

3. Schichtaufbau, Schichtwachstum

3.1. Einleitung

Wenn Atome auf eine Festkörperoberfläche auftreffen, werden sie entweder unmittelbar (d.h. innerhalb der Zeit von etwa ein bis zwei Gitterschwingungen, ca. 10^{-13} s) reflektiert, oder sie geben genügend Energie an das Gitter ab und werden als sogenannte Adatome lose gebunden. Als Adatome diffundieren sie über die Oberfläche, bis sie entweder wieder desorbieren oder als stabiler Keim bzw. durch Anlagerung an bereits vorhandene Keime kondensieren.

Die Oberflächenbeweglichkeit der Adatome ist durch die Substrattemperatur, ihre kinetische Energie beim Auftreffen und die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Adatomen und den Substratomen gegeben. Ist diese Wechselwirkung stark, so erhält man eine hohe Keimdichte (Keime pro Flächeneinheit). Umgekehrt ergibt sich bei schwacher Wechselwirkung eine geringere Keimdichte. Durch die Anlagerung von weiteren Adatomen wachsen die Keime (bei konstant bleibender Keimdichte) zu Inseln, welche - je nach vorliegenden Bedingungen - zu einem mehr oder weniger zusammenhängenden Film koaleszieren.

3.2. Theorie

3.2.1. Atomistische Elementarprozesse an Oberflächen

Der erste wichtige atomistische Elementarprozess in der Beschichtungstechnologie ist die **Annäherung von Einzelatomen oder Molekülen an eine Oberfläche** mit der Auftreffrate R . Diese beträgt, wie bereits besprochen,

$$R = \frac{\beta p_0}{\sqrt{2\pi m k_B T_0}} \quad [m^2 s^{-1}] \quad (3.1)$$

wobei p_0 der Dampfdruck auf der Substratoberfläche und β ein Proportionalitätsfaktor ist. Weiters gilt:

m = Atom- oder Molekülmasse [kg]

T_0 = Quelltemperatur [K]

Bei Annäherung an eine kristalline Festkörperoberfläche treten diese Atome oder Moleküle mit den Oberflächenatomen in Wechselwirkung. In einem bestimmten vertikalen Abstand von der Oberfläche existiert in jeder beliebigen lateralen Position ein energetisches Minimum für das System Oberfläche/Einzelatom. Der absolute Wert dieses Minimums ist aber von der lateralen Position des Einzelatoms abhängig. Trägt man die Variation des Energieminimums über der lateralen Position des Einzelatoms auf, so erhält man die sogenannte Potentialenergieoberfläche (**P**otential **E**nergy **S**urface, PES).

Der zufällige Auftreffort koinzidiert meist nicht sofort mit einem energetischen Minimum in der Potentialenergieoberfläche. Innerhalb weniger Gitterschwingungen gibt das lose an der Oberfläche gebundene Atom allerdings seine kinetische Energie an das Kristallgitter ab und findet in dieser Zeit auch ein lokales Minimum der PES. Für Metallatome auf metallischen Oberflächen sind die Positionen maximaler Bindungsenergie (\equiv Minima der PES) meist ident mit Positionen möglichst hoher Koordinationszahl. Für Moleküle auf metallischen oder nichtmetallischen Oberflächen erlaubt die kompliziertere elektronische Struktur keine so eindeutigen Aussagen. Die Bindung eines Beschichtungsteilchens in einem Minimum der PES bezeichnet man als Adsorption. Typische Adsorptionsenergien E_a liegen bei $E_a \cong 1 - 2$ eV

Der zweite Elementarprozess, welcher beim Auftreffen eines einzelnen Atoms oder Moleküls (die Einzelbauelemente einer Schicht werden im Folgenden auch als Monomere bezeichnet) auf einer Oberfläche stattfindet, ist die **Abgabe der Energie des Monomers an den Festkörper**. Dieser Vorgang dauert einige Gitterschwingungen. Deren Frequenz ν_0 beträgt $10^{12} - 10^{13}$ Hz, das bedeutet, dass innerhalb einer Zeit von $\tau_0 = 10^{-13} - 10^{-12}$ s die Energie des auftreffenden Monomers dissipiert ist und aus dem freien Atom ein "Adsorbat" oder "Ad-Atom" entstanden ist. Die Frequenz ν_0 ist sozusagen die "Taktfrequenz" des Systems. Mit ihr wird den Monomeren an der Oberfläche thermische Energie aus dem Phononenspektrum des Festkörpers zugeführt. Diese "getaktete" Energiezufuhr beeinflusst alle weiteren atomistischen Elementarprozesse.

Die adsorbierten Teilchen befinden sich in einem zweidimensionalen Phasenzustand. Sie sind an der Oberfläche gebunden, aber in der Fläche sind sie durch die beschriebene Energiezufuhr durch Gitterschwingungen relativ leicht verschiebbar.

Um solche Bewegungen durchführen zu können, müssen die Adatome die Potentialberge der PES überwinden. Das Überwinden eines solchen Potentialberges geschieht mit einer Frequenz

$$\nu_d = \nu_0 e^{-E_d / (k_B T_S)} \quad (3.2)$$

E_d = Aktivierungsenergie [J], entspricht der Höhe der Potentialberge in der PES
 T_S = Substrattemperatur [K].

Zwischen zwei Diffusionsereignissen vergeht daher die Zeit

$$\tau_d = 1 / \nu_d = \nu_0^{-1} e^{E_d / (k_B T_S)} \quad (3.3)$$

Eine unkorrelierte Abfolge von Sprüngen eines Monomers von einem Minimum der PES zu einem Nachbarminimum bildet den dritten Elementarprozess, die sogenannte **Oberflächendiffusion**. Eine Abfolge unkorrelierter Sprünge wird auch als "Random Walk" oder "Brownsche Bewegung" bezeichnet und ist in Abb. 3. 1. für ein regelmäßiges quadratisches Gitter von Adsorptionsplätzen dargestellt.

$$D = a^2 \nu_0 e^{-E_d / (k_B T_S)} \text{ [m}^2 \text{s}^{-1}\text{]} \quad (3.7)$$

Das entspricht genau Gl. 3.6, wenn N als die Anzahl der Sprünge pro Sekunde interpretiert wird, welche durch die Diffusionsfrequenz $\nu_d = \nu_0 e^{-E_d / (k_B T_S)}$ gegeben ist. Die Strecke, welche ein Monomer an der Oberfläche in einer Zeit τ zurücklegt ist daher intuitiv einsichtig durch die "Einstein-Beziehung"

$$l = \sqrt{D\tau} \quad (3.8)$$

gegeben.

Der vierte und letzte atomistische Elementarprozess ist schließlich die Möglichkeit der Loslösung von adsorbierten Monomeren, die sogenannte **Desorption**. Wie bei der Oberflächendiffusion muss dafür aus dem thermischen Reservoir des Festkörpers die sogenannte Desorptionsenergie E_{des} aufgebracht werden. E_{des} entspricht genau der Adsorptionsenergie E_a allerdings mit umgekehrten Vorzeichen. Desorptionereignisse treten mit einer Frequenz

$$\nu_{des} = \nu_0 e^{-E_{des} / (k_B T_S)} \quad (3.9)$$

auf. Die mittlere Zeitdauer zwischen zwei Desorptionereignissen (Reevaporationszeit), τ_{des} , ist daher gegeben durch

$$\tau_{des} = 1 / \nu_{des} = \nu_0^{-1} e^{E_{des} / (k_B T_S)}. \quad (3.10)$$

Während die Auftrefferate R unabhängig von den Gegebenheiten am Substrat gewählt werden kann, so sind ν_0 , ν_d und ν_{des} stark von der Substrattemperatur T_S abhängig, wie Tabelle 3.1. für Werte von $E_d = 0.2 \text{ eV}$ und $E_{des} = 2 \text{ eV}$ zeigt.

