

Grundlagen: Epitaxie, Wachstumsmoden, Oberflächentransport

Olaf Magnussen

2 Themen

1. Grundlagen des Filmwachstums
 - Grundbegriffe
 - Thermodynamik versus Kinetik
2. Thermodynamische Aspekte
 - Wachstumsmoden
 - Einfluss mechanischer Spannungen
3. Elementarprozesse
 - Adsorption
 - Oberflächendiffusion

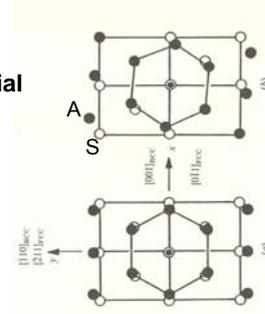
3 Typen von Wachstumsprozessen

Wachstum von Material A ("Adschrift") auf Material S ("Substrat")

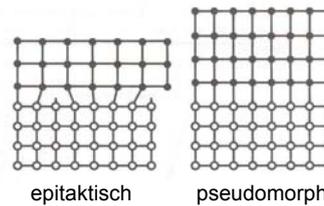
- Wachstum auf Substrat aus gleichem Material („Homoepitaxie“)
 - Bs.: Kristallwachstum

- Wachstum auf Substrat aus unterschiedlichem Material
 - a) Nichtepitaktisches Wachstum
 - Bs.: Metallschichten auf Glas

- b) Heteroepitaxie:
 - definierte Beziehung zwischen Ad- und Substratgitter bez.:
 - Gitterparameter
 - Orientierung
 - Verkipfung
 - Bs.: Metall auf Metall

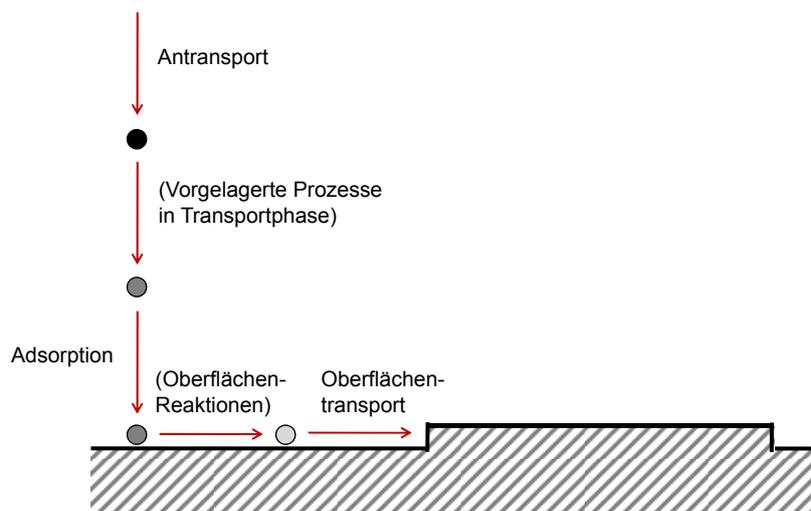


- c) pseudomorphes Wachstum
 - Adgitter direkte Fortsetzung des Substratgitters
 - identische Gitterabstände (in Oberfläche)
 - Bs.: GaN auf GaAs



