

Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I

Von ERNST BAUER*

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 6. Dezember 1957)

Abstract

Crystallization on surfaces is discussed thermodynamically. Of the three different growth mechanisms, that of growth atom-layer by atom-layer through surface nucleation (FRANK-VAN DER MERWE mechanism) occurs only for growth on material of the same composition. The growth on a different material, on the other hand, occurs, in general, by original formation of a mono- or polymolecular layer without nucleation, which then leads to formation of three-dimensional nuclei (STRANSKI-KRASTANOV mechanism), or through the formation of three-dimensional nuclei directly on the foreign substrate (VOLMER-WEBER mechanism) where the form and size of the nucleus cannot, in general, be determined by the WULFF-GIBBS law.

Auszug

Die Kristallabscheidung an Oberflächen wird thermodynamisch untersucht. Dabei ergeben sich drei verschiedene Abscheidungsmechanismen, von denen einer, das Wachstum Atomlage um Atomlage durch Flächenkeimbildung („FRANK-VAN DER MERWE-Mechanismus“) im allgemeinen nur bei der Abscheidung auf der art eigenen Unterlage auftritt. Die Abscheidung auf artfremden Unterlagen erfolgt dagegen im allgemeinen durch anfängliche Abscheidung einer ein- oder mehrmolekularen Schicht (ohne Keimbildung) mit anschließender Bildung dreidimensionaler Keime („STRANSKI-KRASTANOV-Mechanismus“) oder durch Bildung dreidimensionaler Keime unmittelbar auf der Oberfläche („VOLMER-WEBER-Mechanismus“), wobei die Form und Größe der Keime im allgemeinen nicht mit Hilfe des WULFF-GIBBSschen Satzes bestimmt werden kann.

1. Einleitung

Phasenumwandlungen¹ können im allgemeinen als isotherm-isobare Vorgänge idealisiert werden. Die charakteristische thermodynamische Funktion eines Systems, in dem sich ein solcher Vorgang

* Z. Zt. Michelson-Laboratory, China Lake, California, U.S.A.

¹ Wegen einer neueren zusammenfassenden Darstellung der Theorie der Phasenumwandlungen sei auf die Arbeit „Phase Changes“ von D. TURNBULL in Solid State Physics 3 (1956) 225–306 verwiesen, die auch zahlreiche Literaturangaben enthält.

abscheidet, ist
(„Mutterphase“)
möglich, wo
Oberfläche
des die Mutter
die Oberfläche
freien Entf
tiven und e

Abb.

dadurch zu
Atome, Mo
Phase α gr
Phasenbild
dieser Obe
positive Gl
 $\beta-\gamma$ sowie
verbunden
meinen nur
lichen spez
Soll ein I
sichtlich δ
systems ν
durch ihr
 $\mu - \mu_0$ der
(vgl. Abb.

abspielt, ist die freie Enthalpie G . Eine Phasenumwandlung einer Phase α („Mutterphase“) in eine Phase β an der Oberfläche einer Phase γ ist möglich, wenn die freie Enthalpie G_0 des nur die Mutterphase und die Oberfläche enthaltenden Systems größer ist als die freie Enthalpie G des die Mutter- und Endphase α bzw. β oder nur die Endphase β und die Oberfläche enthaltenden Systems. Die Änderung $\Delta G = G - G_0$ der freien Enthalpie des Systems setzt sich zusammen aus einem negativen und einem positiven Glied: $\Delta G = \Delta G^- + \Delta G^+$. Das erste kommt

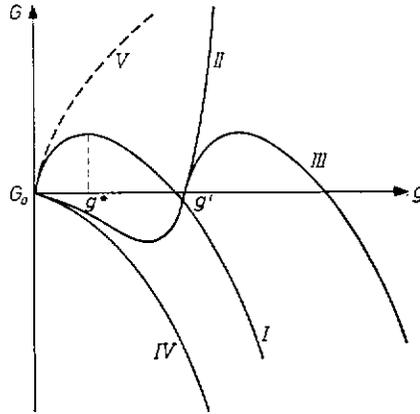


Abb. 1. Abhängigkeit der freien Enthalpie G des Gesamtsystems von der Größe g der kristallinen Phase

dadurch zustande, daß das chemische Potential μ_0 der Teilchen (Ionen, Atome, Moleküle oder Ionen-, Atom- oder Molekül-Komplexe) in der Phase α größer ist als in der Phase β und (bzw. oder) daß bei der Phasenbildung an der Oberfläche (Phasengrenze $\alpha-\gamma$) ein Stück von dieser Oberfläche mit ihren Kanten und Ecken verschwindet. Das positive Glied ist auf die Bildung der neuen Phasengrenzen $\alpha-\beta$ und $\beta-\gamma$ sowie auf die mit der Phasengrenze $\beta-\gamma$ oder mit dem Volumen verbundenen Spannungen zurückzuführen, wobei letztere im allgemeinen nur bei der Phasenbildung im festen Zustand und unterschiedlichen spezifischen Volumina der beteiligten Phasen auftreten können. Soll ein Phasenübergang $\alpha \rightarrow \beta$ stattfinden, so können wir hinsichtlich der Abhängigkeit der freien Enthalpie G des Gesamtsystems von der Größe und Form der Phase β (gekennzeichnet durch ihre Teilchenzahl g) bei konstantem Potentialunterschied $\mu - \mu_0$ der Teilchen in den Phasen α und β vier Fälle unterscheiden (vgl. Abb. 1).

Of the three layer through ly for growth terial, on the polymolecular >-dimensional tion of three- r mechanism) mined by the

untersucht. , von denen keimbildung bei der Ab- auf artfrem- Abscheidung schließender ismus“) oder läche („VOL- eime im all- nmt werden

otherm-iso- thermodyna- r Vorgang

Theorie der TURNBULL in ie Literatur-

1. G steigt vom Anfangswert G_0 ($g_\beta = 0$) zunächst an, erreicht bei einem bestimmten, von der Form der Phasengrenzen (gekennzeichnet durch die Gestaltungsparameter ξ_i) abhängigen Phasengröße $g_\beta = g^*$ ein Maximum und fällt dann wieder unter den Anfangswert.

2. G fällt vom Anfangswert zunächst ab, erreicht bei einem bestimmten, von den ξ_i abhängigen Wert g ein Minimum und steigt dann wieder über den Anfangswert an.

3. G verhält sich zunächst wie im 2. Fall, nach dem Nulldurchgang dagegen wie im 1. Fall.

4. G nimmt kontinuierlich ab.

Der erste Fall tritt ein, wenn die Zunahme ΔG^+ der freien Enthalpie durch die Neuerzeugung der Phasengrenzen $\alpha-\beta$, $\beta-\gamma$ und durch Entstehung von Spannungen bei kleinem g größer ist als ihre Abnahme ΔG^- infolge der Abnahme $g \cdot (\mu_0 - \mu)$ des chemischen Potentials der Teilchen und des Verschwindens eines Teils der Phasengrenze $\alpha-\gamma$. Der zweite Fall ist realisiert, wenn $\mu \geq \mu_0$ und die Abnahme $\Delta G_{\alpha\gamma}^-$ der freien Enthalpie infolge des Verschwindens der Phasengrenze $\alpha-\gamma$ so stark ist, daß bei kleiner Teilchenzahl g in der Phase β $\Delta G^- = g(\mu - \mu_0) + \Delta G_{\alpha\gamma}^- < -\Delta G^+$ wird, während bei großer Teilchenzahl g $(\mu - \mu_0) + \Delta G^- > |\Delta G_{\alpha\gamma}^-|$ wird. Die Phase β kann sich in diesem Fall nur in submikroskopischen Dimensionen [$g \leq g'(\xi_i)$] ausbilden, da für $g > g'$ $\Delta G > 0$ ist. Der vierte Fall scheint vorzuliegen, wenn $\mu < \mu_0$ und $|\Delta G_{\alpha\gamma}^-| > \Delta G^+$ ist. Wie im Abschnitt 3 gezeigt wird, führen diese Bedingungen jedoch auf den Fall 3 und nicht auf Fall 4, welcher nicht realisierbar ist. Die in Abb. 1 noch eingezeichnete mit g gegen ∞ gehende Kurve ist zwar möglich, führt jedoch zu keiner Phasenumwandlung, da sie das Kriterium für die Stabilität der Mutterphase darstellt. Während im ersten Fall für die Phasenumwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ die Entstehung von Bereichen („Keimen“) der β -Phase von einer bestimmten Mindestgröße $g^* = g^*(\xi_i)$ notwendig ist („Keimbildung“), ist im zweiten und im Anfangsstadium des dritten Falls keine Keimbildung erforderlich. Die Phasenumwandlung in makroskopischen Dimensionen (Fall 1 und 3) setzt jedoch stets eine Keimbildung voraus.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Behandlung des Phasenübergangs von einer nichtkondensierten Phase in die kristalline Phase. Die Ergebnisse können jedoch zum Teil unmittelbar, zum Teil mit geringfügigen Erweiterungen auf kondensierte Phasen übertragen werden. Teil I enthält die Ermittlung der Keimgröße und Keimform, sowie eine Diskussion des ohne Keimbildung stattfindenden Phasenübergangs, Teil II beschäftigt sich mit der Keimbildungswahrscheinlichkeit

und den experimentellen sowie mit der Theorie erzielten Ergebnissen. Die Darstellung der Phasengrenzen und der Phasengrößen

Das zu beobachtende Verhalten der Phasengröße und

dabei bedingte Forderung führt zur Forderung der Unterlage der Unterlage von S haben dann innere Parameter-Flächenelemente einem Punkt bezogen auf

Wir nehmen die Mutterphase voraussetzend auf

² A. NEUBAUER, Z. phys. Chem. 137, 1 (1927).

³ H. SEITZ, Z. phys. Chem. 137, 1 (1927).

⁴ D. W. BREWER, J. Chem. Phys. 5 (1937).

