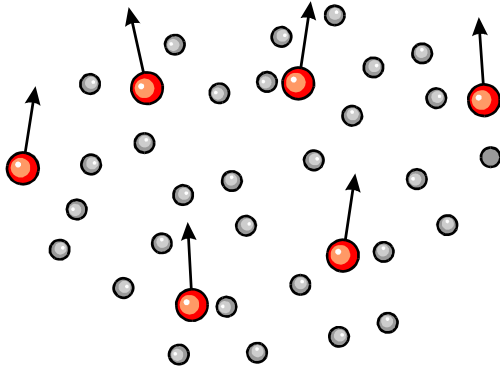


Wiederholung: Gasphasenstreuung

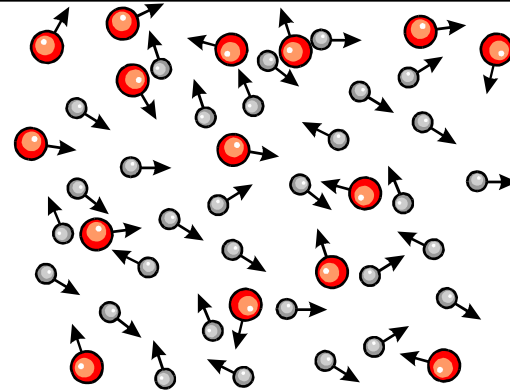
Als Resultat Energie- und Winkeländerung durch Stöße in der Gasphase ergeben sich folgende zwei **Extremfälle**:

Substrat

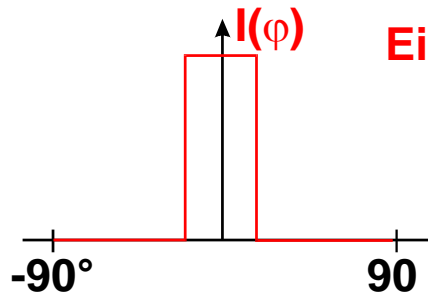


energiereich

Substrat

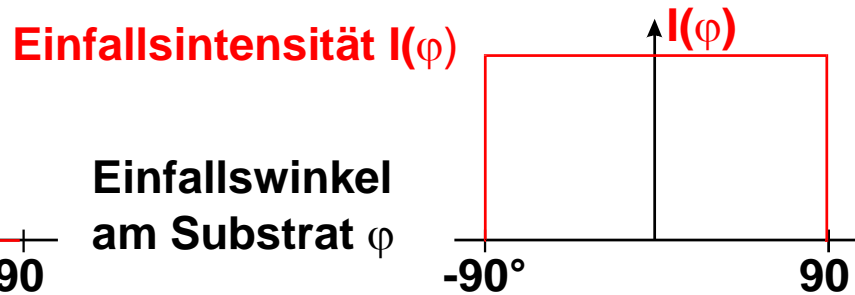


thermalisiert



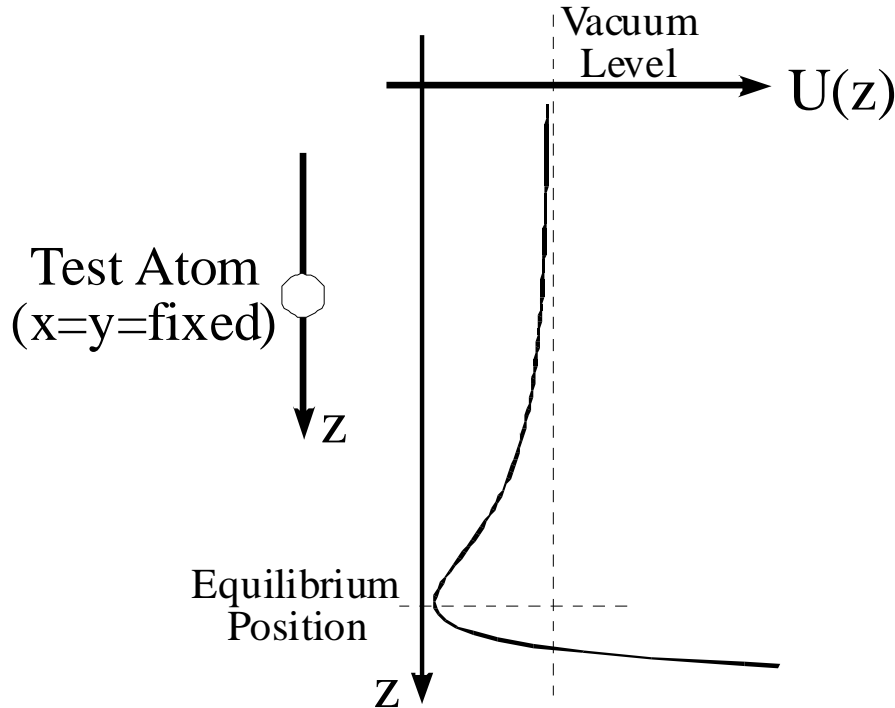
kollimiert

Einfallswinkel am Substrat φ



isotrop

Wiederholung: Potentialenergieoberflächen



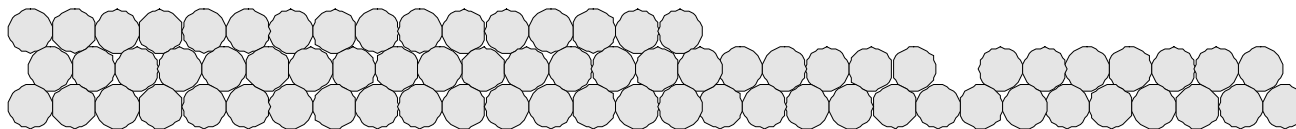
Interaction Surface/Test Atom Described by Model Potentials

Pair Potentials:

- Lennard Jones
- Morse

Many Body Potentials:

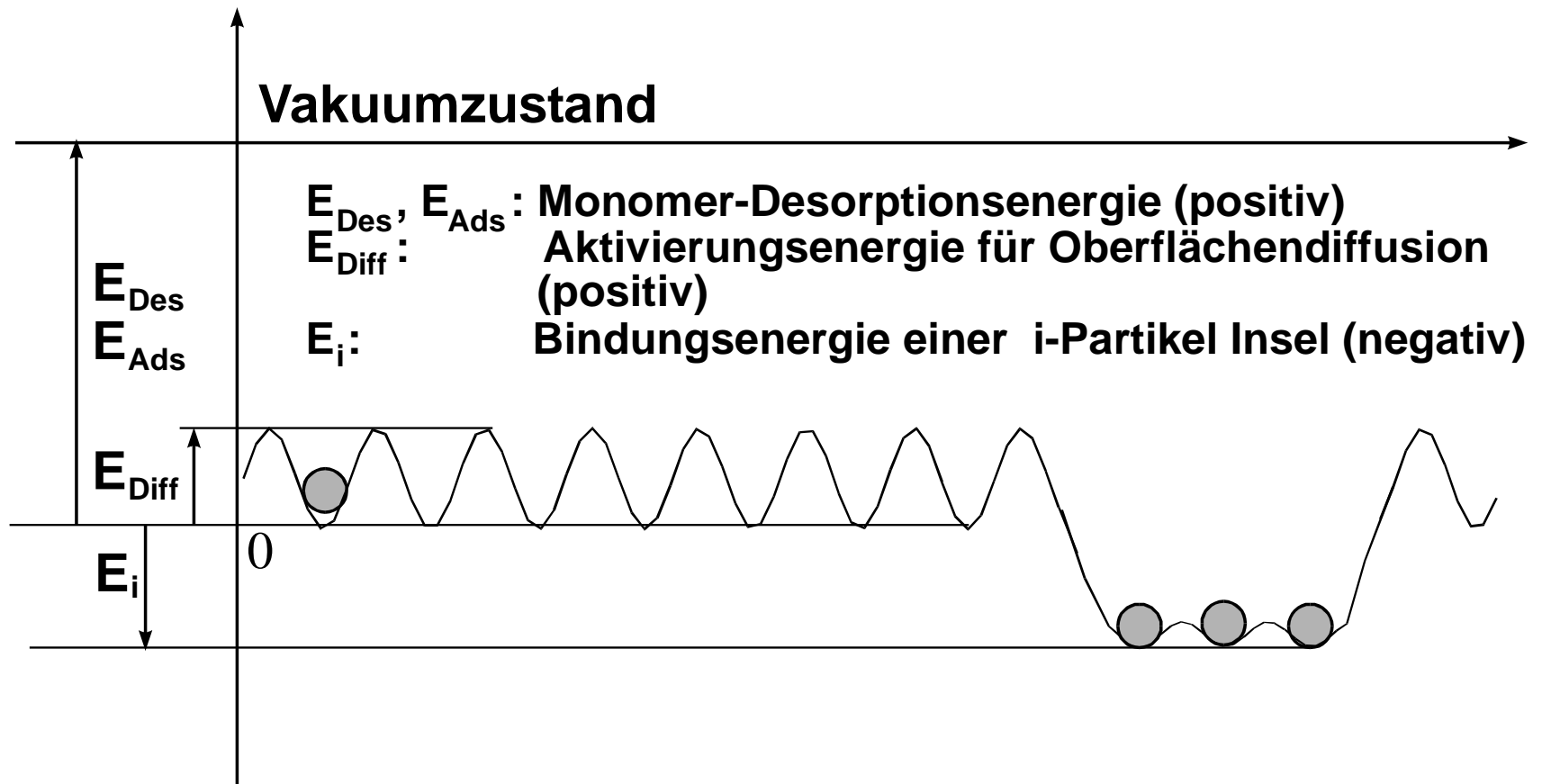
- Embedded Atom
- Sutton Chen
- Tight Binding