	Phononenfrequenz		Diffusionsfrequenz		Desorptionsfrequenz	
	ν_0 [Hz]	τ_0 [s]	ν_d [Hz]	τ_d [s]	ν_{des} [Hz]	τ_{des} [s]
$T_S = 300\text{K}$	$10^{12} - 10^{13}$	$10^{-13} - 10^{-12}$	$2,2 \cdot 10^9$	$4,6 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-21}$	$8,2 \cdot 10^{20}$
$T_S = 600\text{K}$	$10^{12} - 10^{13}$	$10^{-13} - 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	$9,5 \cdot 10^{-12}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^4$
$T_S = 900\text{K}$	$10^{12} - 10^{13}$	$10^{-13} - 10^{-12}$	$3,8 \cdot 10^{11}$	$2,6 \cdot 10^{-12}$	31	0,03

Tab. 3.1.: Zeitskalen der atomistischen Elementarereignisse. $E_d = 0.2 \text{ eV}$, $E_{des} = 2 \text{ eV}$.

τ_d und τ_{des} wurden für $\nu_0 = 5 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$ berechnet

Tabelle 3. 1. zeigt deutlich die extrem unterschiedlichen Zeitmasstäbe, in denen die einzelnen Elementarereignisse ablaufen. Besonders wichtig ist dabei der Unterschied zwischen τ_d und τ_{des} . Dieser ermöglicht nämlich die Unterscheidung von sogenannten "Kondensationsregimes", wie sie im folgenden Abschnitt kurz behandelt werden sollen.

3.2.2. Kondensationsregimes

3.2.2.1. Komplette Kondensation

Bei geringen Substrattemperaturen kann τ_{des} extrem groß sein, während τ_d im Bereich von einigen Piko- bis Nanosekunden liegt (siehe Tab. 2.1. , $T_S=300$ oder 600 K). In diesem Fall verbleiben alle deponierten Monomere auf der Oberfläche und führen so lange Diffusionsbewegungen durch, bis sich zwei oder mehrere Monomere treffen und einen sogenannten Keim bilden. Es gibt praktisch keine Desorptionsergebnisse, die deponierte Gesamtmaterialmenge wächst linear an.

3.2.2.2. Inkomplette Kondensation

Bei hoher Substrattemperatur kommt τ_{des} in die Größenordnung von Zehntel- bis Hundertstelsekunden. Obwohl die Diffusionsfrequenz immer noch sehr hoch ist, können Monomere desorbieren bevor sich Keime gebildet haben. Die durchschnittliche Distanz zwischen Adsorptionspunkt und Desorptionspunkt ist die Diffusionslänge l

$$l = \sqrt{D\tau_{des}} = ae^{(E_{des}-E_d)/2k_B T_S} . \quad (3.11)$$

Die Beweglichkeit des adsorbierten Atoms wird durch die Größen D , τ_{des} und l vollständig beschrieben. Die Desorptionsrate R_{des} der Adatome ist dann gegeben durch

$$R_{des} = n_1 v_0 e^{-(E_{des}/k_B T_S)} = n_1 / \tau_{des} \quad (3.12)$$

wobei n_1 die Oberflächenkonzentration der Adatome [$\text{Atome}\cdot\text{m}^{-2}$] ist.

Vor der Keimbildung und bei geringer Keimdichte ist n_1 konstant, da sich durch die häufigen Desorptionsergebnisse ein sogenanntes "Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht" einstellt. Auch kann bis zur Bildung des ersten Keimes eine lange Zeit vergehen, in der sich nur Monomere an der Oberfläche befinden. Dieses Phänomen wird als "verzögerte Keimbildung (Nukleation)" bezeichnet.

Die Mechanismen der Keimbildung sollen im folgenden Abschnitt detaillierter behandelt werden.

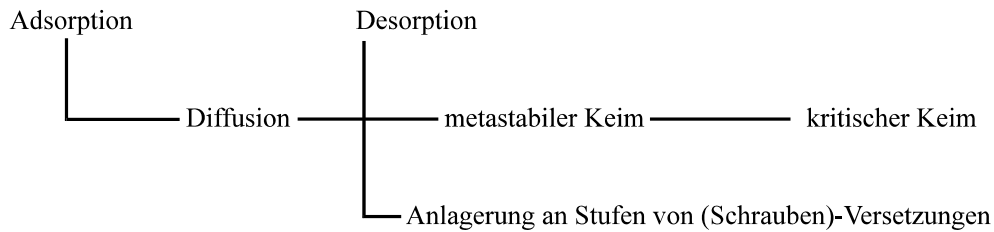
3.2.3. Keimbildung (Nukleation)

3.2.3.1. Allgemeines

Im Gleichgewichtszustand (Sättigungsdruck p_s über dem Substrat) halten sich Adsorptions- und Desorptionsvorgänge die Waage. Will man ein Schichtwachstum erzwingen, muss die Anzahl der Adsorptionsergebnisse über der Anzahl der Desorptionsergebnisse liegen. Dies erreicht man durch Erhöhung des Dampfdruckes p_0 über den Sättigungsdampfdruck p_s .

Ein Teil der adsorbierten Atome bildet Keime, das sind Mehrteilchenaggregate, welche energetisch günstiger sind als adsorbierte Monomere. Diese können allerdings immer noch durch Freisetzung von einzelnen Atomen aus dem Mehrteilchenverband zerfallen. Es muß erst eine bestimmte Keimgröße (kritischer Keim) überschritten werden, welche jenen Schwellwert für die Größe eines Aggregates darstellt, ab dem es günstiger für das Aggregat ist weiterzuwachsen als durch Zerfall zu schrumpfen.

Für den Einbau von Atomen in eine Festkörperoberfläche gilt daher das Schema:



Nach diesem Schema durchlaufen die von der Oberfläche eingefangenen Partikel den adsorbierten Zustand, dem somit eine Schlüsselrolle beim Verständnis von Wachstumsfragen zufällt. Mit dem Vorrat an adsorbierten Teilchen werden drei Prozesse in Gang gesetzt, die im allgemeinen gleichzeitig ablaufen:

- 1.) Desorption
- 2.) Keimbildung und Keimwachstum
- 3.) Wandern von Versetzungsstufen

Bei der Keimbildung sind zwei Fälle zu unterscheiden: die **homogene Keimbildung**, d. h. es treffen nur Atome der kondensierenden bzw. kristallisierenden Phase miteinander zusammen und bilden Mehrteilchenaggregate. Bei der **heterogenen Keimbildung** erfolgt die Nukleation an Defekten des Substrates wie z. B. Punktdefekten, Stufen oder chemisch adsorbierten Verunreinigungen.

Zur quantitativen Beschreibung der Keimbildung sollen zwei Modelle vorgestellt werden: das "Tröpfchen"-Modell und das Teilchen-Modell.

3.2.2.2. Tröpfchen-Modell

Die ersten Ansätze für eine Theorie der Keimbildung wurden bereits sehr früh gelegt (1930-1940). Für dieses Modell wird angenommen, dass die entstehenden Keime Bulk-Eigenschaften aufweisen; d.h. die Werte für die Oberflächenspannung und Verdampfungsenthalpie entsprechen denen des massiven Materials.

Um die Frage der Keimbildung näher zu untersuchen, soll zunächst eine weitgehend stufenfreie Substratoberfläche, auf der sich n_{ads} adsorbierte Atome befinden, betrachtet werden. Manchmal werden zwei adsorbierte Atome zusammenstoßen und Adsorptionskomplexe bilden, die bereits fester an die Oberfläche gebunden sind als die adsorbierten Einzelatome. Die zwei gebundenen Atome bilden einen sogenannten metastabilen unterkritischen Keim. An diesen unterkritischen Keim können sich natürlich weitere Atome anlagern. Ab einer bestimmten Größe kann der Keim durch eine weitere Anlagerung stabil werden (kritischer Keim).

