

## **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

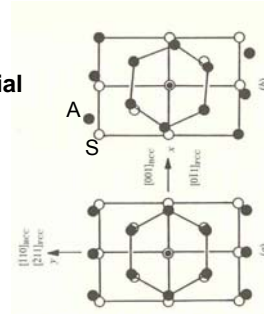
### 3 Typen von Wachstumsprozessen

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

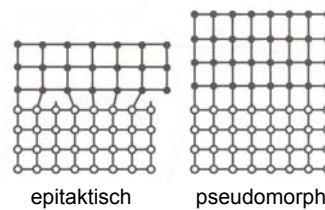
- Wachstum auf Substrat aus gleichem Material („Homoepitaxie“)
  - Bs.: Kristallwachstum

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

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

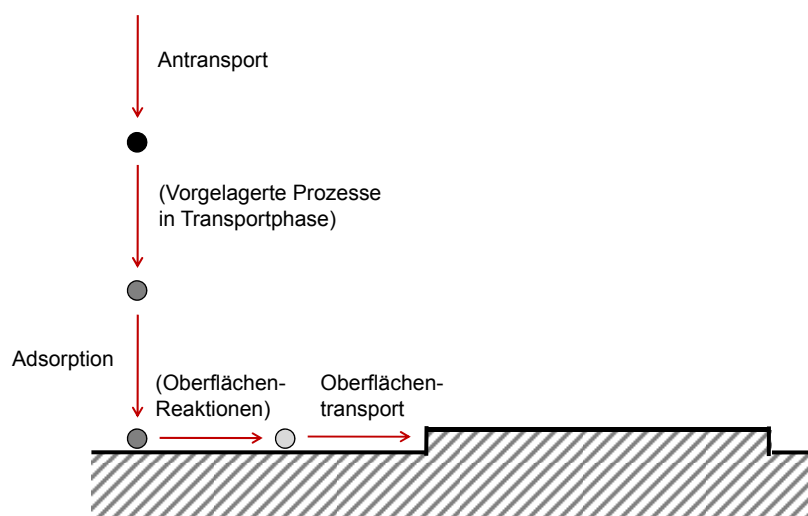


- c) pseudomorphes Wachstum
  - Adgitter direkte Fortsetzung des Substratgitters
  - identische Gitterabstände (in Oberfläche)
  - Bs.: GaN auf GaAs



