# Grundlagen passiver elektronischer Bauelemente

# Grundlagen passiver elektronischer Bauelemente

Ausgewählte Beiträge · Von einem Autorenkollektiv

Mit 361 Bildern und 28 Tabellen

VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie

Leipzig 1973

## Geleitwort

Das Entwicklungstempo des Produktionsvolumens der elektronischen Bauelemente ist z. Z. im Weltmaßstab etwa doppelt so hoch wie das der Elektrotechnik/Elektronik, und dieses entwickelt sich wiederum etwa doppelt so schnell wie das durchschnittliche Produktionsvolumen gemittelt über die gesamte Technik. Aus diesem Grund haben die elektronischen Bauelemente in den letzten Jahrzehnten eine besonders stürmische Entwicklung durchlaufen. Dies bezieht sich insbesondere auf die Erhöhung der Gebrauchswerteigenschaften, die Erhöhung der Zuverlässigkeit und die verbesserten Wirkprinzipien. Dabei sind neue Anwendungsgebiete, Verfahren und Fertigungsmethoden entstanden. Es zeichnet sich immer stärker ab, daß bei Neuentwicklungen elektronischer Bauelemente viele Fachdisziplinen, wie Elektrotechnik, Physik, Chemie und Werkstoffkunde, ihren Beitrag leisten, um zu neuen Ergebnissen, neuen Wirkprinzipien, neuen Technologien oder Werkstoffen zu gelangen. Dies wird auch in der vorliegenden Zusammenfassung sichtbar.

Durch die gemeinsame Bearbeitung dieses Gebietes wurden bald neue Wege erschlossen, die nicht bei den klassischen diskreten Bauelementen stehenblieben. Seit Jahren sind integrierte Schaltungen bekannt, und sie werden heutzutage produktionstechnisch ausreichend beherrscht. Sie integrieren mehrere aktive und passive Bauelemente in den verschiedensten Formen.

Obwohl der integrierte Festkörperschaltkreis auf der Si-Basis noch viele Erweiterungen erwarten läßt, wurde auch im Weltmaßstab der andere Weg, nämlich passive Elemente als Dünn- und Dickschicht-Bausteine zu realisieren, eingeschlagen. Dies ist für die Widerstände erfolgreich abgeschlossen. Die gleiche Prinziplösung für den Kondensator erscheint z. Z. zu teuer, und andere Elemente (Induktivitäten, Wandler) entziehen sich z. Z. noch restlos diesem Trend.

Ein besonderes technisch-ökonomisches Problem stellt die Verbindungstechnik in und für Bausteine dar. In den Bausteinen können aufgedampfte Leiterbahnen elektronische Schaltungen verbinden. Dabei tritt das Problem der Dünnschichttechnik sehr stark in das anwendungstechnische Blickfeld. Die auf diesem Gebiet erzielten wissenschaftlich-technischen Erkenntnisse sind besonders bei den aktiven Halbleiterbauelementen schnell zur Anwendung gekommen. Es hat sich damit eine gewisse Kluft zwischen den passiven und aktiven elektronischen Elementen der gleichen Gerätegeneration herausgebildet. Das teilweise Verharren bei der konservativen Fertigungsweise und auch die geringere Entwicklungskapazität des zuständigen Industriezweiges führten dazu, daß der entwicklungsmäßige Nachholebedarf besonders hier eine objektive Notwendigkeit geworden ist. Es war daher das Anliegen des Problemseminars und des nachfolgenden Symposiums „Probleme passiver Bauelemente", insbesondere Mitarbeiter des Bauelementesektors mit neueren Erkenntnissen und Grundlagen vertraut zu machen. Dabei wurden sowohl der fachspezifische Anteil als auch die Grundlagen stark in den Vordergrund gerückt.



Die Herstellung, Untersuchungsmethodik und Meßtechnik dünner Schichten standen im Mittelpunkt der Diskussionsberatungen. Der Werkstoff- und Bauelementediagnostik wurde ein breiter Raum gewidmet. Die gehaltenen Vorträge und lebhaften Diskussionen, die von einem breiten Kreis leitender Mitarbeiter aus Praxis und Forschung geboten und besucht wurden, sind als positiv und richtungweisend einzuschätzen. Die dabei zusammengetragenen Ergebnisse haben deshalb eine breitere Bedeutung erlangt und gehen über den Rahmen der durchgeführten Wissensvermittlung hinaus, so daß der Veranstalter – das Weiterbildungszentrum Elektronische Bauelemente der Sektion Physik-Elektronische Bauelemente an der Technischen Hochschule Karl-Marx-Stadt – das Vortragsmaterial als Tagungsband in einer Buchreihe über die durchgeführten Symposien herausgibt.

Dieser Band ist dazu angetan, eine Grundlage für die wissenschaftlich-technische Erweiterung des Wissens auf dem Gebiet der passiven Bauelemente zu bilden. Der Stoff ist nicht nur Ingenieuren, Technikern und wissenschaftlichen Mitarbeitern dieses Industriezweiges zu empfehlen. Er hat darüber hinaus gleiche Bedeutung für Hersteller und Anwender elektronischer Bauelemente. Die bisher z. T. gezogene Grenze zwischen den aktiven und passiven Bauelementen wird durch die hier aufgeworfene Thematik der dünnen Schichten von der Seite der Herstellung immer stärker abgebaut, da die sich abzeichnenden Wirkungsprinzipien für beide Richtungen Gültigkeit haben.

Prof. Dr.-Ing. habil. H. Höft
TH Karl-Marx-Stadt
Sektion Physik – Elektronische Bauelemente

Dr. rer. nat. G. Hahn
Kombinat VEB Elektronische Bauelemente
Kondensatorenwerk Freiberg

## Inhaltsverzeichnis

*H.-D. Langer* und *H. G. Schneider*
**Einleitende Bemerkungen** ..... 13

Philosophische Betrachtungen

*G. Schulz*
**Bemerkungen zur Historizität und zum Ursprung der Naturgesetze** ..... 17
1. Historizität der Naturgesetze ..... 17
2. Ursprung der Naturgesetze ..... 24

Mathematische Probleme

*G. Härtler*
**Statistische Versuchsplanung und -auswertung** ..... 32
1. Einleitung ..... 32
2. Aufgaben der statistischen Versuchsplanung ..... 33
3. Statistische Versuchsplanung bei linearen Hypothesen ..... 34
4. Die Methode der Wirkungsflächen ..... 36
5. Schlußbetrachtungen ..... 38

*R. Lang* und *H. Walther*
**Graphentheorie und ihre Anwendung bei gedruckten Schaltungen** ..... 40
1. Der Satz von Kirchhoff und Trent ..... 40
2. Problem der Bestimmung eines Minimalgerüstes ..... 41
3. Gedruckte Schaltungen ..... 43

Festkörper-physikalische, chemische und Werkstoffprobleme

*G. Lehmann*
**Die Elektronenstruktur von reinen und kompakten Metallen** ..... 48
1. Einleitung ..... 48
2. Allgemeine Aussagen ..... 49
3. Experimentelle Untersuchungen ..... 62
4. Konkrete Rechnungen ..... 75

*P. Rennert*
**Die Elektronenstruktur von kompakten Metallegierungen** ..... 81
1. Problemstellung ..... 81
2. Aufbau von Legierungen ..... 81
3. Grundlagen ..... 83



4. Intermetallische Verbindungen ..... 85
5. Verdünnte Legierungen ..... 89
6. Ungeordnete Legierungen ..... 89
7. Hume-Rothery-Regel ..... 90

*H.-D. Langer*
**Realstruktur und elektrische Eigenschaften von dünnen Metallschichten** ..... 93
1. Einleitung ..... 93
2. Charakterisierung der Metalle und Legierungen ..... 93
3. Bemerkungen zu den Realstrukturphänomenen dünner Schichten ..... 97
4. Theoretische Ansätze zur Beschreibung des Zusammenhanges zwischen Realstruktur und elektrischen Eigenschaften dünner Metall- und Legierungsschichten 103
5. Schlußfolgerungen ..... 121

*H. Böttger*
**Bandstruktur kristalliner und Elektronenzustände vorkristalliner Isolatorschichten** 125
1. Einleitung ..... 125
2. Elektronenzustände in kristallinen Festkörpern ..... 126
3. Elektronenzustände in amorphen Festkörpern ..... 127
4. Elektronentransport in Isolatorschichten ..... 142
5. Schlußbemerkungen ..... 148

*Z. Bodó*
**Raumladungsbegrenzte Ströme in Isolatoren** ..... 149

*G. Hahn*
**Ausbildung und dielektrische Eigenschaften von Aluminiumoxidschichten** ..... 165
1. Luftoxidschicht ..... 167
2. Chemisch erzeugte Schichten ..... 169
3. Anodische Oxidschichten ..... 169
4. Schichtdicken und Untersuchungsverfahren ..... 172
5. Zusammenfassung ..... 176

*B. Licznerski*
**Stand, Entwicklungsrichtungen und Materialfragen auf dem Gebiet der Dünnschichtkondensatoren** ..... 177

*M. Starke*
**Herstellung und nichtelektrische Eigenschaften von dünnen organischen Schichten** 182
1. Einleitung ..... 182
2. Substanzauswahl ..... 183
3. Herstellungsverfahren ..... 184
4. Schichtstruktur ..... 187
5. Nichtelektrische Eigenschaften ..... 189
6. Zusammenfassung ..... 191

*C. Hamann*
**Leitungsmechanismen in dünnen organischen Schichten** ..... 192
1. Einleitung ..... 192
2. Welche elektrischen Eigenschaften können an organischen Stoffen gemessen werden? ..... 193
3. Welche experimentellen Ergebnisse liegen vor? ..... 194
4. Bekannte Anwendungen organischer dünner Schichten ..... 197
5. Die energetische Struktur organischer Stoffe ..... 198

6. Die Eigenleitungen in organischen Stoffen ..... 199
7. Organische Substanzen unter Wirkung hoher elektrischer Felder ..... 203

*H. Höft* und *K. Liegmann*

**Elementarprozesse an elektrischen Kontakten einschließlich der elektronischen Eigenschaften lösbarer Metall-Metall-Übergänge** ..... 206

1. Einführung ..... 206
2. Phänomene an ruhenden lösbaren Kontakten ..... 207
3. Abhebekontakte ..... 220

Technologische Probleme

*H.-J. Teuschler*

**Mikroelektronische Bauelemente in integrierter Dickschichttechnik** ..... 231

1. Einführung ..... 231
2. Kurze Beschreibung der Technologie ..... 232
3. Physikalische Daten ..... 235
4. Anwendung ..... 236
5. Schlußbemerkung ..... 237

*J. Katona*

**Technologische Fragen bei der Herstellung von integrierten Dünnschichtschaltungen** 236

1. Einführung ..... 238
2. Untersuchung der Substrate ..... 239
3. Untersuchung der Kondensatoren ..... 240
4. Untersuchung der Widerstände ..... 242
5. Untersuchung der Kontakte ..... 245
6. Einsetzen der Hybrid-Elemente ..... 246
7. Die Verkapselung ..... 250
8. Die Zuverlässigkeit der Mikro-Schaltkreise ..... 252

*K. Biebach*

**Zur Technologie von Schichtwiderständen** ..... 255

1. Einleitung ..... 255
2. Technisch-ökonomische Betrachtungen zur Produktion von Festwiderständen 256
3. Physikalisch-technische Probleme der Herstellung von Widerstandsschichten ... 262

*O. Fiedler*

**Stand und Entwicklungstendenzen der Zerstäubungstechnik in der Mikroelektronik** 270

*W. Riedl*

**Probleme der Restgasadsorption bei der Vakuumaufdampfung von SiO- und Metallschichten** ..... 286

1. Aktivierte Adsorption bei der Kondensation der SiO-Schichten ..... 286
2. Restgas-Beeinflussung der kritischen Oberflächen-Massendichte bei Gold- und Eisenschichten, bei der der Beginn der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet wird 293

*J. Kristek*

**Moderne Methoden zur Züchtung von Saphireinkristallen** ..... 296

1. Einleitung ..... 296
2. Verneuil-Verfahren ..... 297
3. Czochralski-Verfahren ..... 298



4. Zonenschmelztechnik ..... 300
5. Technik der gerichteten Erstarrung ..... 305
6. Züchtung aus Hochtemperaturlösungen ..... 306
7. Züchtung aus Hochdrucklösungen ..... 308
8. Züchtung aus der Gasphase ..... 309

*J. Katona*

**Untersuchungen an magnetischen Dünnschichtspeichern** ..... 311

1. Einführung ..... 311
2. Vakuumaufgedampfte Flachmatrix-Speicher ..... 311
3. Drahtnetz-Speicher ..... 315

Probleme der physikalischen und chemischen Meß- und Analysentechnik

*J. Heydenreich*

**Elektronenoptische Untersuchungstechnik für Werkstoffe und Bauelemente** ..... 319

1. Einleitung ..... 319
2. Feinbereichsbeugung ..... 322
3. Reflexionsbeugung ..... 325
4. Netzebenenabbildung ..... 327
5. Abbildung von Kristallbaufehlern durch Beugungskontrast ..... 329
6. Oberflächendekoration ..... 332
7. Raster-Elektronenmikroskopie ..... 336
8. Spiegel-Elektronenmikroskopie ..... 341
9. Emissionsmikroskopie ..... 348
10. Zusammenfassung ..... 352