⁵ H. RAU, Z. phys. Chem. 137, 1 (1927).

erreicht bei $g_\beta = g^*$ ein Maximum und dann sinkt sie in einem bestimmten Bereich wieder ab. In einem bestimmten Bereich steigt dann die freie Enthalpie wieder an. Der Verlauf des Energieausgleichs wird durch die Größe g bestimmt, die die freie Enthalpie pro Molekül darstellt. Die freie Enthalpie des Systems nach der Bildung des Kristalls hängt u. a. von der Größe und Form des Kristalls ab:

2. Keimform und Keimgröße

Das zu betrachtende System besteht aus der Mutterphase (Index 0), dem aus g Einzelmolekülen bestehenden Kristall (Index g) und der Oberfläche (Index U), auf der sich der Kristall bildet. Die freie Enthalpie des Systems nach der Bildung des Kristalls hängt u. a. von der Größe und Form des Kristalls ab:

$$G = G(N_0, g, \xi_i, p, T); \quad (1)$$

dabei bedeutet N_0 die Zahl der Einzelmoleküle der Mutterphase. Die Forderung nach konstanter Zahl N_S der Einzelmoleküle im System führt zur Elimination von N_0 : $N_0 = N_S - g$. Die inneren Parameter ξ_i dienen zur Kennzeichnung der Form des Kristalls. Weitere eventuell notwendige innere Parameter, z. B. die Dichte der Korngrenzen- und Versetzungsspuren (von Korngrenzen und Versetzungen im Inneren der Unterlage) auf der Unterlageneoberfläche oder der Fehlorderungsgrad von Stapelfehlern im Kristall, sollen vernachlässigt werden. Wir haben dann bei einem Kristall, der von n Flächen begrenzt ist, $n-1$ innere Parameter ξ_i ; denn zur Festlegung der Größe und Form eines n -Flächners sind höchstens n Größen nötig, z. B. die Länge h_i der von einem Punkt aus auf die Begrenzungsflächen gefällten Lote, zur Festlegung der Form reichen dagegen bereits $n-1$ relative Werte der h_i , bezogen auf ein beliebiges $h_i' = h_n$.

Wir nehmen an, daß im Ausgangszustand unseres Systems die Mutterphase von der Unterlageneoberfläche getrennt sei. Ferner setzen wir voraus, daß die Mutterphase als aus einheitlichen Teilchen bestehend aufgefaßt werden kann, d. h. daß z. B. bei großer Zahl der

² A. NEUHAUS, Orientierte Substanzabscheidung (Epitaxie). (Partiell-isomorphe Systeme XII). Fortschr. Mineralog. 29/30 (1950/51) 136–296.

³ H. SEIFERT, Epitaxy. In R. GOMER and C. R. SMITH, Structure and Properties of Solid Surfaces. University Chicago Press 1953, 318–383.

⁴ D. W. PASHLEY, The study of epitaxy in thin surface films. Advances in Physics 5 (1956) 173–240.

⁵ H. RAETHER, Elektroneninterferenzen. Handb. Physik 32 (1957) 532.

monomeren Moleküle die Zahl der dimeren und trimeren sowie der aus noch mehr Molekülen bestehenden Molekülkomplexe in der Mutterphase sehr klein ist. Dann können wir uns einen Kristall aus g Einzelteilchen aufgebaut denken. Da im Endzustand des Systems nicht nur ein Kristall auf der Oberfläche vorhanden ist, sondern auch noch eine nicht kondensierte Adsorptionsschicht von N_a Einzelmolekülen mit dem chemischen Potential μ_a , ist die freie Enthalpie G_0 bzw. G unseres Systems im Anfangs- bzw. Endzustand gegeben durch

$$G_0 = N_S \mu_0 + \Psi_U \quad (2)$$

$$G = (N_S - g - N_a) \mu_0 + g\mu + \Psi_g + \Psi_{gU} + \Psi_{Ug} - \Psi_{Ug} + N_a \mu_a + \Delta \Psi_{U0}; \quad (3)$$

dabei ist $\Psi_U = \Phi_U + K_U + E_U$ die Summe der freien Oberflächen-, Kanten- und Eckenenthalpie der gesamten Unterlagenoberfläche. Ψ_g , Ψ_{gU} und Ψ_{Ug} bedeuten die Summe der analogen Größen für die mit der Mutterphase bzw. mit der Unterlage in Berührung stehenden Teile der Phasengrenze des Kristalls bzw. für den mit dem Kristall in Berührung stehenden Teil der Unterlage. $\Delta \Psi_{U0}$ ist die Änderung der entsprechenden Größen der an die Mutterphase grenzenden Teile der Unterlage infolge der Adsorption. Die freie Grenzflächenenthalpie Φ_{gU} ist definiert als die Differenz der freien Enthalpie der „Grenzflächen“ beim Aufwachsen desselben Kristalls in paralleler Orientierung auf einer arteigenen Unterlage derselben Form (d. h. bei Übereinstimmung der Bindungsverhältnisse, Atomabstände und Atomanordnung in den Grenzflächen und deren Umgebung) und der freien Enthalpie der wirklich vorhandenen Grenzflächen. Analog ist K_{gU} und E_{gU} definiert. Diese Größen verschwinden also im Falle übereinstimmender Bildungsverhältnisse, Atomabstände und Atomanordnungen in den Grenzflächen und deren Umgebung. Sie enthalten nicht nur die Wechselwirkungsenergie der Grenzflächenatome, sondern auch die Spannungsenergie in Kristall und Unterlage, welche durch die Verzerrung der Atomabstände infolge der Wechselwirkung der Kristall- und Unterlagenatome bedingt ist. Aus (2) und (3) ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta G &= g(\mu - \mu_0) + \Psi_g + \Psi_{gU} - \Psi_{Ug} + N_a(\mu_a - \mu_0) + \Delta \Psi_{U0} \\ &= \Delta G_K + \Delta G_A. \end{aligned} \quad (4)$$

Die uns interessierende Größe ist die von der Kristallbildung herrührende Änderung der freien Enthalpie

$$\Delta G_K = g(\mu - \mu_0) + \Psi_g + \Psi_{gU} - \Psi_{Ug}. \quad (5)$$

Da G_K ein
[direkter] U
gang Mat
können wir
Für den
den G_K se

Dies sind
Setzen wir
die freien B

Die Gleich
Gleichung
lumen des
Die Gleich
nerte GIBBS
Kristalls in
flächenenth
Oberflächen
fläche eine
minimalen

Um vor
(7a) zum
chungen (7

Nun ist Φ
 n_g die Zahl
die spezifis
stall- bzw.
spezifischer

Z. Kristallogr. B

Da ΔG_K ebenso wie die Potentialdifferenz $\mu - \mu_0$ unabhängig vom Weg [direkter Übergang Mutterphase (μ_0) \rightarrow Kristall (μ), indirekter Übergang Mutterphase (μ_0) \rightarrow Adsorptionsschicht (μ_a) \rightarrow Kristall (μ)] ist, können wir uns auf die Diskussion von ΔG_K beschränken.

Für den Keim, d. h. für den Kristall jener Größe g und Form ξ_i , für den ΔG_K seinen maximalen Wert hat, muß gelten:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_K}{\partial g}\right)_{\xi_i, p, T} = 0 \tag{6}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G_K}{\partial \xi_i}\right)_{g, p, T} = 0 \quad (i = 1, \dots, n-1). \tag{7}$$

Dies sind n Gleichungen für g und die ξ_i , die simultan zu lösen sind. Setzen wir (5) in (6) und (7) ein und vernachlässigen wir gleichzeitig die freien Kanten- und Eckenenthalpien, so ergibt sich:

$$\mu_0 - \mu = \frac{\partial}{\partial g} (\Phi_g + \Phi_{gV} - \Phi_{Vg})_{\xi_i, p, T} \tag{6a}$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi_i} (\Phi_g + \Phi_{gV} - \Phi_{Vg})_{g, p, T} = 0 \quad (i = 1, \dots, n-1). \tag{7a}$$

Die Gleichung (6a) ist die verallgemeinerte THOMSON-GIBBSsche Gleichung. Da $g \cdot v = V$ (v Volumen eines Moleküls im Kristall, V Volumen des ganzen Kristalls), ist $g = \text{const.}$ gleichwertig mit $V = \text{const.}$ Die Gleichungen (7a) sind deshalb nichts anderes als die verallgemeinerte GIBBSsche Minimumsbedingung für die Gleichgewichtsform eines Kristalls im stabilen oder instabilen Gleichgewicht: Die freie Oberflächenenthalpie $\Phi_g + \Phi_{gV}$ eines Kristalls vermindert um die freie Oberflächenenthalpie Φ_{Vg} der mit ihm in Berührung stehenden Oberfläche eines anderen Kristalls muß bei konstantem Volumen einen minimalen Wert haben.

Um von der verallgemeinerten GIBBSschen Minimumsbedingung (7a) zum WULFFSchen Satz zu gelangen, ersetzen wir die $n-1$ Gleichungen (7a) durch die mit ihnen gleichwertigen n Gleichungen

$$\frac{\partial}{\partial h_i} (\Phi_g + \Phi_{gV} - \Phi_{Vg} - \lambda V) = 0 \quad (i = 1, \dots, n). \tag{7b}$$

Nun ist $\Phi_g = \sum_{l=1}^{n-g} \sigma_l F_l$, $\Phi_{gV} = \sum_{l=1}^{n_g} \sigma_{lG} F_{lG}$ und $\Phi_{Vg} = \sum_{l=1}^{n_g} \sigma_{lV} F_{lV}$, wobei n_g die Zahl der Grenzflächen-Kristall-Unterlage ist. Die σ_l und σ_{lV} sind die spezifischen freien Oberflächenenthalpien der verschiedenen Kristall- bzw. Unterlagenoberflächen der Größe F_l bzw. F_{lV} , die σ_{lG} die spezifischen freien Grenzflächenenthalpien der n_g Grenzflächen der

Größe $F_{IG} - F_{IU}$. Die Größen Φ_g , Φ_{gU} und Φ_{Ug} können wir zusammenfassen:

$$\Phi_g - \Phi_{gU} - \Phi_{Ug} = \Phi - \sum_{l=1}^n \sigma_l F_l.$$

indem wir für $n - n_g < l \leq n$ $\sigma_l \equiv \sigma_{lG} - \sigma_{lU}$ und $F_l \equiv F_{lG} - F_{lU}$ setzen. Betrachten wir die F_l und V als Funktionen der h_i , so gilt (vgl. ⁶)

$$\frac{\partial V}{\partial h_i} = F_i,$$

so daß wir statt (7b) schreiben können

$$\frac{\partial}{\partial h_i} \left(\sum_{l=1}^n \sigma_l F_l \right) = \lambda F_i \quad (i = 1, \dots, n). \quad (8)$$

