# Inselwachstum auf Festkörperoberflächen unter Ionenbestrahlung

Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

ACHIM FRANK

geboren in Süßen

Hauptberichter: Prof. Dr. H. D. Carstanjen

Mitberichter: Prof. Dr. U. Kneißl

Tag der mündlichen Prüfung: 29.03.2004

Max-Planck-Institut für Metallforschung

Stuttgart 2004

# Inhaltsverzeichnis


**1 Einführung** **7**

**2 Abstract** **9**

**3 Allgemeine Grundlagen** **13**
3.1 Freie Festkörperoberflächen und ihre Wechselwirkung mit Atomen . . 13
3.1.1 Atombewegung an der Oberfläche . . . . . 13
3.1.2 Adsorptionsprozesse . . . . . 15
3.2 Inselwachstum auf Festkörperoberflächen . . . . . 17
3.2.1 Kristallwachstum im TLK Modell . . . . . 18
3.2.2 Thermodynamische Beschreibung des Inselwachstums . . . . 18
3.2.3 Inselgrößen bei fester Temperatur . . . . . 20
3.2.4 Inselgrößen bei variabler Temperatur . . . . . 21
3.2.5 Kinetisches Modell der frühen Wachstumsphase . . . . . 22
3.3 Einfluß von Ionenbestrahlung auf Oberflächen . . . . . 24
3.3.1 Ionenstreu-Analytik . . . . . 25
3.3.2 Energieverlust der Projektile . . . . . 25
3.3.3 Defekterzeugung durch Ionenbestrahlung . . . . . 28
3.3.3.1 Quantitative Betrachtung . . . . . 29
3.3.4 Sputtering . . . . . 31
3.3.5 Fokussierende Stoßfolgen . . . . . 31

**4 Analysemethoden** **35**
4.1 RHEED . . . . . 35
4.2 AFM - Rasterkraftmikroskopie . . . . . 38
4.3 RBS - Rutherford Rückstreuung . . . . . 40

**5 Experimenteller Aufbau** **43**
5.1 Vakuumsystem . . . . . 43
5.1.1 Ionenimplanter . . . . . 43
5.1.2 Probenpräparationskammer . . . . . 44
5.2 Knudsenzelle . . . . . 45
5.3 Adsorbatmaterial . . . . . 46
5.4 Substratmaterial . . . . . 47
5.5 Präparation des Silizium (100)-Substrats . . . . . 48
5.6 Untersuchung der Probenoberfläche . . . . . 50

**6 Experimente** **53**
6.1 Bestrahlungsexperimente . . . . . 53
6.1.1 Vorüberlegungen . . . . . 53
6.2 Referenzexperimente ohne Bestrahlung . . . . . 54
6.3 Messergebnisse der Helium-Ionenbestrahlung . . . . . 60
6.3.1 Bedampfung des Siliziumsubstrats unter gleichzeitiger Bestrahlung mit Helium . . . . . 61
6.3.2 Vorbestrahlung des Siliziumsubstrats mit Helium . . . . . 66
6.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Bestrahlung mit Helium 69
6.4 Messergebnisse der Argon-Ionenbestrahlung . . . . . 70
6.4.1 Gleichzeitige Bestrahlung mit Argon und Bedampfung des Siliziumsubstrats . . . . . 70
6.4.2 Vorbedampfung des Siliziumsubstrats . . . . . 80
6.4.3 Ergebnisse der Argon-Bestrahlung . . . . . 82
6.5 Zusammenfassung der Messergebnisse . . . . . 82

**7 Molekulardynamik-Simulation** **85**
7.1 Motivation . . . . . 85
7.2 Durchführung der Simulationsrechnungen . . . . . 86
7.3 Theoretische Grundlagen der Molekulardynamik . . . . . 87
7.3.1 Velocity-Verlet-Algorithmus . . . . . 88
7.3.2 Embedded-Atom-Method (EAM) Potentiale . . . . . 89
7.3.3 Foreman-Potential für Kupfer . . . . . 90
7.4 Beschreibung des Simulationsprogramms . . . . . 91
7.4.1 Ablauf eines Rechengangs . . . . . 93
7.4.2 Eingabedatei . . . . . 93
7.4.3 Ausgabedateien des Simulationsprogrammes . . . . . 93
7.4.4 Visualisierung der Simulationen . . . . . 93
7.5 Relaxationsrechnungen . . . . . 93
7.5.1 Kühlen . . . . . 94
7.5.2 Wechselwirkungspotential . . . . . 94
7.5.3 Zeitschrittgröße . . . . . 94
7.5.4 Durchführung von Relaxationsrechnungen . . . . . 95
7.5.5 Zusammenfassung der Relaxationsrechnungen . . . . . 99
7.5.6 Auswertung der Relaxationsrechnungen . . . . . 99

**8 Morphologieänderungen unter Bestrahlung** **103**
8.1 Vorbemerkungen . . . . . 103
8.2 Leichtionenbestrahlung relaxierter fcc-111 Inseln . . . . . 104
8.3 Leichtionenbestrahlung relaxierter fcc-333 Inseln . . . . . 106
8.3.1 Zusammenfassung der Leichtionenbestrahlung . . . . . 110
8.4 Schwerionenbestrahlung relaxierter fcc-333 Inseln . . . . . 111
8.4.1 Kleinwinkelstreuung der Projektilatome . . . . . 111
8.4.2 Großwinkelstreuung der Projektilatome . . . . . 112
8.4.3 Zusammenfassung der Schwerionenbestrahlung . . . . . 119
8.5 Zusammenfassung der Simulationsexperimente . . . . . 122

**9 Zusammenfassung** **125**

**10 Anhang** **129**
10.1 Eingabedatei des Simulationsprogrammes . . . . . 129
10.1.1 Leichtionenstoß . . . . . 129
10.1.2 Schwerionenstoß . . . . . 131
10.2 Visualisierung der Simulationsdaten . . . . . 131
10.3 Relaxationsrechnungen mit 3 fs Zeitschritt . . . . . 132
10.4 Relaxationsrechnungen mit 1 fs Zeitschritt . . . . . 133
10.5 Relaxationsrechnungen mit 0,3 fs Zeitschritt . . . . . 134
10.6 Relaxationsrechnungen mit 0,1 fs Zeitschritt . . . . . 134

# Kapitel 1

# Einführung

Epitaktisches Schichtwachstum kann durch Aufdampfen eines Adsorbat-Materials im Ultra-Hochvakuum (UHV) auf ein Substrat erreicht werden. Um geschlossene Schichten epitaktisch auf ein Substrat aufzubringen, müssen bestimmte Voraussetzungen gelten. Ein wichtiger Punkt dabei ist die Oberflächenspannung zwischen Adsorbat und Substrat. Die Oberflächenspannung entscheidet darüber, ob das Adsorbat das Substrat benetzt und damit eine geschlossene Schicht entsteht oder ob sich so genannte Inseln des Adsorbat-Materials auf dem Substrat bilden. Ein prominentes Beispiel für die Anwendung solcher epitaktischer Schichten in der Materialwissenschaft ist die Herstellung von Hochtemperatur-Supraleitern.

Ionenbestrahlung wird routinemäßig in der Bearbeitung von Festkörper-Oberflächen im UHV angewendet. Insbesondere niederenergetische Ionenbestrahlung im Energiebereich 100 bis 1000 eV wird zur Oberflächenabtragung (Sputtering) eingesetzt. In diesem Energiebereich ist die Eindringtiefe der Ionenstrahlen ins Material auf die obersten Atomlagen der Oberfläche beschränkt. Der Einsatz von Ionenbestrahlung während der Auftragung von Schichten ist als *Ion Beam Assisted Deposition* IBAD bekannt und wird auch im Energiebereich bis 1 keV verwendet. Höherenergetischere Ionenstrahlung im zig keV-Bereich wird zur Implantierung von Atomen in ein Substrat, hochenergetische Ionenstrahlung im MeV Energiebereich zur Materialanalyse verwendet.

Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit war eine Diplomarbeit von T. Kohler [Koh 97]. In dieser Arbeit wurde der Einfluß der Bestrahlung von 1 MeV und 25 keV Helium-Ionen auf Wismut-Inseln auf hochorientiertem Graphit untersucht. In der hier vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß von Ionenbestrahlung im zig keV Bereich auf das Aufwachsen eines Adsorbat-Materials auf einem Substrat bei bestimmter Temperatur im UHV untersucht. Die Parameter, die für die Morphologie beim Aufwachsen unter Ionenbestrahlung charakteristisch sind, wurden systematisch variiert. Dabei wurde mit verschiedenen Ionensorten (Helium und Argon) bei unterschiedlichen Aufdampfraten und Substrattemperaturen experimentiert. Es sollte geklärt werden, ob durch Ionenbestrahlung das Aufwachsen des Adsorbat-Materials so zu beeinflussen ist, dass Schicht-Wachstum anstatt Insel-Wachstum einsetzt.

Die vorliegende Arbeit ist zweigeteilt. In einem experimentellen Teil, zu Beginn der Arbeit, wurde ein System identifiziert, das für die durchzuführenden Untersuchungen ideale Voraussetzungen bietet. Die Wahl von Wismut als Adsorbat-Material und Silizium als Substrat bietet viele experimentelle Vorzüge. Wismut läßt sich gut verdampfen und legiert in diesem Temperaturbereich nicht mit Silizium. Silizium kann mit einer sehr ebenen Oberfläche präpariert werden, um solche Oberflächenuntersu-

chungen durchführen zu können. Beide Materialien bilden im Temperaturbereich der Experimente keine Legierung und diffundieren auch nicht ineinander. Ein Ionenimplanter wurde entsprechend umgebaut, um die Aufdampfexperimente mit gleichzeitiger Bestrahlung durchführen zu können. Der Aufdampfprozeß wurde in einer an den Ionenimplanter angeflanschten Präparationskammer mit einer Knudsenzelle durchgeführt. Die Untersuchung der in den Experimenten entstandenen Proben wurde mit einem Rasterkraft-Mikroskop zur Bestimmung der Morphologie und mit Ionenrückstreu-Experimenten zur Bestimmung der Schichtdicke durchgeführt.

Der zweite Teil, eine Molekulardynamik-Computersimulation, beschäftigt sich mit den zu Grunde liegenden Mechanismen der Schichtbildung unter Einwirkung von Ionenbestrahlung. Dabei wird in einem abstrahierten Modell die Bestrahlung mit leichten und schweren Ionen im 25 keV Energiebereich simuliert. Die Resultate dieser beiden Simulationstypen unterscheiden sich in Übereinstimmung mit den Experimenten deutlich.

**Übersicht über den Aufbau der Arbeit:**

*Kapitel 3* beginnt mit einer Einführung in die theoretischen Grundlagen der Oberflächenphysik im Zusammenhang mit der Schichtbildung beim Aufdampfen von Adsorbaten im UHV und dem Einfluß von Ionenbestrahlung auf Festkörperoberflächen.

*Kapitel 4* zeigt die verwendeten Meßmethoden der Streuung hochenergetischer Elektronen (RHEED), das Rasterkraft-Mikroskop (AFM) und die Ionenrückstreu-Spektrometrie (RBS).

*Kapitel 5* beschreibt den experimentellen Aufbau und die Präparation der Probensubstrate

*Kapitel 6* stellt die in den Experimenten gefundenen Resultate vor. Das Kapitel gliedert sich in drei Abschnitte über die Referenzmessungen, die Bestrahlung mit leichten Ionen (Helium) und die Bestrahlung mit schweren Ionen (Argon). In diesen Abschnitten werden jeweils AFM-Bilder der entstandenen Proben und Tabellen sowie Graphen der Parameter wie Inselausdehnung, Substratbedeckung in Abhängigkeit der Temperaturen des Substrats und der Knudsen-Verdampferzelle, welche die Verdampfungsrate bestimmt, gezeigt.

*Kapitel 7* legt die Grundlagen der Molekulardynamik dar, beschreibt die Algorithmen und die physikalischen Wechselwirkungs-Potentiale, und gibt einen Überblick über das Modellsystem der durchgeführten Simulationsrechnung. Weiter wird die Berechnung der auf einer Oberfläche relaxierten Inseln, die die Startpunkte der Simulationsrechnung sind, dargestellt.