4 Wesentliche Schritte beim Wachstum

Wachstum ist Grenzflächenprozess

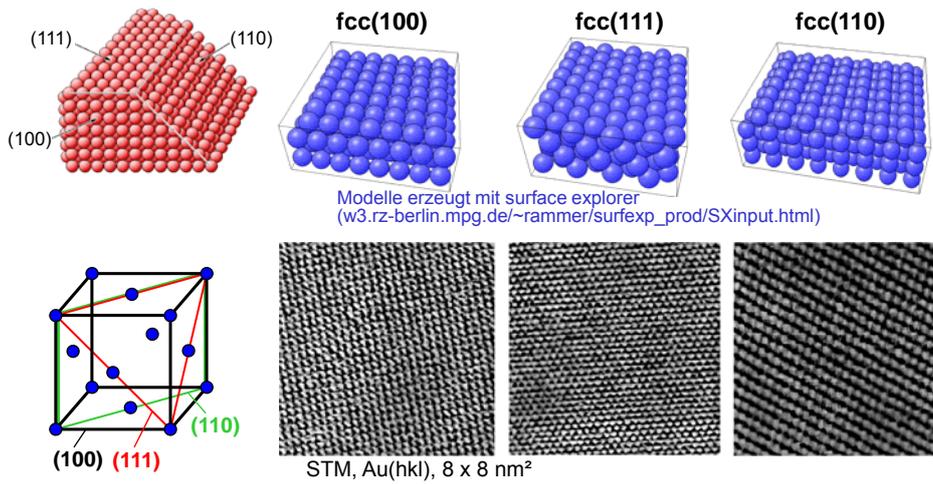


5 Ideale atomare Oberflächenstruktur

Abhängig von Schnittebene unterschiedliche Symmetrien

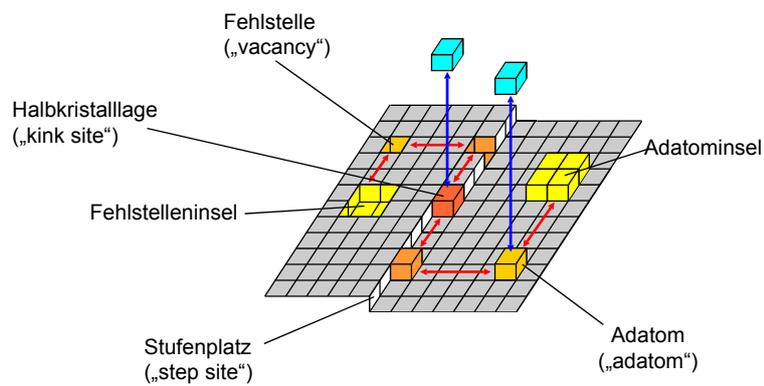
Schnittebene angegeben über Miller-Indizes (h,k,l)

Beispiel: dichtgepackte, niederindizierte Oberflächen von fcc-Kristallen



6 Oberflächendefekte

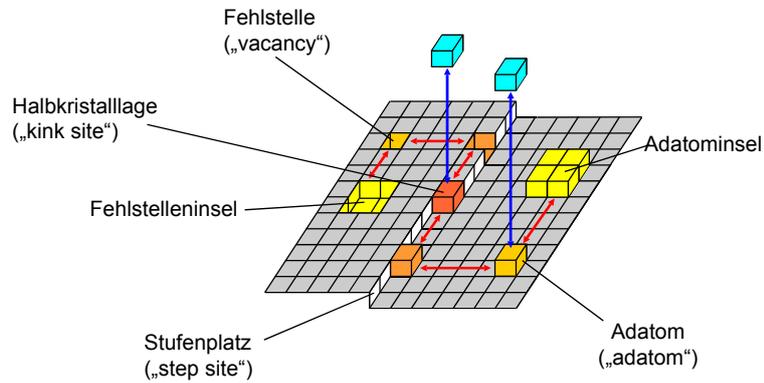
Kristallwachstum/-auflösung sind bestimmt durch Oberflächendefekte:



7 Gleichgewicht

Charakterisiert durch:

- Gleiche Raten aller Hin- und Rückreaktionen
- Gleichgewichtspartialdruck bzw. -konzentration in angrenzender Phase
- Gleichgewichtsbedeckungen aller Oberflächendefekte

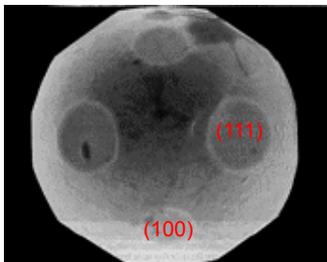


8 Gleichgewicht

Charakterisiert durch:

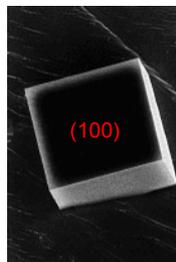
- Gleichgewichtsform, bestimmt durch Oberflächenenergie $\gamma_{(hkl)}$

