z100_{II}$		• $100_{II}$	$Z111_{II}$ u. $Z100_I$	111 - Ring	• -	$Z111_I$ u. $Z100_I$		○ -	$Z111_{II}$ u. $Z100_{II}$
Reflexlage	"in der Ebene"	"außerhalb der Ebene"																					
220 - Ring	● $111_I$ u. $100_I$	$Z111_I$																					
	○ $111_{II}$ u. $100_{II}$	$Z111_{II}$																					
200 - Ring	● $100_I$	$Z111_I$ u. $Z100_{II}$																					
	• $100_{II}$	$Z111_{II}$ u. $Z100_I$																					
111 - Ring	• -	$Z111_I$ u. $Z100_I$																					
	○ -	$Z111_{II}$ u. $Z100_{II}$																					

Eine Orientierung des Reziproken Gitters für zwei Matrixorientierungen "111" wird durch zwölf starke diskrete Reflexe auf dem 220 - Ring angezeigt. Die Reflexe auf dem 111 - Ring liegen nicht auf den entsprechenden Schnitten durch den Ursprung des Reziproken Gitters. Es handelt sich hier um Reflexe, deren Lage im Reziproken Gitter etwas unter- bzw. oberhalb des betrachteten Schnitts liegt. Die geringe Dicke des Kristallfilms in Durchstrahlungsrichtung (3nm) und eine Verbucklung des Films mögen Ursachen für die hohe Intensität dieser streng genommen nicht erlaubten Reflexe sein.

Bei weiter erhöhter Temperatur (Abb. 8-2c und d) treten einige Reflexe auf den Ringen 200 und 220 stärker hervor. Am Aussehen des Beugungsmusters ändert sich nichts Prinzipielles mehr. Die Abb. 8-2c und d unterscheiden sich jedoch durch ein Detail: Während Abb. 8-2c eine konventionelle TEM-Aufnahme ist, handelt es sich bei Abb. 8-2d um die Precession-Aufnahme 0. Schicht eines 74 nm dicken Goldfilms, der (nach Fixierung mit Kohle auf einem Kollodiumfilm aufgezogen) mit seiner Oberflächennormale um den Primärstrahl präzessierte.

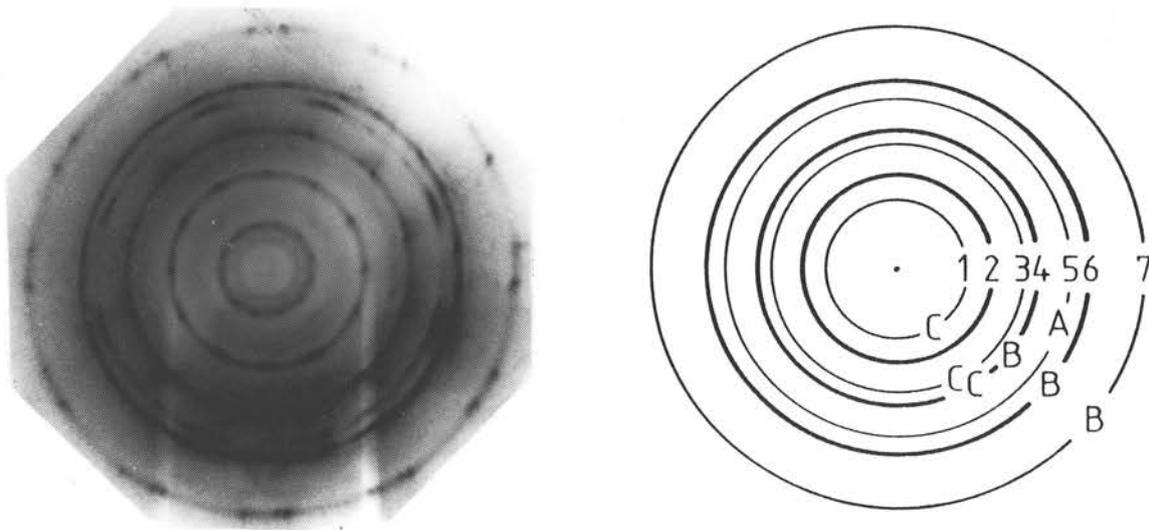
Eine (Buerger-) Kegelachsenaufnahme (Abb. 8-3) dieses bei hoher Temperatur abgeschiedenen Goldfilms sollte im folgenden weitere Einblicke in die Textur des Films vermitteln und Ausgangspunkt für Precession-Aufnahmen "abseits" vom Ursprung des Reziproken Gitters sein.

Üblicherweise dient die Kegelachsenaufnahme dazu, die Periodizität in Primärstrahlrichtung zu bestimmen, um danach die erforderlichen Film- und Blendenverschiebungen für Precession-Aufnahmen zu ermitteln. Im vorliegenden Fall trifft es sich, daß einerseits der Kristallfilm mit seiner Oberflächennormale um den Primärstrahl präzessiert und andererseits die Bezeichnung der Orientierungstypen (Seite 28) auf die Kristallrichtung parallel zur Oberflächennormale zurückgreift.

Für Kegelachsenaufnahmen gilt [Buer64]:

$$s = \frac{r_n}{\tan \arccos (\cos \bar{\mu} - \xi_n)}$$

$s$  = Abstand Kristall - Film [mm]  
 $r_n$  = Ringradius [mm]  
 $\bar{\mu}$  = Kegelwinkel [°]  
 $\xi_n$  = Ebenenabstand im dimensionslosen Reziproken Raum



Buerger-Kegelachsenaufnahme: MoK $\alpha$  (Zr-Filter), 40kV, 30mA, 94h,  
 $\bar{\mu} = 30^\circ$ ,  $s = 22,3$  mm

Probenparameter: Substrattemperatur: 698 K  
 mittlere Filmdicke: 74 nm  
 Substratbedeckung: 72 %

---

Ring-Nr.	r [mm]	$\xi_n$	"Schicht"	Kurzbezeichnung	Orientierungstyp
1	8,9	-0,064	-2	C	511
2	12,9	0,0	0	-	---
3	16,9	0,067	+2	C	511
4	18,8	0,099	+1, +3	B, C	111, 511
5	23,5	0,175	+1, (+3)	A, (D)	100, (221)
6	25,4	0,204	+2	B	111
7	32,9	0,302	+3	B	111

---

Abb. 8-3 Kegelachsen-Röntgenbeugungsaufnahme eines Goldfilms und zugehörige Interpretation

Es ist  $\xi_n = n \cdot \lambda / t_{uvw}$  ( $t_{uvw}$  = Gittertranslation im Direktraum). Für die verwendete Röntgenwellenlänge (MoK $\alpha_1$ ) gilt:  $\lambda = 0,07109$  nm; die Gitterkonstante von Gold beträgt:  $a_0 = 0,40786$  nm. Damit läßt sich für einen Orientierungstyp der zugehörige Wert für  $\xi_n$  errechnen:

Orientierungstyp	$t_{uvw}$	$\xi_1$	Kurzbezeichnung
100	$t_{100} = a_0$	0,1743	A
111	$t_{111} = a_0 \cdot \sqrt{3}$	0,1006	B
511	$t_{511} = a_0 \cdot \sqrt{27}$	0,0335	C
221	$t_{221} = a_0 \cdot 3$	0,0581	D

Durch Vergleich dieser  $\xi_1$  - Werte mit den  $\xi_n$  - Werten von Abb. 8-3 ergeben sich mögliche Orientierungstypen unmittelbar.\* Beobachtet wurden Kristallorientierungen mit  $\langle 100 \rangle$ -,  $\langle 111 \rangle$ - und  $\langle 511 \rangle$  - Richtungen parallel zur Oberflächenachse des Kristallfilms. Die  $\langle 221 \rangle$  - Richtung kann nicht sicher ausgeschlossen werden.

