Elektronen-struktur

Elektronenstruktur und
physikalische Eigenschaften
metallischer Werkstoffe

Elektronenstruktur

Elektronenstruktur und physikalische Eigenschaften metallischer Werkstoffe

Von einem Autorenkollektiv

Mit 198 Bildern und 19 Tabellen

VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
Leipzig 1972

Vorträge, gehalten auf der 8. Metalltagung in der DDR vom 10. bis 12. März 1971 in Dresden

Veranstalter

Kooperationsgemeinschaft Metallforschung
Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
Gesellschaft Deutscher Berg- und Hüttenleute
Physikalische Gesellschaft in der DDR
Deutsche Vereinigung für Kristallographie

Wissenschaftliche Leitung:
Prof. Dr. G. E. R. SCHULZE, Dresden

Gesamtredaktion:
Dr.-Ing. H. RINGPFEIL, Dresden

Als Manuskript gedruckt

1. Auflage
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1972
Lizenznummer: 152-915/62/72
ES: 20 F 9
Printed in the German Democratic Republic
Gesamtherstellung: VEB Druckerei „Thomas Müntzer", Bad Langensalza
Redaktionsschluß: 1. 6. 1971
Bestellnummer: 540 6 880
Einband und Schutzumschlag: Helmut Matthieu
Lektor: Friedrich Blaß

Ein Elektronenstruktur-Effekt binärer Übergangsmetall-Legierungen als Grundlage stabiler elektronischer Dünnschichtbauelemente

Von H.-D. LANGER

Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt,
Sektion Physik/Elektronische Bauelemente

Die hochschmelzenden Übergangsmetalle z. B. der IV. und V. Gruppe des Periodischen Systems (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) finden in Form dünner Schichten häufig in der Mikroelektronik als Bestandteil von Funktionselementen Anwendung, beispielsweise als Leiterbahn, Kontaktfläche, Widerstandsschicht oder als Grundelektrode von Dünnschichtkondensatoren, da sie neben günstigen elektrischen Eigenschaften u. a. eine hohe Haftfestigkeit, große Härte sowie geringe Neigung zur Oberflächendiffusion bzw. Elektromigration aufweisen. Diese Bedingungen müssen insbesondere dann erfüllt sein, wenn - und das ist bei obigen Anwendungsbeispielen der Fall - hohe Stabilität und Niederohmigkeit gefordert werden.

Neben der Korngrenzen- und der Oberflächenoxydation, der Ausheilung von Punktdefekten (Leerstellen) sowie Grenzflächenreaktionen im Phasengrenzgebiet zu Nachbarschichten bzw. zum Substrat bestimmt die interstitielle Fremdstoffaufnahme (insbesondere Wasserstoff und Sauerstoff) das Alterungsverhalten dieser Schichten bzw. die Zuverlässigkeit der diese enthaltenden Funktionselemente. Tantal, dessen Verhalten für die erwähnten Metalle typisch ist, löst interstitiell bevorzugt auf Tetraederplätzen [1] bis zu 50 Atom-% Wasserstoff [2]. Die Einlagerung des Sauerstoffs erfolgt auf Oktaederplätzen [1, 3]. Eine Übersicht über die Löslichkeit der Übergangselemente gegenüber Sauerstoff ist z. B. in [4] zu finden. Infolge erhöhter Leerstellenkonzentration und bedingt durch die Spezifik des Schichtwachstumsprozesses können dünne Tantalschichten wesentlich mehr Sauerstoff enthalten [5, 6]. Der spezifische elektrische Widerstand der dünnen Schicht kann deshalb nicht zuletzt dadurch den des kompakten Materials um Größenordnungen übersteigen [6].

Nach JONES [7] und BRYANT [8] lösen binäre Legierungen der hochschmelzenden Übergangsmetalle keinen Wasserstoff bzw. Sauerstoff, wenn der Quotient η aus der Anzahl der Valenzelektronen N_{el} und der Anzahl der Atome N_{at} beider Atomsorten in der Legierung einen Betrag von $\eta^* \approx 5{,}8$ annimmt. CHAO und ANSELL [9] konnten auf der Grundlage des starren Bändermodells und für den wechselwirkungsfreien Fall mit Hilfe der von MATTHEISS [10] berechneten Bandstruktur quantitativ nachweisen, daß die Freie Energie bei der Lösung von Wasserstoff im Bereich η = 5,6 bis 6,0 zunimmt (vgl. Bild 1b). Im Elektronenstrukturmodell bedeutet das, daß infolge der geringen Zustandsdichte in der Nachbarschaft der Fermienergie - sie befindet sich unmittelbar unterhalb des ausgeprägten Zustandsdichteminimums im d-Band der Übergangsmetalle - die Abschirmung des eingelagerten Wasserstoffions nicht mehr gewährleistet ist. Um zu dem gleichen Resultat für die Sauerstofflösung zu kommen, muß vorausgesetzt werden, daß der Sauerstoff unter Abgabe eines 2p-Elektrons als O^+