Au, 1000°C

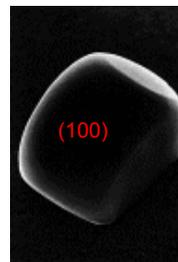


Heyraud and Métois,
J. Cryst. Growth **50**, 571 (1980)

NaCl, 620°C



NaCl, 710°C

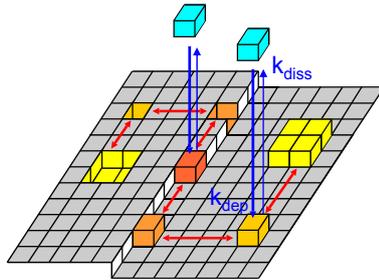


Heyraud and Métois,
J. Cryst. Growth **84**, 503 (1987)

9 Wachstum nahe Gleichgewicht

Störung des Gleichgewichts durch Übersättigung angrenzender Phase:

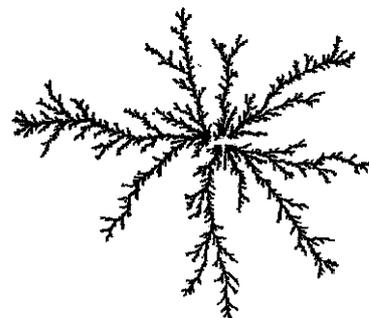
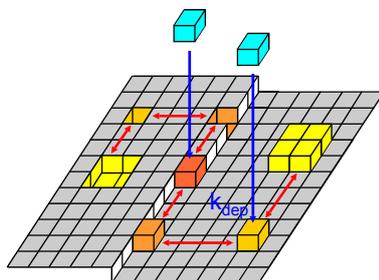
- Abscheidung mit Depositionsrate (Fluss) $F = k_{\text{dep}} - k_{\text{diss}} \ll k_{\text{dep}}, k_{\text{diss}}$
- Oberflächenprozesse häufig im lokalen Gleichgewicht
→ Gleichgewichtsbedeckungen der Defekte
Gleichgewichtsform



10 Wachstum fern vom Gleichgewicht

Rückreaktion vernachlässigbar:

- Abscheidung mit Depositionsrate (Fluss) $F \approx k_{\text{dep}}, k_{\text{diss}} \approx 0$
- lokales Gleichgewicht nicht gewährleistet
→ Depositstruktur bestimmt durch Raten der elementaren Prozesse (Kinetik)

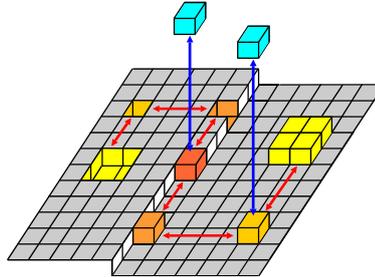


Diffusionslimitierte Aggregation
(Zn in Dünnschichtgeometrie)