*O. Brümmer*

**Grundlagen und Fortschritte der mikroanalytischen Werkstoffdiagnostik** ..... 356

1. Einleitung ..... 356
2. Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe ..... 356
3. Röntgenmikroanalyse ..... 359
4. Rastertechnik ..... 363
5. Anwendungsbeispiele für einige Wechselwirkungsphänomene ..... 365

*T. Kormány*

**Untersuchung anodischer Oxidschichten mit Hilfe von elektronenmikroskopischen, Röntgenbeugungs- und Elektronenmikrosondenmethoden** ..... 374

1. Elektronenmikroskopische Verfahren ..... 375
2. Röntgenbeugungsverfahren zur Untersuchung von anodischen Oxidschichten ... 382

*H. Hobert*

**Moderne Methoden zur Untersuchung der Struktur von Chemisorptionsschichten auf Festkörperoberflächen** ..... 388

1. Einleitung ..... 388
2. Physisorption – Chemisorption ..... 388
3. Charakterisierung von Adsorptionsschichten ..... 389
4. Untersuchungsmethoden der Chemisorption ..... 390

*H.-G. Neumann*

**Mechanische Spannungen in dünnen Schichten** ..... 406

1. Einleitung ..... 406
2. Thermische Spannungen ..... 406

3. Eigenspannungen ..... 408
4. Alterungserscheinungen ..... 409

*D. Schäfer*

**Mechanische Spannungen in dünnen ZnSe- und $Al_2O_3$-Schichten** ..... 414

1. Einleitung ..... 414
2. Methoden zur Spannungsmessung ..... 414
3. Mechanische Spannungen in ZnSe- und $Al_2O_3$-Schichten ..... 419

*W. Helmert*

**Meßtechnik an dünnen Isolierschichten** ..... 422

1. Dickenmessung ..... 422
2. Homogenität und pin hole-Dichte ..... 424
3. Elektrische Volumenleitfähigkeit in dünnen Isolierschichten ..... 427

*M. Vértesy*

**Anwendung der anodischen Behandlung zur Prüfung von Bauelementfertigungsprozessen** ..... 431

1. Die Anwendung des an der Si-Oberfläche ausgebildeten anodischen Oxidfilmes 431
2. Ausbildung anodischer polykristalliner Si-Filme ..... 433

Namenverzeichnis ..... 442

Stoffverzeichnis ..... 446

Sachwörterverzeichnis ..... 448

# Realstruktur und elektrische Eigenschaften von dünnen Metallschichten

Von *H.-D. Langer*

Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt (jetzt: VEB Kondensatorenwerk Freiberg)

## 1. Einleitung

Ein Gitter mit dreidimensional unendlicher Ausdehnung, dessen Atome, Ionen, Moleküle sich zu jedem Zeitpunkt exakt auf den vorgeschriebenen Gitterplätzen befinden und diese vollständig besetzen, bezeichnet man als Idealkristall. Die Realstruktur der dünnen Schicht ist somit gekennzeichnet durch

1. Abweichungen von der Periodizität des Idealkristalles,
2. geringe Ausdehnung in der 3. Dimension,
3. Rauhigkeit der Grenzflächen,
4. chemisch-reaktive Veränderungen an den Grenzflächen und im Volumen,
5. substratspezifisch- und technologisch-artefaktive Veränderungen.

Diese Mannigfaltigkeit der Realstruktur – sie ist auf den sukzessiven Schichtaufbau in einem artfremden Medium auf einer gegebenen Unterlage, gegebenenfalls unter äußeren Zwangszuständen, zurückzuführen – spiegelt sich in den elektrischen Eigenschaften wider, da sie die Gitterstruktur und die Elektronenstruktur in ihren wechselseitigen Beziehungen beinhaltet.
Es ist das Anliegen dieses Beitrages, nach einer Charakterisierung der kompakten Metalle und der Realstrukturphänomene an dünnen Schichten einige theoretische Ansätze zum Zusammenhang zwischen Realstruktur und elektrischen Eigenschaften dünner Metallschichten zu diskutieren.

## 2. Charakterisierung der Metalle und Legierungen

Die Theorie des freien Elektronengases nach *Drude, Lorenz* und *Sommerfeld* [1] liefert für den spezifischen elektrischen Widerstand

$$\varrho = \frac{m_{\mathrm{eff}} v_{\mathrm{F}}}{n\, \mathrm{e}^2 \lambda_{\mathrm{el}}} \tag{1}$$

$m_{\mathrm{eff}}$ effektive Elektronenmasse
$v$ Fermigeschwindigkeit der Elektronen
$n$ Elektronendichte
e Elementarladung
$\lambda_{\mathrm{el}}$ mittlere freie Weglänge der Elektronen

Gl. (1) gilt exakt für isotrope, monovalente Metalle mit einem Leitungsband. Die Temperaturabhängigkeit liefert das Bloch-Grüneisen-Gesetz [2] mit den Näherungen $\varrho(T) \sim T^5$ für $T \ll \theta$ ($\theta$ Debyetemperatur) und $\varrho(T) \sim T$ für $T > \theta$. Nach *Ziman* [1]



gilt für diesen Fall

$$\varrho(T) \approx \frac{0{,}04 \hbar^3 Q n_{\mathrm{a}}^{2/3}}{\mathrm{e}^2 m \mathrm{k} \theta^2} \left(\frac{\sigma_0}{\sigma_{\mathrm{F}}}\right)^2 T \tag{2}$$

$\hbar$ reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
$Q$ Debyeradius
$n_{\mathrm{a}}$ Anzahl der Valenzelektronen pro Atom
$T$ absolute Temperatur
$m$ Atommasse
k Boltzmannkonstante
$\theta$ Debyetemperatur
$\sigma_0$ Konstante[1])

Die Erfahrung lehrt, daß die Beziehung Gl. (2) infolge des fundamentalen Charakters von $\sigma_{\mathrm{F}}$ auch für Metalle näherungsweise Gültigkeit besitzt, für die die Voraussetzungen von Gl. (1), die auch für Gl. (2) zutreffen, nicht erfüllt sind.
In Bild 1 ist der bei Raumtemperatur am kompakten polykristallinen Material gemessene spezifische elektrische Widerstand nach tabellarischen Angaben von *Landoldt-Börnstein* [3] für die Metalle und Halbmetalle über der Gruppennummer bzw. der Summe $\sum_{s+d}$ der $s$- und $d$-Elektronen aufgetragen. Die z. T. recht breiten $\varrho$-Werte-Bereiche berücksichtigen die Streuung der von den unterschiedlichen Autoren angegebenen Meßwerte und die Existenz allotroper Modifikationen (z. B. $\sum$ Mn).

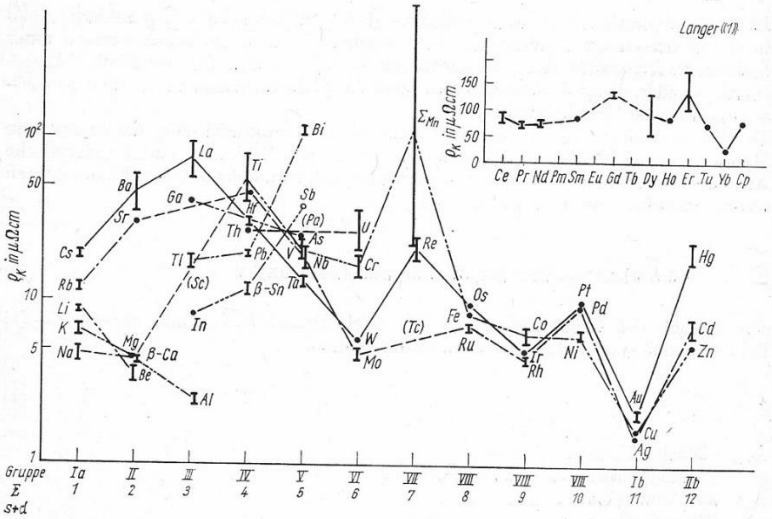


Bild 1. Logarithmische Darstellung des spezifischen elektrischen Widerstands von polykristallinen Metall- und Halbmetallproben in Abhängigkeit von der Gruppennummer bzw. von der Summe der äußeren $s$- und $d$-Elektronen (nach tabellarischen Angaben [3])

[1]) Fläche einer gedachten Fermikugel unter Annahme von $n_{\mathrm{a}}$ freien Elektronen pro Atom, die diese im k-Raum auffüllen.

Die Meßwerte der Metalle einer Periode sind zur näheren Kennzeichnung miteinander durch Geraden verbunden. Bei den monovalenten Metallen ($n_a = 1$) sind zwei Gruppen zu unterscheiden. Die Edelmetalle (Cu, Ag, Au) haben infolge ihrer hohen Debyetemperaturen (vgl. [1]) durchweg niedrigere $\varrho$-Werte als die Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs). Der hohe Betrag von $\varrho$ bei Li rührt wahrscheinlich von einem relativ kleinen $\sigma_F$ her [1], [4]. Infolge der geringen Atommasse $m$ des Na ist dessen $\varrho$ trotz seiner hohen Debyetemperatur recht groß. Die $\varrho$-Zunahme von Na nach Cs ist mit dem umgekehrten Verhalten von $\theta$ zu erklären. Infolge der Überlappung leerer $p$- und gefüllter $s$-Bänder sind die divalenten Metalle ($n_a = 2$) metallische Leiter, von denen die Metalle Ba, Sr und Hg eine kleine Fermifläche besitzen. Letztere ist dagegen groß bei den übrigen zweiwertigen Metallen (Be, Mg, $\beta$-Ca, Zn, Cd).

Das gleiche trifft für Al zu, während $\sigma_F$ bei den übrigen dreiwertigen Metallen zum La hin ebenso wie in den Elementfolgen $\beta$-Sn, Pb und As, Sb und Bi stark abnimmt. Die damit verbundene $\varrho$-Zunahme wird durch hohe Debyetemperaturen unterstützt.

Außer Th und U gehören die restlichen Elemente in Bild 1 zu den Übergangsmetallen, bei denen Zweibandleitung auftritt (s. unten). Für diese sind also die Voraussetzungen für die Gültigkeit von Gl. (2) sehr stark verletzt. Infolge der universellen Bedeutung der Fermifläche sind natürlich Zusammenhänge zwischen den charakteristischen Schwankungen von $\varrho$ in Bild 1 und $\sigma_F$ vorhanden.

Typische quantitative Abweichungen von Gl. (2) sind auf die Elektron-Phonon-Interbandstreuung zurückzuführen. Dieser Streueffekt wird anhand von Bild 2 diskutiert, in dem schematisch die Bandenergien des $s$- und des $d$-Bandes über dem Wellenzahlvektor $\mathfrak{k}$ aufgetragen sind. Beide Bänder sind teilweise gefüllt und

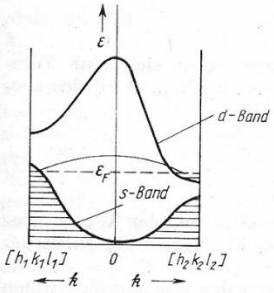


Bild 2. Schematische Darstellung der Überlappung zweier Bänder im $\mathfrak{k}$-Raum. Die dreidimensionale Situation wird durch Auftragung in zwei unterschiedlichen $\mathfrak{k}$-Richtungen angedeutet. Ein Pfeil kennzeichnet den Elektronenübergang vom $s$- in das $d$-Band

überlappen sich in der Umgebung der Fermienergie $\varepsilon_F$. Der Pfeil weist auf den möglichen phononenassistierten Übergang aus dem $s$- in das $d$-Band hin. Die Bandstrukturberechnung (siehe z. B. *Mattheis* [5]) ergibt eine viel kleinere Krümmung $\partial^2\varepsilon/\partial\mathfrak{k}^2$ des $d$-Bandes im Vergleich zum $s$-Band. Wegen

$$m_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2}{4\pi^2}\,\frac{1}{\partial^2\varepsilon/\partial\mathfrak{k}^2} \tag{3}$$

$h$ Plancksches Wirkungsquantum

ist die Beweglichkeit der Elektronen im $d$-Band entsprechend klein.

Die Interbandstreuung bedeutet somit eine Zunahme von $\varrho$. Im Unterdiagramm in Bild 1 ist der Vollständigkeit wegen der spezifische elektrische Widerstand der Seltenerdmetalle aufgetragen. Nach [6] ist bei diesen Metallen eine Wechselwirkung



der Leitungselektronen mit gebundenen $f$-Elektronen zu berücksichtigen. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung schließlich spielt nur bei Anwesenheit heißer Elektronen eine Rolle [7].

