

SELBSTDIFFUSION IN KUPFER

ZWISCHEN 630° C UND 300° C

Von der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Karl Maier
geboren in Lauterburg

1973

SELBSTDIFFUSION IN KUPFER ZWISCHEN 630°C UND 300°C

Von der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte
Abhandlung

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Karl Maier
geboren in Lauterburg

Hauptberichter:	Prof. Dr. A. Seeger
Mitberichter:	Prof. Dr. H. Schulz
Tag der Einreichung:	27. 6. 1973
Tag der mündlichen Prüfung:	31. 7. 1973

1973

Mein Dank gilt

Herrn Professor Dr. A. Seeger für sein reges Interesse für die Arbeit und für die Ratschläge, die wesentlich zu ihrem Gelingen beigetragen haben;

Herrn Dr. H. Mehrer für die numerische Auswertung der Messergebnisse und für seine stetige Hilfe bei allen im Laufe der Arbeit auftretenden physikalischen Problemen;

Herrn Dr. W. Schüle für die hilfreiche Betreuung im CCR Euratom in Ispra;

allen jenen im Forschungszentrum in Ispra, die durch ideelle und materielle Hilfe zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben;

EURATOM für das Stipendium und die benötigten Arbeitsmittel.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
I Einleitung	4
II Bestimmung von Diffusionskoeffizienten	5
III Experimentelles	
1. Abtragung dünner Schichten von Festkörper - Oberflächen	6
2. Schematischer Aufbau der Messapparatur	7
3. Auftragen des aktivierten Kupfers	9
4. Bestimmung kleiner Diffusionskoeffizienten mit Hilfe abgedeckter Tracerschichten	10
5. Messung der Dicke der abgesputterten Schicht	11
6. Aktivitätsbestimmung	13
7. Diffusionsglühung	13
8. Vorbehandlung der Einkristalle	14
9. Messgenauigkeit	15
IV Ergebnisse und Diskussion	
1. Die Diffusionsprofile	15
2. Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion	17
V Zusammenfassung	28
Literaturverzeichnis	29

I. Einleitung

Reaktionen in Festkörpern, so zum Beispiel die Selbstdiffusion, werden durch Konzentration und Beweglichkeit atomarer Fehlstellen bestimmt (1). Die in Metallen durch Teilchenbestrahlung, plastische Verformung oder Abschrecken von hohen Temperaturen erzeugten Fehlstellen in Nichtgleichgewichtskonzentration heilen bei Erhöhen der Temperatur wieder aus. Entsprechend erfolgt die Erholung des elektrischen Restwiderstandes in Kupfer zwischen $4,2^{\circ}$ und 500°K in charakteristischen Stufen. Dabei ist zwar eine genaue Bestimmung der Aktivierungsenergie in den einzelnen Stufen möglich, nicht aber eine eindeutige Aussage über die ablaufenden atomaren Prozesse. Im thermischen Gleichgewicht dagegen enthalten kubisch-flächenzentrierte Metalle in messbarer Konzentration nur Punktfehler vom Leerstellentyp.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion plus der direkten Konzentrationsmessung leerer Gitterplätze können Wanderungsaktivierungsenergien (E_{1V}^M) und Bildungsenergien (E_{1V}^F) von Einfachleerstellen auf wenige Hundertstel eV genau bestimmt werden.

Die Selbstdiffusion konnte in Kupfer seither nur von 700°C bis zum Schmelzpunkt gemessen werden (2). In der Temperaturlücke zwischen 500°K und 700°C waren atomare Fehlstellen in Kupfer mit den bisherigen Messmethoden nicht erfassbar. Für eine einfache Extrapolation der Arrheniusgeraden der Selbstdiffusion ist diese Temperaturlücke zu gross; Mehrer und Seeger (3) werten daher Messungen der Selbstdiffusion, des Isotopieeffektes und der Konzentration leerer Gitterplätze zusammen aus. Sie finden als beste Näherung eine stetige Abweichung von der Arrheniusgeraden zu grösseren Diffusionskoeffizienten hin. Diese Krümmung folgt aus einer Temperaturabhängigkeit der Leerstellenenergien und -entropien und einem Beitrag von Doppelleerstellen zur Selbstdiffusion. Neuerdings können mit Hilfe der Positronenannihilation (4) Leerstellenkonzentrationen bei tieferen Temperaturen in solchen Metallen bestimmt werden, in denen Leerstellen Positronen einfangen. Die Tracerselbstdiffusion ist dagegen bei Diffusionskoeffizienten $> 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ nur in

einzelnen Fällen anwendbar, so zum Beispiel bei Silber und Gold, wo chemische Ätzmethode ein Abtragen dünner Schichten ermöglichen (5, 6, 7).

Das Ziel dieser Arbeit war es, mit einem allgemein anwendbaren Dünnschichtverfahren den Messbereich der Tracerdiffusion zu kleineren Diffusionskoeffizienten hin zu erweitern und die Diffusion von Kupfer in Kupfer bei tiefen Temperaturen zu messen.

Die experimentellen Anforderungen zeigt folgendes Beispiel: Einer Temperatur von 350°C entspricht in Kupfer ein Diffusionskoeffizient von etwa $10^{-18} \text{ cm}^2/\text{sec}$; das bedeutet eine Eindringtiefe der Cu^{64} -Traceratome von weniger als 100 Atomlagen in zwei Tagen. (Eine längere Diffusionszeit ist bei der Halbwertszeit des Cu^{64} von 12,8 Stunden nicht möglich). Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten muss dieses Profil in mindestens 6 Schichten unterteilt werden. Um so extrem dünne Schichten kontrolliert abtragen zu können, wurde ein spezielles Sputteringsystem entwickelt. Mit dieser Apparatur kann die Tracertechnik nun bei all jenen Materialien auch bei tiefen Temperaturen angewendet werden, bei denen sie bisher nur bei hohen Temperaturen möglich war. Ausserdem lassen sich mit ihr Implantationsprofile in Halbleitern mit bisher nicht erreichter Genauigkeit ausmessen.

II. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten

Bei Messungen mit radioaktiven Tracern werden die Diffusionskoeffizienten am einfachsten nach der Methode der "unendlich" dünnen Schicht bestimmt (8). Auf die Ebene $x = 0$ eines in x -Richtung unendlich (grösser $4 \cdot (Dt)^{1/2}$) ausgedehnten Kupferkristalles wird eine unendlich dünne (kleiner $Dt^{1/2}$) Schicht des diffundierenden Tracers aufgetragen. Mit diesen Randbedingungen lautet die Lösung der Diffusionsgleichung

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (1)$$

wobei

D = Diffusionskoeffizient C = Konzentration des Tracers
t = Diffusionszeit C₀ = eine Konstante
x = Ortskoordinate

Für die praktische Auswertung der Messungen bedeutet Gleichung (1), dass der Logarithmus der spezifischen Aktivität, aufgetragen gegen das Quadrat der Eindringtiefe, eine Gerade mit der Steigung $\frac{1}{4Dt}$ ist. Zur Bestimmung der spezifischen Aktivität müssen Schichten parallel zu den Flächen gleicher Konzentration, im vorliegenden Fall näherungsweise parallel zur Oberfläche abgetragen werden.