Kritischer Keim

Zur Bestimmung des Radius r^* eines kritischen Keimes sind folgende Annahmen notwendig:

r = mittlere lineare Dimension des Keimes (kugelförmiges "Tröpfchen")

$a r^2$ = Oberfläche des Keimes, die der Dampfphase ausgesetzt ist

$b r^2$ = Kontaktfläche zwischen dem Keim und dem Substrat

$c r^3$ = Volumen des Keimes

σ_1 = Oberflächenspannung (freie Energie) des Keimes

σ_2 = freie Energie zwischen Keim und Substrat

σ_3 = Oberflächenspannung (freie Energie) des Substrates

ΔG_V = Kondensationsenthalpie des Beschichtungsmaterials

Die gesamte freie Energie ΔG eines Keimes beträgt dann

$$\Delta G = cr^3 \Delta G_V + ar^2 \sigma_1 + br^2 \sigma_2 - br^2 \sigma_3 \quad [J] \quad (3.13)$$

mit

$$\Delta G_V = \frac{kT}{V} \ln \frac{R_{des}}{R} = \frac{kT}{V} \ln \frac{p_s}{p_o} \quad [J \cdot m^{-3}] \quad (3.14)$$

V = Volumen eines Beschichtungsteilchens [m^3]

R = Auftreffrate der Beschichtungsteilchen

R_{des} = Desorptionsrate

p_s = Sättigungsdampfdruck

p_o = Dampfdruck des Beschichtungsmaterials über der Oberfläche

Unter der Annahme, dass sich die Formen und die freien Energien der Keime nicht mit deren Größe ändern, ergibt sich nach Differentiation und Null setzen $\delta \Delta G / \delta r = 0$ für den Radius r^* und die freie Energie ΔG^* eines kritischen Keimes

$$r^* = \frac{-2(a\sigma_1 + b\sigma_2 - b\sigma_3)}{3c\Delta G_V} \quad (3.15)$$

$$\Delta G^* = \frac{4(a\sigma_1 + b\sigma_2 - b\sigma_3)^3}{27c^2(\Delta G_V)^2} \quad (3.16)$$

Die Abhängigkeit der freien Energie ΔG eines Keimes von dessen Größe ist schematisch in Abb. 3.2. dargestellt. Die Bedingung für die maximale freie Energie ist verbunden mit minimaler Stabilität des Keimes und ist beim kritischen Radius r^* gegeben. Für Werte von $r > r^*$ überwiegt der r^3 -Term (Volumensanteil), was zu stabilen Keimen mit großen Radien führt.

Wenn ein zusätzliches Atom auf einen kritischen Keim trifft, wird dieser noch stabiler und die Wahrscheinlichkeit, dass er in Einzelatome dissoziiert, sinkt. Desorbiert jedoch ein Atom von einem kritischen Keim, so zerfällt dieser mit hoher Wahrscheinlichkeit. Für die

Kondensation einer permanenten Schicht ist daher die Bildung von Keimen mit einem Radius $r > r^*$ notwendig.

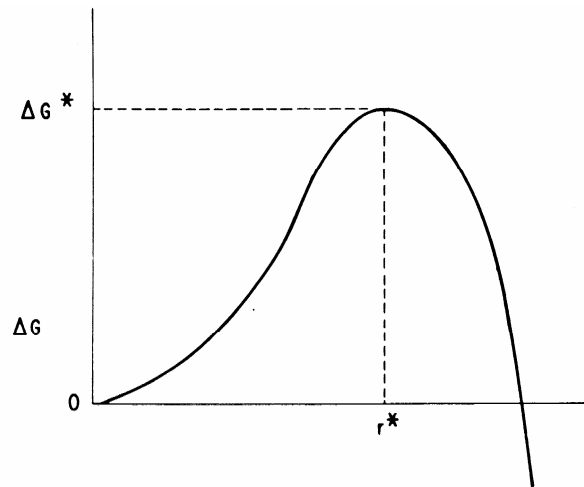


Abb. 3.2.: Freie Energie der Keimbildung in Abhängigkeit von der Größe des Keimes [5, p. 8-9]

Nukleationsrate

Das weitere Wachstum von kritischen Keimen kann einerseits durch direkten Einfang von Atomen aus der Gasphase und andererseits durch Kollisionen mit adsorbierten Monomeren (Adatomen), welche über die Oberfläche diffundieren, geschehen. Wenn nur ein relativ kleiner Anteil der Substratoberfläche mit kritischen Keimen bedeckt ist, überwiegt letzterer Mechanismus.

Der Einfang von Adatomen durch Keime hängt von der Keimdichte und der Kollisionsfrequenz zwischen Adatomen und Keimen ab. Diese Kollisionsfrequenz kann für das Kondensationsregime der inkompletten Kondensation leicht abgeschätzt werden.

Im Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht, für welches sich die Anzahl der an der Oberfläche adsorbierten Monomere n_1 nicht ändert, gilt:

$$\frac{dn_1}{dt} = 0 = R - n_1 \cdot \nu_0 \exp\left[-\frac{E_{des}}{k_B T_S}\right], \quad (3.17)$$

n_1 = absolute Anzahl der Monomere (Einzelatome) an der Oberfläche

R = Beschichtungsrate

Damit folgt die Zahl der an der Oberfläche adsorbierten Atome:

$$n_1 = \frac{R}{\nu_0} \exp\left[\frac{E_{des}}{k_B T_S}\right] \quad (3.18)$$

Sieht man weiters vom direkten Aufprall von Atomen auf den kritischen Keim mit dem Radius r^* ab, so können Teilchen nur durch Oberflächendiffusion am kritischen Keim angelagert werden. Jenes Einzelatom, welches aus dem kritischen Keim einen überkritischen Keim (bzw. eine "stabile Insel") macht, kann, wenn der Oberflächendifusionsprozess nur aus Sprüngen mit einer Länge von einer Gitterkonstante besteht, nur aus einem Kreisring der Breite a um den kritischen Keim stammen. Dieser Kreisring wird als "Einfangzone" bezeichnet. (Siehe Abb. 3.3.)

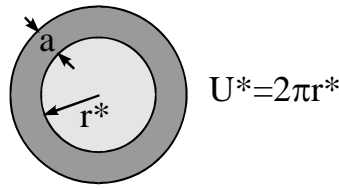


Abb. 3.3.: Schematische Darstellung der Einfangzone (dunkelgrau) um einen kritischen Keim im Tröpfchenmodell
a = Gitterkonstante
r* = Radius des kritischen Keimes
U* = Umfang des kritischen Keimes

Die Fläche der Einfangzone ist gegeben durch $U^* \cdot a = 2\pi r^* a$, die Auftrefffrequenz der Einzelatome am kritischen Keim, ν , ist gegeben durch

$$\nu = n_1 \nu_0 \exp\left[-\frac{E_d}{k_B T_S}\right]. \quad (3.19)$$

Im Gleichgewicht mit dem Monomerfeld ergibt sich aus der chemischen Kinetik für die Anzahl der kritischen Keime mit dem Radius r^*

$$n(r^*) = n_1 \exp\left[-\frac{\Delta G(r^*)}{k_B T_S}\right] = n_1 \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{k_B T_S}\right]. \quad (3.20)$$

Die Bildungsrate überkritischer Keime, I , ergibt sich daher aus dem Produkt:

Anzahl der kritischen Keime \times
 Auftreffrate von Atomen aus dem Diffusionsfeld \times
 Fläche der Einfangzone

zu:

$$\begin{aligned} I &= \frac{R}{\nu_0} \exp\left[\frac{E_{des}}{k_B T_S}\right] \cdot \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{k_B T_S}\right] \cdot n_1 \cdot \nu_0 \exp\left[-\frac{E_d}{k_B T_S}\right] \cdot U^* \cdot a = \\ &= U^* \cdot a \cdot R \cdot n_1 \cdot \exp\left[\frac{E_{des} - E_d - \Delta G^*}{k_B T_S}\right] \end{aligned} \quad (3.21)$$

Gl. 3.21. hängt über ΔG^* sehr stark von der Nukleationskinetik (Übersättigung) - und damit von den Beschichtungsparametern - ab (siehe Abb. 3.4.). Willkürlich wird die Grenze für das Einsetzen einer Schichtbildung bei einem Keim pro $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ angenommen.

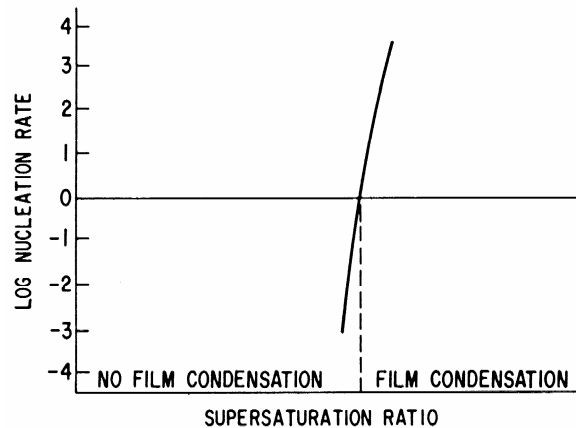


Abb. 3.4.: Nukleationsrate in Abhängigkeit von der Übersättigung (Tröpfchenmodell)
[5, p. 8-10]

Experimentelle Ergebnisse zeigen jedoch, dass ein kritischer Keim auch aus sehr wenigen Atomen (im Extremfall ist das nur ein Teilchen) gebildet werden kann. Dafür gelten jedoch die Annahmen des Tröpfchenmodells nicht mehr.