Zur Einführung des Realstruktureinflusses auf den totalen spezifischen elekrischen Widerstand $\varrho_{\text{tot}}$ führte das „Teilchenkonzept" des quasifreien Elektronstauf die Matthiesensche Regel [1]

$$\varrho_{\text{tot}} = \varrho_g + \sum_i \varrho_i \tag{4}$$

mit

$$\varrho_i = \frac{m_{\text{eff}} v_F}{n\,e^2}\,\frac{1}{\lambda_i} \tag{5}$$

$\varrho_g$ ist der Gitteranteil entsprechend Gl. (1) mit $\lambda_{el} \frown \lambda_{el-ph}$ (mittlere freie Weglänge der Elektron-Phonon-Wechselwirkung).

$\sum_i \varrho_i$ wird als Restwiderstand bezeichnet. $\lambda_i$ ist die mittlere freie Weglänge einer beliebigen separierbaren Wechselwirkung der Elektronen mit einem Realstrukturelement $i$ (z. B. Leerstellen, Fremdatome, Versetzungen, Korngrenzen, Oberfläche).

Die Gln. (1), (3) und (4) führen auf einen Mittelwert $\bar{\lambda}_{el}$ der mittleren freien Weglänge

$$\frac{1}{\bar{\lambda}_{el}} = \frac{1}{\lambda_{el-ph}} + \sum_i \frac{1}{\lambda_i} \tag{6}$$

mit $\bar{\lambda}_{el} \frown \lambda_{el-ph}$ für hohe Temperaturen ($\lambda_i \gg \lambda_{el-ph}$) und $1/\bar{\lambda}_{el} \to \sum_i 1/\lambda_i$ für tiefe Temperaturen ($\lambda_{el-ph} \to \infty$).

Bei näherungsweise temperaturunabhängiger Realstruktur wirkt sich eine Temperaturänderung primär auf $\lambda_{el-ph}$ aus. Für den Temperaturkoeffizient $\alpha_\varrho$ des spezifischen elektrischen Widerstandes der Metalle gilt somit

$$\alpha_\varrho \equiv \frac{1}{\varrho}\,\frac{d\varrho}{dT} > 0 \tag{7}$$

$\alpha_\varrho < 0$ gilt bei einer Wärmebehandlung mit relativ schnell steigender Temperatur in der Regel nur dann, wenn drastische irreversible Ausheilvorgänge die Elektron-Phonon-Wechselwirkung überkompensieren.

Berücksichtigt man die mögliche Austauschwechselwirkung der Leitungselektronen mit leeren bzw. besetzten lokalisierten Elektronenzuständen (z. B. Adsorbat- oder Grenzflächenzustände), so kann $\alpha_\varrho < 0$ auch thermisch reversibel beobachtet werden. Diesen Effekt wird man jedoch wegen Gl.(6) meist nur bei tiefen Temperaturen beobachten können. Zu einem vollständigeren Verständnis des Realstruktureinflusses auf $\varrho_{\text{tot}}$ führt das „Wellenkonzept", das Reflexions-, Brechungs- und Beugungseffekte an ein- und mehrdimensionalen Realstrukturelementen zu berücksichtigen gestattet. Ansätze hierfür sind in [1] zu finden.

Zu beachten sind ferner typische Elektronenstruktureffekte. Bei Legierungen der $d$-Übergangsmetalle können z. B. spinmagnetische Wechselwirkungen zu einer Zunahme des spezifischen elektrischen Widerstandes führen [8]. Zu dem gleichen Ergebnis führt die sogenannte Resonanzstreuung dieser Legierungen, wenn sich teillokalisierte $d$-Zustände eines der Legierungspartner unmittelbar oberhalb der Fermi-

energie der Legierung befinden (s. Bild 3). Die Widerstandserhöhung infolge der Austauschwechselwirkung der Leitungselektronen mit den $d$-Zuständen ist drastisch (s. Bild 4).

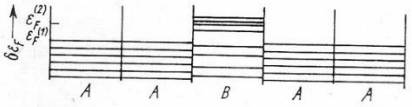


Bild 3. Modell der Energieniveauverteilung in einer binären Legierung von Übergangsmetallen (s. in [9]). Mit steigender Konzentration der Komponente $B$ verlagert sich die Fermienergie nach oben (starres Bändermodell!), so daß die Leitungselektronen mit den lokalisierten $d$-Zuständen der $B$-Komponente in Austauschwechselwirkung treten

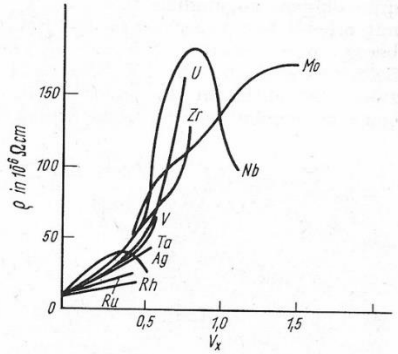


Bild 4. Darstellung des spezifischen elektrischen Widerstands von Palladiumlegierungen in Abhängigkeit von dem Produkt $V_x$ aus Wertigkeit und Atomkonzentration des Legierungspartners nach *Catterall* und *Bakker* [9]. Die drastische Widerstandszunahme tritt nur beim Zulegieren eines Übergangsmetalls auf

## 3. Bemerkungen zu den Realstrukturphänomenen dünner Schichten

Zur dünnen Schicht führen grundsätzlich zwei Wege, nämlich die Abdünnung einer kompakten Probe und, wovon hier die Rede sein soll, der sukzessive Aufbau der Schicht auf einer gegebenen Trägerunterlage. Obgleich die Anzahl der Varianten der zuletzt genannten Schichtherstellungstechnologie infolge der großen technischen Einsatzbreite fast unüberschaubar ist, arbeiten die meisten fernab von den Gleichgewichtsbedingungen. Das hat zur Folge, daß die Schichtrealstruktur – um mit dem kompakten Material zu vergleichen – eher der einer unter extremen Bedingungen abgeschreckten bzw. intensiv neutronenbestrahlten bzw. an die Bruchgrenze plastisch deformierten Probe oder im anderen Fall der eines feindispersen Sinterkörpers nahe kommt, der hochreaktiven Medien ausgesetzt worden ist. Es ist deshalb nicht zu verwundern, wenn man von einem vollen Verständnis der Dinge hier wie dort noch weit entfernt ist.

Die alleinige Anwesenheit der Schichtgrenzflächen führt auf eine Subbandaufspaltung der Elektronen- und Phononenenergiespektren [10], [11], die mindestens bei Keim-, Insel- und sehr dünnen geschlossenen Schichten die Vergleichbarkeit mit dem kompakten Material in Frage stellt. Obendrein steigt der Einfluß von Oberflächenzuständen [12] infolge der zunehmenden Wechselwirkungswahrscheinlichkeit mit den Leistungselektronen und Phononen bei abnehmender Schichtdicke. In gleicher Richtung nimmt die Gitterkonstante zu [13], was im Zusammenwirken mit dem ausgeprägten Einbau von atomaren bis dreidimensionalen Gitterfehlern zu einer im Vergleich zum kompakten Material geringeren spezifischen Dichte und größeren mechanischen Festigkeit der dünnen Schichten führt [14], [15].



Die Schichtrealstruktur wird gerade im Frühstadium der Schichtbildung häufig in entscheidender Weise fixiert. Über die Kinetik der Fehlerbildung ist, soweit die Fehler der unmittelbaren Beobachtung etwa in hochauflösenden Elektronenmikroskopen zugänglich sind, wenig bekannt, da die in-situ-Technik z. T. noch mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden ist. Immerhin gibt es bereits gute Ansätze. So sind der Versetzungseinbau beim Koaleszieren dreier Schichtinseln [16], die Rekristallisation bzw. Umorientierung beim Koaleszieren zweier Schichtinseln [17] sowie die Sekundärkeimbildung [18], um nur einige Beispiele zu nennen, sehr gut bekannte Phänomene der Schichtbildung im Frühstadium.

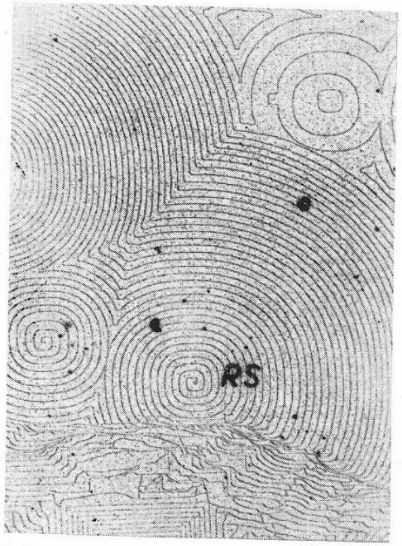


Bild 5. Golddekoration von Abdampfstrukturen auf einer {100}-NaCl-Oberfläche nach *Bethge* [19]. Der Anfangspunkt der Spiralen aus Gold-Partikeln kennzeichnet jeweils den Durchstoßpunkt einer Versetzungslinie

Man muß dabei natürlich die spezielle Restgassituation und den Einfluß des Elektronenbeschusses ebenso wie den des Substrates bzw. äußerer Felder berücksichtigen. Als Beispiel sei hier der Dekorationseffekt in einigen seiner Formen erwähnt:

Die Dekoration der Oberflächengeometrie (s. Bild 5) wird in der Regel gittermechanisch nach *Kossel* [20] und *Stranski* [21] interpretiert. Bekannt ist auch die Dekoration von elektrischen Felddomänen (s. Bild 6) – *Distler* [23] gelang auch die Dekoration von $p$-$n$-Übergängen – und von magnetischen Felddomänen, wie sie z. B. durch quantisierte magnetische Felder an supraleitenden Proben entstehen (s. Bild 7). Auch eine heterogene Vor- bzw. Simultanbelichtung der Substratoberfläche im sichtbaren Spektralbereich [25] bzw. mit Elektronen [26] führt, sicher infolge der gestörten Elektronenverteilung und damit verbundenen elektrischen Felddomänen am Substrat, zu lokalen Keimbildungs- und Schichtwachstumsbesonderheiten. In ähnlicher Weise sollte die Dekoration von Adsorbaten (s. Bild 8) zu interpretieren sein.

Insofern bestimmt der Dekorationseffekt neben der Übersättigung sehr wesentlich die totale und die lokale Inseldichte im Koaleszenzstadium und damit zumindest

die Versetzungs- und Oberflächenstruktur der sehr dünnen Schicht. Im Frühstadium der Schichtbildung erfolgt auch die Anpassung an das Substratgitter. Pseudomorphie [28], Mischphasen- und Legierungsbildung sowie Grenzflächenversetzungs-

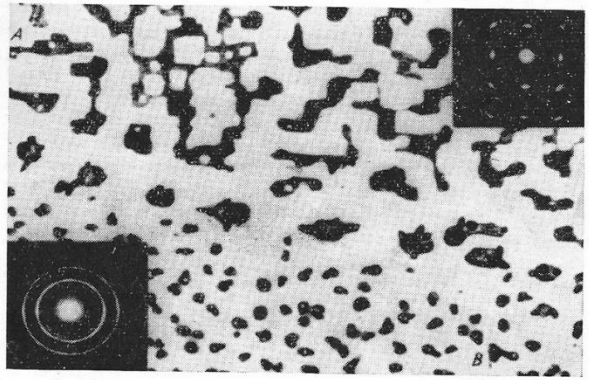


Bild 6. Silberchlorid-Dekoration einer Triglycinsulfat-Oberfläche nach *Distler* [22]. Die Partikeln sind auf der negativen Domäne (Bereich *A*) vorzugsorientiert und auf der positiven Domäne (Bereich *B*) statistisch orientiert

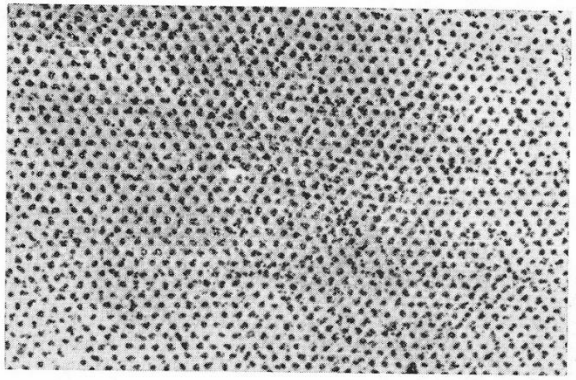

Bild 7. Kobaltdekoration von magnetischen Flußlinien eines Blei-4%-Indium-Supraleiters nach *Essmann* und *Träuble* (s. in [24])

netzwerke führen dabei zur Ausbildung von Gradienten der Gitterkonstante, der chemischen Zusammensetzung und der Versetzungsdichte, die sich auf die Elektronendichte und -beweglichkeit auswirken. Die weitere Ausbildung der Realstruktur mit wachsender Schichtdicke (z. B. die Ausbildung von Wachstumszwillingen, s. Bild 9) bei konstanter Temperatur ist weniger erforscht. Immerhin muß angenommen werden, daß die starke innere Verspannung des Gitters die Triebkraft für Versetzungsreaktionen liefert (z. B. Stapelfehlerbildung durch Aufspalten von Versetzungen in



