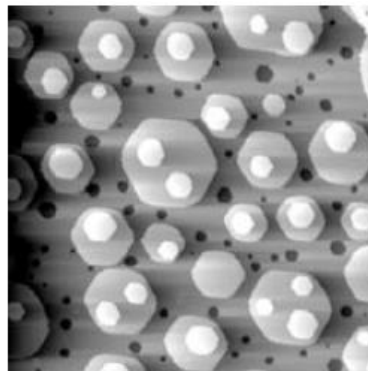


### Vorlesung 12 Nukleation



## Übersicht über Kapitel 4

### 4. Schichtwachstum

#### 4.1 Homoepitaxie

#### **4.2 Nukleation**

#### 4.3 Inselformen

#### 4.4 Wachstumsmanipulation

#### 4.5 Heteroepitaxie

### Lernziele

- Thermodynamische Betrachtung von Nukleation
- Ratengleichung von Nukleation
- Kritische Keimdichte

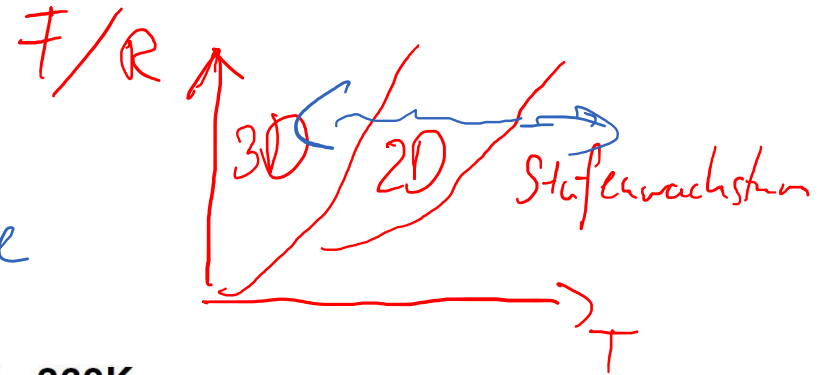
### Zusätzliche Literatur

- Buch: Michely / Krug: "Islands, Mounds and Atoms",
- Buch : Markov "Crystal Growth for beginners"

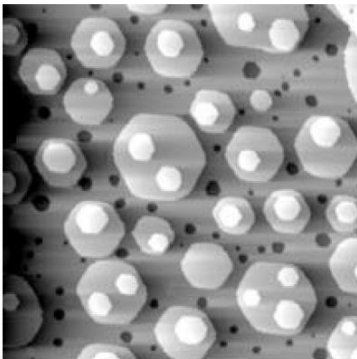
## 4.2 Nukleation

### Wiederholung Homoepitaxie:

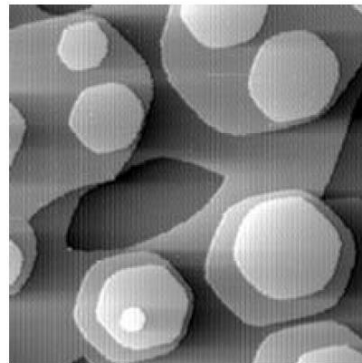
SE - Barriere



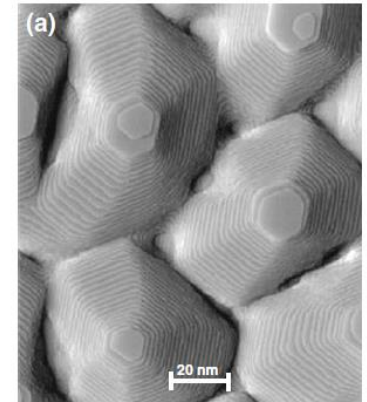
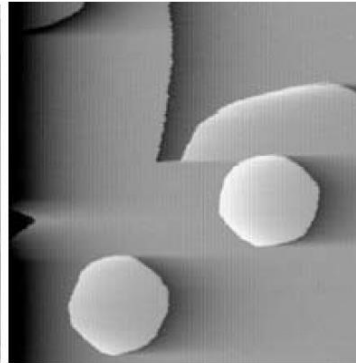
$T = 300\text{K}$



$T = 340\text{K}$

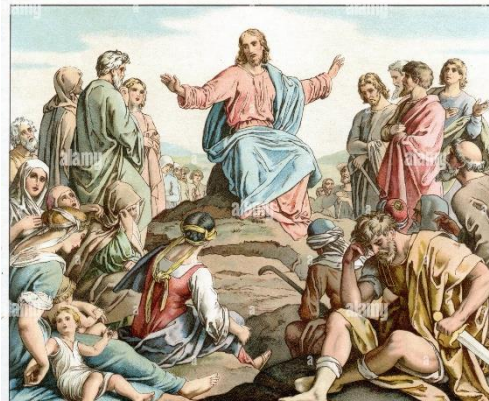
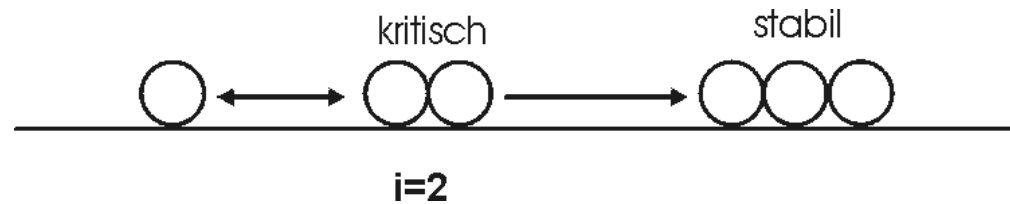


$T = 360\text{K}$



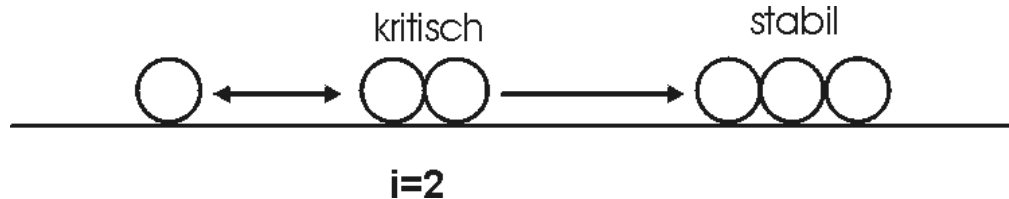
**Fig. 11.1.**  $190\text{ nm} \times 190\text{ nm}$  STM images of Ag(111) after deposition of a few monolayers of Ag at different temperatures with the same flux. The lower density of islands at higher temperatures is due to the faster diffusion (courtesy of Margret Giesen, unpublished).