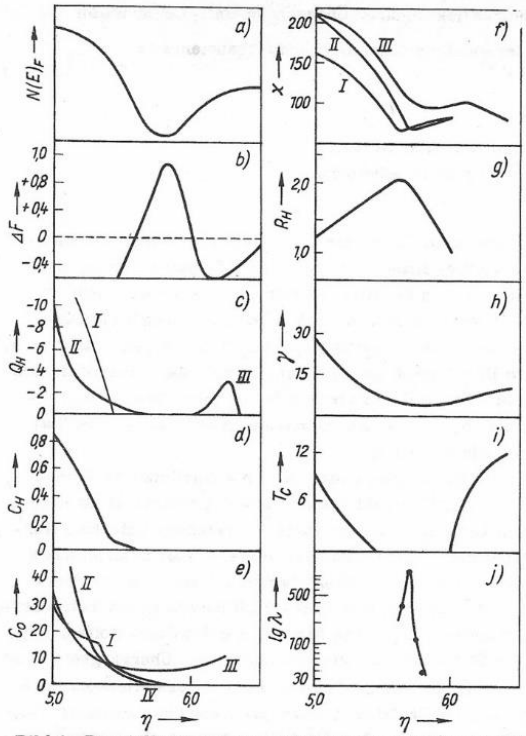

Bild 1. Darstellung einiger physikalischer Größen in Abhängigkeit vom Quotient η aus Anzahl der Valenzelektronen zu Anzahl der Atome binärer Übergangsmetall-Legierungen

a) qualitativer Verlauf der Zustandsdichte $N(E)_F$ nahe der Fermienergie nach [11] (Modellvorstellung, basierend auf experimentellen Ergebnissen zahlreicher Autoren)
b) Änderung der Freien Energie bei Lösung von Wasserstoff und Sauerstoff (Berechnung auf der Grundlage des „rigid"-Bändermodells für den wechselwirkungsfreien Fall) [9]: ΔF in eV
c) Lösungswärme von Wasserstoff in Ti-Mo [12] (Kurve I), Nb-Mo und Nb-Re [13] (Kurve II) sowie Mo-Re [14] (Kurve III): Q_H in kcal/mol
d) Gesamtbetrag des gelösten Wasserstoffs in Ti-Mo [12]: C_H ... Atombruch
e) Gesamtbetrag des gelösten Sauerstoffs in Nb-Mo (Kurve I), Nb-Re (Kurve II) und Nb-Ru (Kurve III) [8] sowie Ta-Re (Meßpunkt IV) [5]: C_O in Masse-%
f) atomare Suszeptibilität von Ti-Mo (Kurve I) und Nb-Mo (Kurve II) [12] sowie weiteren Nb- und Mo-Legierungen (Kurve III) [13] bei T = 20 °C: χ in GAUSSCHE Einheiten/g-Atom
g) Hallkoeffizient von Ti-Mo bei T = 20 °C [15]: R_H in 10^{12} V cm/AGauß
h) Elektronenterm der spezifischen Wärme von Nb- und Mo-Legierungen [16]: γ in 10^4 cal/mol grd^2
i) Sprungtemperatur des Übergangs zur Supraleitung von Nb-Legierungen [17]: T_C in °K
j) mittlere freie Weglänge der Elektronen in dünnen Ta-Re-Legierungsschichten bei T = 20 °C (logarithmische Auftragung, Annahme einer ideal atomar rauhen Oberfläche): λ in Å