*Kapitel 8* beschreibt die Durchführung der Molekulardynamik-Simulationsrechnungen für die hier simulierten zwei Fälle: Leichtionen- und Schwerionenbestrahlung. Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen werden bildlich dargestellt und mit der Methode der Paarkorrelation ausgewertet.

*Kapitel 9* schließt die Arbeit ab mit einer Zusammenfassung der experimentellen und simulierten Ergebnisse.

# Kapitel 2

# Abstract

The growth of thin solid films on solid surfaces is an industrially wide-spread method to adapt the characteristics of materials to the appropriate needs. The exact control of the evaporating processes is substantial in particular to avoid the formation of islands with epitactic growth. Frequently the irradiation of low-energy ions (with energies below approximately 1 keV) is used for this purpose.

**Objective** The goal of this work was the examination of the effects focusing of irradiation by ions with energies in the range of 20-30 keV on the growth of islands on top of solids. The experimental system consisted of bismuth (used as adsorbate) on top of silicon (used as substrate). Bismuth is easy to handle epitactically and does not mix with silicon within the desired temperature intervall of the experiments. Silicon surfaces have proven to be very resistant against ion radiation. The irradiation was accomplished using 25 keV Helium and Argon ions.

The task has been carried out using two different methods. On the one hand radiation experiments have been carried out with the goal of studying the island growth with respect to different parameters. The following parameters were varied within the experiments: the temperature of the silicon substrate, the growth rate and the kind of ions used for irradiation. The second approach was by modeling a computer simulation to gain insight into the fundamental processes during ion beam assisted layer growth. For irradiation aswell light as heavy ions had been simulated.

The experiments of this work differ from others in the choice of the irradiation parameters and the methods used. The most well known method is called IBAD (*Ion Beam Assisted Deposition*). Here low energy ion irradiation takes place while layers of adsobates are formed under UHV conditions. Typically Argon ions in the energy range of 100 to 1000 eV are used. Within IBAD the ions do not penetrate the solid, therefore only effects on the surface can be generated. In the experiments conducted in this work Helium and Argon ions with an energy of 25 keV are used. Ions with this energy can penetrate all the way through the grown adsorbate material. Hence interactions between all adsorbate atoms and the ions can occur. In addition the irradiation conditions are much better defined than in IBAD experiments.

**Experiments**

The experiments were conducted in a new evaporation chamber under UHV conditions. The ion irradiation was created by an ion implanter which was flanged to the

evaporation chamber. The steps of preparation of the silicon substrates consisted in polishing, chemical cleaning followed by sputter-heating cycles with the samples mounted in the experimentation chamber. The surface structure was controlled by RHEED during this cleaning cycles. This approach guarantees extremly clean and flat substrate surfaces with reproducible quality. The order of irradiation and evaporation was varied at the subsequent evaporation experiments. At the most part of the experiments the irradiation took place during evaporation. In addition, irradiation was also performed before and after evaporation. This was meant to gain information about the basic influences of ion irradiation on the island growing mechanisms. For irradiation defects being the seed to island growth it was expected to show a entirely different island structure if the irradiation took place before the evaporation. Nonetheless this was not oberved. In the irradiation experimants the growth rate, substrate temperature and the sort of ion was varied.

**Experimental Results**

The island structures on the samples created in the evaporation and irradiation experiments were investigated using an AFM. The average adsorbate covering was measured by subsequent RBS experiments.

In irradiation experiments with 25 keV Helium ions the impact on island growth is much less than with 25 keV Argon ions. On the adsorbed bismuth islands a change of the island shape can be observed within the irradiated region on simultanous irradiation and evaporation or if the irradiation was conducted after evaporation. In contrast, no change was observed when the irradiation preceded the evaporation. This shows that irradiation defects do not serve as seeds for island growth in this case. With Argon irradiation a high amount (up to 90%) of the adsorbate material is ablated. Hence the heights of the islands are substantialy lower in Argon irradiated regions than in others.

With **Helium irradiation** at room temperature coalescence of islands is observed. Thereby up to a factor of three larger island structures are formed at irradiated positions compared to not irradiated ones. At higher substrate temperatures only slightly enlarged island structures can be observed at irradiated places of the specimen. Generally a decrease of island thickness is observed in irradiated regions.

With **Argon irradiation** the lateral extension of the islands stays nearly constant as the amount of evaporated material grows with time. A small decrease of the island diameter can be observed with growing deposits. This can be explained as a steady state equilibrium between growth and destruction of islands at high fluences of Argon irradiation. Here the substrate temperature is of no significance.

At low growth rates the thicknesses of the layers within the irradiated regions stay quite thin ($\sim$1 ML). With only weak dependence on the substrate temperature only indications of island growth can be observed. In contrast, at high growth rates, thicker layers result and, at room temerature (even with irradiation), well defined small islands are found. At high growth rates and high substrate temperatures a smooth epitaxial layer by layer growth can be observed in irradiated regions. In non irradiated regions pronounced island growth can clearly be seen.

**Computer simulations**

The second part of this work deals with computer modeling of the processes which lead to morphological changes of island formation under ion irradiation. Ab-initio-calculations on this topic were not possible because of the many atoms involved and the necessary computing time. Thus molecular dynamics simulations were performed.

Up to now no good atomic interaction potentials for the system of bismuth on silicon used in the experiments are available. So a model system for which good interatomic potentials are available, namely copper islands on a copper substrate, was chosen. With the so called embedded atom potentials a very good method of calculating the interaction of copper, especially the processes taking place at solid state surfaces, exists. In order to simulate the (weak) interaction of the bismuth atoms with the silicon substrate by copper islands on copper, the binding force between the island atoms and the substrate was reduced by a factor of two. The islands were modeled by little cubes of face centered cubic structure, consisting of $1 \cdot 1 \cdot 1$ unit cells, i.e. 14 copper atoms, or of $3 \cdot 3 \cdot 3$ unit cells, i.e. 172 copper atoms. The atoms of the substrate were assumed as fixed, i.e. no change of their positions was considered in the simulation calculation. An embedded atom method (EAM) potential by foreman was implemented. The development of the atom positions in the cubes with time was calculated by the Velocity-verlet algorithm. The time steps used in the calculations were 0.1 fs. A stable and relaxed state of the island at the start of the irradiation calculations was to be found using relaxation calculations. Relaxed islands show reduced lattice constants as well as rounding off at their corners and edges. The downside of the relaxed islands facing the substrate shows a nearly undisturbed lattice constant.

**Results of the computer simulations**

The simulation of irradiation using light ions was implemented in the following way: at start of the claculation one atom of the island was set to an initial energy in the range of some eV with a selected momentum vector. The resulting time development of the island was traced for some hundred thousands of femtoseconds. The resulting rearangements of the atoms within the islands also change the morphology of the islands. Some cases are observed where atoms are pressed out of the island, walk around the islands surface and are incorporated some distance away from the starting place. Some atoms are observed leaving the island completely and diffusing on the substrate surface. The height of the island changes only slightly but the lateral dimensions after irradiation grow.

With heavy ion irradiation two different scattering types can be observed: small angle scattering and large angle scattering. To simulate these scatterings an additional atom is introduced into the simulation environment. This atom is of the same type as the island atoms (i.e. Cu) and has a defined energy of 25 keV and a specified momentum at the start of the calculations. At small angle scattering it can be observed that some atoms are ejected out of the island and walk along the sides of the island. The situation is similiar to the observations made at light ion irradiation. At large angle scattering cascades are observed. Under their influence the structure of the islands in some instances completely melts with subsequent partial evaporation. A large number of atoms leave the island compound and the remaining atoms reorder themselves into a much broader and flatter fcc structure. In this new structure twinning, facetting and rounding of the edges can be observed.

**Summary**

A significant change of the island growth on solids can be observed by ion irradiation within the keV energy range. Altogether it can be stated that Helium irradiation increases the islands lateral dimensions when compared to unirradiated samples while at higher temperatures only a slight broadening and flattening of the islands is observed. With Argon irradiation the island diameter stays approximately constant with

increasing thickness of the adsorbate. At high temperatures of 550 °C of the Knudsen evaporation cell, i.e. high evaporation rates, it can be observed that by using Argon irradiation Bismuth layers originate in contrast to the islands in the not irradiated sample areas. The molecular dynamics simulation showed as an important new effect of irradiation that the islands can melt and evaporate, and may later on condense to the surface. The resulting islands are much broader and flatter than those without irradiation. The newly formed islands show twinning, facetting and clearly visible reordering.

# Kapitel 3

# Allgemeine Grundlagen

Um die Prozesse verstehen zu können, die beim gleichzeitigen Bestrahlen und Aufdampfen eines Materials auf ein Substrat ablaufen, sollen im Einzelnen die Eigenschaften von freien Festkörperoberflächen erläutert werden, soweit sie für das hier behandelte Thema von Bedeutung sind. Zusätzlich sollen verschiedene Wachstumsmoden der Aufdampfschichten und verschiedene Bestrahlungseffekte beschrieben werden.

## 3.1 Freie Festkörperoberflächen und ihre Wechselwirkung mit Atomen

Freie Festkörperoberflächen sind nicht perfekt. Die Atome der Oberfläche besitzen keine Bindungsstelle für einen Wachstumspartner, wodurch sich die Gitterabstände der Atome vom Volumen zur Oberfläche hin verringern. Dies führt zu einer Änderung der Netzebenenabstände der Oberfläche, die, im Vergleich mit den Netzebenenabständen des Volumens, einige Prozent der Gitterkonstanten im Volumen betragen kann.

An einer Festkörperoberfläche gibt es eine Reihe von Vorgängen, die für die Wechselwirkung mit Adatomen von großer Bedeutung sind; sie sollen daher im Folgenden beschrieben werden [Pru 75]. Die beiden wichtigsten sind:

1. Atombewegung an der Oberfläche

2. Adsorptionsprozesse

### 3.1.1 Atombewegung an der Oberfläche

Die Bewegung der Atome an der Oberfläche besitzt für das Wachstum dünner Schichten eine entscheidende Bedeutung. Bei der Bewegung der Atome, die auf eine Festkörperoberfläche aufgedampft werden, können im Wesentlichen zwei Effekte unterschieden werden. Beim ersten Effekt(1) ist die thermische Energie der Atome an der Oberfläche klein, so dass die Atome auf ihren Gitterplätzen vibrieren - auch als Gitterschwingungen bezeichnet. Beim zweiten Effekt(2) können bei größeren Anregungsenergien die Atome auf der Oberfläche umherwandern und ihre Plätze wechseln, was sich in der Diffusion der Atome auf einer Oberfläche und im Oberflächenschmelzen äußert.

**Ad 1: Gitterschwingungen** Unter 'Gitterschwingungen' versteht man den kollektiven Prozess aller schwingenden Atome eines Festkörpers. Die Größe oder Amplitude der Gitterschwingungen ist eine Funktion der Temperatur. Die Randbedingungen an der Oberfläche eines Festkörpers sind asymmetrisch, das bedeutet, dass die Gitterschwingungen an der Oberfläche von den Gitterschwingungen im Volumen verschieden sind.

Für das im Experiment verwendete Element Wismut sollen die Unterschiede der Gitterschwingungen durch den Debye-Waller-Faktor angegeben werden. Die Gitterschwingungen der Oberfläche können durch LEED-Untersuchungen, die Gitterschwingungen des Volumens durch Röntgenbeugungsexperimente bestimmt werden. Goodman [Goo 70] konnte durch LEED-Experimente die Debye-Temperaturen für die Oberfläche und das Volumen bestimmen. Aus Goodmans Ergebnissen kann für Wismut das Verhältnis der mittleren quadratischen Schwingungsamplituden senkrecht zur Oberfläche hergeleitet werden:

| $\Theta_{Bi}$ Oberfläche | $\Theta_{Bi}$ Volumen | $\langle u_n^2 \rangle$ Bi-Oberfläche/$\langle u_n^2 \rangle$ Bi-Volumen |
|---|---|---|
| 48 K | 116 K | 2,4 |

Tabelle 3.1: Debye-Temperaturen für Oberfläche und Volumen für Wismut

**Ad 2: Diffusion** Als Diffusion wird der Materialstrom zwischen Stellen unterschiedlicher Konzentration in einem Material bezeichnet. Der Materialtransport von Teilchen wird dabei durch die beiden Fick'schen Gesetze beschrieben. Diese lauten wie folgt:

1. Fick'sches Gesetz: Der Materialstrom kann folgendermaßen ausgedrückt werden: $J(x,t) = -D\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$. Mit der Kontinuitätsgleichung $\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x,t)}{\partial x}$ folgt daraus:

2. Fick'sches Gesetz: Diffusionsgesetz $\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}\right)$ wobei $J(x,t)$ der Materiestrom, $C(x,t)$ die Konzentration der diffundierenden Spezies und $D$ die Diffusionskonstante sind.

