

Orientierte Substanzabscheidung auf Einkristalloberflächen

M. HARSDORFF

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 23 a, 1253—1259 [1968]; eingegangen am 30. April 1968)

In der vorliegenden Arbeit wird ein Modell der orientierten Substanzabscheidung zur Diskussion gestellt, bei dessen Ableitung der primäre Keimbildungsprozeß vom nachfolgenden Vorgang der Keimausrichtung im Potentialfeld der Unterlage getrennt betrachtet wird. Die Ergebnisse dieser Überlegung gestatten eine übersichtliche Diskussion des Einflusses von Unterlagetemperatur, Aufdampfrate sowie Kondensations- und Platzwechselenergie auf die Schichtorientierung. Die Form der angegebenen Orientierungsbedingung läßt vermuten, daß bei diskontinuierlicher Bedampfung der Unterlagen die Schichtorientierung, verglichen mit den Ergebnissen bei kontinuierlicher Kondensation, verbessert werden kann.

Der Orientierungsgrad von durch Hochvakuumbedampfung hergestellten Epitaxieschichten wird durch die physikalischen Eigenschaften von Unterlage- und Aufdampfmaterial sowie durch die Aufdampfbedingungen bestimmt. Alle bisher durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß das erste Stadium der Schichtbildung, und zwar der Keimbildungsprozeß, eine außerordentlich wichtige Rolle spielt¹. Der Vorgang der heterogenen orientierten Keimbildung wurde bisher bei der Deutung der experimentellen Ergebnisse entweder an Hand thermodynamischer Überlegungen^{2, 3} oder durch Anwendung der statistischen Theorie von WALTON⁴ erklärt. Es hat sich gezeigt, daß die thermodynamische Theorie die Ergebnisse immer dann befriedigend zu beschreiben gestattet, wenn die kleinsten stabilen (kritischen) Aggregate eine Atomzahl von der Größenordnung 100 enthalten. Bei Hochvakuumbedampfungsexperimenten arbeitet man aber meist im Gebiet hoher Übersättigung; die Atomzahl im kritischen Keim wird außerordentlich klein, und die makroskopischen thermodynamischen Größen, wie z. B. die Oberflächen- und Grenzflächenenergie sowie die Keimgestalt werden von der Definition her problematisch. YANG, BIRCHENALL, POUND und SIMNAD⁵ schlossen aus ihren experimentellen Ergebnissen auf eine Zahl von neun oder weniger Atomen im kritischen Keim. Bei so kleinen Aggregaten muß aber die außerordentlich starke Änderung der Struktur des Keims und damit die Änderung der Kontaktflächensymmetrie zwischen Keim und Unterlage beim Wachstum berücksichtigt werden.

Die statistische Behandlung des Keimbildungsproblems durch WALTON⁴ ermöglichte erstmals die Ableitung von Beziehungen, die für kleine kritische Aggregate anwendbar sind. Die Frage nach der Art der auftretenden Orientierung wird in dieser Theorie auf Stabilitätskriterien für die Anzahl der pro Atom vorhandenen Bindungen zurückgeführt. In einem Bereich der Aufdampfparameter, in dem die Einzelbildung pro Atom nicht mehr stabil ist, wird bei jeder Keimvergrößerung durch Atomaddition zwischen Atomen, die eine energetisch begünstigte Anlagerungsstelle des Aggregats treffen und dann gebunden werden und solchen, die lediglich eine Einzelbindung tätigen können und das Aggregat wieder verlassen, eine Auswahl getroffen. Auf diese Weise kommt eine richtungsabhängige Keimvergrößerung und damit eine Orientierung zustande.

In beiden Keimbildungstheorien wird als Orientierungskriterium gefordert, daß die Keimbildungsrate für die betreffende Orientierung wesentlich größer sein muß als die anderer Orientierungen. Es wird dabei vorausgesetzt, daß die Keime beim Bedampfungsprozeß in energetisch günstiger Lage entstehen.

Weniger einschränkend ist die Vorstellung, daß die Keime zunächst in beliebiger Lage entstehen und erst nach erfolgter Bildung in die energetisch begünstigte Position einschwingen. Die Berechtigung dieser Annahme ist zumindest im Bereich sehr kleiner kritischer Keime plausibel, da bei jeder Vergrößerung durch Addition eines an der Oberfläche diffundierenden Atoms die Symmetrie der Kontakt-

¹ D. W. PASLEY, *Advan. Phys.* **55**, 327 [1965].

² E. G. BAUER, *Z. Krist.* **107**, 265 [1956]; **110**, 372 [1958].