3.2.3.3. Teilchen-Modell

Der prinzipielle Unterschied des Teilchen-Modells zum Tröpfchen-Modell liegt in der Einführung der Energie E_i , welche die Dissoziierungsenergie eines Keimes mit i Atomen beim Zerfall in i adsorbierte Monomere darstellt. Diese Energie entspricht dem Term ΔG im Tröpfchen-Modell, welcher die freie Energie bei der Bildung eines Keimes aus der Gasphase beschreibt.

Auch im Falle des atomistischen Teilchenmodells wird Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht vorausgesetzt, der Ausdruck für n_1 bleibt also gleich. Der Übergang von i an der Oberfläche adsorbierten Einzelatomen zu einem i -atomigen Aggregat wird allerdings durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben. Für schwache Konzentrationen (was dem Fall einer geringen Monomerdichte an der Oberfläche entspricht) sei dieses kurz hergeleitet:

Man betrachtet eine allgemeine Reaktion der Form



Die Reaktionsgeschwindigkeiten v_1 und v_2 ergeben sich dann zu:

$$v_1 = k_1 c_A c_B \quad \text{und} \quad (3.23)$$

$$v_2 = k_2 c_C c_D \quad (3.24)$$

$k_{1,2}$ = Geschwindigkeitskonstanten
 $c_{A,B,C,D}$ = Konzentrationen

Im Gleichgewicht gilt $v_1=v_2$, also

$$k_1 c_A c_B = k_2 c_C c_D \quad \text{oder}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = K_c = \frac{c_C c_D}{c_A c_B} \quad (3.25)$$

Im Falle einer stöchiometrischen Reaktion der Form



gilt

$$v_1 = \overbrace{k_1 c_A \cdot \dots \cdot c_A}^a \overbrace{c_B \cdot \dots \cdot c_B}^b \text{ und} \quad (3.27)$$

$$v_2 = \overbrace{k_2 c_C \cdot \dots \cdot c_C}^c \overbrace{c_D \cdot \dots \cdot c_D}^d, \text{ also} \quad (3.28)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = K_c = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \quad (3.29)$$

Die Reaktionskonstante K_c ist über die Thermodynamische Beziehung

$$\Delta E = -k_B T \ln K_c \quad (3.30)$$

mit der Energie verknüpft, welche bei der Reaktion frei wird oder verbraucht wird.

Im Falle der Inselbildung beim Schichtwachstum lässt sich das Massenwirkungsgesetz folgendermaßen formulieren:

Reaktionsgleichung:

$$i \cdot n_1 \leftrightarrow I \cdot n_i, \quad (3.31)$$

das heißt n Einzelatome aggregieren zu einem Cluster aus i Atomen.

Konzentrationen:

$$c_1 = \frac{n_1}{N_0} \quad (3.32)$$

$$c_i = \frac{n_i}{N_0} \quad (3.33)$$

mit: $N_0 =$ Anzahl der möglichen Adsorptionsplätze.

Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{n_i}{N_0} / \left(\frac{n_1}{N_0} \right)^i = K_c = \exp \left[-\frac{\Delta E}{k_B T_s} \right]. \quad (3.34)$$

Es ist für i Monomere immer energetisch günstiger, ein i -Teilchen-Aggregat zu bilden, da freie Valenzen abgesättigt werden. Somit kann ΔE negativ gesetzt werden und es gilt $-\Delta E = E_i$, wobei E_i der Energiegewinn bei der Bildung eines i -Teilchenaggregates ist.

Die weitere Vorgangsweise zur Bestimmung der Keimbildungsrate ist völlig analog zum Tröpfchenmodell. Zunächst wird wieder die Einfangzone der Breite a (Gitterkonstante) um das i -Teilchen-Aggregat (i =krit. Keimgröße) bestimmt (Abb. 3.5.):

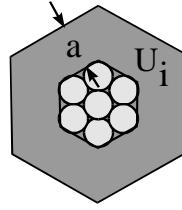


Abb. 3.5.: Schematische Darstellung der Einfangzone (dunkelgrau) um einen kritischen Keim im Teilchenmodell
a = Gitterkonstante
U_i = Umfang des kritischen Keimes aus *i* Einzelteilchen

Wiederum ergibt sich die Bildungsrate überkritischer Keime, *I*, aus dem Produkt:

Anzahl der kritischen Keime **x**
 Auftreffrate von Atomen aus dem Diffusionsfeld **x**
 Fläche der Einfangzone,

wobei die Anzahl der kritischen Keime jetzt allerdings aus dem Massenwirkungsgesetz folgt und sich mit

$$n_1 = \frac{R}{v_0} \exp\left[\frac{E_{des}}{k_B T_S}\right] \quad (3.35)$$

zu

$$n_i = N_0 \cdot \left(\frac{n_1}{N_0}\right)^i \cdot \exp\left[\frac{E_i}{k_B T_S}\right] = \frac{I}{N_0^{i-1}} \cdot \left(\frac{R}{v_0}\right)^i \exp\left[\frac{i \cdot E_{des} + E_i}{k_B T_S}\right] \quad (3.36)$$

ergibt. Die Keimbildungsrate *I* ist dann

$$\begin{aligned} I &= U_i \cdot a \cdot n_i \cdot n_1 \cdot v_0 \exp\left[-\frac{E_d}{k_B T_S}\right] = \\ &= U_i \cdot a \cdot \frac{I}{N_0^{i-1}} \cdot \left(\frac{R}{v_0}\right)^i \exp\left[\frac{i \cdot E_{des} + E_i}{k_B T_S}\right] \cdot \frac{R}{v_0} \exp\left[\frac{E_{des}}{k_B T_S}\right] \cdot v_0 \exp\left[-\frac{E_d}{k_B T_S}\right] = \\ &= U_i \cdot a \cdot N_0 \cdot R \cdot \left(\frac{R}{N_0 v_0}\right)^i \exp\left[\frac{(i+1) \cdot E_{des} + E_i - E_d}{k_B T_S}\right] \end{aligned} \quad (3.37)$$

für das Teilchenmodell.

Bei sehr hohen Übersättigungen kann der kritische Keim auch nur ein Atom enthalten und es gilt $E_i = 0$ (d.h. ein zweiatomiger Keim ist der kleinste stabile Keim!). Aus Gl. 3.37. kann die Temperatur T_i gewonnen werden, bei der sich stabile *i*-atomige Keime bilden (siehe auch Abb. 3.6.).

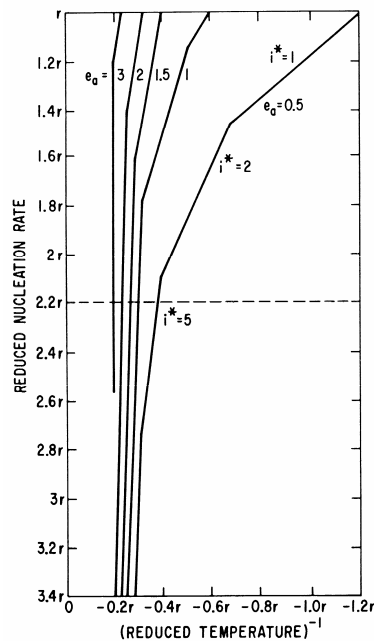


Abb. 3.6.: Nukleationsrate als Funktion der inversen Temperatur [5, p. 8-14]

3.2.4. Schichtwachstum

Aus den Theorien für die Keim- und Schichtbildung sowie aus umfangreichen Beobachtungen (in-situ-Beschichtungsversuchen) im Transmissions-Elektronenmikroskop kann der Ablauf bei der Ausbildung eines kontinuierlichen Filmes in folgende Abschnitte unterteilt werden.