Bei der Diffusion von Teilchen auf idealen Festkörperoberflächen kann man prinzipiell zwei Typen unterscheiden.

1. Diffusion von Adatomen auf der Oberfläche

2. Diffusion von Leerstellen in der Oberfläche. Der Materialtransport erfolgt hierbei durch Weiterrücken der Leerstellen in entgegengesetzter Richtung.

Atome in einer Potentialmulde können diese bei einer Potentialhöhe von $W$ (Differenz zwischen der Energie in Mulde und Sattelpunkt zum Nachbarplatz) und einer Vibrationsfrequenz [Fre 46] $\nu_0$ in der Mulde bei einer Temperatur $T$ mit der Frequenz $\nu = z\nu_0 \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right)$ auf die $z$ äquivalenten Nachbarplätze verlassen. Daraus resultiert ein Diffusionskoeffizient $D = D_0 \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right)$(siehe auch Formel 3.8). Der Vorfaktor $D_0$ variiert stark innerhalb der Elemente, er variiert sogar stark zwischen den einzelnen Oberflächenorientierungen des gleichen Materials. Die Aktivierungsenergie $W$ liegt in der Größenordnung 1 eV.

Einige wichtige Diffusionsphänomene:

- Ein einzelnes Adatom kann in Sprüngen, die auch mehrere Gitterkonstanten betragen können, über die Oberfläche diffundieren.
- Ein Adatom kann entlang einer Stufe diffundieren.
- Eine Leerstelle kann über eine Oberfläche diffundieren, indem sie sukzessive von Oberflächenatomen gefüllt wird.

Eine reale Oberfläche enthält zahlreiche Defekte, die das Wachstum von Inseln auf Oberflächen beeinflussen; dieses Wachstum ist eng mit der Diffusion verknüpft und wird im Unterkapitel 3.2.5 näher beschrieben.

### 3.1.2 Adsorptionsprozesse

Treffen Fremdatome auf eine freie Oberfläche, können sie durch Wechselwirkung mit der Oberfläche Energie verlieren. Ist der Energieverlust groß genug und die kinetische Energie der Fremdatome klein genug, können sie an der Oberfläche haften bleiben. In diesem Fall spricht man von Adsorption der Fremdatome. Ein adsorbiertes Atom kann auf der Oberfläche diffundieren und auch wieder desorbieren. Eine der Größen, die diesen Prozess beschreiben, ist die mittlere Verweilzeit auf der Oberfläche. Man kann, abhängig von der Art der Bindung der adsorbierten Atome an die Oberfläche, zwei Arten der Adsorption unterscheiden, nämlich die Physisorption und die Chemisorption.

**Physisorption** Bei der Physisorption sind die Fremdatome relativ schwach an die Oberfläche gebunden; diese Bindung zwischen Substrat und Adatom ist vom Van-der-Waals Typ, der bedingt, dass kein Ladungsaustausch zwischen der Oberfläche und dem adsorbierten Teilchen stattfindet. Das Diagramm in Abbildung 3.1 veranschaulicht diese Bindungsverhältnisse. Die Bindungsstärke liegt bei etwa 0,25 eV. Typischerweise wird diese Art der Bindung von Edelgasen auf Metallen und Gläsern eingegangen. Die mittlere Verweildauer $\tau$ ist hierbei nur von der Tiefe der Potentialmulde $E_A$ und der Temperatur des Systems $T$ abhängig. Es ergibt sich die schon von Frenkel [Fre 46] gefundene Abhängigkeit: $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right)$. Üblicherweise liegen die Konstanten $\tau_0$ in der Größenordnung von $10^{-12}$s. Nach Frenkel ergibt sich eine mittlere Verweilzeit von größer als einer Sekunde nur bei Temperaturen unterhalb von 100 K.

**Chemisorption** Kommt es bei der Adsorption eines Atoms auf dem Substrat zu einem Elektronenaustausch, so entwickelt sich eine stärkere Bindung, die im Extremfall zu einer ionischen Bindung führt, bei der eine Anzahl von Elektronen der Oberfläche des Festkörpers zum adsorbierten Atom übergeht und umgekehrt. Der Normalfall ist jedoch die kovalente Bindung, bei der die Wellenfunktionen des Substrats und des Adatoms durch Überlagerung neue elektronische Zustände bilden, die dann gemeinsam von Elektronen des Substrats und des Adatoms besetzt werden. Das Potential dieser Bindungsart unterscheidet sich jedoch stark von der Physisorption (siehe Abbildung 3.2). Ein Fremdatom wird bei der Adsorption erst in einem Precursor-Bindungszustand bei $r_p$ mit Energie $E_p$ gebunden. Während seines Aufenthalts dort kann das Fremdatom die Aktivierungsenergie $E_c$ überwinden und ist anschließend kovalent gebunden. Aufgrund der Aktivierungsenergie $E_c$ muss für die Desorption des Fremdatoms der Energiebetrag $E_d > E_a$ aufgewendet werden. Die Bindungsenergien bei der Chemisorption reichen von 0,43 eV für Stickstoff auf Nickel bis 8,4 eV für Sauerstoff auf Wolfram.

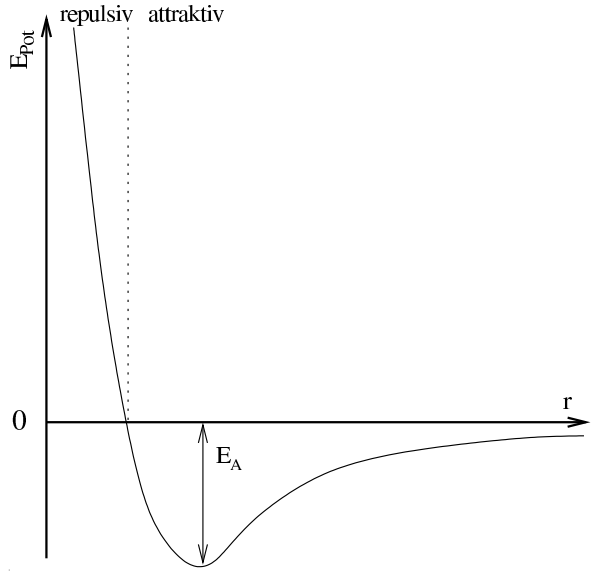



Abbildung 3.1: Potential für die Physisorption eines Adatoms auf einem Substrat (schematisch). $E_A$ bezeichnet die Tiefe der Potentialmulde

Die genauen Vorgänge bei der Chemisorption sind noch nicht vollständig verstanden. Für die Chemisorption eines Fremdatoms auf einer metallischen Oberfläche können drei Fälle unterschieden werden, die vom Größenverhältnis der drei Parameter Ionisationspotential, Elektronenaffinität und Austrittsarbeit abhängt:

1. Das Ionisationspotential $I$ des Adatoms ist kleiner als die Austrittsarbeit des Metalls $\phi$. Das Metall kann ein Elektron des Adatoms aufnehmen, wobei das Adatom ionisiert wird. Beispiel: Cäsium ($I = 3,87$ eV) auf Wolfram ($\phi \cong 4,5$ eV).

2. Ist die Elektronenaffinität $A$ eines Adatoms größer als $\phi$, so wird ein Elektron vom Substrat auf das Adatom übertragen. Beispiel: Fluor ($A = 3,6$ eV) auf Cäsium ($\phi \cong 1,8$ eV).

3. Gilt $I > \phi > A$ so bleibt das Adatom in einem stabilen, neutralen Zustand an der Oberfläche gebunden. Beispiel: Wasserstoff mit $I = 13,6$ eV und $A = 0,7$ eV geht diese neutrale Bindung mit den meisten Metallen ($\phi = 4 \ldots 6$ eV) ein.

Grundlage dieser Beschreibung ist die Annahme, dass die elektronischen Zustände des Adatoms nicht durch die Oberfläche entarten. Tritt eine Entartung der elektronischen Zustände des Adatoms ein, so können neue elektronische Zustände bei Adatom und Substrat zu neuen Bindungsmöglichkeiten führen.

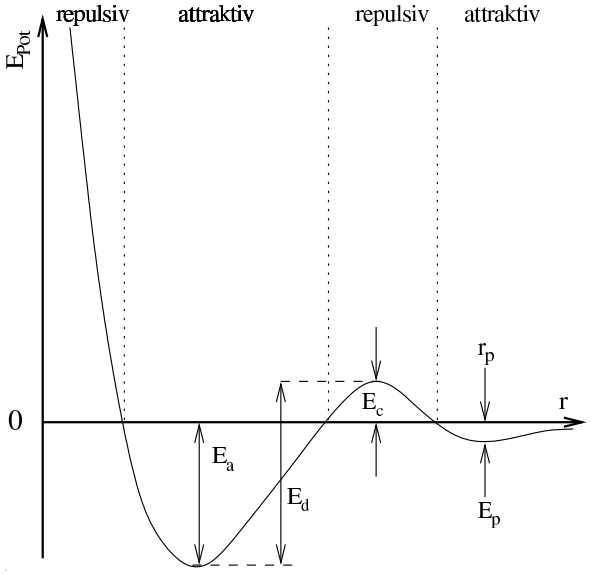



Abbildung 3.2: Potential für die Chemisorption eines Adatoms auf einem Substrat (schematisch). $E_a$ ist hier die Bindungsenergie. $E_c$ bezeichnet die Höhe der Potential-Schwelle. $E_d$ bezeichnet die für die Desorption nötige Aktivierungsenergie. In der Entfernung $r_p$ befindet sich das Teilchen in der Precursor-Phase mit Potential $E_p$

## 3.2 Inselwachstum auf Festkörperoberflächen

Treffen Teilchen[1] der Gasphase auf die Oberfläche eines Festkörpers, so tritt auf der Oberfläche ein Wachstum dünner Schichten auf. Die auftreffenden Atome, die die Eigenschaften des Wachstums bestimmen, unterliegen den Gesetzten der Diffusion auf Oberflächen und sind durch die Methoden der Thermodynamik beschreibbar.

Der Beitrag zum Schichtwachstum, den die Adatome leisten, lässt sich daher mit Begriffen der Thermodynamik bestimmen. Bei einer Rate der auftreffenden Teilchen $J$ und deren mittlerer Verweilzeit auf der Oberfläche $\tau$ lässt sich die Bedeckung definieren: $\theta = \alpha_c J \tau$. Der Koeffizient $\alpha_c$ ist dabei der Kondensationskoeffizient.

Eine alternative Größe zum Kondensationskoeffizient $\alpha_c$ ist der sogenannte 'sticking coefficient' (Haftkoeffizient) $S$, der sich aus der Wachstumsrate der Bedeckung pro einfallendes Teilchen $M$ mit $M = \int J dt$ ergibt:

$$S = \frac{\partial \theta}{\partial M}$$

Bei der Anlagerung von adsorbiertem Material auf Oberflächen wird meist die Bildung von zwei- oder dreidimensionalen Inseln der Bildung eines geschlossenen Filmes bevorzugt. Diese Wachstumsmoden beeinflussen praktisch alle Versuche in der Oberflächenphysik und sind insbesondere in der Herstellung von epitaktischen Heterostrukturen mit Hilfe von Dünnschichttechniken wichtig.

[1] im Folgenden soll von Atomen gesprochen werden - natürlich kann das Wachstum auch durch Moleküle hervorgerufen werden

Die Kinetik des Inselwachstums auf Festkörperoberflächen hängt ab von: Adsorption, Desorption und Oberflächendiffusion, sowie von Größen wie Oberflächen- und Grenzflächenspannungen und anderen mehr (siehe 3.2.2). Neben der Reinheit und Ordnung des Substratmaterials spielt auch die Reinheit und Ordnung des Adsorbatmaterials eine wesentliche Rolle. Da der Wachstumsmodus eines Materials auf einem Substrat stark von der Temperatur beider Materialien abhängt, zeigen die Diffusionseingenschaften der Adatome ein exponentielles Verhalten; auch Oberflächen- und Grenzflächenspannungen weisen eine exponentielle Temperaturabhängigkeit auf. Die Form, in der das Adsorbatmaterial auf dem Substrat aufwächst, wird von den physikalischen Eigenschaften der Materialien und deren Wechselwirkung untereinander bestimmt.