vorliegt, sich also metallisch verhält. Nahe der Fermienergie zeigt die integrale Zustandsdichte nach CATTERALL und BAKKER [11] qualitativ die in Bild 1a dargestellte Abhängigkeit von η. Bei $\eta \approx \eta^*$ befindet sich ein ausgeprägtes Minimum. Zahlreiche von der Elektronenstruktur abhängige Eigenschaften unterschiedlicher Legierungssysteme der Übergangsmetalle weisen bei $\eta \approx \eta^*$ in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Vorstellungen die erwarteten Extremwerte auf (Bilder 1f bis 1i). Experimentelle Belege dafür, daß dies auch für die Lösung von Wasserstoff und Sauerstoff zutrifft, sind in den Bildern 1c bis 1e dargestellt. Auch für $\eta > \eta^*$ besteht eine bemerkenswerte qualitative Übereinstimmung zwischen dem Verlauf der Kurve in Bild 1b und den Kurvenläufen in Bild 1c sowie 1e bis 1i. Die quantitativen Unterschiede z. B. hinsichtlich der exakten Lage der Extremwerte sind im betrachteten Zusammenhang von untergeordneter Bedeutung. Sie sollten jedoch Auskunft über die individuellen Bandstrukturunterschiede geben und zur Präzisierung der theoretischen Vorstellungen beitragen können. In Tabelle 1 sind die η = 5,6 bis 5,9 entsprechenden Zusammensetzungen C* der in Betracht kommenden Legierungen der Übergangsmetalle unabhängig von der Mischbarkeit, der wahren Wertigkeit und sonstigen Einschränkungen eingetragen. Die Berechnung von C* lautet wie folgt:

Tabelle 1. Voraussage der Zusammensetzung von Legierungen der Übergangsmetalle der Gruppen IV und V des Periodischen Systems und von Legierungen dieser Metalle mit Metallen der Gruppen VI, VII und VIII zur Erzielung minimaler Wasserstoff- und Sauerstofflöslichkeit

Binäre Legierung	Konzentration
IV - VI	C_{IV} = 5 ... 20 Atom-%
IV - VII	C_{IV} = 37 ... 47 Atom-%
IV - VIII	C_{IV} = 52 ... 60 Atom-%
V - VI	C_V = 10 ... 40 Atom-%
V - VII	C_V = 55 ... 70 Atom-%
V - VIII	C_V = 60 ... 70 Atom-%

Die Anzahl der Valenzelektronen $N_{el}^{(i)}$, die von den Atomen der Sorte i, deren Anzahl $N_{at}^{(i)}$ beträgt, zur Gesamtzahl der Valenzelektronen in der Legierung beigetragen wird, folgt aus

$$N_{el}^{(i)} = z^{(i)} N_{at}^{(i)} , \tag{1}$$

worin $z^{(i)}$ die Wertigkeit der Atomsorte i bedeutet, d. h.,

$$\eta = \frac{\sum_i N_{el}^{(i)}}{\sum_i N_{at}^{(i)}} = \frac{z^{(1)} N_{at}^{(1)} + z^{(2)} N_{at}^{(2)}}{N_{at}^{(1)} + N_{at}^{(2)}} \tag{2}$$

Für die Atomkonzentration C gilt

$$\frac{N_{at}^{(1)}}{N_{at}^{(2)}} = \frac{C}{1 - C} \tag{3}$$

Aus (1) bis (3) folgt

$$\eta = z^{(1)} C + z^{(2)} (1 - C) \tag{4}$$

bzw.

$$C_1^* = \frac{\eta^* - z^{(2)}}{z^{(1)} - z^{(2)}} \tag{5}$$

Zur experimentellen Anordnung:

Die experimentellen Untersuchungen beziehen sich auf das System Tantal-Rhenium mit C_{Ta}^* = 55 bis 70 Atom-% nach Tabelle 1. Infolge etwa gleicher Schmelztemperaturen und Dampfdrucke beider Legierungspartner [18] ist es möglich, die Verdampfung aus einer Quelle vorzunehmen und Schichten mit vertikal homogener, der Quellenzusammensetzung entsprechender Verteilung der Legierungskomponenten zu erhalten. Beide Partner sind nach HANSEN [19] zu mehr als 40 Atom-% Re mischbar.
An den dünnen Schichten - zum Vergleich werden Ergebnisse an unlegierten Tantalschichten [7] mitgeteilt - wurden untersucht:

1. Die laterale Verteilung der Legierungskomponenten in der Schicht mit Hilfe der Mikrosondentechnik,
2. der spezifische elektrische Widerstand und dessen Temperaturkoeffizient in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei unterschiedlicher Legierungszusammensetzung, Aufdampfrate und Substrattemperatur (vorkristallines Quarzglas als Substrat, Vorbehandlung siehe in [5]),
3. der Gefügezustand der Schicht bei Kondensation auf einkristallinem NaCl (T_{Su} = 20 °C) mit Hilfe der Elektronenmikroskopie,
4. der Gefüge- und Phasenzustand sowie die Art der Reaktionsprodukte bei Temperung der Schicht bei unterschiedlichen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken mit Hilfe der Präzisionselektronenbeugung.