³ J. P. HIRTH u. G. M. POUND, *Condensation and Evaporation*, Pergamon Press, London 1963.

⁴ D. WALTON, *J. Chem. Phys.* **10**, 2182 [1962].

⁵ L. YANG, C. E. BIRCHENALL, G. M. POUND u. M. T. SIMNAD, *Acta Met.* **2**, 468 [1954].



fläche zwischen Keim und Unterlage geändert wird. Um bei der geänderten Kontaktflächensymmetrie wieder eine Lage niedrigster potentieller Energie zu erreichen, muß das Aggregat Rotations- und u. U. Translationsbewegungen ausführen.

Unter Zugrundelegung dieser Auffassung vom orientierten Keimbildungsprozeß ist das im folgenden beschriebene Orientierungsmodell abgeleitet worden.

I. Ableitung der Orientierungsbedingung

Die Konsequenz aus den im vorangegangenen skizzierten Überlegungen ist, daß nach erfolgter Keimbildung vor der Keimvergrößerung durch Materialzufuhr eine hinreichend lange Zeit zur Ausrichtung der Aggregate zur Verfügung stehen muß, damit eine einheitliche Orientierung entstehen kann. Nimmt man beispielsweise an, daß das zur Ausbildung einer (111)-Orientierung kleinstmögliche, im folgenden als spezifisch bezeichnete Aggregat aus drei in Form eines gleichseitigen Dreiecks angeordneten Atomen besteht (vgl. ⁴), so muß als Voraussetzung für die Entstehung einer durchgehend (111)-orientierten Keimschicht gefordert werden, daß die Zeit zwischen Bildung jeweils eines Dreieksaggregats und seiner Vergrößerung durch Anlagerung eines durch Oberflächendiffusion herangebrachten Atoms für einen großen Prozentsatz dieser spezifischen Aggregate wesentlich größer ist als die zum Einschwingen in die energetisch günstigste Lage erforderliche Zeit, da nach erfolgter Vergrößerung wegen der erhöhten Bindungsfestigkeit zur Unterlage eine Ausrichtung unwahrscheinlich wird.

Bei höherer Unterlagetemperatur und damit größerer Keimbeweglichkeit können auch nach erfolgter Keimvergrößerung Bewegungen der Aggregate relativ zur Unterlage ermöglicht werden. Die Symmetrie der Kontaktfläche wird dabei durch die Struktur der Unterlage wesentlich beeinflußt. Es ist also nicht erforderlich, daß sich aus dem Atomdreieck eine dichteste Kugelpackung aufbaut, vielmehr kann die Anordnung von beispielsweise fünf Atomen in Form eines flächenzentrierten Quadrats energetisch begünstigt sein. Diese Gebilde werden sich bei hinreichend hoher Temperatur nach dem von BRÜCK ⁶ formulierten Gesetz der kleinsten Abstandssumme auf der Unterlage ausrichten, da das Minimum der potentiellen

Energie erreicht sein wird, wenn die Entfernungssumme korrespondierender Aufdampf- und Unterlageatome ein Minimum ist. Nach erfolgter Ausrichtung wachsen die Keime dann bei Materialzufuhr eigengesetzlich weiter. Aus dieser Überlegung folgt, daß bei kleinen spezifischen Keimen, zumindest bei relativ schwacher Bindung zur Unterlage, die metrische Übereinstimmung der Gitter von Unterlage- und Aufdampfmateriale für die Orientierung keine entscheidende Rolle spielen kann.

In dem gewählten Beispiel wird sich bei Verwendung kubisch flächenzentrierter Metalle und (100)-Spaltflächen von Alkalihalogeniden bei niedrigen Temperaturen eine (111)- und bei höheren Unterlagetemperaturen eine (100)-orientierte Keimschicht ausbilden.

Aus der im vorangegangenen an einigen Beispiele durchgeföhrten Überlegung ergibt sich als Bedingung für die Ausbildung einer einheitlichen Orientierung:

$$\tau_A/\tau_S \ll 1, \quad (1)$$

wobei τ_A die von der Atomzahl im spezifischen Keim abhängige Ausrichtungszeit und τ_S die Lebensdauer des betrachteten Aggregats ist. Die Ausrichtungszeit ist gegeben durch

$$\tau_A = \tau_0 \exp\{n \bar{E}_P/k T\}, \quad (2)$$

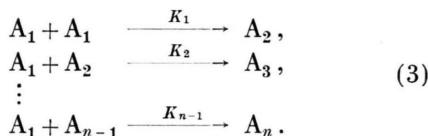
wobei \bar{E}_P die gemittelte Aktivierungsenergie für den Platzwechsel pro Bindung zur Unterlage und n die Anzahl der flächenhaft angeordneten Atome im spezifischen Keim ist. Die übrigen Größen haben die übliche Bedeutung.