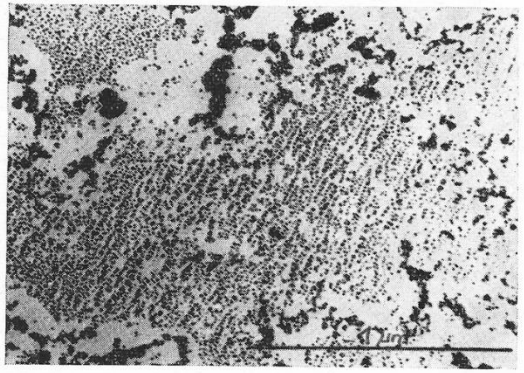

Bild 8. Durch Adsorbate gestörte Golddekoration einer {100}- Wolfram-Oberfläche nach *Langer* [27]. Substrattemperatur: 180 °C, Aufdampfrate: 0,4 Å$s^{-1}$

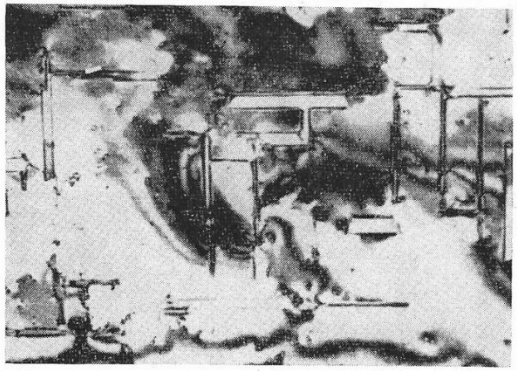

Bild 9. Elektronenmikroskopische Dunkelfeldabbildung einer aufgedampften Gold-Schicht mit Wachstumszwillingen (Substrat: NaCl) [30]

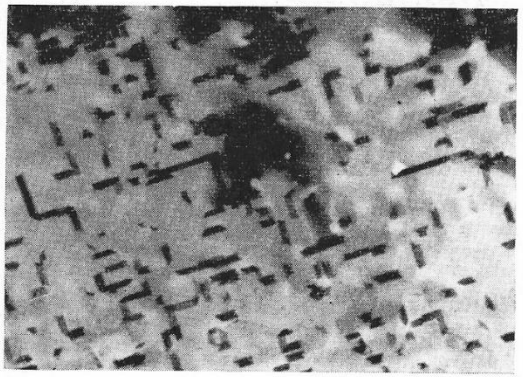

Bild 10. Elektronenmikroskopische Aufnahme einer aufgedampften Gold-Schicht mit Stapelfehlern. Substrat: NaCl, Substrattemperatur: 300 °C, Aufdampfrate: 50 Å $min^{-1}$ [31]

Partialversetzungen, s. Bild 10) und das weitere Kornwachstum beeinflußt. Sieht man von der Möglichkeit der Sekundärkeimbildung ab, so ist mit zunehmender Dicke eine ausgeprägtere Ausbildung von Kornwachstumsflächen zu erwarten. Die Wachstumsfronten der einzelnen Kristallite konkurrieren miteinander. Es setzen sich die Körner durch, bei denen die Normale der Wachstumsfläche (Fläche dichtester Atompackung bzw. niedrigster Anlagerungsenergie) annähernd parallel zur Schichtnormalen ist. Das führt zur Ausbildung von Korngrenzendichtegradienten – der Korndurchmesser nimmt mit steigender Schichtdicke zu – zu Wachstumstexturen und zu einer mikroskopischen Aufrauhung der Schichtoberfläche mit kristallografisch definierten Flächenelementen. Die Aufrauhung kann auch unkristallografisch sein. Das ist um so eher der Fall, je höher die Kondensationsrate und je niedriger die Kondensationstemperatur sind. Die realen Verhältnisse im Fall einer kristallografisch definierten Oberflächenstruktur werden nach Auffassung des Verfassers recht gut durch Bild 11 veranschaulicht, aus dem zugleich die Ausbildung von Reaktionsschichten (chemische

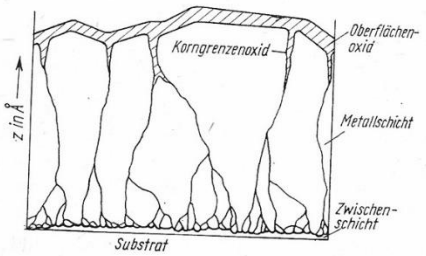


Bild 11. Strukturmodell einer Metallschicht: An Schicht-ober- und -unterseite sowie an den Korngrenzen befinden sich Reaktionsschichten. Das Gefüge wird in Richtung der Oberfläche grobkörniger

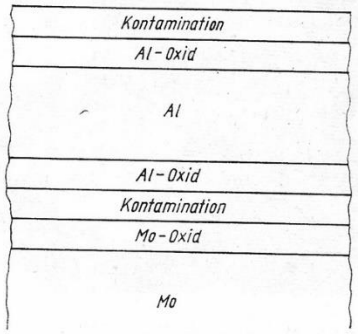


Bild 12. Grenzflächenreaktionsschichten an einer Aluminium-Molybdän-Anordnung. Nachweis mit Hilfe der sekundärionenmassenspektrometrischen Methode nach *Benninghoven* u. Mitarb. [33]

Korrosion) an den Schichtgrenzflächen Restgas/Schicht und Schicht/Substrat sowie an den Korngrenzen schematisch hervorgeht. In einer Arbeit von *Benninghoven* und *Storp* [33] wird diese allgemeingültige Vorstellung am System Al-Mo experimentell belegt. Die hohe Empfindlichkeit der Methode der Sekundärionen-Massenspektrometrie läßt zugleich in sehr anschaulicher Weise die Komplexität dieses Zwischenschichtproblems erkennen (vgl. Bild 12).

Wollte man den tatsächlichen Verhältnissen noch näher kommen, so müßte man die Vielfalt der artefaktiven Mikrodefekte (Risse, Löcher, Kanäle, Einschlüsse u. a.) berücksichtigen, die auf die technologischen Bedingungen zurückzuführen sind.

Infolge der hohen Fehlerdichte in dünnen Schichten erhält man einen erheblichen Überschuß an freier Energie im Vergleich zum kompakten Material, wofür experimentelle Belege vorliegen [34]. Das bewirkt z. B. eine um Größenordnungen höhere Reaktionsrate bei chemischen Vorgängen an der Schicht.

Für die Einschätzung des Alterungsphänomens der dünnen Schichten sind jedoch weitere Erscheinungen zu berücksichtigen. Eine der auffälligsten Folgen des sukzessiven Schichtaufbaus aus atomaren Bausteinen ist die Existenz von amorphen



Phasen. Sie entstehen bei tiefen Temperaturen und/oder bei hohen Kondensationsraten. In beiden Fällen hat die geringe Atombeweglichkeit die Ausbildung einer ungewöhnlich großen atomaren Eigenfehlordnung zur Folge. Sie führt zu einer kritischen Abnahme der atomaren Bindungskräfte und schließlich zum Verlust der Fernordnung. (Die Parallele zum Schmelzvorgang eines Festkörpers ist unverkennbar.) Überträgt man diese Betrachtungsweise auf binäre Legierungen, so gilt sinngemäß, daß sich bei sehr großen Atomradiendifferenzen der Komponenten nur noch die amorphe Phase ausbilden kann, was mit der experimentellen Erfahrung in Übereinstimmung ist [35]. Eine Wärmebehandlung überführt die amorphe Phase in der Regel nicht unmittelbar in die stabile kristalline Phase, sondern auf dem Umweg über eine metastabile kristalline Phase mit einer vom kompakten Material abweichenden Kristallsymmetrie. Die gleiche metastabile Modifikation kann durch

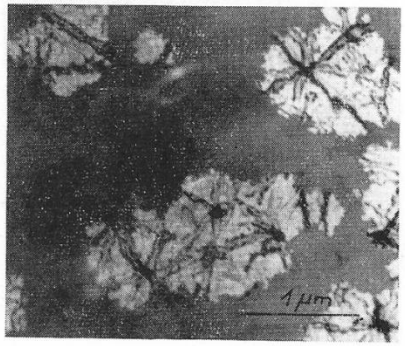


Bild 13. Anfangsstadium der Kristallisation einer dünnen amorphen Nickel-Chrom-Schicht im Elektronenstrahl nach *Sterneck* und *Langer* (Schichtherstellung s. in [37])

Kondensation bei niedriger Substrattemperatur unmittelbar erhalten werden [36]. Die Umwandlungsreihe amorph → metastabil kristallin → stabil kristallin genügt der Ostwaldschen Interphasenstufenregel [36].

Ausgehend von einem Keim breitet sich die Kristallisationsfront ohne besondere Vorkehrungen zentralsymmetrisch unter Aufzehrung der amorphen Matrix aus. Bild 13 weist das am Beispiel einer im Elektronenstrahl kristallisierenden Ni-Cr-Schicht nach. Dabei werden lokal erhebliche Umwandlungswärmen frei, die wiederum den Prozeß beschleunigen. Insgesamt erfolgt eine drastische Änderung der Schichtrealstruktur [38].

Die Frage nach den Beziehungen zwischen Realstruktur im hier verwendeten umfassenden Sinne und den elektrischen Eigenschaften dünner Schichten erweist sich somit ungleich vielschichtiger als im Fall des kompakten Materials. Leider sind die Beispiele, die solche Beziehungen eindeutig und zuverlässig widerspiegeln, infolge der strukturanalytischen Schwierigkeiten in der Literatur selten anzutreffen. Die technologischen Besonderheiten schließen auch meist einen quantitativen Vergleich mit der Theorie bzw. mit den Ergebnissen anderer Autoren aus. Der Vergleich mit dem kompakten Material ist dann gerechtfertigt, wenn die dünne Schicht unter sehr reinen Bedingungen hergestellt und einer „milden" künstlichen Alterung – das ist z. B. eine Wärmebehandlung unter chemisch inerten Bedingungen – unterzogen worden ist. Als Modellsubstanz ist Gold infolge seiner geringen chemischen Aktivität geeignet. In Bild 14 ist der spezifische elektrische Widerstand von aufgestäubten Au-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen. Die

obere Kurvenschar ist den unbehandelten Schichten und die untere den wärmebehandelten (mehrere Minuten bei $T = 350$ °C) zuzuordnen. An der rechten Ordinate ist der spezifische elektrische Widerstand des kompakten Materials bei unterschiedlichen Meßtemperaturen aufgetragen, die auch für die Schicht an den Kurven angegeben sind. Die Wärmebehandlung bringt für $T = 20$ °C $\Delta^{(1)}\varrho = \varrho_1 - \varrho_2 = -4{,}5\,\mu\Omega$ cm.

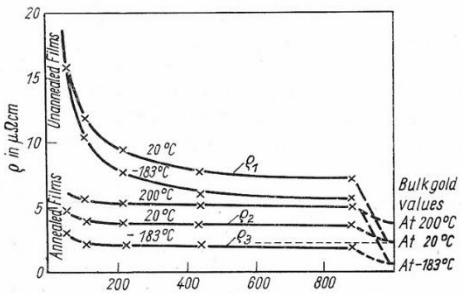


Bild 14. Spezifischer elektrischer Widerstand von aufgestäubten Gold-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei unterschiedlichen Meßtemperaturen vor und nach der Wärmebehandlung [39]. Die Bezugswerte für kompaktes Material sind an der rechten Ordinate angegeben

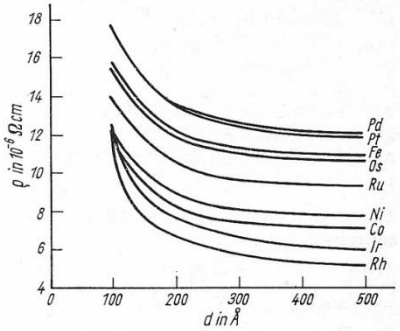


Bild 15. Spezifischer elektrischer Widerstand von im UHV aufgedampften und bei T = 400 °C 3 h wärmebehandelten Übergangsmetallschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke Substrat: Quarzglas, Substrattemperatur: 250 °C [40]

Der Überschuß $\Delta^{(2)}\varrho = \varrho_2 - \varrho_3 = 1\,\mu\Omega$ cm gegenüber dem kompakten Material weist auf den „Realstrukturüberschuß" der Schicht hin.
Die Ergebnisse von *Reale* [40] an im UHV aufgedampften und wärmebehandelten Schichten (3 h bei $T = 400$ °C) der Übergangsmetalle Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt lassen mit Ausnahme des Platins die gleiche Tendenz im Betrag von $\varrho$ erkennen wie am kompakten Material (vgl. Bild 15 mit Bild 1). Dieses Ergebnis beweist, daß auch an dünnen Schichten eine Dominanz des Gitteranteils des spezifischen elektrischen Widerstands entsprechend Gl. (3) erzielt wird.