### Der kritische Keim

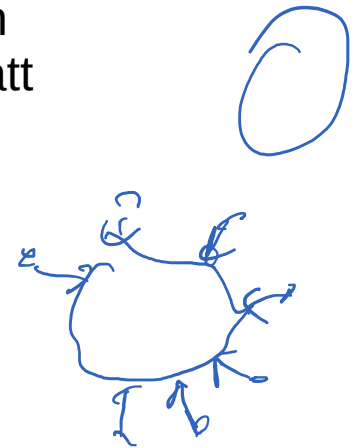
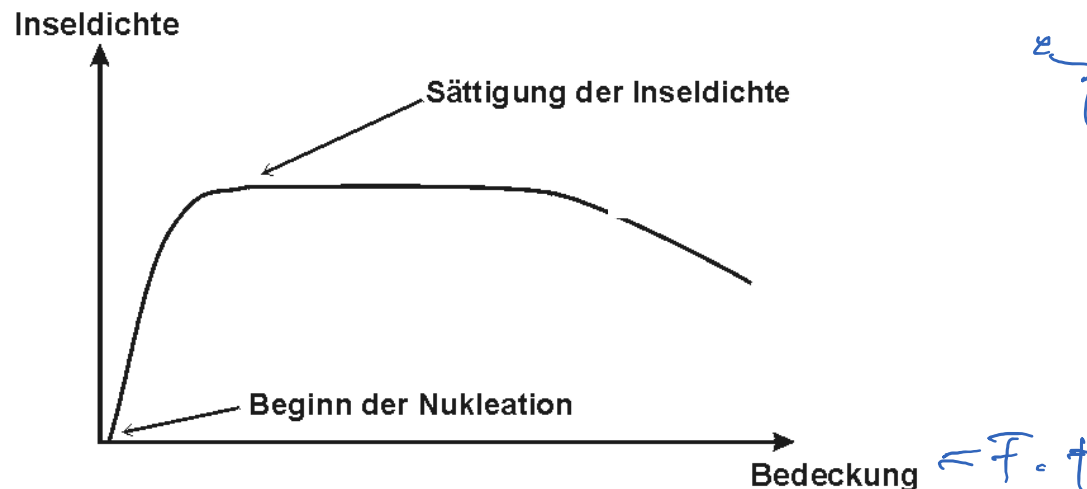


## 4.2 Nukleation

### Der kritische Keim



- Der kritische Keim ist der größte Cluster, der nicht stabil ist
- Nach Addition eines weiteren Atoms ist der Keim stabil und fängt umherdiffundierende Adatome analog zu Stufenkanten ein
- In Umgebung des Keims findet keine weitere Keimung statt
- Es stellt sich ein typischer Inselabstand ein



### Nukleation aus der thermodynamischen Perspektive

- Wir nehmen Keime in Form von runden 2D-Inseln an (Radius  $r_g$ ), so dass die zusätzliche freie Energie einer Insel aus  $g$  Atomen gegenüber der ebenen Oberfläche besteht

$$\Delta F_g = 2\pi r_g \beta = 2\beta(\pi\Omega_s g)^{1/2},$$

step line tension

Fläche eines Atoms

- Gibbs'sche freie Energie assoziiert mit der Insel:

$$\Delta G_g = 2\beta(\pi\Omega_s g)^{1/2} - \Delta\mu g$$

*supersaturation potential*

$$\Delta\mu = k_B T \ln(\Theta / \Theta_{eq})$$

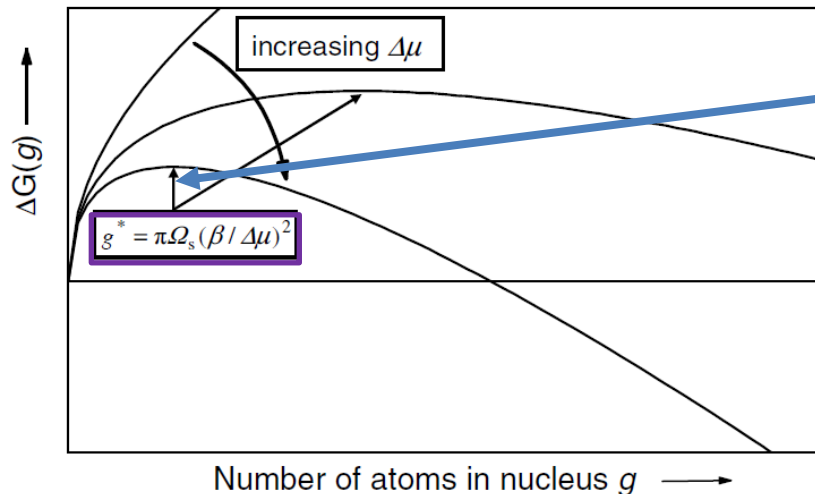
*(Wie viele extra Atome werden durch das Aufdampfen bereitgestellt?)*

Ibach, S. 573

## Nukleation aus der thermodynamischen Perspektive

- Die freie Gibbs-Energie von Inseln hängt daher sowohl von der Größe als auch vom Übersättigungspotential ab
- Inseln wachsen, wenn das Hinzufügen von Atomen  $\Delta G_g$  reduziert, sie zerfallen, wenn  $\Delta G_g$  durch Entfernen von Atomen kleiner wird.
- *Kritischer Keim:*

$$\frac{d\Delta G_g}{dg} = \beta(\pi\Omega_s)^{1/2} g^{-1/2} - \Delta\mu = 0$$



- Die kritische Energie spielt die Rolle einer Aktivierungsbarriere für die Keimbildung

$$\Delta G_{\text{crit}} = \pi\Omega_s\beta^2 / \Delta\mu .$$

**Fig. 11.12.** Gibbs free energy of 2D-nuclei (islands) as function of size (schematic). The shape of the curve depends on the supersaturation  $\Delta\mu$ . Nuclei beyond the critical size given by the condition  $d\Delta G_g/dg = 0$  grow.