### 4 Wesentliche Schritte beim Wachstum

Wachstum ist Grenzflächenprozess

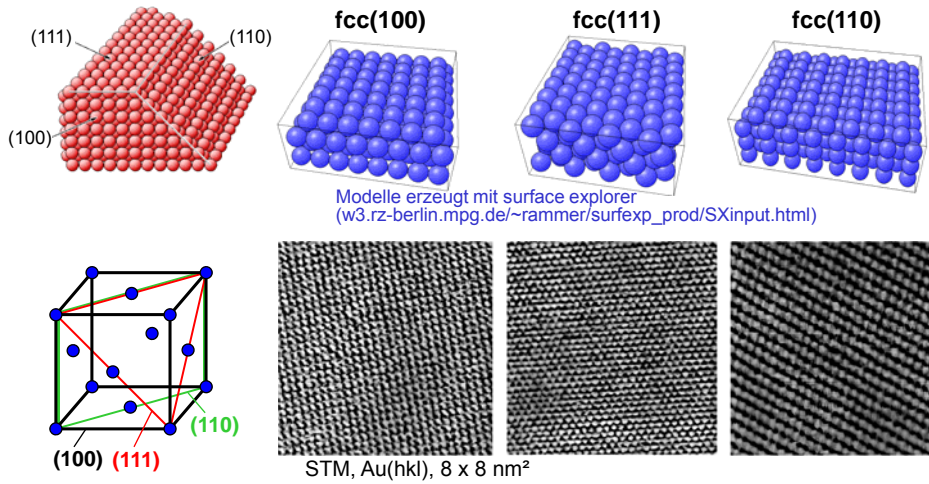


## 5 Ideale atomare Oberflächenstruktur

### Abhängig von Schnittebene unterschiedliche Symmetrien

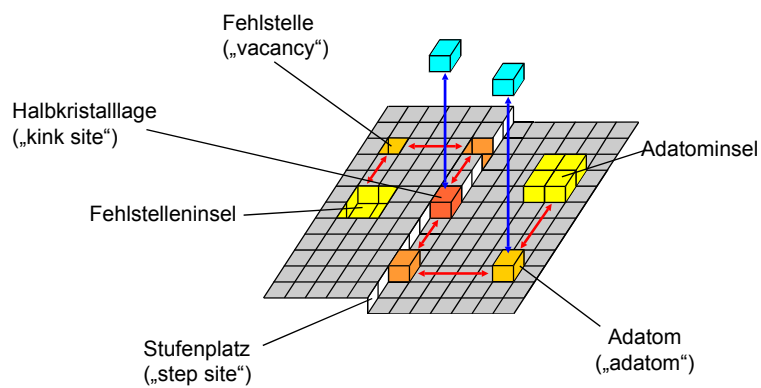
Schnittebene angegeben über Miller-Indizes (h,k,l)

Beispiel: dichtgepackte, niederindizierte Oberflächen von fcc-Kristallen



## 6 Oberflächendefekte

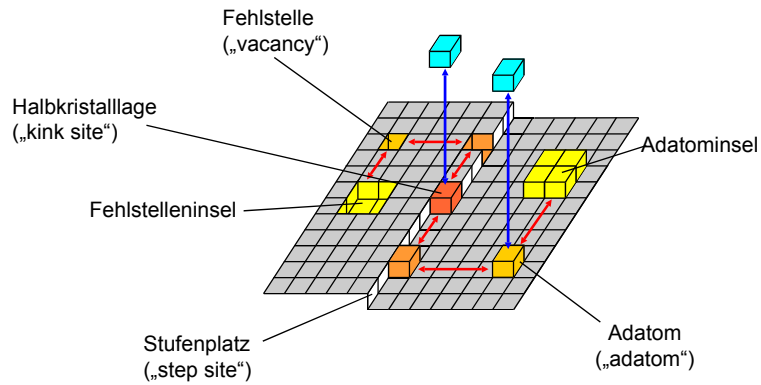
Kristallwachstum/-auflösung sind bestimmt durch Oberflächendefekte:



## 7 Gleichgewicht

Charakterisiert durch:

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

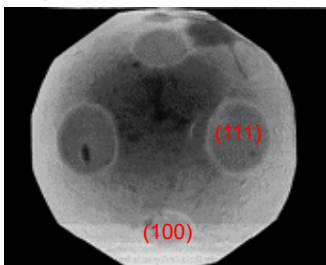


## 8 Gleichgewicht

Charakterisiert durch:

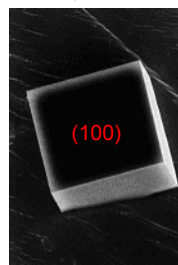
- Gleichgewichtsform, bestimmt durch Oberflächenenergie  $\gamma_{(hkl)}$

Au, 1000°C

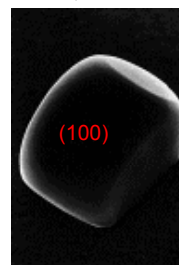


Heyraud and Métois,  
*J. Cryst. Growth* **50**, 571 (1980)

NaCl, 620°C



NaCl, 710°C

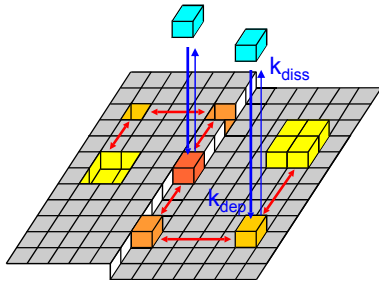


Heyraud and Métois,  
*J. Cryst. Growth* **84**, 503 (1987)