1. Bildung von adsorbierten Monomeren
2. Bildung von unterkritischen Keimen ("Embryos") verschiedener Größe
3. Bildung von kritischen Keimen (Nukleationsphase)
4. Wachstum der kritischen zu überkritischen Keimen (unter Verarmung der Monomere in der Einfangzone)
5. In Konkurrenz zu Punkt 4 tritt Nukleation von kritischen Keimen in Gebieten auf, die nicht an Monomeren verarmt sind
6. Keime berühren einander und Koaleszenz setzt ein (die entstehende Insel nimmt weniger Platz in Anspruch, sodass Nukleationspunkte wieder frei werden)
7. Monomere adsorbieren an diesen freien Plätzen ("Sekundäre Nukleation")
8. Große Inseln wachsen zusammen (dabei entstehen Löcher und Kanäle zwischen diesen Gebieten)
9. Diese Löcher und Kanäle werden durch die sekundäre Nukleation aufgefüllt und eine durchgehende Schicht entsteht

Einige dieser Schritte sind in Abb. 3.7. schematisch dargestellt.

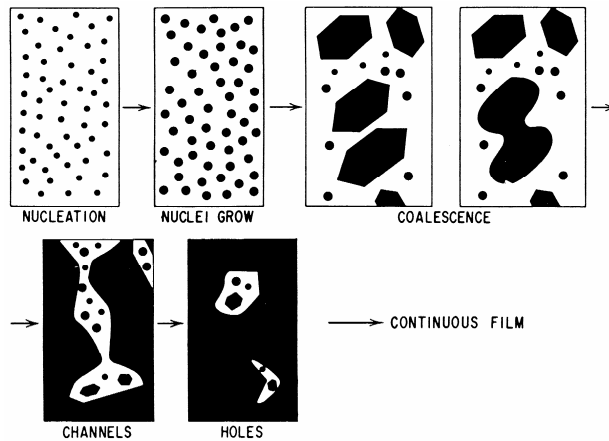


Abb. 3.7.: Schematische Darstellung der Phasen des Schichtwachstums [5, p. 8-33]

In Abb. 3.8. ist das Zusammenwachsen (Koaleszenz) zweier Keime zu sehen.

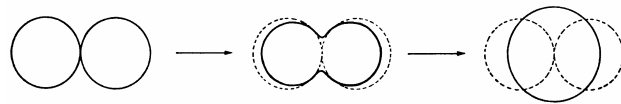


Abb. 3.8.: Formänderung während Koaleszenz [5, p. 8-33]

Bei hohen Aktivierungsenergien ist die Keimbildung bei niedrigen Übersättigungen ein seltener Vorgang. Andererseits sinkt bei extrem hoher Übersättigung die Anzahl der Atome im kritischen Keim unter eins ab, d.h. jedes adsorbierte Atom ist bereits ein Wachstumskeim. Eine Aufteilung des Teilcheneinbaues in Adsorption und Keimbildung ist dann natürlich nicht mehr gerechtfertigt. So können beispielsweise Oberflächenverunreinigungen die Keimform deutlich verändern. Dies läßt sich qualitativ bereits am Tröpfchenmodell studieren. Hierbei wird der Keim als Tropfen auf dem Substrat betrachtet, dessen Kontaktwinkel θ zum Substrat durch die Oberflächenenergien E_{OD} , E_{KO} und E_{KD} gegeben ist (siehe Abb. 3.9.).

Es gilt

$$E_{OD} = E_{KO} + E_{KD} \cos \theta \quad (3.38)$$

wobei O, D und K die Indizes für Oberfläche, Dampf und Keim sind.

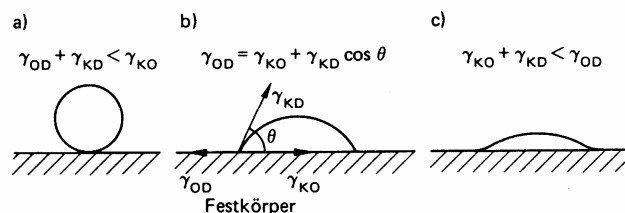


Abb. 3.9.: Benetzungcharakteristika von Substratoberflächen [3, p. 190]

a keine Benetzung ($\theta = 180^\circ$); **b** teilweise Benetzung ($0^\circ < \theta < 180^\circ$)

c Totale Benetzung ($\theta = 0^\circ$)

Bei idealer Keimbildung ist $E_{OD} = E_{KD}$, $E_{KO}=0$ und $\theta = 0$, d.h. die Oberfläche der entstehenden Schicht bzw. des Keimes ist parallel zum Substrat.

Verunreinigungen an der Oberfläche (reale Oberflächen) führen oft zu einer Verringerung von E_{OD} und damit zu einem Kontaktwinkel $\theta > 0$. Der Keim nimmt etwa Kalottenform an, wenn die Oberflächenenergie isotrop ist.

3.2.4.1. Wachstumsmoden

Wachstum über monoatomare Stufen wird **zwei dimensionales Wachstum** genannt (**Frank-van-der-Merwe Wachstumsmodus**), während Wachstum über tröpfchenförmige Keime als **dreidimensionales Wachstum (Volmer-Weber Wachstumsmodus)** bezeichnet wird. Diese beiden Wachstumsmoden sind in Abb. 3.10 gezeigt. Zwischen diesen beiden Extremen existiert eine Vielzahl von Zwischenformen, die kollektiv als **Stranski-Krastanov Wachstunsmoden** bezeichnet werden.

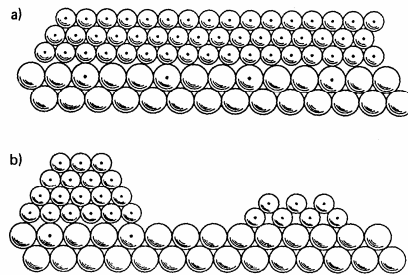


Abb. 3.10.: Wachstumsformen [3, p. 190]:

- a** Zweidimensionales Wachstum (Atomlage auf Atomlage)
- b** Dreidimensionales Wachstum (Inseln)

3.3. Weiterführende Konzepte zur Beschreibung des Beschichtungsvorganges

3.3.1. Ratengleichungen

Im Vorhergehenden wurde das Zusammentreffen einzelner adsorbierter Atome, die Nukleation und das Inselwachstum streng genommen nur für ein einzelnes Mehrteilchenaggregat beschrieben. Diese Vereinfachung konnte durch die Beschränkung aller Betrachtungen auf das Regime der inkompletten Kondensation gerechtfertigt werden. Bei einem realen Beschichtungsprozess muss jedoch die Gesamtheit aller sich bildenden und wachsenden Aggregate berücksichtigt werden, um zu einer Aussage über Nukleationszeitpunkte, Inseldichten und andere globale Kenngrößen des Systems zu gelangen.

Einen Ansatz in diese Richtung bildet das System der sogenannten Ratengleichungen. Diese beschreiben im Rahmen einer Mean-Field Theorie die räumliche und zeitliche Evolution eines Beschichtungssystems. Die Bezeichnung "Mean-Field Theorie" ist wie folgt zu verstehen: von allen Kenngrößen eines Systems (im Falle einer wachsenden Schicht sind dies die Dichte der Monomere sowie sämtlicher Mehrteilchenaggregate) werden lediglich die Mittelwerte betrachtet. Lokale Variationen der Kenngrößen (z. B. lokale Schwankungen in der Monomerdichte oder lokale Häufungen von Mehrteilchenaggregaten) werden nicht berücksichtigt.