Es stehen zwei Ansätze zur Beschreibung des Inselwachstums zur Verfügung; ein Ansatz nutzt die Methoden der Thermodynamik, der andere Ansatz benutzt die Kinetik; beide Ansätze ergänzen sich. Im Folgenden sollen beide Methoden kurz erläutert werden.

Die beobachteten Oberflächenstrukturen können drei verschiedenen Wachstumsmoden zugeordnet werden: dem Volmer-Weber Wachstum, dem Frank-Van-der-Merve Wachstum und dem Stranski-Krastanov Wachstum; diese Wachstumsmoden werden im Unterkapitel 3.2.2 und in Abbildung 3.3 dargestellt und beschreiben die charakteristischen Prozesse des Wachstums auf atomarer Ebene unter Zuhilfenahme eines thermodynamischen Modellansatzes. Die dabei verwendeten Größen sind meist experimentell messbar und ermöglichen somit den direkten Vergleich dieser Modelle mit experimentellen Methoden [Ven 84].

Vor der Besprechung der Inselbildung wird ein kurzer Abriss der gängigen Theorie des Wachstums von Kristallen gegeben; dabei soll auf den allgemeinen Wachstumsprozess nicht näher eingegangen werden, vielmehr soll das spezielle Konzept des Wachstums entlang von Kanten detailliert dargelegt werden; dieses Konzept ist essentiell für das Oberflächenwachtum.

### 3.2.1 Kristallwachstum im TLK Modell

Diese Modellannahme setzt als Ausgangszustand einen Festkörper mit orientierter Oberfläche voraus. Die Orientierung soll nahe einer dicht gepackten Kristallachse liegen. Auf atomarer Ebene sind diese vicinalen Oberflächen fast glatt und bestehen aus langgestreckten Terrassen (*terraces*), die durch Kanten (*ledge* - entsprechend ein oder mehreren Atomen) voneinander getrennt sind. Die Kanten sind aufgrund thermischer Fluktuationen nicht völlig gerade, sondern beinhalten Ecken (*kinks*); an diesen Ecken lagern sich bevorzugt Adatome an. Mittels thermodynamischer Rechnungen kann gezeigt werden, dass durch Hinzufügen von Atomen an den Ecken die totale kohäsive Energie des Kristalls nicht geändert wird. Ein entlang solcher Kanten diffundierendes Atom findet, dem allgemeinen Prinzip der Minimalisierung der Gesamtenergie folgend, an einer Ecke seinen endgültigen Bindungsplatz.

Das TLK (*terrace-ledge-kink*) Modell (nach Kossel, Stranski und Volmer) zeigt die Bedeutung der Ecken und Kanten im Sinne von Nukleationskeimen, die der Anlagerung diffundierender Atome auf die Oberfläche des Festkörpers dienen.

### 3.2.2 Thermodynamische Beschreibung des Inselwachstums

Eine geschlossene theoretische Beschreibung des Wachstumsprozesses von Inseln auf Festkörperoberflächen ist derzeit nicht möglich. Es können drei verschiedene Wachstumsphasen unterschieden und getrennt beschrieben werden. Die zentrale Größe des

Inselwachtums ist die Verteilung der Inselgrößen, wofür in der Veröffentlichung von Zinke-Allmang et al [Zin 92] verschiedene theoretische Ansätze beschrieben werden.

Ausgangspunkt der Betrachtung ist eine verunreinigungsfreie Oberfläche; hier können die Teilchen aus dem Raum über der Oberfläche Inseln erzeugen. Folgende Wachstumsphasen treten auf: Nukleation, frühes und spätes Wachstum.

In der Nukleationsphase bilden die Adatome einen stabilen Keim, wenn sie eine kritische Anzahl erreichen.

**Nukleationsmoden** Sind die Gitterkonstanten der Oberfläche des Festkörpers und des Adlayers unterschiedlich, so wird durch diesen Misfit eine Verspannungsenergie in der wachsenden Schicht erzeugt. Dabei können zwei Fälle der Wechselwirkungsstärke unterschieden werden, die Adlayer-Substrat- und Adlayer-Adlayer-Wechselwirkungsstärke. Das Verhältnis der Bindungsenergie, zwischen Adatom und Substrat $E_S$ und zwischen zwei Adatomen $E_b$, sei dabei mit $W = \frac{E_S}{E_b}$ bezeichnet. Für $W > 1$ überwiegt die Wechselwirkung mit dem Substrat; für $W < 1$ überwiegt die Wechselwirkung zwischen den Adatomen. Das Entstehen dreidimensionaler Inseln wird energetisch bevorzugt, wenn das chemische Potential des Substrats größer ist als das chemische Potential des Adatom-Materials.

Es werden nun die drei, nach ihren energetischen Verhältnissen realisierten, Wachstumsmoden näher erläutert.

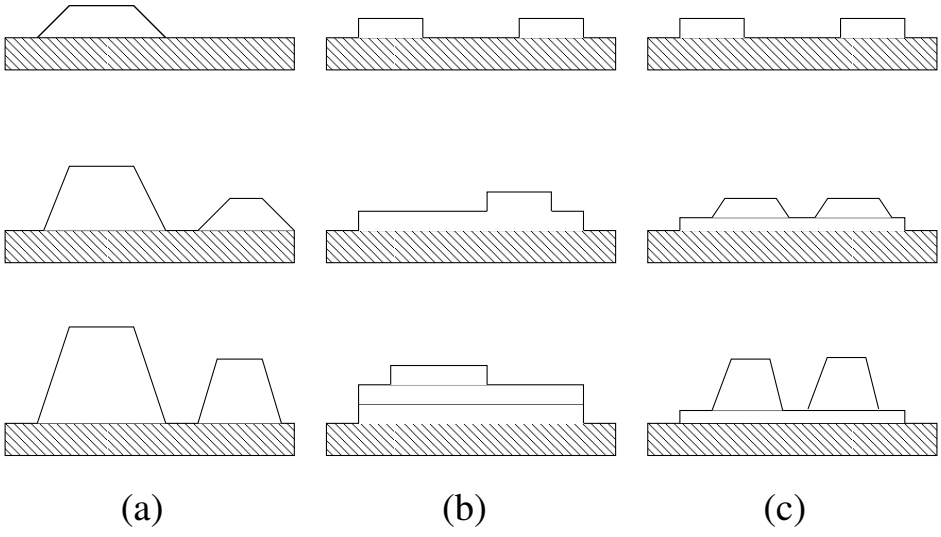



Abbildung 3.3: Wachstumsmoden: (a) Volmer-Weber Wachstum, (b) Frank-Van der Merve Wachstum und (c) Stranski-Krastanov Wachstum

**Volmer-Weber-Wachstum, vgl. Abbildung 3.3(a)** Das Volmer-Weber-Wachstum - auch Inselwachstum genannt - führt zu unterschiedlich großen, dreidimensionalen Inseln auf dem Substrat, die sich durch sukzessives Aufdampfen vergrößern (siehe Abbildung 3.3(a).) Diese Mode tritt auf, wenn die anziehenden Kräfte zwischen den Adatomen stärker sind als die wirkenden Kräfte zwischen Adatom und Substrat. Die

Inselkeime werden meist von kleinen auf der Oberfläche auftreffenden Clustern gebildet. In der Regel werden die Adatome nur schwach an das Substrat gebunden, was zu einer hohen Desorptionsrate führt. Vorkommen: viele Metallarten zeigen ein solches Wachstum auf Isolatoren, Graphit oder auf anderen Substraten mit Schichtstruktur.

**Frank-Van-der-Merve-Wachstum, vgl. Abbildung 3.3(b)** Die Frank-Van-der-Merve-Mode bezeichnet ein schichtweises Wachstum, bei $W > 1$ Abbildung 3.3(b). Die auftreffenden Adatome werden stärker an das Substrat als an benachbarte Adatome gebunden. Infolgedessen bilden sich zunächst zweidimensionale Inseln, die sich bei weiterem Aufdampfen zu einer Monolage schließen; erst nachdem diese Monolage komplett ausgebildet ist, kann sich eine neue Monolage, dem gleichen Prinzip folgend, bilden. Da der Einfluss des Substrats mit größer werdendem Abstand abnimmt, sinkt mit zunehmender Anzahl der Monolagen die Bindungsenergie der auftreffenden Adatome ab; sie nähert sich kontinuierlich dem Wert der Bindungsenergie zwischen den Adatomen. Vorkommen: bei der Absorption von Edelgasen auf Graphit und auf einigen anderen Metallen; bei verschiedenen Metall-Metall- und Halbleiter-Halbleiter-Systemen.

**Stranski-Krastanov-Wachstum, vgl. Abbildung 3.3(c)** Das in Abbildung 3.3(c) gezeigte Stranski-Krastanov-Wachstum stellt eine Kombination der beiden oben beschriebenen Moden dar. Zunächst wächst, der Frank-Van-der-Merwe-Mode entsprechend, eine oder einige geschlossene Monolagen auf dem Substrat auf; Spannungen, die zwischen den unterschiedlichen Materialien auftreten, verursachen dann einen abrupten Wechsel vom Schichtwachstum zum Inselwachstum oder Volmer-Weber-Wachstum. Dieser Wechsel kann prinzipiell durch jeden Einfluss bedingt sein, der den monotonen Abfall der Bindungsenergie von Monolage zu Monolage beeinträchtigt. Vorkommen: bei Metall-Metall-, Metall-Halbleiter- und bei Gas-Metall-Systemen.

### 3.2.3 Inselgrößen bei fester Temperatur

Aus der Thermodynamik sind die sogenannten Grenzflächenspannungen (siehe Abbildung 3.4) bekannt, die zusammen mit der Young-Dupre-Gleichung den Benetzungswinkel $\theta$ zweier unterschiedlicher Materialien beschreiben.

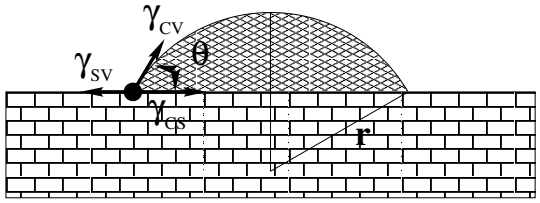



Abbildung 3.4: Zur Young-Dupre Gleichung

Die Young-Dupre-Gleichung:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{CS} + \gamma_{CV} \cos\Theta \tag{3.1}$$

Werden bei der Inselbildung die Grenzflächenspannungen zwischen den einzelnen Phasen berücksichtigt, so kann ein Grenzverhältnis für die Bildung von Inselstrukturen

hergeleitet werden [Zin 92] :

$$V = \frac{\gamma_{CV} + \gamma_{CS} + nE_{str}}{(1 - N_c r^2) + \gamma_{SV} + 5N_c r^2 \gamma_{CV} + N_c r^2 \gamma_{CS}} \tag{3.2}$$

In der oben abgebildeten Formel (3.2) kommen drei Grenzflächenspannungen $\gamma_{ij}$ vor, die in der Abbildung 3.4 graphisch dargestellt sind. Die Grenzflächenspannung $\gamma_{CS}$ gibt die Spannung wieder, die zwischen Adatom und Substrat auftritt; die Grenzflächenspannungen $\gamma_{CV}$ und $\gamma_{SV}$ geben sowohl die Spannung wieder, die zwischen Insel und Vakuum ($\gamma_{CV}$), als auch die Spannung, die zwischen Substrat und Vakuum ($\gamma_{SV}$) auftritt. Zusätzlich zu den Grenzflächenspannungen $\gamma_{ij}$ enthält die Young-Dupre-Gleichung (3.2) noch weitere Variablen, so steht $E_{str}$ für die Verspannungsenergie einer Monolage; $N_c$ gibt die Anzahl der relaxierten Inseln per Einheitsfläche an und $r$ beschreibt den Krümmungsradius einer gedachten Kugel, die so platziert wird, dass die Insel ein Sektor dieser gedachten Kugel ist; dies wird in Abbildung 3.4 veranschaulicht.