Damit haben wir den Anschluß an die von LAUESCHE Beweisführung des WULFFSchen Satzes⁶ erreicht und können diese weiterverfolgen. Da die F_i homogene Funktionen zweiten Grades in den h_i sind, kann

$$F_i = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^n h_l \frac{\partial F_i}{\partial h_l} = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^n h_l \frac{\partial F_l}{\partial h_i}$$

gesetzt werden, wodurch aus (8) nach Ausführung der Differentiation und einfacher Umformung die Gleichungen

$$\sum_{l=1}^n \left(\sigma_l - \frac{\lambda}{2} h_l \right) \frac{\partial F_l}{\partial h_i} = \sum_{l=1}^n \frac{\partial \sigma_l}{\partial h_i} F_l \quad (i = 1, \dots, n) \quad (9)$$

hervorgehen. Dies ist ein System von n linearen inhomogenen Gleichungen für die n Größen $\sigma_l - \frac{\lambda}{2} h_l$. Nach einem Satz von FROBENIUS über lineare Gleichungssysteme hat es dann und nur dann eine Lösung, wenn der Rang r der Koeffizientenmatrix $\left(\frac{\partial F_l}{\partial h_i} \right)$ der homogenen Gleichung gleich dem Rang n der Koeffizientenmatrix $\left(\frac{\partial F_l}{\partial h_i}, \sum_{l=1}^n \frac{\partial \sigma_l}{\partial h_i} F_l \right)$ der inhomogenen Gleichung ist. Da $r < n$ (vgl. ⁶), ist dies dann und nur dann der Fall, wenn für alle i eine der beiden folgenden Beziehungen gilt:

$$\sum_{l=1}^n \frac{\partial \sigma_l}{\partial h_i} F_l = 0 \quad (10a)$$

$$\sum_{l=1}^n \frac{\partial \sigma_l}{\partial h_i} F_l = \frac{\partial F_k}{\partial h_i} \quad (k \text{ beliebig}). \quad (10b)$$

⁶ M. VON LAUE, Der WULFFSche Satz für die Gleichgewichtsform von Kristallen. Z. Kristallogr. 105 (1943) 124—133.

Diese Gleichungen (10a) und (10b) sind flächenelemente sind. Allgemeine flächen, die auf Flüssigkeiten stellen dagegen analog auch meinen von durch Betrachtung einzusehen: dehnung des ten. σ_g ist ein unterschied Grenzfläche einstimmen Unterlage von gleicher Atombindungsstärke des Keimraums Verzerrungen In der hier Eckenenthal kann jedoch und Keimform σ_g mit der Keim kleinen Unter

Schließliche Änderungen F_l so zu tragen die σ_l , F_l , σ_l und diese zweiten Grades sind, wenn es oder gemischt h_i sind, also

Diese Gleichungen sind zusätzliche nicht aus den Maximumsbedingungen (6), (7) folgende Bedingungen. Sie sind erfüllt, wenn alle $\frac{\partial \sigma_i}{\partial h_i} = 0$ sind, d. h. wenn die spezifischen freien Oberflächen- und Grenzflächenenthalpien von der Form und Größe der Flächen unabhängig sind. Allgemein ist dies nur der Fall bei der Keimbildung auf Oberflächen, die in atomaren Bereichen keine strenge Ordnung zeigen, z. B. auf Flüssigkeiten, Gläsern, amorphen Stoffen oder Lacken. Auf Kristallen dagegen ist die spezifische freie Grenzflächenenthalpie σ_G — analog auch die Kanten- und Eckenenthalpie κ_G und ε_G — im allgemeinen von der Größe und Form der Grenzfläche abhängig. Dies ist durch Betrachtung der atomistischen Struktur der Grenzfläche leicht einzusehen: Die Keimgröße liegt stets unter $g = 50$ bis 100, die Ausdehnung der Grenzfläche beträgt deshalb nur wenige Gitterkonstanten. σ_G ist auf Grund der Definition von $\Phi_{\sigma V}$ u. a. von den Abstandsunterschieden der Keim- und Unterlagenatome in der Umgebung der Grenzfläche abhängig, diese wiederum sind im Mittel bei nicht übereinstimmenden Atomabständen bzw. Atomanordnungen in Keim und Unterlage von der Größe und Form der Grenzfläche abhängig. Selbst bei gleicher Atomanordnung in Keim und Unterlage, jedoch verschiedenem Bindungszustand in Keim und Unterlage, ist wegen der Abhängigkeit des Keimrandeinflusses von der Keimgröße und dessen Einfluß auf den Verzerrungszustand in Keim und Unterlage σ_G exakt nicht konstant. In der hier gewählten Näherung, in der wir die freie Kanten- und Eckenenthalpie und damit auch die Randeinflüsse vernachlässigen, kann jedoch σ_G in diesem Fall als unabhängig von der Keimgröße und Keimform betrachtet werden. Dies ist auch zulässig, wenn sich σ_G mit der Keimgröße und Keimform nur langsam ändert, z. B. bei sehr kleinen Unterschieden in der Atomanordnung von Keim und Unterlage.

Schließlich können die Bedingungen (10a) und (10b) auch bei veränderlichen $\sigma_i = \sigma_i(g, \xi_i)$ erfüllt werden, wenn es gelingt, die σ_i und F_i so zu transformieren, daß die neuen σ_i^0 -Werte konstant sind. Da die $\sigma_i, F_i, \sigma_i^0$ und F_i^0 nur in der Kombination $\sigma_i F_i$ bzw. $\sigma_i^0 F_i^0$ auftreten und diese Produkte bei konstanten σ_i bzw. σ_i^0 homogene Funktionen zweiten Grades der h_i sein müssen, ist dies dann und nur dann möglich, wenn die σ_i homogene Funktionen ersten bzw. zweiten Grades oder gemischten ersten und zweiten Grades von den Verhältnissen der h_i sind, also von den $\xi_i = \frac{h_i}{h_n}, \frac{1}{\xi_k} = \frac{h_n}{h_k}, \frac{\xi_l}{\xi_k} = \frac{h_l}{h_k}$. Setzen wir

$$F_l = \sum_{ik} a_{lik} h_i h_k$$

r zusammen-
= F_{IV} setzen.
(vgl. 6)

(8)

weisführung
erfolgen.
i sind, kann

ntiation und

(9)

genen Glei-
FROBENIUS
in eine Lö-
homogenen
, $\sum_{l=1}^n \frac{\partial \sigma_l}{\partial h_l} F_l$
s dann und
a Beziehun-

(10a)

(10b)

htsform von

mit $a_{ik} = a_{ki}$ und

$$\sigma_l = \sigma_{l0} + \sum_{rs} \sigma_{lrs}^0 \frac{h_r}{h_s} + \sum_{tuvw} \sigma_{luvw}^0 \frac{h_r h_s}{h_u h_v}$$

mit konstanten σ_{l0} , σ_{lrs}^0 und σ_{luvw}^0 -Werten, so folgt aus der Forderung, daß

$$\sigma_l F_l = \sum_{ik} a_{lik} \sigma_{l0} h_i h_k + \sum_{ik} \sum_{rs} a_{lik} \sigma_{lrs}^0 \frac{h_r}{h_s} h_i h_k + \sum_{ik} \sum_{tuvw} a_{lik} \sigma_{luvw}^0 \frac{h_r h_s}{h_u h_v} h_i h_k$$

wieder eine homogene Funktion zweiten Grades von den h_i sein muß, für die Koeffizienten

$$a_{lik} \sigma_{lrs}^0 = \begin{cases} 0 & \text{falls } i \neq s \\ \text{beliebig} & \text{falls } i = s \end{cases}$$

$$a_{lik} \sigma_{luvw}^0 = \begin{cases} 0 & \text{falls } u \neq i \text{ oder } w \neq k \\ \text{beliebig} & \text{falls } u = i \text{ und } w = k. \end{cases}$$

Sind diese Bedingungen erfüllt, so ist eine Transformation $\sigma_l \rightarrow \sigma_l^0$, $F_l \rightarrow F_l^0$ möglich. Ist z. B.

$$F_l = a_{l11} h_1^2 + a_{l22} h_2^2 + 2 a_{l12} h_1 h_2$$

und

$$\sigma_l = \sigma_{l12}^0 \frac{h_1}{h_2} + \sigma_{l21}^0 \frac{h_2}{h_1},$$

so bedeuten diese Bedingungen, daß im Falle $\sigma_{l12}^0 \neq 0$ und $\sigma_{l21}^0 \neq 0$ von den a_{lik} nur $a_{l12} \neq 0$ sein darf, während im Fall $\sigma_{l21}^0 = 0$ bzw. $\sigma_{l12}^0 = 0$ auch $a_{l22} \neq 0$ bzw. $a_{l11} \neq 0$ sein kann. Dies ist durch Ausrechnen des Produktes $\sigma_l F_l$ leicht einzusehen. Die Tatsache, daß sich zu einem Kristall mit veränderlichen σ_l in einfachen Fällen durch Transformation „Bildkristalle“ mit konstanten σ_l finden lassen, ist für die Anwendung der theoretischen Betrachtungen sehr wichtig, da damit in komplizierten Fällen eine zumindest qualitative einfache Ermittlung der Gleichgewichtsform möglich wird.

In allen übrigen Fällen können zwar die Bedingungen (10a), (10b) zufällig einmal erfüllt sein, im allgemeinen aber sind sie es nicht. Das Gleichungssystem (9) hat daher im allgemeinen keine Lösungen $\sigma_l = \frac{\mu}{2} h_l$. Da die Existenz solcher Lösungen jedoch für die Gültigkeit des WULFFSchen Satzes notwendig ist (vgl. 6), haben wir das Ergebnis: *Der WULFFSche Satz ist für die Keimbildung auf kristallinen Unterlagen und damit insbesondere für die Epitaxie im allgemeinen nicht gültig.*

Dieses
gehehen
seine Bew
wahrschein
und Form
flächenent

$$\sigma_1 = \sigma_2$$

$$h_1 = h_2$$

gilt nach d
auf nichtk
nahmefälle
die Gleich
GIBBS-W
Berechnun
Gleichung
meinen nic
des Krista
einfachste
beschreib

Der ein
spezifische
MERWESCH
{100}-Ebene
schiedener
rechnet die
beiden Kris
große Ausc
passung der
Kristalle (v
nahme gem

⁷ R. KA
über die K
physik, Dre

⁸ R. KA
(Série Phys

⁹ Dies w
durch einer
edern, z. B.
Ausnahmef
eine Unsym
Grenzfläche
¹⁰ J. H.
crystalline

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu der von KAISCHEW⁷ angegebenen Verallgemeinerung des WULFFSchen Satzes. Leider war uns seine Beweisführung⁸ nicht zugänglich, doch ist der Widerspruch wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß KAISCHEW mit von der Größe und Form der Grenzfläche unabhängigen spezifischen freien Grenzflächenenthalpien rechnet. Sein Ergebnis

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \dots = \frac{\sigma_{n-n_G}}{h_{n-n_G}} = \frac{\sigma_{1G} - \sigma_{1V}}{h_{1G}} = \frac{\sigma_{2G} - \sigma_{2V}}{h_{2G}} = \dots = \frac{\sigma_{nG} - \sigma_{nV}}{h_{nG}} \quad (11)$$

gilt nach dem oben Gesagten daher allgemein nur für die Keimbildung auf nichtkristalliner Unterlage, auf kristallinen Unterlagen nur in Ausnahmefällen. Wegen der Ungültigkeit des WULFFSchen Satzes können die Gleichungen (6a) und (7a) im allgemeinen auch nicht zu einer GIBBS-WULFFSchen Gleichung zusammengefaßt werden⁹, so daß die Berechnung der Keimform und Keimgröße unmittelbar von diesen Gleichungen ausgehen muß. Ihre explizite Lösung ist jedoch im allgemeinen nicht möglich, da die σ_{iG} und $\frac{\partial \sigma_{iG}}{\partial h_i}$ von den Längendimensionen des Kristalls abhängen. Diese Abhängigkeit läßt sich schon in den einfachsten Fällen nicht durch eine geschlossen darstellbare Funktion beschreiben.