Ibach, S. 573



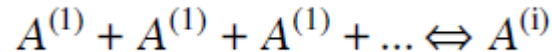
## 4.2 Nukleation

- Kritische Keim ist normalerweise sehr klein (wenige Atome).
- Nukleierte Inseln "**saugen**" Adatome ab und reduzieren die Gasdichte innerhalb eines Bereichs der Diffusionslänge um die Insel. Dies erniedrigt lokal  $\Delta\mu$  und verhindert weitere Nukleation von Inseln.

→ Es stellt sich ein typischer Inselabstand ein.

- Die Größe des kritischen Keims hängt hauptsächlich von der **Temperatur**, aber auch vom **Fluss** ab, da der Fluss die mittlere Zeit zwischen Atomen bestimmt, die an einem bestimmten Cluster ankommen: Je höher der Fluss, desto kleiner die kritische Größe.

- Bildung von Clustern als homonukleare Reaktion:



- Gleichgewicht erfordert, dass die chemischen Potentiale auf beiden Seiten identisch sind

$$i(E^{(1)} + k_B T \ln \Theta_1) = E^{(i)} + k_B T \ln \Theta_i .$$

Grundzustandsenergien

Dichten/Bedeckung

*Invertierte Fermi-Dirac Statistik (Ibach, Section 4.3.4)*



$$\Theta_i = (\Theta_1)^i e^{\frac{iE^{(1)} - E^{(i)}}{k_B T}} = (\Theta_1)^i e^{\frac{E_i}{k_B T}} .$$

**Walton relation**

Ibach, S. 559

## 4.2 Nukleation

### Ratengleichung für Keimbildung:

$$\frac{d\Theta_1}{dt} = F - \nu' \Theta_1 \Theta_s - \nu' \Theta_1 \Theta_i$$

Rate erfolgreicher Anhänge an einen Cluster (Diffusionskonstante)

Kerndichte mit i Atomen

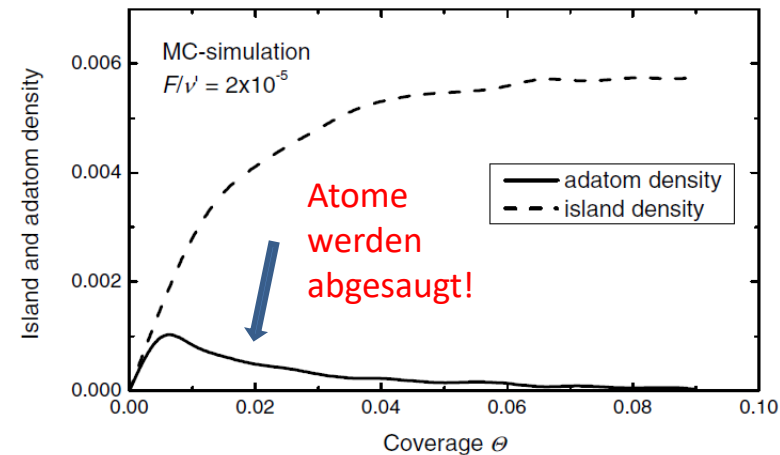
Dichte stabiler Kerne

Anzahl auf der Oberfläche ankommende Atome pro Ort und Zeit

- Steiler Anstieg der Dichte von Adatomen und ein anschließender Abfall auf eine kleine Anzahl, wenn sich stabile Cluster bilden
- $\theta_i$  ist praktisch = 0, weil  $\theta_1$  klein ist

$$\Theta_1(t \rightarrow \infty) = \frac{F}{\nu' \Theta_s}$$

**Steady state solution**



## 4.2 Nukleation

- Wachstumsrate der Dichte von stabilen Keimen:

$$\frac{d\Theta_s}{dt} = \nu' \Theta_1 \Theta_i = \nu' \Theta_1 (\Theta_1)^i e^{\frac{E_i}{k_B T}} = \nu' \left( \frac{F}{\nu' \Theta_s} \right)^{i+1} e^{\frac{E_i}{k_B T}}.$$

Walton relation

Steady state solution

Integration



$$\Theta_s = [\Theta(i+2)]^{1/(i+2)} \left( \frac{F}{\nu'} \right)^{i/(i+2)} e^{\frac{E_i}{(i+2)k_B T}}.$$

using  $\Theta = Ft$ .

Venables, Spiller, Hambüchen, Departed on Progress in Physics 47, 399-459 1984

## 4.2 Nukleation

Leicht andere Schreibweise:

$$\Theta_s = [\Theta(i+2)]^{1/i+2} \left( \frac{F}{v'} \right)^p e^{\frac{E_i}{(i+2)k_B T}} \quad p = \frac{i}{i+2}$$

$$\Theta_s = 3 \Theta \left( \frac{F}{v'} \right)^{1/3} \quad \text{For } i = 1$$

- Stabile Keime proportional zum Fluss und inverser Diffusionskonstante
- Atomistische Energien (Wachstumsrate) werden durch Wachstumsexperimente zugänglich

Venables, Phil. Mag. 27, 697 (1973)

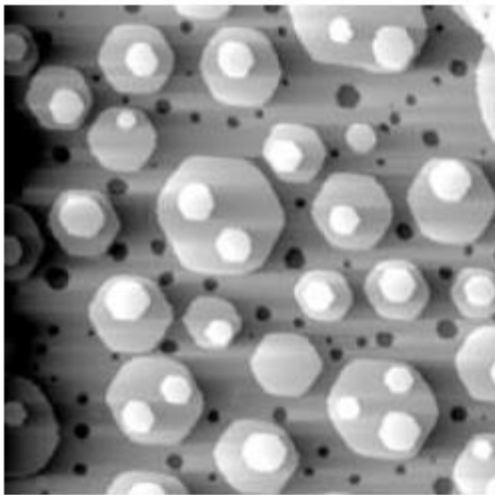
Venables, Spiller, Hambüchen, Departed on Progress in Physics 47, 399-459 1984