Topmost Atomic Layers (Side View)

Wiederholung: Bindungsenergien

Wichtige Bindungsenergien



Wiederholung: Zeitmasstäbe

Gitterschwingungen:

$$\nu_0 \cong 5 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$$

$$T_S = 300 \text{ K}$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

Oberflächendiffusion:

$$\nu_{\text{Diff}} = \nu_0 \cdot e^{-\frac{E_{\text{Diff}}}{k_B T_S}}$$

$$E_{\text{Diff}} = 0,2 \text{ eV} = 3,2 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$\nu_{\text{Diff}} = 2,2 \cdot 10^9 \text{ Hz}$$

$$\tau_{\text{Diff}} = \nu_{\text{Diff}}^{-1} = 0.5 \text{ ns}$$

Desorption:

$$\nu_{\text{Des}} = \nu_0 \cdot e^{-\frac{E_{\text{Des}}}{k_B T_S}}$$

$$E_{\text{Des}} = 2 \text{ eV} = 3,2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\nu_{\text{Des}} = 1,2 \cdot 10^{-21} \text{ Hz (!)}$$

$$\tau_{\text{Des}} = \nu_{\text{Des}}^{-1} = 10^{13} \text{ a}$$

Wiederholung: Kondensationsregimes

- **Komplette Kondensation:**

Jedes auftreffende Teilchen bleibt an der Oberfläche, da die Desorptionsfrequenz extrem gering ist.

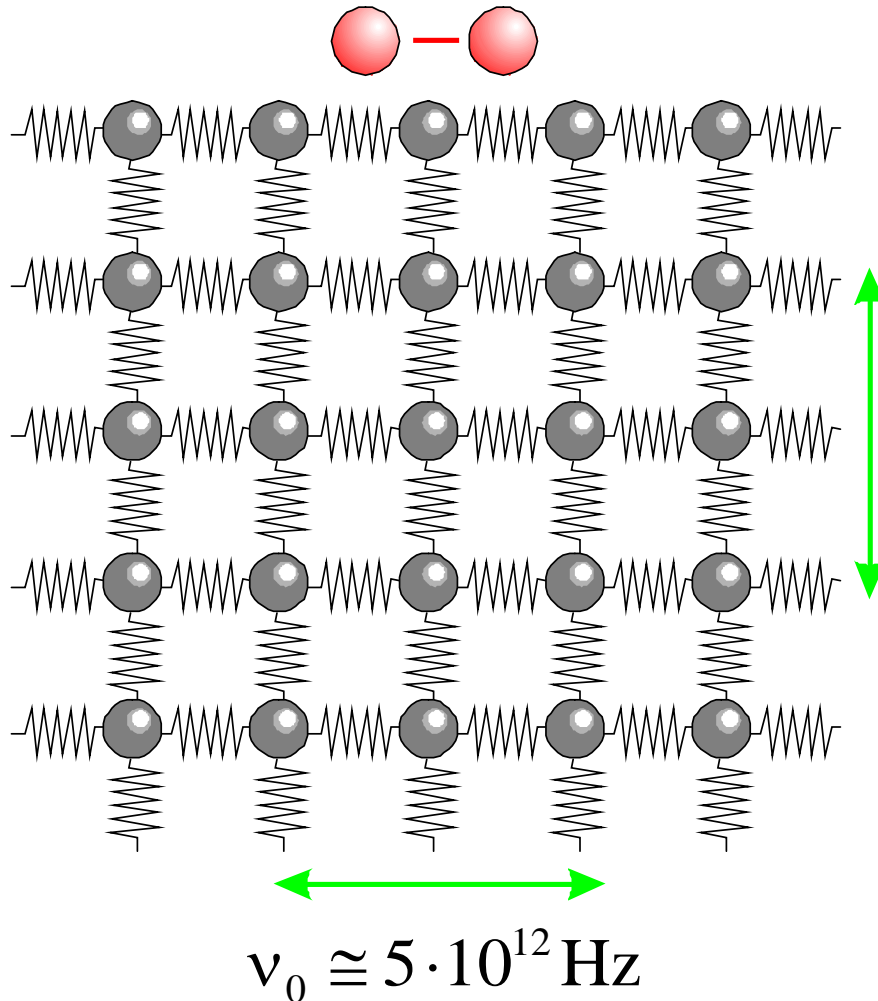
Voraussetzung: $T_s <$

- **Inkomplette Kondensation:**

Teilchen können desorbieren, es stellt sich ein Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht ein (dazu später mehr) .

Voraussetzung: $T_s >$

Elementarprozesse: Nukleation



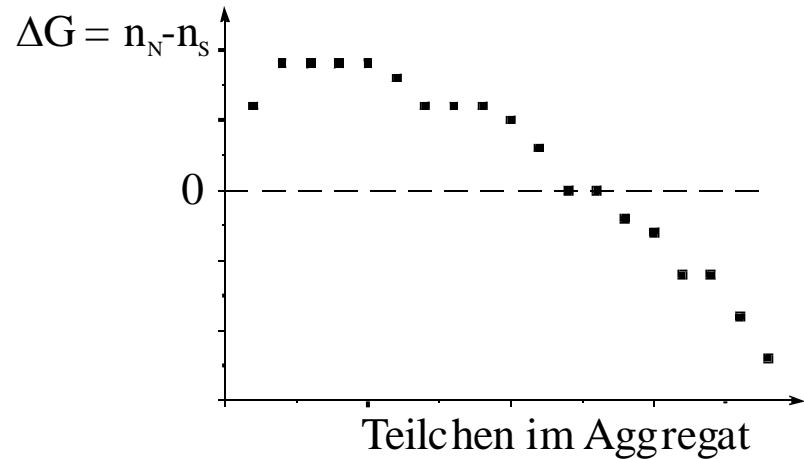
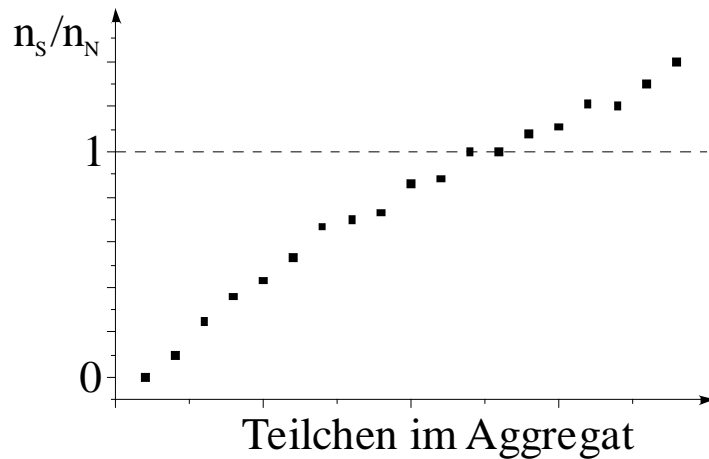
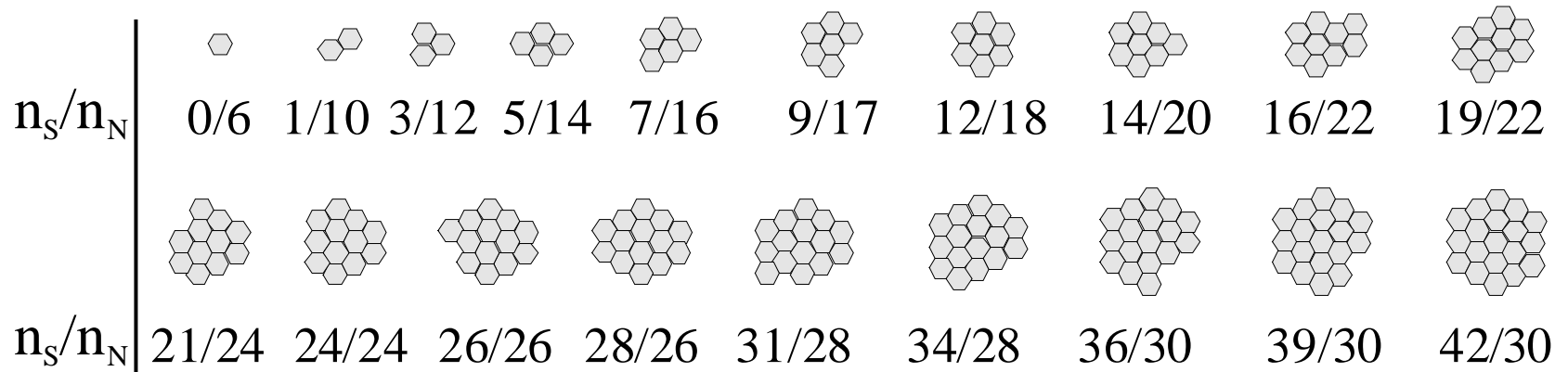
Nukleationsfrequenz:

$$\nu_{\text{Nucl}} = \nu_0 \cdot e^{-\frac{\Delta G}{k_B T_S}}$$

Was ist ΔG ?