III. Experimentelles

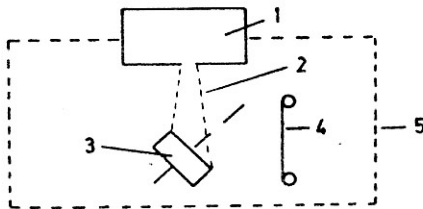
1. Abtragung dünner Schichten von Festkörper - Oberflächen

Mit spanabhebenden Werkzeugen lassen sich Schichtdicken bis minimal 1μ von einer Metalloberfläche abtragen, d. h. Diffusionskoeffizienten bis $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ bestimmen (9). Durch Schleifen und Polieren gelingt es bei sehr harten Materialien, z. B. Silizium, bis zu 50 \AA dünne Schichten abzutragen; allerdings wird dabei die Oberfläche mechanisch verformt (10). Chemische und elektrochemische Verfahren sind spezifisch bei bestimmten Materialien möglich. Sie können alle unter dem Sammelbegriff Stripping zusammengefasst werden (5, 6, 7). Unabhängig von mechanischen und chemischen Materialeigenschaften ist Sputtering, nach seiner Entdeckung auch Kathodenzerstäubung genannt (11). Eine umfassende

Darstellung über Sputtering findet sich in "Handbook of Thin Film Technology" (12). Als Sputtering wird die Auslösung von Atomen oder Molekülen aus Oberflächen durch Teilchenstoss bezeichnet. Der grundlegende Mechanismus ist am einfachsten am Analogon des Billardtisches zu verstehen. Wird auf eine dichte Kugelpackung in einer Ecke eines Billardtisches (stellvertretend für die Atome des zu sputternden Materials) eine Kugel mit grosser Geschwindigkeit gestossen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass sich eine oder mehrere Kugeln der Oberfläche in die Richtung bewegen, aus der die stossende Kugel kam. Mit einigem technischen Aufwand ist Sputtering dazu geeignet, Atome einzeln von Oberflächen abzuspalten. Man kann zwischen zwei prinzipiellen Methoden unterscheiden:

- 1) Zwischen einer Anode (Auffänger) und einer Kathode (geätzter Teil) wird ein Gleichspannungs- oder Hochfrequenzplasma erzeugt.
- 2) Ein Ionenstrahl wird im Hochvakuum auf die zu bearbeitende Oberfläche gelenkt.

2. Schematischer Aufbau der Messapparatur *)



- | | |
|---------------|-----------------|
| 1 Ionenquelle | 4 Auffänger |
| 2 Ionenstrahl | 5 Vakuummkammer |
| 3 Kristall | |

*) Eine ausführliche technische Beschreibung der für diese Arbeit gebauten Sputteringapparatur erscheint als Euratombericht 1974.

Bei der Ionenquelle handelt es sich um ein für schwere Gasionen modifiziertes Duoplasmatron (13,14). Durch elektrostatische Abstossung der Ar^+ -Ionen verbreitert sich der Ionenstrahl auf der Beschleunigungsstrecke 2. Die von der Oberfläche abgesputterten Kupferatome kondensieren auf der Aluminiumfolie 4. Der Auffänger ist so gross und so angebracht, dass 80% der Atome gesammelt werden.

Um beschleunigte Diffusion durch den Ionenbeschuss zu vermeiden, ist es notwendig, die Energie der auf die Oberfläche auftreffenden Ionen klein zu halten, im vorliegenden Fall 300 eV. Ein Implantieren von Argon in Kupfer ist erst ab 1000 eV möglich (15). Andererseits muss aber, um eine gasfreie Oberfläche und damit eine reproduzierbare Ätzgeschwindigkeit zu erreichen, die Ionenstromdichte so gross sein, dass die Zahl der die Oberfläche erreichenden Ionen vergleichbar mit der Zahl der auftreffenden Restgasatome wird. Durch schrägen Ioneneinfall und Drehen des Kristalls werden Vorzugsrichtungen für die Ätzung weitgehend vermieden. Bei einem Einfallswinkel von etwa 40° ist die Zahl der gesputterten Atome pro Ion am grössten. Wird bei diesem Winkel gearbeitet, so werden vorhandene Unebenheiten auf der Oberfläche nicht vergrössert, da jede Änderung des Einfallswinkels eine kleinere Ätzgeschwindigkeit zur Folge hat. Spitzen und Kanten auf der Oberfläche werden infolge der grösseren Feldliniendichte stärker angegriffen.

Die Schichtabtragung zur Bestimmung eines Diffusionsprofils geschieht folgendermassen: Ionenquelle und Vakuummkammer mit montiertem Kristall und Auffänger werden auf 10^{-6} Torr evakuiert. Anschliessend wird reines Argon in die Ionenquelle geleitet und der Ionenstrom eingeschaltet. Der Gasdruck in der Kammer steigt dabei auf etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Torr an. Die die Ätzgeschwindigkeit bestimmenden Parameter, Ionenstrom, Ionenenergie, Einfallswinkel und die Oberflächentemperatur, werden konstant gehalten. Der Einfluss des

Gasdrucks ist unterhalb von 10^{-4} Torr gering, da die mittlere freie Weglänge viel grösser ist als der Abstand zwischen Kristall und Auffänger. Ist die gewünschte Schichtdicke abgetragen, so wird die Auffangfolie von aussen weitergedreht, ohne den Ionenstrom abzuschalten. Die einzelnen Schichten finden sich auf der Folie wie die einzelnen Bilder auf einem Filmstreifen. Durch nur einmaliges Einschalten des Ionenstroms zu Beginn der Messung gelten für alle Schichten, ausgenommen die erste, exakt die gleichen Bedingungen, d. h. die Schichtdicke kann sehr genau aus der Gesamtdicke der abgesputterten Schicht und der Sputteringzeit (Ionenladung) der einzelnen Schichten bestimmt werden. Bei dem Auftragen des Tracers treten ähnliche Probleme auf wie bei der Abtragung dünner Schichten.

3. Auftragen des aktivierten Kupfers

Die Randbedingungen von Gleichung (1) zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten erfordern bei tiefen Temperaturen eine Schicht des zu diffundierenden Tracers, die nur eine bis wenige Atomlagen dick ist. Dies lässt sich mit der vorstehend beschriebenen Sputteringanlage sehr genau erreichen. Anstelle des Auffängers wird ein Cu^{64} enthaltendes 5n - Kupferdrahtstück montiert. Zwischen Kristall und aktivierter Probe befindet sich zunächst eine Blende. Der Ionenstrahl wird auf den Draht abgelenkt, um die Oberfläche der Tracerquelle zu säubern. Beim Endpolieren der Kristalloberfläche werden einige 100 \AA abgesputtert. Mit Hilfe eines magnetischen Schiebers wird die Blende durch eine Lochblende ersetzt und der Ionenstrahl erneut auf die aktivierte Probe gelenkt. Auf dem atomar sauberen Zentrum des Kristalls bildet sich jetzt ein gesputterter Film von aktiviertem Kupfer. Da der Abstand zwischen Tracerquelle und Kristall sehr viel grösser ist als der Durchmesser

des aufgesputterten Films, besitzt dieser Film eine konstante Dicke, die sich über die Aufstäubezeit sehr genau einstellen lässt. Sehr dünne Diffusionsprofile verlaufen in Oberflächennähe nicht linear (Fig. 2/3, Profile Nr. 17, 18, 19). Durch eine Änderung der Messgeometrie lässt sich dieser Störeffekt vermeiden.

4. Bestimmung kleiner Diffusionskoeffizienten mit Hilfe abgedeckter Tracerschichten

Die Oberflächenvorbereitung und das Aufspütern des Tracers erfolgen genau wie bei den konventionellen Messungen. Dann wird zusätzlich auf die Tracerschicht eine Schicht von natürlichem 5n-Kupfer gesputtert. Ein Teil der Fläche, auf der sich der Tracer befindet, wird vor der Diffusionsglühung in dünnen Schichten abgesputtert und ausgezählt, um die Breite der aktiven Schicht und die Tiefe des Aktivitätsmaximums zu ermitteln (siehe folgendes Diffusionsprofil). Die beobachtete Linienbreite und Linienform erklärt sich aus der Dicke der Tracerschicht und daraus, dass sowohl das Aufstäuben des Tracers und des neutralen Kupfers als auch das Absputtern statistische Prozesse sind. Oberflächendiffusion und ein Sublimieren des Tracers sind bei diesem Verfahren während der Diffusion blockiert. Eine mögliche Zunahme der Leerstellenkonzentration in unmittelbarer Oberflächennähe beeinflusst den Volumdiffusionskoeffizienten in diesem Fall nicht so stark wie bei der üblichen Geometrie, da er vor der Tracerschicht in Richtung des Einkristalles und nicht in der aufgestäubten Schicht an der Oberfläche ermittelt wird. Messungen bis in Bereiche von $D \cdot t \cdot 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ sind mit dieser Methode möglich.

