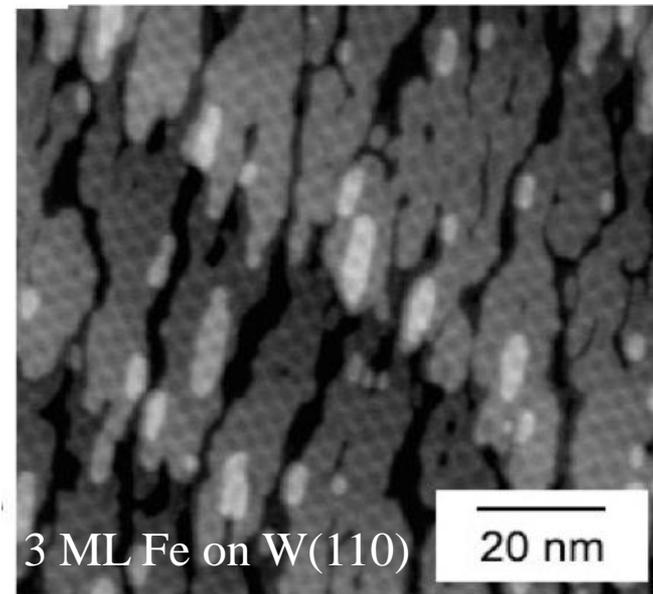


Vorlesung 14 4.5 Heteroepitaxie



Übersicht über Kapitel 4

4. Schichtwachstum

4.1 Homoepitaxie

4.2 Nukleation

4.3 Inselformen

4.4 Wachstumsmanipulation

4.5 Heteroepitaxie

4.6. Thermische Stabilität von Nanostrukturen

Lernziele

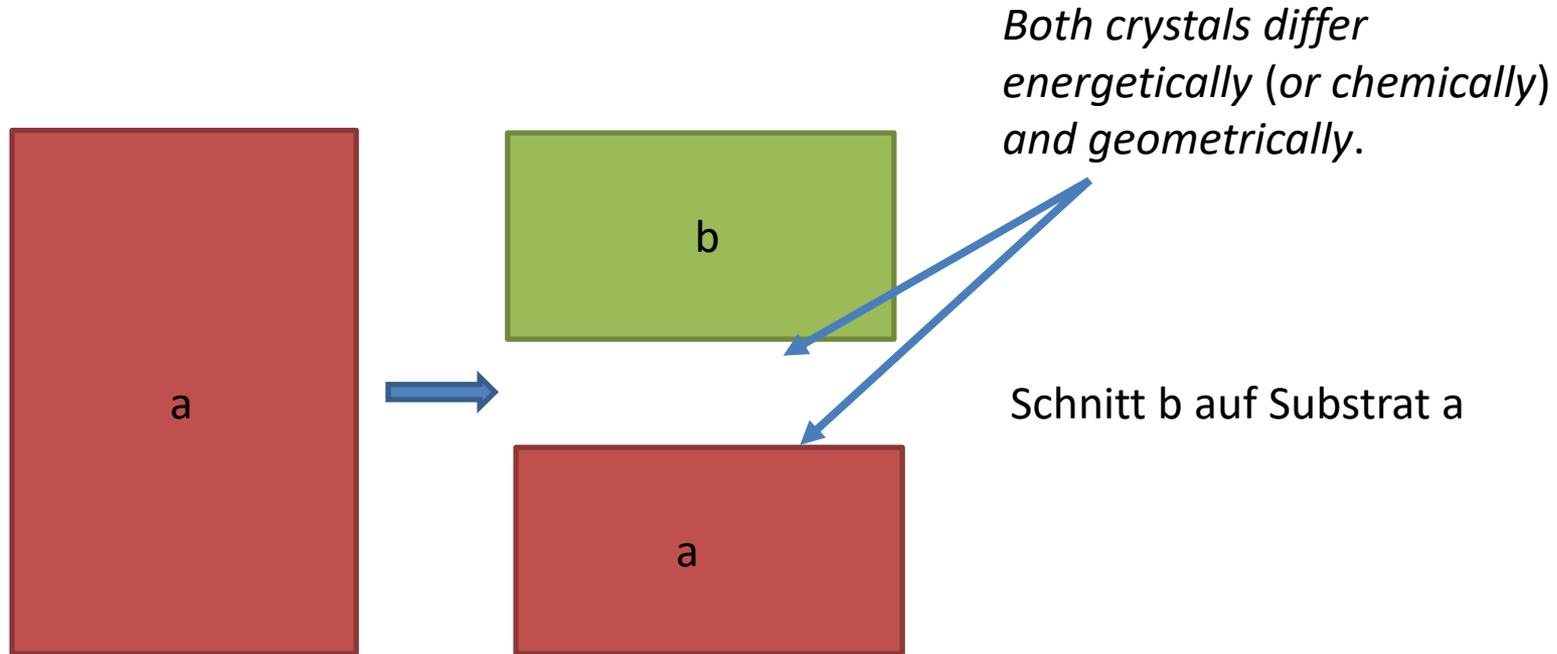
- Wachstumsmodi bei der Heteroepitaxie
- Wulff-Rekonstruktion und Verspannungen
- Frenkel-Kontorova Modell

Zusätzliche Literatur

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

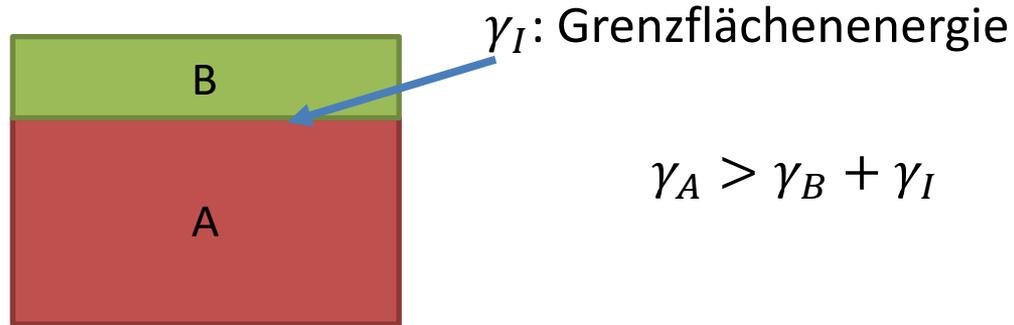
4.5 Heteroepitaxie

Thermodynamik der Benetzung



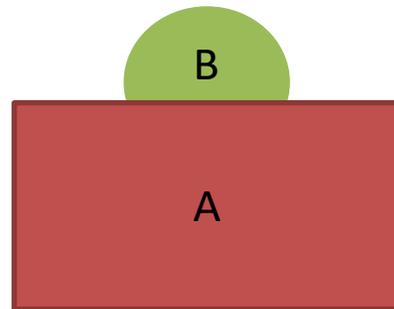
4.5 Heteroepitaxie

2D: Benetzung



$$\gamma_A > \gamma_B + \gamma_I$$

2D-Wachstum:
Franck-van der Merwe

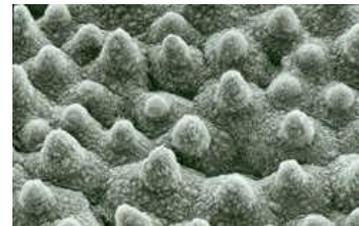
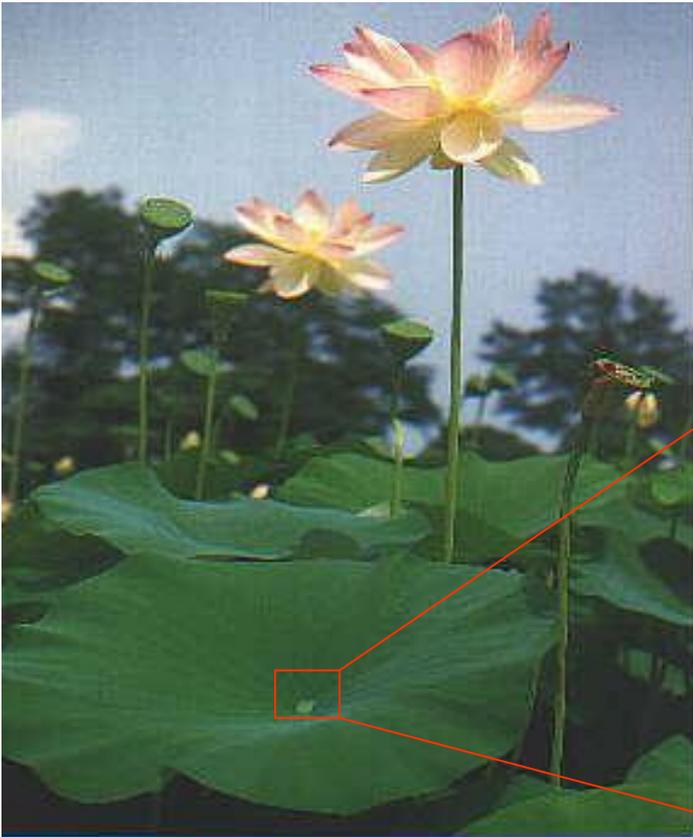


$$\gamma_A < \gamma_B + \gamma_I$$

3D-Wachstum
Vollmer-Weber

Thermodynamik der Benetzung

- Wasser benetzt nicht die Oberfläche der Blätter
- Schmutz wird von Wasserperlen davon getragen
- Anwendung des *Lotuseffekts* in modernen Fassadenfarben