Nukleation: Mehrteilchenaggregate

2D-Aggregate - Hexagonale Koordination



Nukleation: Vielteilchenaggregate-Kontinuum

Tröpfchenmodell: Grundlagen

Phasenübergang Dampf (D)/Fest (K):

$$\Delta G = G_K - G_D < 0 \Rightarrow \text{Festkörper stabil}$$

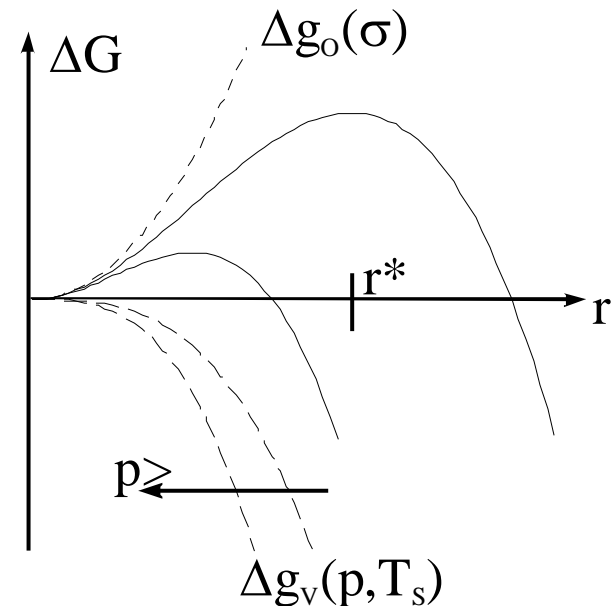
$$\Delta G = \Delta G(\sigma, p, T_s, r) = \Delta g_o(\sigma, r) + \Delta g_v(p, T_s, r)$$

r = Tröpfchenradius

p = Druck über dem Substrat
(Größer als GG-Dampfdruck)

T_s = Substrattemperatur

σ = Oberflächenenergie des
Beschichtungsmaterials



$$\Delta G = \sigma r^2 + \Delta G_v(p, T_s) r^3$$

Thermodynamische Interpretation von ΔG

Bei der **Nukleation** handelt es sich vom thermodynamischen Standpunkt her um einen

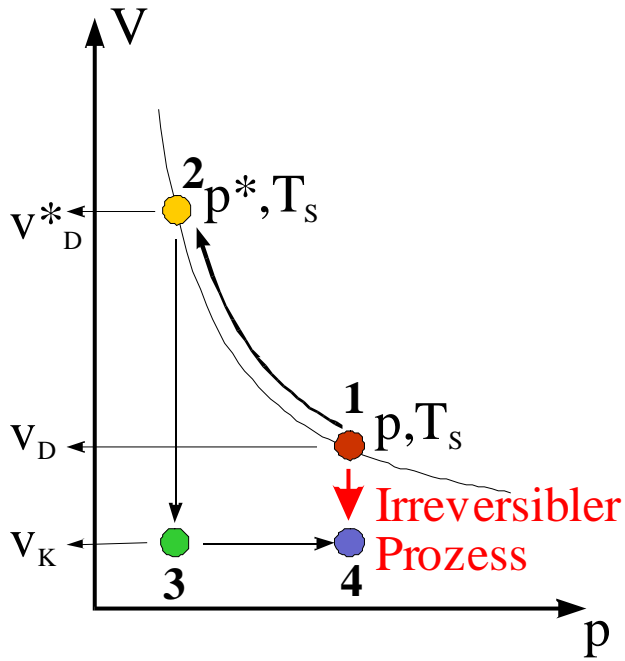
- **Isothermen**
- **Isobaren**

Prozess, da er bei konstanter Substrattemperatur, T_s , und konstantem Übersättigungsdampfdruck, p , abläuft. Das **thermodynamische Potential** zur Beschreibung solcher Prozesse ist die **Gibbs'sche freie Enthalpie, G**

$$G = U - TS + pV$$

Thermodynamik: Berechnung von ΔG_V

Der Volumensanteil, ΔG_V , von ΔG kann berechnet werden



1: übersättigter Dampf

2: reversibles

Sublimieren/Desublimieren

3: isobare Volumsreduktion

4: Kondensat

$$G = U - TS + pV$$

$$d'Q = dU - d'A = dU + pdV$$

$$\Delta S = d'Q/T_s$$

$$\Delta G = G_K - G_D < 0$$

$$\Delta G = U_K - U_D + p^*v_K - pv_D - T_s(S_K - S_D) = \boxed{pv_D = p^*v_D^*}$$

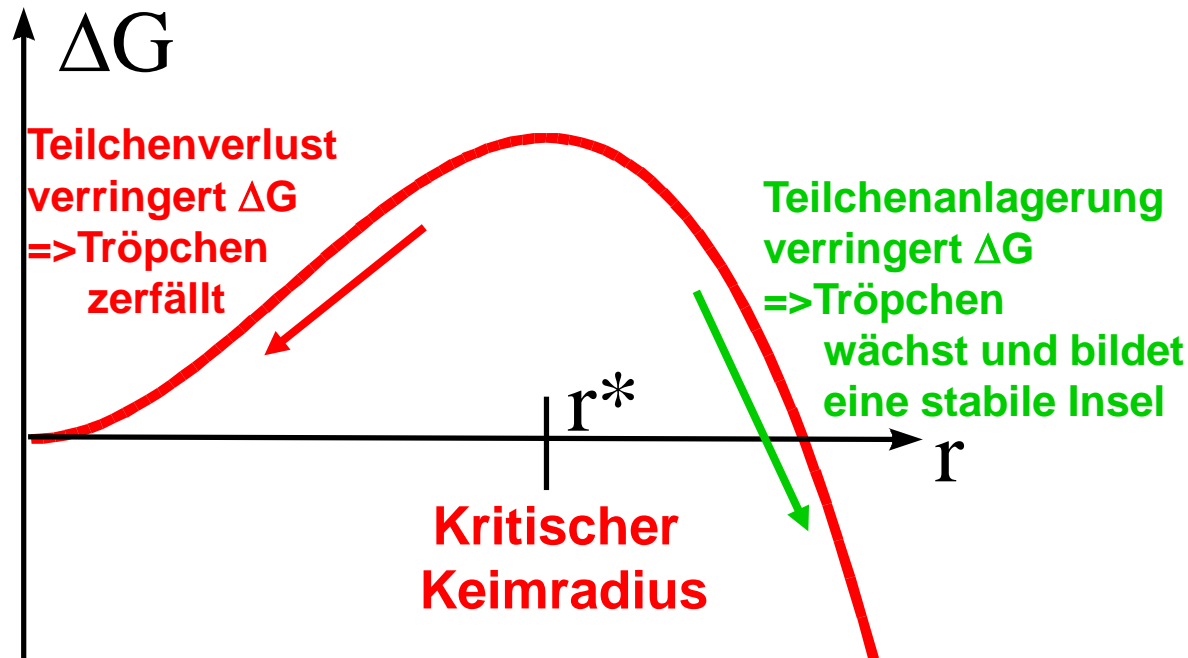
$$= \Delta U + p^*v_K - p^*v_D^* - T_s \Delta S$$

$$\Delta S = \frac{1}{T_s} \left(\Delta U + p^*v_K - p^*v_D^* + \int_{v_D}^{v^*} pdV \right)$$

$$\Delta G = - \int_{v_D}^{v^*} pdV = -RT_s \int_{v_D}^{v^*} \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{v^*}{v_D} = -RT \ln \frac{p}{p^*}$$

$$\boxed{\Delta G_V} = \frac{\Delta G}{V} = \frac{RT}{N_L V_{\text{Atom}}} \ln \frac{R_{\text{des}}}{R} = \frac{k_B T_s}{V_{\text{Atom}}} \ln \frac{R_{\text{des}}}{R}$$

Interpretation von ΔG



$$\Delta G = \sigma r^2 + \Delta G_V(p, T_S) r^3$$

$$\Delta G_V(p, T_S) = -\frac{k_B T_S}{V_{\text{Atom}}} \ln\left(\frac{p}{p^*}\right) = \frac{k_B T_S}{V_{\text{Atom}}} \ln\left(\frac{R_{\text{Des}}}{R}\right)$$

Keimbildung: Der isolierte Keim

Annahmen:

- **Nur ein Aggregat vorhanden**
- **Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht**

Was ist "Adsorptions/Desorptions-GG" ?