Für die Bestimmung der zweiten wichtigen Größe τ_S muß ein Modell der Keimbildung vorausgesetzt werden. Der Kondensationsvorgang läßt sich im Rahmen des hier verwendeten Modells folgendermaßen darstellen.

Zu Beginn des Aufdampfprozesses findet jedes von der Quelle kommende Atom bei Annäherung an die zunächst als ideal angenommene Spaltfläche ein periodisches Potentialfeld vor. Nach erfolgter Kondensation wird bei hinreichend hoher Unterlagetemperatur eine rasche Oberflächendiffusion von Einzelatomen einsetzen. Kurze Zeit nach Beginn der Bedämpfung wird die Oberflächenbedeckung mit Atomen so groß sein, daß Zusammenstöße von Atomen unter Bildung von zweiatomigen Aggregaten berücksichtigt werden müssen. Die Beweglichkeit dieser „Zwillinge“ wird wegen der größeren

⁶ L. BRÜCK, Ann. Phys. **26**, 233 [1936].

Bindungsfestigkeit zur Unterlage erheblich kleiner sein als die der bei Beginn der Bedämpfung ausschließlich vorhandenen Einzelatome. Durch Zusammenstoß von Zwillingen mit Einzelatomen werden im Laufe des Prozesses Drillinge entstehen, die nach der bereits durchgeführten Betrachtung ihrerseits erheblich unbeweglicher als die Zwillinge sein werden. Es wird dabei zunächst vorausgesetzt, daß größere Aggregate jeweils durch Addition eines Einzelatoms zu einem nächstkleineren Keim entstehen, daß also die Bildung größerer Kristallite durch Verschmelzung zweier mehr als ein Atom enthaltender Aggregate wegen der geringen Beweglichkeit zu vernachlässigen ist. Die Keimvergrößerung durch direkte Treffer aus dem Dampfraum wurde ebenfalls vernachlässigt. Unter den genannten Voraussetzungen kann man den Vorgang der Keimbildung formal durch das Reaktionsgleichungssystem eines kinetischen Prozesses beschreiben.



Der Index gibt die Atomzahl im betrachteten Aggregat an, $K_1 \dots K_{n-1}$ sind die Zerfallskonstanten.

Das Reaktionsgleichungssystem (3) führt für die Konzentrationen der Reaktionsprodukte auf das Differentialgleichungssystem eines kinetischen Prozesses zweiter Ordnung:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= N_D - \frac{N_1}{\tau_1} - 2K_1 N_1^2 - N_1 \sum_{i=2}^{n-1} K_i N_i, \\ \frac{dN_2}{dt} &= K_1 N_1^2 - K_2 N_1 N_2, \\ &\vdots \\ \frac{dN_n}{dt} &= K_{n-1} N_1 N_{n-1} - K_n N_1 N_n \end{aligned} \quad (4)$$

(vgl. die analoge Betrachtung für Polymerisationsvorgänge in ⁷).

Die N_i sind die Konzentrationen der aus i -Atomen bestehenden Aggregate, N_D ist die Aufdampfrate und τ_1 die mittlere Verweilzeit von Einzelatomen

auf der Oberfläche, die durch die Beziehung (vgl. ^{8a})

$$\tau_1 = (h/k T) \exp\{E_K/k T\} \quad (5)$$

gegeben ist, wobei E_K die Adsorptionsenergie eines Einzelatoms ist. Unter der Voraussetzung, daß man sich auf die Betrachtung des Anlaufvorgangs der Kondensation beschränkt, kann man das Gleichungssystem (4) lösen und erhält den zeitlichen Anstieg der Konzentrationen der verschiedenen großen Aggregate ^{8b}.

Die zu berechnende Lebensdauer der betrachteten Aggregate ist durch die mittlere Zeit gegeben, die zwischen Bildung eines Kristalliten spezifischer Größe und dem Zerfall durch Addition eines weiteren Atoms vergeht. Aus der Stoßzahl $Z_{1,n}$ zwischen Einzelatomen und Aggregaten der interessierenden Größe erhält man die Lebensdauer in guter Näherung durch die Beziehung:

$$\tau_S = \frac{N_n}{Z_{1,n}} = \frac{1}{K_n N_1} = \frac{\tau_0}{N_D a d(\sqrt{n+1})} \cdot \frac{k T}{h} \exp\left\{-\frac{E_P - E_K}{k T}\right\}. \quad (6)$$

Dabei wurde die im Anhang berechnete Einzelatomkonzentration für den Fall merklicher Wiederverdampfung von Atomen und die Zerfallskonstante K_n eingesetzt.