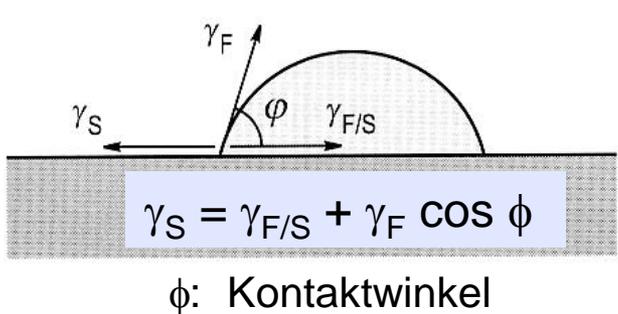


Lotusblume (*Nelumbo nucifera*)
Symbol der Reinheit im Buddhismus

4.5 Heteroepitaxie

Klassifizierung von Schichtwachstum

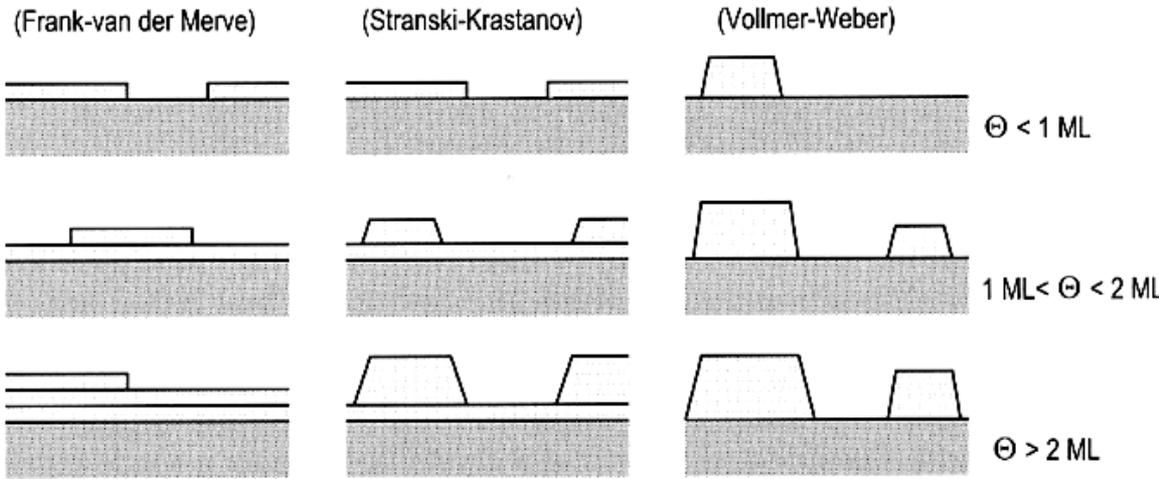
Oberflächenspannung:
 $\gamma = \text{Energie} / \text{Oberfläche}$
 $= \text{Kraft} / \text{Grenzlänge}$



$\gamma_S \geq \gamma_{F/S} + \gamma_F$ Lage-für-Lage-Wachstum

$\gamma_S < \gamma_{F/S} + \gamma_F$ Insel-Wachstum

- **Frank-van der Merve-Wachstum**
(Lage-für-Lage-Wachstum): benetzend
- **Vollmer-Weber-Wachstum**
(Inselwachstum): nicht benetzend
- **Stranski-Krastanov-Wachstum**
(Monolagen, dann Insel): Dicke der benetzende Zwischenschicht (Stranski-Krastanov-Schicht) vom System abhängig



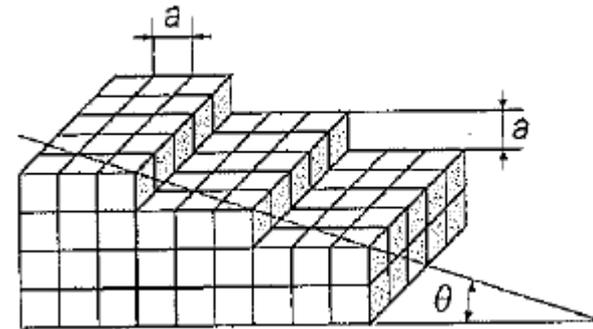
4.5 Heteroepitaxie

Wulff-Konstruktion

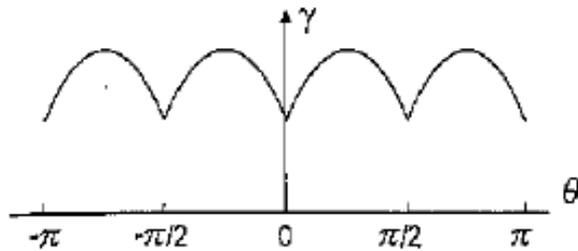
- Oberflächenspannung in realen Kristallen ist beeinflusst durch die Gitterstruktur

Energie pro
NN Bindung

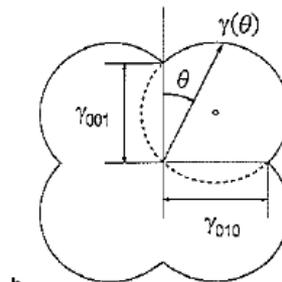
$$\gamma(\theta) = \left(\frac{\Phi}{2a^2} \right) (\sin \theta + \cos \theta)$$



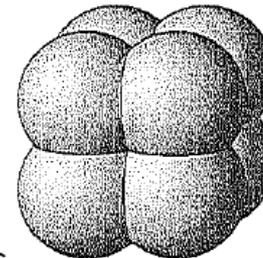
1D



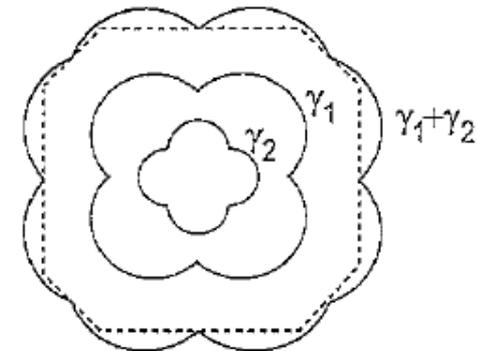
2D



3D



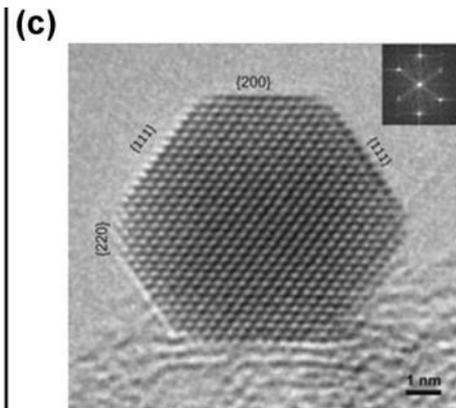
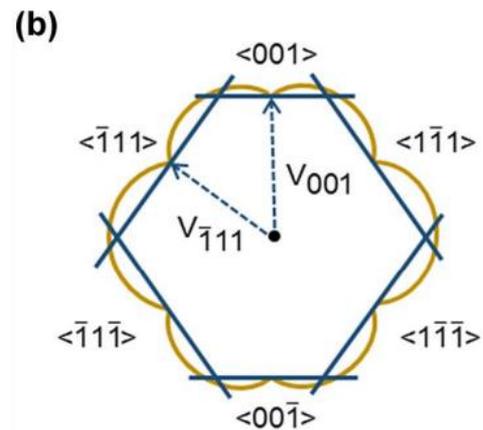
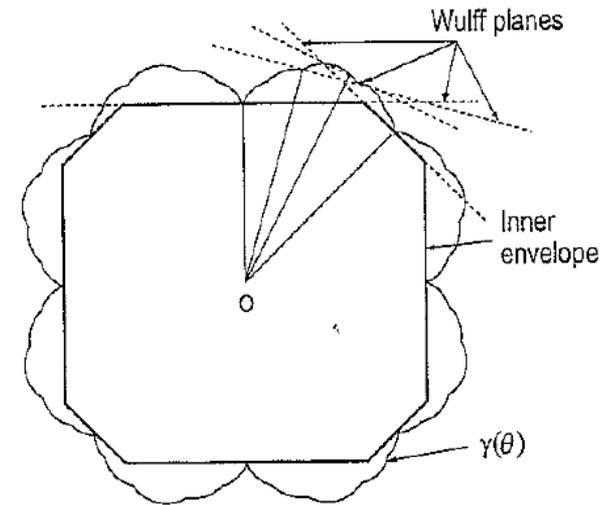
NN+NNN



4.5 Heteroepitaxie

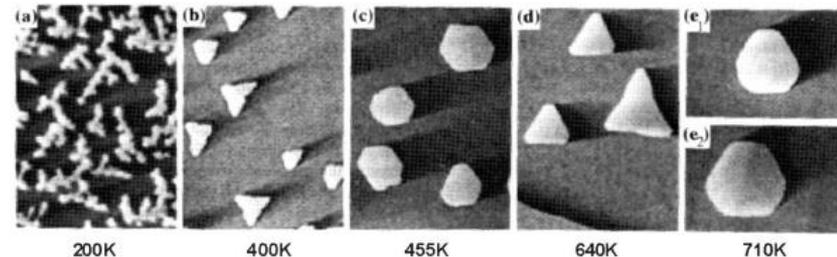
Wulff-Konstruktion

- Ebenen senkrecht zum Radiusvektor werden für jeden Winkel gezeichnet.
- Die innere Einhüllende ergibt die Kristallform im Gleichgewicht
- Bestimmt die Anisotropie der freien Oberflächenenergie
- Die Anisotropie ist Temperaturabhängig (Entropie)



AgI nanocrystal

Vorlesung: Inselformen



Elastizitätstheorie

- Dünnschichtsysteme bieten die einzigartige Möglichkeit, Materialien in einem Zustand zu synthetisieren, in dem die Verspannung/Strain eine Größe haben kann, die im Volumen nicht realisierbar wäre.
- **Beispiel:** Silizium unter Spannung, in dem Elektronen und Löcher eine doppelt so hohe Mobilität wie normal besitzen
- Wachstum und Stabilität solcher Filme werden durch die im Film gespeicherte **elastische Energie** bestimmt.