## 4.2 Nukleation

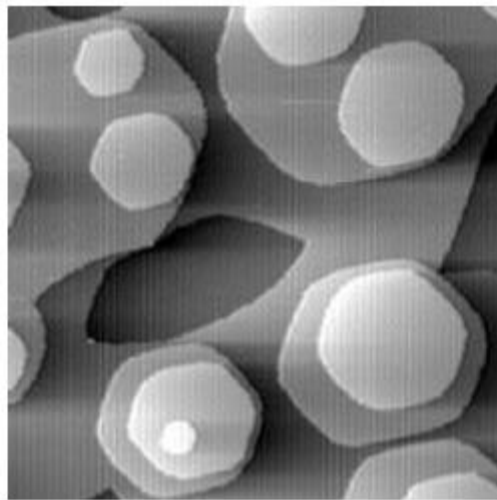
$$\Theta_s = 3\Theta \left( \frac{F}{v'} \right)^{1/3}.$$

$v' \sim e^{-E_D/kT}$  hängt sehr stark von Temperatur ab

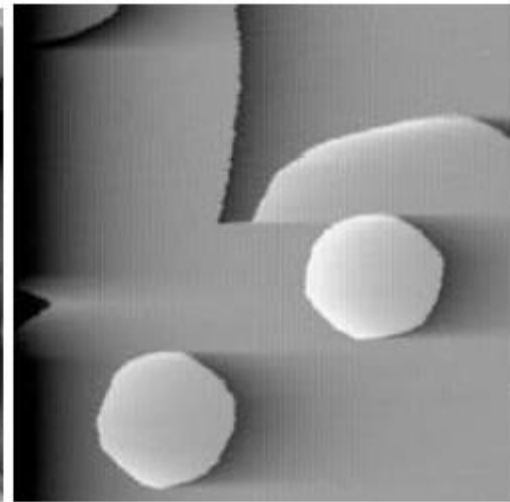
**$T = 300\text{K}$**



**$T = 340\text{K}$**



**$T = 360\text{K}$**

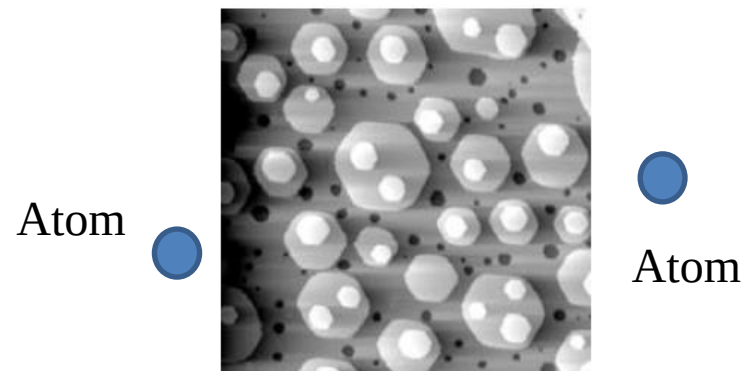


Ibach

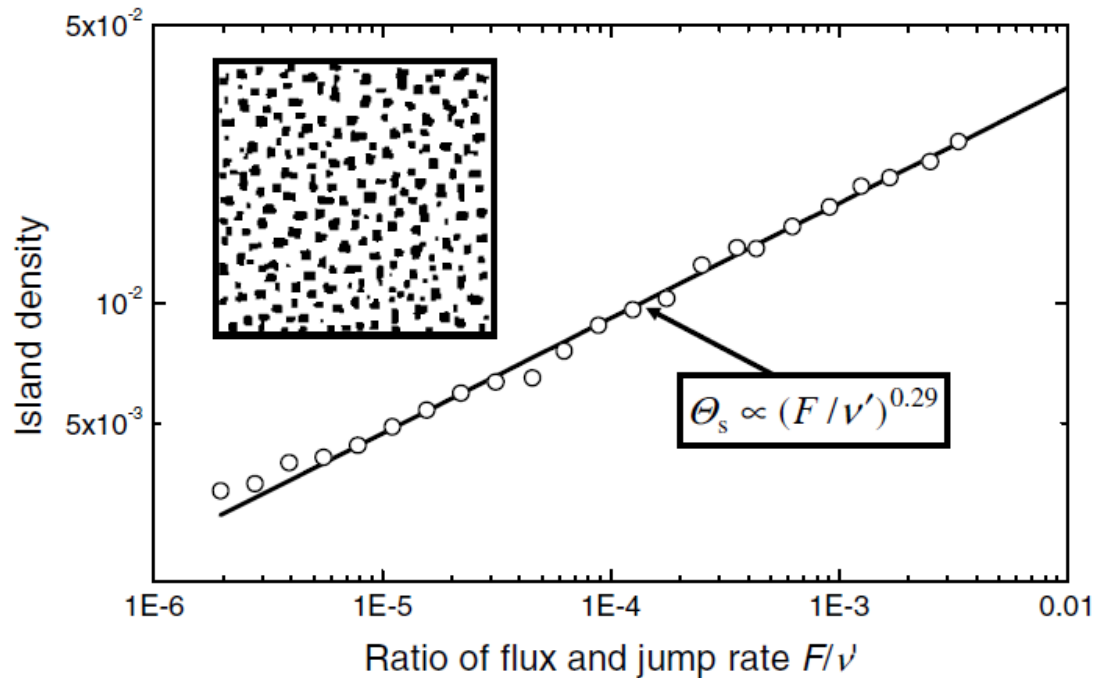
$$\theta_s = 3 \theta \left( \frac{F}{v'} \right)^{1/3}.$$

**Achtung:** Die Proportionalität zur Gesamtabdeckung ist ein Artefakt des einfachen Ansatzes

- Das Modell geht davon aus, dass zwei Adatome eine endliche Chance haben, sich unabhängig voneinander dort zu treffen, wo sie deponiert sind.



- die Keimbildung hört nach einiger Zeit vollständig auf
- lediglich die bereits bestehenden Inseln wachsen



**Fig. 11.3.** Island density as function of the ratio of flux and jump rate according to a Monte-Carlo simulation for  $i = 1$  (circles). Compared to the analytical expression obtained from the rate equations (11.9) the Monte-Carlo simulation produces a somewhat smaller exponent (0.29 instead of  $1/3$ ). The inset shows islands on a square lattice obtained by the MC-simulation with  $F/v' = 2 \times 10^{-5}$ .