11 Kinetisch kontrolliertes Wachstum

Deposit-Morphologie

Bestimmt durch Fluss und Raten
elementarer Prozesse auf
Oberfläche



Stufenfluss-Wachstum



2D Wachstum



3D Wachstum



12 Themen

1. Grundlagen des Filmwachstums

- Grundbegriffe
- Thermodynamik versus Kinetik

2. Thermodynamische Aspekte

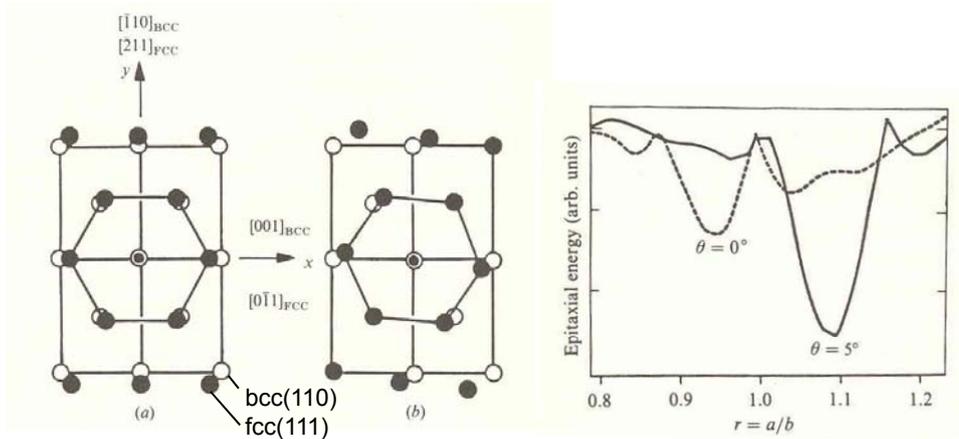
- Wachstumsmoden
- Einfluss mechanischer Spannungen

3. Elementarprozesse

- Adsorption
- Oberflächendiffusion

13 Grenzflächenenergie

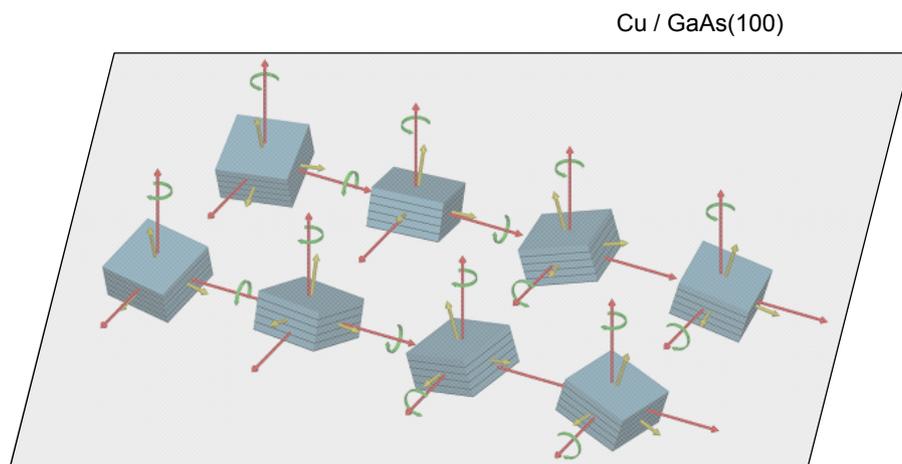
Epitaktische Beziehung bestimmt durch Grenzflächenenergie



A. Zangwill, Physics at Surfaces,
Cambridge Univ. Press, Cambridge,
1988

14 Grenzflächenenergie

Epitaktische Beziehung bestimmt durch Grenzflächenenergie

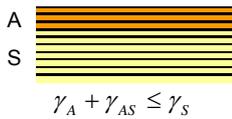


Y. Gründer, F.U. Renner, T-L. Lee, B.O. Fimland, J. Zegenhagen, 2008

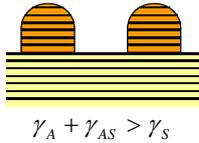
15 Thermodynamische Wachstumsmoden

Morphologie epitaktischer Schichten

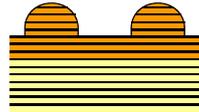
Frank-von-der-Merwe:



Volmer-Weber:



Stranski-Krastanov:

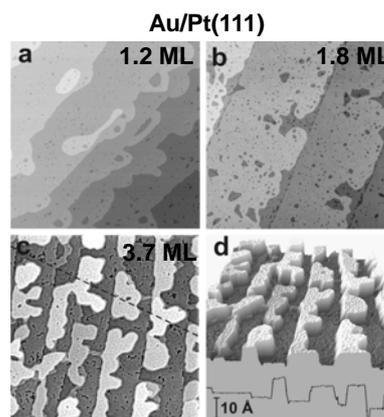
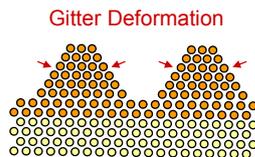


16 Stranski-Krastanov Wachstum

Abhängig von Gitterfehlanpassung $\frac{d_A - d_S}{d_S}$

Energie bestimmt durch:

- **Grenzflächenenergie A-S**
 - bevorzugt Aufwachsen mit Gitterabstand d_S
 - unabhängig von Schichtdicke
- **Energie aufgrund mechanischer Spannungen**
 - bevorzugt Aufwachsen mit Gitterabstand d_A
 - proportional Schichtdicke



E. Sibert, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 90, 056102 (2003); *Surf. Sci.*, (2004)

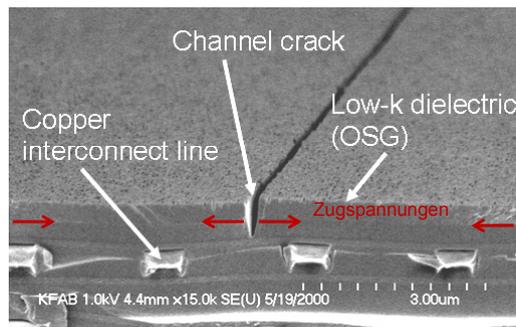
17 Mechanische Spannungen

Abgeschiedene Filme weisen in der Regel mechanische Spannungen auf:
Zugspannung ("tensile stress") Druckspannungen ("compressive stress")



Einfluss auf abgeschiedenen Film hinsichtlich:

- Morphologie
- Mechanische Stabilität

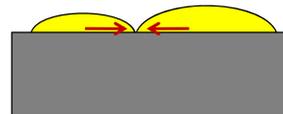
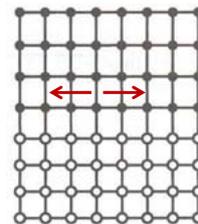


T. Tsui et al., *J. Mater. Res.*, Vol. 20, No. 9, Sep 2005

18 Mechanische Spannungen

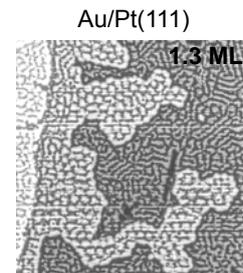
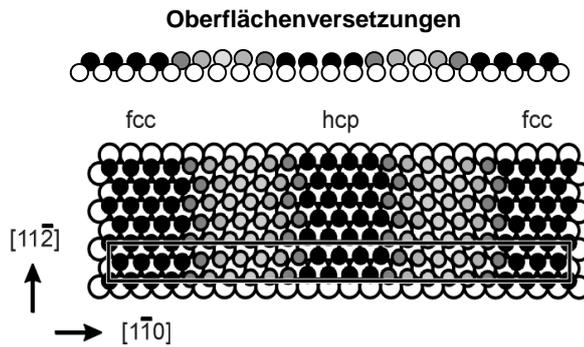
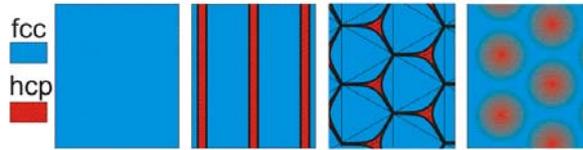
Mechanischer Spannungen bestimmt durch:

- **Epitaxie**
→ Gitterfehlanpassung
- **Defekte**
- Korngrenzen zwischen Kristalliten



19 Stressrelaxation beim Wachstum

Abbau mechanischer Spannungen durch Versetzungsnetzwerke



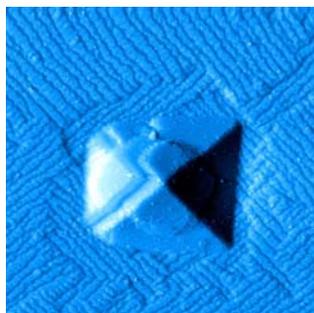
E. Sibert, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 90, 056102 (2003); *Surf. Sci.*, (2004)