Die Anzahl der Einzelatome (oder "Monomere") an der Substratoberfläche ist durch Desorptionsprozesse limitiert und bleibt im Mittel konstant.

Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht

$$\frac{dn_1}{dt} = R - \nu_0 \cdot n_1 \cdot e^{-\frac{E_{\text{Des}}}{k_B T_S}} = 0$$

$$n_1 = R \cdot \nu_0^{-1} \cdot e^{\frac{E_{\text{Des}}}{k_B T_S}}$$

n_1 = Monomerzahl [m^{-2}]

R = Beschichtungsrate [$\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$]

ν_0 = Phononenfrequenz [s^{-1}]

Isolierter Keim: Tröpfchenmodell

Modellannahmen:

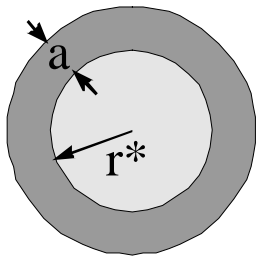
Adsorptions/Desorptions-GG:

$$\frac{dn_1}{dt} = 0 = R - n_1 v_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{Des}}}{k_B T_S}\right)$$

$$n_1 = R v_0^{-1} \exp\left(\frac{E_{\text{Des}}}{k_B T_S}\right)$$

Zufuhr von Monomeren zum kritischen Keim:

Oberflächendiffusion aus
Einfangzone der Fläche $2\pi r^* a$



$$U^* = 2\pi r^* a$$

$$v_{\text{Diff}} = v_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{Diff}}}{k_B T_S}\right)$$

Anzahl von Tröpfchen des Radius r:

$$n(r) = n_1 \exp\left(-\frac{\Delta G(r)}{k_B T_S}\right)$$

Nukleationsrate kritischer Keime (Radius r^*):

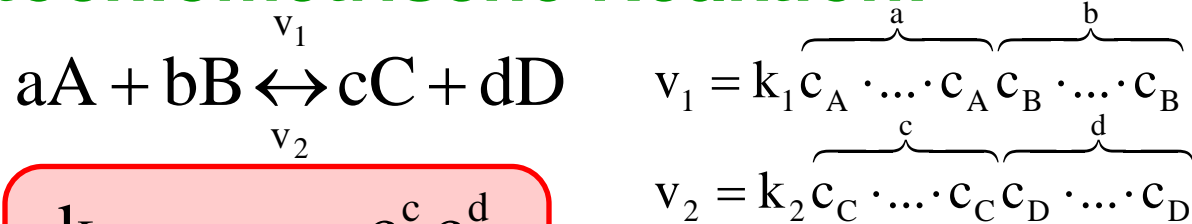
$$I[\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}] = U^* a \cdot n_1 \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{Diff}}}{k_B T_S}\right) \cdot n_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T_S}\right)$$

Berücksichtigung des Adsorptions/Desorptions-Gleichgewichtes:

$$\begin{aligned} I[\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}] &= U^* \cdot a \cdot n_1 \cdot R \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{Des}} - E_{\text{Diff}} - \Delta G^*}{k_B \cdot T_S}\right) \\ &= U^* \cdot a \cdot v_0^{-1} \cdot R^2 \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot E_{\text{Des}} - E_{\text{Diff}} - \Delta G^*}{k_B \cdot T_S}\right) \end{aligned}$$

Teilchenmodell: Massenwirkungsgesetz (MWG)

Stöchiometrische Reaktion:



$$\frac{k_1}{k_2} = K_c = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b}$$

$k_{1,2}$ = Proportionalitätskonstanten

c_i = Konzentrationen

K_c = Reaktionskonstante

K_c hängt mit der bei der Reaktion freiwerdenden bzw. verbrauchten Energie ΔE zusammen:

$$\Delta E = -k_B T \ln K_c$$

Massenwirkungsgesetz und Teilchenmodell

i Einzelteilchen bilden i-Teilchenaggregat:

$$c_1 \equiv n_1 / N_0 = i \cdot 1$$

$$c_i \equiv n_i / N_0 = 1$$

$$\frac{n_i}{N_0} / \left(\frac{n_1}{N_0} \right)^i = K_c = \exp \left[- \frac{\Delta E}{k_B T_S} \right] = \exp \left[\frac{E_i}{k_B T_S} \right]$$

N_0 = Anzahl verfügbarer Adsorptionsplätze

E_i = $-\Delta E$ = Energiegewinn bei der Bildung eines i-Teilchen Aggregates

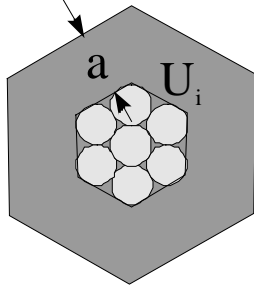
Isolierter Keim: Teilchenmodell

Modellannahmen:

Adsorptions/Desorptions-GG

Zufuhr von Monomeren zum kritischen Keim:

Oberflächendiffusion aus
Einfangzone der Fläche $U_i a$



Gültigkeit des MWG für die Bildung eines i -Aggregates:

i Monomere \rightleftharpoons 1 i -Aggregat

$$\left(\frac{n_1}{N_0}\right)^{-i} \left(\frac{n_i}{N_0}\right) = \exp\left(\frac{E_i}{k_B T_S}\right)$$

Anzahl von i -Teilchen Aggregaten:

$$n_i = N_0 \left(\frac{n_1}{N_0}\right)^i \exp\left(\frac{E_i}{k_B T_S}\right)$$

Nukleationsrate von $i+1$ -Aggregaten:

$$I_{i+1}[\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}] = n_i \cdot U_i \cdot a \cdot n_1 \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{Diff}}}{k_B T_S}\right)$$

Berücksichtigung des Adsorptions/Desorptions-Gleichgewichtes:

$$I_{i+1}[\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}] = U_i \cdot a \cdot R \cdot N_0 \cdot \left(\frac{R}{v_0 \cdot N_0}\right) \exp\left[\frac{(i+1) \cdot E_{\text{Des}} + E_i - E_{\text{Diff}}}{k_B \cdot T_S}\right]$$

Keimbildungsraten: Interpretation

Einfache Nukleationstheorie liefert Keimbildungsraten I der Form:

$$I[\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}] \cong A \cdot R^p e^{\frac{E}{k_B T_S}}$$

Tröpfchenmodell:

$E=E(\Delta G^*) \Rightarrow$ eindeutig

Teilchenmodell:

$E=E(i, E_i) \Rightarrow$ mehrdeutig

Ratengleichungen

Generell \longrightarrow Vereinfacht

$$\frac{dn_1}{dt} = R - \frac{n_1}{\tau_{\text{Des}}} - 2U_1 - \sum_{j=2}^{\infty} U_j$$

$$\frac{dn_j}{dt} = U_{j-1} - U_j$$

- R = Depositionsrate
- τ_{Des} = Monomer-Wiederverdampfungszeit
- n_1 = Monomerdichte
- n_i = Dichte von i-Teilchen-Aggregaten
- U_i = Monomer-Einfangraten von i-Teilchenaggregaten