## Keimdichte in Cu/Cu(100)

- Gemessen via SPA LEED

- Island separation:

$$L \sim 1/\sqrt{N}.$$

$$L = 4\pi/S \sim 1/N^{1/2} \sim (D/F)^{p/2}.$$

- Größe des Kritischen Keims kann vom Fluss abhängen

$$\theta_s = [\theta(i+2)]^{1/(i+2)} \left( \frac{F}{v'} \right)^p e^{\frac{E_i}{(i+2)k_B T}}.$$
$$p = \frac{i}{i+2}$$

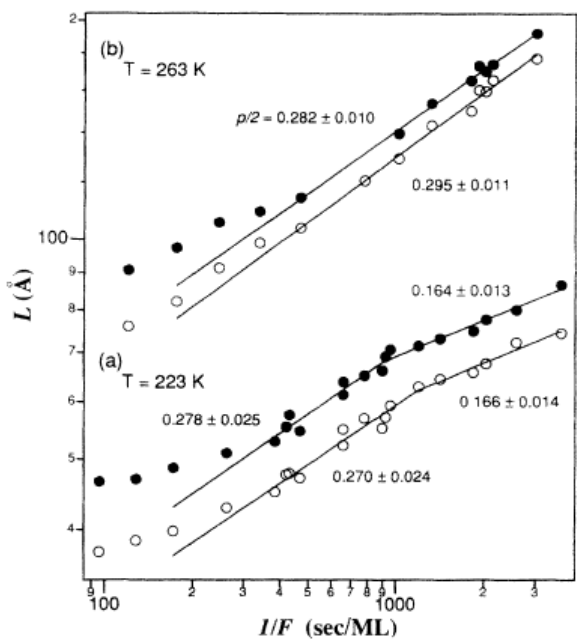


FIG. 3. The log-log plots of island separation vs inverse flux, where the slope gives  $p/2$  with the value marked in each data regime: (a)  $T=223$  K and (b)  $T=263$  K. Open circles correspond to  $\theta=0.3$  ML. Solid circles correspond to  $\theta=0.63$  and  $0.70$  ML, for temperatures of  $263$  K and  $223$  K, respectively.

## Keimdichte in Cu/Cu(100)

- Gemessen via SPA LEED

- Island separation:

$$L \sim 1/\sqrt{N}.$$

$$L = 4\pi/S \sim 1/N^{1/2} \sim (D/F)^{p/2}.$$

- Größe des Kritischen Keims kann vom Fluss abhängen

$$\theta_s = [\theta(i+2)]^{1/(i+2)} \left( \frac{F}{v'} \right)^p e^{\frac{E_i}{(i+2)k_B T}}.$$
$$p = \frac{i}{i+2}$$

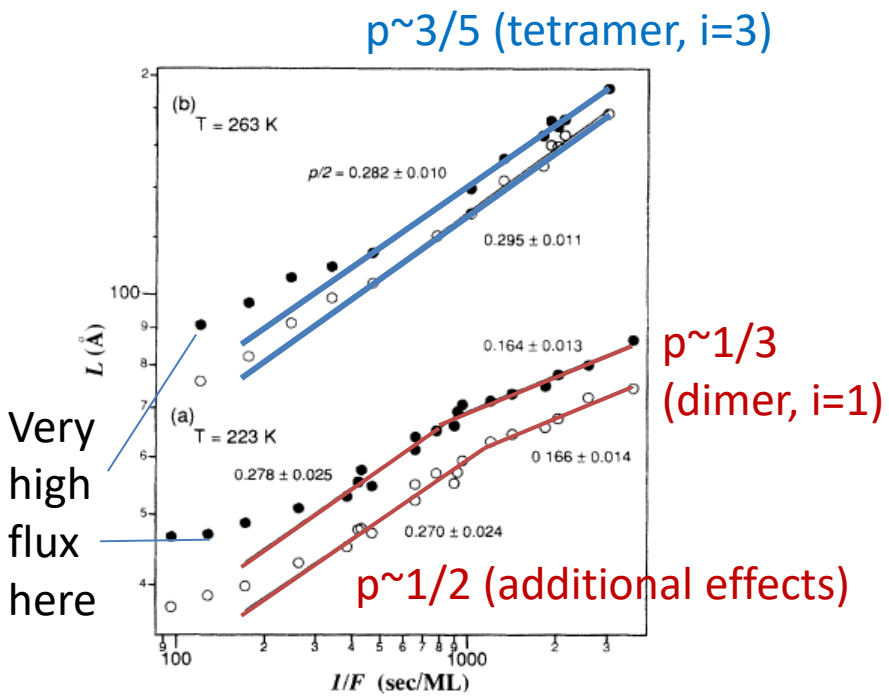


FIG. 3. The log-log plots of island separation vs inverse flux, where the slope gives  $p/2$  with the value marked in each data regime: (a)  $T=223$  K and (b)  $T=263$  K. Open circles correspond to  $\theta=0.3$  ML. Solid circles correspond to  $\theta=0.63$  and  $0.70$  ML, for temperatures of 263 K and 223 K, respectively.

### Keimdichte in Cu/Cu(100)

- Temperaturabhängige Messungen erlauben Bestimmung der Diffusionsbarriere  $E_D$  und der Bindungsenergie