Fig. 1 Spezifische Aktivität A , aufgetragen gegen das Quadrat des Abstandes von der Einkristalloberfläche. Auf die Tracerschicht ist ein 90 \AA dicker Kupferfilm gesputtert (linke Hälfte). Das Aktivitätsprofil wurde vor und nach der Diffusionsglühung aufgenommen. Der Diffusionskoeffizient ergibt sich aus der Verbreiterung des Profils. Die Bestimmung nach der Methode der unendlich dünnen Schicht, das heisst ohne Berücksichtigung des Aktivitätsprofils vor der Diffusionsglühung, führt im Rahmen der Messgenauigkeit zu demselben Ergebnis.

5. Messung der Dicke der abgesputterten Schicht

Neben der relativen Aktivität ist die Tiefe die zweite Koordinate zur Bestimmung von D . Für die hier auftretenden Dicken eignet sich die interferometrische Dickenmessung am besten.

Ein Teil der Kristalloberfläche (ausserhalb der Diffusionsfläche) wird während der Schichtabtragung mit einer Kupferfolie abgedeckt. Unter der Folie bleibt die ursprüngliche Oberfläche erhalten; die Gesamtdicke des abgetragenen Materials ergibt sich dann als Stufenhöhe am Rand der Folie. Die Stufe lässt sich mit Hilfe von Vielstrahlinterferenzen auf 50 \AA genau messen. *)

Eine Änderung der Sputtergeschwindigkeit über einem Probenquerschnitt von 1 cm^2 konnte mit dieser Methode nicht festgestellt werden. Gravimetrische Dickenbestimmung durch Wägen des Kristalls vor und nach dem Sputtern mit einer Mettler-Mikrowaage führte zu Resultaten, die im Rahmen der Reproduzierbarkeit der Wägeregebnisse mit den Messungen durch Vielstrahlinterferenzen übereinstimmen. Eine Ver-

*) Verwendetes Gerät: Zeiss-Ebenheitsprüfer mit 90% verspiegelter Interferenzplatte

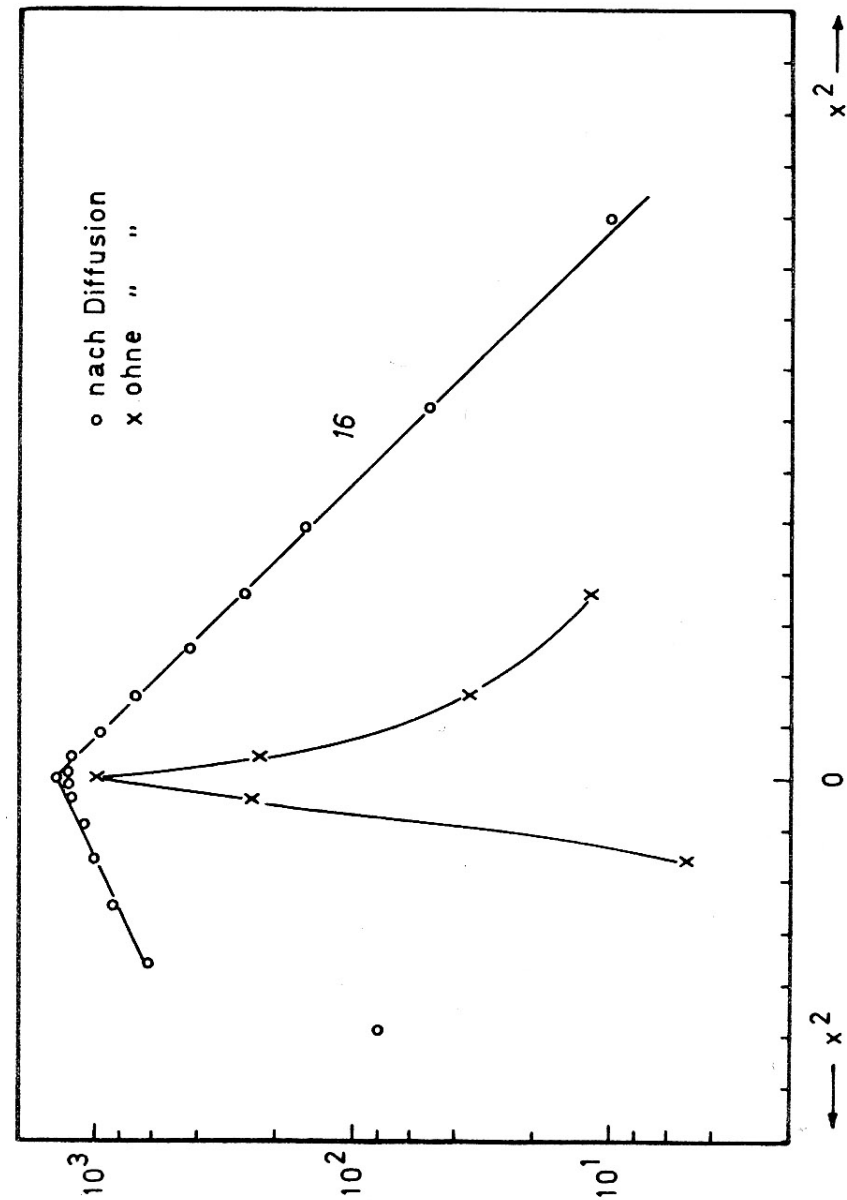


Fig. 1

besserung der optischen Tiefenauflösung ist nach dem Verfahren der "gleichen Wellenlänge" möglich (16). Bei den sehr tiefen Temperaturen, d. h. bei sehr dünnen Diffusionsprofilen, wurde die Schichtdicke aus Ionenstrom und Zeit ermittelt. Das Diffusionsprofil wurde zum Beispiel innerhalb von 2 Minuten in 10 Schichten abgesputtert. Daran anschliessend wurde, ohne den Ionenstrom zu unterbrechen, noch eine halbe Stunde weitergesputtert. Die nach insgesamt 32 Minuten abgesputterte Schichtdicke lässt sich mit den oben genannten Methoden bestimmen, und aus dem Zeitverhältnis kann man die Dicke des Diffusionsprofils berechnen.

Auf die selbe Weise wurde die aufgetragene Tracerschichtdicke bestimmt. Die so ermittelten Werte stimmen gut mit den aus Traceraktivität und spezifischer Aktivität des Tracermaterials ermittelten Werten überein.

6. Aktivitätsbestimmung

Zur Aktivitätsbestimmung wurde die Auffängerfolie in einzelne "Bilder" zerschnitten und in Klebeband verpackt. Die spezifische Aktivität wurde bestimmt über die 511 keV Positronenannihilationslinie des Gammaskpektrums mit einem 3 x 3 Zoll NaJ-Kristall in Verbindung mit einem Vielkanalanalysator. Der Untergrund und die Zerfallskonstante wurden bei der Bestimmung der relativen Aktivitäten berücksichtigt.

7. Diffusionsglühung

Die Diffusionsglühung erfolgte im Hochvakuum (p ungefähr 10^{-5} Torr) oder in Argon UPP (siehe Tabelle der Ergebnisse). Die Temperatur wurde auf ein halbes Grad konstant gehalten und während der ganzen Diffusion mitgeschrieben. Aufheiz- und Abkühlzeiten wurden bei der Diffusionszeitbestimmung berücksichtigt.

8. Vorbehandlung der Einkristalle

Als Messproben wurden zwei (111)-orientierte Einkristallscheiben verwendet, hergestellt aus 5n-Kupfer im Oak Ridge National Laboratory (17). Sie hatten einen Durchmesser von 25 mm und waren etwa 9 mm dick.