Die Dampfquelle arbeitete nach dem Prinzip einer Elektronenstoßverdampferdiode [20], wobei das Material tiegelfrei vom Schmelztropfen abdampfte, der am stabförmigen Ausgangsmaterial hing. Letzteres wurde durch Kaltpressen von in der gewünschten Zusammensetzung gemischten Ta- und Re-Pulvern zu zylinderförmigen Stäbchen hergestellt, in die einseitig zur Halterung ein dünner Tantaldraht hineinragte. Die elektrischen Messungen wurden in situ während des Aufdampfprozesses bzw. danach bei einem Restgasdruck von $4 \cdot 10^{-6}$ Torr mit Hilfe der in Bild 2 schematisch dargestellten Anordnung vorgenommen. Dazu mußte das Substrat S in einem gesonderten Arbeitsgang zunächst mit zwei Gold-Kontaktschichten K bedampft werden. Das Substrat wurde mit Hilfe der Tantalfedern F kräftig an die heizbare Kupferplatte O gedrückt,

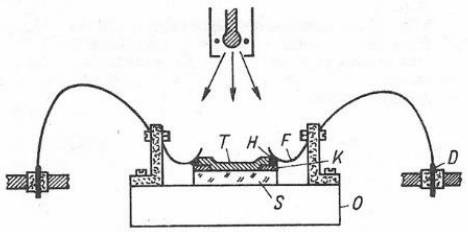

Bild 2
Schematische Darstellung der Anordnung zur Messung des Schichtwiderstandes während des Aufdampfprozesses

deren Temperatur automatisch geregelt wurde. An den Federn, die, durch Keramikwinkel voneinander und vom Heizofen isoliert, über Hochvakuumdurchführungen an eine Wheatstonesche Meßbrücke angeschlossen waren, befanden sich angeschmolzene Gold-Halbkugeln H, die einen guten Kontakt zu den Goldschichten sicherten. Bei der Aufdampfung wurde der Stromkreis durch gleichzeitiges Kondensieren der Schicht auf den Kontaktflächen und auf dem isolierenden Substrat geschlossen.
Die Messung des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes war mit der gleichen Anordnung im Anschluß an den Aufdampfprozeß im Temperaturbereich von 20 bis 500 °C möglich. Die Temperung der von den NaCl-Substraten abflotierten und auf elektronenmikroskopische, heizbare Platin-Netzobjektträger präparierten Schichten erfolgte bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken in einer Elektronenoptischen Anlage EF4/Z5 vom VEB Carl Zeiss Jena bzw. an Luft. Die 430 Å dicken Schichten wurden bei stufenweise erhöhter Temperatur jeweils 1 Minute wärmebehandelt und anschließend im Elektronenmikroskop untersucht.
Zur Bestimmung der Sauerstoffaufnahme der Ta-Re-Legierungen (C_{Re} = 31,8 Atom-%) bzw., zum Vergleich, des reinen Tantals wurde die Mikrohärte von in einem Quarzrohrofen bei einer Temperatur von 400 °C an Luft begasten Proben bestimmt. Um den Einfluß der Orientierung und von Korngrenzen zu eliminieren, sind kugelförmige Einkristalle verwendet worden, bei denen über die statistisch an der Peripherie gemessene Mikrohärte gemittelt wurde. Zur Herstellung der kugelförmigen Einkristalle ist die Verdampferdiode geeignet. Darüber ist bereits berichtet worden [21].

Ergebnisse und Diskussion:

In Bild 3 ist die Mikrohärte über der Begasungsdauer aufgetragen. Es ist ein deutlicher Anstieg der Mikrohärte des Tantals (Kurve I) zu erkennen, während sie bei der Tantal-Rhenium-Legierung (Kurve II) praktisch konstant bleibt, woraus auf die fehlende Sauerstoffaufnahme zu schließen ist (Meßpunkt IV in Bild 1e). Aus der Elektronensondenuntersuchung ging die Übereinstimmung zwischen Schichtzusammensetzung und der eingewogenen Dampfquellenzusammensetzung hervor. Die lateralen Konzentrationsabweichungen betrugen weniger als 0,4 Masse-%.
Bild 4 gibt einen Überblick über die an den getemperten dünnen Schichten auftretenden Tantal-Rhenium-Phasen und die Reaktionsprodukte. Die bei tiefen Temperaturen auftretenden diffusen, auf den feinkristallinen bzw. amorphen Zustand hinweisenden Debye-Scherrer-Reflexe sind der Ta-Re-Legierung bzw. einem sicher oxidischen, mit ψ be-