Der einfachste und wohl bisher einzige Fall, in dem eine Berechnung der spezifischen freien Grenzflächenenthalpie möglich ist, ist der auf dem VAN DER MERWESchen Versetzungsmodell einer Grenzfläche zweier parallel längs einer {100}-Ebene miteinander verwachsener einfach kubischer Kristalle mit verschiedener Gitterkonstante¹⁰ beruhende (vgl. Abb. 2). VAN DER MERWE berechnet die spezifische Grenzflächenenergie unter der Voraussetzung, daß die beiden Kristalle sowohl parallel zur Grenzfläche als auch senkrecht zu ihr sehr große Ausdehnung besitzen, doch lassen sich seine Rechnungen durch Anpassung der Integrationsgrenzen an die Kristalldimensionen auch auf kleine Kristalle (vgl. Abb. 2) erweitern, wobei jedoch die stark vereinfachende Annahme gemacht werden muß, daß sich der Verzerrungszustand in dem kleinen

⁷ R. KAISCHEW, Über eine Verallgemeinerung des WULFFSchen Satzes und über die Kristallbildung auf fremden Oberflächen. Arbeitstagung Festkörperphysik, Dresden 1952, 81–83.

⁸ R. KAISCHEW, Thermodynamik von Kristallkeimen. Bull. Acad. Sci. Bulg. (Série Physique) 1 (1950) 100; 2 (1951) 191–203.

⁹ Dies wäre nur möglich, wenn sowohl Teilchenform als auch Teilchengröße durch einen Parameter dargestellt werden könnten, also bei regulären Polyedern, z. B. beim Würfel (s.¹⁵). Da die Gegenwart der Oberfläche jedoch — von Ausnahmefällen, z. B. $\sigma_G = \sigma_V$ im untenstehenden Beispiel, abgesehen — stets eine Unsymmetrie des Keims bewirkt, kann dieser Fall bei der Keimbildung auf Grenzflächen im allgemeinen nicht auftreten.

¹⁰ J. H. VAN DER MERWE, On the stresses and energies associated with intercrystalline boundaries. Proc. Phys. Soc. [London] A 63 (1950) 616–637.

r Forderung,

$$\frac{h_i h_v}{h_u h_w} h_i h_k$$

h_i sein muß,

ion $\sigma_i \rightarrow \sigma_i^0$,

$\sigma_{i21}^0 \neq 0$ von
zw. $\sigma_{i12}^0 = 0$
rechnen des
1 einem Kri-
nsformation
Anwendung
in kompli-
mittlung der

(10a), (10b)
s nicht. Das
gen $\sigma_i - \frac{\mu}{2} h_i$.
ltigkeit des
s Ergebnis:
i Unterlagen
ht gültig.

Kristall nicht oder nur wenig von dem des großen unterscheidet. Diese Annahme und die starken Vereinfachungen, die von vornherein im Modell stecken¹⁰, lassen aber den Aufwand der numerischen Berechnung der Grenzflächenenergie als Funktion der Kristalldimensionen l, h als wenig erfolgversprechend erscheinen. Die Rechnungen ergeben nämlich für einen prismatischen Kristall

Dabei

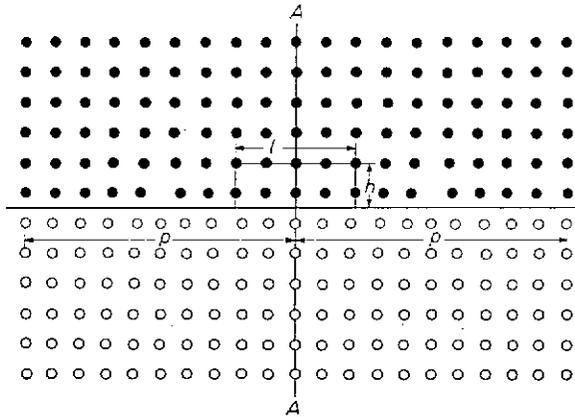


Abb. 2. Schnitt durch die Umgebung der Grenzfläche zweier einfach-kubischer Kristalle verschiedener Gitterkonstante und gemeinsamer {100}-Ebene parallel zu einer <001>-Richtung und senkrecht zur Grenzfläche {100}. Der Schnitt ist so gelegt, daß in der zur Zeichenebene senkrechten Ebene (Spur AA') keine Verzerrungen auftreten (nach VAN DER MERWE¹⁰)

der seitlichen Ausdehnung $l_1 = l_2 = l$, der Höhe h und der Gitterkonstante a auf einem großen Kristall der Gitterkonstante b für die Grenzflächenenergie

$$\tau^2 = 2(E_a + E_e)l,$$

wobei E_a die Wechselwirkungsenergie der Grenzflächenbausteine und E_e die elastische Energie in Kristall und Unterlage bedeuten und durch folgende Ausdrücke gegeben sind:

$$E_a = \frac{c\mu_0}{2\pi^2} \frac{1}{1-\alpha^2} \left[l - \alpha \frac{2p}{\pi} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left(\alpha \operatorname{tg} \frac{\pi l}{2p} \right) \right]$$

$$E_e = \frac{\mu_0 c^2}{8\pi^2(1-\nu)^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} A^{n+m} \left\{ \left[\left(\frac{4nm}{(n+m)^3} - \nu \frac{2m}{(n+m)^2} + (1-\nu) \frac{1}{n+m} \right) \left(2 - e^{-(n+m)2\pi \frac{h}{p}} \right) - e^{-(n+m)2\pi \frac{h}{p}} \left((\nu-2) \frac{n-m}{n+m} 2\pi \frac{h}{p} + \frac{2nm}{n+m} 4\pi^2 \left(\frac{h}{p} \right)^2 \right) \right] \frac{\sin(n-m)\pi \frac{l}{p}}{n-m} + \left[\left(-\nu \frac{2m}{(n+m)^2} + (1-\nu) \frac{1}{n+m} \right) \left(2 - e^{-(n+m)2\pi \frac{h}{p}} \right) - e^{-(n+m)2\pi \frac{h}{p}} \nu \frac{n-m}{n+m} 2\pi \frac{h}{p} \right] \frac{\sin(n+m)2\pi \frac{l}{p}}{n+m} \right\}.$$

Die Ausföhrung führt auf Emissionen. Berücksichtigung der Grenzflächenenergie führt zu einer Grenzflächenenergie, so dass die Energie setzt

Mit der so erhaltenen und der bei den Flächen unter Berücksichtigung der Gleichung

Aus der dann aus $\frac{\partial \Phi}{\partial g} = \mu_0$

Dieses ist in den meisten Fällen eine große und die Unterlagerung der fachlichen Abstimmung ist qualitativ gut darbar aus u

11 W. S. J. Wiley & Sons 12 A. H. Clarendon P

Dabei bedeuten: $\mu_0 \approx \mu = \frac{1}{2} \frac{E}{1-\nu}$
 $E =$ Elastizitätsmodul
 $\nu =$ Poissonsche Querkontraktionszahl
 $c = 2 \frac{ab}{a+b}$
 $p = 2 \frac{a-b}{a+b} =$ Abstand benachbarter Versetzungen
 $\alpha = \frac{1}{\beta} (\sqrt{1 + \beta^2} + 1)$
 $A = \sqrt{1 + \beta^2} - 1$
 $\beta = \frac{\mu}{\mu_0} \frac{\pi}{1-\nu} \frac{c}{p}$

Die Auswertung der Summen in E_s mit den üblichen Summationsformeln führt auf Integralsinus-Funktionen und Integrale von Integralsinus-Funktionen. Berücksichtigen wir, daß die Grenzflächenenthalpie sich nur wenig von der Grenzflächenenergie unterscheidet und übertragen wir das für große Grenzflächen gewonnene Ergebnis, daß bei einer aus Versetzungen aufgebauten Grenzfläche die Grenzflächenentropie S_g so klein ist, daß $S_g T$ gegenüber der Grenzflächenenthalpie vernachlässigt werden kann^{11,12}, auf sehr kleine Grenzflächen, so können wir die freie Grenzflächenenthalpie gleich der Grenzflächenenergie setzen: $\sigma_g F_g = 2 (E_a + E_s) l$, also

$$\sigma_g = 2 \frac{E_a + E_s}{l}$$

Mit der so ermittelten spezifischen freien Grenzflächenenthalpie $\sigma_g = \sigma_g(h, l)$ und der bekannten spezifischen freien Oberflächenenthalpie σ der $\{100\}$ -Flächen unseres Kristalls, kann mit Hilfe der GIBBSschen Minimumsbedingungen die Gleichgewichtsform für verschiedene Kristallgrößen g bestimmt werden. Aus der dadurch gewonnenen $\Phi = \Phi(g)$ -Kurve kann $\frac{\partial \Phi}{\partial g}$ ermittelt werden und aus $\frac{\partial \Phi}{\partial g} = \mu_0 - \mu$ die Keimgröße.