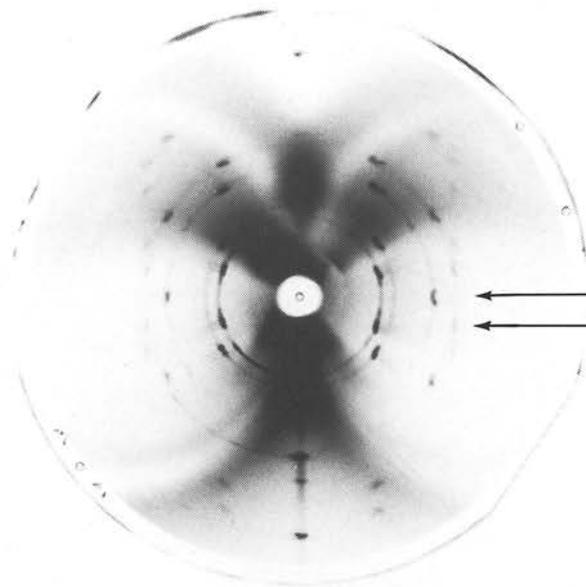
Nachdem auf diese Weise der Kegelachsenaufnahme entnommen wurde, in welchem Abstand vom Ursprung des Reziproken Gitters reflexbesetzte Ebenen angetroffen werden, wurden die Reflexe der Kegelachsen-Ringe Nr. 2-6 als unverzerrte Schnitte durch das Reziproke Gitter mit Hilfe der Precession-Methode abgebildet. Die Aufnahmen wurden mit einem STOE Lattice Explorer angefertigt, so ergab sich Gelegenheit, ohne Umsetzen der Probe eine DeJong-Bouman-Aufnahme (0. Schicht) anzufertigen. Diese Aufnahme wie auch zwei der Precession-Aufnahmen sind in Abb. 8-4 verkleinert wiedergegeben.

Die Abbildung 8-4a (DeJong-Bouman-Aufnahme) bietet einen Schnitt durchs Reziproke Gitter senkrecht zur Oberfläche des Kristallfilms (die dunklen Schatten sind z.T. durch den Probenhalter bedingt). Auf eine detaillierte Auswertung kann verzichtet werden, jedoch wurde die Lage der Ebenen eingezeichnet, die auf den Precession-Aufnahmen (Abb. 8-4b,c) abgebildet sind.

Der zentrale Bereich der Abb. 8-4b wurde bereits mit den TEM-Aufnahmen zusammen abgebildet (Abb. 8-2d). Reflexe der Orientierungstypen A (" $100$ ") und B (" $111$ ") zeichnen sich deutlich, solche des Orientierungstyps C (" $511$ ") nur schwach ab.

Die Reflexe der Aufnahme in Abb. 8-4c lassen sich alle dem Orientierungstyp B (" $111$ ") zuordnen. Die Reflexe des Orientierungstyps C (" $511$ ") fallen in dieser Schnittlage mit denen des Orientierungstyps B zusammen.

\* streng genommen fehlt natürlich Information über die azimutale Orientierung (in der Filmebene)

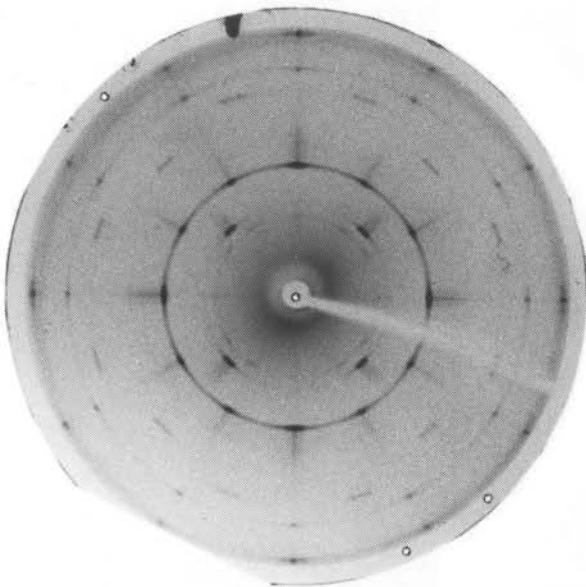


**a** De Jong-Bouman-Aufnahme 0. Schicht

MoK $\alpha$  (Zr-Filter), ( $\xi = 0$ )  
40kV, 30mA, 102h

Spur der Precession 0. Schicht

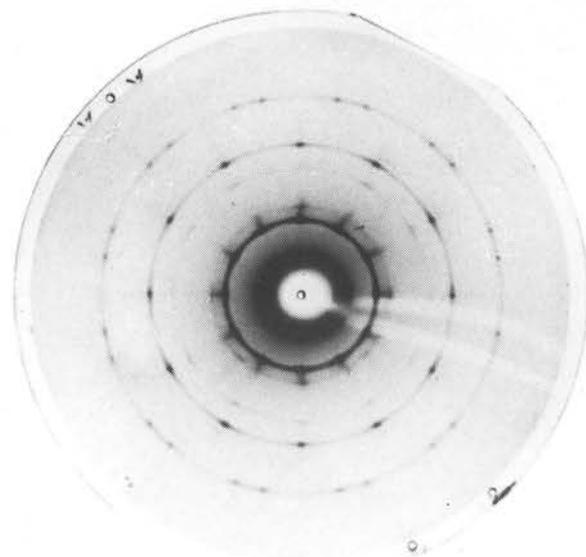
Spur der Precession "1." Schicht



**b** Precession-Aufnahme 0. Schicht

MoK $\alpha$  (Zr-Filter), ( $\xi = 0$ )  
40kV, 30mA, 51h

Reflexe der Orientierungen  
A (100) und B (111)



**c** Precession-Aufnahme "1." Schicht

MoK $\alpha$  (Zr-Filter), ( $\xi = 0,099$ )  
40kV, 30mA, 46h

Reflexe der Orientierungen B (111),  
Reflexe des Typs C (511) fallen hier  
mit solchen des Typs B zusammen

Abb. 8-4

Röntgenbeugungsaufnahmen desselben  
Goldfilms wie in Abb. 8-3.

Die hohe Symmetrie der Aufnahme (12-zählige Achse in Abb. 8-4c) ist Ergebnis einer Überlagerung verschiedener Symmetrien:

ebene Symmetrie der 1. Schicht (Reziprokes Gitter) eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls parallel zu einer $\langle 111 \rangle$ - Richtung	6mm	} <u>12mm</u>
Punktsymmetrie der Textur des Kristallfilms (s.u.)	4mm	
Projektionssymmetrie (Precession, höhere Schicht)	$\infty_p m$	

Obschon sich mit Röntgen-Einkristallmethoden das Reziproke Gitter auch in Schnitten abseits des Ursprungs relativ leicht abbilden läßt, so kompliziert doch eine Überlagerung der Reziproken Gitter mehrerer Einzelorientierungen die Entscheidung für oder gegen das Vorliegen einer bestimmten Kristallorientierung. Orientierungen in aufgedampften Kristallfilmen lassen sich deshalb aus Beugungsbildern gelegentlich nur recht umständlich ermitteln.