Durch chemisches Wischpolieren auf einem feinen Baumwolltuch, gesättigt mit einer Ätzlösung auf der Basis von CuCl_2 , wurde eine Oberfläche des Kristalls plan geätzt (18). Anschliessend wurden die Kristalle bei 1050°C einige Tage im Hochvakuum geglüht und innerhalb von 24 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach einer zweiten Wischpolitur war die Oberfläche auf $1/4 \lambda$ ($\lambda = 5090 \text{ \AA}$) eben. Das volle Auflösungsvermögen der optischen Tiefenmessung war jedoch bei dieser Oberflächenbehandlung nicht zu erreichen. War die Fläche für das Rastermikroskop glatt (Auflösungsvermögen 150 \AA), so war die optische Qualität der Fläche infolge des langen Elektropolierens stets unzureichend.

Mechanisches Polieren der Oberflächen führte zwar zu einer ausgezeichneten optischen Qualität der Fläche, jedoch waren die Diffusionsprofile in der Darstellung $\ln a$ gegen x^2 nur in einem sehr kleinen Bereich linear. Beim Absputtern einer Tracerschicht ohne Diffusionsglühung zeigte sich, dass immer ein Teil der Aktivität für längere Zeit auf der Oberfläche zurückblieb, was auf mikroskopisch nicht sichtbare Unebenheiten der Oberfläche zurückzuführen ist. Die Zeit, die notwendig war, um eine Atomlage aktivierten Kupfers von der Oberfläche abzusputtern, ergab sich als die empfindlichste Nachweismethode für mikroskopisch nicht sichtbare Unebenheiten. Die Schwierigkeit, zugleich mit der optischen auch eine mikroskopische Qualität der Oberfläche erreichen zu müssen, wurde umgangen, indem die Tiefenmessung und die Diffusion in zwei verschiedenen Ebenen erfolgten. Im Zentrum des Kristalls wurde ein Krater von $1/10'$

mm Tiefe und 1 cm Durchmesser optimal elektroliert. Laue-Rückstrahlaufnahmen im inneren Krater ergaben einwandfrei scharfe, einfache Reflexe. Der äussere Ring wurde mechanisch mit Diamantstaub nachpoliert, ohne die Mitte zu berühren. Die Cu^{64} -Atome wurden nur im Zentrum aufgestäubt und die Tiefenmessung auf dem optisch einwandfreien äusseren Rand durchgeführt. Die Konstanz der Ätzgeschwindigkeit über dem Durchmesser wurde durch Sputtern halb abgedeckter Oberflächen geprüft, die sich ergebende Stufe wurde entlang des Durchmessers gemessen.

9. Messgenauigkeit

Die Unsicherheit in der Steigungsbestimmung der Diffusionsprofile ist gegen den Fehler in der interferometrischen absoluten Tiefenmessung zu vernachlässigen. Bei den beiden höchsten Temperaturen kann zudem die Diffusionszeit nur auf 5% genau bestimmt werden. Die Sputtergeschwindigkeit ist auf 1% konstant, und damit sind die relativen Dicken der einzelnen abgesputterten Schichten auf 1% genau, was sich in einer geringen Streuung der einzelnen Punkte der Diffusionsprofile zeigt.

IV. Ergebnisse und Diskussion

1. Die Diffusionsprofile

Das unmittelbare experimentelle Ergebnis von Tracerdiffusionsmessungen ist stets eine Aktivität als Funktion des Diffusionsweges und der Diffusionszeit. Ist der Logarithmus der spezifischen Aktivität, aufgetragen über x^2 , eine Gerade bis zur 10^{-3} fachen Anfangsaktivität, so sind Störungen der Volumdiffusion durch andere Diffusionsmechanismen sicher zu vernachlässigen (2). Diese idealen Verhältnisse liessen sich bei der vorliegenden Arbeit nicht realisieren.

Die erreichbare spezifische Aktivität des verwendeten Cu^{64} ist bestimmt durch den Neutronenfluss, der zur Herstellung des Isotops aus natürlichem Kupfer dient. Die Sättigungsaktivität beträgt beim Reaktor Ispra I an der mit der Rohrpost zugänglichen Position nur 1 Curie/g. Mit dieser spezifischen Aktivität und der geringen erlaubten Schichtdicke ergibt sich eine maximale Gesamtaktivität von wenigen hundert Zerfällen pro Sekunde. Nach 48 Stunden Diffusion ist dann nur noch im günstigsten Fall 10^{-2} der Aktivität am Ort $x = 0$ mit der erforderlichen Zählstatistik über dem Untergrund messbar.

Zur Bestimmung der Steigung des Diffusionsprofiles genügt infolge der geringen Streuung der einzelnen Messpunkte eine Grössenordnung. Bleibt nach dem Absputtern des Diffusionsprofiles eine Restaktivität auf der Oberfläche zurück, so sind die gemessenen Diffusionskoeffizienten stets grösser als die tatsächlichen und nicht reproduzierbar. Als Ursache für diese Restaktivität, die gleichbedeutend mit einem Schwanz am linearen Diffusionsprofil ist, kommen neben Versetzungsdiffusion (19) auch Oberflächenrauheiten (7) und isolierende Fremdkörper wie Oxidschichten oder in der Diffusionshitze geschmolzene Staubkörner in Frage. Für einen messbaren Beitrag der Versetzungen zur Volumdiffusion ist die Versetzungsdichte der verwendeten Einkristalle zu gering (17). Ausserdem treten diese Restaktivitäten nur zufällig auf, die Versetzungsdichte ist aber immer die gleiche, da alle Messungen an nur zwei Kristalloberflächen durchgeführt wurden. Eine minimale Farbänderung der Oberfläche nach der Diffusion hat stets ein nichtlineares Diffusionsprofil zur Folge. Es liegt daher nahe, die Hauptursache für gekrümmte Diffusionsprofile in Oberflächeneffekten zu suchen. In Tabelle 1 sind nur diejenigen Werte berücksichtigt, deren Diffusionsprofil keine Restaktivität aufweist.

Bei sehr dünnen Diffusionsprofilen, etwa ab 400°C , zeigt sich unmittelbar an der Oberfläche zunächst ein Anstieg der Aktivität (siehe

Fig. 3). Ein Sublimieren des Tracers während der Diffusion führt zu einem ähnlichen Kurvenverlauf (20). Zwischen 300° und 400° C erfolgt dieser Aktivitätsanstieg etwa in der gleichen Schichtdicke, d.h. er nimmt relativ zum Diffusionsprofil mit sinkender Temperatur zu. Ausserdem ist dieser Effekt unabhängig davon, ob die Diffusion im Vakuum oder unter 760 Torr Argon erfolgt. Diese Tatsache spricht gegen Sublimation; vielmehr ist dieser Sachverhalt auch durch Oberflächendiffusion zu erklären. Der Diffusionskoeffizient entlang der Oberfläche ist um ein Vielfaches grösser als der Volumdiffusionskoeffizient (21). In "Löcher" in der Oberfläche können daher Traceratome sehr viel schneller eindiffundieren als in das Volumen. Durch diese Oberflächendiffusion verschwinden zunehmend Traceratome am Rand dieser Löcher, und "normale" Atome können auf dem selben Weg nachfolgen und sich über den Traceratomen ablagern.

Während der Diffusion wird durch diesen Prozess die Fläche maximaler Tracerkonzentration in Diffusionsrichtung verschoben; die Folge ist ein bei tiefen Temperaturen schwer zu korrigierender systematischer Fehler.

Fig. 2,3 Spezifische Aktivität, aufgetragen gegen das Quadrat des Abstandes von der Einkristalloberfläche für verschiedene Diffusionsglühungen ($\ln A$ und x^2 in beliebigen Einheiten). Der Aktivitätsabfall konnte infolge der geringen spezifischen Aktivität des verwendeten Kupfertracers nur über ein bis zwei Grössenordnungen gemessen werden.

2. Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion

Zusammen mit früheren Messungen ist jetzt der Selbstdiffusionskoeff-

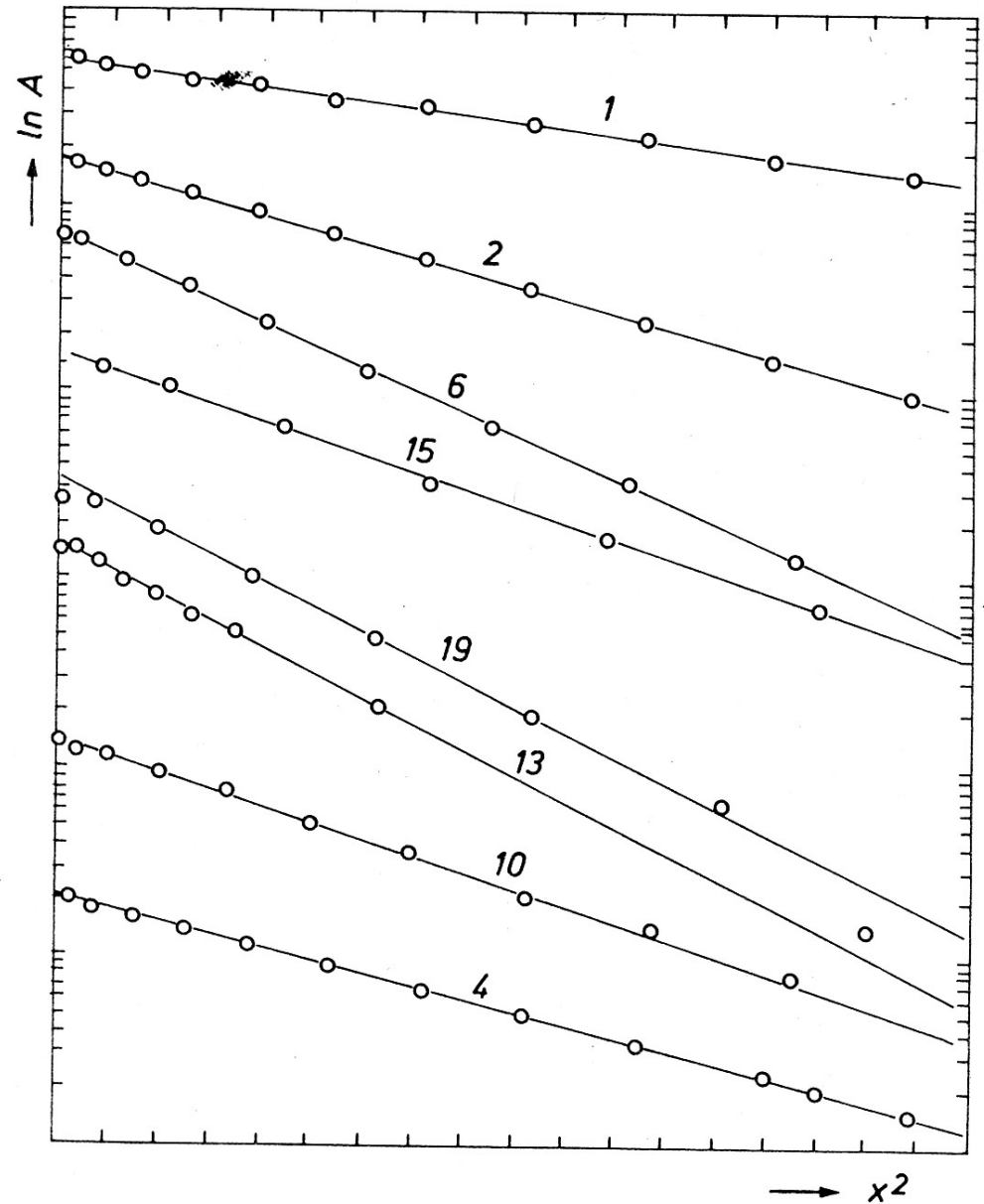


Fig. 2

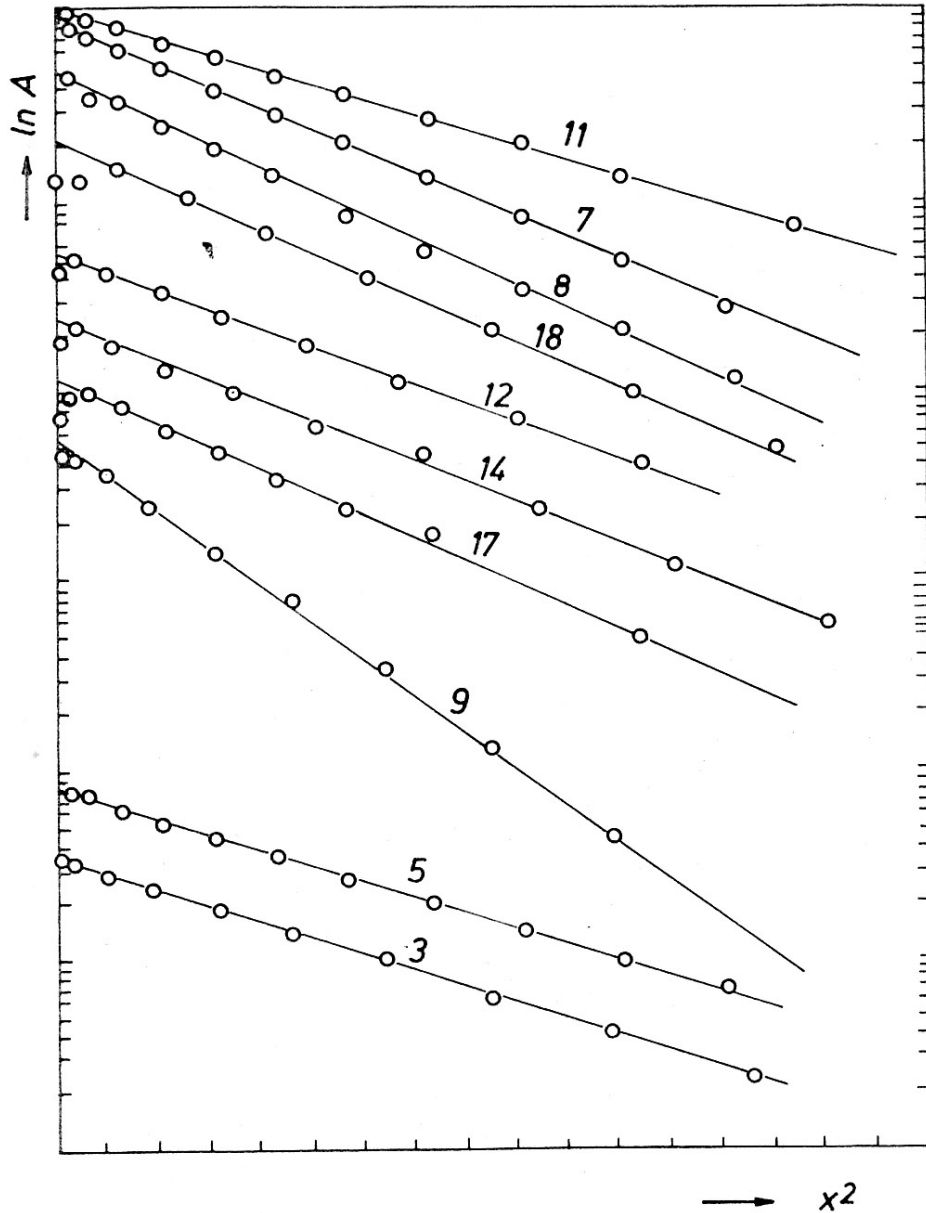


Fig. 3

fizient in Kupfer über mehr als 10 Größenordnungen gemessen (2, 22, 23, 24, 25). Fig. 4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion in der Arrheniusdarstellung $\ln D$ über $1000/T$. Die gestrichelt eingezeichnete Arrheniusgerade von Rothman und Peterson mit $D_0 = 0,78 \text{ cm}^2/\text{sec}$ und $Q = 2,19 \text{ eV}$, angepasst an die Hochtemperaturmessungen zwischen 700° und 1060°C , beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion nur bei hohen Temperaturen. Eine Arrheniusgerade mit $D_0 = 0,35 \text{ cm}^2/\text{sec}$ und $Q = 2,11 \text{ eV}$, angepasst an die Werte von Rothman und Peterson und die in dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizienten, zeigt systematische Abweichungen von der gemessenen Temperaturabhängigkeit bei ganz hohen und ganz tiefen Temperaturen (siehe Fig. 5).