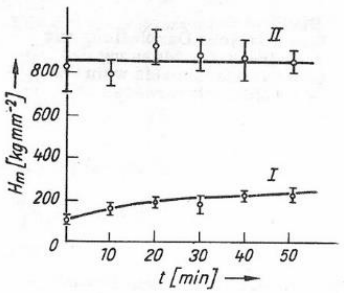

Bild 3
Mikrohärte sauerstoffbegaster kugelförmiger Tantal- (Kurve I) und Tantal-Rhenium (31,8 Atom-%)-Einkristalle (Kurve II) in Abhängigkeit von der Begasungsdauer

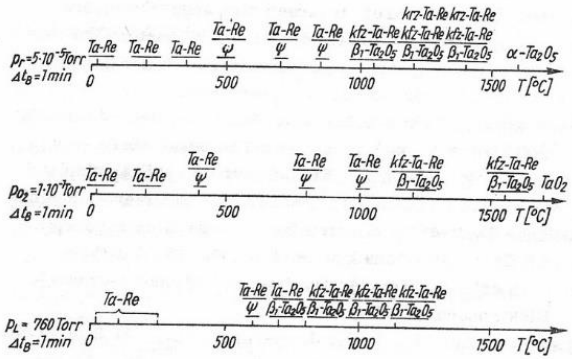

Bild 4. Phasenschema der bei unterschiedlichen Bedingungen schrittweise begasten Tantal-Rhenium-Legierungsschichten (d = 430 Å)

zeichneten Reaktionsprodukt zuzuordnen. Abhängig vom Sauerstoffpartialdruck ist bei höheren Temperaturen mit Hilfe der Elektronenbeugung eine kubisch-flächenzentrierte, im Sinne von CHOPRA [22] metastabile, d. h. nur bei geringen Schichtdicken vorkommende Legierungsphase festzustellen, deren Gitterkonstante a = (4,5 ± 0,2) Å beträgt. Die Umwandlung in die kubisch-raumzentrierte Phase bei sehr hoher Begasungstemperatur und geringem Sauerstoffpartialdruck konnte nicht einwandfrei belegt werden. Die Schichten sind feinkristallin. Der mittlere laterale Kristallitdurchmesser beträgt weniger als 200 Å. Als Reaktionsprodukt wurde eine polymorphe, mit β_1 bezeichnete Form des Ta_2O_5 identifiziert, die auch an unlegierten Tantalschichten auftrat und stöchiometrisch mit Ta_2O_{5-x} zu beschreiben ist [5, 6]. Das Auftreten von β_1-Ta_2O_5 war mit dem Verschwinden der amorphen Phase ψ verbunden. Bei sehr hohen Temperaturen lag α-Ta_2O_5 bzw. TaO_2 vor. Rhenium-Oxide konnten nicht nachgewiesen werden. Der spezifische elektrische Schichtwiderstand ϱ_S ist in Bild 5 für unterschiedliche Legierungszusammensetzungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke auf-

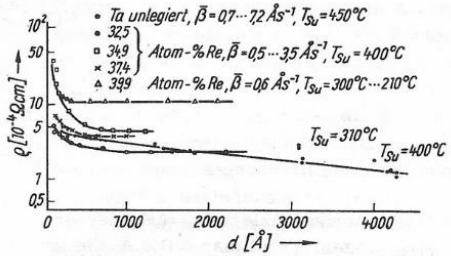

Bild 5
Spezifischer elektrischer Widerstand von Tantalschichten und Tantal-Rhenium-Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung in Abhängigkeit von Schichtdicke und Substrattemperatur (p_r = 4 bis 8 · 10^{-6} Torr bei Ta; p_r = 1 · 10^{-5} Torr bei Ta-Re)

Tabelle 2. Herstellungsbedingungen, elektrische Eigenschaften und Elektronentransportparameter von aufgedampften dünnen Tantal- und Tantal-Rhenium-Schichten