Wenn die Formel 3.2 unter der Bedingung $V = 1$ nach $r$ aufgelöst wird, dann kann die Grenzgröße einer stabilen Insel berechnet werden, unter folgenden Bedingungen - Gitteranpassungsfehler von 4,2% mit den Werten $E_{str} = 0,05$ eV/Atom, $\gamma_{CV} \cong 2,0$ eV/Atom, $\gamma_{CV} = \gamma_{SV}$ und $\gamma_{CS} = 0$ eV/Atom- ergibt sich für Germanium auf Silizium ein Grenzradius stabiler Inseln $r_k \cong 250$ Å.

### 3.2.4 Inselgrößen bei variabler Temperatur

Führt man nun noch eine Temperatur größer Null ein, so muss die Gleichgewichts-Inselgröße über der Gibbs'schen Freien Energie berechnet werden. Dabei werden wieder die oben beschriebenen Grenzflächenspannungen benutzt. Das Atomvolumen $\nu_M^c$ einer Insel ergibt sich nach [Zin 92] zu:

$$\nu_M^C = \frac{N_c r^3}{N_S n}$$

Dabei ist $N_c$ und $r$, wie in Gleichung 3.2, die Anzahl der relaxierten Inseln per Einheitsfläche und der Krümmungsradius; $n$ bezeichnet die Anzahl der Monolagen aus der Insel und $N_S$ ist die Anzahl der Inseln auf der Substratoberfläche.

Man erhält die Gibbs-Thomson-Gleichung (siehe auch [Gib 76] und [Tho 71]):

$$\frac{k_B T}{\ln(c/c_\infty)} = \frac{2}{r}\gamma_{CV} \tag{3.3}$$

Die dabei auftretenden Konstanten $c$ und $c_\infty$ bezeichnen die Konzentration der freien Adatome und die Gleichgewichtskonzentration der Adatome für unendlich große Inseln.

Die Gleichung 3.3 kann benutzt werden, um den Grenzradius einer stabilen Insel $r_k$ zu berechnen (bei gleicher Wahrscheinlichkeit für Wachstum und Zerfall der Insel):

$$r_k = \frac{2\gamma_{CV}\nu_M^C}{k_B T} \left[\ln(c/c_\infty)\right]^{-1} \tag{3.4}$$

Wenn einer Insel mit dem kritischen Radius von $r_k$ (siehe Abbildung 3.5) ein weiteres Atom angelagert wird, dann bleibt die entstandene Insel thermodynamisch stabil und zerfällt nicht mehr.

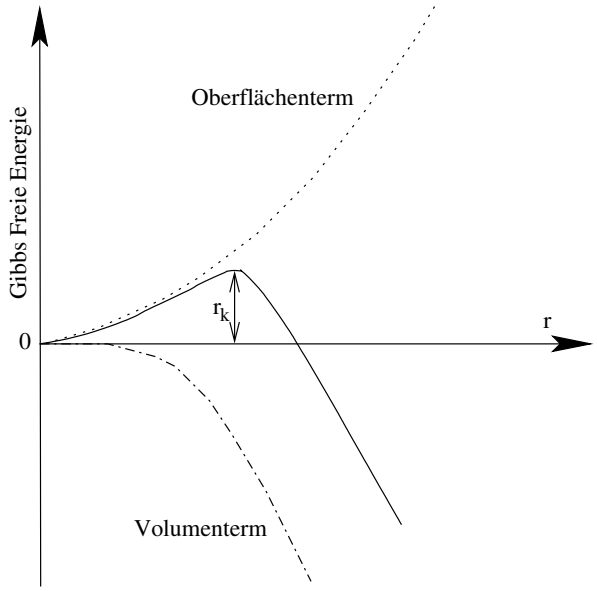



Abbildung 3.5: Gibbs'sche Freie Energie: Stabilität von Inseln

Von Ostwald [Ost 00] wurde mit Hilfe der Gibbs-Thomson-Gleichung 3.3 die Konzentration $c(r)$ für eine Insel im thermodynamischen Gleichgewicht hergeleitet:

$$c(r) = c_\infty \exp\left(\frac{2\gamma_{CV}\nu_M^C}{rk_BT}\right) \tag{3.5}$$

Die Gleichung 3.5 wird als Ostwald-Freundlich- [Dun 23] oder Thomson-Freundlich-Gleichung [Fre 26], [Gre 56] bezeichnet und nähert sich der Gleichgewichtskonzentration der Adatome für unendlich große Inseln, indem der Exponentialterm für große Inseln wegfällt.

### 3.2.5 Kinetisches Modell der frühen Wachstumsphase

Um definierte Schichten auf Festkörperoberflächen aufzubringen muss im UHV ($<$ $10^{-9}$mbar) gearbeitet werden. Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich die Teilchenzahl eines idealen Gases: $n = \frac{p}{k_BT}$; für $T = 300$ K (Zimmertemperatur) und $p = 10$ mbar erhält man aus dieser groben Abschätzung immer noch eine Teilchenzahl von $n = 2,41{\cdot}10^{13}$ m$^{-3}$.

Eine genauere Rechnung ergibt nach Dushman [Dus 62] als Auftreffrate $R_i$ der Gasteilchen einer Gasspezies $i$:

$$R_i = p_i\sqrt{\frac{N_A}{2\pi k_B M_i T}}[\mathrm{cm}^{-2}\mathrm{s}^{-1}] \tag{3.6}$$

In Formel 3.6 ist $p_i$ der Dampfdruck, $M_i$ das Molekulargewicht der Teilchensorte, $k_B$ die Boltzmann-Konstante und $T$ die Umgebungstemperatur. Unter der Annahme eines Haftkoeffizienten von eins und einem Kammerdruck von $10^{-6}$ mbar läßt sich berechnen, dass sich in einer Sekunde eine Monolage Fremdatome auf der Oberfläche

abscheidet. Ein unter diesen Voraussetzungen vernünftiges Vakuum erhält man erst ab Drücken kleiner $10^{-9}$ mbar, wobei die Zeitkonstante für das Anlagern einer Monolage Fremdatome in der Größenordnung der Probenpräparationszeit von einigen Minuten bis Stunden liegt.

Die aus einer Dampfquelle auf das Substratmaterial auftreffenden Atome adsorbieren dort mit einer Konzentration $n_1(t)$ [Adatome·cm$^{-2}$]. Bei Beschränkung auf eine Teilchensorte ergibt sich die Auftreffrate $R_a$ analog zur Auftreffrate der Restgasteilchen aus Formel 3.6, wobei statt der Umgebungstemperatur $T$ die Temperatur der Dampfquelle $T_Q$ einzusetzen ist.

Für die Diffusion von Zwischengitteratomen, ein thermisch aktivierter Prozess der nach der Boltzmannschen Statistik beschrieben werden kann, ergibt sich mit der mittleren quadratischen Sprungweite $\langle r^2 \rangle$auf der Oberfläche gemäß der Einstein-Smuoluchowski-Beziehung [Ein 05]:

$$D = \frac{\langle r^2 \rangle}{6\tau} \tag{3.7}$$

In der Formel 3.7 ist $D$ der Diffusionskoeffizient und $\tau$ der Zeitabstand zwischen zwei Sprüngen. Unter Berücksichtigung des Zeitverhaltens des Diffusionskoeffizienten aus 3.7 kann nach [Wie 00] geschrieben werden:

$$D = g a_0^2 \nu_a \cdot \exp\left(-\frac{G}{k_B T_S}\right) \tag{3.8}$$

Dabei steht $G$ für die Wanderungsenthalpie des Atoms, d.h. die Energiebarriere zwischen zwei benachbarten Plätzen eines Zwischengitteratoms, die Schwingungsfrequenz des Atoms an seinem Gitterplatz $\nu_a$, einem Geometriefaktor $g$, der Substrattemperatur $T_S$, der Boltzmannkonstanten $k_B$ und der Gitterkonstante $a_0$. Durch eine Umformulierung unter Berücksichtigung des Geometriefaktors $g_s = \langle r^2 \rangle / 6a_0^2 \cdot \xi$ kann für Geometrien mit unterschiedlichen Koordinationszahlen $\xi$ die Gleichung 3.8 umformuliert werden zu:

$$D = g_s a_0^2 \nu_s$$

Mit Gleichung 3.8 kann die Aufenthaltszeit $\tau_A$ der Adatome berechnet werden, nach der sie wieder in den Dampfraum desorbieren:

$$\tau_A = \frac{1}{\nu_a} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \ [\mathrm{s}^{-1}] \tag{3.9}$$

Hier bedeutet $\nu_a$ wieder die Schwingungsfrequenz der Adatome und $E_a$ die Adsorptionsenergie. Da Schwingungsfrequenz und Sprunghäufigkeit beide von ähnlicher Größenordnung sind, kann $\nu_a \approx \nu_d \approx 10^{13}$ Hz gelten.

Die Desorptionsrate $R_d$ der Adatome ergibt sich damit zu

$$R_d = n_1 \cdot \nu_a \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) = \frac{n_1}{\tau_A} \tag{3.10}$$

Die Oberflächenkonzentration $n_1$ der Adatome ergibt sich aus dem Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption (siehe Abbildung 3.6).

Aus dem Verhältnis Adsorptionsrate zu Auftreffrate kann der differentielle Haftkoeffizient $\beta(t)$ berechnet werden, der zur Beschreibung der Schichtbildung verwendet wird.

$$\beta\,(t) = \frac{R_a - R_d\,(t)}{R_a} = 1 - \frac{n_1\,(t)}{R\tau_A} \tag{3.11}$$

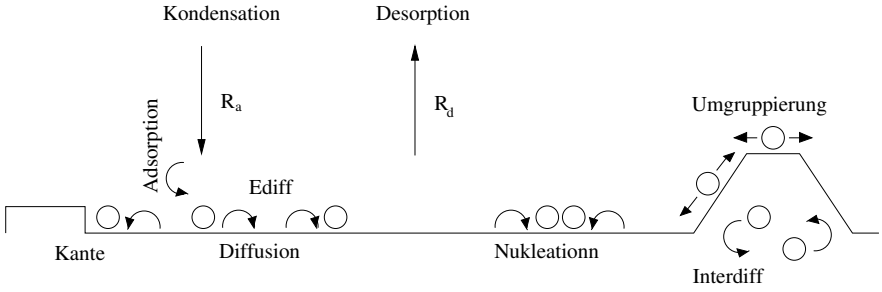



Abbildung 3.6: Atomistische Vorgänge beim Schichtwachstum

Unter bestimmten Voraussetzungen kann sich bei konstanter Auftreffrate und bei konstanter Substrattemperatur ein Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht einstellen, was beim Volmer-Weber-Wachstum (Abschnitt 3.2.2) bei hoher Substrattemperatur der Fall sein kann; dabei geht $\beta(t)$ gegen Null.

## 3.3 Einfluß von Ionenbestrahlung auf Oberflächen

Die Ionenbestrahlung wird in der Oberflächenphysik standardmäßig verwendet; sie wird zur Reinigung von Oberflächen und zu Analysezwecken eingesetzt. Da der Einfluß energiereicher Ionenstrahlung auf Festkörper von Bedeutung ist, sollen hier die verschiedenen Aspekte der Wechselwirkung zwischen Materie und schnellen Teilchen näher erläutert werden. Im Folgenden sind einige Wechselwirkungen zwischen Materie und energiereichen Teilchen genannt:

- Abbremsung des einfallenden Teilchens
- Erzeugung von Defekten bzw. Verlagerungen im Target durch das einfallende Teilchen
- Sputtering - Materialabtrag des Targets
- materialabhängige Streuung der einfallenden Teilchen

Einige Anwendungen der Ionenbestrahlung, die insbesondere in dieser Arbeit von Wichtigkeit sind, sollen hier vorgestellt werden:

- Oberflächenreinigung wird mittels Sputtern erreicht
- Zur Materialanalyse werden die Methoden SIMS, ISS und RBS verwendet

Von den Analysemethoden soll später in Abschnitt 4.3 ausschließlich die Ionenrückstreuung RBS, die in dieser Arbeit Verwendung findet, besprochen werden.

