

# Materialwissenschaft dünner Schichten und Schichtsysteme

Dr. Michael Vogel

Institut für Werkstofftechnik der Universität Siegen  
Sommersemester 2021

1

M. Vogel, 29.04.2021

## Inhalt

### 1 Dünnschichttechnik, Vakuumtechnik und Beschichtungsprozess (kurze Einführung)

#### 2 Keimbildung und Wachstum von Schichten

- 2.1 Einführung
- 2.2 Grundlegende Vorgänge am Substrat
- 2.3 Nukleation
- 2.4 Wachstumsmoden
- 2.5 Mathematische Beschreibung des Wachstums dünner Schichten im Anfangszustand
- 2.6 Aufbau, Struktur und Morphologie der aufwachsenden Schicht

#### 3 Physikalische Eigenschaften von Dünnschichten

#### (4 Anwendungsbeispiele)

2

M. Vogel, 29.04.2021

## 2. Keimbildung und Wachstum von Schichten

### 2.1 Einführung

Die Beobachtung und Untersuchung der Prozesse auf der Oberfläche, die zur Entstehung einer Schicht führen ist eng verknüpft mit der Entwicklung der dafür notwendigen Charakterisierungsmethoden. Erst durch diese hochauflösenden Verfahren konnten die Vorgänge beim Schichtenstehungsprozess aufgeklärt werden.

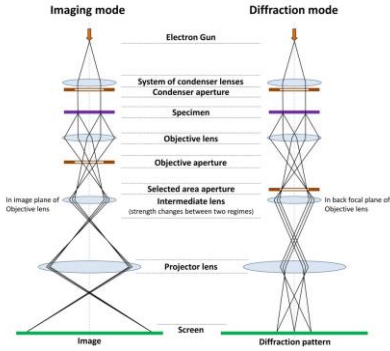
#### Meilensteine:

- TEM: 1931, Ernst Ruska (Nobelpreis 1986), erstes kommerzielles TEM 1939
- AES: 1922, Lise Meitner (Pierre Auger), Nutzung erst ab 1953
- REM: 1937, Manfred von Ardenne, erstes Kommerzielles REM 1965
- XPS: 1905, Albert Einstein (Nobelpreis 1921), Nutzung 1954, Kai Siegbahn (Nobelpreis 1981), erstes kommerzielles XPS 1969
- AFM: 1985, Gerd Binnig (Nobelpreis 1986), Calvin Quante und Christoph Gerber

3

M. Vogel, 29.04.2021

**Transmissionselektronenmikroskop (TEM)**  
**Transmission Electron Microscope (TEM)**



**Vorlesungsempfehlung:**  
*Electron Microscopy in Materials Science (Elektronenmikroskopie)*  
 4MAB33200V  
 Mikro- und Nanoanalytik in der Materialforschung  
 LMN – Prof. Butz

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

<p>REM (hohe Auflösung) AIN-Oberfläche</p>		<p>TEM (geringe Auflösung) AIN-Querschnitt</p>	
<p>TEM (hohe Auflösung) AIN-Si Interface</p>		<p>TEM (sehr hohe Auflösung) AIN Netzebenenabstand und SAED</p>	

---

---

---

---

---

---

---

---

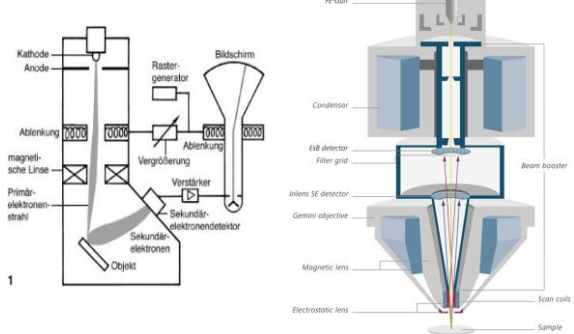
---

---

---

---

**Rasterelektronenmikroskop (REM)**  
**Scanning Electron Microscope (SEM)**




---

---

---

---

---

---

---

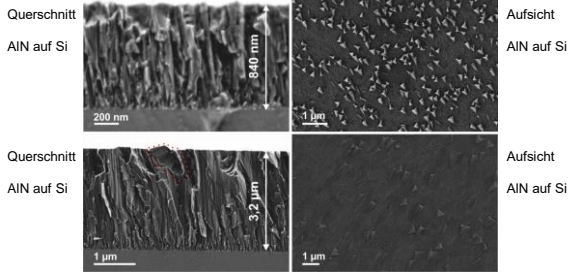
---

---

---

---

---



Das REM wird routinemäßig zur Untersuchung von Schichten eingesetzt. Insbesondere zur Aufklärung von: Schichtdicke, Morphologie, Fehlern (Poren, Delaminationen), Wachstumsmoden, chem. Zusammensetzung

---

---

---

---

---

---

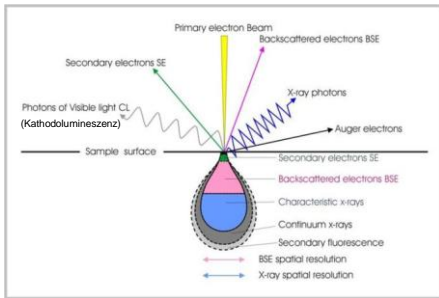
---

---

---

---

Elektronen – Materie Wechselwirkungen




---

---

---

---

---

---

---

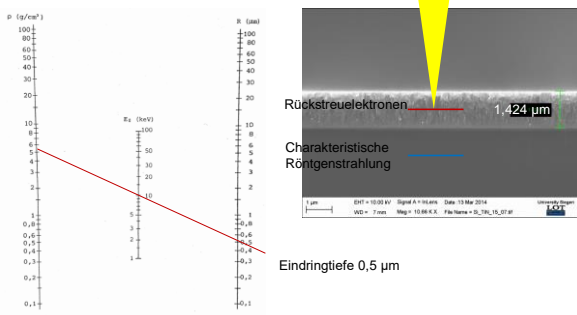
---

---

---

Implikationen bei der Messung von dünnen Schichten

z.B. TiN auf Si:  
Dichte (TiN) = 5,4 g/cm<sup>3</sup>, E<sub>0</sub> = 10keV




---

---

---

---

---

---

---

---

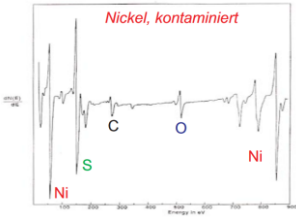
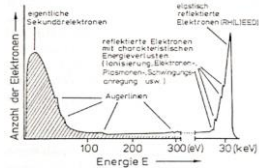
---

---

**Augerelektronenspektroskopie (AES)**  
**Auger electron spectroscopy (AES)**



Energieverteilung der Elektronen bei der REM-Untersuchung



Die Auger-Elektronen beinhalten Informationen über  
 - Chemische Zusammensetzung  
 - Elementkonzentrationen der ersten 10 Atomlagen!

10

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

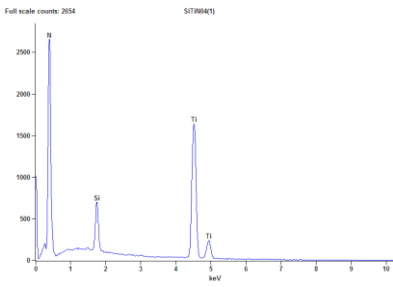
---

---

---

---

**Energiedispersive Röntgenspektroskopie**  
**Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX, EDS)**



EDX einer TiN-Schicht auf Si

11

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

EDX-Line Scan einer Nb<sub>3</sub>Sn-Schicht auf Cu

EDX Mapping der REM-Aufnahme oben links: Nb<sub>3</sub>Sn Schicht auf Cu

12

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

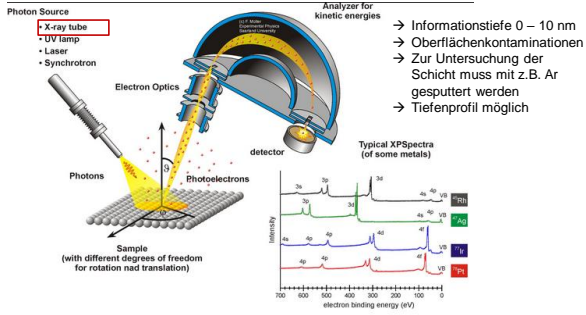
---

---

---

---

### Röntgenphotoelektronenspektroskopie X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)



13 M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

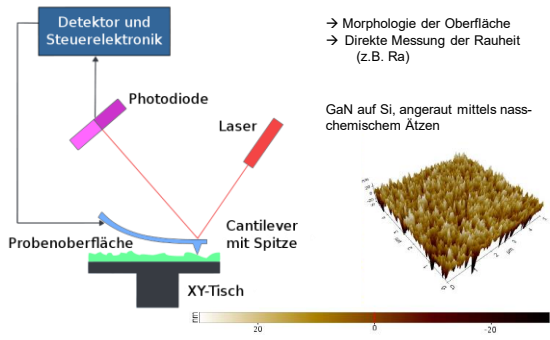
---

---

---

---

### Rasterkraftmikroskop (Atomic force microscope, AFM)



14 M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

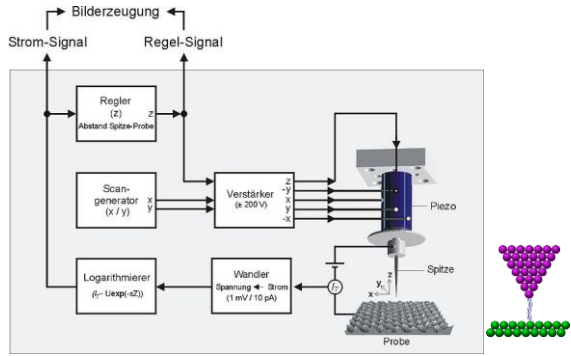
---

---

---

---

### Rastertunnelmikroskop (Scanning Tunneling Microscope, STM)



15 M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

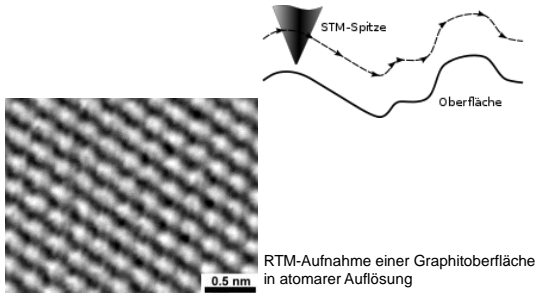
---

---

---

---

Der Tunnelstrom wird konstant gehalten, die Spitze folgt der Oberfläche




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Zurück zur Beschichtung

---

---

---

---

---

---

---

---

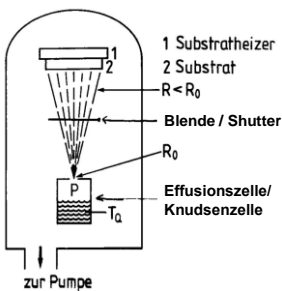
---

---

---

---

Thermisches Verdampfen



Hertz-Knudsen-Langmuir Gleichung: [cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>]

$$R_0 = \frac{N_A p}{\sqrt{2\pi M R T_Q}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T_Q}}$$

- N<sub>A</sub>: Avogadrokonstante
- p: Dampfdruck über dem Verdampfungsgut
- M: Molare Masse des Verdampfungsgutes
- R: Gaskonstante
- T<sub>Q</sub>: Quelltemperatur
- m: Teilchenmasse des Verdampfungsgutes
- k<sub>B</sub>: Boltzmann-Konstante

---

---

---

---

---

---

---

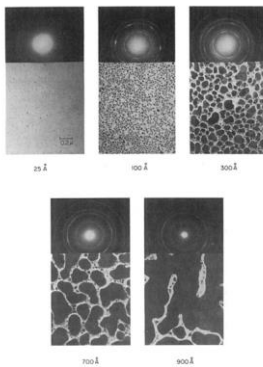
---

---

---

---

---



TEM Bilder und Beugungsmuster des Nukleationsprozesses, Wachstums und der Koaleszenz von Ag-Schichten auf (111) NaCl-Substraten.

- a) Gleichmäßige Verteilung von kleinen, beweglichen Clustern.
- b) Wenige Keime fangen eintreffende Atome direkt ein und nehmen subkritische Cluster auf; Inseldichte ist gesättigt.
- c) Die Inseln wachsen zusammen: Koaleszenz Prozesse; Verringerung der Inseldichte und Bildung neuer Keime auf der frei werdenden Substratoberfläche.
- d) Koaleszenz führt zu einem Netzwerk, dazwischen unbesetzte Kanäle.
- e) Die Kanäle füllen sich, werden kleiner und hinterlassen isolierte unbesetzte Bereiche.
- f) Letztendlich füllen sich auch die unbesetzten Bereiche und man spricht von einer geschlossenen Schicht.