$$D \sim e^{-E_D / kT}$$

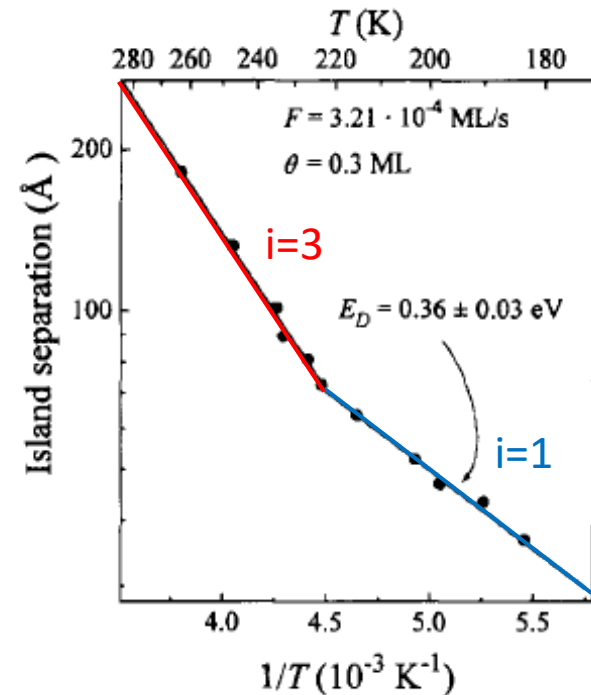
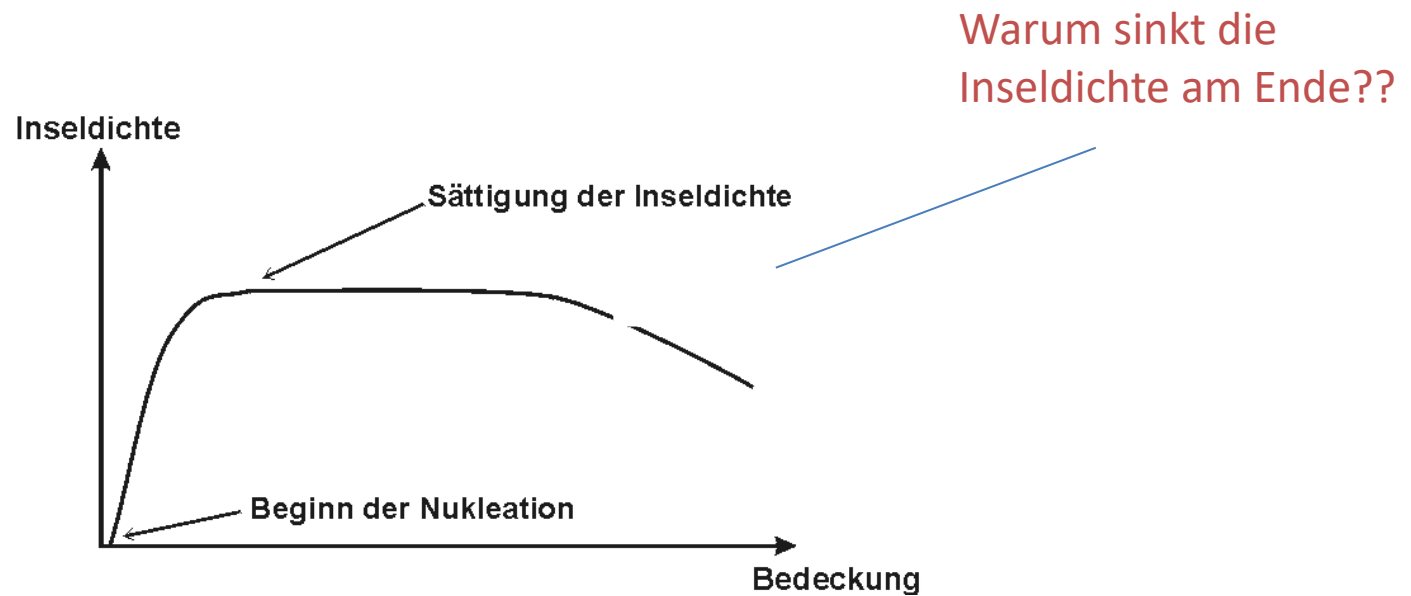


Fig. 4. Logarithmic plot of island separation  $L$  versus inverse temperature  $1/T$ .