Setzt man näherungsweise $E_P = \bar{E}_P$, so erhält man aus den Gleichungen für die Ausrichtungszeit τ_A [Gl. (2)] und die Lebensdauer τ_S [Gl. (6)] die Orientierungsbedingung:

$$1 \gg \frac{\tau_A}{\tau_S} = N_D a d(\sqrt{n+1}) \frac{h}{k T} \exp\left\{-\frac{E_K + (n-1) E_P}{k T}\right\}. \quad (7)$$

Bei der numerischen Auswertung der Orientierungsbedingung ist zu beachten, daß die im Nenner des Exponenten einzusetzende Temperatur nicht mit der Unterlagetemperatur T_U identisch ist, da bei der Kristallbildung Kondensationswärme frei wird, die zu einer lokalen Erhöhung der Temperatur an der Grenzfläche führt ^{9a}. Für T ist daher der Wert

$$T = T_U + \Delta T(N_D, E_S)$$

einzusetzen. ΔT wird dabei stark von der Bildungs-

⁷ S. W. BENSON, The Foundations of Chemical Kinetics, New York 1960.

^{8a} T. N. RHODIN, in: The Use of Thin Films in Physical Investigations, Academic Press, London 1966.

^{8b} Diese Beziehung wurde auf anderem Wege bereits von J. FRENKEL (Z. Phys. **26**, 117 [1924]) abgeleitet und von G. ZINSMEISTER (Grundprobleme der Physik dünner Schich-

ten, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1966) hinsichtlich ihrer Bedeutung für Kondensationsprozesse nicht orientierter Schichten erweitert und diskutiert.

^{9a} Diese Temperaturänderung ist von M. V. BELOUS u. C. M. WAYMANN (J. Appl. Phys. **38**, 5119 [1967]) experimentell nachgewiesen worden.

geschwindigkeit der Kristallite, d. h. von der Aufdampfrate, sowie von der pro Bindung freiwerdenden, der Sublimationsenergie etwa proportionalen Energie, abhängen. Im Bereich kleiner Aufdampfraten ist ΔT gegen T_U zu vernachlässigen. Für diesen Fall erhält man aus der Orientierungsbedingung für den Zusammenhang zwischen Epitaxietemperatur und Aufdampfrate ($h/k T \approx \text{const} = 10^{-13} \text{ sec}$):

$$\lg N_D = -B/T_E + D. \quad (8)$$

Die Meßergebnisse von SPIEGEL^{9b} bestätigen diesen Zusammenhang (vgl. dazu Abb. 2).

II. Einfluß der Aufdampfparameter auf die Schichtorientierung

Der Orientierungsbedingung [Gl. (7)] kann man den Einfluß aller Aufdampfparameter auf die Folienorientierung entnehmen. Dabei sei vorausgesetzt, daß die Unterlagespaltflächen frei von adsorbierten Fremdschichten sind. Die Ergebnisse von Untersuchungen im Ultrahochvakuum zur Prüfung dieser Vorstellungen werden in einer Arbeit von ADAM mitgeteilt^{9c}.

a) Einfluß der Unterlagetemperatur und der Aufdampfrate auf die Schichtorientierung

Je höher die Unterlagetemperatur ist, desto besser orientierte Schichten werden wegen der Verkleinerung des Exponenten in Gl. (7) entstehen. Der Einfluß der Aufdampfrate ist schwieriger zu übersehen, da man zwei konkurrierende Einflüsse dieses Parameters zu berücksichtigen hat. Einerseits wird die mit erhöhter Aufdampfrate steigende lokale Temperaturerhöhung ΔT die Orientierung verbessern, da der Exponent verkleinert wird. Andererseits steigt der vorexponentielle Faktor proportional mit N_D , die Orientierung wird verschlechtert. In der Abb. 1 sind die Zusammenhänge schematisch dargestellt, wobei zur Charakterisierung der Orientierungsgüte die gegenseitige Verkipfung der Kristallite in der Aufdampfschicht verwendet wurde (vgl. ¹⁰). Für sehr kleine Aufdampfraten ist die lokale Temperaturerhöhung praktisch zu vernachlässigen, d. h. der Einfluß des vorexponentiellen Faktors überwiegt, und die Orientierung verschlechtert sich mit wachsender Aufdampfrate (Bereich I). Bei sehr hohen