---

---

---

---

---

---

---

---

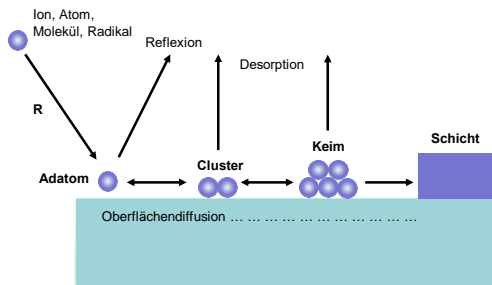
---

---

---

---

### Die Abläufe bei der Abscheidung (Deposition)




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Der Abscheidungs-Prozess setzt sich aus sechs aufeinanderfolgenden Schritten zusammen:

1. Eintreffende Atome und Moleküle adsorbieren auf der Oberfläche
2. Sie diffundieren auf der Oberfläche bevor sie in die Schicht eingebaut werden
3. Dieser Einbau setzt eine Reaktion zwischen adsorbierten Teilchen untereinander und der Oberfläche des Substrates voraus
4. Die einsetzende Aggregation von Schichtmaterial wird als Nukleation bezeichnet
5. Die aufwachsende Schicht wird dicker und es entwickelt sich eine Struktur oder Morphologie die sich aus Topographie (Rauheit) und Kristallographie zusammensetzt.
6. Letztendlich findet Diffusion innerhalb der Schicht und zwischen Schicht und Substrat statt

---

---

---

---

---

---

---

---

---

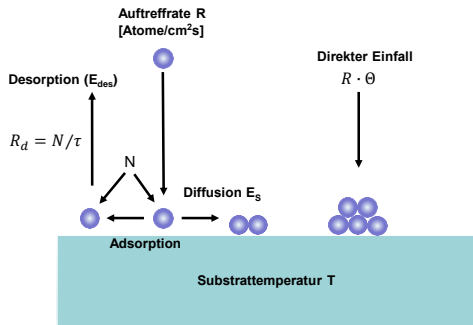
---

---

---

2.2 Grundlegende Vorgänge am Substrat

2.2.1 Adsorption, Desorption, Diffusion



22

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Adsorption I

Auf einer freien Substratoberfläche treffen Gasteilchen auf (Hintergrundgase, Prozessgase und Beschichtungsmaterial).

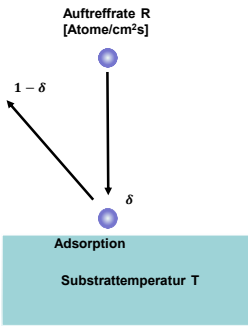
Auftreffrate:

$$R = \frac{N_A p}{\sqrt{2\pi MRT}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

$$R(N_2 @ p = 10^{-4} Pa) = 2,88 \cdot 10^{14} \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2 \text{s}}$$

$$R(Nb) = \frac{dh}{dt} \left( \frac{\rho_m N_A}{M} \right) = 2,8 \cdot 10^{15} \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2 \text{s}}$$

(siehe Kap.1)



δ: Einfangwahrscheinlichkeit

23

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

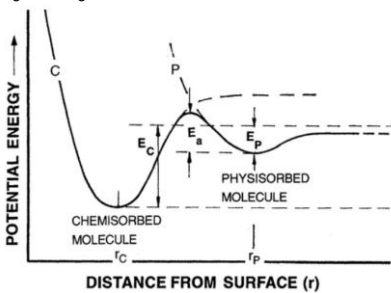
---

---

---

Adsorption II

Die eintreffenden Teilchen werden physisorbiert, chemisorbiert oder gemischt gebunden.



**Physisorption:**  
van der Waals Bindungen  
 $E_p \sim 0,25 \text{ eV}$

**Chemisorption:**  
Ionen-, Kovalent-, Metall-Bindungen  
 $E_c \sim 1-10 \text{ eV}$

Adsorptionsrate:

$$R_{ads} = \delta R (1 - \theta)$$

δ: Einfangwahrscheinlichkeit  
R: Auftreffrate (s.o.)  
θ: Bedeckung  
(0 = frei, 1 = Monolage)

24

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

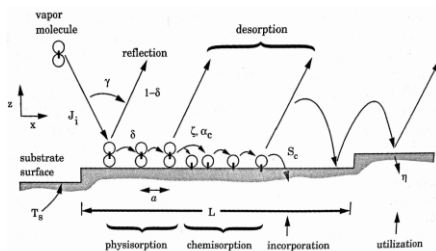
---

---



### Warum adsorbieren Moleküle?

Die nicht dissoziierten Moleküle können nur physisorbieren. Ist deren kin. Energie zu hoch werden sie reflektiert. Wird die überschüssige kin. Energie in die Gitterschwingung des Substrates übertragen, spricht man von thermischer Anpassung (thermal accommodation), dies ist Voraussetzung für eine Adsorption. Die Moleküle können nun auf der Oberfläche dissoziieren und dann eine chemische Bindung mit dem Substrat eingehen.



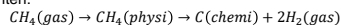
25

M. Vogel, 29.04.2021

### Warum adsorbieren Moleküle?

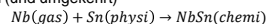
Diese Vorstufen-Adsorption (Precursor adsorption) wird sehr häufig in Dünnschichtprozessen beobachtet:

Kohlenstoffschichten:



Misch-(legierungs-)Schichten:

Komponente A bindet stärker an Oberflächenplätze die bereits von Komponente B eingenommen wurden (und umgekehrt)



Atomar glatte Substrate:

Treffen Teilchen auf einem solchen Substrat ein binden sie vornehmlich an kristallographischen Fehlstellen z.B. Stufen.

Metalle auf Nicht-Metalloberfläche:

Je nach Reaktivität des eintreffenden Metalls findet keine Chemisorption statt. Die Metallteilchen lagern sich an andere Metallteilchen an.

26

M. Vogel, 29.04.2021

### Diffusion

Die Adatome können auf der Oberfläche diffundieren und es gilt:

$$X = 2\sqrt{D_S t}$$

X ist die mittlere Distanz, die das Adatom in einer Zeit t zurücklegt.

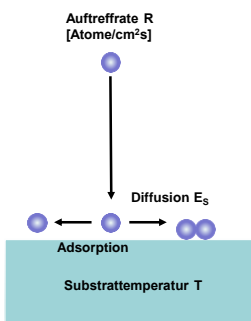
Mit der Diffusionskonstante

$$D_S = D_0 \exp(-E_S/k_B T)$$

$D_0$ :  $\frac{1}{2} a^2 v$

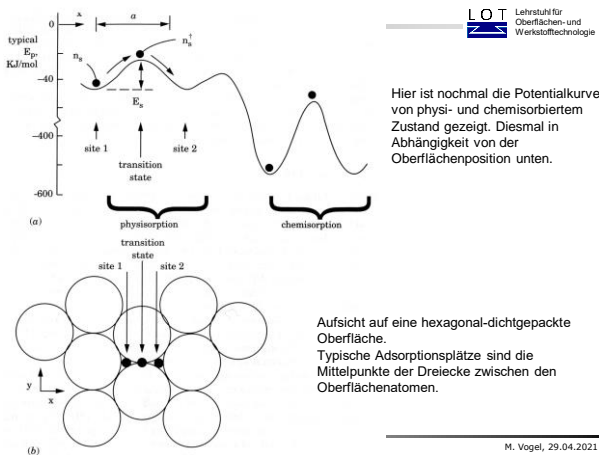
a: Sprungdistanz (pro Sprung)

v: Sprunghäufigkeit



27

M. Vogel, 29.04.2021



Ein paar Zahlen zur Diffusion:

Für die Sprunghäufigkeit gilt:  $v = \frac{k_B T}{h} = \frac{1,38 \times 10^{-23} J/K}{6,63 \times 10^{-34} J \cdot s} T = 2,08 \times 10^{10} K^{-1} s^{-1} T$   
 $v(T = 600^\circ C) = 1,82 \times 10^{13} s^{-1}$

Eine typische Sprungdistanz liegt bei  $a = 0,3 \text{ nm}$ .

Damit ist  $D_0 = \frac{1}{4} a^2 v = 4,09 \times 10^{-7} \text{ m}^2/s$

Diffusionsenergie  $E_s = 20 \text{ kJ/mol} = 0,21 \text{ eV}$  (Physisorption)

$D = D_0 \exp\left(-\frac{20000 \text{ J/mol}}{1,38 \times 10^{-23} J/K \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 873 K}\right) = 2,6 \times 10^{-8} \text{ m}^2/s$   
 $X = 2\sqrt{2,6 \times 10^{-8} \text{ m}^2/s \times 1 \text{ s}} = 322 \text{ \mu m}$

Diffusionsenergie  $E_s = 200 \text{ kJ/mol} = 2,1 \text{ eV}$  (Chemisorption)  
 $X = 1,3 \text{ nm}$

29

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### Desorption

Logo: LOT Lehrstuhl für Oberflächen- und Werkstofftechnologie

Nach einer mittleren Aufenthaltszeit können die Adatome wieder in den Gasraum desorbieren:

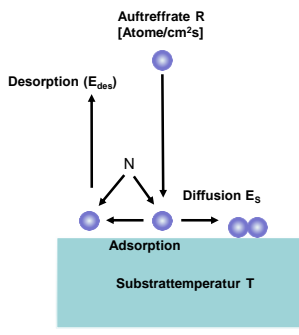
$\tau = \frac{1}{v} \exp(E_{des}/k_B T)$

In der Aufenthaltszeit  $\tau$  bewegen sich die Adatome um die mittlere Distanz

$X = 2\sqrt{D_s \tau} = a \exp\left(\frac{E_{des} - E_s}{2k_B T}\right)$

Die Desorptionsrate beträgt:

$R_{des} = N/\tau = N v \exp(-E_{des}/k_B T)$



30

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

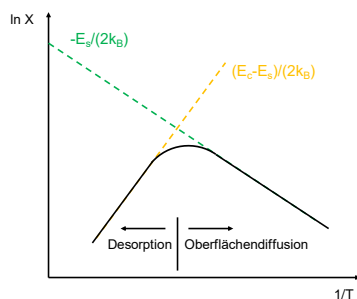
---

---

---

$$X = 2\sqrt{D_s\tau} = a \exp\left(\frac{E_c - E_s}{2k_B T}\right)$$

$E_c$  – Desorption aus dem chemisorbierten Zustand



- Es gibt eine maximale Temperatur für Diffusion
- Defektarme Schichten benötigen Temperaturen knapp unterhalb der vollständigen Desorption

31

M. Vogel, 29.04.2021

## Desorption II

Ein Molekül physisorbiert mit  $E_p = 0,25 \text{ eV}$  bei Raumtemperatur auf einer Oberfläche. Für eine Desorption muss  $E_{des} \geq 0,25 \text{ eV}$  sein. Die mittlere Aufenthaltszeit ist dann

$$\tau = \frac{1}{\nu} \exp(E_{des}/k_B T) = \frac{1}{10^{13} \text{ Hz}} \exp\left(\frac{0,25 \text{ eV}}{(8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}) \times 298 \text{ K}}\right) = 2,6 \text{ ns}$$

Chemisorbiert das Molekül mit  $E_c = 1,3 \text{ eV}$  bei Raumtemperatur, so erhöht sich die mittlere Aufenthaltszeit auf  $\tau = 9,5 \times 10^8 \text{ s}$ .

Wird nun die Temperatur der Oberfläche auf 500 K erhöht reduziert sich diese mittlere Aufenthaltszeit auf  $\tau = 1,26 \text{ s}$ .

32

M. Vogel, 29.04.2021

## Desorption III - Anwendung

Die letzte Rechnung lässt erkennen, warum UHV-Kammern *ausgeheizt* werden!

Das ausheizen (bake-out) findet bei Temperaturen zwischen 100°C (mild bake-out) zu 400°C, selten darüber statt.

Größter Beitrag an langen Pumpzeiten bzw. erhöhtem Basisdruck hat das in der Atmosphäre vorhandene Wasser. Die Bindungsenergie eines Wassermoleküls auf einer Metall-Oberfläche beträgt um die 126 kJ/mol oder 1,3 eV! Weitere Adsorbate sind  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$ . Kontaminationen können auch durch C-H-Verbindungen verursacht werden die von verschmutzten Substraten, unsauberer Handhabung der Vakuumanlage und Rückströmung herrühren.



Ausheizen einer UHV-Kammer  
Heizbänder werden um den Rezipienten gewickelt und mit Alufolie abgedeckt um Konvektion zu unterdrücken. Spezielle Heizmanschetten, Heizzelte und auf die Kammer zugeschnittene Heizmäntel werden ebenfalls häufig eingesetzt.