Elastizitätstheorie

Verzerrung (Strain): Strain in einem Festkörper wird durch die Abhängigkeit eines Verschiebungsvektors \mathbf{u} von der mit \mathbf{r} bezeichneten Position beschrieben

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right\}.$$

symmetrische Tensor Rang 2
i: x,y,z Richtung

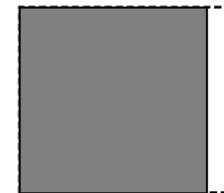
Volumenänderung: $\frac{\Delta V}{V} = \sum_i \varepsilon_{ii} = \text{Tr } \varepsilon$

$$\varepsilon_{ii} \equiv \frac{\partial u_i}{\partial x_i}$$

Diagonalelemente: Längenänderungen

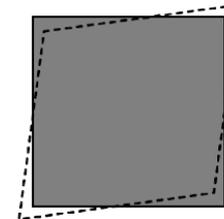
Off-Diagonalelemente: Scherbewegung

Diagonalelemente

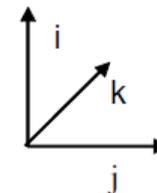


$$\varepsilon_{jj} \equiv \frac{\partial u_j}{\partial x_j}$$

Off-Diagonalelemente



$$\varepsilon_{ij} \equiv \frac{\partial u_i}{\partial x_j}$$



Ibach, S.126

4.5 Heteroepitaxie

Kräfte, die die Verzerrungen (Strain) auslösen:
Spannungen (Stress)

$$\tau_{kl} = \sum_{ij} c_{klij} \varepsilon_{ij}, \quad \text{Hookesches Gesetz (allgemeine Form)}$$

stress strain

c_{klij} : „Federkonstante“ Tensor Rang 4 (Elastizitätsmodul)

$$U_{\text{elast}} = \sum_{kl} \int \tau_{kl} d\varepsilon_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} c_{klij} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad \text{elastische Energiedichte}$$

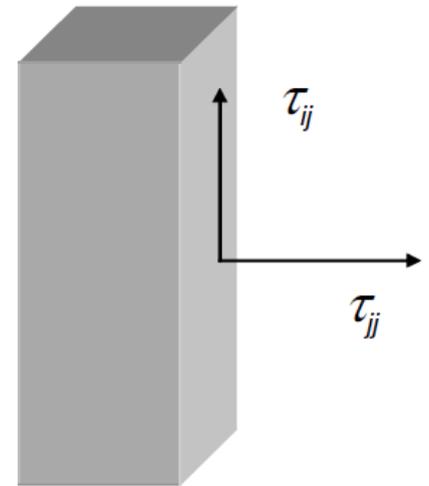
Durch Symmetrie-Relationen vereinfacht sich der Tensor

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix}$$

kubisch

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix}$$

hexagonal



Ibach, S.126

alternativ

$$\varepsilon_{kl} = \sum_{ij} s_{kl ij} \tau_{ij} \quad s_{kl ij}: \text{Elastizitätstensor}$$

In isotropen Materialien gilt: $s_{44} = 2(s_{11} - s_{12})$

4.5 Heteroepitaxie

Weitere Zutaten:

- Young's Modul:

$$Y = 1 / s_{11}$$

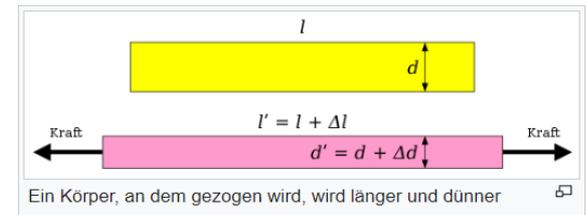
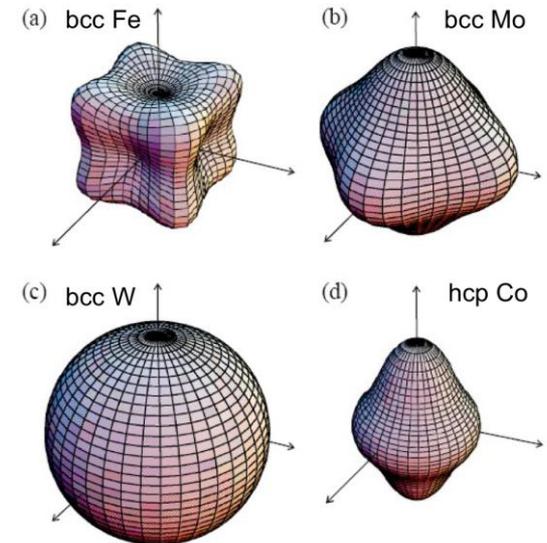
Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung

- Poisson Verhältnis

$$\nu = -s_{12} / s_{11}$$

Volumenänderung beim „ziehen“ (0.5 entspricht keiner Volumenänderung, 0 maximale Änderung)

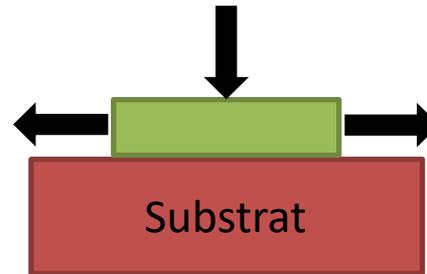
Anisotropy of Young's modulus



D. Sander, Rep. Prog. Phys. 62 809-858 (1999)

4.5 Heteroepitaxie

Beispiel: elastische Energie eines dünnen kubischen Films auf kubischen Substrats



$\tau_{33} = 0$, keine Kraft senkrecht zur Oberfläche

$$\varepsilon_{11} = s_{11}\tau_{11} + s_{12}\tau_{22}$$

$$\varepsilon_{22} = s_{12}\tau_{11} + s_{11}\tau_{22}$$

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon,$$

$$\tau_{11} = \tau_{22} = \tau,$$

$$\begin{aligned}\varepsilon &= s_{11}\tau + s_{12}\tau \\ &= (s_{11} + s_{12}) \cdot \tau\end{aligned}$$

Für x- und y-Richtung



Differential der elastischen Energie:

$$dU_{\text{elast}} = 2\tau d\varepsilon = \frac{2\varepsilon d\varepsilon}{s_{11} + s_{12}}$$

4.5 Heteroepitaxie

- Die elastische Energiedichte ($\int dU \cdot t$) pro Fläche ist dann

$$\gamma_{\text{elast}} = \frac{t \varepsilon^2}{s_{11} + s_{12}} = t \varepsilon^2 \frac{Y}{1 - \nu}$$

Schichtdicke

Youngs Modul

Poisson Nummer

Table 3.3. Young's moduli (in 10^{10} N/m²) and Poisson-numbers for the (100) and (111) planes of some cubic crystals.