## 4. Theoretische Ansätze zur Beschreibung des Zusammenhanges zwischen Realstruktur und elektrischen Eigenschaften dünner Metall- und Legierungsschichten

In Bild 16 ist die physikalische Situation einer dünnen Schicht mit anliegendem elektrischen Längsfeld $E_x$ und einem zugeordneten Koordinatensystem dargestellt. $d$ ist die Dicke der Metallschicht. Im feldfreien stationären Fall nehmen die Elektronen eine Gleichgewichtsverteilung $f_0$ an [8]. Bei Anlegen elektrischer bzw. magnetischer Felder stellt sich eine geschwindigkeits-, richtungs- und lageabhängige Nichtgleichgewichtsverteilung $f$ ein. Sie ist mit Hilfe der Boltzmanngleichung (Näherung freier Elektronen, sphärische Fermifläche) zu bestimmen:

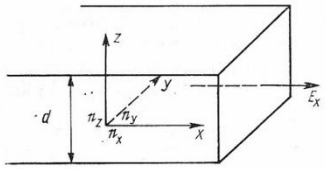


Bild 16. Zur Festlegung des Koordinatensystems in einer dünnen Schicht mit der Dicke $d$. Die elektrische Feldstärke liegt parallel zur $x$-Achse ($n_i$ Einheitsvektoren)



$$-\frac{e}{m_{\text{eff}}}\left(\mathfrak{E} + \frac{1}{c}\,\mathfrak{v} \times \mathfrak{H}\right)\frac{\partial}{\partial \mathfrak{v}} f + \mathfrak{v}\frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Streu}} \tag{8}$$

$e$ Elementarladung
$m_{\text{eff}}$ effektive Elektronenmasse
$c$ Lichtgeschwindigkeit
$t$ Zeit
$\mathfrak{E}$ elektrische Feldstärke
$\mathfrak{H}$ magnetische Feldstärke
$\mathfrak{v}$ Geschwindigkeitsvektor (Elektronengeschwindigkeit auf Fermifläche)
$\mathfrak{r}$ Ortsvektor

Für den rechten Term in Gl. (8) kann man nach *Fuchs* [41] und *Sondheimer* [42] schreiben

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Streu}} = -\frac{f - f_0}{\tau} \tag{9}$$

Die Relaxationszeit $\tau$ ist die Zeit, innerhalb deren das System nach Abschalten des äußeren Feldes ins Gleichgewicht übergeht. Eine Beeinflussung der Elektronenverteilung durch die Schichtoberfläche erfolgt in $z$-Richtung, d. h., nur $\frac{\partial f}{\partial z} \neq 0$. Mit

$$f = f_0 + f_1(v, z) \tag{10}$$

worin $v$ den Absolutbetrag von $\mathfrak{v}$ bedeutet, geht Gl. (8) in eine Bestimmungsgleichung für die Störkomponente $f_1$ der Verteilungsfunktion über:

$$\frac{eE_x}{m_{\text{eff}}}\frac{\partial f_0}{\partial v_x} = v_z\frac{\partial f_1}{\partial z} + \frac{f_1}{\tau} \tag{11}$$

$E_x$ $x$-Komponente von $\mathfrak{E}$

Der Lösungsansatz lautet:

$$f_1(v, z) = \frac{e\tau E_x}{m_{\text{eff}}}\frac{\partial f_0}{\partial v_x}\left[1 + F(v)\exp\left(-\frac{z}{\tau v_x}\right)\right] \tag{12}$$

Die Randbedingungen zur Bestimmung von $F(v)$ lauten für völlig diffuse Streuung:

1. $f_1(v, 0) = 0$ für Elektronen, die an der Schichtunterseite gestreut worden sind:
$$z = 0,\ v_z > 0,\ F(v_z > 0) = -1$$
2. $f_1(v, d) = 0$ für Elektronen, die an der Schichtoberseite gestreut worden sind:
$$z = d,\ v_z < 0,\ F(v_z < 0) = -\exp(d/\tau v_z)$$

In Wirklichkeit wird aber ein Bruchteil $p$ der Elektronen an der Schichtoberseite und ein davon verschiedener Bruchteil $q$ [43] an der Schichtunterseite elastisch ohne Änderung des Betrages der $v_x$-Komponente gestreut (spiegelnde Reflexion). Die durch das elektrische Feld hervorgerufene Elektronenstörverteilung bleibt somit teilweise erhalten

$$(f_1(z = 0), f_1(z = d) \neq 0).$$

Als Randbedingungen sind zu fordern:

1. Für $v_z > 0$ ist der Bruchteil $p$ der Störkomponente der Verteilungsfunktion bei $z = d$ gleich der Störkomponente bei $z = 0$:

$$pf_1(v, d) = f_1(v, 0) \tag{13}$$

2. Für $v_z < 0$ ist der Bruchteil $q$ der Störkomponente bei $z = 0$ gleich der Störkomponente bei $z = d$:

$$qf_1(v, 0) = f_1(v, d) \tag{14}$$

Mit $f_1(v, z)$ aus Gl. (12), in die die aus den Randbedingungen bestimmte Funktion $F(v)$ einzusetzen ist, erhält man die auf eine zur $z$-Achse senkrechte Fläche bezogene Stromdichte [1] zu

$$j_z = \frac{2\pi e m_{\text{eff}}}{h} \int v f_1(v, z)\, \mathrm{d}v \tag{15}$$

Nach Integration von $j_z$ über alle $z$ von $z = 0$ bis $z = d$ erhält man die Gesamtstromdichte $j$, woraus mit $j = \sigma E$ ($\sigma$ elektrische Leitfähigkeit, $E$ elektrische Feldstärke) und $\varrho \equiv 1/\sigma$ der spezifische elektrische Widerstand $\varrho^d$ berechnet wird.
Man erhält für den Sonderfall $p = q = p_{\text{eff}}$ [41], [42], [43], [44] die Näherungslösungen

$$\frac{\varrho^\infty}{\varrho^d} = 1 - \frac{3(1 - p_{\text{eff}})}{8d/\lambda_{\text{el}}} \quad \text{für} \quad d > \lambda_{\text{el}} \tag{16}$$

und

$$\frac{\varrho^\infty}{\varrho^d} = \frac{3d/\lambda_{\text{el}}}{4}(1 + 2p_{\text{eff}})\left[\ln\left(\frac{\lambda_{\text{el}}}{d}\right) + 0{,}423\right] \tag{17}$$

für

$$\frac{d}{\lambda_{\text{el}}},\ p_{\text{eff}} \ll 1$$

$\varrho^\infty$ ist der spezifische elektrische Widerstand des unendlich ausgedehnten Materials (Integration von $z = 0$ bis $z = \infty$). Der Grenzflächen-Size-Effekt bringt somit eine Zunahme $\varrho_{\text{d}}^S$ des spezifischen elektrischen Widerstands der Schicht ($\varrho^S$) im Vergleich zum kompakten Material ($\varrho^K$):

$$\varrho^S(d) = \varrho^K + \varrho_{\text{d}}^S > \varrho^K \tag{18}$$

Setzt man $\varrho_{\text{d}}^S$ als temperaturunabhängig voraus, so gilt für den Temperaturkoeffizient $\alpha^S$ des elektrischen Widerstands der Schicht

$$\alpha^S = \frac{1}{\varrho^S}\frac{\mathrm{d}\varrho^S}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{\varrho^S}\frac{\mathrm{d}\varrho^K}{\mathrm{d}T} \tag{19}$$

Man kann auch schreiben

$$\frac{\varrho^K}{\varrho^K}\frac{\mathrm{d}\varrho^K}{\mathrm{d}T} = \frac{\varrho^S}{\varrho^S}\frac{\mathrm{d}\varrho^S}{\mathrm{d}T} \tag{20}$$

und erhält

$$\varrho^K \alpha^K = \varrho^S \alpha^S \tag{21}$$

$\alpha^K$ ist der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands des kompakten Materials.



Die Substitution $\varrho^K \curvearrowright \varrho^\infty$, $\alpha^K \curvearrowright \alpha^\infty$, $\varrho^S \curvearrowright \varrho^d$ und $\alpha^S \curvearrowright \alpha^d$ führt über Gl. (21) und Gl. (16) auf

$$\frac{\alpha^d}{\alpha^\infty} = 1 - \frac{3(1 - p_{\text{eff}})}{8d/\lambda_{\text{el}}} \quad \text{für} \quad d > \lambda_{\text{el}} \tag{22}$$

Der Temperaturkoeffizient $\alpha^d$ des elektrischen Widerstands einer dünnen Schicht der Dicke $d$ ist somit wegen des Grenzflächen-Size-Effekts kleiner als der des unendlich ausgedehnten Materials. Im strengen Sinn ist natürlich $\varrho_{\text{d}}^S$ temperaturabhängig, weil $d$ mit steigender Temperatur zunimmt und $\lambda_{\text{el}}$ kleiner wird. Auch $p$ und $q$ können sich in unterschiedlicher Weise ändern.
Infolge des mit dem Betrag der mittleren freien Weglänge der Elektronen vergleichbaren mittleren Korndurchmessers $\Phi$ bei dünnen polykristallinen Schichten ist im Gegensatz zum kompakten Material ein merklicher Beitrag zum spezifischen elektrischen Widerstand durch Korngrenzenstreuung zu erwarten. Ein theoretischer Ansatz zur Erfassung dieses Beitrages wurde erst in jüngster Zeit von *Mayadas* u. Mitarb. [45] vorgenommen. Den Ausgangspunkt bilden erneut die Boltzmanngleichung sowie ein Ansatz für das Streupotential der Korngrenzen (s. Bild 17).

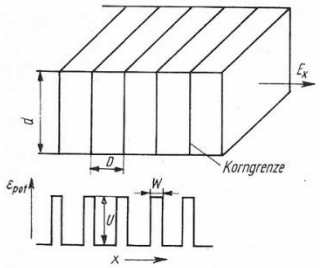


Bild 17. Geometrisches und energetisches Modell einer dünnen Schicht. Die Korngrenzen werden durch ebene, senkrecht zur $x$-Achse liegende Flächen angenähert

Die Korngrenzen werden im betrachteten Modell als ebene Flächen dargestellt, die im Abstand $D$ zueinander und senkrecht zum elektrischen Feld angeordnet sind. $U$ ist die Energiehöhe des kastenförmigen Streupotentials mit der Breite $w$. Infolge der geringen Korngrenzenweite im Realgitter – sie entspricht größenordnungsmäßig dem mittleren Atomabstand — ist die mathematische Beschreibung des Streupotentials in Form einer $\delta$-Funktion sinnvoll. Die Beeinflussung der Elektronenverteilung durch die Korngrenzen erfolgt in $x$-Richtung, d. h., in Gl. (8) gilt nur $\frac{\partial f}{\partial x} \neq 0$. Die Bestimmungsgleichung für $f$ lautet somit (diesmal im $\mathfrak{k}$-Raum) [45]:

$$v_x \frac{\partial f(k)}{\partial x} - eE_x v_x \frac{\partial f_0(k)}{\partial \varepsilon} = -\int P(k, k')\,[f(k) - f(k')]\,\mathrm{d}^3k' - \frac{f(k) - f_0(k)}{\tau} \tag{23}$$

$f_0(k)$ ist wiederum die Gleichgewichtsverteilungsfunktion der Elektronen für die Elektronenenergie $\varepsilon$, und $v_x$ ist die Elektronengeschwindigkeitskomponente in $x$-Richtung, in der auch das elektrische Feld wirkt. Der erste Term auf der rechten Seite von Gl. (23) enthält die Übergangswahrscheinlichkeit $P(k, k')$ eines Elektrons vom Zustand $k$ in den Zustand $k'$. Der summarische Streubeitrag aller Korngrenzen geht als Störpotential $V \equiv Uw \sum_n \delta(x - x_n)$ — die $x_n$ kennzeichnen die Lagen der Korngrenzen auf der $x$-Achse, wofür eine Gaußverteilung mit einem mittleren Ab-

stand $\bar{D}$ angenommen wird – in den Hamiltonoperator ein, der auf die Wellenfunktionen der ungestörten Elektronenzustände $\psi(\mathfrak{k})$ (ebene Wellen) im Volumen wirkt.
Die quantenmechanische Bestimmung von $P$ führt auf den folgenden Lösungsansatz für die Boltzmanngleichung:

$$f(k_x) = f_0(k_x) + \tau^* e E_x v_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \tag{24}$$

$$\frac{1}{\tau^*} = \frac{1}{\tau} + 2F(|k_x|, \bar{D}) \tag{25}$$

$k_x$ $x$-Komponente des Wellenzahlvektors

Indem *Mayadas* u. Mitarb. $\bar{D}$ mit dem mittleren Korndurchmesser $\Phi$ identifizieren, erhalten sie aus Gl. (24) analog zu dem Verfahren beim Grenzflächen-Size-Effekt über die Bestimmung der Stromdichte für den Quotienten aus dem spezifischen elektrischen Widerstand $\varrho^{KV}$ im Kornvolumen und dem durch Korngrenzenstreuung bestimmten spezifischen elektrischen Widerstand $\varrho^{KG}$, in dem die Grenzflächenstreuung unberücksichtigt ist:

$$\frac{\varrho^{KV}}{\varrho^{KG}} = 3\left[\frac{1}{3} - \frac{\alpha}{2} + \alpha^2 - \alpha^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)\right] \quad \text{mit} \tag{26}$$

$$\alpha = \frac{\lambda_{el}}{\Phi} \frac{R_{Reflex}}{1 - R_{Reflex}} \tag{27}$$