20 Spannungsinduzierte Strukturen

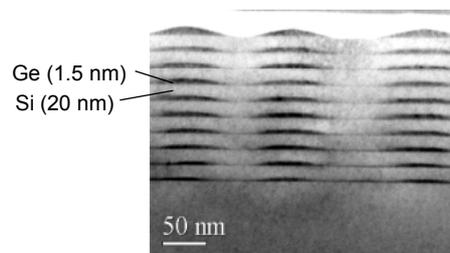
Morphologie beeinflusst durch mechanische Spannungsfelder

Beispiel: Ge Quantenpunkte auf Si(100)

- Ge/Si(100): pyramidalen Clustern definierter Größe
 - Ge/Si Multischichten: Ordnung der Cluster innerhalb und zwischen Schichten
- Anwendung: HL Laser



<http://mn.web.psi.ch>



J.L. Liu, et al., *Phys. Rev. B* 67, 165333 (2003)

21 Themen

1. Grundlagen des Filmwachstums

- Grundbegriffe
- Thermodynamik versus Kinetik

2. Thermodynamische Aspekte

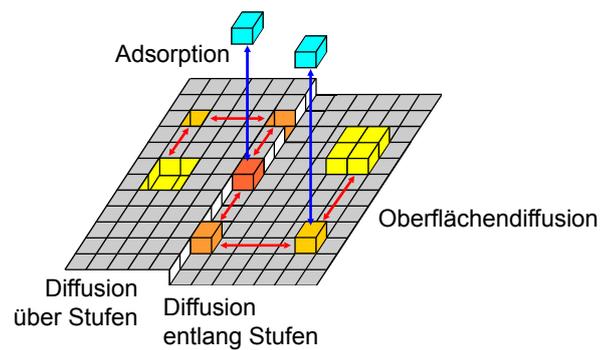
- Wachstumsmoden
- Einfluss mechanischer Spannungen

3. Elementarprozesse

- Adsorption
- Oberflächendiffusion

22 Kinetisch kontrolliertes Wachstum

Elementarprozesse



23 Adsorption

Adsorptionstypen

- **Physisorption:**

$E_a \approx 20\text{-}40$ kJ/mol, keine chemische Bindung (typ. van-der-Waals Wechselwirkungen), keine strukturelle Änderung im Substrat, reversibles Adsorptionsgleichgewicht zw. Substratoberfläche und angrenzender Phase

- **Chemisorption:**

$E_a \approx 100\text{-}400$ kJ/mol, chemische Bindung (kovalent, metallisch, ...), Adsorbat-induzierte Relaxation/Rekonstruktion möglich, wg. starker Adsorption ist Desorption häufig vernachlässigbar (→ auch Exp. in UHV möglich)

Adsorbatdichte charakterisiert durch

- **Adsorbat-Bedeckung θ :**

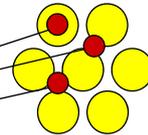
- Def. 1: Bruchteil der durch Adsorbate bedeckten Oberfläche
- Def. 2: Anzahl von Adsorbaten pro Anzahl Oberflächenatome Substrat

- **Oberflächenüberschuss:**

alle Atome/Moleküle in Grenzphasenbereich (chemisorbiert + diffuse Schicht)

Adsorptionsplätze

- auf Substratatomen („on-top sites“)
- Brückenplätze („bridge sites“)
- Muldenplätze („hollow sites“)

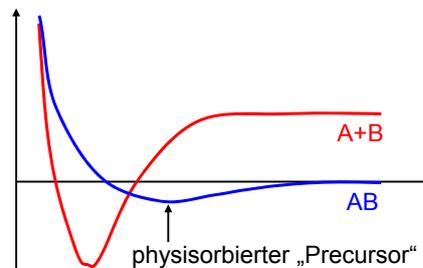
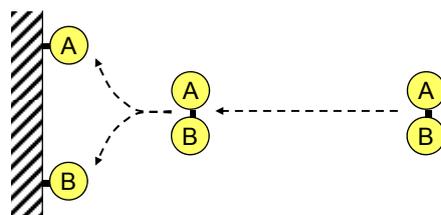