Einen besseren Ansatz zur Bestimmung der Kristallorientierungen bietet hier die Röntgentexturdiffraktometrie. Bei fester Detektorposition ( $2\theta$ ) wird die Probe um die Probenormale gedreht und in definierter Weise um eine in der Probenoberfläche liegende Achse gekippt, während gleichzeitig die Detektorzählrate aufgezeichnet wird. Im vorliegenden Fall wurde ein Lücke-Texturgoniometer der Fa. Siemens mit angeschlossenem Polfigurenschreiber benutzt [Kobb73]. Die Aufzeichnung der Polfigur erfolgt entsprechend der Kippung der Probe synchron zur Messung auf Kleinkreisen in Stereographischer Projektion. Dabei kodieren verschiedenfarbige Plotterstifte Intensitätsstufen. Eine solche Polfigur liefert die Häufigkeitsverteilung (Poldichte) einer bestimmten Netzebenenormalen im untersuchten Winkelbereich. Obwohl in einfachen Fällen (Einkristallfall) bereits eine Polfigur ausreichen kann, um die Kristall-Orientierung anzugeben, ist es meist sinnvoll Polfiguren verschiedener Reflexe aufzuzeichnen.

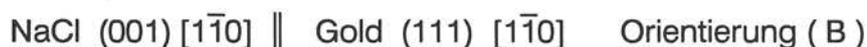
Im Rahmen dieser Arbeit wurden von drei Proben, die bei 300 K, 500 K und 675 K aufgedampft worden waren, jeweils Polfiguren in den Goldreflexen 200, 111 und 220 aufgezeichnet. Es war nicht erforderlich, die Goldfilme speziell zu behandeln, sie wurden "wie gewachsen" auf ihrem Substrat ins Goniometer übernommen. Da keine quantitative Texturanalyse vorgesehen war, wurden die Reflexionsaufnahmen bis zu einem Kippwinkel von etwa  $80^\circ$  ("unvollständige Polfiguren") ohne besondere Korrektur auf Kleinkreisen aufgezeichnet. Der Kleinkreisabstand betrug  $5/3^\circ$ , die benutzte Wellenlänge war  $\text{CoK}\alpha$ .

Polfiguren in den Reflexen 200 und 111 sind in den Abbildungen 8-5 und 8-7 verkleinert wiedergegeben. Die Intensitätsstufen der im Original farbigen Polfiguren treten in der Kopie teilweise nicht mehr deutlich hervor. Die Abbildungen 8-6 und 8-8 mögen deshalb zur Verdeutlichung und Interpretation der beobachteten Polfiguren dienen.

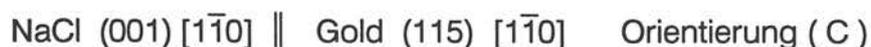
Die Beugungswinkel der 200 Gold-Reflexe ( $\text{CoK}\alpha$ :  $2\theta = 52,0^\circ$ ) und der 220-NaCl-Reflexe ( $\text{CoK}\alpha$ :  $2\theta = 53,3^\circ$ ) liegen relativ nahe beieinander. Die vier beobachtbaren 220 - Pole des NaCl deckten keine Pole der Goldschichten zu, sodaß es sinnvoll erschien, sie mit aufzuzeichnen. Auf diese Weise ist die Orientierung des NaCl-Substrats relativ zu den Gold-Polfiguren bereits etabliert; die Lage des NaCl-Spaltstückes ist in Abb. 8-6 und Abb. 8-8 der besseren Übersicht halber zusätzlich eingezeichnet.

Die 200- und 111-Polfiguren des bei Raumtemperatur abgeschiedenen Goldfilms zeigen ausschließlich Kleinkreisbesetzungen (Abb. 8-5a, 8-7a). Die azimutale Orientierung ist regellos ("axiale Probensymmetrie", "Fasertextur"). Bei höheren Substrattemperaturen (Abb. 8-5b,c, 8-7b,c) kommt es zu einem "Einrasten" in diskrete azimutale Stellungen. Die Identifizierung der vorliegenden Orientierungen erwies sich mit Hilfe der Polfiguren als problemlos. Die Flächenpole einer Standard-Projektion für kfz-Kristalle in stereographischer Projektion wurden durch Rotation mit den entsprechenden bei der Messung auftretenden Reflexen zur Deckung gebracht.

In Abb. 8-6b sind drei 200 - Pole gestrichelt verbunden. Der Winkel zwischen diesen Würfelpolen beträgt  $90^\circ$ , sie gehören damit zusammen und geben eine Kristallorientierung an, bei der die Würfel-Raumdiagonale senkrecht auf der Unterlage steht. Mithin sollte in der 111 - Polfigur (Abb. 8-8b) erhöhte Intensität im Zentrum und an drei bestimmten Positionen auf dem  $71^\circ$ - Kleinkreis registriert werden - dies ist der Fall. Die 220 - Polfigur (hier nicht abgebildet) bestätigt diesen Orientierungstyp ebenfalls:



Ein weiterer Orientierungstyp ist in Abb. 8-6c gestrichelt eingezeichnet. Auch hier besteht wieder ein Winkelabstand von  $90^\circ$  zwischen den verbundenen Polen. Die Orientierung läßt sich nach kurzer Rechnung angeben, sie wird durch entsprechende Pollagen in den 111- und 220-Polfiguren bestätigt:



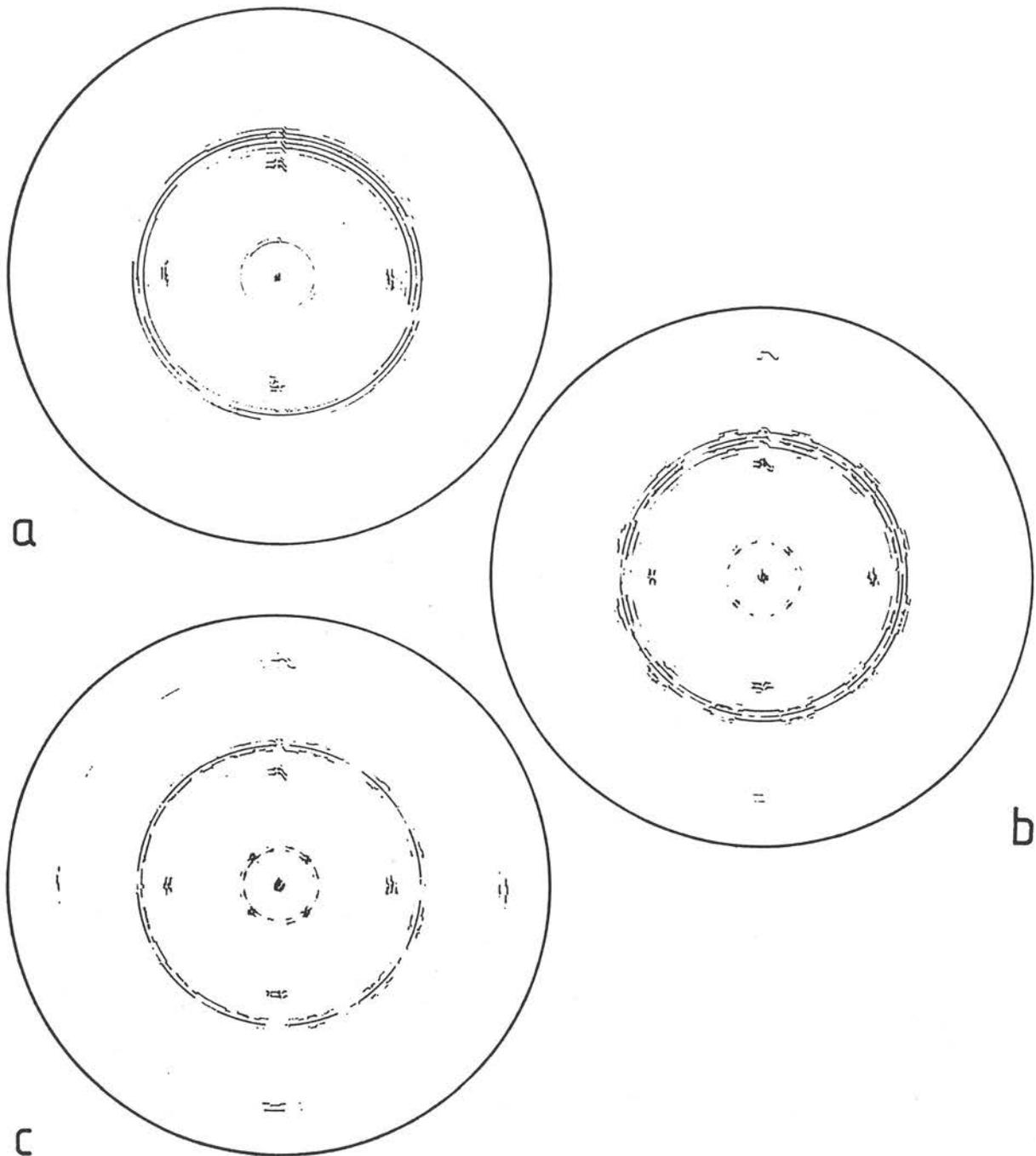


Abb. 8-5 Verteilung der  $\{200\}$ -Netzebenennormalen in Goldfilmen, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen auf frische (100) NaCl-Spaltflächen aufgedampft worden waren: a) 300 K, b) 500 K, c) 675 K.

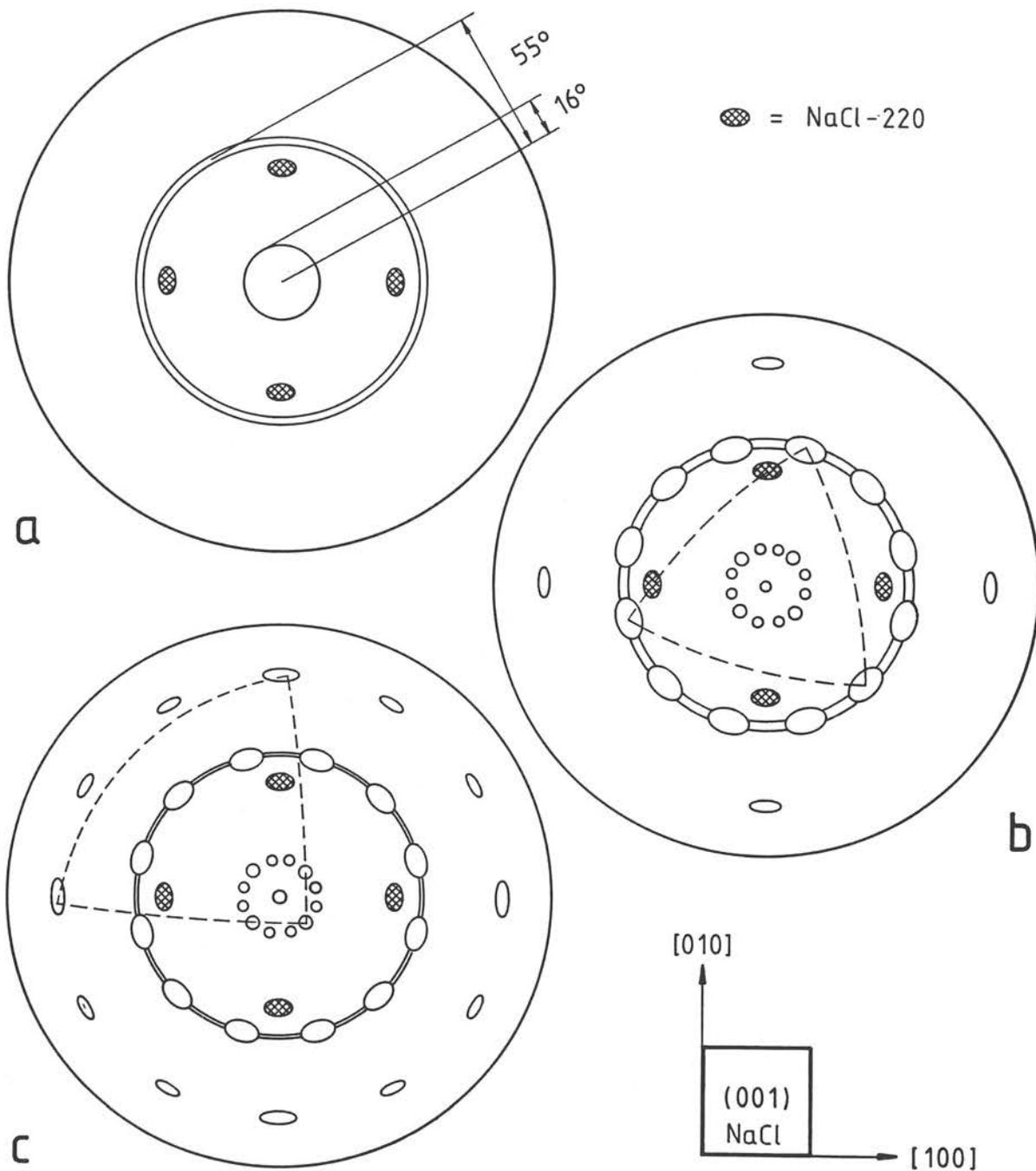


Abb. 8-6 Zur Interpretation der 200-Polfiguren der Abbildung 8-5 (siehe Text).  
 Die Orientierung des NaCl-Spaltstücks ist rechts unten angegeben.  
 - Polfiguren in Stereographischer Projektion -