C_{Re} [Atom-%]	$\bar{\beta}$ [Ås^{-1}]	T_{Su} [°C]	ϱ_∞ [10^{-4} Ω cm]	α [10^{-4} grd^{-1}]	$\lambda(1-p)$ [Å]
0 (Ta-Schicht)	0,7...7,2	450	1,0	- 0,25 (d=4000 Å) - 1,50 (d=800 Å)	
32,5	3,5	400	2,3		330
34,9	0,7	400	4,1	- 1,0 (d=1200 Å)	1230
37,4	0,5	400	3,7	- 0,9 (d=800 Å)	120
39,9	0,6	300...210	10,8	- 4,0 (d=2200 Å)	38

getragen. Auffallend ist die starke Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_{Su} (s. hierzu in [6]). Die Herstellungsbedingungen gehen aus Tabelle 2 hervor. Im Schichtdickenbereich $d > 100$ Å wird die folgende nach SONDHEIMER [23] näherungsweise gültige ($d > \lambda$) Beziehung erfüllt:

$$\frac{\varrho S}{\varrho_\infty} = 1 + \frac{3}{8} \frac{\lambda(1-p)}{d} \qquad (6)$$

Es bedeuten ϱ_∞ den spezifischen elektrischen Widerstand des unendlich ausgedehnten Materials einschließlich der Korngrenzen, λ die mittlere freie Weglänge und p den spiegelnd an der Oberfläche reflektierten Anteil der Elektronen. Die Meßpunkte für die unlegierten Tantalschichten genügen besser folgender Beziehung:

$$\varrho = C_1 d + C_2 \exp \frac{d_o}{d} \qquad (7)$$

Empirisch gilt

$C_1 = -5{,}00 \cdot 10^{-8}$ Ω cmA^{-1},

$C_2 = 3{,}15 \cdot 10^{-4}$ Ω cm und

$d_o = 79$ Å.

Die Beträge von ϱ_∞ und $\lambda(1-p)$ sowie der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes α sind ebenfalls in Tabelle 2 eingetragen. Trägt man o.B.d.A. die im Rahmen obiger Voraussetzungen anhand des experimentellen Materials berechnete mittlere freie Wegänge für den Fall p = O (ideal atomar rauhe Oberfläche) über der Legierungszusammensetzung auf (logarithmische Auftragung), so liegt nach Bild 1 j bei $\eta = 5{,}7$ ($C_{Re} \approx 35$ Atom-%) ein Maximum vor. Dies berechtigt zu der Annahme, daß λ durch Streuung an den eingelagerten Fremdatomen bestimmt wird, deren Konzentrationsminimum sich bei $\eta = 5{,}7$ befindet.

Ein weiterer Hinweis für den relativ geringen Betrag der gelösten Sauerstoffmenge ist die Tatsache, daß an den getemperten Schichten eine den interstitiell gelösten Sauerstoff voraussetzende Ta_2O-Ausscheidung, wie sie bei den unlegierten Tantalschichten auftritt [6], mit Hilfe der Elektronenbeugung nicht nachweisbar ist. Sieht man einmal von der Schicht mit C_{Re} = 39,9 Atom-% ab, bei der während des Aufdampfprozesses die Regelvorrichtung für die Substrattemperatur ausfiel, so sind anhand von Tabelle 2 folgende Aussagen möglich:

Der relativ große Betrag von ϱ_∞ für die Legierungszusammensetzung Ta - 34,9 Atom-% Re ($\eta = \eta^*$) ist ein Ausdruck dafür, daß der hohe λ -Betrag (große Ladungsträgerbeweglichkeit) allein kein Kriterium für eine hohe Leitfähigkeit ist. Es ist die Zustandsdichte nahe der Fermienergie - sie nimmt in betrachteten Fall ein Minimum an - zu berücksichtigen.

Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes ist wie bei den unlegierten Tantalschichten negativ. Dies sollte auf einen thermisch aktivierten Prozeß an den Korngrenzen zurückzuführen sein. Die Korngrenzenbarriere -wahrscheinlich in Form des einwachsenden Ta_2O_{5-x} - kann z. B. durch Tunneleffekt direkt bzw. durch „hopping"-Prozesse über Elektronenzustände des Oxids überbrückt werden. Desgleichen ist die Vorstellung einer thermisch aktivierten Donatorwirkung teillokalisierter Elektronenzustände infolge von Leerstellen bzw. von gelöstem Wasserstoff oder Sauerstoff mit dem negativen Betrag von α verträglich, sobald die Leerstellen- bzw. Fremdstoffkonzentrationen nur groß genug sind.