$R_{Reflex}$ ist der Korngrenzenreflexionskoeffizient der Elektronenwellen.
Der Korngrenzen-Size-Effekt bringt somit eine Zunahme $\varrho^S_{KG}$ des spezifischen elektrischen Widerstands im Vergleich zum korngrenzenfreien Material bzw. zum Material im Kornvolumen ($\varrho^{KV}$):

$$\varrho^S(\Phi) = \varrho^{KV} + \varrho^S_{KG} > \varrho^{KV} \tag{28}$$

Für $\lambda_{el} \gg \Phi$ (sehr feinkörnige Schichten), $d \gg \Phi$ (feinkörnige dicke Schichten) sowie für nahezu vollständige spiegelnde Reflexion an beiden Schichtgrenzflächen ($p,q = 1$) sollte der Korngrenzeneinfluß auf den totalen spezifischen elektrischen Widerstand dünner Schichten den Grenzflächeneinfluß überkompensieren.
Trägt man $\varrho^{KG}$ entsprechend Gl.(26) über $\Phi$ und $\varrho^d$ entsprechend Gl.(16) über $d$ in einem Diagramm auf (vgl. Bild 18), so ist bei geeigneter Wahl der Parameter[1])

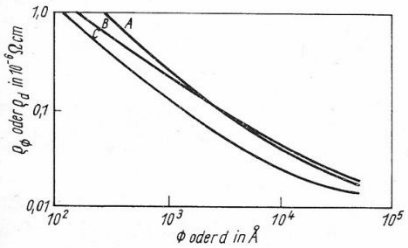


Bild 18. Berechnete Kurven $\varrho = f(\Phi)$ bzw. $\varrho = f(d)$ für Aluminiumschichten nach *Mayadas* u. Mitarb. [45]. Der Korngrenzenbeitrag zum spezifischen elektrischen Widerstand kann vergleichbar sein mit dem Oberflächenbeitrag nach der FSL-Theorie, wenn der mittlere Korndurchmesser mit dem Betrag der Schichtdicke übereinstimmt

eine nahezu vollständige Übereinstimmung der Kurvenverläufe zu bemerken. Diese auf den ersten Blick zufällige Erscheinung besitzt bei näherer Betrachtung einen tiefen physikalischen Sinn, wenn man die experimentell gesicherte Kenntnis

[1]) Die Angaben $p = 1$ für den Fall der Korngrenzenstreuung bzw. $p = 0$ für den Fall der Oberflächenstreuung bedeuten, daß jeweils der andere Streueffekt bei der Rechnung vollkommen unberücksichtigt bleibt.



der stetigen Zunahme des mittleren Korndurchmessers polykristalliner Schichten mit wachsender Schichtdicke berücksichtigt. Vielfach gilt sogar in guter Näherung $\Phi \sim d$ [44]. Es muß an dieser Stelle nicht weiter begründet werden, daß die Diskussion der üblichen Auftragung von $\varrho^d$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke z. B. entsprechend Gl. (16) naturgemäß fehlerhaft sein muß, wenn der Korngrenzen-Size-Effekt nicht einbezogen wird.
Bei exakter Kenntnis von $\Phi$ als Funktion der Schichtdicke wäre im zweidimensionalen Modell die Theorie von *Mayadas* u. Mitarb. dahingehend zu erweitern, daß in das Störpotential eine geeignete $z$-Abhängigkeit eingeführt wird. Zugleich gilt $\frac{\partial f}{\partial z} \neq 0$.
Es liegt nahe, daß eine der Hauptursachen für die quantitativen Unterschiede in der Beziehung $\varrho^S = g(d)$ für polykristalline und einkristalline Schichten, wie sie in der Literatur für ein und dasselbe Schichtmaterial publiziert werden und mit der Fuchs-Sondheimer-Lucas-Theorie des Grenzflächen-Size-Effekts (FSL-Theorie) allein nicht zu deuten sind, im bisher kaum beachteten Korngrenzen-Size-Effekt zu suchen ist.
Bei Kenntnis der korngrenzenspezifischen Widerstandserhöhung $\delta\varrho_{KG}$ (in $\mu\Omega$ cm/cm$^{-1}$) und der gesamten Korngrenzenfläche $F^*_{KG}$ pro Volumenelement (in cm²/cm³) beträgt der von den Korngrenzen herrührende Beitrag zum spezifischen elektrischen Widerstand:

$$\varrho_{KG} = F^*_{KG}\delta\varrho_{KG} \tag{29}$$

$\delta\varrho_{KG}$ ist z. B. für Aluminium experimentell bekannt (vgl. Tab. 1) und für Abschätzungen von $\varrho_{KG}$ an dünnen Schichten geeignet, deren totale (fremdatom- und oxidfreie) Korngrenzenfläche bekannt ist. Eine Abschätzung der Korngrenzenfläche für eine Tantalschicht der im Bild 19 gezeigten Art – es werden zylinderförmige Kristallite ($\Phi \approx 20$ Å) angenommen, die von Schichtunterseite zu -oberseite reichen – ergibt $F^*_{KG} = 5 \cdot 10^6$ cm²/cm³. Mit $\delta\varrho^{Ta}_{KG} \approx \delta\varrho^{Al}_{KG} = 1 \cdot 10^{-4}\,\mu\Omega$ cm/cm$^{-1}$ würde daraus der vernünftige Wert $\varrho^{Ta}_{KG} \approx 5 \cdot 10^2\,\mu\Omega$ cm folgen [46]. Sofern Metallschichten

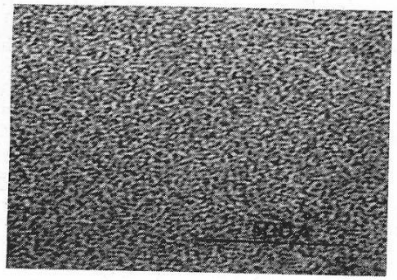

Bild 19. Elektronenmikroskopische Gefügeaufnahme einer aufgedampften Tantal-Schicht
Substrat: NaCl, Substrattemperatur: 20 °C, Aufdampfrate: 1 Å s$^{-1}$

nicht unter extrem reinen Bedingungen hergestellt worden sind, muß mit einer mehr oder weniger ausgedehnten Bedeckung der Korngrenzen mit ausgeschiedenen Fremdstoffen oder sogar mit einem geschlossenen Oxidfilm gerechnet werden.
In einer Anordnung entsprechend Bild 20 ist der elektrische Widerstand der metallischen Bereiche gegenüber dem der Oxidbereiche zu vernachlässigen. Zur Deutung des Ladungsträgerdurchgangs durch eine dünne Oxidhaut zwischen zwei metallischen Leitern sind in der Literatur unterschiedliche elektronische und ionische Mechanismen vorgeschlagen worden [47], [48], [49], [50]. Eine Anwendung auf polykristalline

oxydierte Metallschichten ist nicht bekannt, obwohl viele dieser Modellvorstellungen zur Deutung des Ladungstransports in metallischen Inselschichten erfolgreich verwendet wurden [7], [47], [51], [52].
Es kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt als experimentell gesichertes Ergebnis angesehen werden, daß der negative Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands dünner Schichten der hochschmelzenden Übergangsmetalle (z. B. Tantal [46], [47], [53]) u. a. auf das interkristalline Oxid zurückzuführen ist. Dieses Oxid

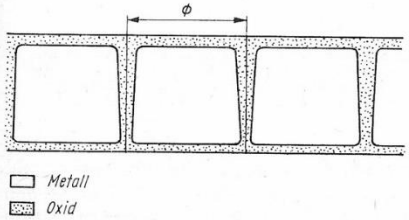


Bild 20. Modell einer Metallschicht mit vollständig oxydierten Grenzflächen und Korngrenzen

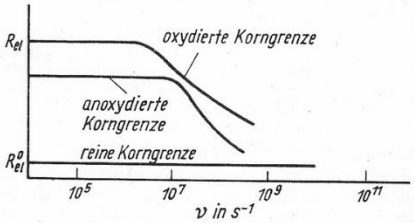


Bild 21. Zum Frequenzverhalten des elektrischen Widerstandes $R_{el}$ reiner und oxydierter Übergangsmetallschichten: $R_{el}$ ist der elektrische Widerstand der korngrenzenoxidfreien Schicht

hat eine starke kapazitive Kopplung der Kristallite zur Folge, die im Frequenzverhalten des elektrischen Widerstands zum Ausdruck kommt. Bei Frequenzen um $10^7$ Hz fällt der Widerstand ab (vgl. Bild 21), um sich asymptotisch dem oxidfreier Schichten mit positivem Temperaturkoeffizienten zu nähern. Bei reinen Schichten bleibt der Widerstandsabfall bis $\nu = 10^{10}$ Hz aus. Ein Zwischenstadium entsprechend der Kurve im Bild 23 (vgl. [54]) ergibt sich bei unvollständig oxydierten Korngrenzen (vgl. Bild 11).
Die theoretische Bearbeitung dieses Untersuchungsgegenstands bietet nach Meinung des Verfassers ein weites und bisher noch ungenügend erforschtes Betätigungsfeld, was letztlich der Hochfrequenzmikroelektronik zugute kommen sollte und die Möglichkeit der meßtechnischen Erfassung der Korngrenzenstruktur eröffnet.
Eine andere Möglichkeit der Ermittlung des Korngrenzeneinflusses folgt aus der Tatsache, daß das Streuvermögen eines an der Korngrenze infolge der geringeren Gitterverspannung angelagerten Einzelatoms kleiner ist als im Volumen [1], [55]. Die Segregation an Korngrenzen verringert somit den Restwiderstand. Dieser Effekt sollte für dicke feinkristalline Schichten ($d \gg \Phi$) nachweisbar sein, und zwar nicht nur im Tieftemperaturexperiment. Ohne Segregation würde man erwarten (vgl. Bild 22)

$$\varrho_{\text{rest}}^{\text{erw}}(T) = \varrho_0 + \varrho_{\text{KG}}(T)_{(\text{rein})} \tag{30}$$

worin $\varrho_0$ die Streuanteile aller Gitterstörungen mit Ausnahme der reinen Korngrenzen enthält, deren Beitrag durch den zweiten Term berücksichtigt wird. Mit steigender Temperatur wird $\varrho_{\text{KG(rein)}}$ infolge der Abnahme von $\lambda_{\text{el-ph}}$ und infolge Kornwachstums kleiner.
Bei Korngrenzensegregation beobachtet man hingegen

$$\varrho_{\text{rest}}^{\text{beob}}(T) = \varrho_{\text{KG}}(T)_{(\text{rein})} + [\varrho_0 - \varrho_{\text{KG}}(T)_{(\text{segr})}] \tag{31}$$

Im Bild 22 ist die prinzipielle Temperaturabhängigkeit des zweiten Terms auf der rechten Seite von Gl. (31) durch zwei Geraden angenähert. Die linke entspricht der



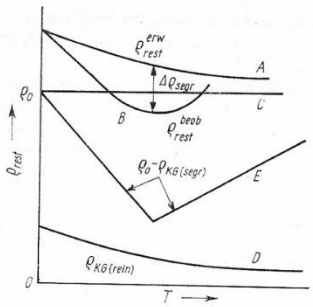


Bild 22. Zum Einfluß der Fremdatomsegregation an Korngrenzen auf den spezifischen elektrischen Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur: Die Kurve $A$ bzw. $B$, vgl. die Gln. (30) und (31), ergeben sich durch grafische Addition der stark schematisierten Kurven $C$ und $D$ bzw. $D$ und $E$

zunehmenden Fremdatombeweglichkeit (zunehmende Segregation) und die rechte einer Abnahme der Korngrenzenfläche infolge Kornwachstums mit steigender Temperatur. Durch Vergleich der theoretischen Kurve $\varrho_{\text{rest}}^{\text{erw}}(T)$ und der experimentellen Kurve $\varrho_{\text{rest}}^{\text{beob}}(T)$ ist eine Abschätzung des Streubetrages durch Korngrenzensegregation möglich:

$$\Delta\varrho_{\text{segr}}(T) \equiv \varrho_{\text{rest}}^{\text{erw}}(T) - \varrho_{\text{rest}}^{\text{beob}}(T) = \varrho_{\text{KG}}(T)_{(\text{segr})} \tag{32}$$