24 Dissoziative Adsorption

Dissoziation von Molekülen an Oberfläche

$$G_{ad}(A) + G_{ad}(B) > G_{ad}(AB)$$

Grundlage für heterogene Katalyse



25 Adsorptionsplätze und Adsorptionsenergie

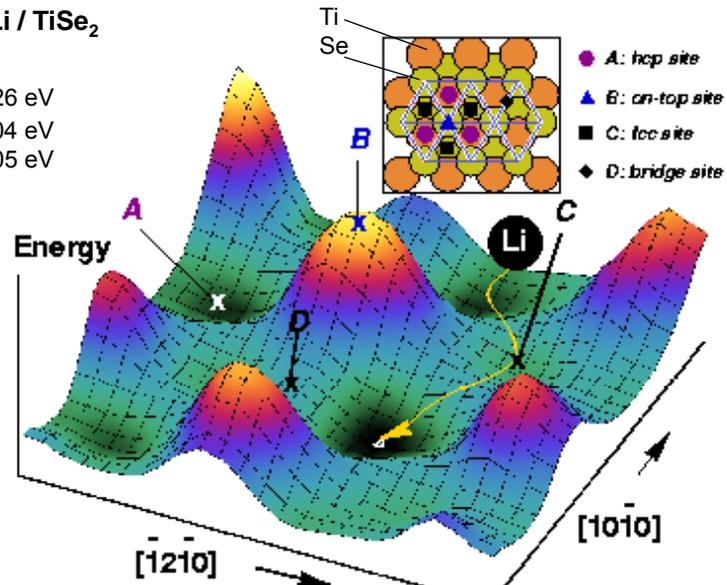
Beispiel: Li / TiSe₂

(E_a vs. hcp)

bridge 0.26 eV

fcc 0.04 eV

on-top 1.05 eV



C. Ramirez, W. Schattke (2001)

26 Adsorbatdiffusion auf Oberflächen

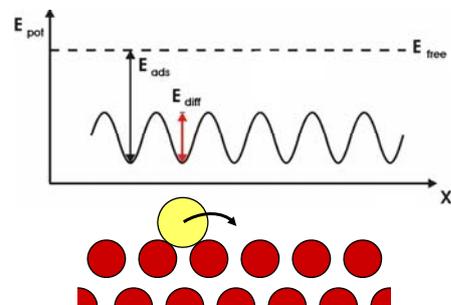
Tracer- Diffusion isolierter, atomarer Adsorbate

S / Cu(100)



Sprungfrequenz:

$$v_d = v^0 \exp(-E_{\text{diff}} / kT)$$



T. Tansel, O.M. Magnussen, *Phys.Rev.Lett.* **96** (2006) 026101

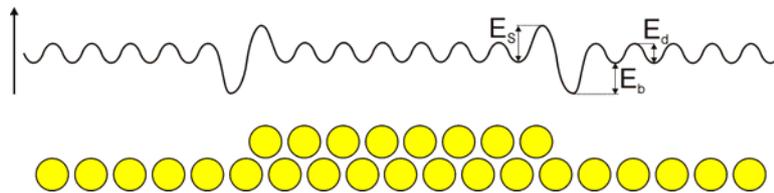
27 3D Wachstum

Abhängig von Geschwindigkeit des Transports über Stufen ("interlayer")

→ Bestimmt durch Ehrlich-Schwoebel Barriere E_s für Adatomdiffusion von oberer zu unterer Terrasse (abh. von geometrischer Anordnung der Atome an Stufe)

Beispiel: fcc-Metalle

- (100) Oberflächen: E_s klein → Stufenfluss / 2D / 3D Wachstum
- (111) Oberflächen: E_s groß → Stufenfluss / 3D Wachstum



11 / 28 Zusammenfassung

Unterscheidung von Wachstumsprozessen:

- Homo- / Heteroepitaxie
- Wachstum nahe / fern von Gleichgewicht

Thermodynamische Aspekte:

- Oberflächen- / Grenzflächenenergie
 - mechanische Spannungen
- Wachstumsmoden, epitaktische Beziehung, Struktur

Elementarprozesse:

- Adsorption
- Oberflächendiffusion
- Transport über Stufen