$$\frac{dn_1}{dt} = R - \frac{n_1}{\tau_{\text{Des}}} - \frac{d(n_x w_x)}{dt}$$

$$\frac{dn_j}{dt} = 0 \quad (2 \leq j \leq i)$$

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

$$n_x = \sum_{j=i+1}^{\infty} n_j = \text{Anzahl stabiler Inseln}$$

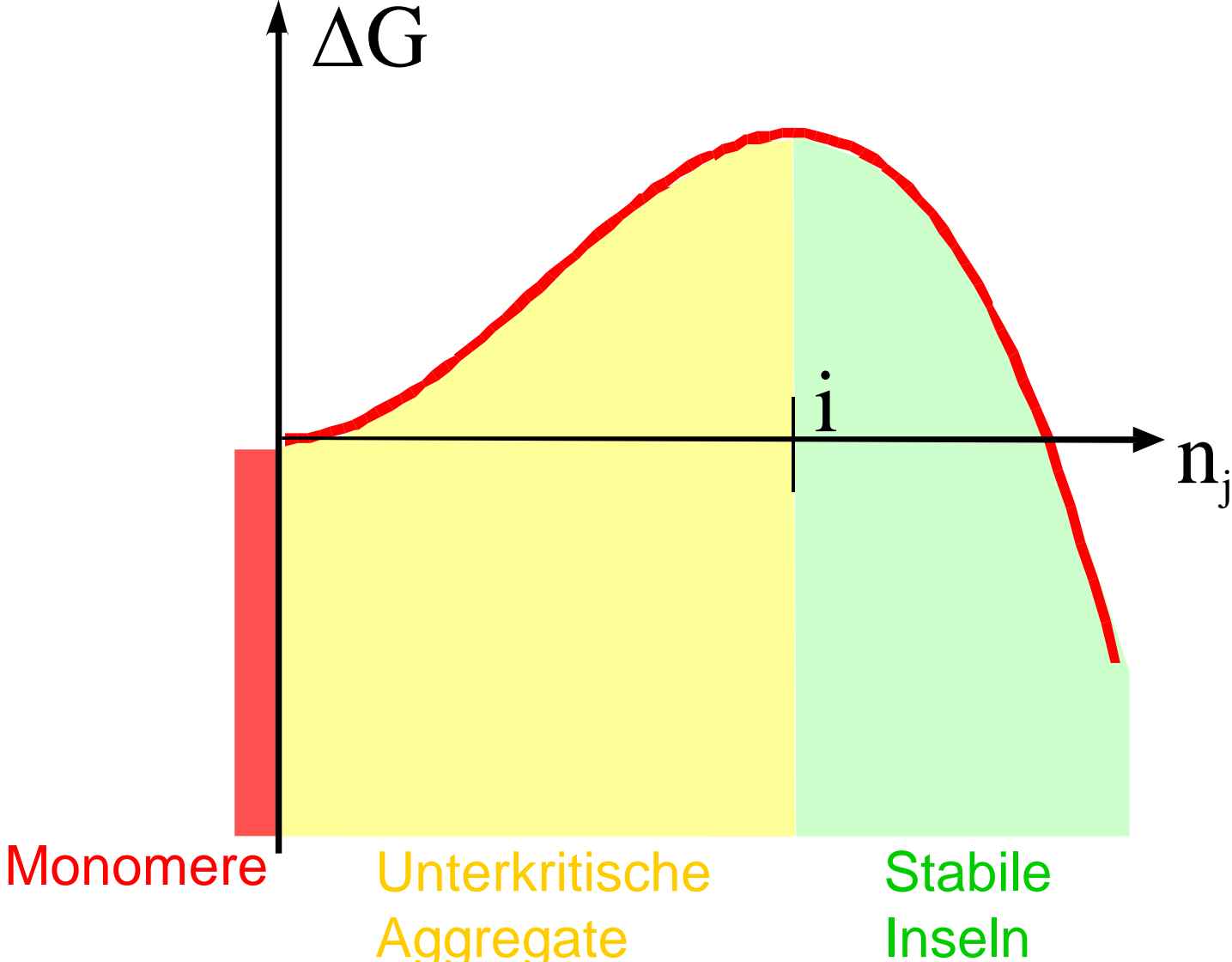
w_x = Mittlere Atomzahl in stabilen Inseln

U_i = Inselerzeugung: Monomereinfang

U_c = Inselvernichtung: Wachstums-koaleszenz

U_m = Inselvernichtung: Mobilitäts-koaleszenz

Aggregattypen



Ratengleichungen: Lösungen

Inkomplette Kondensation

2d-Wachstum

$$n_x(R, T_S, Z, i) = K \cdot \eta(Z) \cdot \Omega^{-2/3} \cdot \left(\frac{R}{N_0 v_B} \right)^i \cdot \exp \left[\frac{1}{k_B T_S} (E_i + (i+1)E_{Des} - E_{Diff}) \right]$$

3d-Wachstum

$$n_x(R, T_S, Z, i) = K \cdot \eta(Z) \cdot \Omega^{-2/3} \cdot \left(\frac{R}{N_0 v_0} \right)^{\frac{2i}{3}} \cdot \exp \left[\frac{2}{3k_B T_S} (E_i + (i+1)E_{Des} - E_{Diff}) \right]$$

Komplette Kondensation

2d-Wachstum

$$n_x(R, T_S, Z, i) = K \cdot \eta(Z) \cdot \Omega^{-\frac{2}{3(i+2)}} \cdot N_0^{\frac{i+1}{i+2}} \cdot \left(\frac{R}{N_0 v_0} \right)^{\frac{1}{i+2}} \cdot \exp \left[\frac{1}{k_B T_S} \frac{1}{i+2} (E_i + iE_{Diff}) \right]$$

3d-Wachstum

$$n_x(R, T_S, Z, i) = K \cdot \eta(Z) \cdot \Omega^{-\frac{2}{2i+5}} \cdot N_0^{\frac{2(i+1)}{2i+5}} \cdot \left(\frac{R}{N_0 v_0} \right)^{\frac{2i}{2i+5}} \cdot \exp \left[\frac{1}{k_B T_S} \frac{2}{2i+5} (E_i + iE_{Diff}) \right]$$

$$K = K(\alpha, \sigma_i, C_i) \quad K \cdot \eta(z) \cong 1 \quad \text{für } Z < 10\%$$

Inseln: Interpretation

Ratengleichungen liefern Inseldichten n_x der Form:

$$n_x [\text{m}^{-2}] \cong A \cdot \left(\frac{R}{v_0} \right)^p e^{-\frac{E}{k_B T_S}}$$

Der Exponent p muss nicht ganzzahlig sein und ist eine Funktion der Grösse des kritischen Keimes, i .

Observable: Inseeldichte n_x

Die Lösungen der Ratengleichungen erlauben eine Vorhersage bzw. Bestimmung

- **der Grösse des kritischen Keimes**
- **des Kondensationsregimes**
- **des Wachstumsmodus (2d/3d)**
- **der Abhängigkeit von n_x von T_s**
- **der Abhängigkeit von n_x von R**

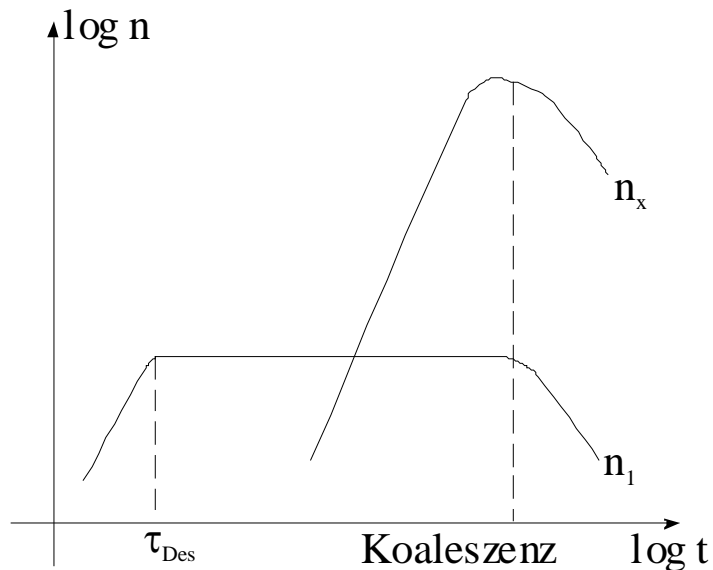
durch Beobachtung von n_x für ausgewählte T_s und R .