33

M. Vogel, 29.04.2021

## Adsorptions Isotherme nach Langmuir

Die Langmuir-Isotherme ist das einfachste Adsorptionsmodell, das die vollständige Adsorption auf einer Oberfläche beschreibt.

$$\delta R(1 - \theta) = N/\tau$$

Adsorption
Desorption

Einsetzen und umformen ergibt:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

Mit:

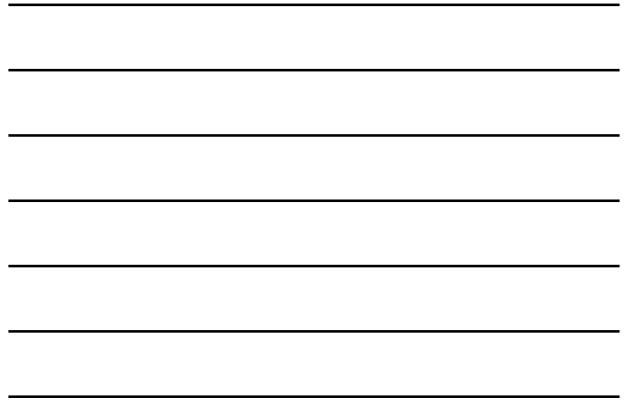
$$K = \frac{\delta \exp(E_{des}/k_B T)}{\sqrt{2\pi m} k_B T N v}$$

Dies gilt unter folgenden Annahmen:

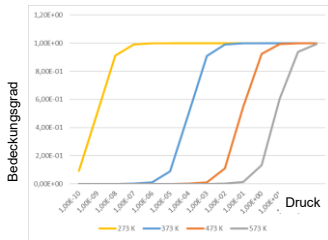
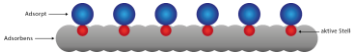
- Alle Sorptionsplätze sind gleichwertig und jeder Platz kann genau ein Adatom aufnehmen
- Die Oberfläche ist energetisch gleichförmig und es gibt keine Wechselwirkungen zwischen benachbarten Sorptionsplätzen und den adsorbierten Teilchen
- Adsorption findet in einer einzelnen molekularen Schicht statt

34

M. Vogel, 29.04.2021



## Adsorptions Isotherme nach Langmuir



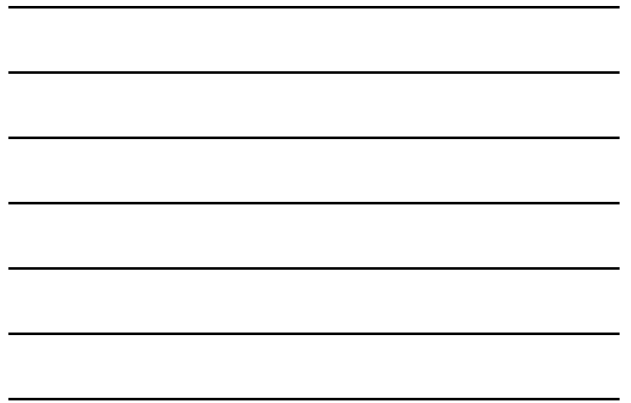
- Unterhalb eines kritischen Druckes bildet sich keine Schicht!
- Je höher die Substrattemperatur, desto höher der kritische Druck!
- Rechtsverschiebung ebenfalls durch
  - $m \uparrow, \delta \downarrow, E_{des} \downarrow, N \uparrow$

Berechnung der Isothermen

$$\delta = 1, m = 20u, E_{des} = 1eV, N = 10^{19} m^{-2}$$

35

M. Vogel, 29.04.2021



## Haftkoeffizient

Der bei der Beschreibung der Schichtbildung häufig benutzte Begriff Haftkoeffizient ist das Verhältnis *adsorbierte Rate/Auftreffrate*.

$$\beta(t) = \frac{R - R_{des}(t)}{R} = 1 - \frac{N(t)}{R\tau}$$

differenzieller Haftkoeffizient

In der Literatur werden die Begriffe Haftkoeffizient, Kondensationskoeffizient und Einfangwahrscheinlichkeit bei Zeiten vermischt!

Der differentielle Haftkoeffizient kann durch Integration über die Zeit zum Haftkoeffizienten  $S_C$  oder  $\alpha$  überführt werden. Die Zeitspanne ist dann z.B. die Prozesszeit.

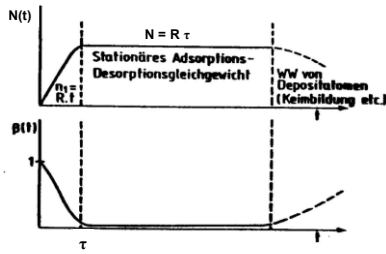
Unter bestimmten Bedingungen (3D - Wachstum bei hoher Substrattemperatur  $T_S$ ) kann sich bei konstanter Auftreffrate ein Adsorptions- Desorptions-Gleichgewicht einstellen.  $\beta(t)$  geht dann gegen Null.

$$\frac{dN}{dt} = R - \frac{N}{\tau} = 0 \longrightarrow N = R\tau$$

36

M. Vogel, 29.04.2021





Adatomkonzentration N und differentieller Haftkoeffizient  $\beta$  als Funktion der Zeit für hohe Substrattemperaturen (Inselwachstum IW)

37

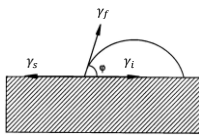
M. Vogel, 29.04.2021

2.3 Nukleation

2.3.1 Oberflächenenergie

Die auftreffenden Adatome bilden Aggregate auf der Oberfläche. Diese Keime besitzen eine Grenzfläche mit dem Substrat  $\gamma_i$  und mit dem Vakuum, bzw. Dampfraum  $\gamma_f$ . Die Atome der freien Oberfläche liegen auf einem energetisch höheren Niveau als die im Interface, da sie weniger Bindungen eingehen können. Diese Differenz der interatomaren Bindungskräfte ist der Ursprung der Oberflächenenergie. Damit besitzt das freie Substrat ebenfalls eine material- und kristallographisch orientierungsabhängige Oberflächenenergie  $\gamma_s$ .

$\gamma = \frac{E}{A}$  [J/m<sup>2</sup>] → Maß für die Energie, die zum Aufbrechen der chemischen Bindungen notwendig ist, wenn eine neue Oberfläche erzeugt wird.



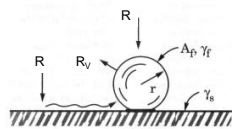
Oberflächenenergie  $\Leftrightarrow$  Oberflächenspannung

$$\gamma_s = \gamma_i + \gamma_f \cos\phi$$

38

M. Vogel, 29.04.2021

2.3.2 Keimbildung



Änderung der freien Energie pro Volumeneinheit:

$$\Delta G_V = \frac{k_B T}{V_{mc}} \ln \frac{p}{p_v} = \frac{k_B T}{V_{mc}} \ln \frac{R_C}{R_V}$$

$V_{mc}$  - Atomvolumen des Kondensats  
 p - Druck  $R_C$  - Kondens. Anteil von R  
 $p_v$  - Sättigungsdruck  $R_V$  - Verd. des Nucleus

Gesamtenergie Änderung zur Bildung eines Nucleus:

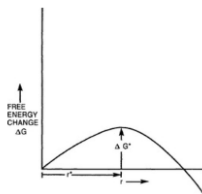
$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_f$$

Minimieren von  $\Delta G$  nach r,  $d(\Delta G/dr) = 0$ :

$r^* = \frac{2\gamma_f}{\Delta G_V}$ , ist der kritische Keimradius. Einsetzen ergibt:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_f^3}{3(\Delta G_V)^2}$$

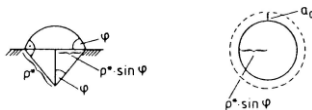
kritische freie Energie für die Nukleation.



39

M. Vogel, 29.04.2021

2.2.2 Anlagerung von Adatomen an Aggregate (2D und 3D)



Ein wichtiger Prozess zur Bestimmung der Keimbildungsrate und des weiteren Filmwachstums ist die Anlagerung von Adatomen an auf der Substratoberfläche vorhandene Inseln. Nach der klassischen Theorie ist die Anlagerungsrate  $\omega_1$  gleich der Sprunghäufigkeit der im Eingangsbereich eines Aggregates liegenden Adatome

$$\omega_1 = n'_1 \cdot v \cdot \exp(-E_s / k_B \cdot T),$$

wobei  $v \cdot \exp()$  = Sprunghäufigkeit;  $n'_1 = 2\pi \rho^* (\sin \varphi) \cdot a_0 \cdot N$  = Anzahl der Adatome, die in einem Diffusionsprung den kritische Keim erreichen können.

40

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

---

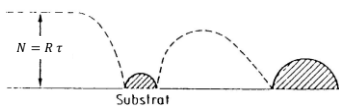
---

In der klassischen Theorie wird auch in der Nähe des Keimes eine konstante Adatomkonzentration  $N$  angenommen und diese aus dem Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht berechnet ( $R_{des} = R_{ads}$ )

$$N = \frac{\alpha \cdot p \exp(-E_{des} / k_B \cdot T_S)}{v \cdot \sqrt{2\pi m k_B T_Q}}$$

$\alpha$  = Haftkoeffizient  $\approx 1$

In der Realität ist die Adatomkonzentration jedoch ortsabhängig. Denn Aggregate stellen eine Senke für Adatome dar und die Konzentration der Adatome  $N(r)$  nimmt am Rand derselben auf Null ab.



Adatomkonzentration auf der Substratoberfläche

41

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

In der später zu betrachtenden kinetischen Theorie wird  $N(r)$  aus Differentialgleichungen berechnet, die für jedes Oberflächenelement die Diffusions-, Auftreff-, Desorptions- und in zweiter Näherung die Anlagerungsrate enthalten. Im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht gilt ohne WW (Keimbildung) der Adatome für jedes Oberflächenelement die folgende Bilanzgleichung:

$$\frac{\delta N(r,t)}{\delta t} = D \cdot \Delta N(r,t) + R - \frac{N(r,t)}{\tau}$$

Diffusions- + Auftreff- - Desorptionsrate

mit den Nebenbedingungen:

$N(r, t \geq 0) = 0$  am Inselrand ( $r = \rho^* \cdot \sin \varphi$ )  
 $N(r, t) = R \cdot \tau$  weit weg vom Inselrand

42

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Die Gleichung hat die Lösung:

$$N(t) = R \cdot \tau \left( 1 - \frac{K_1 \left( \frac{r_K}{\sqrt{D\tau}} \right)}{K_0 \left( \frac{r_K}{\sqrt{D\tau}} \right)} \right)$$

$K_0, K_1$  = Bessel-Funktionen  
 (spezielle Funktion: Eigenschwingung kreisförmiger Membranen, Ausbreitung von Wasserwellen in kreisförmigen Behältern uvm.)

Die Anlagerungsrate an eine Insel ergibt sich dann zu

$$\omega_K = 2\pi r_K \cdot D \cdot \left( \frac{\partial N}{\partial r} \right)_{r_K}$$

Inselumfang · D · Gradient der Monomerkonzentration am Inselrand

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Um in den später verwendeten kinetischen Wachstumsgleichungen die Differentiale nach der Lagekoordinate zu vermeiden, werden sogenannte Einfangzahlen  $\sigma_K$  definiert, die die Anlagerung von Adatomen an Aggregate in einfacher Weise beschreiben:

$$\omega_K = \sigma_K \cdot D \cdot N$$

$$\sigma_K = \frac{2\pi r_K}{N} \left( \frac{\partial N}{\partial r} \right)_{r_K}$$

$$\sigma_K = \frac{2\pi r_K}{\sqrt{D\tau}} \cdot \frac{K_1 \left( \frac{r_K}{\sqrt{D\tau}} \right)}{K_0 \left( \frac{r_K}{\sqrt{D\tau}} \right)}$$

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Eine weitere Näherung benutzt die Diffusionsgleichung, in der noch der Verlust von Adatomen an stabile Aggregate ( $n_x$ ) und die Verkleinerung der den Adatomen mit wachsender Bedeckung zur Verfügung stehenden Oberfläche berücksichtigt wird.

$$D\Delta N(r, t) + R(1 - \theta) - N(r, t) \left[ \frac{1}{\tau} + \sigma_x D n_x \right] = \frac{\partial N}{\partial t}$$

Diffusion
Auftreten auf
Desorp-
Einfang von  
den freien Teil
tion
an Inseln  
der Oberfläche

$$\theta = n_x \pi r_x^2$$

- Mit  $\theta$  = Bedeckung
- $r_x$  = Radius eines mittleren stabilen Aggregates
- $n_x$  = Konzentration der Aggregate mittlerer Größe mit der Einfangzahl  $\sigma_x$

Randbedingungen:

$$N(r, t)_{r=0} = 0 \quad \text{für } t \geq 0 \text{ (am Inselrand)}$$

$$\Delta N(r, t)_{r \rightarrow \infty} = 0 \quad \text{(in der Mitte zwischen zwei Clustern)}$$

---

---

---

---

---

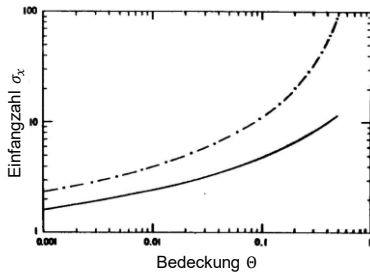
---

---

---

---

---



**Gleichmäßige Verarmung:**  
Cluster sind statistisch verteilt, der Verlust von Monomeren an stabile Cluster ist über die gesamte Fläche gemittelt.

**Gitter Näherung:**  
Cluster sind auf Gitterplätzen angeordnet (geordnete, strukturierte Verteilung).

Einfangzahl  $\alpha_x$  als Funktion der Bedeckung.  
— uniform depletion approximation  
- - - lattice approximation.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### 2.2.3 Experimentelle Untersuchungen der grundlegenden Vorgänge an der Substratoberfläche

Abbildung einer W-Spitze mittels FIM

Der kleine weiße Punkt ist ein Rh Atom auf einer W (211) Oberfläche. Hiermit können X, D und E<sub>s</sub> direkt gemessen werden!

Aufnahmen des Feldionenmikroskops (FIM).

---

---

---

---

---

---

---

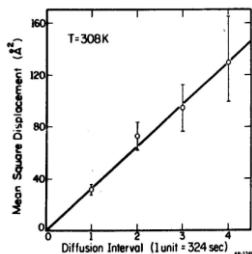
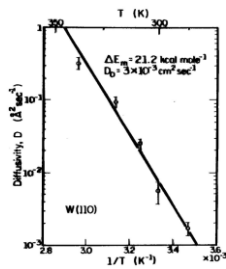
---

---

---

$D = D_0 \cdot \exp(-E_s / k_B \cdot T_s)$

$\langle x^2 \rangle = 2Dt$



- a. Diffusionskoeffizient als Funktion von 1/T (W/W(110)).
- b. Mittlerer quadratischer Weg als Funktion der Zeit bei der Diffusion von W-Adatomen auf W(110).