Einschränkend sei bemerkt, daß dieses Experiment, das auch am kompakten Material größter Sorgfalt bedarf [56], in seiner Aussage beeinträchtigt wird, weil die Temperaturabhängigkeit der in $\varrho_0$ enthaltenen Streubeiträge (z. B. Defektklusterbildung, Defekt-Versetzungswechselwirkung) nur schwer zu kontrollieren sind.
Das Minimum in $\varrho_{\text{rest}}^{\text{beob}}$ wird man natürlich nur dann finden, wenn im gegebenen Temperaturbereich der Segregationseffekt die Elektron-Phonon-Wechselwirkung überkompensiert. Ebenso muß das Kornwachstum durch Verwendung eines niedrigschmelzenden Metalls hinreichend ausgeprägt sein. Durch $d \gg \Phi$ ist der Einfluß des Grenzflächen-Size-Effekts klein zu halten.
Die Auffindung quantitativer Beziehungen zwischen Leerstellen-, Fremdatom-, Versetzungs- und Stapelfehlerdichte und dem spezifischen elektrischen Widerstand dünner Schichten ist insofern problematisch, als der gesicherte experimentelle Beleg fehlt. Die Ursache hierfür ist in der geringen technologischen Reproduzierbarkeit eines vorgegebenen Schichtrealstrukturzustands infolge der großen Zahl von Einflußparametern sowie in der schwierigen experimentellen Separation von Gitterfehlern der genannten Sorten zu suchen. Obendrein unterliegen die Gitterfehlerkonzentrationen innerhalb der Schicht herstellungs- und nachbehandlungsbedingt lokalen Änderungen, die gegenwärtig noch einen weitverbreiteten Untersuchungsgegenstand bilden. Ferner gehen die Strukturuntersuchungsverfahren meist mit drastischen präparativen Veränderungen des Schichtzustands einher. Es ist deshalb der Parallelnachweis etwa mit Hilfe elektrischer Methoden, denen dieser Nachteil nicht anhaftet, auch bei diesen Gitterfehlersorten wünschenswert. Einen Anhaltspunkt hierfür bietet Tabelle 1, aus der die Größenordnung der atomaren, leerstellendichte-, versetzungsdichte- und stapelfehlerdichtespezifischen Widerstandserhöhungen hervorgeht. Dazu bedarf es folgender Ansätze:

1. Leerstellen:

$$\varrho_{\text{L}} = C_{\text{L}}\delta\varrho_{\text{L}} \tag{33}$$

$C_{\text{L}}$ Leerstellenkonzentration in Atom-%
$\delta\varrho_{\text{L}}$ leerstellenspezifische Widerstandserhöhung in $\mu\Omega$ cm/Atom-%

2. Fremdatome:

$$\varrho_{\mathrm{FA}}^{(i)} = C_{\mathrm{FA}}^{(i)}\,\delta\varrho_{\mathrm{FA}}^{(i)} \tag{34}$$

$C_{\mathrm{FA}}^{(i)}$ Konzentration der Fremdatomsorte $i$ in Atom-%
$\delta\varrho_{\mathrm{FA}}^{(i)}$ atomare Widerstandserhöhung der Fremdatomsorte $i$ in $\mu\Omega$ cm/Atom-%

3. Versetzungen:

$$\varrho_{\mathrm{V}} = \varphi_{\mathrm{V}}\,\delta\varrho_{\mathrm{V}} \tag{35}$$

$\varphi_{\mathrm{V}}$ Versetzungsdichte in $\mathrm{cm}^{-2}$
$\delta\varrho_{\mathrm{V}}$ versetzungsspezifische Widerstandserhöhung in $\mu\Omega\ \mathrm{cm/cm}^{-2}$

Die Versetzungsdichte ist definiert als Versetzungslinienlänge pro Volumenelement, d. h., die Dimension von $\varphi_{\mathrm{V}}$ lautet $\mathrm{cm/cm}^3$. Da die Versetzungsdichte dünner Schichten häufig aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt wird, in denen die von der Schichtunterseite zur -oberseite reichenden kurzen Versetzungen dominieren, muß angenommen werden, daß die zum Substrat parallel orientierten langen Versetzungen präparativ entfernt worden sind. Es wird somit unter dieser Voraussetzung ein zu kleines $\varphi_{\mathrm{V}}$ angesetzt. Die einfache Abzählung der Versetzungen pro elektronenmikroskopischer Bildfläche ergibt bei Metallschichten $\varphi_{\mathrm{V}}^{*} = 10^{10} \ldots 10^{12}$ Versetzungslinien pro $\mathrm{cm}^2$ [15], [57]. Sehr hohe Versetzungsdichten sind gelegentlich in Versetzungswällen zu beobachten – sie sind von Kleinwinkelkorngrenzen zu unterscheiden –, die mit geringen ($<1°$) mosaikartigen Verkippungen der benachbarten versetzungärmeren Schichtgebiete einhergehen [58], [59].

4. Stapelfehler:

$$\varrho_{\mathrm{SF}} = \varphi_{\mathrm{SF}}\bar{F}\,\delta\varrho_{\mathrm{SF}} \tag{36}$$

$\varphi_{\mathrm{SF}}$ Stapelfehlerdichte in $\mathrm{cm}^{-3}$
$\bar{F}$ mittlere Stapelfehlerfläche in $\mathrm{cm}^2$
$\delta\varrho_{\mathrm{SF}}$ stapelfehlerspezifische Widerstandserhöhung in $\mu\Omega\ \mathrm{cm/cm}^{-1}$

Stapelfehler treten infolge der geringen Stapelfehlerenergie vor allem in kubisch-flächenzentrierten Schichten auf, wobei elektronenmikroskopisch bis zu $1\,0^{15}$ Stapelfehler pro $\mathrm{cm}^3$ nachgewiesen worden sind. Fehlerhafte (d. h. $\varphi_{\mathrm{SF}}$ zu klein) Angaben können z. B. entstehen, wenn die Kontrastauslöschungsbedingung $\mathfrak{g}\mathfrak{b} = 0$ für die Stapelfehler [60] – $\mathfrak{g}$ ist ein Vektor des reziproken Gitters, $\mathfrak{b}$ ist der Burgers-Vektor der Stapelfehlerpartialversetzungen – nicht beachtet wird. Eine den Stapelfehlern vergleichbare Widerstandserhöhung ist den Zwillingskorngrenzen zuzuordnen (abzüglich der Streubeiträge durch die Versetzungskerne [1]), die etwa mit gleicher Häufigkeit vorwiegend in kubisch-flächenzentrierten Schichten anzutreffen sind [17], [58]. Gl. (36) ist sinngemäß zu verwenden. Eine sicher anfechtbare Abschätzung soll nachfolgend den Umgang mit den Gln. (33) bis (36) erläutern.
Mit $\Delta^{(1)}\varrho = -4{,}5\ \mu\Omega$ cm ist in Bild 14 ein drastischer Widerstandsabfall für wärmebehandelte Goldschichten eingetragen. Ordnet man ihn allein dem Ausheilen von Leerstellen zu, so erhält man mit $|\Delta^{(1)}\varrho| = \varrho_{\mathrm{L}}$ und $\delta\varrho_{\mathrm{L}} \approx 3\,\mu\Omega$ cm/Atom-% aus Tabelle 1 nach Gl. (33) eine Leerstellenkonzentration von $C_{\mathrm{L}} \approx 1$ Atom-%. Trotzdem ist der spezifische elektrische Widerstand noch um den Betrag $\Delta^{(2)}\varrho = 1\ \mu\Omega$ cm größer als der des kompakten Materials. $\Delta^{(2)}\varrho$ sei nun der Wirkung von Stapelfehlern zugeordnet, für die bei der vorgegebenen Wärmebehandlungstemperatur ($T = 350\,°\mathrm{C}$) Gl. (36) näherungsweise gültig sein soll. Schätzt man das Produkt $\varphi_{\mathrm{SF}}\bar{F}$ nach Bild 10



und Bild 23 ab ($\varphi_{\mathrm{SF}} \approx 10^{14}\ \mathrm{cm}^{-3}$, $\bar{F} \approx 10^{-10}\ \mathrm{cm}^2$), so folgt nach Gl. (36) $\delta\varrho_{\mathrm{SF}} = |\Delta^{(2)}\varrho|\,/\varphi_{\mathrm{SF}}\cdot\bar{F} < 10^{-4}\ \mu\Omega\ \mathrm{cm/cm}^{-1}$. Das Kleinerzeichen gilt, weil mit einem Streubeitrag durch Korngrenzen, Zwillingsgrenzen, Grenzflächen und atomare Störungen mit Sicherheit zu rechnen ist.
Verläßliche Resultate, die die Struktur und die elektrischen Eigenschaften von Metallegierungsschichten miteinander in Beziehung setzen, sind in der Literatur

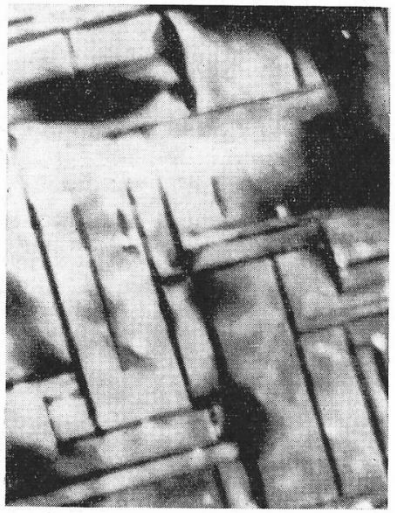

Bild 23. Zustand der Gold-Schicht im Bild 11 nach einer Wärmebehandlung im Elektronenmikroskop $T = 400\,°\mathrm{C}$, $t = 15$ min

selten anzutreffen, obgleich zwingende Anwendungsaspekte beispielsweise für Schichtwiderstände und Kondensatorelektroden in der Dünnschichttechnik vorliegen [61], [62], [63], [64], [65].
Es sind Schichten von Metallegierungen sowohl mit fehlender Fernordnung (statistische Atomverteilung, Nahordnung) als auch kristallin herstellbar. *Rossiter* und *Wells* [66] berechneten die Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands von der Nahordnung binärer Legierungen auf der Grundlage von Gl. (1), indem sie für die Relaxationszeit $\tau = \lambda_{\mathrm{el}}/v$ der Streuung der Leitungselektronen ansetzten (Änderungen des Spins beim Streuprozeß sind ausgeschlossen!)

$$\frac{1}{\tau} = \frac{N\Omega}{8\pi^3}\int P(k, k')\left(1 - \frac{\mathfrak{k}'\mathfrak{n}_z}{\mathfrak{k}\mathfrak{n}_z}\right)\mathrm{d}k' \tag{37}$$

$N$ Anzahl der Elementarzellen
$\Omega$ Volumen einer Elementarzelle
$P$ Wahrscheinlichkeit für Streuung eines Elektrons pro Zeiteinheit vom Zustand $k$ in den Zustand $k'$
$\mathfrak{n}_z$ Einheitsvektor in Feldrichtung

Zur quantenmechanischen Bestimmung von $P$ wurde ein mittleres Gitterpotential angesetzt:

$$V_0(r) = m_A V_A(r) + m_B V_B(r) \tag{38}$$

$r$ Betrag des Ortsvektors
$m_i$ Atombruch der Komponente i

und für die Atompotentiale der Komponenten das abgeschirmte Coulombpotential $V_i(r) = Z_i e^2/4\pi r \exp(-q_i^* r)$ angesetzt ($Z_i$ Wertigkeit, $q_i^*$ Abschirmparameter der Komponente i). Es wird vorausgesetzt:

1. elastische Streuung der Blochwellen (reine s-s-Streuung!) von $k$ nach $k'$,
2. sphärische Fermifläche,[1])
3. $q_A^* \approx q_B^* \equiv q^*$,
4. Gültigkeit des starren Bändermodells.