Dieses einfache Beispiel zeigt, wie schwierig schon in den einfachsten Fällen die quantitative Berechnung der Keimform und der Keimgröße und damit von $\Delta G_K(g^*)$ bei der Keimbildung auf kristallinen Unterlagen ist. Da eine solche Berechnung nur unter stark vereinfachenden Annahmen möglich ist, kann nur eine qualitative Übereinstimmung von Theorie und Experiment erwartet werden. Eine wichtige qualitative Aussage über die Keimform ergibt sich jedoch unmittelbar aus unseren Überlegungen. Dazu betrachten wir wieder einen

¹¹ W. SHOCKLEY, Imperfections in Nearly Perfect Crystals. New York, J. Wiley & Sons 1952, S. 352.

¹² A. H. COTTRELL, Dislocations and Plastic Flow in Crystals. Oxford, Clarendon Press 1953.

et. Diese An-
 Modell stek-
 Grenzflächen-
 versprechend
 schen Kristall

ach-kubischer
 Ebene parallel
 er Schnitt ist
 AA) keine

rkonstante α
 tenenergie

und E_s die
 urch folgende

$\lambda - e^{-(n+m)2\pi \frac{h}{p}}$
 $-m) \pi \frac{l}{p}$
 $-m$

quaderförmigen Keim der seitlichen Ausdehnung $l_1 = l_2 = l$ und der Höhe h auf einer ebenen Unterlage der spezifischen freien Oberflächenenthalpie σ_U . Dabei soll die Gitterstruktur und die Eigenschaften von Keim und Unterlage beliebig sein, die fünf freien Oberflächen des Keims sollen jedoch gleiche spezifische freie Oberflächenenthalpie σ haben. Mit $\xi = \frac{h}{l}$ und $hl^2 = V = \text{const}$ lautet Gleichung (7a) unter Vernachlässigung der Abhängigkeit von σ_G von der Form und Größe der Grenzfläche für diesen Fall:

$$\frac{d}{d\xi} [l^2 (\sigma + \sigma_G - \sigma_U) + 4lh\sigma] = 0,$$

woraus sich ergibt:

$$\frac{h}{l} = \frac{\sigma - \sigma_U - \sigma_G}{2\sigma}. \quad (12)$$

Notwendige und hinreichende Bedingung für Flächenkeimbildung ($h = 0$) in dieser Näherung ist deshalb

$$\sigma + \sigma_G - \sigma_U = 0. \quad (13)$$

Diese Bedingung ist unabhängig von der seitlichen Begrenzung der planparallelen Platte. Sie kann z. B. bei starken Unterschieden in der Atomanordnung und in den Bindungsverhältnissen von Keim und Unterlage erfüllt sein, wenn $\sigma_G = \sigma_U - \sigma$ ist. Sie muß aber *nicht* erfüllt sein, wenn die Atomanordnung und Atomabstände in Keim und Unterlage gleich sind, solange $\sigma_G \neq 0$ und $\sigma \neq \sigma_U$, d. h.: *Die Übereinstimmung der Atomanordnung und Atomabstände in Keim und Unterlage ist weder eine notwendige noch hinreichende Bedingung für die Bildung von Flächenkeimen.* Wir können diese Aussage noch schärfer formulieren, wenn wir die plausible Annahme machen, daß zwei Kristalle mit gleicher Atomanordnung, gleichen Atomabständen und gleicher spezifischer freier Oberflächenenthalpie ($\sigma = \sigma_U$) identisch sind: Bei übereinstimmender Atomanordnung und Atomabständen in Keim und Unterlage tritt Flächenkeimbildung nur dann auf, wenn Keim und Unterlage aus derselben Substanz bestehen. Ist dies nicht der Fall, so bilden sich nur bei speziellen σ -, σ_G - und σ_U -Werten Flächenkeime. Damit wird verständlich, warum die Theorie der Epitaxie von FRANK und VAN DER MERWE¹³, die auf einem Wachstumsmechanismus durch sukzessive

¹³ F. C. FRANK and J. H. VAN DER MERWE, One-dimensional dislocations. I. Static theory. Proc. Roy. Soc. [London] A 198 (1949) 205–216. — II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth. Ibid. 216–225. — III. Influence of the second harmonic term, in the potential representation, on the properties of the model. Ibid. 200 (1950) 125–134. — J. H. VAN DER MERWE, Misfitting monolayers and oriented overgrowth. Disc. Faraday Soc. 5 (1949) 201–214.

Anlagerung
schlecht
mechanism
Durch die
terlage ist
entstanden
scheiden (s
keim bildet
legung gilt
freie Grenz
Schicht un
gelten: σ_G
fällen erfü

Die Fläch
gültig. Eine
Grenzflächen
sichtigen, so
und Eckener

h
 l

wobei zu be
 h -Abhängigk

Im Sond
Orientierung
besondere

d. h. h darf
gesetzt wer
Oberflächen
Wert. Bei
MOLIÈRE u
 $\sigma \approx 0,261$
 a

Ionenabstan
Flächenkeim

¹⁴ M. VO

¹⁵ B. HO
bereich der

Anlagerung von vollständigen Atomlagen ausgeht (vgl. Abb. 3b), schlecht mit der Erfahrung übereinstimmt. Ein solcher Wachstumsmechanismus ist aus einem weiteren Grund sehr unwahrscheinlich: Durch die monoatomare Schicht auf der anfänglich vorhandenen Unterlage ist die spezifische freie Oberflächenenthalpie σ_{U1} der dadurch entstandenen Unterlagenoberfläche von der ursprünglichen verschieden (s. 17). Soll sich auf dieser neuen Unterlage wieder ein Flächenkeim bilden, so muß wieder $\sigma_{U2} + \sigma_{G1} - \sigma_{U1} = 0$ sein. Diese Überlegung gilt auch für jede weitere Schicht, es müßte daher für die freie Grenzflächenenthalpie σ_{Gi} zwischen dem Keim der $(i + 1)$ -ten Schicht und der mit i Schichten belegten Unterlage unabhängig von i gelten: $\sigma_{Gi} = \sigma_{Ui} - \sigma_{U(i-1)}$, eine Beziehung, die wohl nur in Ausnahmefällen erfüllt sein dürfte.

(12)

Die Flächenkeimbedingung $\sigma + \sigma_g - \sigma_v = 0$ ist nur in erster Näherung gültig. Eine genauere Behandlung muß die Abhängigkeit der spezifischen freien Grenzflächenenthalpie von der Größe und Form der Grenzfläche berücksichtigen, sowie zumindest bei sehr kleinen Kristallen die freien Kanten- und Eckenenthalpien. Sie liefert statt (12) die Beziehung

(13)

$$\frac{h}{l} = \frac{l(\sigma + \sigma_g - \sigma_v) + 2(\kappa + \kappa_0) - \frac{l^2}{2} \frac{d\sigma_g}{dl} - 2l \frac{d\kappa_0}{dl} - 2 \frac{d\epsilon_g}{dl}}{2l\sigma + 4\kappa}, \quad (12a)$$

wobei zu beachten ist, daß die Differentiation nach l wegen $h = \frac{V}{l^2}$ auch die h -Abhängigkeit von σ_g , κ_0 und ϵ_g betrifft.

Im Sonderfall der Keimbildung auf der arteigenen Unterlage in paralleler Orientierung, die stets in Form von Flächenkeimen erfolgt (s. z. B.¹⁴), ist insbesondere

$$\frac{h}{l} = \frac{\kappa}{l\sigma + 2\kappa} = \frac{1}{l \frac{\sigma}{\kappa} + 2} \quad (12b)$$

d. h. h darf im Rahmen dieser Theorie beim Flächenkeim nicht gleich Null gesetzt werden, sondern hat eine endliche, durch das Verhältnis von freier Oberflächen- zu freier Kantenenthalpie und durch die Keimgröße bestimmten Wert. Bei Ionenkristallen mit NaCl-Struktur z. B. ist nach HONIGMANN, MOLIÈRE und STRANSKI¹⁵ bis zu den kleinsten Kristalldimensionen herab $\sigma \approx 0,261 \frac{e^2}{a^3}$ und $\kappa \approx 0,044 \frac{e^2}{a^2}$ (e = elektrische Elementarladung, a = doppelter Ionenabstand). Damit wird $\frac{h}{l} = 1 \left/ \left(6 \frac{l}{a} + 2 \right) \right.$. Als kleinste Kantenlänge eines Flächenkeims einer Substanz mit NaCl-Struktur können wir $l = a/2$ setzen,

¹⁴ M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung, Dresden und Leipzig 1939.

¹⁵ B. HONIGMANN, K. MOLIÈRE und I. N. STRANSKI, Über den Gültigkeitsbereich der THOMSON-GIBBSschen Gleichung. Ann. Physik [6] 1 (1947) 181—189.

so daß $h = \frac{a}{10}$ wird, während $h \rightarrow \frac{a}{6}$ für $l \rightarrow \infty$ geht. Es ist also $\frac{a}{10} \leq h < \frac{a}{6}$. Bei Kristallen mit kleinerem $\frac{\sigma}{z}$ ist h entsprechend kleiner.

Fordern wir, daß der durch (12b) bestimmte h -Wert nicht nur für die Höhe eines Flächenkeims auf der arteigenen Unterlage, sondern allgemein für einen Flächenkeim gilt, so erhalten wir durch Einsetzen von (12b) in (12a) die allgemeine Flächenkeimbedingung

$$l(\sigma + \sigma_g - \sigma_v) + 2z_g - \frac{l^2}{2} \frac{d\sigma_g}{dl} - 2l \frac{dz_g}{dl} - 2 \frac{d\varepsilon_0}{dl} = 0. \quad (13a)$$

Diese Bedingung hängt jedoch von der seitlichen Begrenzung der planparallelen Platte ab.