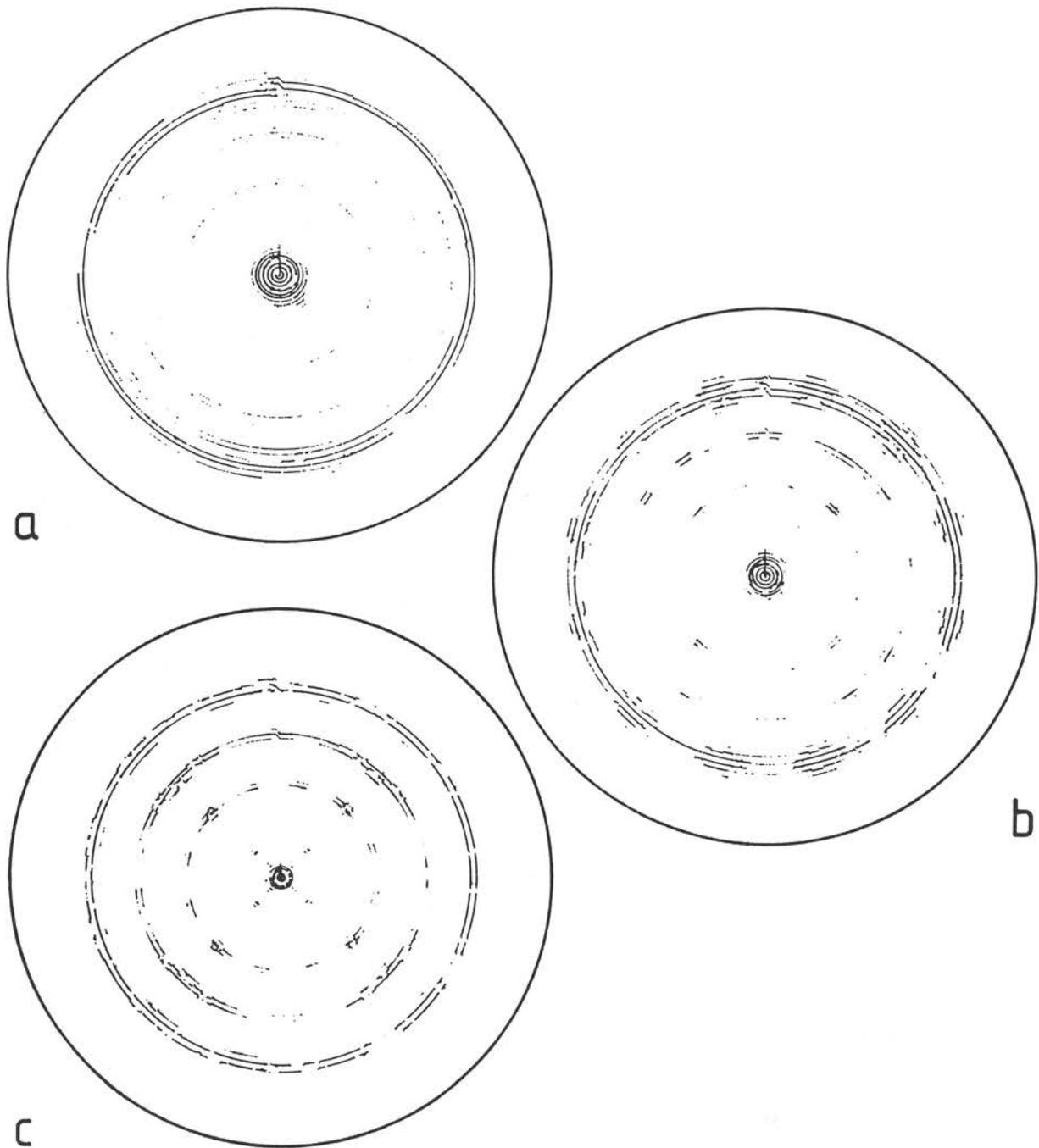


Abb. 8-7 Verteilung der  $\{111\}$ -Netzebenennormalen in Goldfilmen, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen auf frische (100) NaCl-Spaltflächen aufgedampft worden waren: a) 300 K, b) 500 K, c) 675 K.

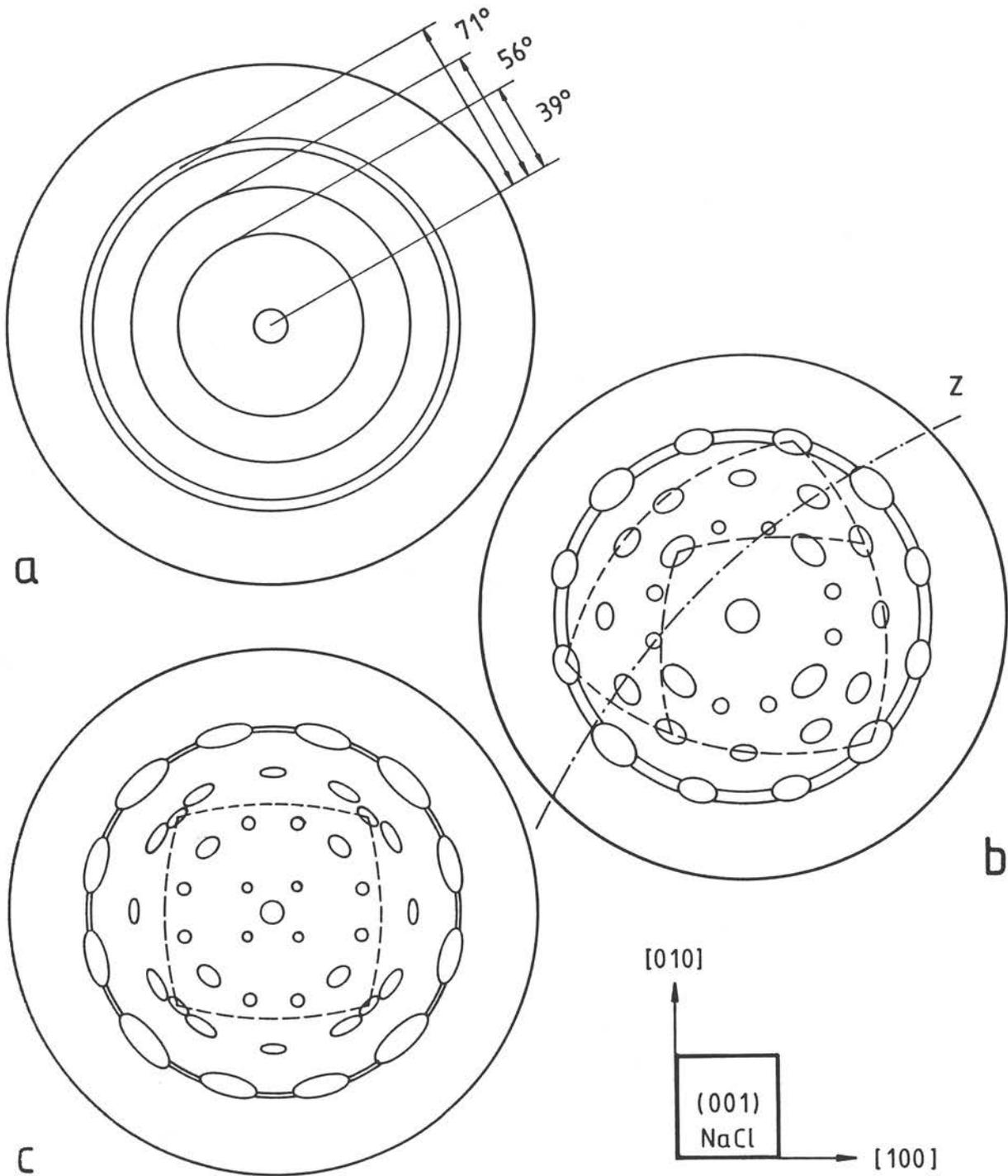


Abb. 8-8 Zur Interpretation der 111-Polfiguren der Abbildung 8-7 (siehe Text).  
 - Polfiguren in Stereographischer Projektion -

Ein dritter Orientierungstyp trat nur bei höchsten Substrattemperaturen auf und soll anhand von Abbildung 8-8c erläutert werden. Die vier gestrichelt verbundenen Oktaederpole definieren die Orientierung:

$$\text{NaCl } (001) [1\bar{1}0] \parallel \text{Gold } (001) [1\bar{1}0] \quad \text{Orientierung (A)}$$

Die Orientierungsbeziehung zwischen den Orientierungstypen B und C läßt sich gut in Abbildung 8-8b zeigen. Die drei miteinander gestrichelt verbundenen 111 - Pole auf dem 71° - Kleinkreis bilden zusammen mit dem 111 - Pol im Zentrum der Projektion eine B - Orientierung. Zur C - Orientierung gehören in dieser Polfigur vier gestrichelt miteinander verbundene Flächenpole: je einer auf Kleinkreisen mit 71° - und 39° - Polwinkel, zwei auf dem 56° - Kleinkreis. Ein 111 - Pol auf dem 71° - Kleinkreis gehört zu beiden Orientierungstypen, er gibt die Zwillingsachse  $\langle 111 \rangle$  an. Senkrecht dazu ist die Spur der zugehörigen Zwillingssebene Z strichpunktiert eingezeichnet; sie transformiert Orientierung B in Orientierung C.