Die beiden Bilder zeigen ausserdem, dass sich die in dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizienten ohne Stufe an die Hochtemperaturmessungen anschliessen. Das beweist, dass die in dieser Arbeit angewandte Messmethode zu gleichen Diffusionskoeffizienten führt wie Präzisionsmessungen mit mechanischer Schichtabtragung bei hohen Temperaturen. Von Lam wurden mit einem elektrochemischen Schichtabtragungsverfahren drei Punkte zwischen 340° und 380°C gemessen; seine Werte stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit den Werten dieser Arbeit überein (26).

Mehrer und Seeger werteten die von Rothman und Peterson durchgeführten Hochtemperaturmessungen zusammen mit Isotopieeffektmessungen aus. Sie fanden als Temperaturabhängigkeit eine gekrümmte Arrheniusdarstellung infolge eines Beitrages von Doppelleerstellen zur Selbstdiffusion und einer schwachen Temperaturabhängigkeit von Leerstellenenergien und -entropien. Sie beschreiben die Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion nach folgender Gleichung:

$$\ln D = \underbrace{-\frac{Q_1}{kT} + \ln D_{10}}_A + \underbrace{2\alpha \left(\ln \frac{T}{T_0} - \frac{T-T_0}{T} \right)}_B + \ln \left(1 + D_{21} \exp \left(-\frac{Q_{21}}{kT} \right) \right) \quad (2)$$

wobei

$$Q_1 = E_{1V}^F + E_{1V}^M$$

$$Q_{21} = E_{1V}^F - E_{1V}^M + E_{2V}^M - E_{2V}^B$$

D_{10} = präexponentieller Faktor des Einfachleerstellenanteils

D_{21} = Verhältnis der präexponentiellen Faktoren von Einfach- und Doppelleerstellen

2α = Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusionsparameter

T_0 = Referenztemperatur

Teil A repräsentiert die Temperaturabhängigkeit, Teil B den Doppelleerstellenanteil.

Wie Fig. 4 zeigt, beschreibt die Extrapolation von Mehrer und Seeger allein aus den Hochtemperaturdaten die gemessene Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion über einen weiten Temperaturbereich ziemlich gut.

Das Ergebnis einer neuen Analyse der gemessenen Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion nach dem Verfahren von Mehrer und Seeger zeigen Fig. 6, a, b, c, d. Dabei wurden die Hochtemperaturdaten von Rothman und Peterson und die in dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizienten zugrundegelegt. (Diffusionskoeffizienten unterhalb 350°C wurden wegen der nichtlinearen Diffusionsprofile nicht berücksichtigt; die grössere Genauigkeit der Hochtemperaturmessungen wurde durch Gewichtungsfaktoren von 4:1 in der Rechnung aufgewogen.) Die mittlere quadratische Abweichung hat bei $D_{21} = 20$ ein Minimum. Dieses Minimum ist jedoch so flach, dass

auch Kombinationen von D_{10} , Q_1 und Q_{21} zu D_{21} -Werten in der Nähe des Minimums physikalisch zulässig sind. Der gestrichelte zweite Lösungsweig bei grösseren D_{21} -Werten kann ausgeschlossen werden, da ein so grosser Doppelleerstellenanteil mit dem gemessenen Isotopieeffekt nicht vereinbar ist.

Der ausgezogene Lösungsweig enthält einen grösseren Doppelleerstellenanteil, als die alleinige Analyse der Hochtemperaturdaten ergab. Das widerspricht den bisherigen Messungen des Isotopieeffektes von 1060° bis 890°C nicht (2), wenn man bei der Wanderung der Doppelleestelle eine teilweise Dissoziation oder atomare Sprünge in Übernächste-Nachbarn-Positionen berücksichtigt. Die Notwendigkeit hierfür hat sich in der Analyse neuer Messungen der Selbstdiffusion in Silber ebenfalls gezeigt (7).

Tabelle 1 - Selbstdiffusionskoeffizienten in Kupfer

Nr.	Temp. in °C	D(cm ² /sec)	Messfehler in %	Diff. in Argon: A Vakuum: B	Diff. zeit in sec.
1	632.0	6.2 x 10 ⁻¹³	12	A	900
2	594.5	1.95 x 10 ⁻¹³	12	A	800
3	563.0	6.1 x 10 ⁻¹⁴	10	A	1.200
4	535.5	1.9 x 10 ⁻¹⁴	10	A	3.600
5	522.0	1.55 x 10 ⁻¹⁴	10	A	3.700
6	520.0	1.2 x 10 ⁻¹⁴	10	A	900
7	512.0	8.8 x 10 ⁻¹⁵	10	A	7.900
8	483.0	2.8 x 10 ⁻¹⁵	10	A	16.800
9	458.0	9.6 x 10 ⁻¹⁶	10	A	65.000
10	442.0	4.8 x 10 ⁻¹⁶	10	V	60.000
11	420.7	1.5 x 10 ⁻¹⁶	10	A	85.800
12	406.5	6.9 x 10 ⁻¹⁷	10	V	78.000
13	392.7	3.4 x 10 ⁻¹⁷	10	A	77.700
14	378.5	2.16 x 10 ⁻¹⁷	10	V	158.000
15	358.5	5.6 x 10 ⁻¹⁸	10	A	182.400
16	323.5	8.4 x 10 ⁻¹⁹	10	V	65.000
17	314.2	5.0 x 10 ⁻¹⁹	12	A	188.000
18	353.2	4.2 x 10 ⁻¹⁸	12	A	163.000
19	301.0	2.9 x 10 ⁻¹⁹	12	A	163.800

Fig. 4

Arrheniusdarstellung der Selbstdiffusion in Kupfer. Die Diffusionskoeffizienten grösser als 10⁻¹² cm²/sec wurden mit mechanischer Schichtabtragung gemessen und als Tracer Cu⁶⁷ verwendet. Die Werte kleiner als 10⁻¹² cm²/sec wurden mit der Sputteringtechnik und Cu⁶⁴ als Tracer gemessen. Der Isotopieeffekt wurde bei der Auftragung berücksichtigt.