3. Keimlose Kristallabscheidung

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf den mit Keimbildung erfolgenden Phasenübergang in die kristalline Phase, also auf den Fall $\Delta G_K(g) > 0$ für kleine g . Jetzt soll der Fall $\Delta G_K(g) \leq 0$ für kleine g ($g < g'$, Fall 2 und 3 in Abschnitt 1, vgl. Kurve II und III in Abb. 1) bzw. für alle g (Fall 4 in Abschnitt 1, vgl. Kurve IV in Abb. 1) erörtert werden. Präzis formuliert ist er dadurch definiert, daß es zu jedem g bzw. zu jedem $g < g'$ ein System von ξ_i -Werten gibt, so daß

$$\Delta G_K = g(\mu - \mu_0) + \Psi_g + \Psi_{gV} - \Psi_{vg} \leq 0. \quad (14)$$

Wir diskutieren zunächst den Fall, daß die Ausgangsphase untersättigt ist ($\mu > \mu_0$, Fall 2). Die maximale Größe der kristallinen Phase ist dann gegeben durch $\Delta G_K(g'(\xi_i)) = 0$, also durch

$$g'(\xi_i) = \frac{\Psi_{vg'} - (\Psi_{g'} + \Psi_{g'V})}{\mu - \mu_0}; \quad (15)$$

$g'(\xi_i)$ liegt im allgemeinen im submikroskopischen Bereich und muß von Fall zu Fall bestimmt werden. Die keimlose Phasenumwandlung von Flüssigkeiten in Hohlräumen auf einer Oberfläche wurde bereits von TURNBULL¹⁶ behandelt. Seine Ergebnisse können mit geringfügigen Abänderungen, die durch die Unterschiede zwischen Flüssigkeits- und Kristallkeimbildung bedingt sind, auf Kristallkeime übertragen werden. Wir wollen hier nur kurz die Bedingungen für die keimlose Kristallisation im Fall der oben betrachteten Phasenbegrenzung (quadratisches Prisma) auf einer ebenen Unterlage ermitteln. Es ist

$$g' = \frac{l^2 \sigma_v - (l^2 + 4lh)\sigma - l^2 \sigma_g - 4l(z + z_g) - 4(\varepsilon + \varepsilon_g)}{\mu - \mu_0}. \quad (15a)$$

¹⁶ D. TURNBULL, Kinetics of heterogeneous nucleation. J. Chem. Physics 18 (1950) 198–203.

Phasen

Soll g'

sein. Für
deutet dies
Kanten

sein muß.

Für eine zu
($g = 8$ im
dies

Bei gro
 σ_v -Werte
erfüllt, we
Unterlage
eine einato
mender Au
mehratom
da die auf
änderte U
flächenent
men diese
lage mehr
 $\sigma_v \geq 5 \sigma$
der chem

¹⁷ Genau
 σ_v der neu
auf sie ausv
weise nicht
Ebenen (σ b
Adsorptions
untere Gren
obere Gren
nehmender

Soil $g' > 0$ sein, so muß also

$$\sigma_U > \left(1 + \frac{h}{l}\right) \sigma + \sigma_G + \frac{1}{l} (\kappa + \kappa_G) - \frac{1}{l^2} (\varepsilon + \varepsilon_G)$$

sein. Für die Bildung einer monoatomaren Schicht ($h = h_1 \ll l$) bedeutet dies bei nicht zu kleinen l -Werten, so daß der Beitrag der freien Kanten- und Eckenenthalpien vernachlässigt werden kann, daß

$$(13a) \quad \sigma_U > \sigma + \sigma_G \quad (16a)$$

sein muß, für die Entstehung einer n -atomaren Schicht [$h = (n-1)b$]:

$$\sigma_U > \left[1 + \frac{(n-1)b}{l}\right] \sigma + \sigma_G. \quad (16b)$$

Für eine zweiatomare Schicht ($n = 2$) und kleine g , z. B. für $l = h = b$ ($g = 8$ im einfach kubischen Gitter, $g = 4$ im NaCl-Gitter) bedeutet dies

$$\sigma_U > 5 \sigma + \sigma_G. \quad (16c)$$

Bei großen g -Werten kann die Bedingung (16b) auch für kleinere σ_U -Werte erfüllt sein; so ist z. B. für $l = 4b$ ($g = 32$ bzw. 16) (16b) erfüllt, wenn $\sigma_U > 2 \sigma + \sigma_G$ ist. Es scheint demnach, daß auf der Unterlage im Fall $\sigma + \sigma_G < \sigma_U < 5 \sigma + \sigma_G$ bei kleinem g zwar nur eine einatomare Schicht entstehen kann, daß sich jedoch mit zunehmender Ausdehnung (g) auf dieser Schicht sukzessive auch zwei- und mehratomare Schichten bilden können. Dies trifft jedoch nicht zu, da die auf die einatomare Schicht auftreffenden Teilchen eine veränderte Unterlage vorfinden, die nicht mehr die spezifische freie Oberflächenenthalpie σ_U , sondern σ besitzt¹⁷. Daher kann sich — im Rahmen dieser Theorie, vgl. die Einschränkung¹⁷ — keine zweite Atomlage mehr bilden, mehratomare Schichten können nur entstehen, wenn $\sigma_U \geq 5 \sigma + \sigma_G$ wird. Der Zusammenhang zwischen σ , σ_G und σ_U und der chemischen Potentialdifferenz einerseits und den maximalen

¹⁷ Genau genommen ist natürlich die spezifische freie Oberflächenenthalpie σ_U der neuen Oberfläche nicht mit σ identisch, da sich die Unterlagenkräfte stark auf sie auswirken, so daß $\sigma < \sigma_U' < \sigma_U$. Dies kann in unserer Betrachtungsweise nicht zum Ausdruck kommen, da sie keinen Einfluß von verschiedenen Ebenen (σ bzw. $\sigma_U - \sigma_G$) aufeinander vorsieht. Die Aussagen über die Dicke der Adsorptionsschicht haben daher nur qualitativen Charakter. Sie geben nur eine untere Grenze an, z. B.¹⁸, die untere Grenze der maximal möglichen Dicken; die obere Grenze ist durch die Schnelligkeit des Abfalls von σ_U auf σ_G mit zunehmender Dicke der Adsorptionsschicht bestimmt.

(15a)

Physics 18

Abmessungen der „kristallinen“ Phase andererseits ergibt sich mit $g = \frac{V}{v} - \frac{l^2 h}{r}$ ($v =$ Volumen pro Gitterbaustein) aus (15a) zu

$$\sigma_T = \left(1 + 4 \frac{h}{l}\right) \sigma + \sigma_G + \frac{h}{v} (\mu - \mu_0). \quad (17)$$

Vergleichen wir die Bedingungen (16) für die Existenz eines $g' > 0$ mit (15), so erkennen wir, daß mit $l \rightarrow \infty$ auch $g' \rightarrow \infty$ geht, d. h. *wenn überhaupt eine ein- oder mehratomare kondensierte Schicht entstehen kann, so bedeckt sie die Unterlage vollkommen.*

Wir können daher $l \rightarrow \infty$ setzen und erhalten damit aus (17) für die bei gegebenem $\sigma, \sigma_G, \sigma_V$ und $\mu - \mu_0$ maximale mögliche Dicke der Oberflächenschicht

$$h = v \frac{\sigma_V - \sigma_G - \sigma}{\mu - \mu_0}. \quad (18)$$

Diese Beziehung gilt auch unter Berücksichtigung der freien Kanten- und Eckenenthalpie. Aus ihr ist ersichtlich, daß die Schichtdicke unterhalb der durch die Bedingungen (16) festgelegten Grenze bei gegebenen $\sigma, \sigma_G, \sigma_V$ und μ durch Veränderung von μ_0 weitgehend beeinflußt werden kann. Kann z. B. die Mutterphase als ideales Gas betrachtet werden, so ist $\mu_0 = kT \ln p + B(T)$ [$p =$ Dampfdruck, $B(T) =$ mit zunehmender Temperatur T abnehmende Funktion] und man erkennt, daß h durch Druckverminderung (bei konstanter Temperatur) oder Temperaturerhöhung (bei konstantem Druck) herabgesetzt werden kann. Dabei ist zu beachten, wie bereits früher erwähnt, daß h im Fall einer einatomaren Schicht nicht verschwindet, sondern einen endlichen vom Verhältnis $\frac{\sigma}{\mu}$ abhängigen Wert besitzt. Unter diesem Wert verlieren unsere Betrachtungen ihren Sinn, an ihre Stelle treten dann zweckmäßiger die üblichen Adsorptionstheorien. Erwähnt seien in diesem Zusammenhang nur die Arbeiten von BLIZNAKOV¹⁸, HERRING¹⁹ und KNACKE und STRANSKI²⁰, die sich mit der Beziehung zwischen Adsorptionszustand (Bedeckungsgrad der Unterlage) und der spezifischen freien Oberflächenenthalpie beschäftigen.

¹⁸ G. BLIZNAKOV, Der Einfluß der Adsorption auf die Gleichgewichtsform und die Bildungsenergie von Kristallen. Bull. Acad. Sci. Bulg. (Série Physique) 3 (1952) 23–41; C. R. Acad. Bulg. Sci. 6 (1953) 13–16; Kristallwachstumsformen und der Einfluß der Adsorption auf die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit. Bull. Acad. Sci. Bulg. (Série Physique) 4 (1954) 135–152.

¹⁹ C. HERRING, The use of classical macroscopic concepts in surface-energy problems. In R. GOMER and G. S. SMITH, Structure and Properties of Solid Surfaces. University Chicago Press 1953, 5–72.

²⁰ O. KNACKE und I. N. STRANSKI, Kristalltracht und Adsorption. Z. Elektrochem. 60 (1956) 816–822.

Der Fall
kondensier
 σ_T und σ_V
der Unterl
amorphe
lagen ist
zu rechner
und zweite
für spreche
die aus de
Adsorption
Unterlage
keine kris

Wir w
ziehen:

1. Eine
im kristal
lich gering
Oberfläche
Schicht d
Verkleiner
durch Dr
werden. u
zurückble
Periodizit
oder die B
 σ -Werte,
70 (Xe) e
Bedingun
Gasen ste
der entspr
extremen
können (s
der Krist
Oberfläche
Spalten i
tial der n

²¹ A. E.
investigati
crystals. J

Der Fall $\Delta G_K < 0$, $\mu_0 < \mu$ führt also auf ein- oder mehrmolekulare kondensierte Adsorptionsschichten, deren Dicke im wesentlichen von σ_V und σ sowie σ_G abhängt. Ihre Struktur ist bestimmt durch die Art der Unterlage und die Werte, die σ , σ_G und σ_V und μ für die kristalline, amorphe oder flüssige Phase annehmen. Bei nichtkristallinen Unterlagen ist mit einer nichtkristallinen Struktur der Adsorptionsschicht zu rechnen, bei kristallinen Unterlagen kann zumindest in der ersten und zweiten Atomlage eine kristalline Struktur erwartet werden. Dafür sprechen z. B. die Beobachtungen von SCHLIER und FARNSWORTH²¹, die aus der Reflexion langsamer Elektronen an dünnsten N₂- und O₂-Adsorptionsschichten auf Cu- und Ni-Einkristallflächen auf eine der Unterlage angepaßte Struktur schließen, während dickere Schichten keine kristalline Ordnung mehr zeigen.