**Grundlegende Prozesse der Wechselwirkung schneller Ionen mit Festkörpern**
Werden Ionen an den Atomen des Targetmaterials gestreut, so wird die Energie, die dem Ion verloren geht, auf das angestoßene Atom übertragen, welches seinerseits wiederum an weiteren Atomen gestreut werden kann. Da große Streuwinkel im Vergleich

zu kleinen Streuwinkeln selten sind, werden die Ionen im Mittel meist nur wenig aus ihrer Primärrichtung abgelenkt - dies wird als nukleare Kleinwinkelstreuung bezeichnet; den Energieverlust, den das Ion erfährt, bezeichnet man als nuklearen Energieverlust, der bei niedrigen Energien der dominierende Prozess ist (z.B. 10 keV Ar in Cu). Da hierbei von einem Ion mehrere Atome verlagert werden, eignet sich dieser Energiebereich besonders für Anwendungen im Bereich des Sputtering.

Ionen können nicht nur mit den Atomen des Festkörpers, sondern auch mit den Elektronen des Festkörpers in Wechselwirkung treten; diese Wechselwirkungen sind: Anregung und Ionisation einzelner Elektronen, sowie die kollektive Anregung von Plasmonen. Diese Wechselwirkungen führen zur Abbremsung der Ionen, was auch als elektronischer Energieverlust bezeichnet wird. Im Vergleich zum nuklearen Energieverlust (der bei niedriger Energie bevorzugt auftritt) überwiegt der elektronische Energieverlust der Ionen bei hohen Geschwindigkeiten (z.B. für 1 MeV He in Cu um etwa einen Faktor 1000).

### 3.3.1 Ionenstreu-Analytik

Bei hohen Energien der einfallenden Teilchen sind Großwinkelstöße, die zu einer wesentlichen Änderung der Teilchenenergie führen, sehr selten. Daher resultiert die beobachtete Teilchenenergie - abgesehen von der kontinuierlichen Abbremsung der Teilchen im Material - aus der Kinematik eines Einzelstoßes eines Teilchens mit einem Targetatom. Da sowohl die Rückstreuenergie eines Teilchens, als auch die Rückstoßenergie des angestoßenen Atoms vom Massenverhältnis der Stoßpartner abhängen, lassen sich daraus analytische Verfahren ableiten. Die (kontinuierliche) Verringerung der Teilchenenergie mit dem in der Probe zurückgelegten Weg liefert zusätzlich eine Tiefenauflösung. Der Vollständigkeit halber sollen hier die verschiedenen in der Materialforschung eingesetzten Methoden kurz erläutert werden.

**RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*)** Von einer Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (*RBS* siehe 4.3) spricht man, wenn die vom Target zurückgestreuten Teilchen hinsichtlich ihrer Energie analysiert werden. Dabei kann die Zusammensetzung des Materials aus den folgenden Parametern berechnet werden:

- Energie der einfallenden Ionen
- Energie der Ionen nach der Streuung
- Streuwinkel der am Target rückgestreuten Teilchen
- Abbremsung der Teilchen im Material

**ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*)** Mit der *Elastic Recoil Detection Analysis* können die Atomsorten bestimmt werden, die in der Probe vorhanden sind; dazu werden die aus der Probe ausgeschlagenen Atome und deren Energie benutzt.

### 3.3.2 Energieverlust der Projektile

Wie bereits oben bemerkt kann der Energieverlust der Projektile, die in das Target eindringen, in zwei unabhängige Komponenten zerlegt werden, deren Summe die gesamte Stopping-Power ist. In der Abbildung 3.7 ist das Stopping gegen die Energie des Projektils schematisch aufgetragen.

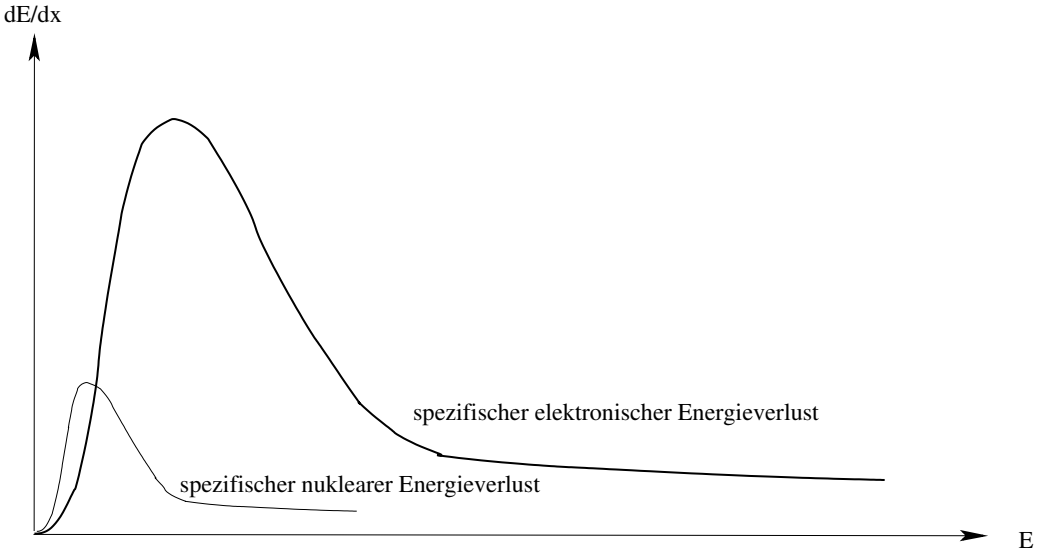



Abbildung 3.7: Anteile des Abbremsungsquerschnitts $S(E) = N^{-1}dE/dx$ von Ionen in Materie - aufgeteilt in die Beiträge nuklearer und elektronischer Anteil

**Nuklearer Energieverlust** Der Energieübertrag vom Projektilion auf das streuende Atom erfolgt über die elektrostatische Wechselwirkung; diese tritt zwischen dem geladenen Projektil und den durch ihre Elektronenhülle teilweise abgeschirmten Atomkernen auf. Um diese Wechselwirkung zu beschreiben, verwendet man, je nach Projektil-Energie, verschiedene Wechselwirkungspotentiale. Im Bereich hoher Energien [BH 80] kann - in guter Näherung - das Coulomb-Potential des unabgeschirmten Kerns benutzt werden. Als Wechselwirkungspotential bei niedrigen Energien kann nach Thomas und Fermi ein abgeschirmtes Coulomb-Potential der Form

$$V(r) = \frac{Z_{Ion} Z_{Target} e^2}{r} \Phi\left(\frac{r}{a_{tf}}\right) \tag{3.12}$$

verwendet werden. Nach einem Vorschlag von Moliere läßt sich die Abschrimfunktion $\Phi$ als eine Summe von Exponentialfunktionen ausdrücken:

$$\Phi\left(\frac{r}{a_{tf}}\right) = \sum_{i=1}^{n} c_i \exp\left(-d_i \frac{r}{a_{tf}}\right)$$

Dabei bezeichnet $r$ den Abstand der Stoßpartner, $a_{tf}$ den Thomas-Fermi-Abschirmradius[2], $Z_{Ion}$ die Kernladungszahl des Projektilions, $Z_{Target}$ die Kernladungszahl des Targets; $c_i$ und $d_i$ bezeichnen die anpassbaren Parameter des Potentials (eine zusammenfassende Beschreibung findet sich im Buch von Torrens [Tor 72]).

Durch den Stoß kann den Targetatomen so viel Energie übertragen werden, dass sie sich von ihren Gitterplätzen entfernen und dadurch Kristalldefekte entstehen (siehe

[2]
$$a_{tf} = \frac{0,8853 \cdot a_0}{\left(\sqrt{Z_{Ion}} + \sqrt{Z_{Target}}\right)^{2/3}}$$
wobei $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ der Bohrsche Radius bedeutet

Abschnitt 3.3.3). Die strahlungsinduzierte Defekterzeugung und Defektverteilung wird praktisch ausschließlich durch die nuklearen Stöße bestimmt. Wechselwirkungen mit den Elektronenhüllen können ebenfalls zu Umlagerungen führen, indem sie die Bindungsverhältnisse der Atome ändern. Dieser Beitrag spielt, insbesondere bei Isolatoren und Polymeren, eine Rolle; bei Metallen ist er vernachlässigbar gering.

**Elektronischer Energieverlust** Der elektronische Energieverlust ist der dominierende Abbremsungseffekt bei Ionen mit Energien im MeV Bereich. Jedoch nimmt darunter der Anteil am gesamten Energieverlust, z.B. eines Argon Ions im 10 keV Bereich auf 20 - 30% und bei Ionenenergieen von 25 eV auf ca. 8% ab.

Eine von Firsov hergeleitete Formel kann - für niedrige Ionenenergien - zur Berechnung des elektronischen Energieverlusts dienen. Dieser Formel liegt das Modell zweier kollidierender Atome, deren Elektronenhüllen durch die Wechselwirkung ungestört bleiben, zu Grunde; die Elektronenhüllen bleiben in dem Bereich $v < v_{Bohr} Z_{Ion}^{2/3}$ stabil.[3] Die in der Arbeit mit der Ionenquelle erzeugten Argon Ionen fallen in diesen stabilen Bereich, es gilt somit die folgende Formel für den elektronischen Energieverlust:

$$S(E) = 0,325 \cdot (Z_{Ion} + Z_{Target}) \left( \frac{E\,[\text{eV}]}{M\,[\text{amu}]} \right)^{1/2} \left[ \frac{\text{eV Å}^2}{\text{atom}} \right]$$

Dabei bezeichnen $Z_{Ion}$ und $Z_{Target}$ die Zahl der Elektronen des Projektil-Ions bzw. des Target-Materials sowie $M$ die Masse des Targetatoms.

Ein anderes Modell, bei dem ein langsames, schweres Ion ein Elektronengas homogener Dichte durchquert, wurde von Lindhard und Scharff [Lin 61] vorgeschlagen. Das sich im Elektronengas bewegende Ion bekommt von Elektronen eine kinetische Energie übertragen, die proportional der Driftgeschwindigkeit der Elektronen auf das Ion ist; dadurch wird das Ion abgebremst. In diesem Modell kann der elektronische Energieverlust folgendermaßen berechnet werden:

$$S(E) \approx 8\pi e^2 \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \frac{Z_{Ion}^{7/6} Z_{Target}}{\left( Z_{Ion}^{2/3} + Z_{Target}^{2/3} \right)^{3/2}} 6,343 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{E\,[\text{eV}]}{m\,[\text{amu}]}} \left[ \frac{\text{eV Å}^2}{\text{atom}} \right]$$

Hier bezeichnet $m$ die Masse des Projektils. Durch Einführung einer lokalen Dichte-Näherung kann diese Formel weiter vereinfacht werden. Dabei kann der Fall großer Dichte und kleiner Dichte jeweils separat behandelt werden. Für beide Modelle gelten jedoch folgende Abhängigkeiten:

$$S(E) \propto v$$

oder umgeschrieben mit einer modell- und materialabhängigen Konstanten $\lambda$:

$$S(E) \propto \lambda E^{1/2}$$

Das Lindhard-Scharff-Modell nimmt an, dass der Energieverlust des Projektils dem eines geladenen Teilchens gleicht, das mit einem freien Elektronengas wechselwirkt.

[3] Die Bohr'sche Geschwindigkeit ergibt sich zu: $v_{Bohr} = \frac{e^2}{4\pi\hbar\epsilon_0} \approx 2,1877 \cdot 10^{16}$ Å/s

Das Bethe-Bloch-Modell - als Modell für hohe Projektilenergien - trägt der quantenmechanischen Natur der Elektronenzustände Rechnung; auf die Modelle dieses hochenergetischen Bereichs soll hier nicht weiter eingegangen werden. Der spezifische Energieverlust $dE/dx$ beträgt danach:

$$S(E) = -4\pi N_A r_e^2 m_e c^2 \rho \frac{Z}{A} \frac{z^2}{\beta^2} \left[ \ln \left( \frac{2m_e \gamma^2 v^2}{I} \right) - \beta^2 \right]$$

Dabei ist $c$ die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit, $m_e c^2$ die Elektronenruheenergie, $r_e$ der klassische Elektronenradius, $e$ die Elementarladung, $N_A$die Avogadrosche Zahl, $I$ die mittlere Anregungsenergie des Absorbermaterials, $A$ die atomare Massenzahl des Absorbermaterials, $r$ die Dichte des Absorbermaterials, $z$ die Ladungszahl des einfallenden Teilchens, $v$ die Geschwindigkeit des einfallenden Teilchens und $\beta = v/c$, $\gamma = \left(1 - \beta^2\right)^{-1/2}$.