Ähnlich den Beugungsbildern sind auch die Polfiguren hochsymmetrisch. Wendet man auf die oben diskutierten Orientierungstypen A, B und C die Symmetrioperationen der ebenen Gruppe  $\infty m$  an, so werden die experimentell gefundenen Polfiguren der 300 K - Probe reproduziert. Die Polfiguren der 500 K - und 675 K - Proben besitzen die Symmetrie  $4mm$ .

Einzig vier dem Zentrum eng benachbarte Pole der Abbildung 8-8c werden durch Anwendung der Polfigurensymmetrie auf die drei grundlegenden Orientierungen nicht erhalten. Zu ihrer Erklärung muß Verzwillingung nach  $\{111\}$  an Kristalliten der "001"-Orientierung (A) angenommen werden. Dieser vierte Orientierungstyp D wurde allerdings nicht durch Pole in den 222 - und 220 - Polfiguren bestätigt. Dies ist möglicherweise meßtechnisch bedingt: relativ großer Kleinkreisabstand bei der Messung, geringer Volumenanteil dieser Orientierung, ungünstige Intensitätsabstufungen.

Hinsichtlich der Beobachtbarkeit gibt es, vom Prinzip her, bei der Röntgentexturanalyse keine Obergrenze bezüglich der Anzahl verschiedener Orientierungen in der Probe. Computergestützt sollten sich deshalb auch bei Kristallfilmen quantitative Orientierungsverteilungen (ODF's) erhalten lassen (siehe Anhang C).

## 8.2 Resümee zur Orientierungsverteilung

Goldfilme, die bei niedrigen Substrattemperaturen (300 K) auf NaCl (001) - Spaltflächen abgeschieden wurden, weisen eine ausgeprägte statistische Regelung der Kristallite parallel zur Substratnormalen auf. Die Orientierungsverteilung ist radial-symmetrisch bezüglich dieser "Faserachse". Kristallrichtungen parallel zur Faserachse sind  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 115 \rangle$  und  $\langle 001 \rangle$ , wobei die  $\langle 111 \rangle$  - Richtung dominiert.

Mit zunehmender Substrattemperatur während der Aufdampfung geht die Radial-symmetrie der Orientierungsverteilung in eine tetragonale Symmetrie über, die den Einfluß der Substratoberfläche (ebene Symmetrie:  $p4mm$ ) auf die azimutale Ausrichtung der Kristallite erkennbar macht. Oberhalb 500 K wird eine relativ scharfe Regelung mit 17 (21) Kristallorientierungen beobachtet, die sich auf die in Tabelle 8-1 angegebenen 3 (4) grundlegenden Orientierungen zurückführen lassen.

Tabelle 8-1 Kristallit-Orientierungen in Goldfilmen, die bei erhöhten Substrattemperaturen auf (001) NaCl - Spaltflächen aufgedampft wurden				
Orientierungstyp	NaCl		Gold	Anzahl
A	(001) $[1\bar{1}0]$		(001) $[1\bar{1}0]$	1
B	(001) $[1\bar{1}0]$		(111) $[1\bar{1}0]$	4
C	(001) $[1\bar{1}0]$		(115) $[1\bar{1}0]$	3 × 4
D*	(001) $[1\bar{1}0]$		(221) $[1\bar{1}0]$	4 × 1
* in dieser Arbeit nicht zweifelsfrei nachgewiesen				

In Abbildung 8-9 sind die drei zweifelsfrei gefundenen Orientierungsbeziehungen durch Kubooktaeder (Koordinationspolyeder der kubisch dichtesten Kugelpackung) dargestellt. Ein Versuch diese Orientierungen mit metrischen Argumenten zu erklären versagt (auch bei Berücksichtigung der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung [Dutt63, Path70]):

$$\begin{array}{l} \text{es wird beobachtet:} \quad [110]_{\text{NaCl}} \parallel [110]_{\text{Au}} <---> \text{ Misfit} \approx 32 \% \\ \text{es wird } \textit{nicht} \text{ beobachtet:} \quad [110]_{\text{NaCl}} \parallel [100]_{\text{Au}} <---> \text{ Misfit} \approx 2 \% \end{array}$$

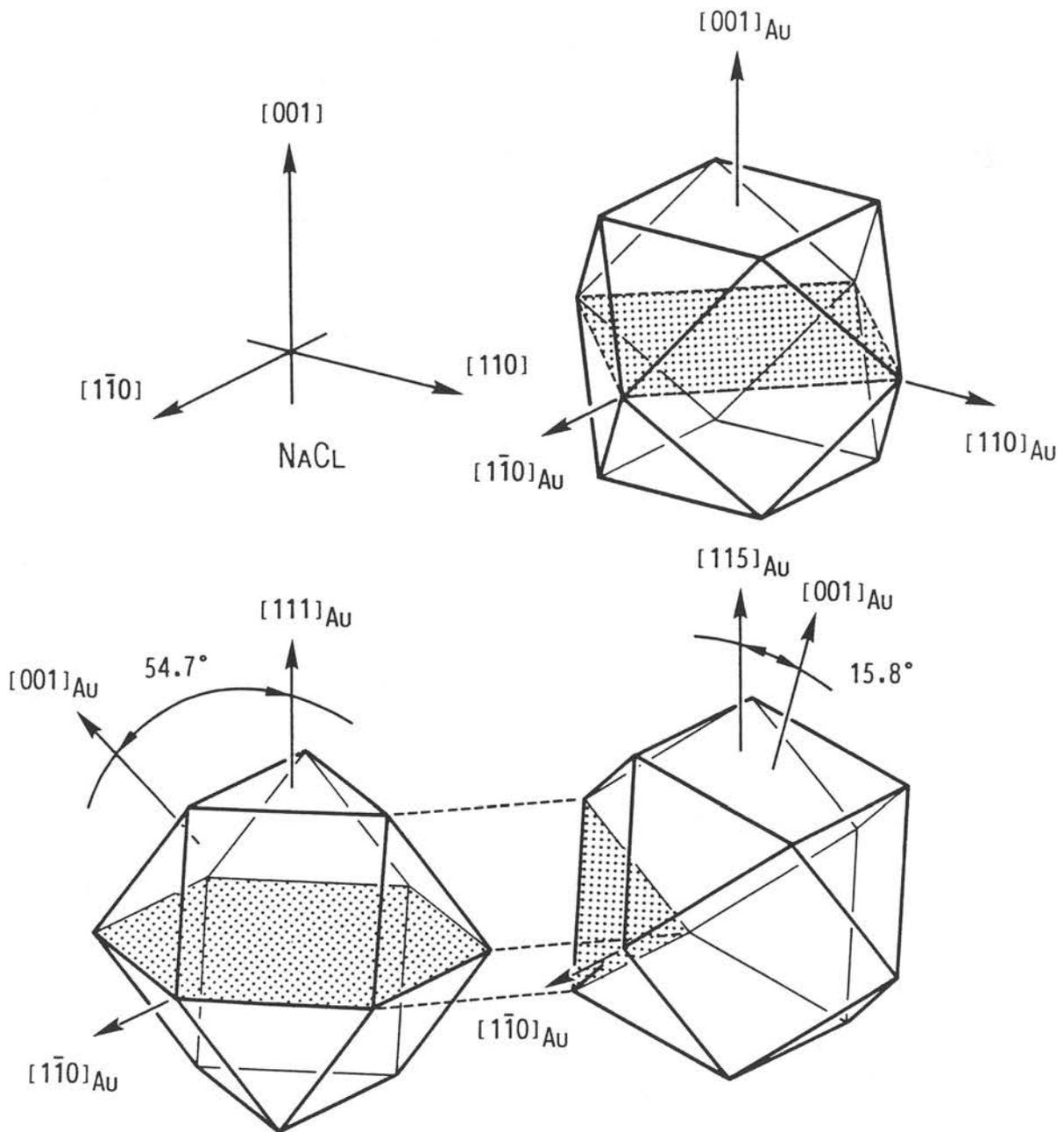


Abb. 8-9 Darstellung der gefundenen Gold-Kristallorientierungen "100", "111" und "115" relativ zur Orientierung der NaCl-Unterlage. Aufwachsebenen sind gepunktet eingezeichnet.