## 9 Wachstum nahe Gleichgewicht

Störung des Gleichgewichts durch Übersättigung angrenzender Phase:

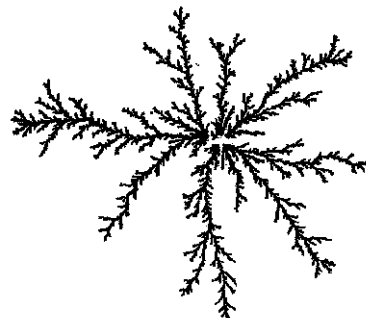
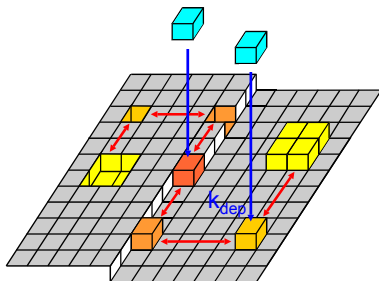
- Abscheidung mit Depositionsrate (Fluss)  $F = k_{\text{dep}} - k_{\text{diss}} \ll k_{\text{dep}}, k_{\text{diss}}$
- Oberflächenprozesse häufig im lokalen Gleichgewicht  
→ Gleichgewichtsbedeckungen der Defekte  
Gleichgewichtsform



## 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)



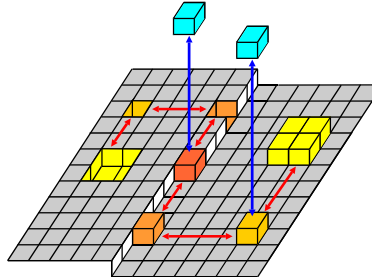
Diffusionslimitierte Aggregation  
(Zn in Dünnschichtgeometrie)

## 11 Kinetisch kontrolliertes Wachstum

---

### Deposit-Morphologie

Bestimmt durch Fluss und Raten  
elementarer Prozesse auf  
Oberfläche



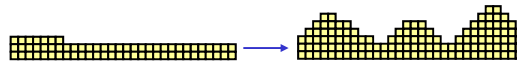
Stufenfluss-Wachstum



2D Wachstum



3D Wachstum



## 12 Themen

---

### 1. Grundlagen des Filmwachstums

- Grundbegriffe
- Thermodynamik versus Kinetik

### 2. Thermodynamische Aspekte

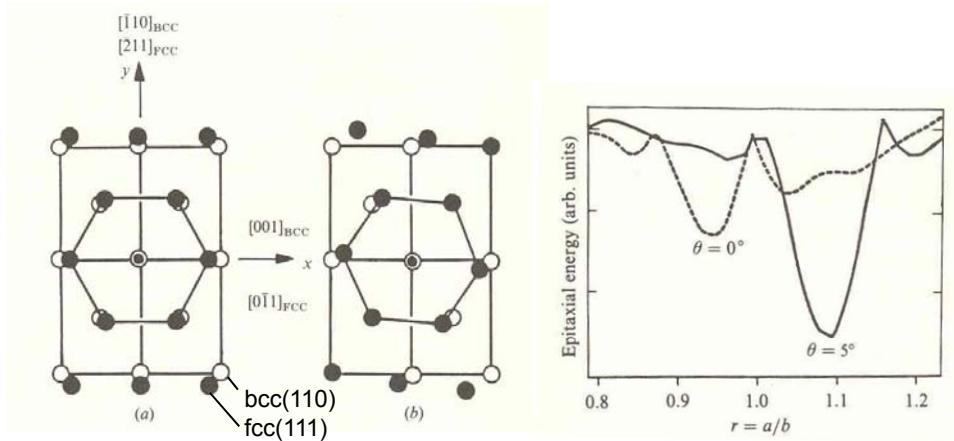
- Wachstumsmoden
- Einfluss mechanischer Spannungen