Für den Fall, dass nur Monomere an der Oberfläche beweglich sind, bestehen die Ratengleichungen in der allgemeinsten Form aus folgendem System unendlich vieler gekoppelter Differentialgleichungen erster Ordnung:

$$\frac{dn_1}{dt} = R - \frac{n_1}{\tau_{des}} - 2U_1 - \sum_{j=2}^{\infty} U_j \quad (3.39)$$

$$\frac{dn_j}{dt} = U_{j-1} - U_j \quad (3.40)$$

R = Beschichtungsrate

τ_{des} = Reevaporationszeit eines Monomers

n_1 = Anzahl der Monomere/Einheitsfläche (Monomerkonzentration)

n_j = Anzahl der Aggregate bestehend aus j Teilchen/Einheitsfläche

U_j = Einfangraten von Monomeren durch Aggregate der Größe j

Eine Reduktion auf eine endliche Anzahl von Gleichungen ergibt sich durch die Aufteilung der Aggregatspezies in unterkritische Keime ($j \leq i$) und stabile Inseln ($j > i$). Stabile Inseln werden als einheitliche Spezies betrachtet und es gilt

$$n_x = \sum_{j=i+1}^{\infty} n_j \quad (3.41)$$

Damit entsteht ein System von $i+1$ Differentialgleichungen erster Ordnung, wobei nur mehr die erste und die letzte aneinander gekoppelt sind:

$$\frac{dn_1}{dt} = R - \frac{n_1}{\tau_{des}} - \frac{d(n_x w_x)}{dt} \quad (3.42)$$

$$\frac{dn_j}{dt} = 0 \quad (2 \leq j \leq i) \quad (3.43)$$

$$\frac{dn_x}{dt} = U_i - U_c - U_m \quad (3.44)$$

w_x = mittlere Anzahl von Atomen in stabilen Inseln

U_i = Zuwachs an stabilen Inseln aufgrund Einfang eines Monomers durch einen i -Keim

U_c = Verlustterm Wachstumskoaleszenz

U_m = Verlustterm Mobilitätskoaleszenz

Aus der ersten Gleichung lassen sich sofort einige qualitative Schlüsse betreffend der Monomerkonzentration n_1 ziehen:

* Hohe Substrattemperatur: τ_{des} ist klein, der Term n_1 / τ_{des} limitiert die Monomerkonzentration durch das rasche Erreichen des Adsorptions/Desorptions-Gleichgewichtes, für das $n_1 = R \tau_{des}$ gilt. Der Einfang von Monomeren durch stabile Keime spielt eine untergeordnete Rolle und geschieht hauptsächlich durch direktes Auftreffen auf die stabilen Inseln.

* Geringe Substrattemperatur: τ_{des} ist groß. Der limitierende Term ist $d(n_x w_x) / dt$. Die Monomerkonzentration wird durch den Einfang von Adatomen in stabile Inseln begrenzt. Der Monomertransport zu den Inseln erfolgt durch Oberflächendiffusion.

Auch das Gleichungssystem für die unterkritischen Keime, deren Anzahl aufgrund der Mikroreversibilität (es zerfallen genau so viele j -Keime, wie auch neue entstehen) lt. der zweiten Gleichung zeitlich konstant bleibt, lässt sich lösen. Es gilt die Walton-Relation:

$$\left(\frac{n_j}{N_0}\right) = \left(\frac{n_1}{N_0}\right)^j \sum_m C_j(m) e^{-\beta E_j(m)} \quad (3.45)$$

N_0 = Gesamtanzahl der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze
 $\beta = 1/(k_B T_S)$

Die $C_j(m)$ sind konfigurationsabhängige Beiträge zur Entropie des Aggregates. Bei geringen Temperaturen wird nur das Aggregat mit der höchsten Bindungsenergie E_j einen wichtigen Beitrag zur obigen Verteilung leisten. Die Summe reduziert sich dann auf ein Glied und ist ident mit der Lösung der chemischen Reaktionsgleichung für den reversiblen Übergang von j Einzelteilchen in ein j -Teilchenaggregat über das Massenwirkungsgesetz (MWG):

$$\left(\frac{n_1}{N_0}\right)^{-j} \cdot \left(\frac{n_j}{N_0}\right) = k_c = e^{-\beta E_j} \quad (3.46)$$

Für eine detaillierte Behandlung des zeitlichen Verhaltens der Konzentration stabiler Inseln n_x sind zusätzliche Annahmen über die Inselnform (2D-Scheiben, 3D-Kugelkalotten) und über den Einfangmechanismus der Monomere durch die kritischen i -Keime zu treffen. Allgemein lassen sich jedoch, unabhängig vom jeweiligen Kondensationsregime, bis zum Einsetzen der Koaleszenz, Lösungen des folgenden Typs für die Konzentration stabiler Inseln finden:

$n_x \propto R^p$, $p \notin \mathbb{N}$: "fractional power law"-Abhängigkeit der Inselkonzentration von der Beschichtungsrate

$n_x \propto \exp[E / (k_B T_S)]$: Exponentielle "Arrhenius"-Abhängigkeit der Inselkonzentration von der inversen Substrattemperatur

Vom speziellen Kondensationsregime und den Annahmen über die Inselnform hängen dann nur mehr die Werte der Parameter E und p ab, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

Die allgemeine funktionale Form der Abhängigkeit der Inselkonzentration n_x von der Bedeckung Z (das ist die projizierte Fläche aller Aggregate auf dem Substrat) ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\frac{n_x(Z)}{N_0} \cong \eta(Z) \left(\frac{R}{N_0 v}\right)^p e^{\beta E} \quad (3.47)$$

$\eta(Z)$ ist eine dimensionslose Funktion, welche vom Kondensationsregime abhängt und verschiedene globale Eigenschaften der Verteilung der stabilen Inseln (z. B. Inselabstände, Inselgrößen) widerspiegelt. Die Wahl der Bedeckung Z anstatt der Beschichtungszeit t als unabhängige Variable hat den Grund, dass es leichter ist, Annahmen bezüglich der Inselnform über eine Abhängigkeit von der Substratbedeckung auszudrücken.

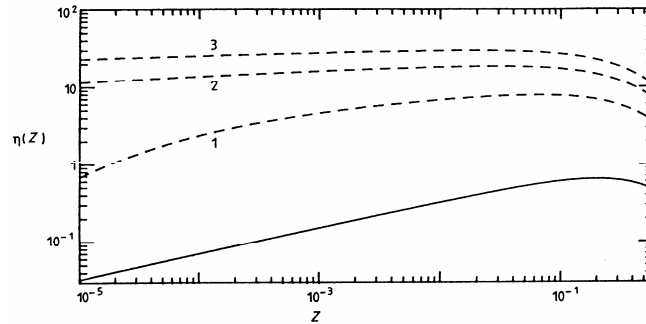
Hohe Substrattemperatur, "extrem inkomplette" Kondensation [6, p. 412]:

3D-Inseln:

$$p = 2i / 3 \quad E = \frac{2[E_i + (i+1)E_{des} - E_d]}{3}$$

2D-Inseln:

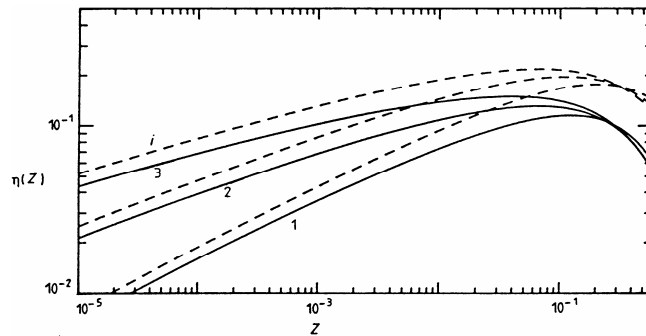
$$p = i \quad E = E_i + (i+1)E_{des} - E_d$$



Geringe Substrattemperatur, "komplette" Kondensation [6, p. 412]:

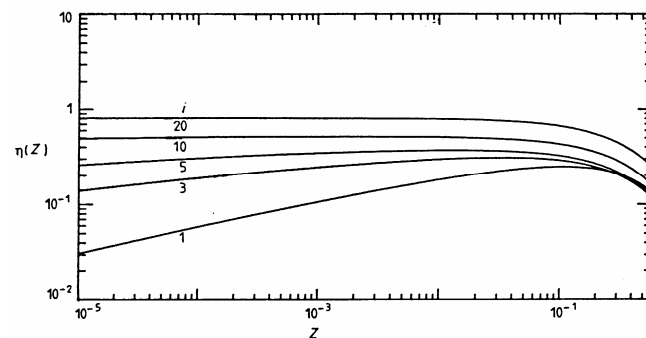
3D-Inseln:

$$p = \frac{1}{i+2,5} \quad E = \frac{E_i + iE_d}{i+2,5}$$



2D-Inseln [6, p. 412]:

$$p = \frac{i}{i+2} \quad E = \frac{E_i + iE_d}{i+2}$$



E_i = totale Bindungsenergie einer i -Insel

E_{des} = Desorptionsenergie eines Monomers

E_d = Aktivierungsenergie eines Monomers für Oberflächendiffusion

Aus den obigen Beziehungen geht hervor, dass aus dem Verhalten der Inselverteilung mit fortschreitender Substratbedeckung in begrenztem Maße Rückschlüsse auf mikroskopische Parameter wie Adsorptions- und Oberflächendiffusionsenergien sowie die kritische Keimgröße i gezogen werden können. Einen wesentlichen Unsicherheitsfaktor für solche Rückschlüsse bildet jedoch das Auftreten der Inselbindungsenergie E_i , welche nur durch ad-hoc Annahmen über die spezielle Konfiguration des kritischen Keimes bestimmt werden kann.