Allen beobachteten diskreten Orientierungen ist gemeinsam, daß  $\langle 110 \rangle_{\text{Au}}$  parallel zu  $\langle 110 \rangle_{\text{NaCl}}$  ausgerichtet ist. Bei den  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen in der NaCl-Struktur und beim Gold handelt es sich um dicht gepackte Kristallrichtungen. Auch wachsen die Goldkristallite offenbar bevorzugt mit dichtgepackten Ebenen auf.

Die Reihenfolge des Bedeckungsgrades einer Ebene durch starre Kreise ergibt elementare Rechnung (in Anlehnung an [Patt59]):

Gold-Aufwachsebene:	{111}	{100}	{110}
Bedeckungsgrad:	90,7 %	78,5 %	55,5 %

Die {111} - Aufwachsebene ist, wie Beugungsaufnahmen und Polfiguren übereinstimmend zeigen, bei allen Substrattemperaturen zwischen 300 K und 675 K dominant. Erst bei recht hohen Substrattemperaturen werden auch Kristallite mit {100} parallel zur Substratoberfläche beobachtet. Kristallite mit {110} parallel zur Unterlage wurden nicht beobachtet.

Im Verlauf der Kristallisation tritt Zwillingsbildung nach {111} auf; auf "111"-Orientierungen angewandt resultieren "115" - Orientierungen, während "221" - Orientierungen in gleicher Weise aus der "100" - Orientierung hervorgehen. Mit wachsendem Volumenanteil dieser "primären" Zwillinge dürften "sekundäre" und vielleicht auch "höhere" Zwillinge auftreten (man vergleiche [Gott84]). Diese "höheren" Zwillinge ließen sich vermutlich im Rahmen einer quantitativen Texturanalyse (Bestimmung der ODF, siehe [Hans78a]) identifizieren.

Bei der Ausbildung der Form der Goldkristallite auf der Substratoberfläche sind Kubooktaederflächen maßgeblich, wie die Kristallit-Umrisse in TEM-Abbildungen zeigen (Abb. 7-2). Eine überraschend zutreffende Vorstellung von Orientierung und Morphologie der im Rahmen dieser Untersuchungen hergestellten Goldkristallite vermittelt eine Abbildung aus Robert Hooke's MICROGRAPHIA aus dem Jahre 1665 [Hook65], die als Fontispiz dieser Arbeit dient. Die beobachteten Kristallformen interpretiert Hooke als Ergebnis regelmäßiger Anordnungen kugelförmiger Teilchen.\*

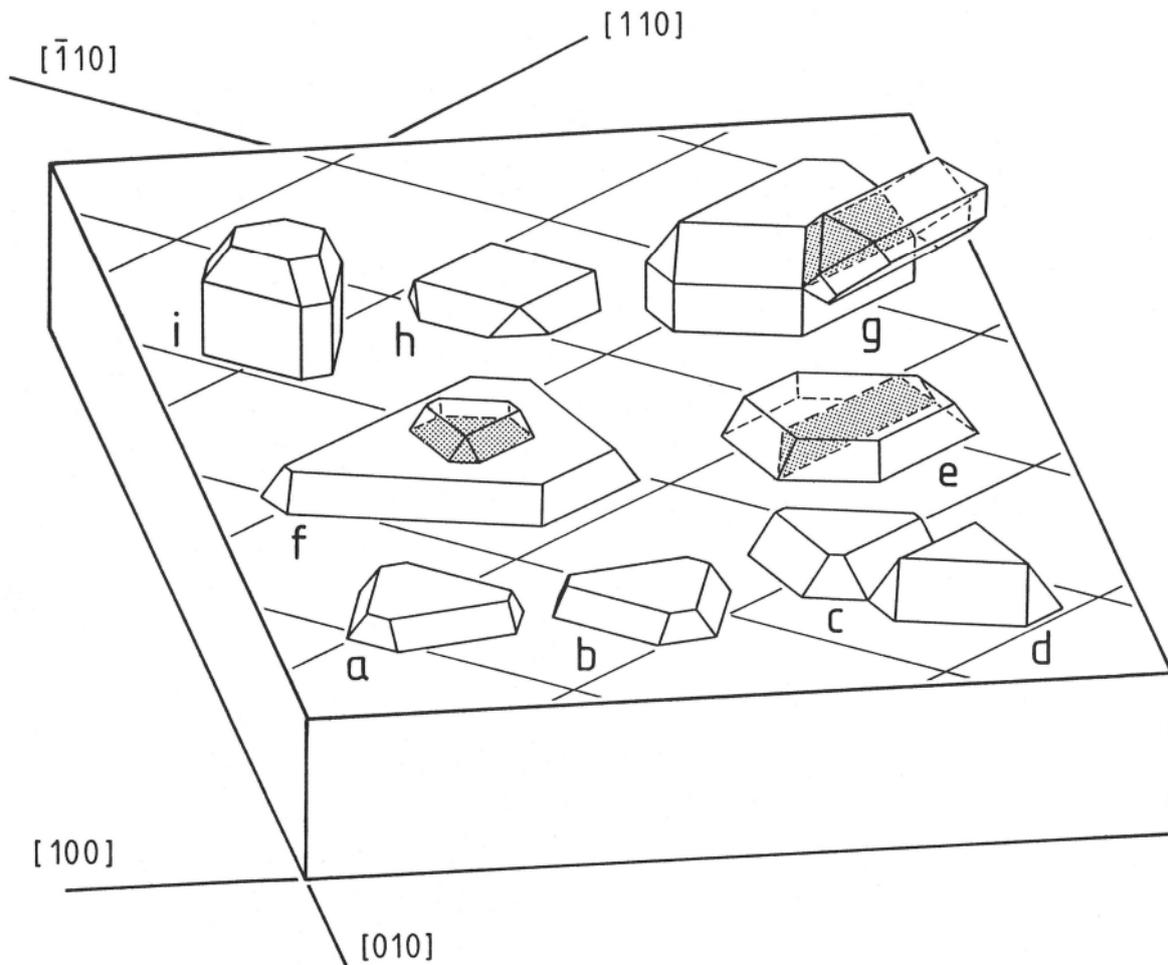
Röntgen- und TEM-Untersuchungen erlauben heute, diese mehr als 300 Jahre alten Aussagen für das System Gold / Steinsalz zu präzisieren: Abbildung 8-10 zeigt einige Goldkeime auf einem {100} NaCl-Spaltstück. Die Kristallite "a"- "d" zeigen die vier diskreten "111"-Orientierungen relativ zum NaCl-Kristall. Durch Zusammenwachsen zweier "111"-Orientierungen kann ein Kontaktzwilling (siehe Kristallit "e") mit Stapelfehlern in der Grenzfläche entstehen [Jaco66].

---

\* Einen Zusammenhang zwischen Struktur und Form folgerte übrigens bereits Johannes Kepler im Jahre 1611 aus einer Beobachtung von Schneekristallen, von denen er annahm, daß sie aus dichtgepackten, regelmäßig angeordneten Teilchen aufgebaut seien [Kepl11].