### 3. Elementarprozesse

- Adsorption
- Oberflächendiffusion

### 13 Grenzflächenenergie

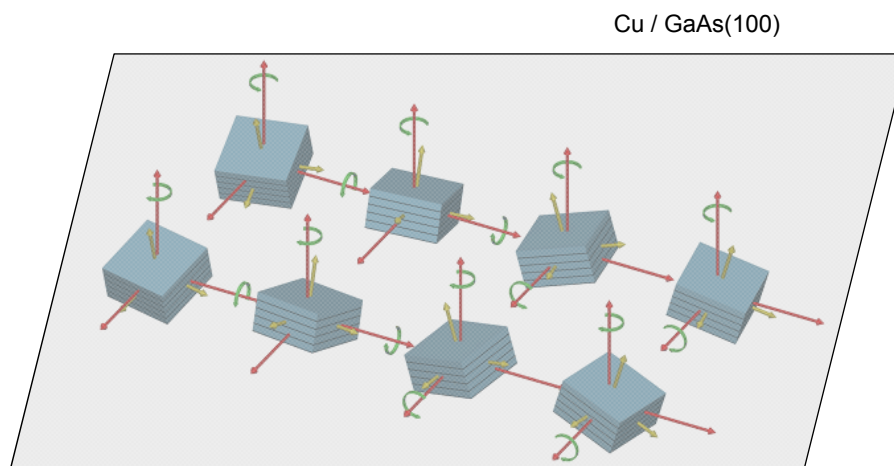
Epitaktische Beziehung bestimmt durch Grenzflächenenergie



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

### 14 Grenzflächenenergie

Epitaktische Beziehung bestimmt durch Grenzflächenenergie

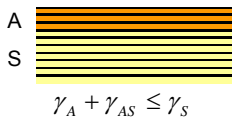


Y. Gründer, F.U. Renner, T-L. Lee, B.O. Fimland, J. Zegenhagen, 2008

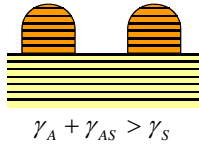
## 15 Thermodynamische Wachstumsmoden

### Morphologie epitaktischer Schichten

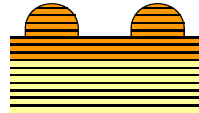
Frank-von-der-Merwe:



Volmer-Weber:



Stranski-Krastanov:

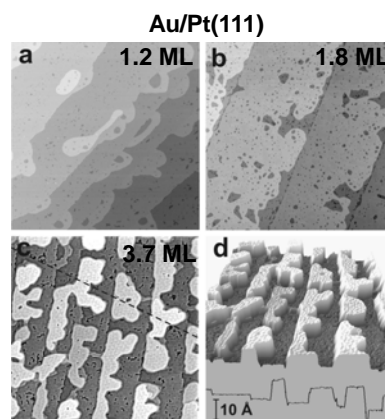
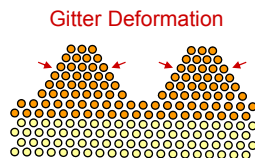


## 16 Stranski-Krastanov Wachstum

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)



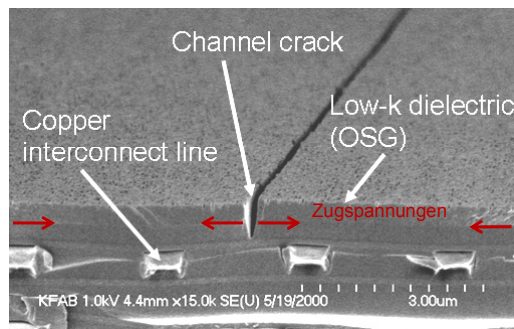
## 17 Mechanische Spannungen

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



**Einfluss auf abgeschiedenen Film hinsichtlich:**

- Morphologie
- Mechanische Stabilität

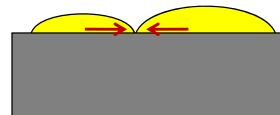
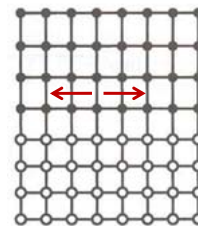