Die folgende Abb. 3.11. zeigt das qualitative Verhalten der Monomer- und Inselkonzentration n_1 und n_x in Abhängigkeit von der Beschichtungsdauer:

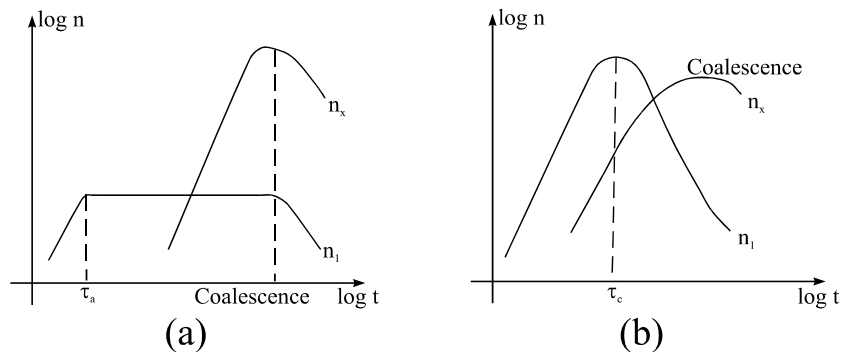


Abb. 3.11.: Qualitatives Verhalten der Monomer- und der Inselkonzentration
a "Extrem inkomplette" Kondensation, T_S groß
b "Komplette" Kondensation, T_S klein

Die oben gezeigten Zusammenhänge sind experimentell bestätigt und stellen die genauest mögliche Beschreibung eines Beschichtungsvorganges im Rahmen einer Mean-Field-Näherung dar.

3.3.2. Kinetische Monte-Carlo-Simulationen: Lokale Effekte und Oberflächendefekte

Die Mean-Field-Theorie der Ratengleichungen liefert Informationen über globale Größen wie Inseldichten und gemittelte Monomerkonzentrationen. Lokale Einflüsse wie die unregelmäßige Verteilung der stabilen Inseln auf dem Substrat oder das Vorhandensein von Defekten bleiben unberücksichtigt.

Lokale Gegebenheiten können durch detaillierte Modellierung des Beschichtungsprozesses eingebunden werden. Dabei werden die Elementarereignisse eines Beschichtungs Vorganges (Deposition, Oberflächendiffusion, Reevaporation) entsprechend ihrer Häufigkeit im Rahmen eines Simulationsalgorithmus durchgeführt. Vor allem die große Spreizung der Zeit- und Längenskalen, die bei einem Beschichtungsprozess durchlaufen werden (10^{-10} s für einzelne Diffusionssprünge, 10^3 s für die Gesamtdauer eines Beschichtungs Vorganges; 10^{-10} m als Länge eines einzelnen Diffusionssprunges, 10^{-3} m für die gesamte Schichtdicke), stellt eine große Herausforderung an die Effizienz des Algorithmus dar.

Im Folgenden werden die wichtigsten Punkte zur Modellbildung skizziert. Ausgegangen wird dabei vom Fall einer Beschichtung bei geringer Substrattemperatur. Daher kann die Desorption von Monomeren vernachlässigt werden. Der Materialtransport an der Oberfläche geschieht durch thermisch aktivierte Oberflächendiffusion. Das Substrat ist ein monokristallines quadratisches Gitter. Alle Längen werden in Einheiten der Gitterkonstanten a gemessen.

1) Wahl der elementaren Zeitschritte:

Zeit zwischen zwei Depositionsereignissen:

geg.: Beschichtungsrate $R = 1 \text{ nm/s} \cong 3 \text{ Teilchen/Gitterplatz/s}$

ges.: Zeitintervall zwischen 2 Depositionsereignissen auf einem Gitter variabler Seitenlänge L

Zum Erreichen dieser Depositionsrate müssen alle Adsorptionsplätze eines $L \times L$ -Gitters in einer Sekunde mit durchschnittlich 3 Teilchen besetzt werden. Der zeitliche Abstand zwischen zwei einzelnen Depositionsereignissen irgendwo auf dem Gitter ergibt sich daher zu

$$\Delta t_{\text{depos}} = \frac{1}{L^2 R} \quad (3.48)$$

$L \times L \text{ [}\mu\text{m}^2\text{]}$	$\Delta t_{\text{depos}} \text{ [s]}$
100x100	$3,3 \cdot 10^{-5}$
500x500	$1,3 \cdot 10^{-6}$
1000x1000	$3 \cdot 10^{-7}$

Tab. 3.2.: Δt_{depos} in Abhängigkeit von der Systemgröße

Zeit zwischen zwei Diffusionsereignissen eines Monomers:

Oberflächendiffusion ist ein thermisch aktivierter Prozess. Für Substrattemperaturen bis ca. $\frac{3}{4}$ des Schmelzpunktes eines Materials zeigt die Diffusionsfrequenz eines Monomers folgende Abhängigkeit von Aktivierungsenergie und Substrattemperatur:

$$v_d = v_0 \exp[-E_d / (k_B T_s)] \quad (3.49)$$

v_0 = Phononenfrequenz, ca. $5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$

E_d = Aktivierungsenergie für Oberflächendiffusion, ca 0,2 - 0,7 eV

T_s = Substrattemperatur, Beispielwert: 600 K

Der Diffusionsprozess selbst besteht aus einer Folge unkorrelierter Sprünge von einer Bindungsposition zu einer der vier nächst benachbarten ("random walk"). Dabei muß das thermische Reservoir des Substrates die Energie zum Überwinden der Energiebarriere E_d zwischen den Bindungspositionen liefern.

E_d [eV]	ν_{Diff} [s^{-1}]	$\Delta t = \nu_{Diff}^{-1}$ [s]
0,3	$1,5 \cdot 10^{10}$	$6,6 \cdot 10^{-11}$
0,4	$2,2 \cdot 10^9$	$4,5 \cdot 10^{-10}$
0,5	$3,1 \cdot 10^8$	$3,2 \cdot 10^{-9}$
0,6	$4,5 \cdot 10^7$	$2,2 \cdot 10^{-8}$

Tab. 3.3.: Monomerdiffusionsfrequenzen bei 600 K in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie

Anzahl der Diffusionssprünge der adsorbierten Monomere zwischen zwei Depositionsereignissen:

Entsprechend den obigen Werten führt jedes auf einem 1000×1000 Gitter adsorbierte Monomer zwischen zwei Depositionsereignissen die in Tabelle 3.4 gegebenen Anzahlen von Sprüngen durch:

E_d [eV]	$\Delta t_{Depos} / \Delta t_{Diff}$
0,3	4545,5
0,4	666,667
0,5	93,8
0,6	13,6

Tab. 3.4.: Zahl der Diffusionssprünge zwischen zwei Depositionsereignissen für ein 1000×1000 -Gitter

2) Bindungsverhältnisse und Modifikation der Diffusionsraten - Methode der konditionalen Wahrscheinlichkeiten:

Das Aufeinandertreffen zweier Monomere und die Bildung von Aggregaten auf dem Substrat führen aufgrund der Ausbildung von lateralen Bindungen zu Änderungen in den Sprungfrequenzen der adsorbierten Einzelteilchen, wie in Abb. 3.12. dargestellt. Die laterale Bindung ist mit $E_b = 0.2$ eV angenommen.