Eine Weiterentwicklung dieser Vorstellung auf der Basis von Energie-Abstand-Überlegungen findet sich z.B. in den Arbeiten von Hartman & Perdok [Hart55a+b]. Einen Überblick über verschiedene Methoden zur Ermittlung der Gleichgewichtsformen bieten Wolff & Gualtieri [Wolf62].

Einen faszinierenden Nachdruck wichtiger Originalarbeiten zum Thema "Crystal Form and Structure" hat C.J. Schneer [Schn77] herausgegeben.



- a - d Vier relativ zur Unterlage symmetrisch äquivalente "111"-Goldkristallite  
[Orientierungstyp B]
- e + f Kontaktzwillinge aus "111"- Kristallitorientierungen  
[Orientierungstyp B]
- g Primärer Kontaktzwillings nach  $\{111\}$  aus "111"- und "511"-Kristalliten  
[Orientierungstypen B und C]
- h "100"- Goldkristallit (selten beobachtet)  
[Orientierungstyp A]
- i Zusätzlich von  $\{110\}$ -Flächen begrenzter "111"- Kristallit

Abb. 8-10 Diskrete Orientierungen von Gold-Kristalliten, wie sie bei erhöhter Substrattemperatur ( $T > 500$  K) auf einem  $\{100\}$  NaCl-Spaltstück vorgefunden werden. Begrenzungsflächen der Kristallite sind die Kubooktaederflächen  $\{100\}$  und  $\{111\}$ .

Mit zunehmender Kristallitgröße dienen die ausgebildeten Begrenzungsflächen (hier: Kubooktaederflächen) ihrerseits als Aufwachsflächen für neue, anders orientierte Goldkristallite. In diesem Zusammenhang spielt das Verhältnis verschiedener Oberflächenenergien eine wesentliche Rolle (siehe Tabelle 8-2).

Korngrenzenbildung (d.h. willkürliche Kristallitbildung auf bereits vorhandenem Goldkristallkeim) ist energetisch weitaus ungünstiger als Stapelfehler- oder Zwillingsbildung. Im vorliegenden Fall kann Stapelfehlerbildung als Spezialfall der Zwillingsbildung nach  $\{111\}$  angesehen werden [Hirth82, S.306ff]. Beispiele für "Aufwachszwillinge" nach  $\{111\}$  sind in Abb. 8-10 die Kristallite "f" und "g".

Tabelle 8-2		Oberflächenenergien für Gold			
Energie intrinsischer Stapelfehler	$\gamma_I$	=	32	mJ/m <sup>2</sup>	
Energie einer Zwillingsgrenze	$\gamma_T$	=	15	mJ/m <sup>2</sup>	
Korngrenzenenergie	$\gamma_G$	=	364	mJ/m <sup>2</sup>	
Oberflächenenergie Kristall/Dampfphase					
- Maximalwert	$\gamma_S$	≈	1450	mJ/m <sup>2</sup>	
- in $\langle 111 \rangle$ - Richtungen	$\gamma_{S111}$	≈	1240	mJ/m <sup>2</sup>	
- in $\langle 100 \rangle$ - Richtungen	$\gamma_{S100}$	≈	1290	mJ/m <sup>2</sup>	
- in $\langle 110 \rangle$ - Richtungen	$\gamma_{S110}$	≈	1420	mJ/m <sup>2</sup>	
Die Werte sind vermutlich mit relativ großen Fehlern behaftet, ihre Temperaturabhängigkeit ist unbekannt.					
Quellen: Hirt & Lothe [Hirt82, S. 838f] Hansson & Thölén [Hans78b]					

Metrische Aspekte (Misfit gegenüber dem Substrat) spielen bei der Auswahl der Kristallitauwachsebenen und deren azimuthaler Ausrichtung im System Au/NaCl wie oben gezeigt keine Rolle ("System schwacher Wechselwirkung"). Dagegen besitzen Substratoberfläche und Orientierungsverteilung im Goldfilm bei erhöhter Substrattemperatur gemeinsame Symmetrieelemente.

Die Orientierungsverteilung der Goldkristallite wird maßgeblich bestimmt durch Einflüsse, die während der Filmherstellung wirksam sind. Grundsätzlich gilt auch hier das Curiesche Prinzip, nach dem ein unter einer Einwirkung stehender Kristall (hier: Polykristall) diejenigen Symmetrieelemente aufweist, die dem Kristall ohne diese Einwirkung und die der Einwirkung ohne den Kristall gemeinsam sind [Curi94, Pauf86]. Die Symmetrie der erhaltenen Orientierungsverteilung ergibt sich deshalb

als Überlagerung der Symmetrien von Substrat, Aufdampfmaterial und Herstellungsprozess, sie wird der minimalen Symmetrie entsprechen, die den beteiligten Prozessen gemeinsam ist [Bung81, Bung85, Schu88].\*

In diesem Sinne weist eine Änderung der Symmetrie der Orientierungsverteilung auf Änderungen bei den Prozessen hin, die der Filmbildung zugrundeliegen. Im vorliegenden Fall änderte sich die Punktsymmetrie der Textur mit zunehmender Temperatur von  $\infty$  (mindestens) nach 4mm. Diese Änderung hin zur Symmetrie der Substratoberfläche legt nahe, daß hier oberflächennahe Prozesse ausschlaggebend sind. In Betracht kommen z.B. die Beweglichkeiten der Adatome und Aggregate.

Volumen-Diffusionskoeffizienten sind stark temperaturabhängig und im allgemeinen richtungsabhängig [Pauf86, S.202]. Für die Oberflächendiffusion gilt dies in besonderem Maße: Anisotropien in der Oberfläche können zu unterschiedlichen Aktivierungsenthalpien entlang von nicht symmetrieäquivalenten Richtungen führen (Neumannsches Prinzip). Dies wurde durch Feldionenmikroskopie an Wolframoberflächen für Adatome bereits experimentell nachgewiesen [Vena75].

Die Diffusionskoeffizienten von Adatomen und Aggregaten auf der mikroskopisch anisotropen NaCl-Oberfläche müssen prinzipiell richtungsabhängig sein, ihre Symmetrie ist an die Symmetrie der NaCl-Oberfläche (4mm) gekoppelt. Maxima des Adatom-Diffusionskoeffizienten wird man auf der (001)-NaCl-Oberfläche aus topologischen Gründen parallel zu  $\langle 110 \rangle$  erwarten dürfen. Für die Diffusionskoeffizienten der Aggregate sollte Ähnliches gelten, allerdings besitzt hier ein diffundierendes Aggregat - im Gegensatz zum Adatom - bereits Orientierungsinformation. Eine Bewegung von Aggregaten parallel zu  $\langle 110 \rangle$  könnte mit Orientierungsänderungen (Drehung) derart verbunden sein, daß sich dichtgepackte Richtungen von Goldaggregaten und NaCl-Substrat vorzugsweise parallel zueinander stellen. Dies liegt auch nahe, bedenkt man Folgendes: Gleitung findet in der Regel in dichtest gepackten Richtungen statt, da die Oberfläche in diesen Richtungen am wenigsten "rauh" ist und deshalb beim Verschieben die geringste Arbeit geleistet werden muß.

Die Annahme anisotroper Diffusionskoeffizienten für Aggregate scheint geeignet, die Änderung der Textursymmetrie zu höheren Temperaturen und die damit verbundene Bevorzugung weniger, diskreter primärer Kristallorientierungen zu erklären.

---

\* Davon unterschieden werden muß die Symmetrie der Abbildung (Beugungsbild, Polfigur). Sie ergibt sich als Überlagerung der Symmetrie der Orientierungsverteilung im Kristallfilm mit der Symmetrie der Abbildungsvorschrift ("Kamerasymmetrie").