Material	$Y_{(100)}$	$\nu_{(100)}$	$Y_{(111)}$	$\nu_{(111)}$
W	39.5	0.287	39.4	0.287
Fe	13.0	0.364	21.4	0.383
Cu	6.66	0.42	9.51	0.361
Ag	4.37	0.428	8.35	0.514
Au	4.29	0.459	8.16	0.573
Pt	13.6	0.419	18.5	0.450
Si	13.0	0.279	16.9	0.262
Ge	10.3	0.273	13.8	0.252

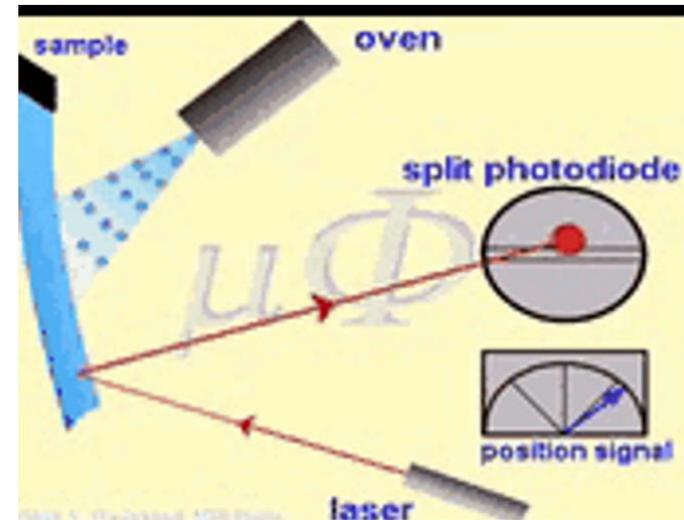
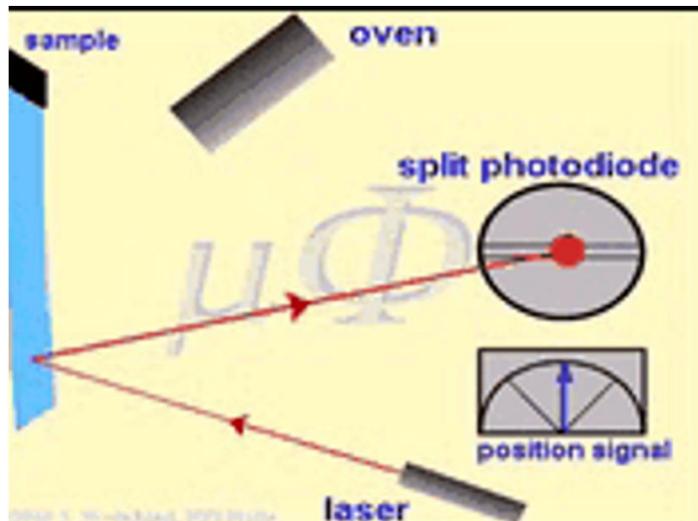
Generell ist Y anisotropy aufgrund der Form der Fermi-Oberfläche (Neck and Belly für Cu, Ag, Au)

Ibach, S. 131

4.5 Heteroepitaxie

Messung der Verspannungseffekte bei der Heteroepitaxie

- Messung der Spannung (nicht der Verzerrung) durch Verbiegung eines dünnen Substrats. (ähnlich wie ein AFM)





Messung der Verspannungseffekte bei der Heteroepitaxie

- Die Spannung in dünnen Filmen, die auf einem Substrat aufgewachsen werden, kann eine Biegung des gesamten Kristalls verursachen!

$$\gamma_{\text{elast}} = \frac{t \varepsilon^2}{s_{11} + s_{22}} = \overset{\text{Schichtdicke}}{t} \varepsilon^2 \frac{Y}{1 - \nu}$$

Ag films grown on Fe(100)

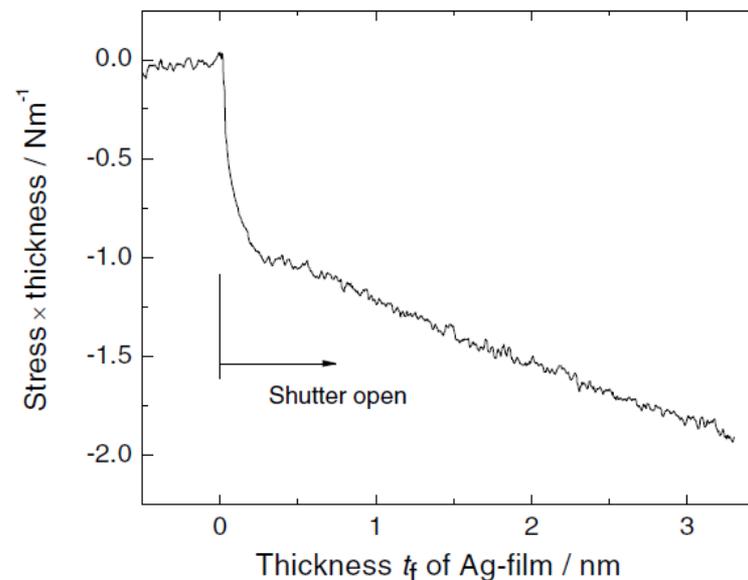
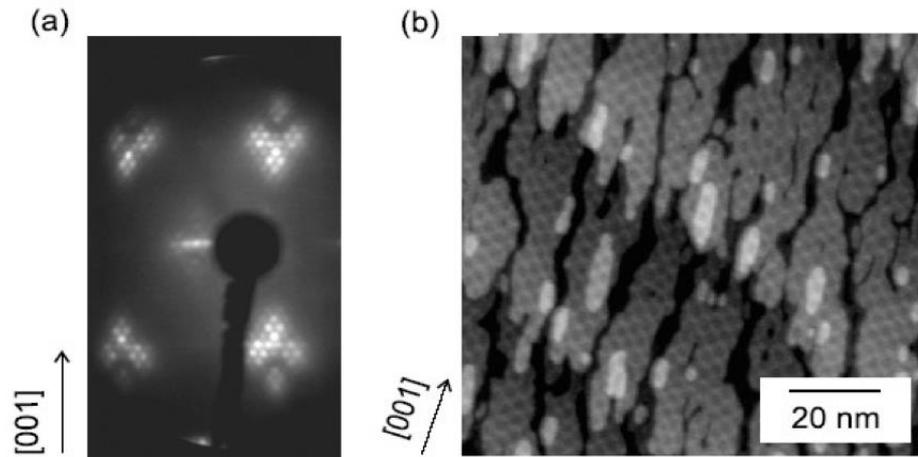
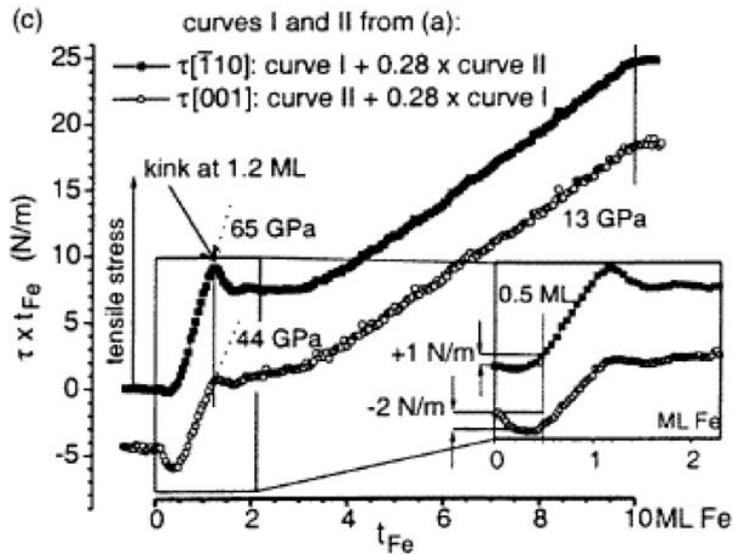


Fig. 3.15. Integral over the stress in a thin silver film deposited on a Fe(100) substrate at 150 K vs. the film thickness. After completion of the first monolayer the stress agrees with the stress calculated from the misfit of -0.8% (courtesy of Dirk Sander, [3.15]).

• Beispiel: Fe/W(110)

- Zusätzliche Spots im LEED
- STM: regular arrangement of distortion lines in lighter grey.

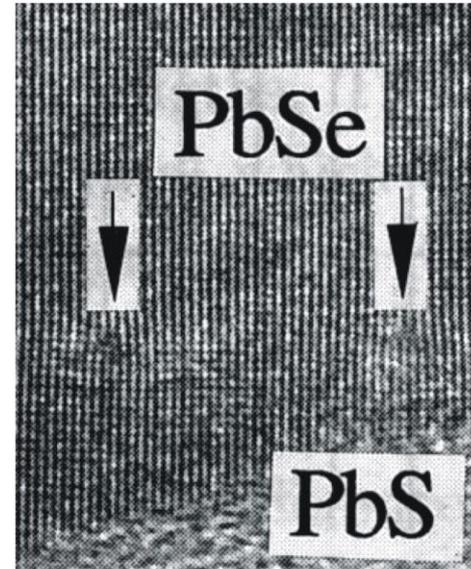
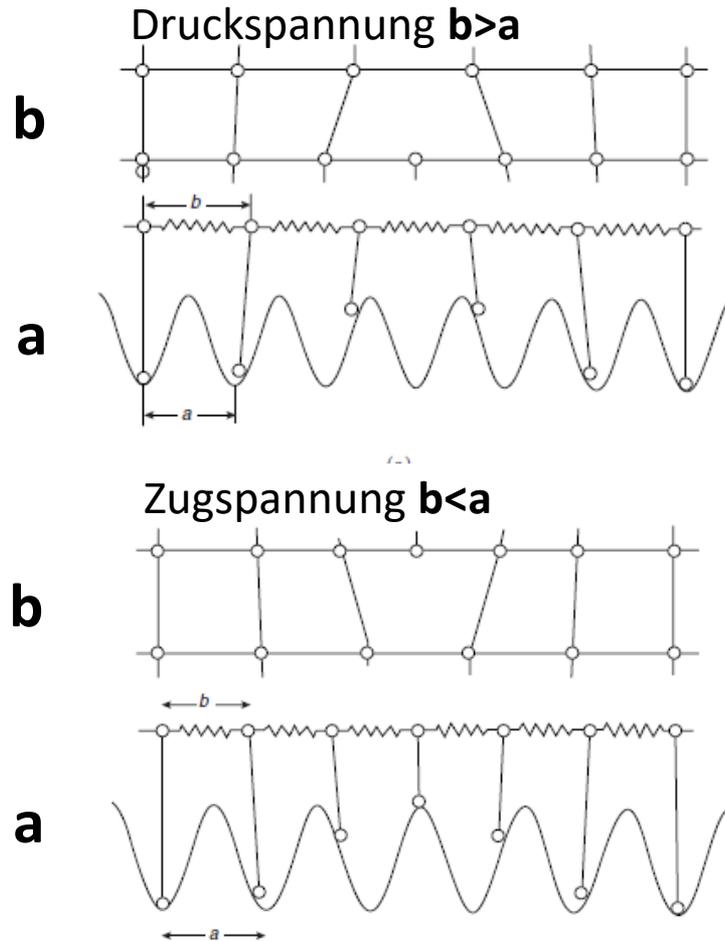


3 ML Fe on W(110).

D. Sander, Rep. Prog. Phys. 62 809-858 (1999)

4.5 Heteroepitaxie

- Ist die elastische Energie groß genug, kommt es zur Versetzungsbildung, d.h. Atome sitzen nicht mehr in dem Adsorptionsminimum.