---

---

---

---

---

---

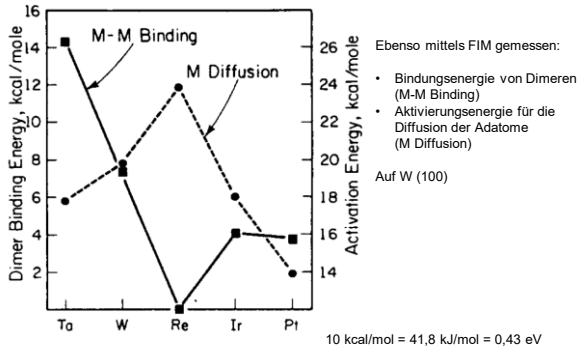
---

---

---

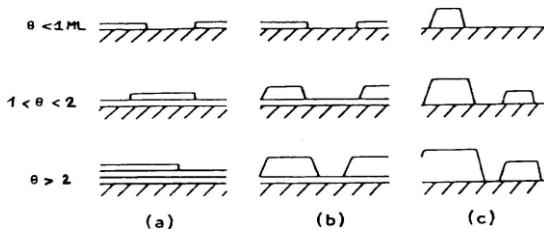
---





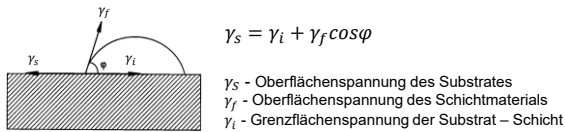
2.4 Wachstumsmoden

2.4.1 Die drei prinzipiellen Wachstumsmoden



- a) Frank van der Merwe-Wachstum (Lagen-Wachstum)
  - b) Stranski-Krastanov-Wachstum
  - c) Volmer-Weber-Wachstum (Insel-Wachstum)
- $\theta$  ist die Bedeckung in Monoschichten (ML)

2.4.2 Korrelation zwischen Wachstumsmoden und Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien von Keim und Substrat



Die Grenzfälle des Schichtwachstums und des Inselwachstums ergeben sich wie folgt:

- $\varphi = 0$ :  $\gamma_s \geq \gamma_i + \gamma_f$  LW
- $\varphi > 0$ :  $\gamma_s < \gamma_i + \gamma_f$  IW

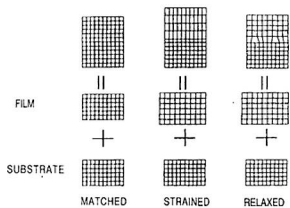
Voraussetzung:  $X \gg a$

Mithilfe des Modells der Oberflächen- / Grenzflächenenergien kann das SK-Wachstumsverhalten folgendermaßen erklärt werden:

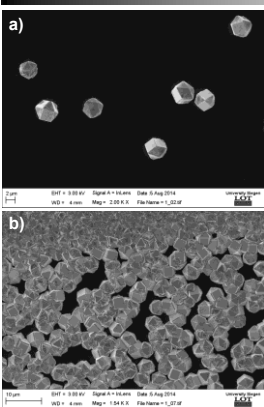
Nach dem anfänglichen Lagenwachstum entspannt (relaxiert) das Gitter der Schicht um den Unterschied zwischen Wirts- und Schichtgitter auszugleichen. Dafür wird elastische Energie aufgewendet. Die nun verminderte Oberflächenenergie auf dem relaxierten Lagen führt im weiteren Verlauf der Beschichtung zu Inselwachstum.

Weiterhin kann auch folgendes beobachtet werden:

Wachsen die Inseln zu einer geschlossenen Schicht zusammen, kann es wieder zu einer erhöhten Oberflächenenergie kommen und der Wachstumsmodus wechselt von Inselwachstum zu Lagenwachstum. Das ganze geht von vorne los.



Horizontal lines for taking notes.



Diamant Wachstum auf Si (100)

- a) Nukleationsphase
b) Wachstumsphase

Oberflächenenergie:

gamma\_s(Si(100)) = 1,41 J/m^2
gamma\_f(Dia(111)) = 6 J/m^2

VW - Wachstum

Horizontal lines for taking notes.

2.4.3 Einfluss der Übersättigung auf die Wachstumsmoden, Wechsel der Wachstumsmoden.

xi = p/p\_v = R/R\_v
Delta mu = k\_B T ln(p/p\_v) = k\_B T ln(R/R\_v)

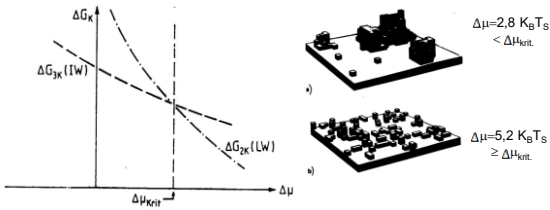
p = Dampfdruck des Molekularstrahles, der das Substrat trifft.
p\_v = Gleichgewichtsdampfdruck des Schichtmaterials bei der Substrattemperatur T\_s
R, R\_v = die entsprechenden Raten [Moleküle x cm^-2 x s^-1]

mu = (dG/dN)\_{T,p} = Chemisches Potential - Änderung der freien Energie G durch das Hinzufügen von Material N in eine Phase mit T und p = const.

gamma\_s >= gamma\_i + gamma\_f - Delta mu / Const LW

gamma\_s < gamma\_i + gamma\_f - Delta mu / Const IW

Horizontal lines for taking notes.



Die freie Bildungsenthalpie  $\Delta G_K$  von Keimen als Funktion des chemischen Potentials  $\Delta\mu$  (2K = 2D = 2 dimensional; 3K = 3D = 3 dimensional).

Computersimulation der Schichtbildung bei zwei unterschiedlichen Übersättigungen (20% Bedeckung).



Der Einfluss der Temperatur auf die Übersättigung

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} \quad \Delta\mu = k_B T \ln \frac{p}{p_V} = k_B T \ln \frac{R}{R_V}$$

Mit steigender Temperatur nimmt die Übersättigung vermeintlich zu.

Mit steigender Temperatur bei konstantem  $p$  steigt  $p_V$  jedoch exponentiell an:

$$p_V = B \exp(-\Delta H / k_B T)$$

mit der Änderung der Enthalpie  $\Delta H$ .

Außerdem nimmt die Anzahl der Adatome  $N$  bei steigender Temperatur exponentiell ab

$$N = R \tau = R \frac{1}{v} \exp(E_{des} / k_B T)$$

und damit die Anzahl an kritischen Keimen ebenfalls.

→ Eine Erhöhung der Temperatur führt also zur Verminderung der Übersättigung!



2.4.4 Experimentelle Beweise zur Existenz verschiedener Wachstumsmoden

Wachstumsmoden wurden durch Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) untersucht.

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta h}{\lambda} \quad \lambda = \text{Extinktionslänge}$$

$$\frac{I_h}{I_{\infty}} = 1 - \exp\left(-\frac{h}{\lambda}\right)$$

$I_{\infty}$  = AES Intensität des massiven Materials

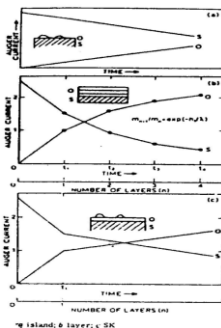
$I_h$  = AES Intensität von  $h$  Monoschichten

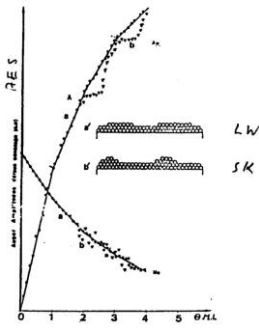
$h$  = Filmdicke in Monoschichten

$$\frac{I_h^S}{I_0^S} = \exp\left(-\frac{h_1}{\lambda}\right)$$

$I_0^S$  = AES Intensität des Substrates ohne Schicht

$I_h^S$  = AES Intensität des Substrates mit  $h$  Monolagen





$$\frac{m_{n+1}}{m_n} = \exp\left(-\frac{h_1}{\lambda}\right)$$

$m_n$  = Anstieg der Kurve beim Wachstum der n-ten ML  
 $h_1$  = Dicke einer ML

Auger amplitudes versus coverage plots and arrangements of Au atoms:  
 (a) (a')  $T_s = 293$  K  
 (b) (b')  $T_s = 773$  K

AES Signal beim Aufwachsen von Au auf (110)Mo als Funktion von  $\theta$

58

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

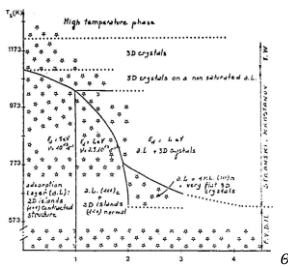
---

---

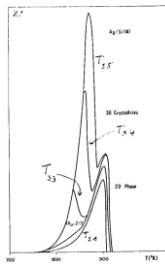
---

---

---



Phasendiagramm des Systems Au/(110)Mo  
 — Phasenübergänge nach AES-Messungen,  
 ---- angenommene Phasenübergänge.



Thermische Desorptions Spektroskopie (TDS)-Spektrn als Funktion der Temperatur.

59

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

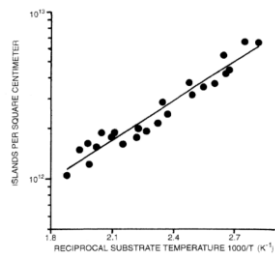
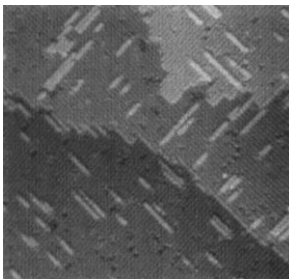
---

---

---

---

---



**Silizium auf (001) Si**  
 STM Aufnahme einer Si-Beschichtung auf drei aufeinanderfolgenden Terrassen. (300 Å x 300 Å)

Arrhenius Auftrag der Inseldichte über der reziproken Substrattemperatur

60

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

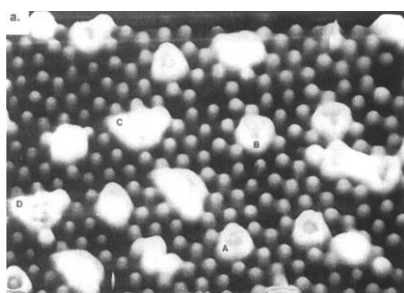
---

---

---

---

---



**Ag Nukleation auf (111) Si**  
 STM Aufnahme zeigt eine dreieckige, ringförmige Anlagerung von Ag-Adatomen um die Si-Atome herum (A und B). Kommen zusätzliche Ag-Adatome hinzu bilden sich größere Cluster (C und D).

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Einige Beispiele für verschiedene Wachstumsmoden sind:

**Insel-W.:** Die meisten Metalle auf Alkalihalogeniden, MgO, MoS<sub>2</sub>, Graphit und Glimmer  
 Generell: Die Oberflächenspannung der Schicht ist höher als die des Substrates.

**Schicht-W.:** Alkalihalogenide auf Alkalihalogeniden; Viele Metalle auf Metallsubstraten; Pd/Au, Au/Pd, Ag/Au, Au/Ag, Pd/Ag, Pb/Ag, Pt/Au  
 Generell: Homo-Epitaxie ( $\gamma_1 = 0$ ); die Oberflächenspannungen der beiden Werkstoffe muss gleich oder sehr ähnlich sein.

**Stranski-Krastanov W.:** Pb/W, Au/Mo, Ag/Si, Ag/Ge; Edalgase auf Graphit  
 Generell: Nicht 100%ig geklärt, aber: Die nicht übereinstimmenden Gitterparameter von Schicht und Substrat führen zu Spannungen in den aufwachsenden, ersten Monolagen. Nach Abbau dieser wechselt die Mode.

---

---

---

---

---

---

---

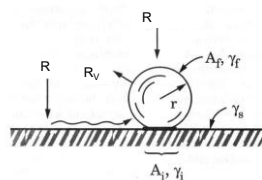
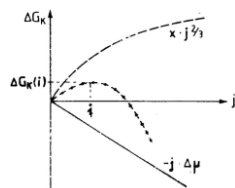
---

---

---

**2.5 Mathematische Beschreibung des Wachstums dünner Schichten im Anfangszustand**

**2.5.1 Die Kapillaritätstheorie von Vollmer und Weber**



Verlauf der Bildungsenthalpie eines 3D-Keimes  $\Delta G_K(j)$ .

— Volumenanteil  
 --- Oberflächen- und Grenzflächenanteil,  
 - - - gesamte Enthalpie.