## 4.2 Nukleation

- Inseln können auch wieder „verschwinden“

### Koaleszenz (Zusammenwachsen von Inseln bei Kontakt)

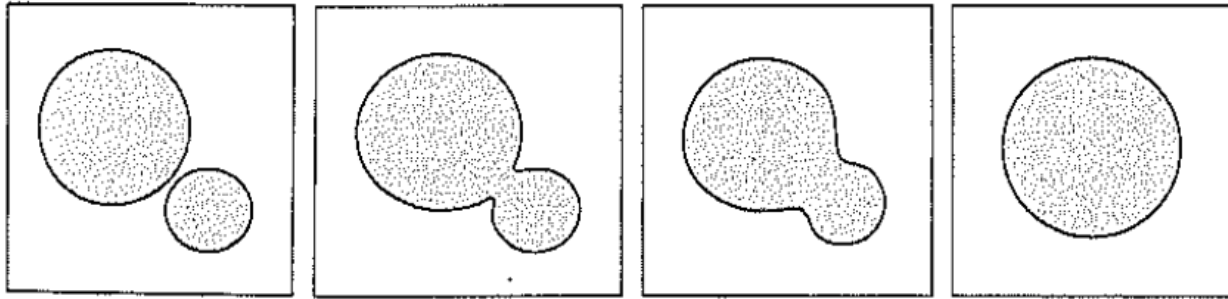


Fig. 14.15. Schematic diagram showing sequential stages of coalescence

### Reifung (Diffusionsfluss von kleinen zu großen Inseln)

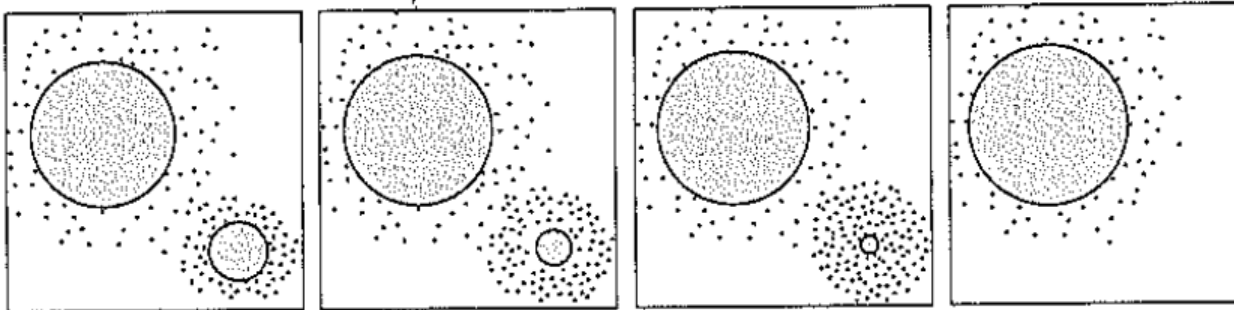


Fig. 14.16. Schematic diagram showing sequential stages of island ripening

- kleine Inseln schrumpfen
- Große Inseln wachsen
- mittlere Inselgröße nimmt zu

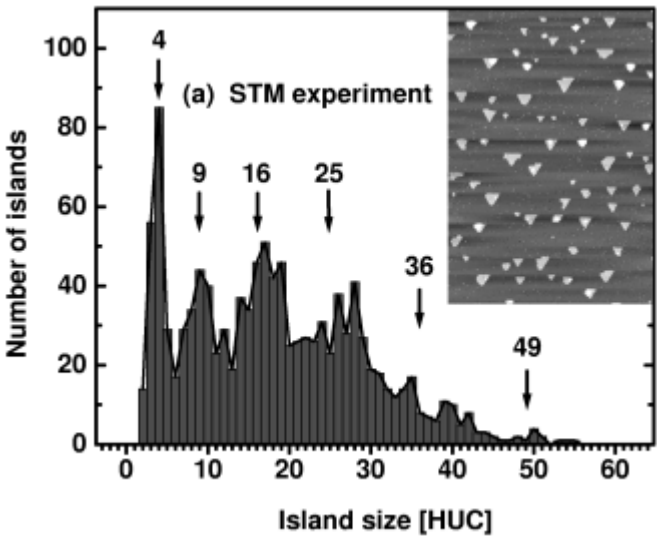
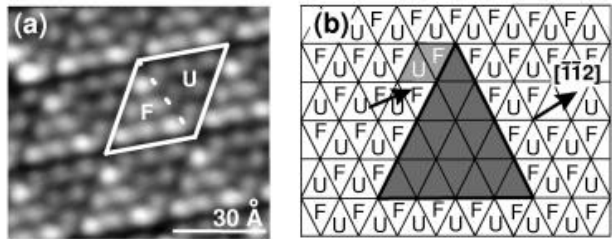
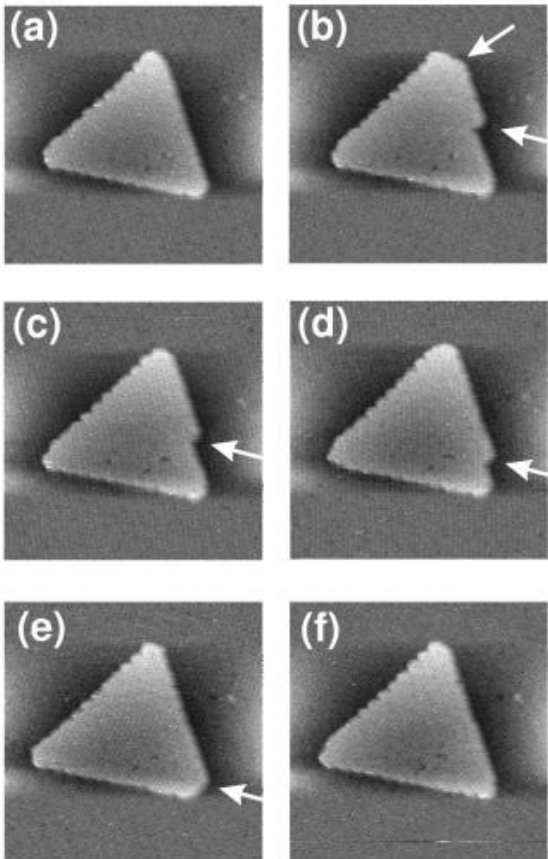


Oura, S. 372

# 4.2 Nukleation

## Magische Inseln

Si auf Si(111) 7x7



Voigtlaender, Phys Rev Lett 81,4 1998

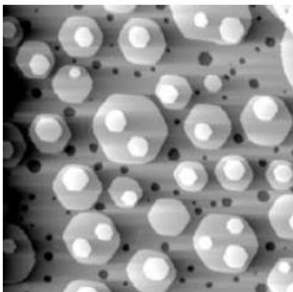
## 4.2 Nukleation

### Kritische Inselgröße

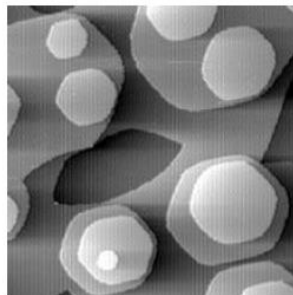
- Inselgrößenverteilung verändert sich mit steigender Temperatur
- Kann auch die Größe des kritischen Keims ändern (nächste Folien)

Zum Vergleich noch einmal Ag:

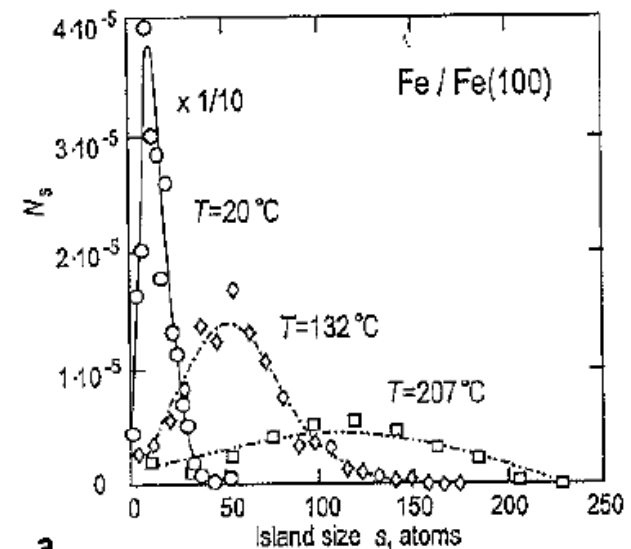
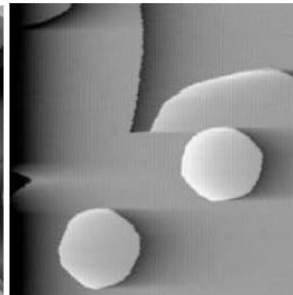
$T = 300\text{K}$