Schlußfolgerungen

1. Es können dünne Schichten von Legierungen der hochschmelzenden Übergangsmetalle mit niedrigem Betrag des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes hergestellt werden, deren spezifischer elektrischer Widerstand bei vergleichbaren Aufdampfbedingungen dem unlegierter Tantalschichten nahekommt.

Sie sind somit als gut haftende, niederohmige Schichten in mikroelektronischen Funktionselementen geeignet. Als Vorteil im Sinne größerer Reproduzierbarkeit ist die Tatsache anzusehen, daß bereits ab relativ geringer Schichtdicke ϱ (d) = ϱ_∞ = konst. gilt.

2. Es gibt Anzeichen dafür, daß die dünnen Legierungsschichten wie das kompakte Material gleicher Zusammensetzung bei $\eta = \eta^*$ wenig bzw. keinen Sauerstoff aufnehmen. Diese Eigenschaft der Legierungsschichten hat infolge verminderter chemischer Wechselwirkung im Grenzgebiet zu Nachbarphasen eine höhere Stabilität der diese enthaltenden Funktionselemente zur Folge. Sie sind deshalb für die Herstellung von haftfesten, im geometrisch-chemischen wie elektronischen Sinne scharfen Metall-Halbleiterübergängen z. B. in Vielschichtanordnungen sowie von hochohmigen Lücken- bzw. Inselschichtwiderständen geeignet.
3. Zur quantitativen Erfassung der Elektronentransportparameter von Schichten der hochschmelzenden Übergangsmetalle und deren Legierungen sind weitere Untersuchungen notwendig. Zweckmäßig ist der Einsatz von einkristallinen Filmen - um zunächst den Einfluß von Korngrenzen zu eliminieren - die im Ultrahochvakuum auf sorgfältig gereinigte, chemisch stabile Einkristallsubstrate (z. B. Saphir, Al-Mg-Spinell, Berylliumoxid) bei erhöhter Temperatur aufgebracht werden. Eine Erweiterung des Versuchsprogrammes auf grob- und feinkristalline Schichten, die durch sukzessive Erniedrigung der Substrattemperatur erhalten werden, brächte den Korngrenzeneinfluß.
   Um den konkurrierenden Leerstellen- bzw. Fremdstoffeinfluß zu erfassen, sind z. B. vergleichende Restwiderstandsuntersuchungen an reinen und definiert fremdstoffdotierten Schichten notwendig. Die mögliche Anwesenheit der im Sinne von CHOPRA metastabilen Phasen sowie der Einfluß von Adsorptionsschichten [24] bzw. Oxidschichten [5, 6] ist zu beachten.
4. Der Einfluß hoher Leerstellen- und Fremdstoffkonzentrationen sowie hoher Versetzungsdichten (vgl. [25]) und geringer Kristallitabmessungen sowie der Schichtdicke auf die Elektronenstruktur der dünnen Schichten bedürfen einer theoretischen Analyse.
5. Zur Deutung des bisher ungeklärten Phänomens der Pseudoallotropie bzw. Pseudopolymorphie (Existenz der metastabilen Phasen) in dünnen Schichten sollten Berechnungen der Elektronenstruktur vorgenommen werden (Minimum der Bandstrukturenergie).

An dieser Stelle sei Herrn Dr. H.-J. Ullrich, Technische Universität Dresden, für die Elektronenmikrosondenuntersuchungen und dem VEB Keramische Werke Hermsdorf für die materielle Unterstützung gedankt.

Symbolverzeichnis

a	Gitterkonstante
C, C*	Konzentration
C_1, C_2	Konstante
C_i	Konzentration der Komponente i
C^S	Konzentration in der Schicht
C^D	Konzentration im Quellenmaterial
d	Schichtdicke
d_o	Konstante
E	Energie
H_m	Mikrohärte
N (E)	Integrale Zustandsdichte
$N(E)_F$	Integrale Zustandsdichte nahe der Fermienergie
$N_{el}^{(i)}$	Anzahl der Valenzelektronen der Komponente i in der Legierung
$N_{at}^{(i)}$	Anzahl der Atome der Sorte i in der Legierung
p	Anteil der spiegelnd an der Oberfläche reflektierten Elektronen
Q_H	Lösungswärme für Wasserstoff
R_H	Hallkoeffizient
T_C	Sprungtemperatur des Übergangs zur Supraleitfähigkeit
T_{Su}	Substrattemperatur
$z^{(i)}$	Wertigkeit der Atome der Sorte i
α	Temperaturkoeffizient des spezifischen elektrischen Widerstandes
$\bar{\beta}$	Mittlere Aufdampfrate
γ	Elektronischer Term der spezifischen Wärme
η, η^*	Quotient aus Anzahl der Valenzelektronen und Anzahl der Atome der Legierung
λ	Mittlere freie Weglänge der Elektronen
ϱ	Spezifischer elektrischer Widerstand
ϱ_S	Spezifischer elektrischer Schichtwiderstand
ϱ_∞	Spezifischer elektrischer Widerstand des unendlich ausgedehnten Materials einschließlich der Korngrenzen
ΔF	Änderung der Freien Energie
χ	Atomare Suszeptibilität