T. Tsui et al., *J. Mater. Res.*, Vol. 20, No. 9, Sep 2005

## 18 Mechanische Spannungen

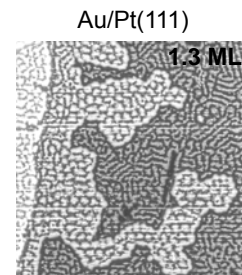
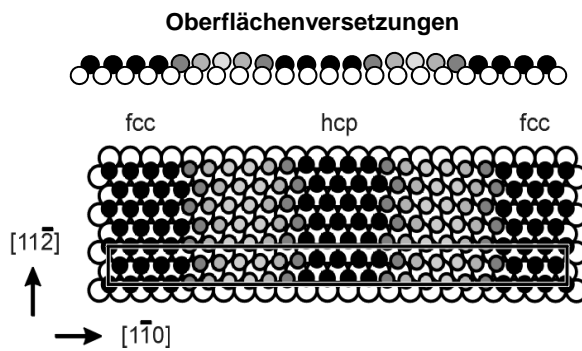
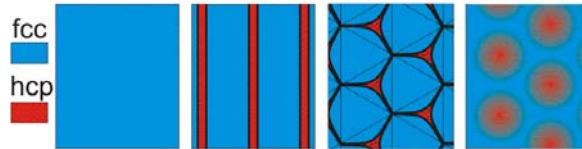
**Mechanischer Spannungen bestimmt durch:**

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



## 19 Stressrelaxation beim Wachstum

Abbau mechanischer Spannungen durch Versetzungsnetzwerke



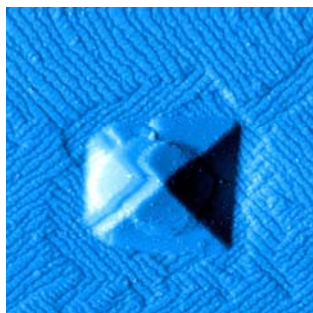
E. Sibert, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 90, 056102 (2003); *Surf. Sci.*, (2004)

## 20 Spannungsinduzierte Strukturen

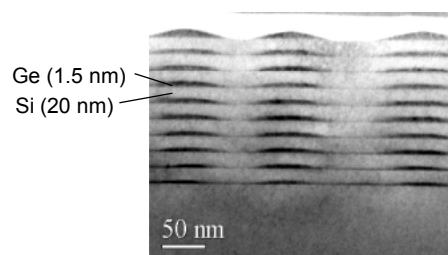
Morphologie beeinflusst durch mechanische Spannungsfelder

**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

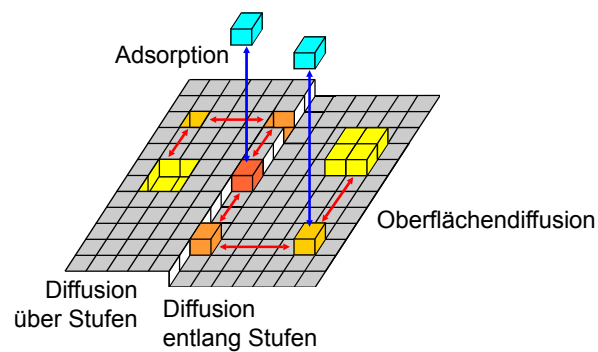
### 3. Elementarprozesse

- 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  $\theta$ :**

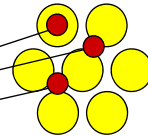
- Def. 1: Bruchteil der durch Adsorbate bedeckten Oberfläche
- Def. 2: Anzahl von Adsorbaten pro Anzahl Oberflächenatome Substrat