Ratengleichungen: Allgemeine Lösungsform

Inkomplette Kondensation

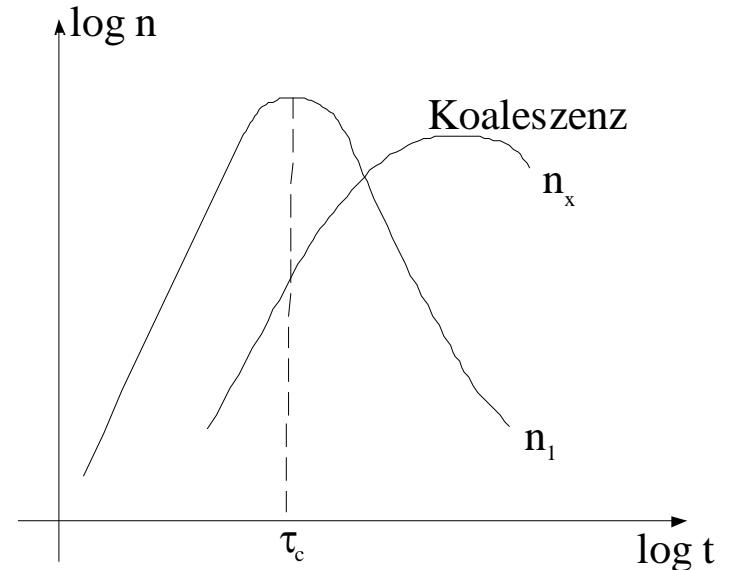
$$\frac{dn_1}{dt} = 0 = R - \frac{n_1}{\tau_{\text{Des}}}$$

$$\frac{d(n_x w_x)}{dt} \cong 0$$



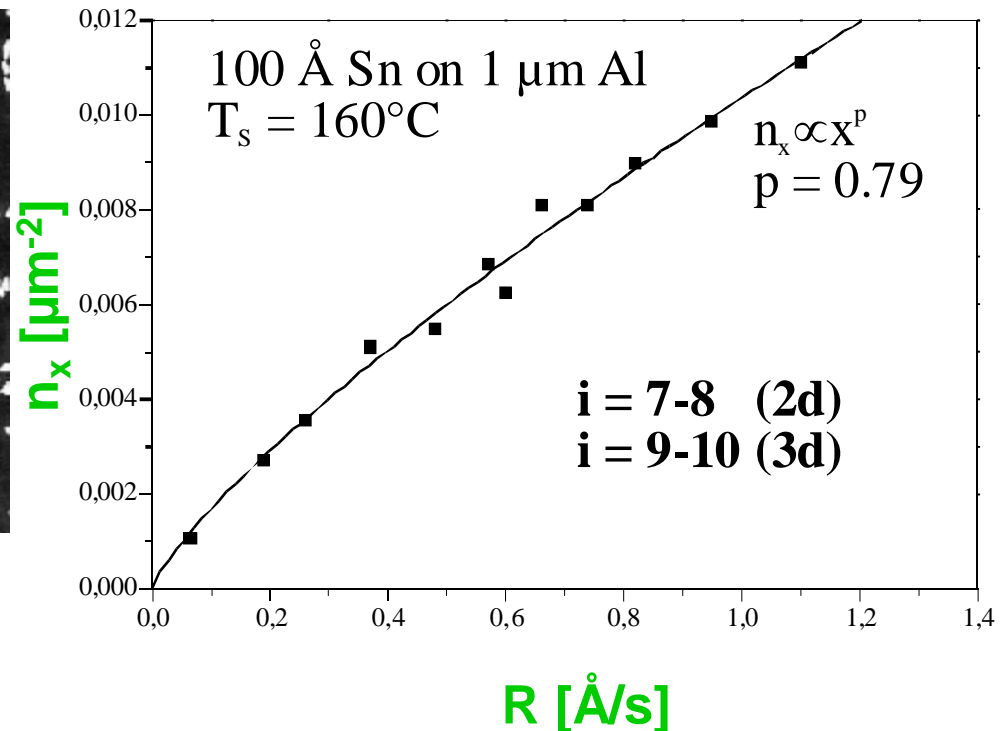
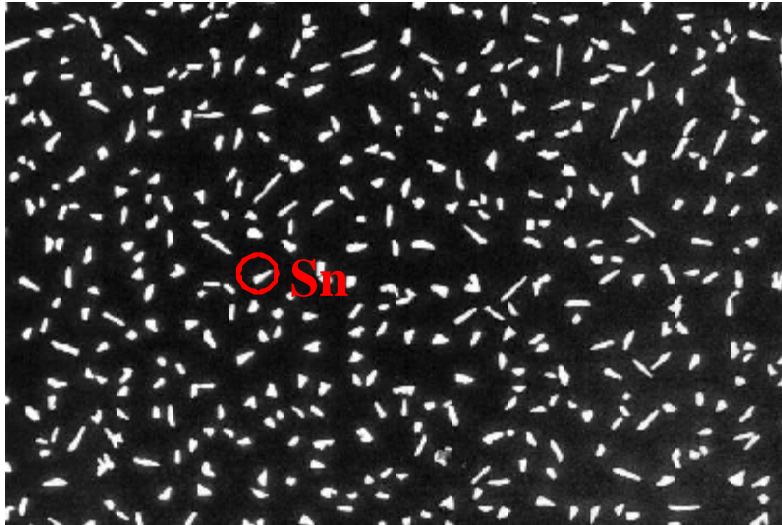
Komplette Kondensation

$$\frac{dn_1}{dt} = R - \frac{d(n_x w_x)}{dt}$$



Beispiel: Bestimmung der krit. Keimgrösse

Sn auf polykristallinem Al:

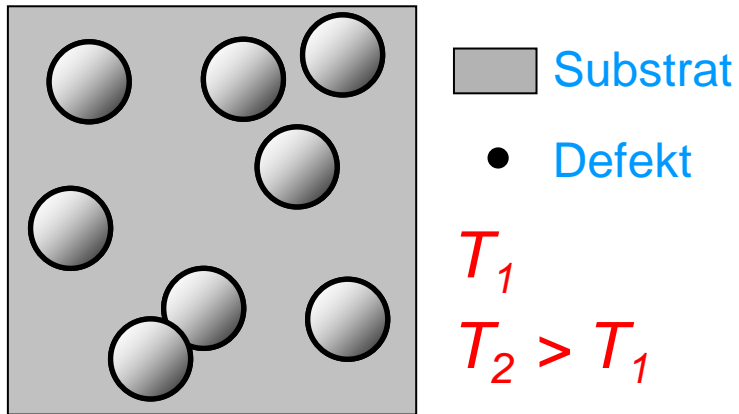


Die Variation der Beschichtungsrate R bei konstanter Substrattemperatur T_s erlaubt die Bestimmung der Partikelzahl im kritischen Keim, i

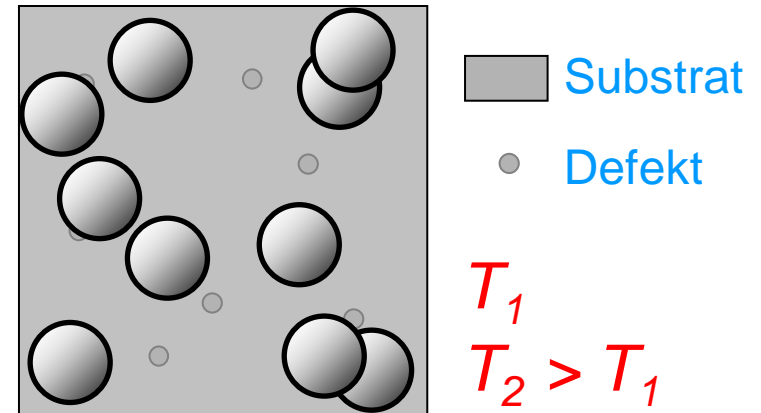
Das Kondensationsregime ist am "fractional power law", d. h. $p < 1$, zu erkennen.

Nukleationsszenarios

Heterogene Nukleation



Homogene Nukleation



Grenzen der Ratengleichungen

Die Ratengleichungen erlauben keine Aussage über

- **die Form der stabilen Inseln**
- **die Grössenverteilung der stabilen Inseln**
- **den Einfluss von Defekten auf die Nukleation**

da sie eine "mean field theory" sind, d. h. den Einfluss von Korrelationen in der Inselverteilung bzw. von speziellen Inselnformen auf die lokale Monomerdichte vernachlässigen.

Kinetische Monte Carlo Simulation

Kinetische Monte Carlo (KMC) Simulationen erlauben die Bestimmung

- **der Form der stabilen Inseln**
- **der Größenverteilung der stabilen Inseln**
- **des Einflusses von Defekten auf die Nukleation**

da sie einzig und allein die Elementarereignisse des Schichtwachstums (Deposition, Oberflächendiffusion, Desorption, Teilchenbindung) zur Simulation des Schichtaufbaues heranziehen.