$a=b$ (Homoepitaxie): keine Verspannung

4.5 Heteroepitaxie

Gitterfehlpassung: $f = \frac{b - a}{a}$ Kompromiss: \bar{b}

Führt zu

Misfit Dislocations (MD)

$$f_d = \frac{\bar{b} - a}{a}$$

Homogeneous Strain (HS)

$$f_e = \frac{\bar{b} - b}{b} = \frac{a}{b}(f_d - f)$$

- **Extremfälle:** $\bar{b} = b,$ (nur MD)
 $\bar{b} = a,$ (nur HS)

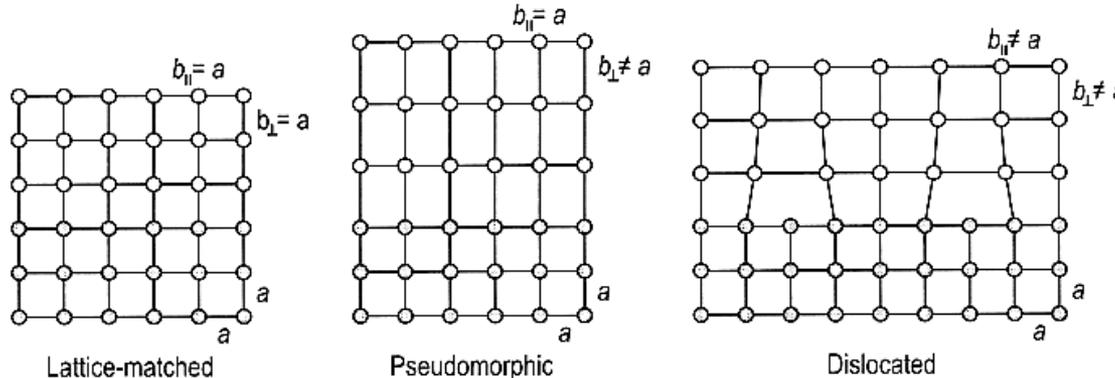
- **Im Allgemeinen:** $a < \bar{b} < b$ $f \cong f_d + |f_e|$

Markov, S. 386

4.5 Heteroepitaxie

Verspannungseffekte bei der Heteroepitaxie

Substrat und Film haben im allgemeinen unterschiedliche Gitterkonstanten



Gitterfehlpas: $f = \frac{b - a}{a}$

- Beim Aufwachsen kommt es zur Verspannung des Films
- Verspannungsenergie nimmt mit Filmdicke zu
- Verspannungsenergie kann als Grenzflächenenergie behandelt werden

Übergang von 2D- nach 3D-Wachstum: Stranski-Krastanov Wachstum

- epitaktisches Wachstum: geordnetes Aufwachsen
- pseudomorphes Wachstum: Aufwachsen mit identischer Gitterkonstante

Oura, S. 378

Frenkel-Kontorova Modell

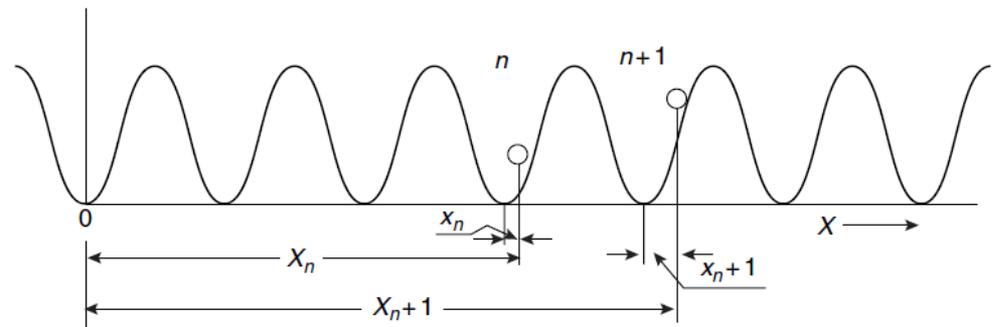


Figure 4.10: For the determination of the atom displacements X_n and x_n and the atomic spacing $\Delta X_n = X_{n+1} - X_n$ in the 1D model of Frank and van der Merwe (1949a).

Verschiebung der Atome

$$X_{n+1} = (n + 1)a + x_{n+1}$$

$$X_n = na + x_n$$

Abweichung aus der Ruhelage

$$\xi_n = x_n/a$$



$$\Delta X_n = x_{n+1} - x_n + a = a(\xi_{n+1} - \xi_n + 1),$$

Strain der Bindung
zwischen den Atomen:

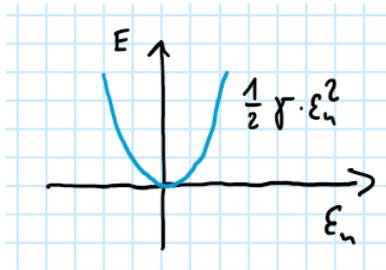
$$\varepsilon(n) = \Delta X_n - b = a(\xi_{n+1} - \xi_n - f).$$

Frenkel-Kontorova Modell

- Einfaches Potential-Modell

$$E = \frac{1}{2} \gamma a^2 \sum_{n=0}^{N-2} (\xi_{n+1} - \xi_n - f)^2 + \frac{1}{2} W \sum_{n=0}^{N-1} (1 - \cos 2\pi \xi_n), \quad (4.15)$$

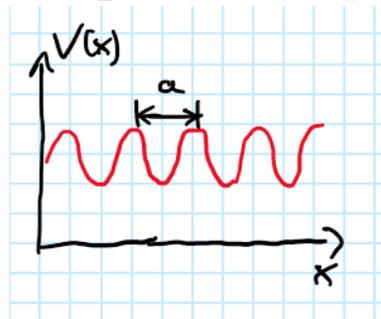
strain energy of the system



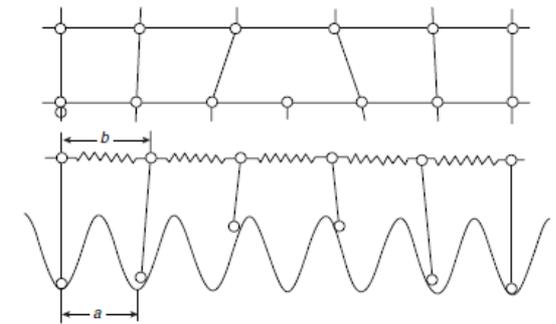
harmonische Näherung für Film mit Gitterkonstante b

interaction across the interface

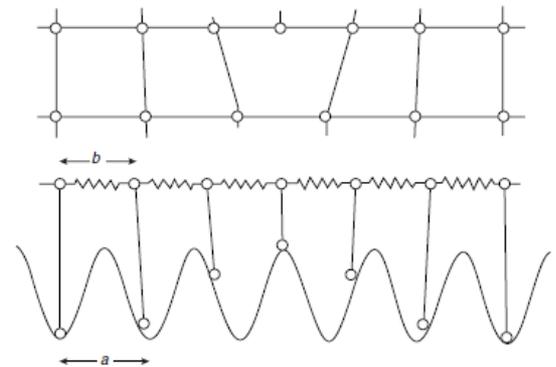
$$V(x) = \frac{1}{2} W \left(1 - \cos 2\pi \frac{x}{a} \right)$$



Periodisches Potential des Adsorptionsplatz auf dem Substrat mit Gitterkonstante a