$j$  = Anzahl der Atome im Cluster

$i$  = Anzahl der Atome im kritischen Cluster

$\Delta\mu$  = Änderung der freien Enthalpie beim Übergang von der gasförmigen zur festen Phase

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

3D-Wachstum

$$\Delta G_K(j) = -j \cdot \Delta\mu + j^{\frac{2}{3}} \cdot X$$

- 1. Term: Gewinn von freier Enthalpie bei der Kondensation von Gasatomen
- 2. Term: Verlust von freier Enthalpie bei der Bildung von Oberflächen und Grenzflächen

$$X = \sum_K C_K \gamma_f + C_{fs} (\gamma_i - \gamma_s) \quad : \text{spezielle Enthalpie}$$

$C_v, C_\beta$  = geometrische Faktoren

Aus  $\frac{\delta \Delta G_K}{\delta j} = 0$

erhält man für  $j = i$

$$\Delta G_K(i) = \frac{4}{27} \frac{X^3}{(\Delta\mu)^2} \quad i = \left( \frac{2X}{3\Delta\mu} \right)^3$$

i nimmt ab mit steigender Übersättigung

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

2D-Wachstum

$$\Delta G_K(j) = -j\Delta\mu + j(\gamma_f + \gamma_i - \gamma_s)\Omega^{\frac{2}{3}} + j^{\frac{1}{2}}Y$$

Gemäß  $\gamma_f + \gamma_i \leq \gamma_s \rightarrow \gamma_f + \gamma_i - \gamma_s \leq 0$

- 1. Term: freie Enthalpieänderung bei der Kondensation von Gasatomen
- 2. Term: freie Enthalpieänderung bei der Bildung von Oberflächen und Grenzflächen  
Dieser Term ist im 2D-Fall negativ und verstärkt die Wirkung des 1. Terms.
- 3. Term: Verlust von freier Enthalpie bei der Bildung von Kanten

$\Omega$  = Atomvolumen  
 $Y = \sum_e C_e \gamma_e$  Kantenterm  
 $\gamma_e$  = spez. Kantenenergie  
 $C_e$  = geometr. Faktoren

Aus  $\frac{\delta \Delta G_K}{\delta j} = 0$

erhält man für  $j = i \quad \Delta G_K(i) = \frac{1}{4} \frac{Y^2}{\Delta\mu} \quad i = \left( \frac{Y}{2\Delta\mu} \right)^2$

Wobei  $\Delta\mu = \Delta\mu - \Delta\mu_c \quad \text{mit } \Delta\mu_c = (\gamma_f + \gamma_i - \gamma_s)\Omega^{\frac{2}{3}}$

---

---

---

---

---

---

---

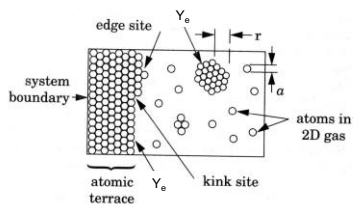
---

---

---

---

---



Adatome breiten sich auf der Oberfläche aus und reduzieren die gesamt Oberflächenenergie  
 → Keine Keimbildungsbarriere von Dampfphase zum adsorbierten Zustand, 2. Term negativ!  
 → Keimbildung kann auch im untersättigten Zustand erfolgen!

Atomare Terrassen liegen auf einem energetisch höheren Niveau  
 → Verlust von freier Enthalpie, 3. Term

---

---

---

---

---

---

---

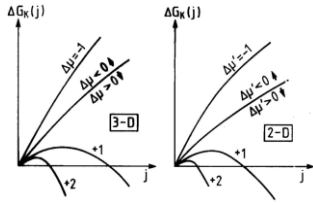
---

---

---

---

---



- a) Bildungsenthalpie von 3D-Keimen  $\Delta G_K(j)$ , Parameter  $\Delta\mu$
- b) Bildungsenthalpie von 2D-Keimen  $\Delta G_K(j)$ , Parameter  $\Delta\mu'$

Man sieht, dass 3D Keimbildung bei  $\Delta\mu > 0$ , 2D Keimbildung aber bei  $\Delta\mu' = \Delta\mu - \Delta\mu_c > 0$  erfolgt.

$$\Delta\mu_c = (\gamma_f + \gamma_i - \gamma_s)\Omega^{\frac{2}{3}}$$

Da im Falle von 2D Wachstum  $\gamma_f + \gamma_i - \gamma_s \leq 0$  gilt, also  $\Delta\mu_c \leq 0$  und  $\Delta\mu_c < \Delta\mu$  sowie  $\Delta\mu = \Delta\mu' + \Delta\mu_c$ , folgt, dass 2D Wachstum bereits bei Untersättigung auftreten kann. Dies liegt an der starken Wechselwirkung zwischen Substrat und Schicht.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### Keimbildungsrate

$J = N^* A^* \omega_i$  mit  $N^*$  - Gleichgewichtskonzentration kritischer Keime  
 $\omega_i$  - Eintreffrate von Atomen auf den Keim mit  
 $A^*$  - kritische Keim-Fläche

Unter Annahme einer Boltzmann-Verteilung:

$N_j = N \exp\left(-\frac{\Delta G_K(j)}{k_B T}\right)$  ( $j \leq i$ ), nur im Gleichgewicht gültig!

Da aber ein nicht-Gleichgewicht vorliegt und außerdem Moleküle aus dem Cluster wieder austreten können gilt:

$J = Z^* N^* \omega_i$   $Z^*$  = Zeldowich Faktor

$Z^* = \left[ \frac{\Delta G_K(i)}{3\pi k_B T i^2} \right]^{\frac{1}{2}}$   $10^{-2} < Z^* < 10^{-1}$

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

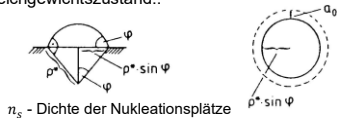
---

Zusammenfassen, für den Gleichgewichtszustand::

$A^* = 2\pi\rho^* a_0 \sin \varphi$

$N^* = n_s \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)$

$\omega_i = N v \exp\left(-\frac{E_S}{k_B T}\right)$



$n_s$  - Dichte der Nukleationsplätze  
 Zur Erinnerung:  $\omega$  ist das Produkt aus Sprungfrequenz und Adatomdichte

mit  $N = R\tau$  folgt  $\omega_i = \frac{\tau p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} v \exp\left(-\frac{E_S}{k_B T}\right)$

Einsetzen mit  $\tau = \frac{1}{v} \exp(E_{des}/k_B T)$

$J = 2\pi\rho^* a_0 \sin \varphi \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T_Q}} n_s \exp\left(\frac{E_{des} - E_S - \Delta G^*}{k_B T_S}\right)$

→ Die Keimbildungsrate erhöht sich stark bei kleinen Veränderungen der Übersättigung

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Die Ergebnisse der Kapillaritätstheorie geben einen qualitativen Hinweis auf die Prozesse während des Schichtwachstums, sind aber weit entfernt um quantitative Schlüsse zu ziehen.

Beispiel:

Abschätzen des kritischen Keimradius  $r^*$  bei  $T = 300\text{ K}$ :

$$r^* = \frac{2\gamma_f}{\Delta G_V} \quad \text{mit} \quad \Delta G_V = \frac{k_B T}{\Omega} \ln\left(\frac{p}{p_v}\right)$$

und  $\Omega = 20 \times 10^{-30} \text{ m}^{-3}$ ,  $\gamma = 1 \text{ J m}^{-2}$ ,  $p = 10^{-3} \text{ hPa}$  und  $p_v = 10^{-10} \text{ hPa}$

$$r^* = \frac{2 \times 20 \times 10^{-30}}{1,38 \times 10^{-23} \times 300 \times \ln(10^{-3}/10^{-10})} = 0,6 \text{ nm}$$

Ein Keim dieser Größe enthält nur wenige Atome! Die Anwendung von Oberflächenspannungen und Keimradien in der klassischen Theorie ist also ungeeignet. Dies führt zur Entwicklung der kinetischen Theorie.

71

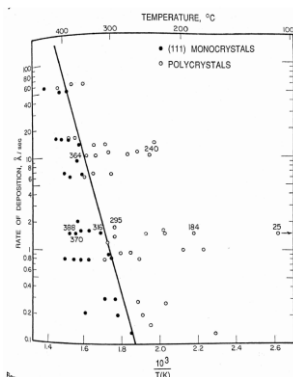
M. Vogel, 29.04.2021

#### Wichtige Erkenntnisse:

- Hohe Substrattemperaturen führen zu wenigen aber größeren kritischen Keimen
- Bei hohen Substrattemperaturen kann es eine Keimbildungsbarriere geben
- Aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs zwischen  $N^*$  und  $\Delta G^*$  verringert sich die Anzahl der kritischen Keime stark mit steigender Temperatur. Daher braucht eine Schicht bei höheren Temperaturen länger um sich zu schließen.
- Höhere Abscheideraten führen zu kleinen Inseln. Da  $\Delta G^*$  ebenfalls verringert wird, ist die Keimbildungsrate erhöht. Dies führt zu geschlossenen Schichten mit geringeren, mittleren Schichtdicken.
- Nimmt man an, dass große  $r^*$  und hohe  $\Delta G^*$  zu großen Kristalliten oder sogar einkristallinem Wachstum führen, dann sind diese Bedingungen bei hohen Temperaturen und geringen Beschichtungsrate vorherrschend. Umgekehrt: Niedrige Temperaturen bei hohen Beschichtungsrate führen zu polykristallinem Wachstum bis hin zu amorphen Schichten.

72

M. Vogel, 29.04.2021



Abhängigkeit der Mikrostruktur von Cu-Schichten auf NaCl (111) von Abscheiderate und Substrattemperatur.

73

M. Vogel, 29.04.2021



2.5.2 Kinetische Wachstumstheorie

Basierend auf den Arbeiten von Frenkel wurden die folgenden Ratengleichungen aufgestellt

$$\frac{dN_1}{dt} = R - \frac{N_1}{\tau} - \sum_{j=1} \lambda_j N_j + \sum_{j=2} K_j N_j$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{\lambda_1 N_1}{2} - (\lambda_2 + K_2) N_2 + K_3 N_3$$

.....

$$\frac{dN_j}{dt} = \lambda_{j-1} N_{j-1} - (\lambda_j + K_j) N_j + K_{j+1} N_{j+1}$$

$K_j$  = Zerfallswahrscheinlichkeit des Aggregates  $N_j \rightarrow N_j + N_{j-1}$   
 $\lambda_j$  = Aufbauwahrscheinlichkeit des Aggregates  $N_j + N_j \rightarrow N_{j+1}$

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Es konnte gezeigt werden dass alle Cluster/Aggregate  $N_j$  aus energetischen Gründen stabil sind und nicht zerfallen ( $K_j = 0$ ). Damit ergibt sich unter der Annahme konstanter  $\lambda_j = N_1$ ,  $\omega_j = \text{const.}$  und  $\omega_j = \omega = \text{const.}$  und dass nur die Diffusion von Adatomen den Aggregatauf- bzw. abbau verursacht und auch nur Adatome desorbieren können:

$$\frac{dN_1}{dt} = R - \frac{N_1}{\tau} - N_1 \omega \sum_{j=1} N_j \quad \text{Änderungsrate der Monomerdichte}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{\omega}{2} N_1^2 - N_1 N_2 \omega \quad \text{der Dimerdichte}$$

.....

$$\frac{dN_j}{dt} = N_1 N_{j-1} \omega - N_1 N_j \omega \quad \text{der Cluster mit der Größe } j$$

Steigerung durch Eintreffen von Monomeren auf kleinere Cluster der Größe  $j-1$  - Verringerung durch die Reaktion mit Monomeren um Cluster der Größe  $j+1$  zu bilden

---

---

---

---

---

---

---

---

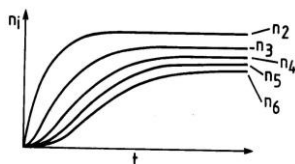
---

---

---

---

Die Lösung dieses Gleichungssystems für  $N_1 = \text{const.}$  zeigt die Abbildung unten. Nach einer Anlaufzeit wird eine Gleichgewichtskonzentration für jedes  $N_j$  erreicht. Außerdem bilden sich ständig größere  $N_j$ . Dies wird dadurch verursacht, dass bei dem Ansatz keine Koaleszenzprozesse berücksichtigt werden, durch die die  $N_j$  reduziert werden und entspricht daher nicht der Realität.




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

In der weiteren Entwicklung wurden auch Koaleszenzterme eingeführt, wodurch die Konzentration stabiler Aggregate nach Durchlaufen eines Maximums wieder abnimmt. Außerdem wurde, um die kinetischen Gleichungen zu vereinfachen, aus der klassischen Theorie die Idee des kritischen Keimes in die kin. Theorie eingeführt und angenommen, dass für die Verteilung unterkritischer Aggregate ( $j < i$ ) quasistationäres Gleichgewicht besteht:

$$\frac{N_j}{N_0} = \left(\frac{N_1}{N_0}\right)^j \sum_m C_j(m) \exp\left[\frac{E_j(m)}{k_B T}\right]$$

- Mit  $N_0$  – Adsorptionsplätze
- $E_j(m)$  = Bindungsenergie
- $m$  = Konfigurationsparameter
- $C_j(m)$  = statistische Gewichtung

Die Inseln werden dann in unterkritische ( $j \leq i$ ) und stabile ( $j > i$ ) aufgeteilt. Alle stabilen Aggregate werden aufsummiert  $N_x = \sum_{i+1}^{\infty} N_j$ .