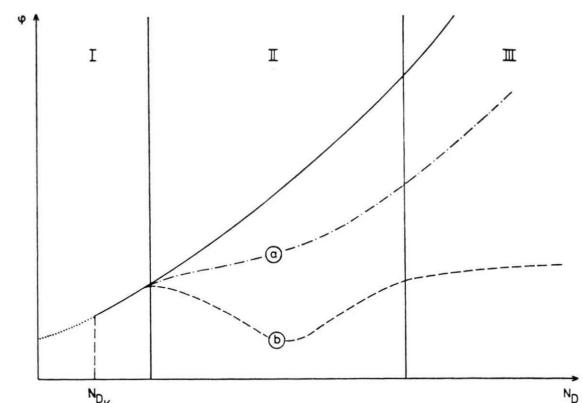


Abb. 1. Aus der Orientierungsbedingung folgende Abhängigkeit der Kristallitverkipfung von der Aufdampfrate: a) Bedampfung mit einem Material geringer Sublimationsenergie, b) Bedampfung mit einem Material hoher Sublimationsenergie. Die durchgezogene Kurve gilt bei Vernachlässigung der Sublimationsenergie.

Aufdampfraten geht die lokale Temperaturerhöhung gegen einen Grenzwert, daher muß sich auch in diesem Bereich die Orientierung mit wachsender Aufdampfrate verschlechtern (Bereich III). In einem mittleren Intervall ist bei Verwendung von Aufdampfmaterialien hoher Kondensationsenergie eine Verbesserung der Orientierung zu erwarten.

Abweichungen sind lediglich bei Verwendung extrem niedriger sowie sehr hoher Aufdampfgeschwindigkeiten zu erwarten. Im ersten Fall werden beim Unterschreiten eines kritischen Wertes für die Aufdampfrate (in Abb. 1 mit N_{DK} bezeichnet) die mittleren freien Diffusionswege auf der Oberfläche für ein Einzelatom so groß werden, daß es vor dem Stoß mit einem weiteren Atom mit großer Wahrscheinlichkeit wieder verdampft. Unter diesen Bedingungen erfolgt keine Kondensation und damit keine Kristallitbildung. Im anderen Extremfall, also bei flash-Bedampfungen, ist durch die in kurzer Zeit freiwerdende Kondensationsenergie eine starke lokale Temperaturerhöhung zu erwarten. Selbst bei nur mäßig erhitzten Unterlagen wird das Kondensat zunächst in flüssiger Form vorliegen und im Laufe des Prozesses auf der Spaltfläche erstarrn. Ein in dieser Weise verlaufender Vorgang kann aber durch das hier verwendete Kondensationsmodell nicht beschrieben werden.

Diese Überlegung erklärt die erfolgreichen Bemühungen von MATTHEWS, durch flash-Bekeimung

^{9b} K. SPIEGEL, Surface Sci. 7, 125 [1967].

^{9c} R. W. ADAM, Z. Naturforsch. (im Druck).

¹⁰ M. HARSDORFF, Z. Naturforsch. 22a, 901 [1967].

von Steinsalzspaltflächen auch im UHV gut orientierte Epitaxieschichten herzustellen¹¹. Die von MATTHEWS herangezogene Erklärung, daß die bei diesen Experimenten erhaltene extrem hohe Keimzahldichte die gute Orientierung bewirkt, verträgt sich nicht mit der Erfahrung, daß bei sehr kleinen Aufdampfgeschwindigkeiten, d. h. gerade bei sehr kleinen Keimzahldichten, die Orientierung von Epitaxieschichten besser ist als bei mittleren Aufdampfraten.

b) Einfluß der Kondensations- und Platzwechselenergie auf die Orientierung

Steigende Werte für die Kondensations- und Platzwechselenergie vergrößern den Exponenten in der Orientierungsbedingung [Gl. (7)] und führen bei konstant gehaltener Unterlagetemperatur und Aufdampfrate zu einer Orientierungsverschlechterung. Hohe Kondensations- und Platzwechselenergien verschieben daher die Epitaxietemperatur in Richtung höherer Werte. In Abb. 2 ist die Abhängigkeit der Epitaxietemperatur von der Aufdampfrate für verschiedene Werte von $E_K + (n-1) E_P$ aufgetragen.