Eine Mittelung über alle Richtungen zwischen $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{n}_z$ überführt den Klammerausdruck unter dem Integral in Gl. (37) in $K^2/2k_0^3$ mit $\mathfrak{K} \equiv \mathfrak{k}' - \mathfrak{k}$ ($K$ Betrag von $\mathfrak{K}$). $k_0$ ist der Fermiradius. Man erhält für den spezifischen elektrischen Widerstand den Ausdruck

$$\varrho = \text{konst.} \frac{m_A m_B}{k_0^3 n_a} \sum_j c_j \bar{\alpha}_j Y(R_j, k_0, q^*) \tag{39}$$

$c_j$ Anzahl der Atome in der $j$-ten Koordinationssphäre
$\bar{\alpha}_j$ mittlerer Cowleyscher Nahordnungsparameter der $j$-ten Koordinationssphäre, s. in [67]
$R_j$ Abstand der $j$-ten Koordinationssphäre vom Bezugspunkt

Der Verlauf der Integralfunktion

$$Y(R_j, k_0, q^*) = \int_0^{2k_0} \frac{K^3 \sin KR_j}{KR_j(q^{*2} + K^2)^2} \, dK \tag{40}$$

in Abhängigkeit von $2\,k_0 R$ geht aus Bild 24 hervor. Demnach beeinflußt der Parameter $q^*$ den Betrag von $\varrho$ nur geringfügig. *Rossiter* und *Wells* konnten durch Verwendung von Pseudopotentialen zeigen, daß die spezielle Wahl des Atompotentials

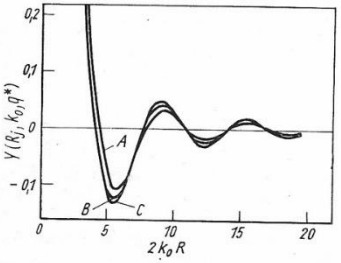


Bild 24. Darstellung des Integrals $Y(R_j, k_0, q^*)$, s. Gl. (40), in Abhängigkeit von $2k_0R$ für unterschiedliche Werte des Parameters $q^*/k_0$ nach *Rossiter* und *Wells* [66]
Kurve $A$, $q^*/k_0 = 2{,}5$; Kurve $B$, $q^*/k_0 = 5{,}0$; Kurve $C$, $q^*/k_0 \to \infty$

das Ergebnis Gl. (39) nur unwesentlich beeinflußt. Eine wichtige Schlußfolgerung dieser Rechnung folgt aus der Tatsache, daß die $\bar{\alpha}_j$ und die $Y(R_j)$ negativ sein können. Demzufolge kann der Temperaturkoeffizient des spezifischen elektrischen Widerstands solcher Legierungen auch negativ sein.

[1]) Legierungen mit $d$-Übergangsmetallen, bei denen die $d$-Bänder infolge der Legierungszusammensetzung aufgefüllt sind (quasi sphärische Fermifläche), sind somit in dieser Theorie mit enthalten.

## Literaturverzeichnis


[1] *Ziman, J. M.:* Electrons and Phonons, The Theory of Transport Phenomena. Oxford: Clarendon Press (1960)
[2] *Brauer, W.:* Einführung in die Elektronentheorie der Metalle. Leipzig: Akad. Verlagsges. Geest & Portig K.-G. (1966)
[3] *Landoldt-Börnstein,* Zahlenwerte und Funktionen 2, Eigenschaften der Materie 6. Teil, Elektrische Eigenschaften I. Berlin u. a.: Springer-Verlag (1959)
[4] *Lifšiz, I. M., M. Ja. Asbel* u. *M. I. Kaganov*: Elektronnaja Teoria Metallov. Moskva: Izd. Nauka (1971)
[5] *Mattheiss, L. F.:* Phys. Rev. **B 1** (1970), 373
[6] *Elliott, R. J.:* Phys. Rev. **94** (1954), 564
[7] *Chopra, K. L.:* Thin Film Phenomena. New York u. a.: McGraw-Hill Book Comp. (1970)
[8] *Ziman, J. M.:* The Physics of Metals, 1. Electrons. Cambridge: The University Press (1969)
[9] *Catterall, J. A.,* u. *S. M. Barker:* In: Metalle für die Raumfahrt. Reutte/Tirol: Metallwerk Plansee A.G. (1965), Hrsg.: *F. Benešovsky*
[10] *Berger, H.:* In: Probleme aktiver Bauelemente. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1972), Hrsg.: Weiterbildungszentrum Elektronische Bauelemente
[11] *Wojtczak, L.:* Thin Solid Films 4 (1969), 229
[12] *Edwards, D. M.,* u. *D. M. Newns:* Phys. Letters **24 A** (1967), 236
[13] *Vook, R. W.:* Sonderdruck, X-Ray Studies of Thin Films (1968)
[14] *Ebel, H.,* u. *F. Hengstberger:* Z. Naturforschung **25a** (1970), 1984
[15] *Hoffman, R. W.:* In: The Use of Thin Films in Physical Investigation. London u. New York: Acad. Press (1966) Hrsg.: *J. C. Anderson*
[16] *Jocobs, M. H., D. W. Pashley* u. *M. J. Stowell*: Phil. Mag. **13** (1966), 129
[17] *Pashley, D. W.*: Adv. Phys. (Phil. Mag. Suppl.) **14** (1965), 327
[18] *Pócza, J. F.:* Vortrag, Symp. Kristallisation auf Oberflächen-Grundlagen der Epitaxie. Berlin (1969)
[19] *Bethge, H.:* Sonderdruck, Surface Structures and Molecular Processes (1970)
[20] *Kossel, W.:* Leipziger Vorträge **1** (1928), 2
[21] *Stranski, I. N.:* Z. phys. Chem. **A 136** (1928), 259
[22] *Distler, G. I.:* Kristall und Technik **5** (1970), 73
[23] *Distler, G. I.:* persönliche Mitteilung (1969)
[24] *Essmann, U.,* u. *H. Träuble:* zit. in Vorträge über Supraleitung. Basel u. Stuttgart: Birkhäuser Verlag (1968). Hrsg.: Phys. Gesellsch. Zürich
[25] *Knight, J.:* Vortrag, Kolloquium an der Techn. Hochsch. Karl-Marx-Stadt (1970)
[26] *Lewis, B.,* u. *M. R. Jordan:* Thin Solid Films **6** (1970), 1
[27] *Langer, H.-D.:* Diplomarbeit, Technische Universität Dresden/Institut für Reinstmetalle der DAW in Dresden (1965)
[28] *Palatnik, L. S.,* u. *I. I. Papirov:* Orientirovannaja Kristallizacia. Moskva: Izd. Metallurgia (1964)
[29] *Matthews, J, W.:* In: Monokristalličeskie Plenki. Moskva: Izd. Mir (1966), Übers. aus dem Engl. Hrsg.: *M. H. Francombe* u. *H. Sato*
[30] *Pashley, D. W.,* u. *M. J. Stowell:* Phil. Mag. 8 (1963), 1605
[31] *Adamsky, R. F.:* In: The Use of Thin Films in Physical Investigation, s. [15]
[32] *Francombe, M. H., I. H. Kan, J. J. Flood* u. *M. M. Schlacter:* In: Monokristalličeskie Plenki, s. [29]
[33] *Benninghoven, A.,* u. *S. Storp:* Z. angew. Phys. **31** (1971), 31
[34] *Sachtler, W. M. H., C. R. Kiliszek* u. *B. E. Nieuwenhuys:* Thin Solid Films **2** (1968), 43
[35] *Mader, S.:* In: The Use of Thin Films in Physical Investigation, s. [15]
[36] *Chopra, K. L.:* In: Epitaxie-Endotaxie. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1970), Hrsg.: *H. G. Schneider*
[37] *Sterneck, D.:* Dissertation, Technische Hochschule Ilmenau, eingereicht 1971
[38] *Götzberger, A.:* Z. Physik **142** (1955), 182
[39] *Gillham, E. J., J. S. Preston* u. *B. E. Williams*: zit. in [47]
[40] *Reale, C.: J. Mat. Science* **6** (1971), 33
[41] *Fuchs, K.:* Proc. Camb. Phil. Soc. **11** (1901), 120
[42] *Sondheimer, E. H.:* Phys. Rev. **80** (1950), 401
[43] *Lucas, M. S. P.:* J. Appl. Phys. **36** (1965), 1632
[44] *Coutts, T. J.:* Thin Solid Films **7** (1971), 77
[45] *Mayadas, A. F.,* u. *M. Shatzkes:* Phys. Rev. **B 1** (1970), 1382
[46] *Langer, H.-D.:* Dissertation, Technische Hochschule Ilmenau (1970)
[47] *Maissel, L. I.,* u. *L. Glang:* Handbook of Thin Film Technology. New York u. a.: McGraw-Hill Book Company (1970)
[48] *Doremus, R. H.:* J. Electrochem. Soc. **113** (1966), 100
[49] *Simmons, J. G.:* Phys. Rev. **155** (1967), 657
[50] *Lamb, P. R.:* Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films, Methuen and Co., Ltd. (1967)
[51] *Höfer, G.,* u. *E. Fromm:* phys. stat. sol. (a) **5** (1971), 481
[52] *Neugebauer, C. A.,* u. *R. H. Wilson:* In: Grundprobleme der Physik dünner Schichten. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht (1966). Hrsg.: *R. Niedermayer* u. *H. Mayer*
[53] *Wolf, G.:* Wiss. Z. Techn. Hochsch. Karl-Marx-Stadt **10** (1968), 181
[54] *Weber, R. J.:* IEEE Trans. PMP-3 (1967), 14
[55] *Swalin, R. A.:* Thermodynamics of Solids IX. New York u. London: John Wiley and Sons (1964)
[56] *Kasen, M. B.:* Acta Met. **20** (1972), 105
[57] *Palatnik, L. S.:* In: Grundprobleme der Physik dünner Schichten, s. [52]
[58] *Stowell, M. J.:* In: The Use of Thin Films in Physical Investigation, s. [15]
[59] *Denbigh, P. N.,* u. *R. B. Marcus:* J. Appl. Phys. **37** (1966), 4325
[60] Elektronnaja Mikroskopia Tonkich Kristallov. Moskva: Izd. Mir (1968), Übers. aus dem Engl. Hrsg.: *Hirsch, P. B., A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley* u. *M. J. Whelan*
[61] *Maissel, L. I.:* Franz. Patent Nr. 1353882 (1963)
[62] *Taylor, H. E.:* Trans. Farad. Soc. **52** (1956), 873
[63] *Sitarik, J.:* J. Electrochem. Soc. **116** (1969), 117 C
[64] Franz. Patent Nr. 1503259 (1967) Anmelder: The Marconi Company
[65] *Langer, H.-D.:* DDR-Wirtschaftspatent Nr. 141255 (1970)
[66] *Rossiter, P. L.,* u. *P. Wells*: J. Phys. C, Proc. Phys. Soc. 4 (1971), 354
[67] *Cowley, J. M.:* Phys. Rev. **77** (1950), 669
[68] *Reimer, L.:* Elektronenmikroskopische Präparationstechnik. Berlin u. a.: Springer-Verlag (1968)
[69] *Namba, Y.:* Japan J. Appl. Phys. **9** (1970), 1326
[70] *Dunning, W. J.:* J. Phys. Chem. **67** (1963), 2023
[71] *Toya, T.:* J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ. **10** (1962), 209
[72] *Greene, R. F.:* Phys. Rev. **141** (1966), 687
[73] *Cabrera, N.,* u. *N. F. Mott*: Rep. Progr. Phys. **12** (1948), 163
[74] *Toya, T.:* J. Res. Inst. Katalysis Hokkaido Univ. **10** (1962), 236
[75] *Hauffe, K.:* Oxydation von Metallen und Metallegierungen. Berlin u. a.: Springer-Verlag (1956)
[76] *Fromm, E.,* u. *K. Fischer:* Z. Metallkunde **61** (1970), 805
[77] *Rühl, W.:* Z. Physik **186** (1965), 190
[78] *Unger, K.:* Vortrag, Symp. Probleme Aktiver Bauelemente. Karl-Marx-Stadt (1971)
[79] *Langer, H.-D.:* In: Elektronenstruktur. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1972)
[80] *Chao, K. A.,* u. *G. S. Ansell:* J. Appl. Phys. **41** (1970), 417
[81] *Gebhardt, E.,* u. *H.-D. Seghezzi:* Z. Metallkunde **48** (1957), 503
[82] *Gebhardt, E.,* u. *H.-D. Seghezzi:* Z. Metallkunde **50** (1959), 521
[83] *Hauffe, K.:* Reaktionen in und an festen Stoffen. Berlin u. a.: Springer-Verlag (1966)
[84] *Langer, H.-D.:* In: Diffusion in metallischen Werkstoffen. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1970)
[85] *Rieck, G. D.,* u. *D. L. Vogel:* In: Metalle für die Raumfahrt, s. [9]
[86] *Christian, J. H.,* u. *H. L. Taylor:* J. Appl. Phys. **38** (1967), 3843
[87] *Kubaschewski, O.,* u. *B. E. Hopkins:* Oxydation of Metals and Alloys. London: Butterworths Sci. Publ. (1953)
[88] *Dorey, A. P.:* Thin Solid Films **4** (1969), 445
[89] *Elefant, D.:* Dissertation, Deutsche Akad. der Wiss. zu Berlin (1970)
[90] *Arajs, S.:* Canad. J. Phys. **47** (1969), 1005
[91] *Köthe, A., P. Burck, F. R. Werth* u. *W. Fischer*: Reinststoffe in Wissenschaft und Technik. Berlin: Akademie-Verlag (1972)
[92] *Blewitt, T. H., R. R. Coltman* u. *J. K. Redman*: Phys. Rev. **93** (1954), 891