So ergibt sich

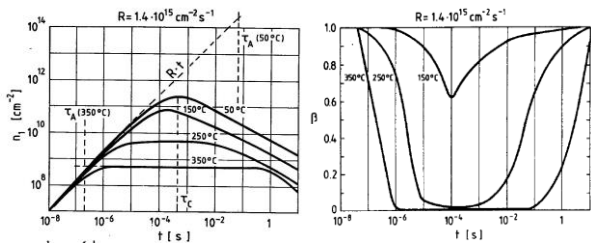
$$\frac{dN_1}{dt} = R - \frac{N_1}{\tau} - \frac{d(N_x W_x)}{dt}$$

$$\frac{dN_j}{dt} = 0 \quad (2 \leq j < i) \quad \text{quasistationäres Gleichgewicht unterkritischer Keime}$$

$$\frac{dN_x}{dt} = U_i - U_c - U_m$$

$$\frac{d(N_x W_x)}{dt} = (i + 1)U_i + N_1 \sigma_x DN_x + R\Theta$$

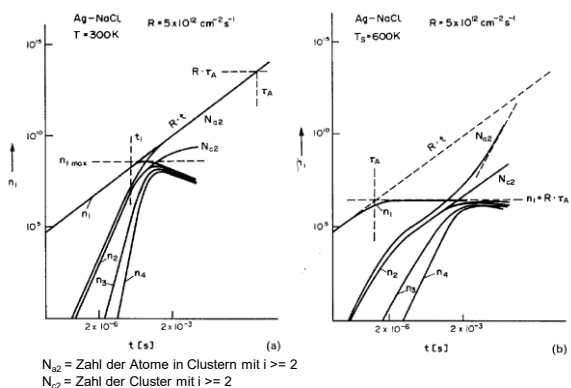
- $W_x$  = mittlere Anzahl von Atomen pro Aggregat
- $N_x$  = Konzentration stabiler Aggregate
- $N_x W_x$  = Anzahl von Atomen in stabilen Aggregaten
- $U_i$  = Keimbildungsrate =  $J = \sigma_i DN_1$ ,  $N_1$  = Anlagerungsrate von Adatomen an krit. Keime
- $U_c$  =  $2n_s \cdot d \Theta / dt$  = Verlustrate durch Zusammenwachsen von Aggregaten
- $U_m$  = Verlustrate durch Koaleszenz beweglicher Aggregate
- $\Theta = r_x^2 \cdot \pi \cdot n_x$  = Bedeckung;  $r_x$  = mittlerer Radius der stabilen Aggregate
- $R \cdot \Theta$  = Anzahl der Atome in Gasphase, die pro s direkt auf die Inseln auftreffen



Berechnung der Monomerkonzentration von Au auf NaCl

Korrespondierender Haftkoeffizient





81 M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

2.5.3 Experimente zur kinetischen Wachstumstheorie

Inselwachstum an defektfreien Oberflächen

Die Clusterdichte, Orientierung, Größenverteilung und Bedeckung wurden durch TEM und andere Verfahren bestimmt. Meist erfolgt die Auswertung in automatischen Bildanalysegeräten.

Durch fitten der experimentellen Werte erhält man:

System	$E_a$ [eV]	$E_s$ [eV]	$v$ [ $10^{12} \text{ s}^{-1}$ ]	$D_0$ [ $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ]
Au / NaCl	0.68	0.27	2.4	4.8
Au / KBr	0.79	0.42	12	180
Au / NaF	0.63	0.08	-	-
Ag / NaCl	0.63	0.24	20	39
Ag / KCl	0.53	0.31	0.46	1.2
Ag / KBr	0.46	0.18	0.052	1.4

Es stellte sich heraus, dass die Keimbildungsrate bei hoher Substrattemperatur (stationärer Zustand)  $J \propto R^2$  ist. Die Unsicherheit in der Keimbildungsrate ist aber hoch. Warum?

82 M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

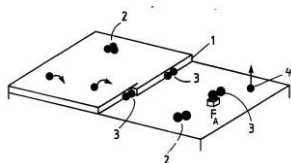
---

---

---

---

Inselwachstum an defektbehafteten Oberflächen



- 1 – Stufe
- 2 – Statistische Position eines Clusters
- 3 – Defekt-Position eines Clusters
- 4 – Desorption
- $F_A$  – Substitutions Atom

Werden die Methoden auf Oberflächen angewendet, die defektbehaftet sind, stellt sich heraus, dass die Clusterbildung vornehmlich an den Defekten stattfindet. Die Bindungsenergie ist dort höher.  
 → Inselgröße ist viel größer  
 → Nukleationsrate ist in vielen Experimenten höher

Dadurch können Punktfehler, Stufen, Fehlstellen, Korngrenzen und Seigerungen sichtbar gemacht werden, man spricht von „surface decoration“.

83 M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

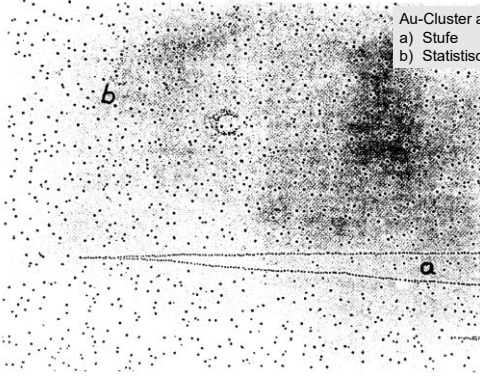
---

---

---

---

Au-Cluster auf NaCl (001)  
 a) Stufe  
 b) Statistische Nukleation



84

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Kleinwinkelkorngrenzen bei NaCl



85

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

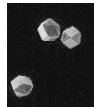
---

---

**2.5.4 Cluster Koaleszenz und Verarmung**

Wie zuvor gesehen steigt die Dichte der kritischen Keime, erreicht nach einiger Zeit ein Maximum und fällt danach wieder ab, da die Keime zusammenwachsen.

Folgende Phänomene sind damit verknüpft:



- Verringerung der projizierten Gesamtfläche der Keime
- Die Höhe der verbleibenden Keime wächst
- Keime mit ausgeprägten kristallographischen Facetten werden oftmals abgerundet
- Zusammengewachsene Keime nehmen mit der Zeit wieder eine kristallographische Form an
- Treffen zwei Keime mit sehr unterschiedlicher kristallographischer Orientierung aufeinander, nimmt der neu entstandene Keim eine gemeinsame Orientierung an
- Der Koaleszenz Prozess erscheint wie bei Flüssigkeiten (Tropfenbewegung) voranzuschreiten (liquid-like-behaviour).
- Vor dem Zusammentreffen und Verschmelzen bewegen sich die Cluster über die Substratoberfläche, dies wird als Cluster-Wanderung bezeichnet.

86

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

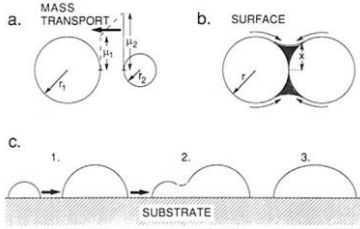
---

---

---

---

2.5.4.1 Massentransportphänomene



- a) Ostwald – Reifung
- b) Sintern
- c) Cluster – Wanderung

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Ostwald – Reifung

Kleine Tröpfchen haben einen größeren Dampfdruck als große oder anders ausgedrückt, ein höheres chemisches Potential:

$$\mu_i = \frac{d(4\pi r_i^2 \gamma)}{d(4\pi r_i^3 / 3\Omega)} = \frac{8\pi r_i \gamma d r_i}{4\pi r_i^2 d r_i / \Omega} = \frac{2\Omega \gamma}{r_i}$$

mit der freien Energie der Inseln von  $4\pi r_i^2 \gamma$  ( $i = 1, 2$ ), welche die Atomanzahl von  $4\pi r_i^3 / 3\Omega$  enthalten. Man sieht, dass  $\mu_2 > \mu_1$  bei  $r_1 > r_2$ .

Der Dampfdruck- bzw. Konzentrationsunterschied in einem geschlossenen System wird ausgeglichen, indem ein Materiestrom von den kleinen zu den großen Kolloiden fließt.

Folglich schrumpfen die kleinen, die großen aber wachsen weiter.

Sobald der Radius eines kleinen Kolloids einen kritischen Wert unterschreitet, wird es energetisch instabil und löst sich vollständig auf.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

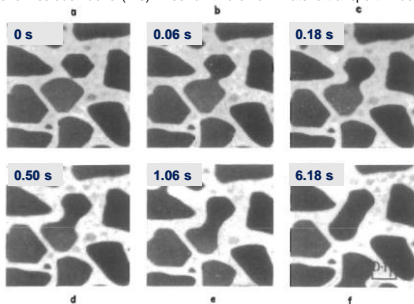
---

---

---

Sintern

Treffen Inseln aufeinander, bildet sich ein Hals zwischen den Inseln aus. Die Atome in der sich ausbildenden konkaven Oberfläche ( $r < 0$ ) liegen auf einem energetisch geringeren Niveau als die konvexe Inseloberfläche ( $r > 0$ ). Dies führt zu einem Materialtransport in den Hals hinein.




---

---

---

---

---

---

---

---

---

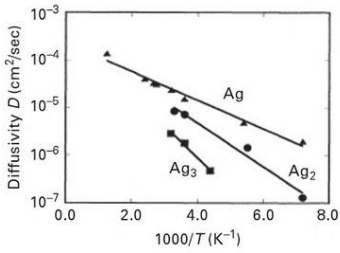
---

---

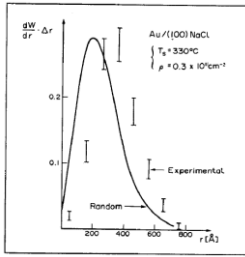
---

**Cluster-Wanderung**

Zufällige Diffusionsbewegung und Rotation von Clustern auf der Substratoberfläche. Die Cluster treffen aufeinander und es kommt zur Koaleszenz.



Ag Adatom- und Clusterdiffusion auf (111) Pt.



Verteilung der Abstände zwischen den Inseln im Vergleich zu einer statistischen Verteilung. → Verteilung ist vergrößert.  
Erklärung: Wechselwirkung zwischen benachbarten Clustern Aufgrund von Gitterverzerrungen des Substrates zwischen den Clustern.

---

---

---

---

---

---

---

---

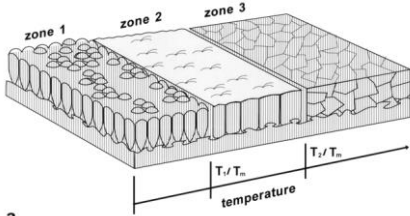
---

---

**2.6 Aufbau, Struktur und Morphologie der aufwachsenden Schicht**

**2.6.1 Strukturzonenmodelle (SZM)**

Modell nach Movchan und Demchishin (1969)



Dicke Schichten (0,3 – 2 mm!) durch Verdampfen  
Zone 1: poröse Struktur aus säulenförmigen, konischen Kristalliten  
Zone 2: kollumnares Gefüge  
Zone 3: rekristallisiertes Gefüge

a

---

---

---

---

---

---

---

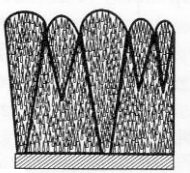
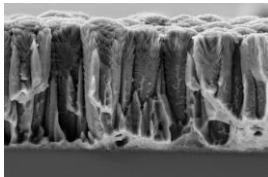
---

---

---

**Zone 1**

Die Zone 1 umfasst die sich bei niedrigem T/Tm bildende Struktur.  
Die Adatom-Diffusion reicht nicht aus, um die Wirkung der Abschattung auszugleichen.  
Daher entstehen aus einer relativ geringen Zahl von Keimen nadelförmige Kristallite, die mit zunehmender Höhe durch Einfangen von Schichtatomen breiter werden und sich zu auf der Spitze stehenden Kegeln mit gewölbten Basisflächen entwickeln.  
Die Schicht ist porös, und die einzelnen Kristallite haben bei einer gegenseitigen Distanz von einigen 10nm eine hohe Versetzungsdichte und hohe innere Spannungen.



Z1

---

---

---

---

---

---

---

---

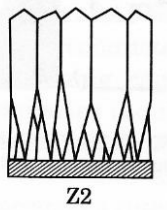
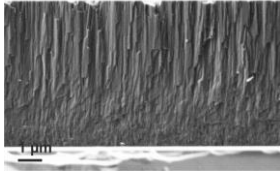
---

---

**Zone 2**

Die Zone 2 ist durch den Bereich  $T/T_m$  definiert, in dem die Oberflächendiffusion für das Wachstum bestimmend ist.

Es bildet sich eine kolumnare Struktur, wobei der Säulendurchmesser mit der Substrattemperatur  $T$  wächst und die Porosität entsprechend abnimmt.



93

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

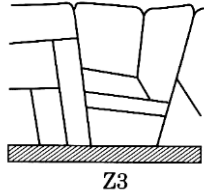
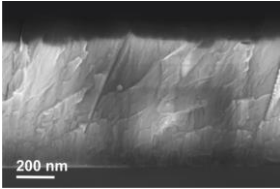
---

**Zone 3**

Die Zone 3 umfaßt schließlich den  $T/T_m$ -Bereich, in dem das Wachstum durch die Volumendiffusion bestimmt wird.

Es entsteht ein rekristallisiertes, dichtes Gefüge aus dreidimensionalen Kristalliten.

Dieser Temperaturbereich ist auch für das epitaktische Wachstum von Halbleitern durch Aufdampfen, Sputtern und CVD von Bedeutung.



94

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

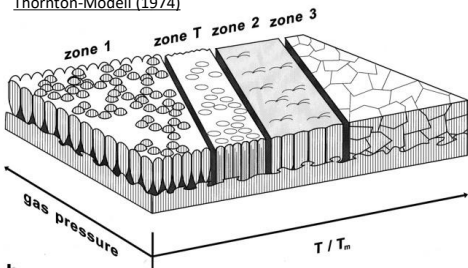
---

---

---

---

**Thornton-Modell (1974)**



**b**

- Zone 1: poröse Struktur aus säulenförmigen, konischen Kristalliten
- Zone T: dichtes, faserförmiges Gefüge
- Zone 2: kolumnares Gefüge
- Zone 3: rekristallisiertes Gefüge

95

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

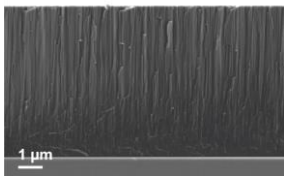
---

**Zone T**

Die Zone T ist dadurch gekennzeichnet, dass die Adatome durch Oberflächendiffusion die Wirkung der Abschattungen zum Teil ausgleichen.