$\nu_1 = \nu_0 \exp[-(E_d / kT)] \equiv 1$

$\nu_2 = \nu_0 \exp[-(E_d + E_b) / kT] \equiv 0,02\nu_1$

$\nu_3 = \nu_0 \exp[-(E_d + 2E_b) / kT] \equiv 4 \cdot 10^{-4}\nu_1$

$\nu_4 = \nu_0 \exp[-(E_d + 3E_b) / kT] \equiv 9 \cdot 10^{-6}\nu_1$

$\nu_5 = \nu_0 \exp[-(E_d + 4E_b) / kT] \equiv 2 \cdot 10^{-7}\nu_1$

Abb. 3.12.: Teilchenkonfigurationen und die zugehörigen Modifikationen der Sprungfrequenzen beim Auftreten lateraler Bindungen; $E_d = 0.4$ eV, $E_b = 0.2$ eV

Laut Abb. 3.12. ergibt sich die modifizierte Sprungfrequenz ν' in Abhängigkeit von der Zahl der nächsten Nachbarn n zu

$$v' = v \cdot \exp[-nE_b / (k_B T_s)] \quad (3.50)$$

Weiters zeigt Abb. 3.12., dass bereits ein nächster Nachbar zu einer Reduktion der Sprungfrequenz eines Teilchens in einem Dimer um einen Faktor 50 führt. Ein konventioneller MC-Algorithmus, welcher zufällig ein Teilchen wählt und dann mittels einer Zufallszahl bestimmt, ob ein Sprung durchgeführt wird oder nicht, ist daher sehr ineffizient.

Eine Möglichkeit, dieses Faktum zu umgehen, bietet die Methode der konditionalen Wahrscheinlichkeiten. Dabei werden alle Teilchen, welche im System vorhanden sind, in bestimmte Teilchengruppen eingegliedert. Diesen werden Sprungraten gemäß den Bindungsverhältnissen, in welchen sich das betrachtete Teilchen befindet, zugeordnet. Weiters ist auch noch die Rate für ein Depositionereignis zu berücksichtigen. Für die in Abb. 3.13. dargestellte Teilchenkonfiguration ergeben sich folgende Werte für Gruppeninhalte und Ereignisraten:

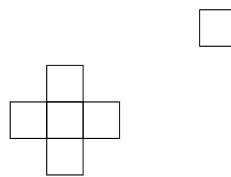


Abb. 3.13.: Beispiel einer einfachen Teilchenkonfiguration

Gesamtanzahl aller möglichen Ereignisse: 7

Ereignisgruppe:	Relative Rate (Normiert auf Monomersprungfrequenz)
1xBeschichtung (D)	$1 \times 1,5 \cdot 10^{-3}$
1xDiffusion Monomer (M)	1x1
4xDiffusion Dimer (Di)	4x0,02
1xDiffusion Zentralteilchen Pentamer (P)	1×10^{-7}

Um aus dieser gruppierten Liste mit der richtigen Gewichtung ein Ereignis auszuwählen, muß die Summe aller Raten auf 1 normiert werden. Damit wird dem Produkt aus der Anzahl der Teilchen in einer Ereignisgruppe mit der Rate, mit der das Ereignis vorkommt, eine Wahrscheinlichkeit zugeordnet. Das nächstfolgende Ereignis kann dann mittels eines einfachen MC-Schrittes, nämlich der Erzeugung einer Zufallszahl im Intervall $[0, 1]$ bestimmt werden, wie Abb. 3.14. zeigt.



Abb. 3.14.: Bestimmung des nächstfolgenden Ereignisses für die in Abb. 3.13. dargestellte Teilchenkonfiguration.

Ist das Ereignis gewählt, muss noch ein bestimmtes Teilchen aus der entsprechenden Teilchengruppe ausgewählt werden und das Ereignis (Sprung um eine Gitterkonstante, Deposition) ausgeführt werden. Danach wird die Gruppenliste erneuert, da sich die aktuelle Teilchenkonfiguration geändert hat.

3) Berechnung der seit dem letzten Ereignis vergangenen Zeit:

Der Vorteil der vorher beschriebenen Vorgangsweise ist, dass jedes Ereignis in der Simulation auch wirklich zu einer Änderung des Systems führt. Das bedeutet eine extreme Verringerung der Rechenzeiten. Weiters liefert die Simulation auch reale Zeitdauern. Es ergibt sich nämlich die seit dem letzten Ereignis verstrichene Zeit Δt_{event} zu:

$$\Delta t_{event} = - \left\{ R_{depos} + v_0 \left(\sum_n n_n \exp[-(E_d + nE_b)/(k_B T_s)] \right) \right\}^{-1} \ln R \quad (3.51)$$

$R =$ Zufallszahl $\in]0,1]$

$n_n =$ Anzahl der Teilchen in Teilchengruppe n

Das ist bei konventionellen Monte-Carlo-Verfahren, die rein danach trachten den Gleichgewichtszustand eines Systems durch Energieminimierung zu bestimmen, nicht der Fall. Nachteilig ist die dynamische Verwaltung der Teilchenlisten, welche für Mehrkomponentensysteme oder auch dreidimensionale Teilchenaggregate aufgrund der großen Anzahl möglicher Teilchenanordnungen rasch sehr komplex wird.

3.3.3. Abschließende Bemerkungen

Ratengleichungen und Kinetische Monte-Carlo-Simulationen sind naturgemäß nur ein kleiner Ausschnitt der in der Beschreibung von Dünnschichtprozessen gebräuchlichen analytischen und numerischen Verfahren. Die fortschreitende Steigerung der Rechenkapazitäten sowie die Verfeinerung der mathematischen Verfahren ermöglicht es allerdings, dass verschiedene Rechenverfahren sowie Simulationstechniken, welche unterschiedliche Zeit- und Längensbereiche abdecken, immer enger aneinander gekoppelt werden können. Die Zusammenfassung mehrerer Modelle zur Beschreibung eines Vorganges über Zeit- und Längenskalen, welche mehrere Größenordnungen abdecken, wird als "multiscale modelling" oder als Hybridverfahren bezeichnet. Solche Hybridverfahren werden in Zukunft in allen Bereichen der Dünnschichttechnologie und auch für generelle materialwissenschaftliche Aufgabenstellungen immer mehr an Bedeutung gewinnen. Ziel dieser Vorgangsweise ist die vollständige Beschreibung des Aufbaues eines Materials vom Einzelatom bis hin zu makroskopischen Größenordnungen. Eine Zusammenfassung einzelner Teilverfahren sowie deren wichtigster Ein- und Ausgabegrößen ist in Tabelle 3.5. gegeben.

Simulationsverfahren/ Mathem. Technik	Eingabegrößen	Ausgabegrößen	Zeit/Längenmasstab
<i>Ab Initio Methoden</i>	<i>Schrödinger-Gleichung</i>	<i>Elektronenzustände des Mehrteilchensystems; Mehrteilchenpotentiale, Potentialenergieoberflächen</i>	<i>Atomare Längenskalen; bis zu 10^{-10} s</i>
<i>Molekulardynamik</i>	<i>Interatomare Mehrteilchenpotentiale und Potentialenergieoberflächen</i>	<i>Adsorbattrajektorien, Mechanismen und Raten von Diffusionsvorgängen, Bindungsenergien und kritische Keimgrößen</i>	<i>nm bis (im extremfall) μm; 1-10 ns</i>
<i>Kinetische Monte-Carlo-Simulationen</i>	<i>Elementare Diffusionsmechanismen und deren Raten</i>	<i>Inselgrößenverteilung Inselmorphologien, mikroskopische Einfangzahlen</i>	<i>nm - 100 μm; μs - s</i>
<i>Ratengleichungen</i>	<i>Inselformen, Einfangzahlen, Inselenergien, kritische Keimgrößen</i>	<i>Inselldichte, Perkolationsschwellen, Bedeckungen</i>	<i>Beliebige Längen; ns - min</i>
<i>Kristallwachstumsmodelle</i>	<i>Inselldichten und Inselgrößenverteilungen</i>	<i>Texturevolution, Kristallinität</i>	<i>nm - mm; s - min</i>
<i>Finite Elemente Simulationen</i>	<i>Materialeigenschaften der Kristallite, elast. Konstanten, Größenverteilungen</i>	<i>Mechanisches Verhalten (statisch und dynamisch)</i>	<i>mm - m s - h</i>

Tab. 3.5.: *Verschiedene Rechenverfahren und Simulationstechniken mit ihren Anwendungsbereichen*

Tabelle 3.5. zeigt einerseits, dass zur Beschreibung eines vollständigen Beschichtungsvorganges bis dato noch kein einheitliches Modell anwendbar ist. Andererseits sind jedoch die Schnittstellen der Einzelmodelle bereits dergestalt, dass die Ergebnisse einer Technik als Eingabedaten für das nächste Modell dienen können.