Wir wollen noch zwei wichtige Schlüsse aus diesen Überlegungen ziehen:

1. Eine Oberfläche, die mit einer Phase in Berührung steht, welche im kristallinen (bzw. amorphem oder flüssigen) Zustand eine wesentlich geringere spezifische freie Oberflächenenthalpie besitzt wie die Oberfläche, ist mit einer ein- oder mehrmolekularen (kondensierten) Schicht dieser Substanz bedeckt. Die Dicke dieser Schicht kann durch Verkleinerung des chemischen Potentials der Phase, bei Gasen z. B. durch Druckverminderung oder Temperaturerhöhung, herabgesetzt werden, und zwar zumindest so weit, daß nur eine monoatomare Schicht zurückbleibt, die auf Kristallen in den bisher bekannten Fällen die Periodizität der Unterlage besitzt. Permanente Gase wie N₂, O₂, H₂ oder die Edelgase besitzen im festen und flüssigen Zustand sehr geringe σ -Werte, bei Edelgasen z. B. schwanken sie zwischen etwa 15 (Ne) und 70 (Xe) erg · cm⁻². Daher sind die unter den üblichen experimentellen Bedingungen vorliegenden Oberflächen nach Berührung mit diesen Gasen stets mit einer ein- oder mehrmolekularen kondensierten Schicht der entsprechenden Gase überzogen, die in vielen Fällen selbst unter extremen Temperatur- und Druckbedingungen nicht beseitigt werden können (s. z. B.²¹). Die saubersten Bedingungen bei Untersuchungen der Kristallabscheidung auf Oberflächen liegen dann vor, wenn die Oberfläche erst in der reinen Mutterphase hergestellt wird, z. B. durch Spalten in der Schmelze, oder wenn zumindest das chemische Potential der neben der zu untersuchenden Substanz vorhandenen Verun-

²¹ A. E. SCHLIER and H. E. FARNSWORTH, Low energy electron diffraction investigation of chemisorbed gases on the (100)-faces of copper and nickel single crystals. J. Appl. Physics 25 (1954) 1333—1336.

reinigungen mit kleineren σ -Werten im kondensierten Zustand so klein ist, daß vor und während des Abscheidungs Vorganges keine merkliche Menge der Verunreinigungen kondensiert. Bei der Kristallabscheidung durch Aufdampfung im Vakuum kann dies durch dauernde und vorübergehende Erzeugung eines geringen Restgasdruckes ($p < 10^{-8}$ Torr) mit Hilfe von Pumpen oder Gettern und durch genügend starke Erhöhung der Oberflächentemperatur gegenüber der der Umgebung erreicht werden.

2. Die Dicke der kondensierten FremdadSORPTIONSSCHICHT auf einer Oberfläche wächst mit deren spezifischen freien Oberflächenenthalpie σ_V . Um sie alle auf die gleiche Größe herabzusetzen, ist bei Oberflächen mit großen σ_V eine stärkere Temperaturerhöhung oder Gasdruckerniedrigung erforderlich als bei Oberflächen mit kleinem σ_V . Dies kann einer der Gründe sein, warum Kristalle mit großer Härte — die Härte geht im allgemeinen parallel mit σ_V — unter bestimmten Versuchsbedingungen schlechteres Orientierungsvermögen für die auf ihnen niedergeschlagenen Kristalle besitzen wie Kristalle mit kleiner Härte, was z. B. in höheren Mindesttemperaturen für epitaxiales Wachstum beim Aufdampfverfahren zum Ausdruck kommt.

Es ist jetzt noch der Fall $\Delta G_K \leq 0$, $\mu < \mu_0$ zu untersuchen. Da $\Delta G_K = g(\mu - \mu_0) + \Psi_g + \Psi_{gV} - \Psi_{Vg}$, ist dieser Fall nur dann realisierbar, wenn

$$\Psi_g + \Psi_{gV} - \Psi_{Vg} \leq 0 \quad (19)$$

ist. Wäre nämlich $\Psi = \Psi_g + \Psi_{gV} - \Psi_{Vg} > 0$, so läge der in Abschnitt 2 behandelte Fall vor, da Ψ mit abnehmendem g langsamer abnimmt als $|g(\mu - \mu_0)|$, so daß bei kleinen g -Werten $\Delta G_K > 0$ wird. Ein Phasenübergang ohne Keimbildung kann also nur dann stattfinden, wenn Bedingung (19) erfüllt ist, jedoch nicht allgemein, wie gelegentlich zur Deutung des epitaxialen Wachstums angenommen wurde²². Ist $\Psi_g + \Psi_{gV} - \Psi_{Vg} > 0$, so kann bei sehr hoher Übersättigung $\mu - \mu_0$ höchstens der Fall der „athermischen Keimbildung“ (athermal nucleation) nach TURNBULL²³ eintreten, bei dem die Übersättigung so hoch, und damit die Keimgröße so klein ist, daß die bereits in der Mutterphase auf Grund statistischer Schwankungen vorhandenen Teilchenaggregate die Keimgröße besitzen und damit als Keime wirken. Die Bedingung (19)

²² H. MAYER, Physik dünner Schichten II. Wissensch. Verlagsges. Stuttgart 1955, S. 115.

²³ I. C. FISHER, J. H. HOLLOMON and D. TURNBULL, Nucleation. J. Appl. Physics 19 (1948) 775—784.

bedeutet in
unmittelbar
[vgl. (16.)]
mono- oder
sche freie O
Oberfläche
weitere Wach
3, Abschnitt
wurde (vgl.

a) VOLMER-

allgemeinen
bilden sich B
IV in Abb.
Keimbildung

Zu einer
Ionenkristal
Kristalls mi
ter Ionenlad
enthalpie —
nov auf ato
ionischen O
vorhanden
den. Ihr Er

²⁴ I. N. S.
scheidung vo
Math.-naturw

bedeutet in unserem Beispiel $\sigma_V \leq \left(1 + 4 \frac{h}{l}\right) \sigma - \sigma_G$ und führt damit unmittelbar auf den im letzten Abschnitt betrachteten Fall zurück [vgl. (16)]: Es bilden sich zunächst je nach der Größe von σ_V , σ und σ_G mono- oder mehrmolekulare Schichten, deren Oberfläche die spezifische freie Oberflächenenthalpie σ'_V ($\sigma < \sigma'_V < \sigma_V$) besitzt. Erfüllt diese Oberfläche die Bedingung (19) nicht mehr, so wird $\Delta G > 0$ und das weitere Wachstum kann nur noch durch Keimbildung erfolgen (s. Fall 3, Abschnitt 1 und Kurve III in Abb. 1), wie sie in Abschnitt 2 diskutiert wurde (vgl. Abb. 3c). Da $\sigma'_V \neq \sigma$ und $\sigma'_G \neq 0$, handelt es sich dabei im

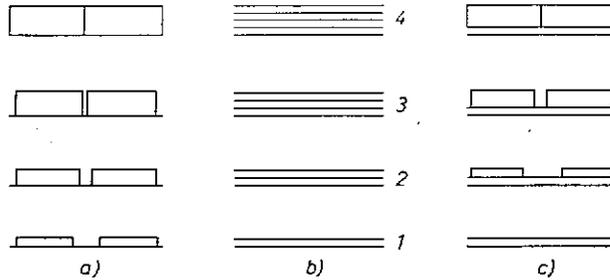


Abb. 3. Die verschiedenen Wachstumsmechanismen:
 a) VOLMER-WEBER-Mechanismus, b) FRANK-VAN-DER-MERWE-Mechanismus,
 c) STRANSKI-KRASTANOV-Mechanismus

allgemeinen um räumliche Keimbildung, nur wenn $\sigma'_V \approx \sigma + \sigma'_G$ ist, bilden sich Flächenkeime. Der in Abschnitt 1 erwähnte Fall 4 (vgl. Kurve IV in Abb. 1), nach dem in keinem Stadium der Abscheidung eine Keimbildung notwendig wäre, ist daher nicht realisierbar.

Zu einem speziellen Beispiel des Falles 3, der Abscheidung eines Ionenkristalls mit NaCl-Struktur auf der {100}-Ebene eines anderen Kristalls mit NaCl-Struktur gleicher Gitterkonstante, jedoch doppelter Ionenladung — also etwa vierfacher spezifischer freier Oberflächenenthalpie — liegen explizite Rechnungen von STRANSKI und KRASTANOV auf atomistischer Basis vor²⁴. Sie finden, daß sich auf einer mononionischen Oberflächenschicht, die bereits im untersättigten Zustand vorhanden ist, räumliche Keime von etwa zwei Atomlagen Dicke bilden. Ihr Ergebnis kann jedoch nicht, wie es gelegentlich angedeutet

²⁴ I. N. STRANSKI und L. KRASTANOV, Zur Theorie der orientierten Abscheidung von Ionenkristallen aufeinander. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. IIb 146 (1938) 797—810.

Zustand so
 nges keine
 er Kristall-
 h dauernde
 ickes ($p <$
 i genügend
 r der Um-

t auf einer
 nthalpie
 bei Ober-
 oder Gas-
 leinem σ_V .
 er Härte —
 estimmten
 für die auf
 mit kleiner
 epitaxiales
 nt.

uchen. Da
 a realisier-

(19)

Abschnitt
 abnimmt
 in Phasen-
 , wenn Be-
 h zur Deu-
 Ist $\Psi_g +$
 höchstens
 tion) nach
 nd damit
 auf Grund
 die Keim-
 gung (19)

ges. Stutt-

i. J. Appl.

wurde^{25, 26}, auf das orientierte Aufwachsen beliebiger Kristallpartner verallgemeinert werden; es ist, wie unsere Betrachtungen zeigen, auf die Fälle beschränkt, in denen $\sigma_U > \sigma + \sigma_G$ ist. Zwei experimentelle Beispiele aus neuerer Zeit mögen unsere Überlegungen noch erläutern:

1. Das elektrische Widerstandsverhalten dünnster noch nicht zusammenhängender K-Schichten, die auf gut ausgeheizte, tiefgekühlte Quarzglasoberflächen in einem Vakuum von 10^{-8} Torr langsam aufgedampft wurden (5–20 Å/min), läßt sich nach NOSSEK²⁷ durch Annahme von K-Inseln monoatomarer Höhe deuten, dagegen nicht oder wesentlich schlechter durch körnige K-Aggregate. Dies ist verständlich, da bei den extrem sauberen Versuchsbedingungen sich höchstens eine monoatomare Gasschicht auf der Unterlage bilden kann, so daß die spezifische freie Oberflächenenthalpie der Unterlage nicht wesentlich unter dem theoretischen Wert liegen kann, der angenähert gleich dem des kristallinen SiO_2 , nämlich $980 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ist²⁸. Die spezifische freie Oberflächenenthalpie von K liegt dagegen bei 100 bis $200 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$, so daß selbst bei großem σ_G $\sigma_U > \sigma + \sigma_G$ ist und sich also eine monoatomare K-Schicht bilden muß. Analoges gilt für Alkali-metallatome auf hochschmelzenden Metallen. Der zweite Befund von NOSSEK, daß schon dünnste zusammenhängende K-Schichten aufgeraut sind, ist ebenfalls verständlich, da die Keimbildung auf einer atomaren Anfangsschicht im allgemeinen in dreidimensionalen Keimen erfolgt.