Literaturverzeichnis

[1] LEPSKI, D., und B. PEGEL: „Zur dynamischen Theorie der Zwischengitterplatzdiffusion", in: Diffusion in metallischen Werkstoffen. Hrsg. Ringpfeil, H. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971

[2] MALETT, N. W., und B. G. KOEHL: J. Electrochem. Soc. 109 (1962), 611

[3] SCHNEIDER, H. G., und H.-D. LANGER: Wiss. Z. Technische Hochschule Ilmenau 14 (1968), 165

[4] RIECK, G. D., und D. L. VOGEL: „Thermal Diffusion of Oxygen in Refractory Metals", in: Metalle für die Raumfahrt. Hrsg. Benešovsky, F. Metallwerk Plansee A. G., Reutte/Tirol 1965

[5] LANGER, H.-D.: Dissertation. Technische Hochschule Ilmenau 1970

[6] LANGER, H.-D.: „Zur Diffusion von Sauerstoff in aufgedampften dünnen Tantalschichten", in: Diffusion in metallischen Werkstoffen. Hrsg. Ringpfeil, H. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971

[7] JONES, D. W.: Phil. Mag. 9 (1964), 709

[8] BRYANT, R. T.: J. Less-Common-Metals 4 (1962), 62

[9] CHAO, K. A., und G. S. ANSELL: J. Appl. Phys. 41 (1970), 417

[10] MATTHEISS, L. F.: Phys. Rev. 139 (1965), A 1893

[11] CATTERALL, J. A., und S. M. BAKKER: „Resistivities and Lattice-Parameters of Some Palladium and Niobium Alloys", in: Metalle für die Raumfahrt. Hrsg.: Benešovsky, F. Metallwerk Plansee AG, Reutte/Tirol 1965

[12] JONES, D. W., N. PESSALL und A. D. Mc QUILLAN: Phil. Mag. 6 (1961), 455

[13] JONES, D. W., und A. D. Mc QUILLAN: J. Phys. Chem. Sol. 23 (1962), 1441

[14] JONES, D. W.: Phil. Mag. 9 (1964), 709

[15] GRUM-GRZHIMAILO, N. V., und V. G. GROMOVA: J. inorg. Chem. Acad. Sci. USSR 2 (1956), 2426

[16] MORIN, F. J., und J. P. MAITA: Phys. Rev. 129 (1963), 1115

[17] HULM, J. K., und R. D. BLAUGHER: Phys. Rev. 123 (1961), 1569

[18] ROBERTS, R. W.: An Outline of Vacuum Technology. USA Report Nr. 64-Rl-3394 C, 1964

[19] HANSEN, M.: Constitution of Binary Alloys: Mc Graw-Hill, New York, Saint Louis, San Francisco, Toronto, London, Sydney 1958

[20] LANGER, H.-D.: Wiss. Z. Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt. 12 (1970), 605

[21] LANGER, H.-D., und S. MEYER: Krist. u. Techn. 4 (1969), K 5

[22] CHOPRA, K. L.: „Metastabile Strukturen in dünnen epitaktischen Schichten", in: Epitaxie - Endotaxie. Hrsg. Schneider, H. G. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969

[23] SONDHEIMER, E. H.: Adv. Phys. 1 (1952), 1

[24] FISCHER, K., und E. FROMM: Z. Metallkunde 61 (1970), 805

[25] LANGER, H.-D., S. MEYER und H. G. SCHNEIDER: „Gesetzmäßig orientiertes Verwachsen dünner Schichten hochschmelzender Metalle mit kristallinen Substraten", in: Kristallisation. Hrsg. Ringpfeil, H. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969