$T = 340\text{K}$



$T = 360\text{K}$



Ibach

# 4.2 Nukleation

Inselzahl

$$N = \sum_{s \geq i} N_s$$

Bedeckung

$$\Theta = \sum_{s \geq 1} s N_s$$

Inselgrößenverteilung-Funktion

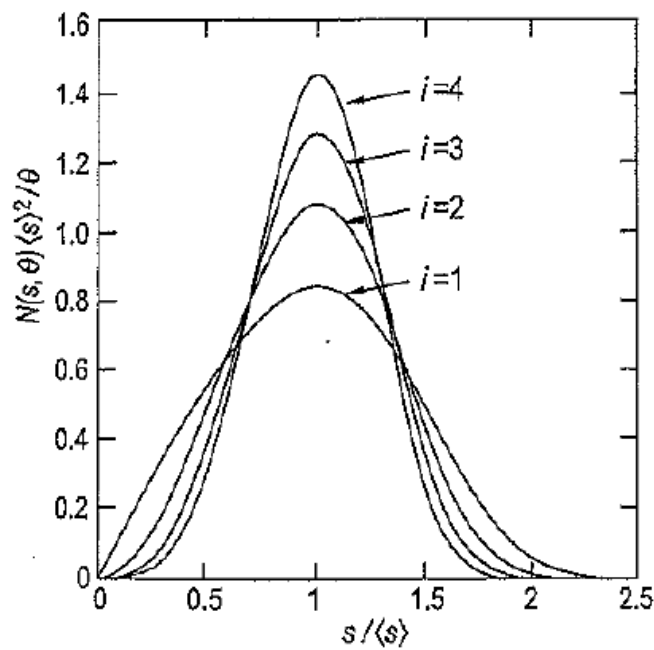
$$\langle s \rangle = \frac{\sum_{s \geq i} s N_s}{\sum_{s \geq i} N_s} = \frac{\Theta - \sum_{s \leq i} s N_s}{N}$$

$$\langle s \rangle = \frac{\Theta - N_1}{N} \simeq \frac{\Theta}{N}, \quad \text{for } i = 1$$



$$N_s = \Theta \langle s \rangle^{-2} f_i(s / \langle s \rangle),$$

Scaling Function



Scaling Function

Oura, S. 368

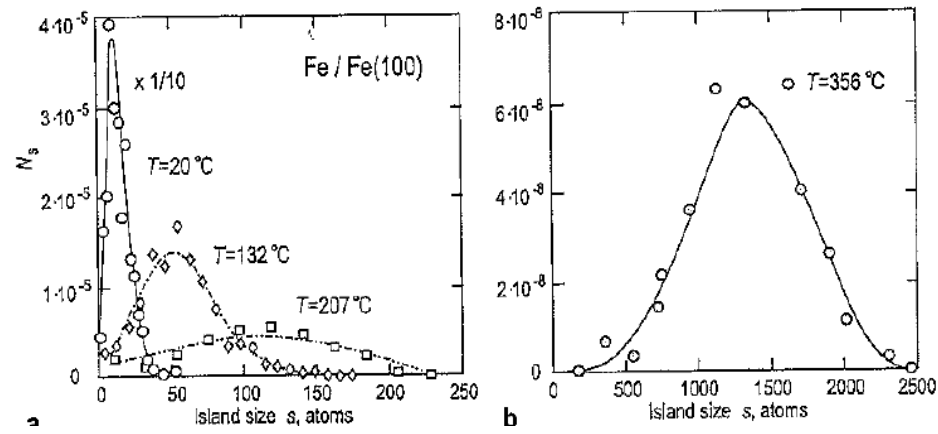


# 4.2 Nukleation

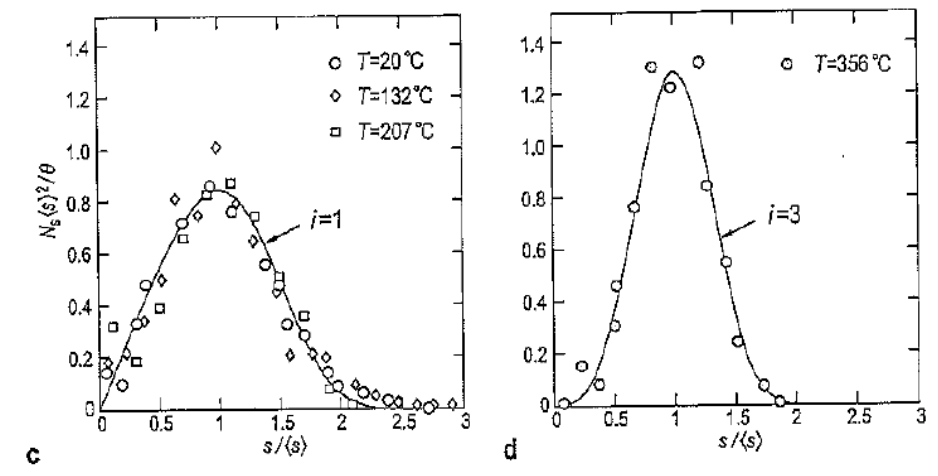
## Kritische Inselgröße für Fe/Fe(001)

- Für  $T = 20^\circ$ ,  $132^\circ$  und  $207^\circ$  ergibt sich die gleiche Scaling Function
  - Für  $T = 356^\circ$  ergibt sich eine andere
- Höhere kritische Keimzahl

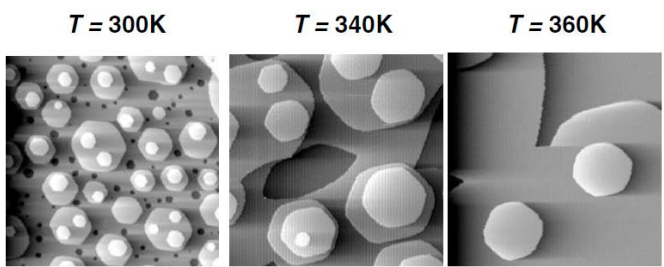
### Inselanzahl (Inselgröße)



### Scaling Function (normierter Inselgröße)



Zum Vergleich noch einmal Ag:



### Literatur

- Nucleation and Growth under Chemical Potential Control: **Ibach** S. 572-574
- Oura S. 368-372
- Nucleation and Growth Under Controlled Flux: **Ibach** S. 556-560

→ Buch: Michely / Krug: "Islands, Mounds and Atoms",

→ Buch : Markov "Crystal Growth for beginners"