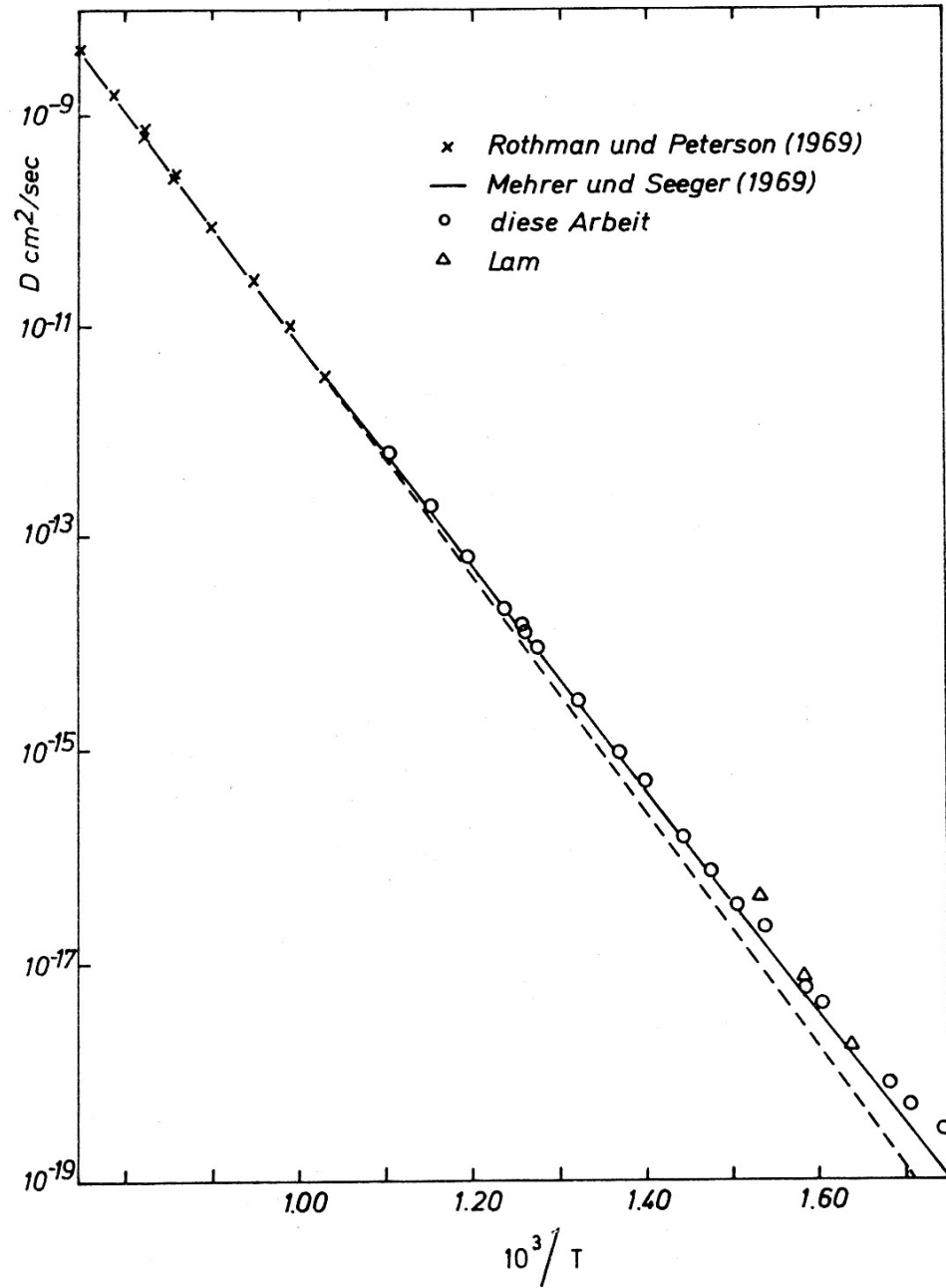


Fig. 4

Fig. 5

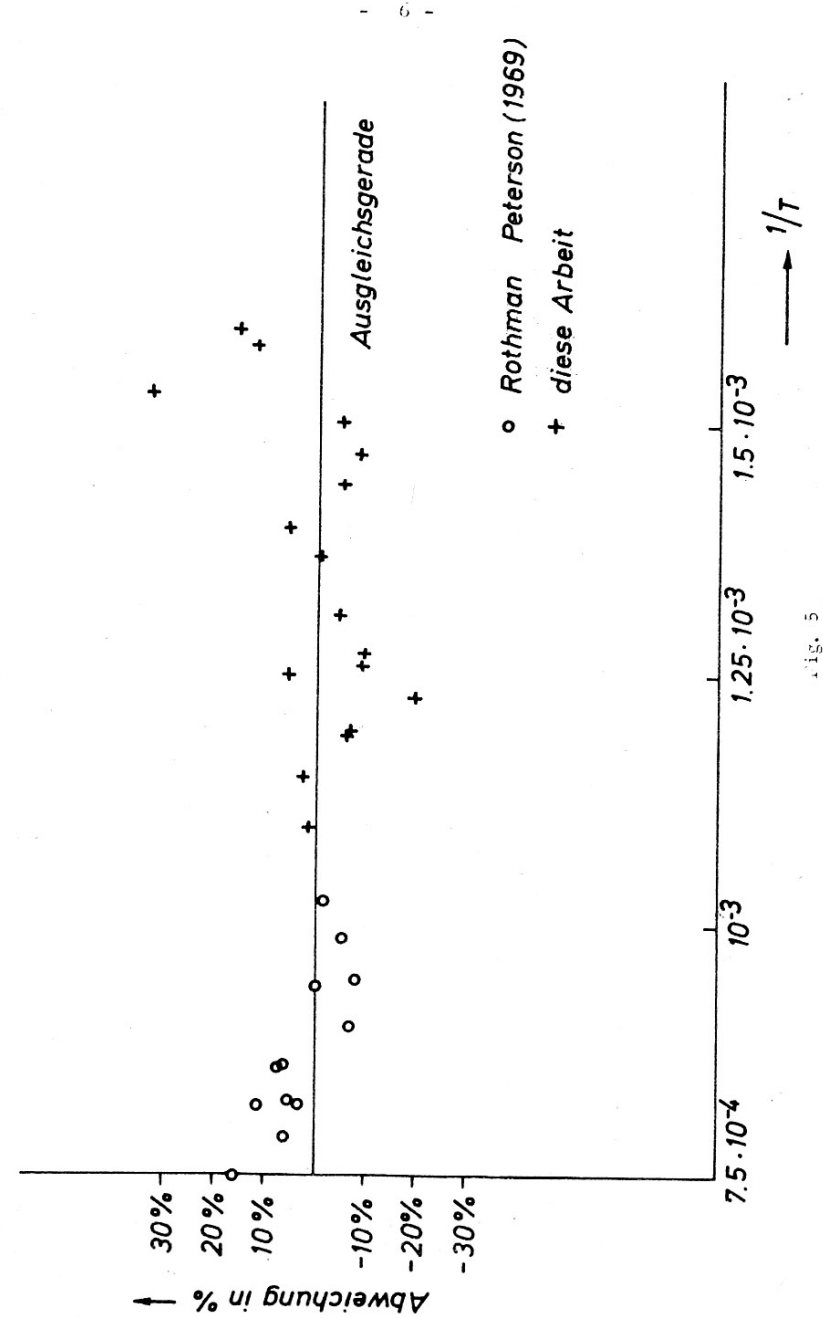
Abweichung der gemessenen Diffusionskoeffizienten in Prozent von einer Arrheniusgeraden mit $D_0 = 0,35 \text{ cm}^2/\text{sec}$ und $Q = 2,11 \text{ eV}$ über der reziproken Temperatur.

Bei ganz hohen und ganz tiefen Temperaturen tritt eine systematische Abweichung von dieser Arrheniusgeraden auf.

Fig. 6

Numerische Anpassung von Gleichung 2 an gemessene Selbstdiffusionskoeffizienten in Kupfer. Zwischen 1060° und 700°C liegen der Rechnung die Werte von (2) zugrunde, zwischen 630° und 350°C die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit.

- Mittlere quadratische Abweichung der numerischen Analyse von den gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten (Minimalwert bezüglich Q_1 , D_{10} und Q_{21} als Funktion von D_{21} und α , Minimum bei $D_{21} = 20$).
- Bildungsenergie plus Wanderungsaktivierungsenergie Q_1 von Einfachleerstellen als Funktion von D_{21} und α bei $T_0 = 400^\circ\text{K}$.
- Präexponentieller Faktor für Einfachleerstellenmechanismus D_{10} als Funktion von D_{21} und α bei $T_0 = 400^\circ\text{K}$.
- "Korrekturfaktoren" Q_{21} und D_{21} für die Selbstdiffusion über Einfachleerstellen durch den Beitrag von Doppelleerstellen zur Selbstdiffusion.