- **Oberflächenüberschuss:**

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

### Adsorptionsplätze

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

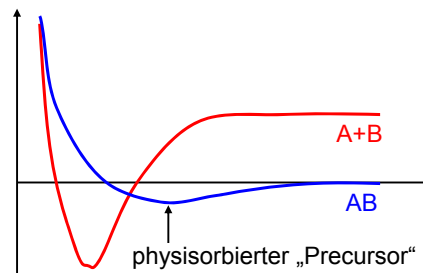
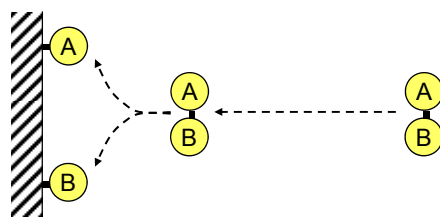


## 24 Dissoziative Adsorption

### Dissoziation von Molekülen an Oberfläche

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

Grundlage für heterogene Katalyse



## 25 Adsorptionsplätze und Adsorptionsenergie

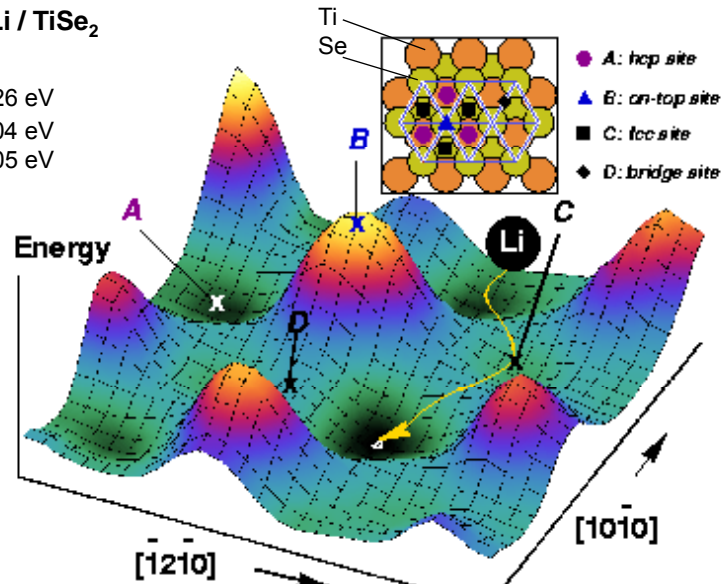
Beispiel: Li / TiSe<sub>2</sub>

(E<sub>a</sub> vs. hcp)

bridge 0.26 eV

fcc 0.04 eV

on-top 1.05 eV



C. Ramirez, W. Schattke (2001)

## 26 Adsorbatdiffusion auf Oberflächen

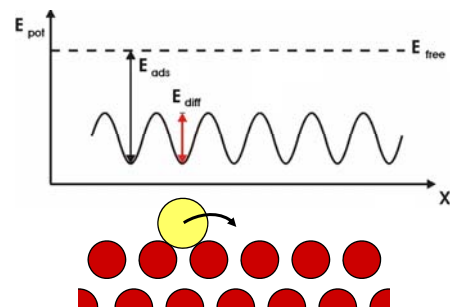
Tracer- Diffusion isolierter, atomarer Adsorbate

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

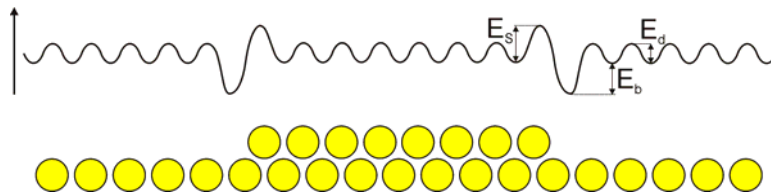
---

### 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