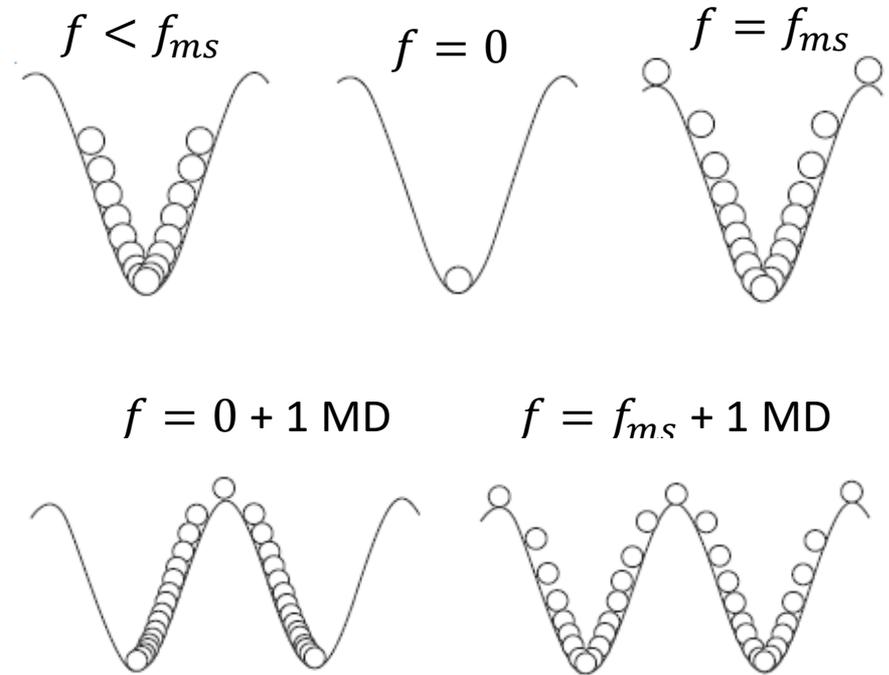
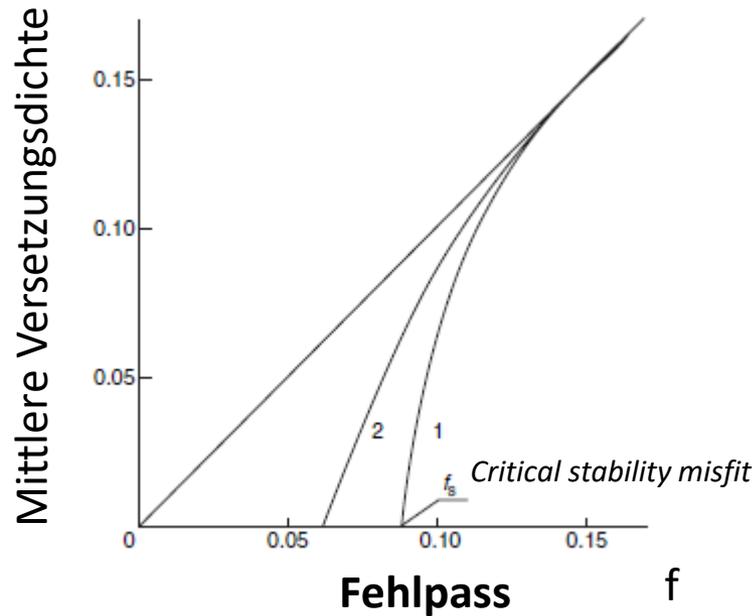


(a)



4.5 Heteroepitaxie

Lösung für das Frenkel-Kontorova Modell



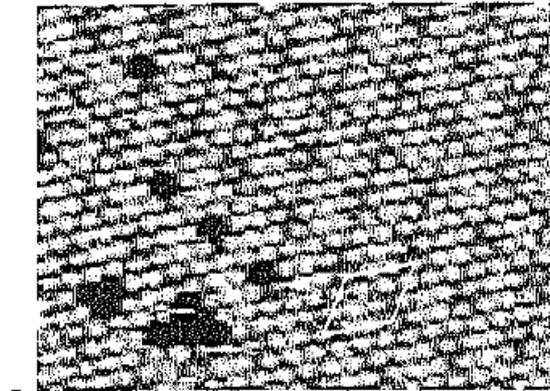
1D: $f < 9\%$: **Keine Versetzungen**
2D: $f < 6\%$: **Keine Versetzungen**
(Für ausgedehnte Systeme)

f_{ms} : metastable Gitterfehlpassung

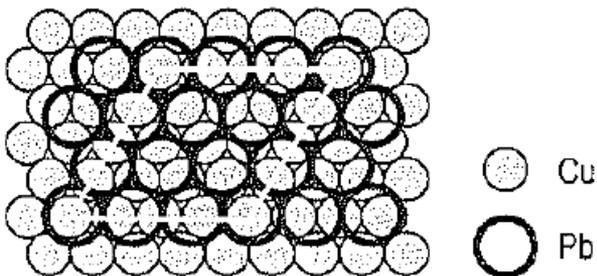
Markov, S. 401

Pb on Cu(111) [0.6 ML]

- Verhältnis der Gitterkonstanten: 4.1/3
- 4x4 Rekonstruktion mit viel Misfit Dislocations
- Kaum compressive strain



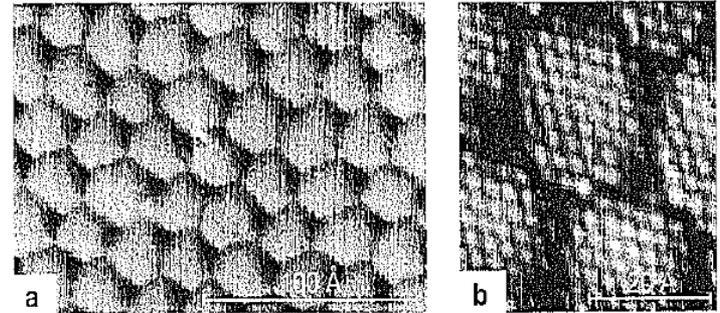
a



b

Ga on Ge(111) γ -phase [0.7 ML]

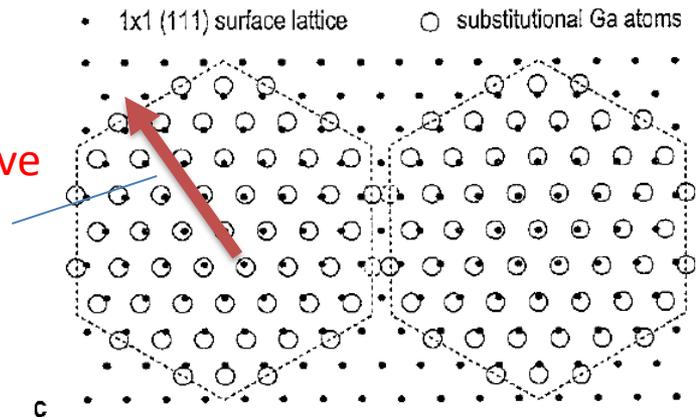
- Quasi-periodic superlattice mit $\sim 7.4\text{\AA}$
- Ga Gitterkonstante ca. 10% größer als Ge(111)



a

b

Compressive strain

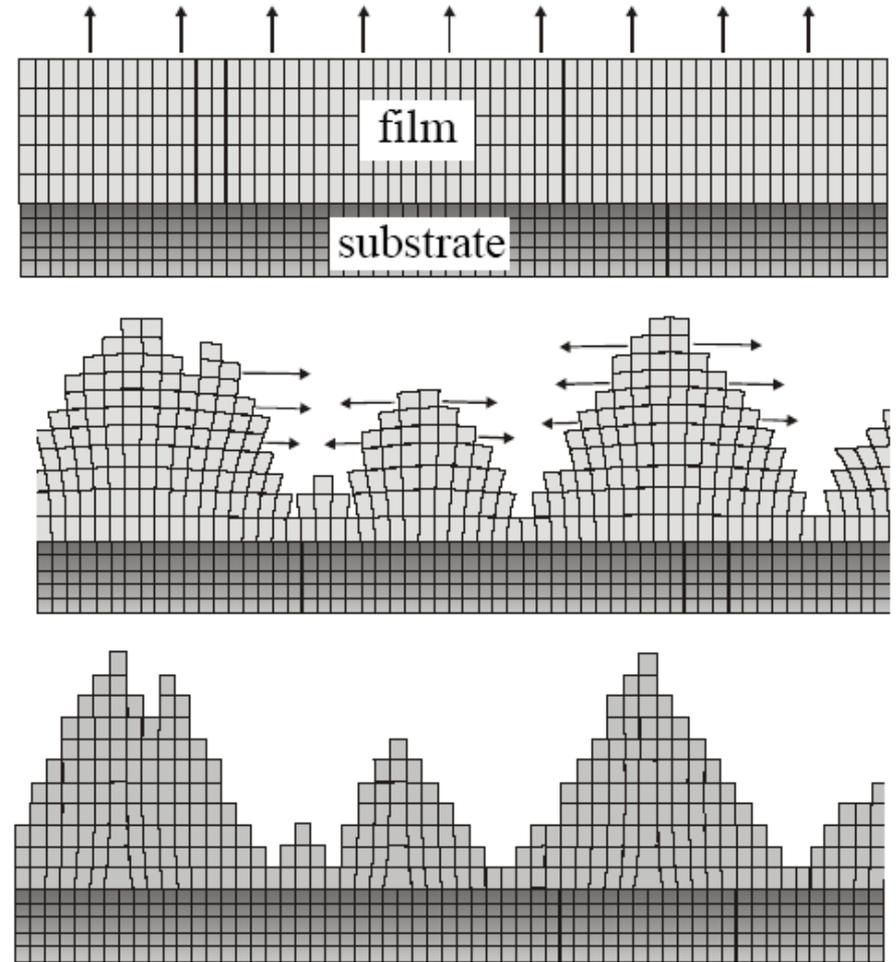
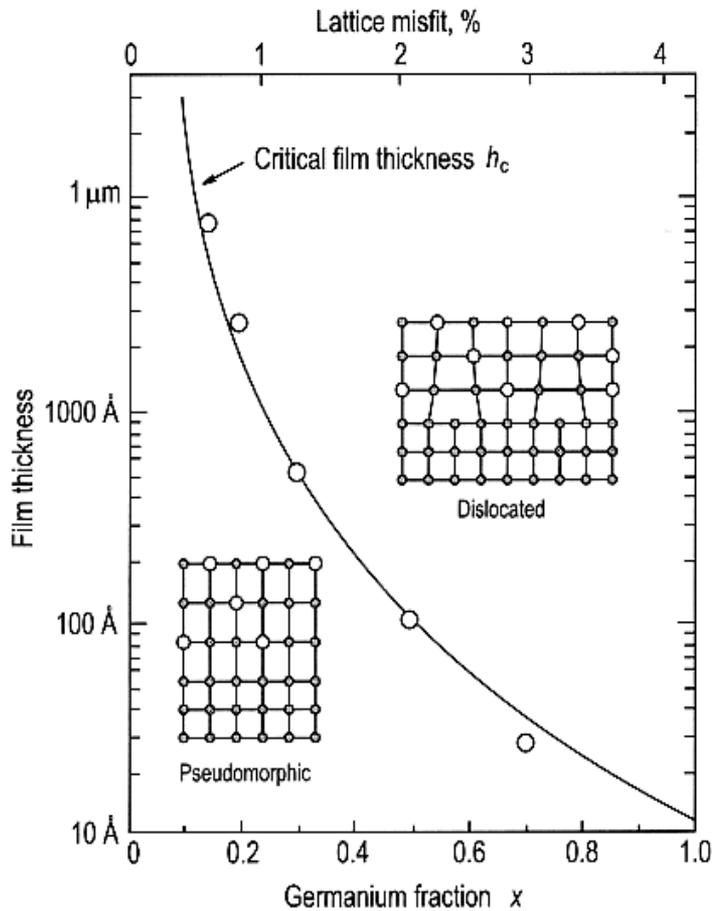