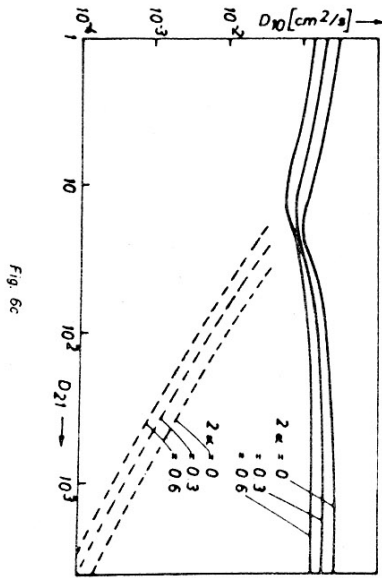


Fig. 6c

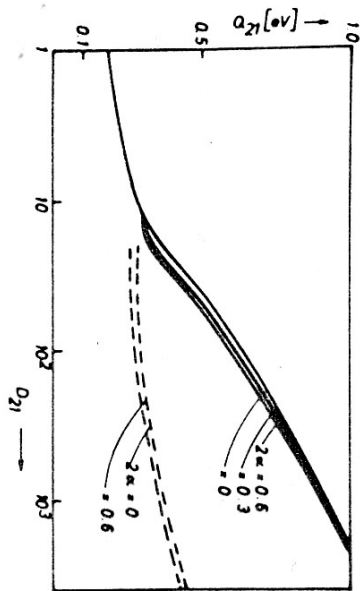


Fig. 6d

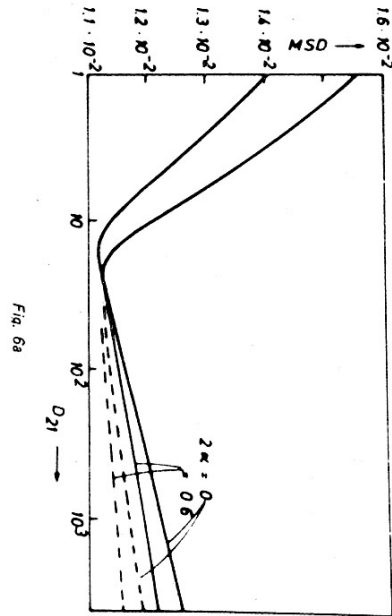


Fig. 6a

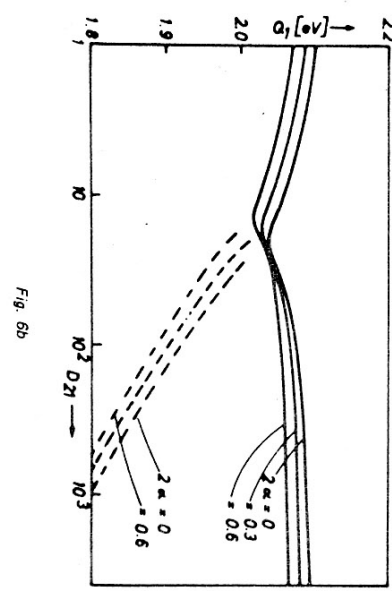


Fig. 6b

V. Zusammenfassung

Mit der Methode des Sputtering lassen sich atomar dünne Schichten von Festkörperoberflächen entfernen und die abgesputterten Atome bzw. Moleküle zu einem hohen Prozentsatz auffangen. Eine Zerstörung des Kristallgitters durch den Ionenbeschuss tritt bei Ionenenergien von nur wenigen hundert eV nicht auf.

Die Genauigkeit der Bestimmung von Diffusionsprofilen ist praktisch nur durch die absolute Dickenmessung begrenzt. Die Homogenität der Sputtergeschwindigkeit über einem Probendurchmesser von 1 cm ist vergleichbar mit der Präzision spanabhebender Schichtabtragsverfahren.

Die hier vorgelegten Messungen der Selbstdiffusionskoeffizienten in Kupfer reichen zusammen mit früheren Messungen über einen Bereich von mehr als 10 Größenordnungen. Die Arrheniusdarstellung der Selbstdiffusion zeigt eine Krümmung zu größeren Diffusionskoeffizienten hin und lässt sich beschreiben mit einem Beitrag von Doppelleerstellen zur Selbstdiffusion bei hohen Temperaturen und möglicherweise einer schwachen Temperaturabhängigkeit der Energien und Entropien für Wanderung und Bildung von Einfachleerstellen.

Literaturverzeichnis

- (1) N. L. Peterson, Solid State Physics 22, Hrsg. F. Seitz und D. Turnbull, Academic Press, New York (1968)
- (2) S. J. Rothman, N. L. Peterson, phys. stat. sol. 35, 305 (1969)
- (3) H. Mehrer, A. Seeger, phys. stat. sol. 35, 313 (1969)
- (4) I. K. MacKenzie, T. L. Khoo, A. B. McDonald, B. T. A. McKee, Phys. Rev. 19, 946-948 (1967)
- (5) W. Rupp, V. Emert, R. Sizmann, phys. stat. sol. 33, 509 (1969)
- (6) T. Andersen, G. Sorensen, Canad. J. Phys. 46, 483 (1968)
- (7) Nghi Q. Lam, S. J. Rothman, H. Mehrer, L. J. Nowicki, phys. stat. sol. 57, 225 (1973)
- (8) P. G. Shewman, Diffusion in Solids, McGraw-Hill Book Comp., New York (1963)
- (9) D. Graham, Rev. of Scientific Instr. 40, 7, 897 (1969)
- (10) J. L. Whitton, J. Appl. Phys. 36, 3917 (1965)
- (11) W. R. Grove, Phil. Trans. Roy. Soc. London, 142, 87 (1852)
- (12) Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill (1970)
- (13) M. Ardenne, Tabellen zur angewandten Physik Bd. 1, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften (1962)
- (14) K. L. Chopra, M. R. Randlett, Rev. of Scientific Instr. 38, 8 (1967)
- (15) G. Carter, I. S. Calligan, Ion Bombardment of Solids, Heinemann Educational Books Ltd., London (1968)
- (16) S. Tolansky, Multiple beam interferometry of surfaces and films, Oxford Clarendon Pr. (1949)
- (17) F. W. Young Jr., J. R. Savage, J. Appl. Phys. 35, 1917 (1964)
- (18) J. S. Ahearn Jr., J. P. Monaghan Jr., J. W. Mitchell, Rev. of Scientific Instr. 41, 1853 (1970)
- (19) E. W. Hart, Acta metall. 5, 597 (1957)
- (20) P. Reimers, phys. stat. sol. 22, K 27 (1967)
- (21) C. A. Roulet, Surface Science 36, 295 (1973)
- (22) A. Kuper, H. Letaw Jr., L. Slifkin, E. Sonder, C. T. Tomi-

- zuka, Phys. Rev. 96, 1224 (1954)
- (23) M. C. Inman, D. Johnston, W. L. Mercer, R. Shuttleworth, in: Radioisotope Conf. 1954, Ed. J. E. Johnston, Butterworths, London (1954)
 - (24) M. Beyeler, Y. Adda, J. Phys. 29, 345 (1968)
 - (25) D. Bartdorff, Dissertation TU Berlin, Nov. 1970
 - (26) Nghi Q. Lam, private Mitteilung

Lebensdaten

Karl Maier wurde am 17.12.1944 in Lauterburg (Kreis Aalen) geboren.

Im März 1965 Abitur am Schubartgymnasium in Aalen.

Industriepraktikum

WS 65/66 bis WS 70/71 Studium der Physik an der Universität Stuttgart; 1970 Diplomarbeit am Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart unter der Leitung von Herrn Professor Dr. A. Seeger mit dem Abschluss des Studiums als Diplom-Physiker.

Seit Februar 1971 Stipendium am CCR Euratom in Ispra (Italien).

Verheiratet seit Dezember 1969.