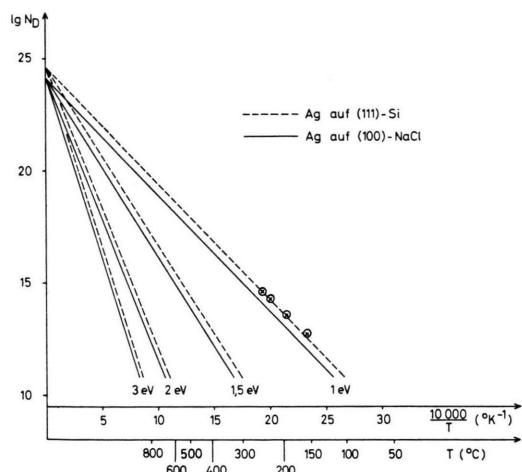


Abb. 2. Abhängigkeit der Epitaxietemperatur von der Aufdampfrate für verschiedene Werte der Kondensations- und Platzwechselenergie [Parameter: $E_K + (n-1) E_P$]. Die durchgezogenen Kurven wurden für das System Silber—Steinsalz, die gestrichelten für die Kombination Silber—Silicium berechnet. Die eingetragenen Meßpunkte wurden einer Arbeit von SPIEGEL^{9b} entnommen. — Die bei höheren Aufdampfraten zu erwartende lokale Temperaturerhöhung an der Grenzschicht wurde in dieser Darstellung nicht berücksichtigt.

¹¹ J. W. MATTHEWS, Appl. Phys. Letters 7, 131 [1965].

¹² R. W. ADAM, Z. Naturforsch. 21 a, 497 [1966].

	Ag—Si (111)	Ag—NaCl (100)
Ausrichtungszeit-Lebensdauerverhältnis	0,001	0,001
Einzelatomdurchmesser d	4 Å	4 Å
Sprungweite a	2,4 Å	5,6 Å
Atomzahl im spezifischen Keim n	3 [(111)-Orientierung]	5 [(100)-Orientierung]
$h/k T$	10^{-13} sec	10^{-13} sec

Tab. 1.

Die Schnittpunkte der Geraden mit der $\log N_D$ -Achse [Betrag der Konstanten D in Gl. (8)] wurden unter Verwendung der in Tab. 1 angegebenen Zahlenwerte für das System Ag—Si bzw. Ag—NaCl berechnet.

Die von SPIEGEL^{9b} angegebenen Meßwerte liegen recht genau auf der nach dem angegebenen Modell berechneten Geraden für $E_K + (n-1) E_P = 1$ eV. Der Abbildung entnimmt man außerdem, daß schon bei relativ geringen Werten für die Kondensations- und Platzwechselenergie Epitaxietemperaturen erreicht werden, die wegen des Dampfdrucks des Kristalls als Unterlagetemperatur nicht mehr zu verwenden sind. Diese Überlegung erklärt das unerwartete experimentelle Ergebnis, daß bei der Kondensation von Gold auf im Ultrahochvakuum gespaltenem Steinsalz bei der höchstmöglichen Unterlagetemperatur von ca. 550 °C keine vollständige Orientierung erreichbar ist (vgl. z. B.¹²). Durch die Spaltung im Ultrahochvakuum fehlen die bei Hochvakuumexperimenten immer vorhandenen Adsorptionschichten, die sowohl die Bindungs- als auch die Platzwechselenergie erniedrigen. Die Epitaxietemperatur ist aus diesem Grunde bei Ultrahochvakuumexperimenten zu höheren Werten verschoben. Eine starke Stütze für die Richtigkeit dieser Vorstellung ist das erstmals von ADAM¹² angegebene und von OGAWA et al.¹³ bestätigte Ergebnis, daß bei Bedampfung von im Ultrahochvakuum gespaltenem Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumjodid mit Gold nur dann gut orientierte Epitaxieschichten zu erhalten sind, wenn die verwendeten Unterlagetemperaturen höher sind als die aus Hochvakuum-Experimenten bekannten Epitaxietemperaturen. Nach GÖRTSCHE¹⁴ fällt die Bindungs- und damit die Platzwechselenergie mit wachsender Polarisierbarkeit der Spaltflächenionen, d. h. in der Reihenfolge NaCl, KCl, KBr, KJ.

¹³ S. OGAWA, S. INO, T. KATO u. H. OTA, J. Phys. Soc. Japan 21, 1963 [1966].

¹⁴ H. GÖRTSCHE, Z. Naturforsch. 11 a, 55 [1956].