Kinetische Monte Carlo Simulation

- **Definition von Ereignistypen**
- **Bestimmung der relativen Ereigniswahrscheinlichkeiten ("konditionale Wahrscheinlichkeiten")**
- **Auswahl eines Teilchens und Durchführung des Ereignisses**
- **Bestimmung des Zeitintervalles zwischen den spezifischen Ereignissen**

Vorteil: Jedes gewählte Ereignis ändert das System


Nachteil: Nicht alle Ereignistypen sind a priori bekannt; Algorithmus ist speicherintensiv

KMC: Prinzip I


Teilchenkonfigurationen und Ereignistypen :

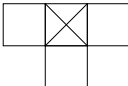
$$E_{\text{Diff}} = 0.4 \text{ eV}$$

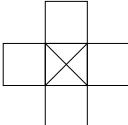
$$E_b = 0.2 \text{ eV}$$

 $v_1 = v_0 \exp[-(E_{\text{Diff}} / k_B T_S)] \equiv 1$

 $v_2 = v_0 \exp[-(E_{\text{Diff}} + E_b) / k_B T_S] \equiv 0,02 v_1$

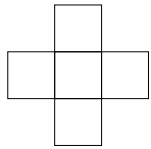
 $v_3 = v_0 \exp[-(E_{\text{Diff}} + 2E_b) / k_B T_S] \equiv 4 \cdot 10^{-4} v_1$

 $v_5 = v_0 \exp[-(E_{\text{Diff}} + 3E_b) / k_B T_S] \equiv 9 \cdot 10^{-6} v_1$

 $v_5 = v_0 \exp[-(E_{\text{Diff}} + 4E_b) / k_B T_S] \equiv 2 \cdot 10^{-7} v_1$

KMC: Prinzip II

Konditionale Wahrscheinlichkeiten



□ Ereignistypen:

Deposition: $1 \times 1,5 \cdot 10^{-3}$

Monomer-Diff.: 1×1

Dimer-Diff.: $4 \times 0,02$

Pentamer-Diff.: 1×10^{-7}

Normierung auf]0,1]



KMC: Prinzip III

Zeitschritt:

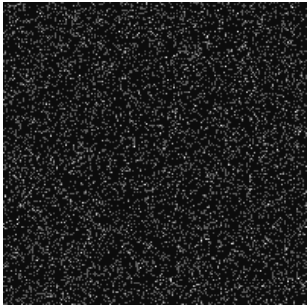
$$\Delta t_{\text{event}} = - \left\{ R + v_0 \left(\sum_n n_n \exp \left[- (E_{\text{Diff}} + nE_b) / (k_B T_S) \right] \right) \right\}^{-1} \ln r$$

r ... Zufallszahl $[0,1[$

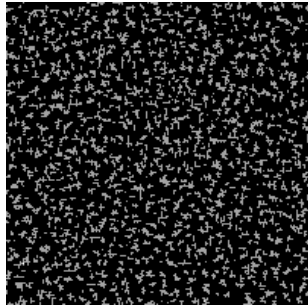
**n_n ... Anzahl der Monomere mit n nächsten
Nachbarn**

KMC – Resultate und Trends I

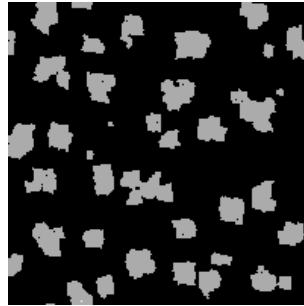
Variation der Substrattemperatur T_S



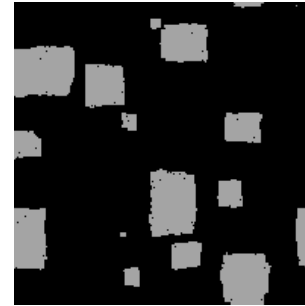
$T_S=10K$



300K



600K



700K

$R=1ML/s$
 $E_{Diff}=0.5 eV$
 $E_{Des}=1 eV$
 $E_b=0.5 eV$

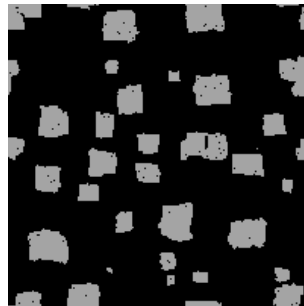
Variation Beschichtungsrate R



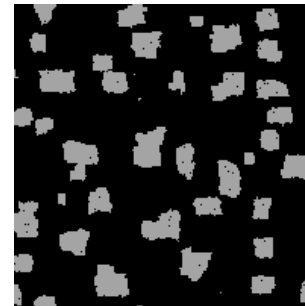
$R=0.5 ML/s$



1ML/s



5 ML/s



10 ML/s

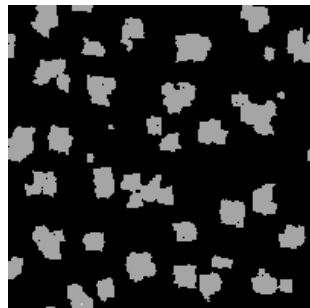
$T_S=700 K$
 $E_{Diff}=0.5 eV$
 $E_{Des}=1 eV$
 $E_b=0.5 eV$

KMC – Resultate und Trends II

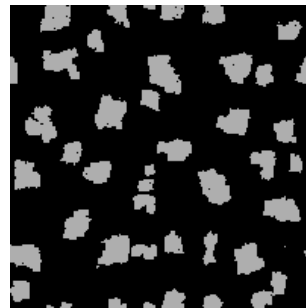
Variation der Desorptionsenergie E_{Des}



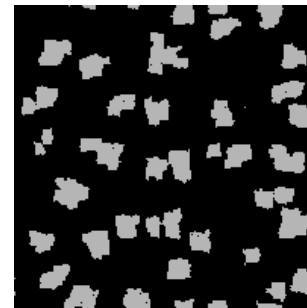
$E_{Des}=0.8$ eV



1 eV



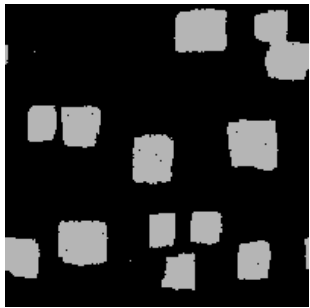
1.5 eV



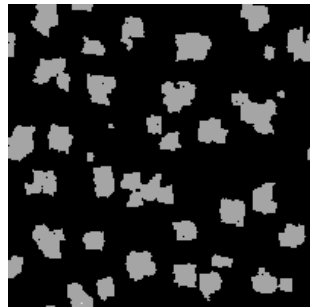
5 eV

$T_S=600$ K
 $R=1$ ML/s
 $E_{Diff}=0.5$ eV
 $E_b=0.5$ eV

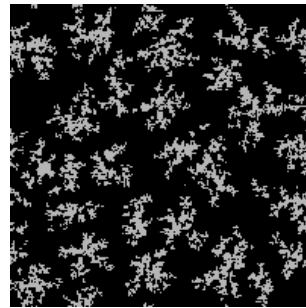
Variation der lateralen Bindungsenergie E_b