c

4.5 Heteroepitaxie

Verspannungseffekte bei der Heteroepitaxie

Beispiel: $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x} - \text{Si}(100)$



4.5 Heteroepitaxie

Mehrere Lagen

- Der Film wird im Allgemeinen mit dem Substrat bis zu einer kritischen Dicke, die eine Funktion der natürlichen Fehlpassung ist, pseudomorph sein.
→ HS akkumuliert sich linear mit zunehmender Filmdicke und bei einem gewissen Wert wird die Strain-Energie größer als die Energie der MDs.

Filmdicke:

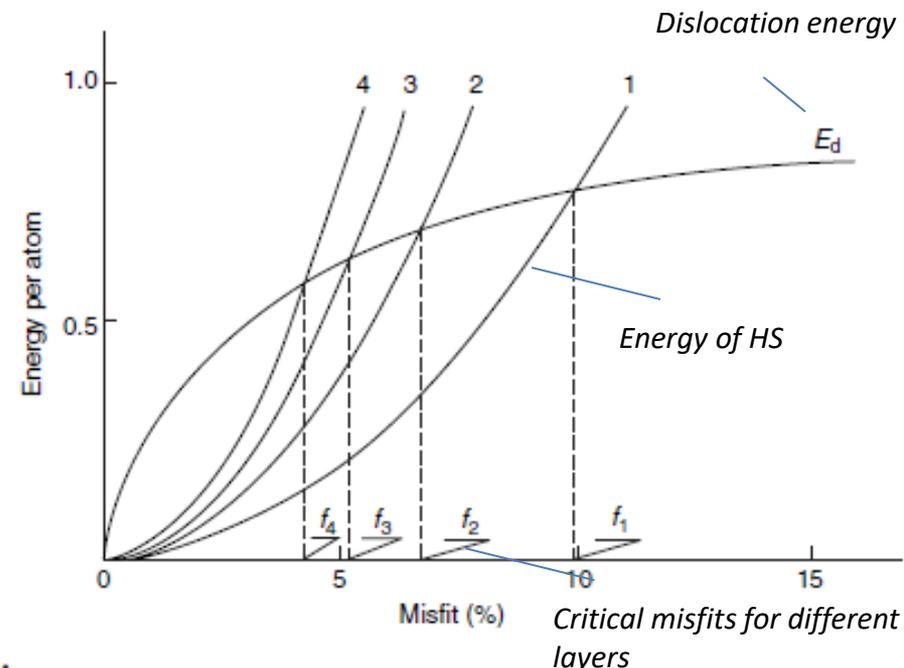
$$t = t_n = nb,$$

Die Kommensurabilität bricht bei einer kritischen Dicke n_c zusammen:

$$n = n_c = \frac{t_c}{b}$$

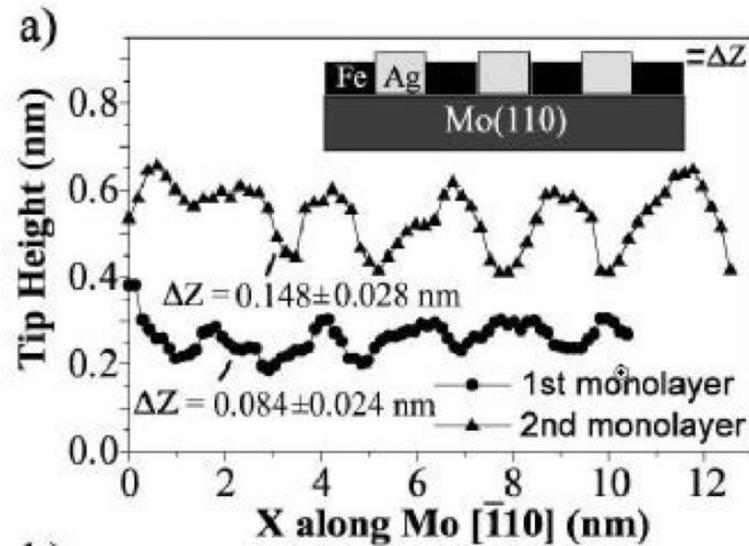
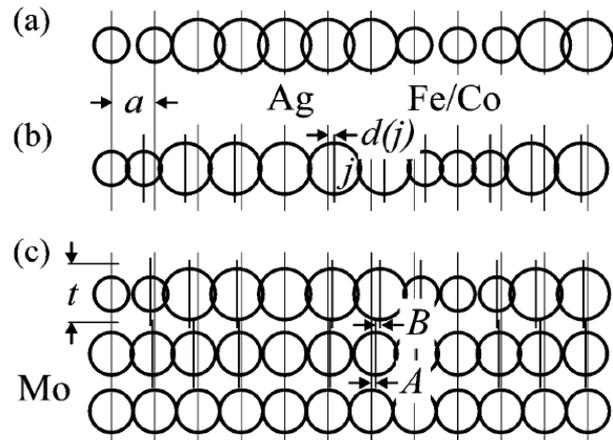
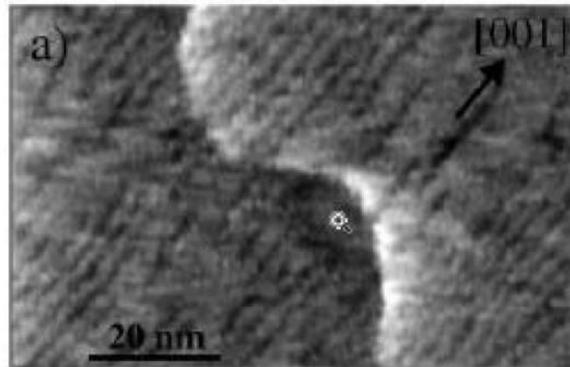
$$f = f_s(n_c) = \frac{f_s}{\sqrt{n_c}} \quad \rightarrow \quad t_c = b \left(\frac{f_s}{f} \right)^2.$$

(Result of FK-Modell)



Spannungsinduziertes Wachstum von geordneten Streifen

1ML FeAg/Mo(110)