### 3.3.3 Defekterzeugung durch Ionenbestrahlung

Durch Stöße mit schnellen Teilchen kann einzelnen Targetatomen so viel Energie übertragen werden, dass diese ihre Gitterplätze verlassen; so entstehen Leerstellen und Zwischengitteratome im Kristall - sogenannte primäre Frenkel-Defekte. Ist deren kinetische Energie groß genug, dann können sie selbst Atome von ihren Gitterplätzen stoßen, die dann ihrerseits ihre Energie durch Stöße weitergeben; dadurch erhält man eine kaskadenförmige Verteilung von Defekten - sogenannte sekundäre Frenkel-Defekte. Am Rande dieses Kaskadenbereichs landen die sekundär gestoßenen Atome meist nicht sofort auf einem Zwischengitterplatz, sondern initiieren eine sogenannte Ersetzungsstoßfolge [Kop 89], d.h. sie geben ihre Energie an ein benachbartes Gitteratom ab, dessen Gitterplatz sie dann besetzen. Das so ersetzte Gitteratom setzt die Stoßfolge (siehe auch Abbildung 3.9) auf dieselbe Weise fort. Damit bildet sich eine räumlich ausgedehnte Stoßkette. Ihr Anfang wird von einer Leerstelle gebildet, ihr Ende besteht aus einem Zwischengitteratom. Als Folge dieser Stoßketten erhält man im inneren Bereich der Kaskade eine Anhäufung von Leerstellen, im äußeren Bereich der Kaskade erhält man eine Anhäufung von Zwischengitteratomen; durch diesen Mechanismus dehnt sich der strahlengeschädigte Bereich aus. Besonders in dichtgepackten Materialien (fcc, hcp) werden die Stoßfolgen erst durch bereits vorhandene Gitterfehler beendet, was eine beträchtliche räumliche Verteilung der Strahlungsschäden bewirkt.

Die entstandenen Strahlungsschäden heilen zum Teil durch thermische Diffusion wieder aus. Man unterscheidet verschiedene Stufen der isochronen thermischen Erholung, in denen die Diffusion einzelner Defekte zur Agglomeration und zur Rekombination von Leerstellen und Zwischengitteratomen, sowie zur Umverteilung der Defekte führt. In vielen Kristallen beginnen die Zwischengitteratome schon bei einigen zehn Kelvin zu wandern und mit Leerstellen zu rekombinieren. Durch Aneinanderlagerungen können sich aber auch Zwischengitteragglomerate bilden, die während der folgenden Erholungsstufen noch anwachsen und erst bei Zimmertemperatur zu verschwinden beginnen, wenn auch die Leerstellen zunehmend beweglich werden. In diesem Temperaturbereich bilden sich auch Leerstellenagglomerate, die erst in der letzten Erholungsstufe dissoziieren und mit den verbleibenden Zwischengitteragglomeraten rekombinieren [Siz 59].

Eine Unterscheidung der erzeugten Defekte nach der Bestrahlungsart ist wie folgt möglich: Durch leichte Ionen (wie He Ionen) werden isolierte Punktdefekte erzeugt.

Dagegen treten bei Bestrahlung mit schweren Ionen (wie Ar Ionen) hauptsächlich Stoßkaskaden auf.

#### 3.3.3.1 Quantitative Betrachtung

Nach dem Modell von Sizmann [Siz 59] kann das Entstehen von primär und sekundär erzeugten Frenkel-Defekten berechnet werden; dies hängt ab von der Energie der Ionen, die diese beim Zusammenstoß mit Atomen des Targetmaterials besitzen. Hierfür werden die Verlagerungswirkungsquerschnitte und die im Mittel übertragene Energie auf einen Targetkern herangezogen. Dazu greift man - für ausreichend schnelle Ionen - auf das Modell der Rutherford-Streuung und - für langsamere Ionen - auf das Modell der isotropen Streuung zurück. Ersteres verwendet das Coulomb-Potential unabgeschirmter Kerne, letzteres ein Streupotential $V(r)$, das mit seinem exponentiellen Abfall die Abschirmung des Kerns durch seine Elektronenhülle [4] berücksichtigt:

$$V(r) = \frac{Z_{Target}}{r} \exp\left(-\frac{r}{a_{Bohr}\sqrt{Z_{Ion}^{2/3} + Z_{Target}^{2/3}}}\right) \tag{3.13}$$

Um eine Entscheidung zu treffen, welches der beiden Streumodelle (Rutherford'sche oder isotrope Streuung) angewendet werden muss, wird die Grenzenergie $E_{Ruth}$ betrachtet. Diese Grenzenergie wird dadurch definiert, dass für sie der Abstand zwischen den stoßenden Teilchen kleiner wird als der Abschirmradius (der Nenner des Exponentialterms von Gleichung 3.13). Mit der Rydberg-Energie ($E_{Ryd} = 13,54\text{eV}$) erhält man:

$$E_{Ruth} = 2E_{Ryd}Z_{Ion}Z_{Target}\sqrt{Z_{Ion}^{2/3} + Z_{Target}^{2/3}}\frac{M_{Ion} + M_{Target}}{M_{Target}}$$

Demnach wird auf Projektile, deren Energie größer als die Grenzenergie ist, das Rutherford-Stoßmodell angewandt, wenn ihre Energie kleiner als die Grenzenergie ist, verwendet man das Modell der isotropen Streuung.

**Rutherford-Streuung** Der Energieübertrag $T$ zwischen einem Projektil mit der kinetischen Energie $E_{kin}$ und einem Targetatom berechnet sich wie folgt:

$$T = \left(\frac{4M_{Ion}M_{Target}}{(M_{Ion} + M_{Target})^2}\right) E_{kin}\cos^2\vartheta \tag{3.14}$$

Drückt man den differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma(\theta)/d\Omega$ (siehe Gleichung 4.6) nicht in Abhängigkeit von $\theta$, sondern von der Energie $T$ aus, die vom Projektil auf das Targetatom übertragen wird, dann erhält man durch Integration über allen Energien $T$, die größer als die Verlagerungsenergie $E_{Displ}$ und kleiner als die maximal beim Stoß übertragbare Energie $E_{max}$ sind, den Wirkungsquerschnitt einer primären Verlagerung[5]

$$\sigma_{Displ} = 16\,\pi\left(a_{Bohr}\,Z_{Ion}\,Z_{Target}\,\frac{M_{Ion}}{(M_{Ion} + M_{Target})}\right)^2 \frac{E_{Ryd}^2}{E_{Displ}}\,\frac{E_{max} - E_{Displ}}{E_{max}^2}$$

[4] Der Bohr'sche Radius $a_{Bohr}$ hat den Wert $a_{Bohr} = 5,29 \cdot 10^{-11}\,\text{m}$

[5] dabei ist die maximal zu übertragende Energie bei dem Stoß $E_{max} = 4E_{kin}M_{Ion}M_{Target}/(M_{Ion} + M_{Target})^2$

Auf diese Weise erzeugt ein Projektil selbst dann noch eine Verlagerung, wenn seine Energie gerade so groß ist wie die Verlagerungsenergie. Die mittlere Energie $\bar{T}$, die durch einen Stoß auf ein Targetatom übertragen wird, beträgt

$$\bar{T} = \int_{T=E_{Displ}}^{T=E_{max}} T \, d\sigma = \frac{E_{displ} E_{max}}{E_{max} - E_{displ}} \ln(E_{max}/E_{Displ})$$

**Isotrope Streuung** Mit dem Potential aus Gleichung 3.12 erhält man die folgenden Beziehungen für den Verlagerungswirkungsquerschnitt $\sigma_{Displ}$ und für die mittlere übertragene Energie $\bar{T}$:

$$\sigma_{Displ} = \pi a_{Bohr}^2 \frac{1}{Z_{Ion}^{2/3} + Z_{Target}^{2/3}} \frac{E_{max} - E_{Displ}}{E_{max}}$$

$$\bar{T} = \frac{E_{max} + E_{Displ}}{2} \text{ für } E_{max} > E_{Displ}$$

**Primäre Verlagerungen** Die Zahl an primären Verlagerungen pro Volumen $s_1$ ergibt sich direkt aus dem Produkt der Volumendichte $N_{vol}$ der Targetatome, der Anzahl $Q$ der einfallenden Ionen pro Quadratzentimeter und des Verlagerungswirkungsquerschnitts $\sigma_{Displ}$ :

$$s_1 = N_{Vol} \cdot \sigma_{Displ} \cdot Q \left[ \frac{1}{\text{Volumen}} \right]$$

**Sekundäre Verlagerungen** Die angestoßenen Targetatome verhalten sich - infolge ihrer meist großen Masse und niedrigen Energie - wie elastisch stoßende Kugeln. Sie geben ihre Energie in Zweierstößen an angrenzende, homogen verteilte Atome so lange ab, bis ihre Energie nicht mehr ausreicht, um weitere Verlagerungen zu erzeugen. Zur Berechnung der Zahl sekundärer Verlagerungen $\bar{s}_2$ werden die Annahmen des Modells von Kinchin und Pease [Kin 55] übernommen. Die wichtigste von ihnen lautet, dass ein Atom, das die Energie $2E_{Displ}$ besitzt, gerade keine weitere Verlagerung mehr bewirken kann. Damit ergeben sich, je nach Größe der mittleren übertragenen Energie $\bar{T}$ durch einen Primärstoß, die folgenden Gleichungen zur Berechnung von $\bar{s}_2$.

$$\bar{s_2} = \bar{T}/2 \cdot E_{Displ} \qquad \text{für } \bar{T} \gg 2E_{Displ}$$

$$\bar{s_2} = \frac{E_{max}}{2(E_{max} - E_{Displ})} \left( 1 + \ln \frac{E_{max}}{2E_{Displ}} \right) \qquad \text{für } \bar{T} \geq 2E_{Displ}$$

Man muss eine weitere Unterscheidung treffen, falls $\bar{T}$ die Grenzenergie[6] $E_{Ioni}$ überschreitet, ab der überwiegend Ionisationsverluste auftreten. Dann verlieren die gestoßenen Gitteratome ihre Energie nicht nur durch Defekterzeugung, sondern auch durch Ionisation der Gitteratome und bewirken folglich weniger sekundäre Verlagerungen. Dieser Fall ist für das in dieser Arbeit bearbeitete Problem nicht relevant.

[6] Als Abschätzung wird die Faustformel $E_{Ioni} \cong M_{Ion}$[amu] keV

**Gesamtzahl an Verlagerungen** Da jedes der $s_1$ in einer Volumeneinheit primär angestoßenen Targetatome seinerseits im Mittel wieder $\bar{s}_2$ Verlagerungen bewirkt, ist die Gesamtzahl der entstandenen Frenkel-Defekte pro Volumeneinheit:

$$s = s_1 \cdot \bar{s_2}$$

**Experimentelle Werte** Für das in dieser Arbeit verwendete Wismut als Adsorbat kann mit der Verlagerungsenergie $E_{Displ} = 13$ eV (nach [Boi 87]) der Wirkungsquerschnitt $\sigma_{Bi}$ und die mittlere übertragene Energie $\bar{T}$ berechnet werden:

| Ionenstrahl | $E_{max}$ [eV] | $\bar{T}$ [eV] | $\sigma_{Bi}$ [barn] | $s_1$[cm$^{-3}$] | $\bar{s_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 25 keV Ar mit $10^{16}$ $\frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2}$ | 13483 | 6748 | 3,39 | $9,6 \cdot 10^{14}$ | 260 |
| 25 keV He mit $10^{16}$ $\frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2}$ | 1843 | 927 | 4,23 | $1,2 \cdot 10^{15}$ | 36 |

Tabelle 3.2: Werte für die vom Ionenstrahl der Experimente erzeugten Verlagerungen

### 3.3.4 Sputtering

Zur Reinigung der Probenoberfläche wurde in der vorliegenden Arbeit ein Sputtergun verwendet. Dabei werden Atome durch die Stoßprozesse des Projektils - unter 3.3.3 beschriebenen - mit den Targetatomen verlagert, so dass diese Atome dann die Probe verlassen. Je nach Projektilenergie können prinzipiell drei Bereiche [Sig 83] unterschieden werden.