2. Beim Aufdampfen (10 Å/min) von Metallen auf Silbereinkristalle in einem Vakuum von 10^{-4} Torr bei Zimmertemperatur fand NEWMAN³⁰, daß Au, Cu und Ni dreidimensionale Keime bilden, Ag bis zu einer mittleren Schichtdicke von 50 Å in monoatomaren Schichten aufwächst, während Pb und Tl bis zu einer mittleren Schichtdicke von $3\text{--}4 \text{ Å}$ monoatomare Schichten bilden, deren Gitterkonstante nur wenig von der des massiven Materials abweicht, bei weiterem Wachs-

²⁵ M. VOLMER¹⁴, S. 193.

²⁶ H. SEIFERT³, S. 361.

²⁷ R. NOSSEK, Bestimmung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen in Kalium. Z. Physik **142** (1955) 321–333.

²⁸ J. W. AXELSON and E. L. PIRET, Crushing of single particles of crystalline quartz. Ind. Eng. Chem. **42** (1950) 665–670.

²⁹ J. W. TAYLOR, The surface energies of the alkali metals. Phil. Mag. [7] **46** (1955) 867–876.

³⁰ R. C. NEWMAN, The initial stages of growth of thin metal films on a silver single crystal substrate. Phil. Mag. [8] **2** (1957) 750–760.

Plättchen
tum dagegen
Vorstellung
der Atome
wie die eh
stellen, voll
und Cu, da
weniger vor
keit $\frac{1}{d}$
und 4, bzw
atomar auf
Versuchser
wenn wir
ungefähr g
Oberfläche
lich kleine
unseren Ü
(vgl. dazu
sorptionsse
verkleinert
(10 Å/min)
 $\pm \sigma'_G$ nicht
räumlichen
 $\mu_0 < \mu$ we
wachstum
einer Aufda
auf Oxyda
am Schme
dem Expe
dreidimens
weiteren
Erscheinun
eingegange

³¹ D'ANS
1943, S. 100

³² K. HU
Proc. Physic

³³ Aus de
zu schließen,
vorhanden v
zu verstehen

Z. Kristallogr. B

tum dagegen dreidimensionale Aggregate. Dies ist nach den bisherigen Vorstellungen vom epitaxialen Wachstum, die die Übereinstimmung der Atomanordnung und der Atomabstände in der Grenzfläche sowie die chemische Verwandtschaft der Partner in den Mittelpunkt stellen, vollkommen unverständlich. Denn nach diesen sollte eher Au und Cu, deren Bindungszustand und Gitterkonstanten sich wesentlich weniger von den entsprechenden Größen des Ag unterscheiden (Wertigkeit 1, $\frac{Ad}{d} = 0,25\%$ bzw. 11,5%) wie die des Pb und Tl (Wertigkeit 2 und 4, bzw. 1 und 3 $\frac{Ad}{d} = 19\%$ bzw. 21%), in dünnster Schicht monoatomar aufwachsen. Unsere Überlegungen dagegen führen zwanglos zum Versuchsergebnis: Bei Pb und Tl beträgt σ etwa 400 bis 500 $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$, wenn wir die spezifische freie Oberflächenenthalpie des Kristalls ungefähr gleich der der Schmelze setzen und für diese die gemessenen Oberflächenspannungswerte³¹ verwenden. σ_{Pb} und σ_{Tl} sind also wesentlich kleiner als σ_{Ag} (1140 $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ am Schmelzpunkt³²), so daß nach unseren Überlegungen eine monoatomare Schicht entstehen muß (vgl. dazu¹⁷). Dasselbe gilt bei Anwesenheit einer monoatomaren Adsorptionsschicht, da σ_{Ag} durch sie wohl kaum um mehr als die Hälfte verkleinert wird³³. Erfolgt die Aufdampfung hinreichend rasch (10 $\text{\AA}/\text{min}$), so kann die Schicht weiterwachsen, jedoch wegen $\sigma'_G < \sigma + \sigma'_G$ nicht mehr in monoatomaren Schichten, sondern in Form von räumlichen Keimen. Bei langsamer Aufdampfung dagegen kann $\mu_0 < \mu$ werden, so daß infolge Untersättigung kein weiteres Schichtwachstum mehr möglich ist. Dies wurde tatsächlich von NEWMAN bei einer Aufdampfgeschwindigkeit von 1 $\text{\AA}/\text{min}$ beobachtet, jedoch von ihm auf Oxydation zurückgeführt. Au, Cu ($\sigma = 1250$ bzw. 1820 $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ am Schmelzpunkt³²) und Ni müssen in Übereinstimmung mit dem Experiment trotz der kleineren Gitterkonstantenunterschiede dreidimensionale Keime bilden, da für sie stets $\sigma'_G < \sigma$ ist. Auf die weiteren Anwendungen unserer Betrachtungen zur Deutung der Erscheinungen beim epitaxialen Wachstum wird in Teil II der Arbeit eingegangen werden.

³¹ D'ANS-LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin, Springer 1943, S. 1001.

³² K. HUANG and G. WYLLIE, On the surface free energy of certain metals. Proc. Physic. Soc. [London] A 62 (1949) 180–191.

³³ Aus der Beobachtung, daß Ag in monoatomaren Schichten aufwächst, ist zu schließen, daß die Abscheidung so erfolgt, wie wenn keine Adsorptionsschicht vorhanden wäre; wie dies unter den oben erwähnten Abscheidungsbedingungen zu verstehen ist, wird im Teil II klargestellt werden.

Zusammenfassung

Die Kristallabscheidung an Oberflächen wird thermodynamisch untersucht. Dieses Verfahren hat zwar gegenüber der atomistischen Betrachtung einfacher Modelle den Nachteil, zu keinen quantitativen Aussagen zu gelangen, da wesentliche in ihm enthaltene Parameter — die streng genommen nur für eine große Gesamtheit von Teilchen definiert sind — im allgemeinen nicht bekannt sind bzw. im submikroskopischen Bereich stark von ihrem makroskopisch definierten Wert abweichen können und nicht mehr unabhängig voneinander sind, z. B. die spezifische freie Oberflächen- und Grenzflächenenthalpie einer monomolekularen Schicht auf einer Oberfläche. Es hat dagegen den Vorteil, daß seine qualitativen Aussagen allgemein gültig sind, wodurch unzulässige Verallgemeinerungen von Ergebnissen an speziellen Modellen vermieden werden. Die wichtigsten dieser qualitativen Aussagen sind in etwas vereinfachter Form: Kristallabscheidung ist nicht nur bei Übersättigung ($\mu_0 > \mu$), sondern auch bei Untersättigung ($\mu_0 < \mu$) der Mutterphase möglich, wenn die spezifische freie Oberflächenenthalpie σ_v der Unterlage größer als die Summe von spezifischer freier Oberflächenenthalpie σ und spezifischer freier Grenzflächenenthalpie σ_g des abzuschheidenden Kristalls ist. Die Dicke der abgeschiedenen Schicht ist auf submikroskopische Dimensionen beschränkt und hängt vom Verhältnis dieser Größen und von der Untersättigung ab. Eine makroskopische Abscheidung ist nur bei Übersättigung möglich. Hier sind drei Fälle zu unterscheiden:

1. $\sigma_v > \sigma + \sigma_g$: Es entsteht zunächst — je nach dem Verhältnis der drei Größen — eine ein- oder mehrmolekulare Oberflächenschicht, wozu ebenso wenig wie im Falle $\mu_0 < \mu$ eine Keimbildung erforderlich ist. Das weitere Wachstum kann nur durch Bildung von im allgemeinen dreidimensionalen Keimen auf der dadurch entstandenen neuen Oberfläche erfolgen.

2. $\sigma_v = \sigma + \sigma_g$: Auf der Unterlage bilden sich Flächenkeime; auf der dadurch entstehenden monomolekularen Schicht erfolgt die Keimbildung im allgemeinen dreidimensional, wenn $\sigma_g \neq 0$ ist; wenn $\sigma_g = 0$, zweidimensional.

3. $\sigma_v < \sigma + \sigma_g$: Unmittelbar auf der Unterlage wachsen dreidimensionale Keime auf.

Die Keimform kann bei der Keimbildung auf Einkristallen im allgemeinen nicht aus dem WULFFSchen Satz, sondern nur aus dem GIBBSschen Minimumprinzip ermittelt werden. Aus diesen Ergebnissen lassen sich eine Reihe von wichtigen Folgerungen, insbesondere für das epitaxiale Wachstum ziehen, die jedoch zum größten Teil erst in der zweiten Hälfte der Arbeit nach der Diskussion der Keimbildungswahrscheinlichkeit erörtert werden sollen.

Die vorliegende Arbeit wurde im II. Physikalischen Institut der Universität München durchgeführt. Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. W. ROLLWAGEN, danke ich für die stete Förderung der Untersuchungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Firma Siemens u. Halske und der Firma Leitz bin ich für die Bereitstellung von Geräten und Einkristallmaterial für den experimentellen Teil der Arbeit, der an anderer Stelle diskutiert wird, zu Dank verpflichtet.

II. Physikalisches Institut der Universität München

Phän

The con-
may be de-
simplified e-
compare it-
considered
surface stru-
of different
special con-

Es werde
bildung auf
wahrscheinl-
wird die K-
verglichen.
insbesonde-
von Fremd-
kussion de-
verschieden-

Die b-
kussionen
Oberfläch-

¹ D. To
44 (1952) 1
² G. M.
crystals fro
³ E. Ba
Physik. Ve
107 (1956)
* Z. Zt