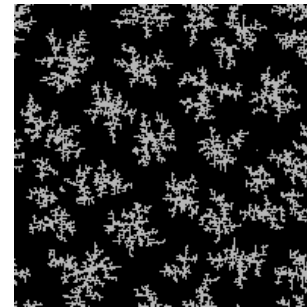
$E_{Lat}=0.3$ eV



0.5 eV



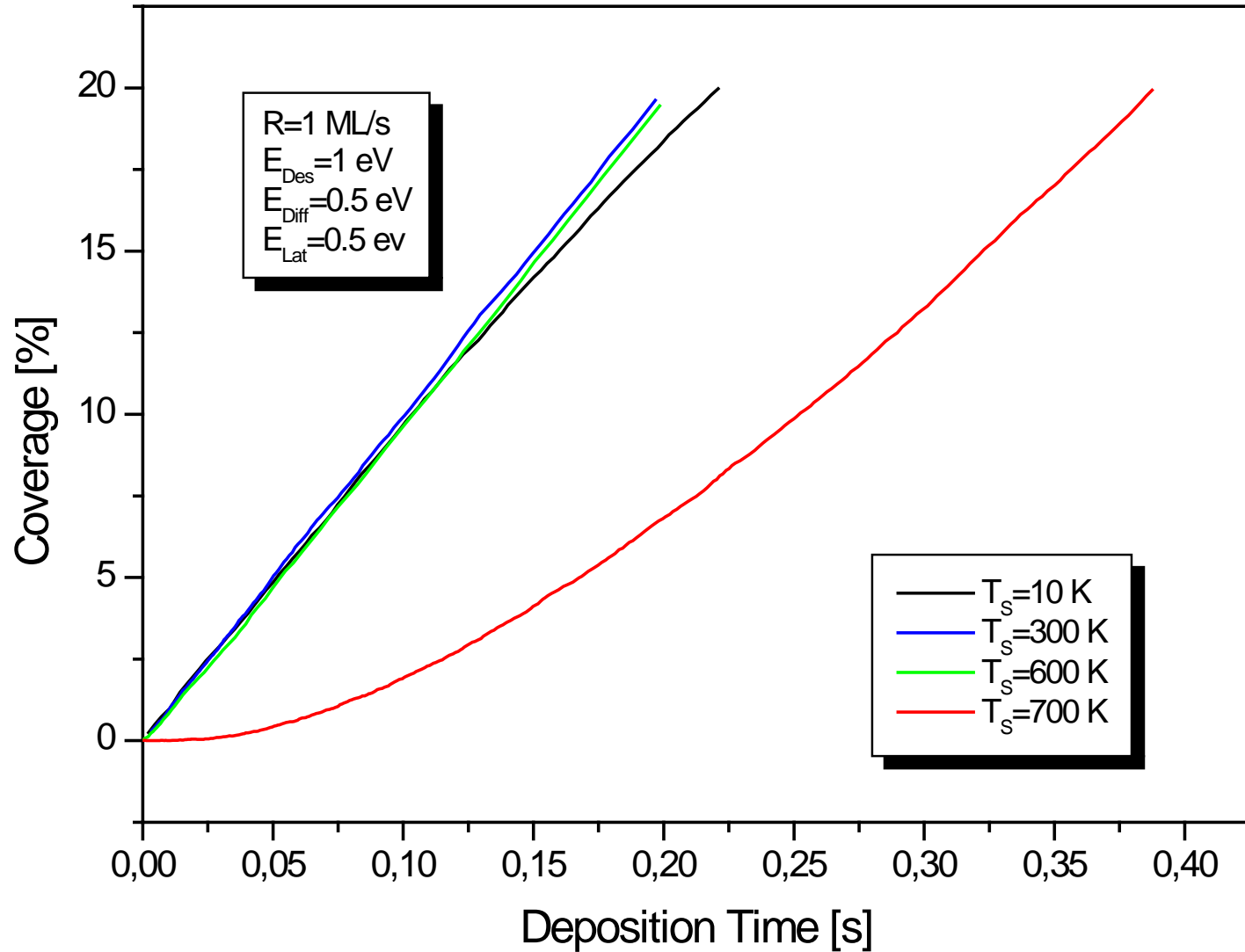
0.7 eV



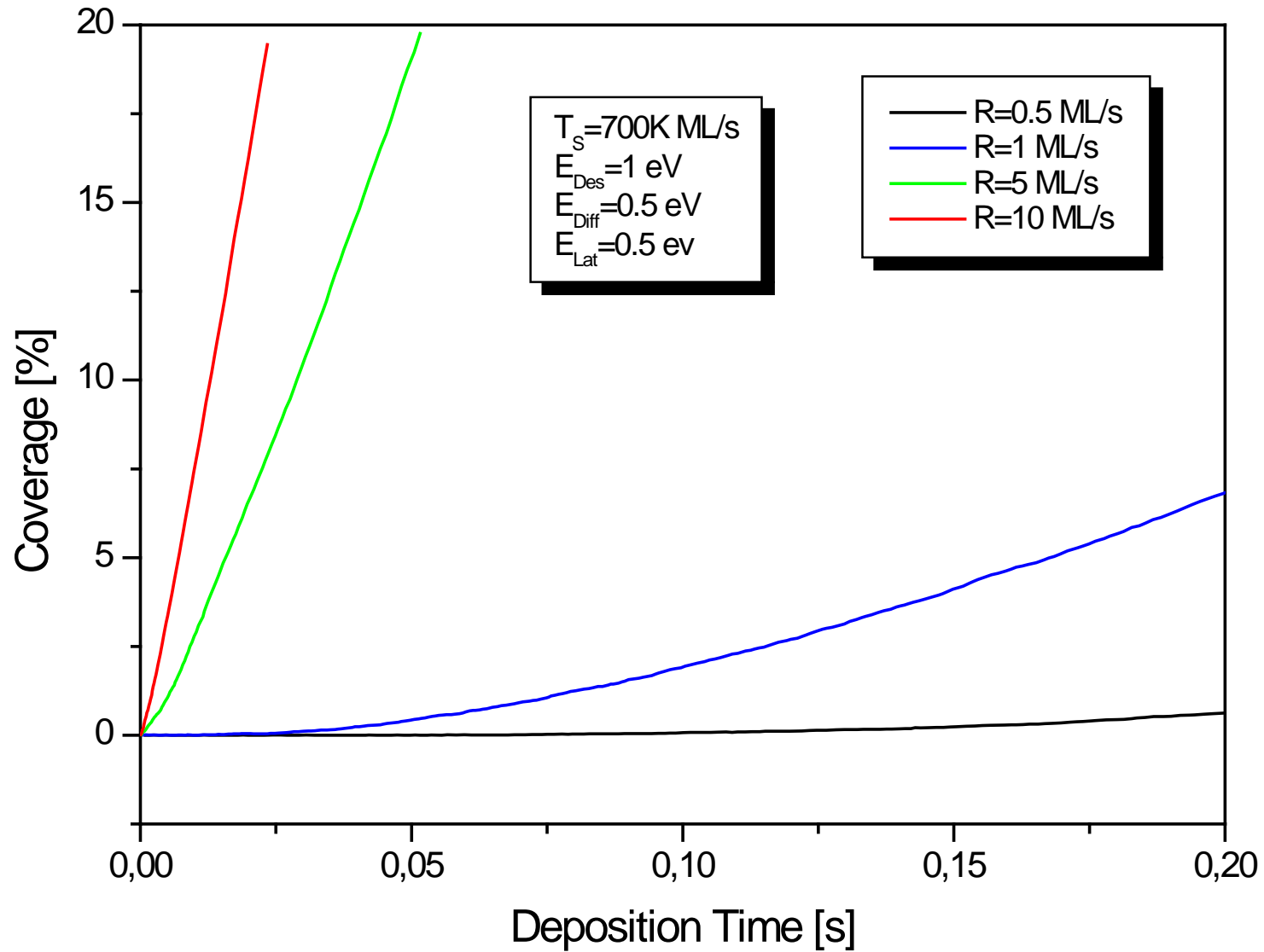
1.5 eV

$T_S=600$ K
 $R=1$ ML/s
 $E_{Diff}=0.5$ eV
 $E_{Des}=1$ eV

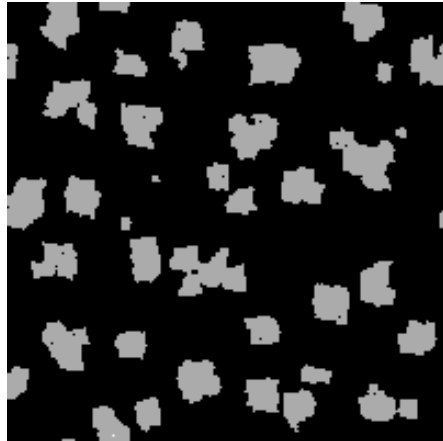
KMC – Temperaturvariation



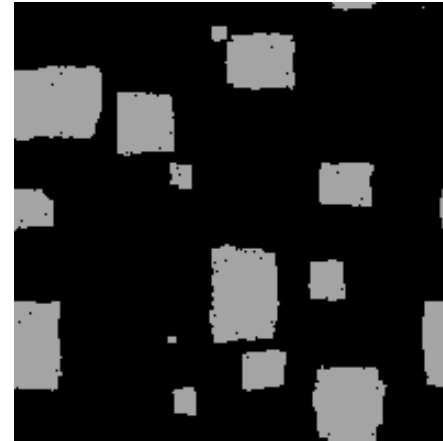
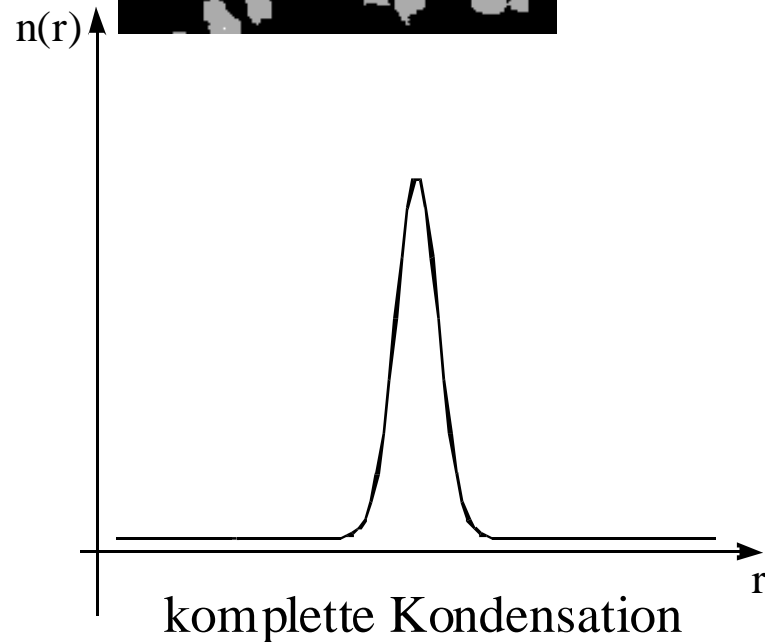
KMC – Ratenvariation



KMC – Inselgrößenverteilungen



$T_s=600K$



$T_s=700K$