Weiterhin ist, vor allem bei geringen Arbeitsgasdrücken, ein permanenter Strom energiereicher Teilchen vorhanden, welche durch die Erzeugung von Oberflächendefekten die Keimdichte stark erhöhen.

Es entsteht dadurch eine faserförmige und gegenüber der Zone 1 dichtere Struktur.



96

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**Einfluss des Inertgasdruckes auf die Struktur**

Nach dem Thornton-Modell sinken die Übergangstemperaturen zwischen den Zonen mit fallendem Inertgasdruck.

Das liegt im wesentlichen daran, dass ein permanenter Strom energiereicher Teilchen vorhanden ist, da es keine oder nur wenige Kollisionen der Beschichtungsteilchen mit den Arbeitsgasatomen gibt.

Dadurch werden einerseits **Oberflächendefekte erzeugt**, welche die Keimdichte stark erhöhen. Andererseits **übertragen sie ihren Impuls** an locker adsorbierte Teilchen (z. B. Adatome) und erhöhen so deren transiente Mobilität.

Weiterhin kommt es durch den Energieeintrag zu einer **zusätzlichen Aufheizung** des Substrates. All diese Effekte bewirken einen Abfall der Übergangstemperaturen besonders beim Übergang von Zone 1 zu Zone T.

97

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

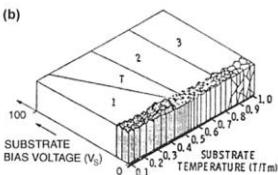
**Einfluss des Ionenbombardements auf die Struktur**

Ein Ionenbombardement erzeugt auf dem Substrat Punktdefekte und erhöht damit die Keimdichte

zum anderen wird durch Energieübertragung auf die Adatome deren Beweglichkeit erhöht.

Daher entsteht bei gegebenen  $T/T_m$  gegenüber dem Fall ohne Ionenbeschuss eine Struktur aus Kristalliten, die dichter gepackt sind.

(b)



$V_b$  variiert die T-Zone genau invers zum Prozessdruck!

98

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



Das Ionenbombardement beeinflusst die Schichtstruktur in dem Sinne, dass sich die Zonengrenzen, insbesondere zwischen Zone 1 und Zone T zu tieferen  $T/T_m$ -Werten hin verschieben.

Unterschied zwischen dem **dichten Gefüge** der Aufdampfschichten und dem der Ionenplattierschichten oder Sputterschichten mit Substratbias:

Die durch Aufdampfen bei entsprechend hoher Temperatur entstandene Struktur ist das Ergebnis von **Rekristallisation und Kornwachstum** durch **Volumendiffusion**.

Bei Beschichtungsverfahren mit Ionenbeschuss spielt die Volumendiffusion wegen der vergleichsweise tiefen Substrattemperaturen eine wesentlich geringere Rolle.

Hingegen werden bei intensivem Ionenbombardement **kontinuierlich neue Keime gebildet**, so dass ein feinkörniges, dichtes Gefüge entsteht.

99

M. Vogel, 29.04.2021

### 2.6.2 Schichtwachstum bei niedrigen Temperaturen

Ist die Substrattemperatur gering, haben Adatome nicht genügend Zeit um auf der Oberfläche zu diffundieren bevor sie von der nächsten Lage ankommender Atome begraben werden. Die eintreffenden Atome sind „eingefroren“, man spricht von ballistischem Schichtwachstum.

Dies führt *nicht* zum Aufwachsen von glatten Schichten wegen:

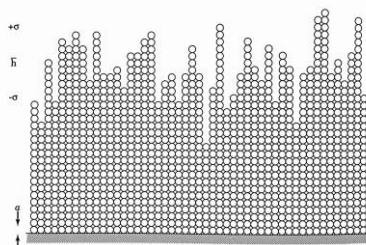
- Statistischer Aufrauung
- Selbst-Abschattung

100

M. Vogel, 29.04.2021

#### a) Statistische Aufrauung

Rührt von der vorhandenen, statistischen Variation der ankommenden Gasteilchen her. Im unten gezeigten Modell kommen statistisch verteilte Atome auf der aufwachsenden Schicht an und bleiben an der Stelle „kleben“ wo sie auftreffen (Immobilisierung).



Dicke ist  
 $\bar{h} = a\bar{N}$   
 mit  $\bar{N}$  mittlere Anzahl der ankommenden Atome

Mit einer Standardverteilung und der Standardabweichung

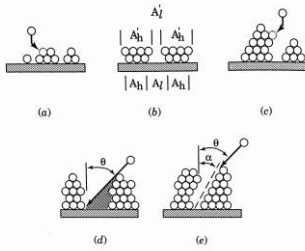
$\sigma = a\sqrt{\bar{N}} = \sqrt{a\bar{h}}$   
 als Maß für die Oberflächenrauheit.

101

M. Vogel, 29.04.2021

## b) Selbst-Abschattung (Z1-Effekt)

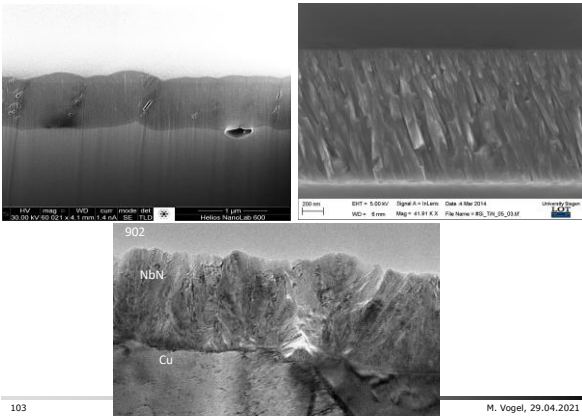
Da die ankommenden Atome sich nicht auf der Spitze einer aufwachsenden Atomsäule niederlassen, sondern in die energetisch günstigeren Zwischenräume zweier Kugeln (Modell a)), kann es zu folgenden Effekten kommen:



- Aggregation
- Finite-size effect
- Anziehung an Seitenwände
- Abschattung bei schrägem Einfallswinkel
- Kippeffekt

102

M. Vogel, 29.04.2021



103

M. Vogel, 29.04.2021

## 2.6.3 Amorphe Dünnschichten

Amorphe Schichten besitzen keinerlei atomare Fernordnung. Zur Herstellung amorpher Schichten sind meist mehrere Voraussetzungen wichtig:

- Abscheiden bei niedrigen Temperaturen (kryogene Temp.) und hohen Abscheideraten
- Mischen von Werkstoffen wobei die Mischung nicht oder nur schlecht kristallisiert (unterschiedliche kristalline Symmetrie oder großer Unterschied bei den Gitterkonstanten)

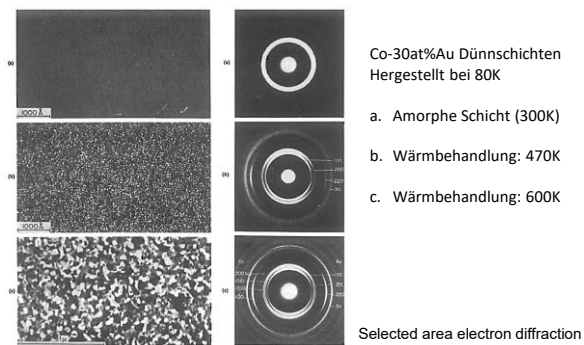
Erste, erfolgreiche Herstellung amorpher Metalle in der Mitte 1950 durch Verdampfen von Ga und Bi bei 4,2 K auf Glas.

Später Legierungsmetalle bei 77 K.

Führte zur Herstellung von metallischen Gläsern (Metglas) zur Verwendung bei Transformatorkernen, Lötmaterial, dekorative, harte Beschichtungen, ....

104

M. Vogel, 29.04.2021



Co-30at%Au Dünnschichten  
Hergestellt bei 80K

- a. Amorphe Schicht (300K)
- b. Wärmbehandlung: 470K
- c. Wärmbehandlung: 600K

Selected area electron diffraction

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Wichtiger Vertreter der amorphen Schichten ist die **amorphe Kohlenstoffschicht**. Bei entsprechender Herstellung mittels z.B. Sputtern entsteht eine Mischung aus Diamant- ( $sp^3$ ) und Graphitbindungen ( $sp^2$ ) zwischen den Kohlenstoffatomen in einer regellosen Anordnung (amorph).

Man spricht von diamond-like-carbon (**DLC**).

Wichtige Eigenschaften:

- Sehr hohe Härte (~35 GPa)
- Niedriger Reibkoeffizient
- (Abriebfestigkeit)
- Chemische Resistenz, Korrosionsbeständig
- Biokompatibilität




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### 2.6.4 Epitaktisches Schichtwachstum

„Epitaxie“ stammt aus dem altgriechischen

ἐπί (epi "auf, über") und τάξις (taxis "Ordnung, Ausrichtung")

Epitaxie ist eine Form des Kristallwachstums, welche beim Aufwachsen von Kristallen auf **kristallinen Substraten** auftreten kann.

Man spricht von Epitaxie, wenn mindestens eine kristallographische **Orientierung des aufwachsenden** Kristalls einer **Orientierung des kristallinen Substrates entspricht**.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

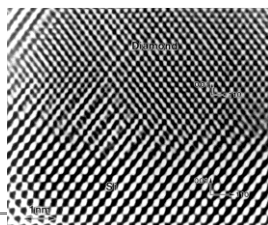
---

**Zwei Arten von Epitaxie:**

**Homoepitaxie**, beschreibt das Wachstum von Schichten der gleichen Atomart wie die des Substrates. Z.B. Si auf Si.

Wichtig, z.B. für die Herstellung *reinsten* Si-Wafer oder zur Herstellung unterschiedlicher Dotierung innerhalb eines Wafers (gradierte oder wechselnde Dotierung).

**Heteroepitaxie**, beschreibt das epitaktische Wachstum von Schichten auf Substraten, wobei sich die Atomarten von Schicht und Substrat unterscheiden.



Diamant (001) auf Si (001)

108

---

---

---

---

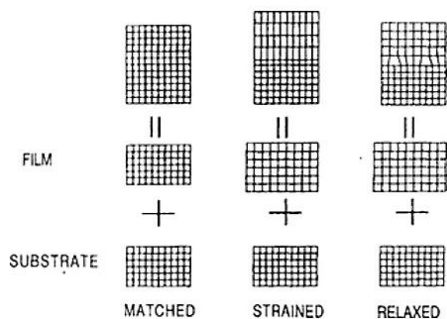
---

---

---

---

Schematische Darstellung der möglichen epitaktischen Anpassung



109

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

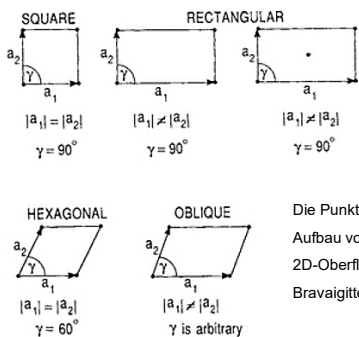
---

---

---

---

**2.6.4.1 Kristallographie von Oberflächen**



Die Punkte repräsentieren Atome für den Aufbau von fünf Einheitsgittern auf der 2D-Oberfläche. Im Gegensatz zu den 14 Bravaisgittern im 3D-Fall.

110

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

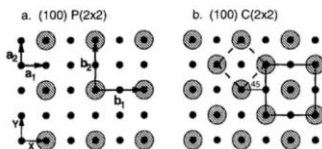
---

---

---

---

---



Adsorbat-Vektor: **b**,  
 Adatome   
 Substrat-Vektor: **a**,  
 Substratome

$$b_1 = M_{11}a_1 + M_{12}a_2 \text{ und } b_2 = M_{21}a_1 + M_{22}a_2$$

wobei  $b_i$  und  $a_i$  mit  $i=1,2$  in x- bzw. y-Richtung.

- a)  $b_1 = 2a_1$  und  $b_2 = 2a_2 \rightarrow M = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} \rightarrow P(2 \times 2)$ , wobei P = primitive Einheitszelle
- b) C(2 x 2), wobei C = centered, zentrierte Einheitszelle oder  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  wobei R = Rotation.

Sei bei a) Schwefel (S) auf Eisen ((100)Fe) abgeschieden worden:  
 Fe(100)P(2 x 2)-S

2.6.4.2 Kristallographische Notation bei Epitaktischen Schichten

Millersche Indizes für

- die epitaktische Schicht: Ebene (HKL),  
Richtung [UVW]
- das Substrat: Ebene (hkl)  
Richtung [uvw]

Konvention der Schreibweise: (HKL) || (hkl); [UVW] || [uvw]

z.B. (110) krz-Fe-Schicht auf (110) GaAs-Substrat:

Gitterparameter für Fe: 2.866 Å, für GaAs: 5.653 Å

Epitaxie-Geometrie: (110) Fe || (110) GaAs; [200] Fe || [100] GaAs

Spezialfall: Faktor 2!