Die von ADAM¹² angegebenen Epitaxietemperaturen für Ultrahochvakuum-Experimente zeigen die erwartete Abstufung. Beim KCl ist offenbar die Epitaxietemperatur gerade noch erreichbar, beim NaCl nicht mehr.

c) Möglichkeiten zur Beeinflussung des Orientierungsgrads von Epitaxieschichten durch Variation der Bedampfungs- und Wartezeit bei diskontinuierlicher Bedampfung

Bei üblichen Hochvakuumbedampfungsexperimenten werden die Unterlagen kontinuierlich bis zur gewünschten Dicke bedampft. Das in dieser Arbeit diskutierte Orientierungsmodell lässt erwarten, daß bei diskontinuierlicher Bedampfung bei sonst konstanten Aufdampfbedingungen eine Orientierungsverbesserung beobachtbar sein muß, da die Keime in den Bedampfungspausen, ungestört durch Addition weiterer Atome, Einschwingbewegungen in die Lage niedrigster potentieller Energie ausführen können. Die Abb. 3 a zeigt schematisch den Verlauf eines solchen Experiments. Um große Unterschiede im Orientierungsgrad beobachten zu können, muß die Bedampfungszeit τ_B in den einzelnen Bedampfungsintervallen so gewählt sein, daß bei den gewählten Aufdampfbedingungen vorwiegend Keime spezifischer Größe gebildet werden (Bereich II in Abb. 3 b).

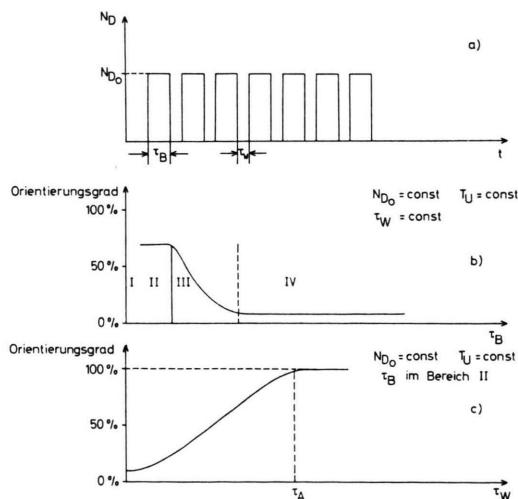


Abb. 3. Orientierungsbeeinflussung von Epitaxieschichten durch diskontinuierliche Bedampfung der Unterlagekristalle. a) Bedampfungsschema. b) Einfluß der Bedampfungszeit auf den Orientierungsgrad. Bereich I: Kondensationskoeffizient = 0, da nur unterkritische, nicht stabile Aggregate gebildet werden. Bereich II: Bildung kritischer und spezifischer Aggregate. Bereich III: Entstehung größerer als spezifischer Kristallite. Bereich IV: Annäherung an den Fall kontinuierlicher Bedampfung. c) Einfluß der Wartezeit auf die Orientierung.

Vergrößert man bei festgehaltener Wartezeit τ_W die Bedampfungszeit, so ist ein Absinken des Orientierungsgrades zu erwarten (bzw. eine Abnahme der Orientierungsverbesserung gegenüber dem Fall kontinuierlicher Bedampfung), da sich zunehmend größere Aggregate bilden, die nicht mehr ausgerichtet werden können.

Vergrößert man andererseits bei festgehaltener Bedampfungszeit τ_B die Wartezeit τ_W zwischen den Intervallen, so ist ein Ansteigen des Orientierungsgrads zu erwarten. Die Abb. 3 c zeigt schematisch den Einfluß der Wartezeit auf die Orientierung. Besonders interessant ist der Betrag der Wartezeit, bei dem erstmals eine vollständige Orientierung der Aufdampfschicht beobachtet wird. Dieser Wert gestattet, aus Gl. (2) die Bestimmung der wichtigen Größe n_{EP} , da für diesen Fall die Wartezeit mit der Ausrichtungszeit τ_A übereinstimmt. Vorbedingung ist allerdings, daß die Bedampfungszeit so gewählt ist, daß im wesentlichen nur Aggregate spezifischer Größe gebildet werden (Bereich II in Abb. 3 b).

III. Anhang

a) Bestimmung der Einzelatomkonzentration auf der bedampften Oberfläche

Unter Vernachlässigung einer extrem kurzen Auffüllungszeit mit Einzelatomen und der nur für sehr große Bedampfungszeiten wirksamen Summe $N_1 \sum_i K_i N_i$ erhält man aus dem Gleichungssystem (4) für die Konzentration der Einzelatome:

$$N_1 = (1/4 \tau_1 K_1) [\sqrt{1 + 8 K_1 \tau_1^2 N_D} - 1] \quad (9)$$

und daraus für den Fall merklicher Wiederverdampfung von Einzelatomen (Verweilzeit τ_1 klein)

$$N_1 = \tau_1 N_D \quad (9\text{ a})$$

bzw. für den Fall verschwindender Wiederverdampfung

$$N_1 = \sqrt{N_D / 2 K_1}. \quad (9\text{ b})$$

Für die Ableitung der Orientierungsbedingung wurde als Beispiel der Fall merklicher Wiederverdampfung berücksichtigt.