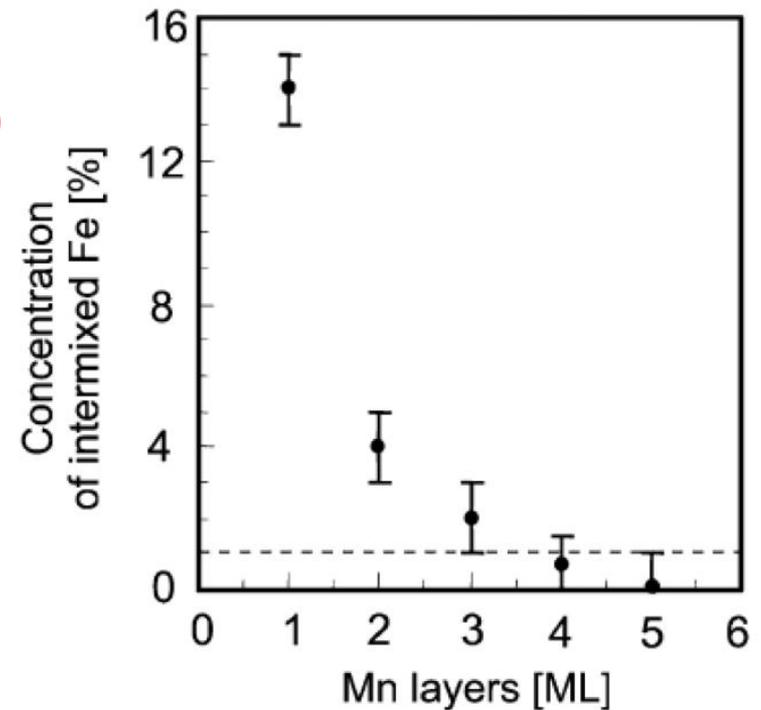
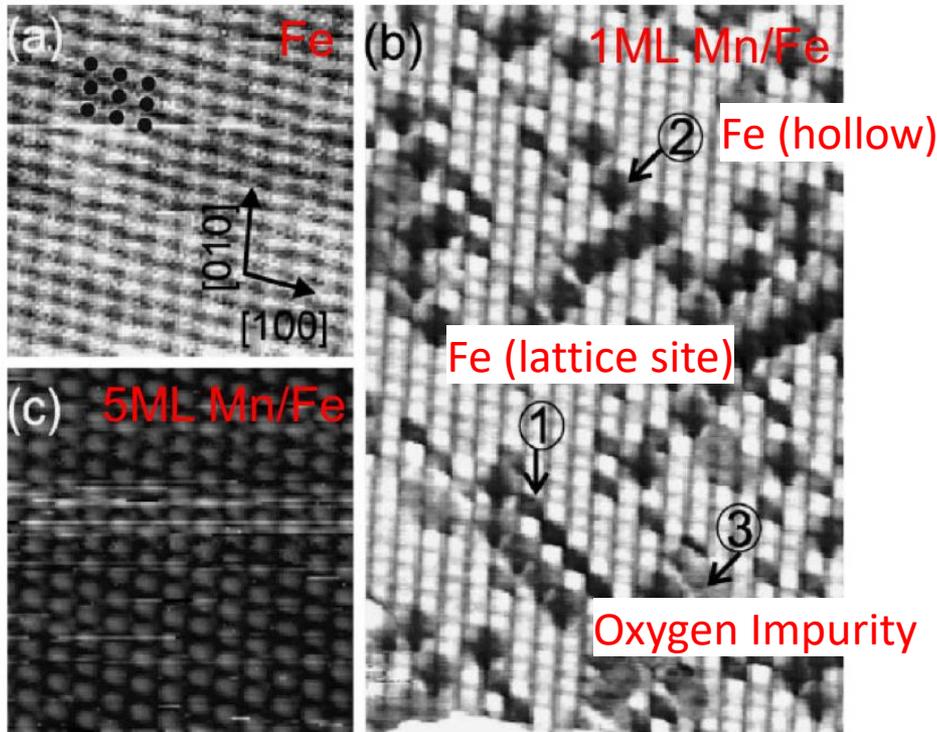


- Ag in Kompression und Co/Fe in Spannung

Tober et al., Phys. Rev. Lett. 81, 1897 1998

4.5 Heteroepitaxie

Mn/Fe(100): Unscharfe Grenzfläche

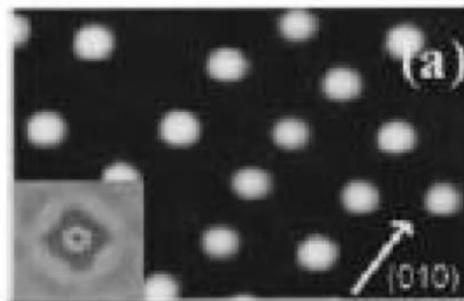
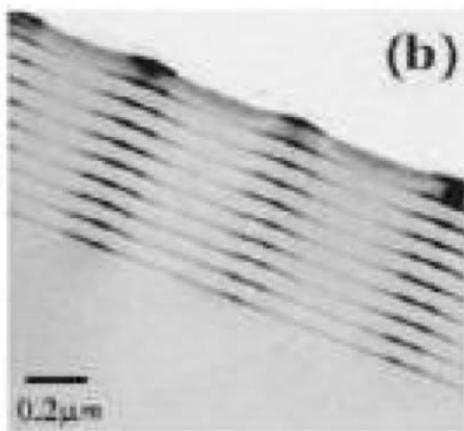


- Diffusion über Austausch führt bei Mn/Fe(001) zu einem verwaschenen Übergang
- Erst bei 5ML Mn findet man keine Fe Atome mehr.

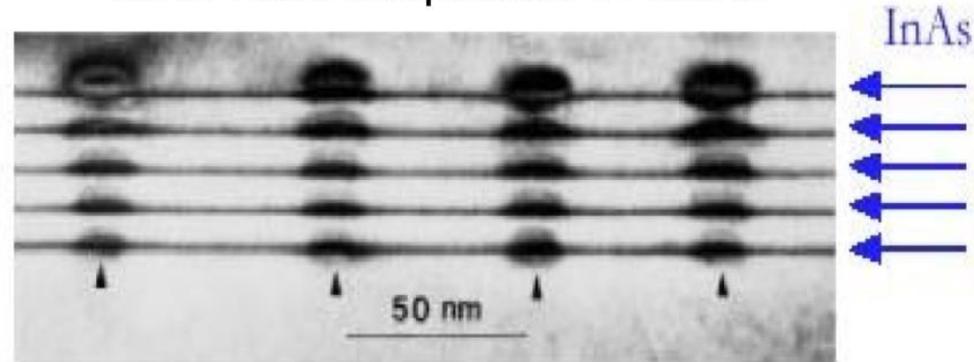
T. Yamada et al.

Bevorzugtes Wachstum im Spannungsfeld

Ge/Si(100)



InAs Quantenpunkte in GaAs



Xie et al., Phys. Rev. Lett. 75, 2542, 1995

- Nukleation von verspannten Inseln
- Relaxation über Versetzungsbildung
- Aufwachsen von Trennschicht
- Bevorzugtes Wachstum über vergrabener Insel

Literatur

- Ibach: 168-176
- Fauster: 64-65
- Growth modes: Oura, S. 357-359

- Strain effects in heteroepitaxy: Oura, S. 377-381

- D. Sander, Rep. Prog. Phys. 62 809-858 (1999)

- Markov: Crystal growth for beginners

Elastitätstheorie

- Ibach: S. 125-138

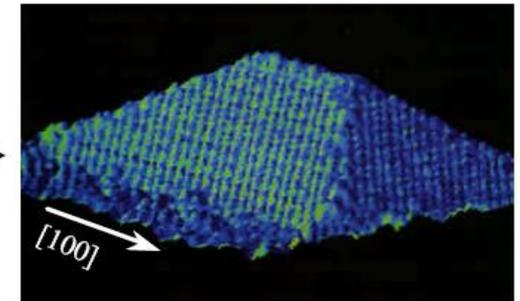
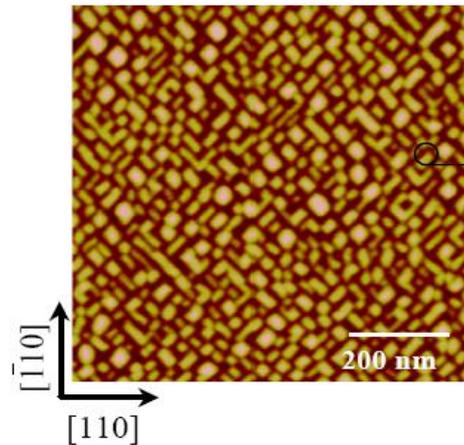
- <https://de.wikipedia.org/wiki/Elastizit%C3%A4tstensor>

4.5 Heteroepitaxie

Verspannungseffekte bei der Heteroepitaxie und Entstehung von Nanostrukturen:

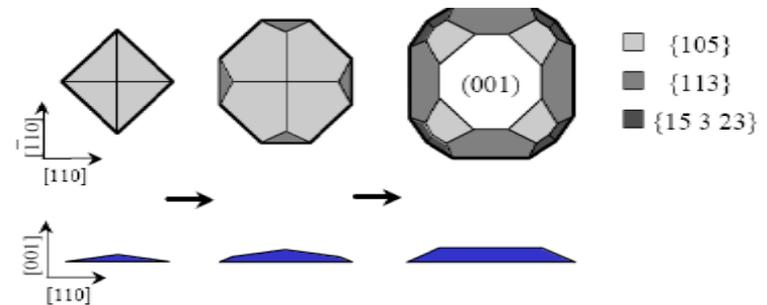
Verspannungsfeld in vergrabener Schicht beeinflusst Nukleation an Oberfläche

2.5 nm $\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$ on $\text{Si}(001)$



STM Mo et al. (1990)

Dach-Cluster (engl. "hut-cluster")



Intermediale Phase zwischen 2D-Schichten und makroskopischen 3D-Cluster.



kleine Cluster mit ausgeprägter Facetten-Kristallographie und einer spezifischen Ausrichtung bzgl des Substrats.