Gitterfehlpassung

$$f = \frac{a_0(s) - a_0(f)}{a_0(f)} = \frac{\Delta a_0}{a_0}$$

$a_0(s)$  und  $a_0(f)$  sind die Original Gitterparameter für Substrat bzw. Schicht

Positiv f → Zugspannung in der Schicht

Negativ f → Druckspannung in der Schicht

z.B. Fe-GaAs system:

$$f = \frac{a_0(GaAs) - 2a_0(Fe)}{2a_0(Fe)} = \frac{5.652 - 2(2.886)}{2(2.886)} = -0.0138 = -1.38\%$$

2.6.4.3 Die Gleichgewichtstheorie der Gitterfehlpassung

Bei einer Fehlpassung der Gitter von Substrat und Schicht entstehen elastische Spannungen in der aufwachsenden Schicht.

Bei kleinen Gitterfehlpassungen (< 9%) wächst die Epitaxieschicht zunächst pseudomorph auf, bis eine kritische Schichtdicke  $d_c$  erreicht wird.

Überschreitet die Schichtdicke  $d$  diese kritische Schichtdicke  $d_c$ , erreicht die Verspannungsenergie Werte bei denen es energetisch vorteilhafter ist Versetzungen auszubilden.

A)  $d < d_c$ :  $E_\varepsilon = \frac{Ed\varepsilon^2}{1-\nu} = \frac{2\mu(1+\nu)}{1-\nu} d\varepsilon^2$  Pseudomorph (Schicht nimmt die Gitterparameter des Substrats an)

B)  $d > d_c$ :  $E_T = \frac{2\mu(1+\nu)}{1-\nu} d\varepsilon^2 + \frac{\mu b(f-\varepsilon)}{2\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{R_0}{b}\right)$

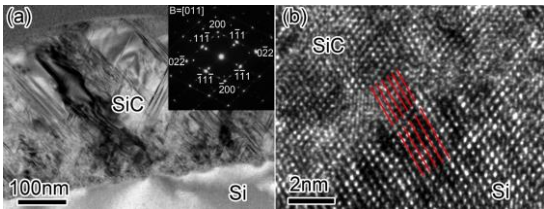
$E_\varepsilon$  - elastische Dehnungsenergie,  $E_T$  - gesamte elastische E.,  $\nu$  - Poisson-Zahl,  $\varepsilon$  - elastische Schichtdehnung,  $R_0$  - Radius um die Fehlstelle bis das Spannungsfeld endet,  $b$  - Burgersvektor,  $f$  - Fehlpassung,  $\mu$  - 2. Lamé-Konstante (Schubmodul)

114

M. Vogel, 29.04.2021

Die kritische Schichtdicke ergibt sich zu

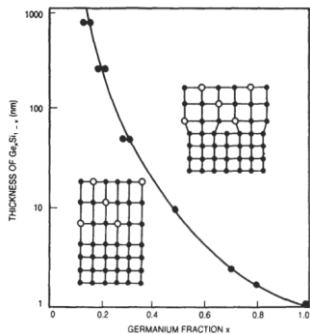
$d_c = \frac{b}{8\pi(1+\nu)f} \ln\left(\frac{\beta d}{b}\right)$  mit  $R_0 = \beta d$ ,  $0,70 < \beta < 2,72$



Epitaktisches SiC auf Si

115

M. Vogel, 29.04.2021



Experimentell bestimmte Grenze der defektfreien, verspannten, epitaktischen  $Ge_xSi_{1-x}$  Schichten auf Si.

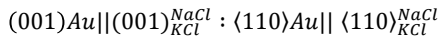
	B	C	N	O
	10 81	12 811	14 807	16 800
	Borak	Kohlenstoff	Stickstoff	Sauerstoff
	13	14	15	16
	Al	Si	P	S
	27 867	28 858	30 874	32 896
	Aluminium	Silizium	Phosphor	Schwefel
	31	32	33	34
	Zn	Ga	Ge	As
	65 39	69 723	72 824	74 832
	Zink	Gallium	Germanium	Arsen
				76 871
				Selen

116

M. Vogel, 29.04.2021

#### 2.6.4.4 Koinzidenzgitter

Ursprünglich existierte die Hypothese, dass Epitaxie um so leichter auftritt, je besser die Gitterparameter von Substrat und Deposit übereinstimmen. Dies konnte jedoch leicht durch folgende Beobachtung, die kein Einzelfall ist, widerlegt werden: Folgende Orientierungsbeziehungen wurden bei der Epitaxie von Gold auf NaCl und KCl gefunden



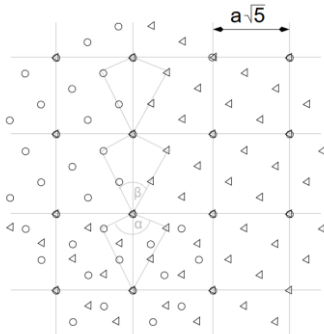
Dies entspricht 27% bzw. 35% Fehlanpassung für NaCl bzw. KCl. Eine um  $45^\circ$  azimutal gedrehte Orientierung, die nur 2% bzw. 8% Fehlanpassung ergibt, wird dagegen sehr selten beobachtet.

Eine Erklärung dafür ist, dass *Koinzidenzgitter* gebildet werden wenn die Fehlanpassungen sehr groß sind. Berechnung zeigen, dass Koinzidenzgitter mit scharfen Minima der Grenzflächenenergie gekoppelt sind.

117

M. Vogel, 29.04.2021

#### Koinzidenzgitter (CSL – Coincidence Site Lattice)

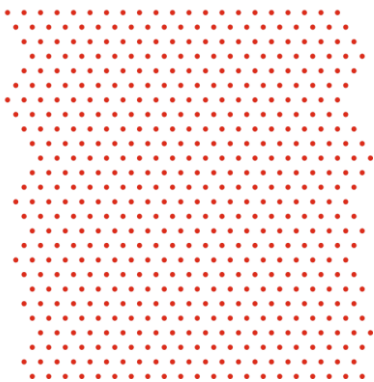


Projiziert man das Gitter der Schicht über das Gitter des Substrates im unverzerrten Zustand und dreht diese bis sich einige Atomebenen überlagern, so nennt man das neu entstandene Gitter Koinzidenzgitter.

Hier:  
 Rotation von  $36,87^\circ$  eines kubischen Gitters um die  $[100]$ -Achse (senkrecht zur Projektionsebene).

118

M. Vogel, 29.04.2021

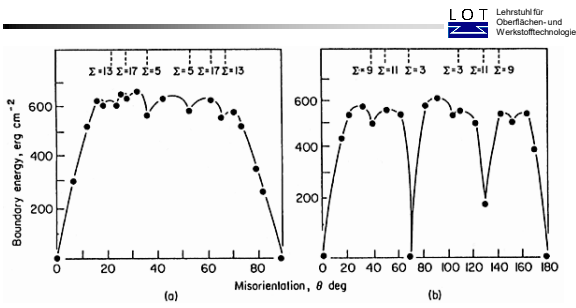


Two-Dimensional  
 Coincidence Lattices  
 Obtained by Rotating Two  
 Hexagonal Lattices

[https://www.tif.uni-kiel.de/matwis/amat/del\\_en](https://www.tif.uni-kiel.de/matwis/amat/del_en)

119

M. Vogel, 29.04.2021



Shown is the calculated (0°K) energy for symmetric tilt boundaries in Al produced by rotating around a <100> axis (left) or a <110> axis (right). We see that the energies are lower, indeed, in low Σ orientations, but that it is hard to assign precise numbers or trends. Identical Σ values with different energies correspond to identical grain orientation relationships, but different habit planes of the grain boundary.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

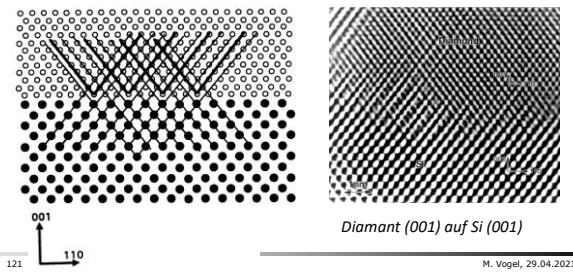
---



Es wird angenommen, dass die Koinzidenzgitterfehlpassung

$$f_K = \frac{ma_0(s) - na_0(f)}{na_0(f)} \quad (m, n \text{ ganze Zahlen; } m \neq n)$$

durch elastische Verzerrungen und Versetzungen kompensiert wird.




---

---

---

---

---

---

---

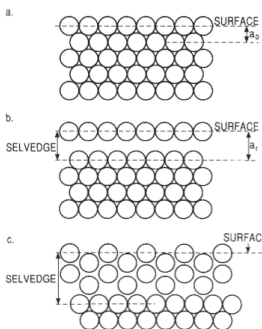
---

---

---



2.6.4.5 Reorganisation von Oberflächenatomen



Ein Atom oder Molekül, das direkt an der Oberfläche liegt, hat aufgrund seiner Grenzflächen-Umgebung gegenüber einem in der Mitte des Festkörpers liegenden Teilchen eine veränderte atomare Umgebung.

Daher ist das Bestreben vorhanden, diese Energie abzubauen und die Struktur in b) wäre denkbar. In dem entstandenen Saum können sich die Atome neu anordnen.

c) Zeigt die reorganisierte Oberfläche

---

---

---

---

---

---

---

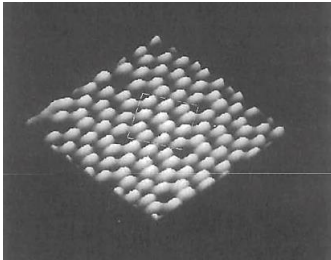
---

---

---



Oberflächenreorganisation von (111) Si in eine (7 x 7) Struktur



STM Bild einer reorganisierten (7 x 7)-Oberfläche von (111) Si

123

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

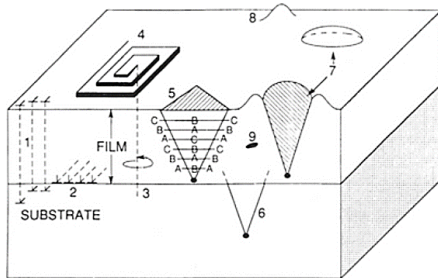
---

---

---

---

2.6.4.6 Arten von Defekten in epitaktischen Schichten und deren Ursprung



1) Stufenversetzung, 2) Fehlanpassung, 3) Schraubversetzung, 4) Spirale, 5) Stapelfehler in der Schicht, 6) Stapelfehler im Substrat, 7) „oval defect“, 8) Buckel, 9) Seigerung oder Leerstelle

124

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

---

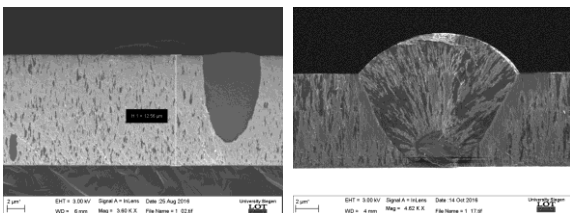
---

---

---

„Oval Defect“

Allgegenwärtiger Fehler bei Verbindungshalbleitern. Meist Polykristallin mit Größen von 1 - ~30  $\mu\text{m}^2$ . Mögliche Ursachen z.B. bei GaAs: C-Kontamination im CVD-Präkursor, unvollständige Desorption von Sauerstoff vor der Beschichtung, Wachstumskeime durch Ga- oder Ga<sub>2</sub>O-Tröpfchen.



125

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

---

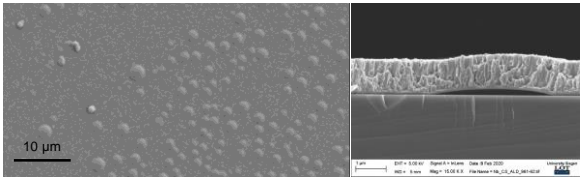
---

---

---

**Buckling**

Die Schicht steht unter Druckspannung. Die Spannung wird abgebaut, indem die Gitterverzerrungen sich auf der Kuppelspitze entspannen. Der Effekt ist nicht notwendigerweise mit einer Delamination unterhalb der Kuppel verbunden.



126

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

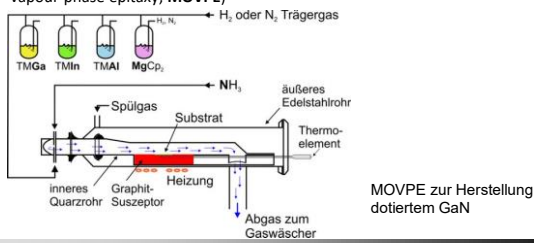
---

---

**2.6.4.7 Verfahrenstechnik epitaktischer Schichtabscheidung**

**Hochtemperatur-Verfahren:**

- Flüssigphasenepitaxie (englisch: liquid-phase epitaxy, **LPE**)
- Metallorganische, chemische Gasphasenepitaxie (englisch: metalorganic vapour-phase epitaxy, **MOVPE**)



127

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

---

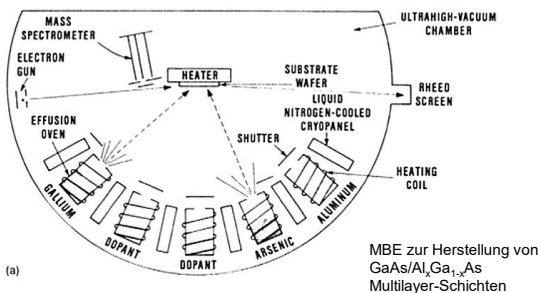
---

---

---

**Niedrig-Temperatur Verfahren**

- Molekularstrahlepitaxie (englisch: molecular beam epitaxy, **MBE**)



128

M. Vogel, 29.04.2021

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---