b) Berechnung der Zerfallskonstanten

Die Größe der in die Beziehung für die Lebensdauer eingehenden Zerfallskonstante K_n ergibt sich aus dem Produkt von Einzelatomdiffusionsgeschwindigkeit und dem Wirkungsquerschnitt für Stöße zwis-

schen Atomen und Aggregaten spezifischer Größe. In dem in dieser Arbeit diskutierten ebenen Problem ist der Wirkungsquerschnitt die Summe der Durchmesser der Stoßpartner. Für die Berechnung des Durchmessers eines n -atomigen Aggregats muß in der betrachteten Näherung konsequenterweise die Summe der Projektionsflächen der den Keim bildenden Atome verwendet werden. Ist d der Einzelatomm Durchmesser, so ergibt sich für den Wirkungsquerschnitt:

$$\sigma = d + d_n = (\sqrt{n} + 1) d. \quad (10)$$

Mit der Sprungweite des Atomplatzwechsels a und der Aktivierungsenergie für den Platzwechsel E_P erhält man für die Diffusionsgeschwindigkeit

$$v = (a/\tau_0) \exp\{-E_P/k T\}. \quad (11)$$

Für die in die Beziehung für die Lebensdauer einzusetzende Zerfallskonstante ergibt sich also

$$K_n = \sigma v = a d (\sqrt{n} + 1) \frac{1}{\tau_0} \exp\left\{-\frac{E_P}{k T}\right\}. \quad (12)$$

Herrn Prof. Dr. H. RAETHER danke ich für das fördernde Interesse an dieser Arbeit.

Thermal Expansion of Lithium Sulphate

BENGT AUGUSTSSON and ALF EKHED

Department of Physics, Chalmers University of Technology, Göteborg

(Z. Naturforsch. 23 a, 1259—1261 [1968]; received 2 June 1968)

The coefficient of linear thermal expansion has been measured for polycrystalline Li_2SO_4 . Between 200 and 550 °C (monoclinic phase) the average linear coefficient of thermal expansion was determined to $(22 \pm 1) \times 10^{-6}$ degr.⁻¹, and for the range 600—750 °C (cubic phase) the coefficient $(43 \pm 3) \times 10^{-6}$ degr.⁻¹ was obtained. The quoted errors are standard deviations.

The volume change at the transition between the monoclinic and cubic phases was found to be $2.2 \text{ cm}^3/\text{mole}$, which is in good agreement with Pistorius' estimation from the pressure-temperature curve of this transition.

In connection with other investigations of lithium sulphate performed in this laboratory a simple equipment has been constructed for measuring the thermal expansion of the salt¹. A rough estimation of thermal expansion is often desired when constructing experimental equipment, as well as for interpreting other measurements. Thus, when discussing transport mechanisms for diffusion and electrical conduction of Li_2SO_4 between 600 and 800 °C the activation energy of equivalent conductivity has recently been estimated by Kvist², under the assumption that the thermal expansion is negligible. The density was taken as 2.08 g cm^{-3} at all temperatures.

Experimental

In all experiments reagent grade lithium sulphate was used without further purification. The salt was melted in a platinum mould, which gave a square salt column of about 45 mm length after solidification. The sample was placed in a quartz tube with a

flat bottom and a diameter of about 20 mm. Another quartz tube with a flat bottom was placed on top of the salt specimen and a Chromel-Alumel thermocouple was used for measuring the temperature at the middle of the sample. The tubes were placed in the center of a vertical tube furnace. The arrangement is shown in Fig. 1. A holder with a universal transducing cell with a linear displacement accessory (Statham Model UC 3) was fixed on top of the outer tube. The holder could be adjusted to the inner tube and the expansion of the sample was then registered by a recorder (Philips PR 2500). The temperature was measured at intervals with a d. c. potentiometer (Croydon Type P 3). The measurements were usually performed with a temperature change of about five degrees per hour. The thermal expansion (ΔL) divided with the room temperature length (L) of the salt column was plotted against the corresponding temperature in a diagram. The coefficient of thermal expansion taken from the diagram was then corrected for the expansion of the outer quartz tube, for which a coefficient of $0.55 \cdot 10^{-6}$ deg.⁻¹ was used³.

¹ For a survey of methods see e. g. P. HIDNERT and W. SOUDER, Nat. Bur. Standards (US) Circ. 486 [1950].

² A. KVIST and U. TROLLE, Z. Naturforsch. 22 a, 213 [1967].

³ Handbook of Chemistry and Physics Ed. 41 p. 2243, Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, Ohio, 1959.