Für Ionen im Energiebereich 100 eV bis 5 keV treten hauptsächlich Einzelstoßprozesse auf. In diesem Bereich ist die Energie des Projektils groß genug, um an den oberen Atomlagen des Targets rückgestreut zu werden. Das gestoßene Targetatom kann dadurch aus dem Verbund des Festkörpers entkommen. Um Oberflächen zu säubern wird vorwiegend Argon als Projektil verwendet. Hat das Projektil größere Energie, so kann eine lineare Stoßkaskade entstehen. Dabei erhalten vom Projektil getroffene Atome genügend Energie, um selbst weitere Atome anzustoßen und eventuell zu verlagern. Das Projektil selbst verliert seine kinetische Energie meist durch mehrere Stöße mit den Atomen des Festkörpers. In Abbildung 3.8 ist für ein amorphes Material die Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute aufgetragen.

Die Sputterausbeute hängt darüberhinaus von der genauen Kombination der Projektilionen und der Targetatome ab. Es lässt sich ein - grob linearer - Zusammenhang zwischen Sputterausbeute und Kernladungszahl der Projektile für verschiedene Targetatome angeben.

Für höhere Energien als einige hundert keV tritt aufgrund des Wirkungsquerschnitts (Formel 4.6) eine - nur noch sehr geringe - Wechselwirkung der Projektile mit Atomen an der Oberfläche auf.

### 3.3.5 Fokussierende Stoßfolgen

Von Thomson wurde 1969 erstmalig der Effekt der fokussierenden Stoßfolgen beschrieben [Tho 69] (siehe Abbildung 3.9); dieser Effekt tritt auch bei Sputtervorgängen auf. Unter einer fokussierenden Stoßfolge versteht man den Umstand, dass ein Primärteilchen ein Targetatom etwa in Richtung einer Kristallachse anstößt, dieses wiederum sein Nachbaratom etwa in dieser Richtung stößt, usw. Dabei verringern sich die Winkel zunehmend, die die Teilchen mit der Achse bilden, was in Abbildung 3.9 skizziert ist.

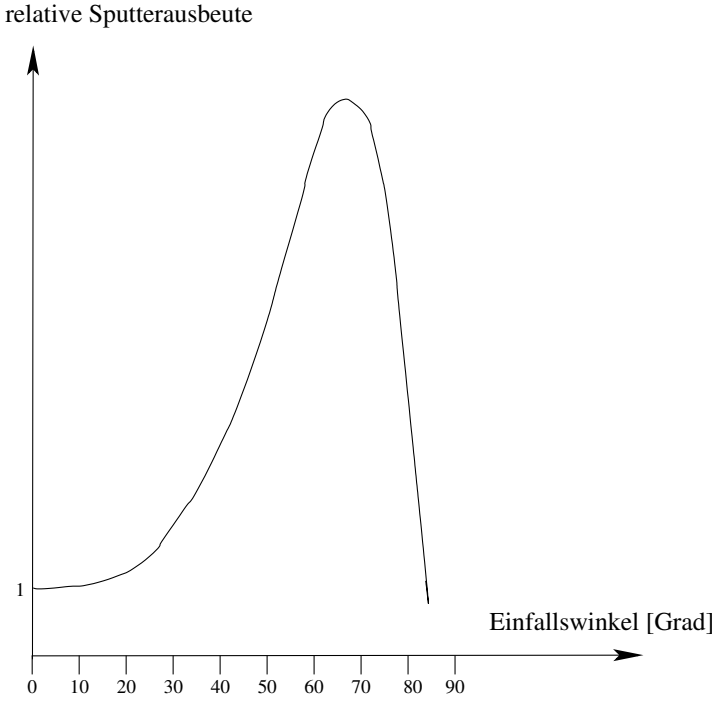



Abbildung 3.8: Relative Sputterausbeute von Ionen im Energiebereich 0,1 - 5 keV in amorphem Material nach [Pru 75]

Voraussetzung dafür ist, dass ein gewisser Glanzwinkel nicht unterschritten wird. Mit Hilfe des Harte-Kugel-Streumodells kann die folgende, äquivalente Grenzbedingung angegeben werden: $d < 4R_0$. Dabei ist $d$ der Abstand der Atome in der Atomkette des Targetmaterials und $R_0$ der kleinste Streuabstand für den keine Ablenkung des Projektils mehr erfolgt.

Die Abnahme des Streuwinkels $\Theta$ kann dabei durch die folgende Rekursionsformel beschrieben werden:

$$\Theta_n = \left(1 - \frac{d}{2R_0}\right) \Theta_{n-1}$$

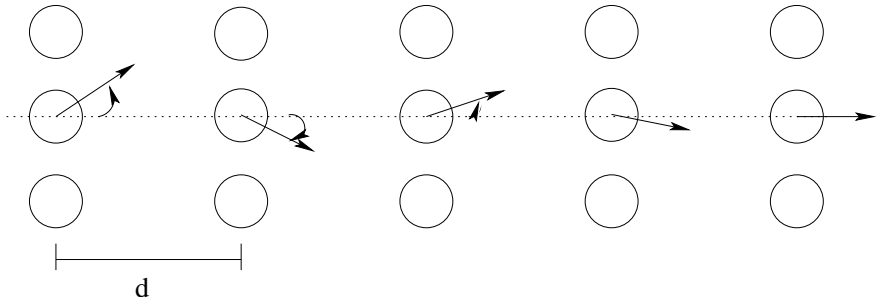



Abbildung 3.9: Schematische Darstellung einer fokussierenden Stoßfolge wie sie auch in einer der Molekulardynamik Simulationsrechnungen gefunden wurde. Dabei wird der Streuwinkel der Teilchen mit zunehmender Eindringtiefe ins Material immer geringer.

# Kapitel 4

# Analysemethoden

Zu Beginn des Experiments wurde die Oberfläche des Probenmaterials auf ihre Sauberkeit und Ordnung hin geprüft, wofür die Streuung hochenergetischer Elektronen 'RHEED' benutzt wurde; zusätzlich konnte, durch das Verschwinden der RHEED Reflexe des Siliziums beim Aufdampfprozeß, auf die Wachstumsgeschwindigkeit der Aufdampfschichten geschlossen werden. Die durch das Aufwachsen entstandenen Strukturen wurden nach der Herstellung mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM) charakterisiert. Schließlich wurde die Dicke der aufgewachsenen Schichten mittels Rutherford-Rückstreuung (RBS) bestimmt. Diese Methoden werden im Folgenden vorgestellt.

## 4.1 RHEED

Mit Hilfe der RHEED Methode wurde die Ausrichtung, Reinheit und Oberflächenqualität der verwendeten Proben untersucht; dazu wurde direkt vor dem Aufdampfprozeß ein entsprechendes RHEED-Bild der Probe, die sich in der UHV-Kammer befindet, aufgenommen.

Von der Beugung schneller Elektronen (RHEED) spricht man, wenn Elektronen mit Energien zwischen 10 und 50 keV verwendet werden. Aus einer Elektronenkanone wurden Elektronen unter streifendem Einfall ($\theta \simeq 5 - 10^\circ$) auf die Probe gerichtet (siehe Abbildung 4.1). Die an der Probe gebeugten Elektronen wurden auf einem Leuchtschirm aufgefangen. Dies bewirkt eine hohe Oberflächenempfindlichkeit, da die Elektronen nur eine geringe Eindringtiefe ins Material besitzen. Die Kathode der Elektronenkanone liegt dabei auf negativem Potential, Kristall und Leuchtschirm auf Erdpotential. Die an der Probenoberfläche gebeugten Elektronen haben noch genügend Energie, um den Leuchtschirm zum Leuchten anzuregen; es kann daher auf eine Nachbeschleunigung der Elektronen verzichtet werden. Das Beugungsbild ist überwiegend durch elastisch gestreute Elektronen bestimmt. Elektronen, die durch inelastische Prozesse gestreut werden, und entstehende Sekundärelektronen haben zum größten Teil eine so niedrige Energie, dass zwischen Kristall und Leuchtschirm meist kein Energiefilter - das Elektronen eines Energiebereichs ausfiltert - eingebaut werden muß.

Zur Berechnung der Intensitätsverteilung der gebeugten Elektronen genügt hier die sogenannte kinematische Theorie. Für $\vec{k_0}$ als Wellenvektor des einfallenden und $\vec{k_{01}}$ als Wellenvektor des gestreuten Elektronenstrahls läßt sich die Wellenfunktion des einfallenden Elektronenstrahls schreiben als:

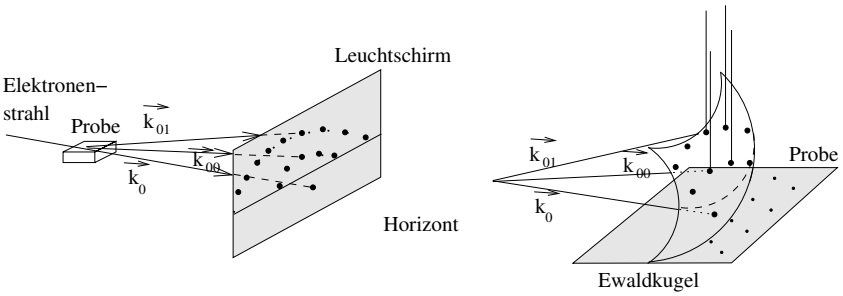



Abbildung 4.1: Zur Entstehung der RHEED Reflexe nach [Mah 90]

$$\psi_i = \psi_0 \exp\left(-i\vec{k_0}\vec{r}\right) \tag{4.1}$$

Die Intensität $I$ des Strahls, der durch Interferenz am Kristallgitter der Probe (Gitterpunkte $\vec{R_i}$) gebeugt wird, ist dann gegeben durch:

$$I = |F|^2 \left|\sum_i \exp\left(i\vec{K}\vec{R_i}\right)\right|^2 = |F|^2 \, |G|^2 \tag{4.2}$$

Dabei ist $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k_0}$ der Streuvektor, $F$ der Atomformfaktor - er enthält im einfachsten Fall das Streuverhalten der einzelnen Atome - und $G$ der Gitterfaktor, der nur die Anordnung der Elementarzellen im periodischen Gitter enthält. Daher kann der Gitterfaktor, sowohl mit den Einheitsvektoren $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$, als auch mit dem Gittervektor $\vec{R_i} = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$ mit den Grenzen $M_1$,$M_2$ und $M_3$, geschrieben werden:

$$|G|^2 = \frac{\sin^2 \frac{1}{2} M_1 \vec{K}\vec{a}_1 \cdot \sin^2 \frac{1}{2} M_2 \vec{K}\vec{a}_2 \cdot \sin^2 \frac{1}{2} M_3 \vec{K}\vec{a}_3}{\sin^2 \frac{1}{2}\vec{K}\vec{a}_1 \cdot \sin^2 \frac{1}{2}\vec{K}\vec{a}_2 \cdot \sin^2 \frac{1}{2}\vec{K}\vec{a}_3} \tag{4.3}$$

Bei nicht zu kleinem $M_1$, $M_2$ und $M_3$ zeichnet sich Gleichung 4.3 durch scharfe Maxima aus. Dagegen ist der Atomformfaktor meist eine langsam veränderliche Funktion. Daher wird die Schärfe und der Ort der Reflexe vom Gitterfaktor bestimmt; die Intensität wird aber vom Strukturfaktor bestimmt. Die Nullstellen des Nenners von Gleichung 4.3 ergeben sich zu den bekannten Laue-Bedingungen:

$$\vec{K}\vec{a}_1 = 2\pi h \ , \ \vec{K}\vec{a}_2 = 2\pi k \text{ und } \vec{K}\vec{a}_3 = 2\pi l \tag{4.4}$$

mit $(h, k, l)$ als den Miller'schen Indizes.

Zur Konstruktion des Beugungsbildes wird die Ewald'sche Kugel (Abbildung 4.2) benutzt, die aus einer Kugel mit dem Radius $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \, |\vec{e}|$ im Raum des reziproken Gitters besteht; für schnelle Elektronen wird dieser Radius sehr groß. Für alle reziproken Gitterpunkte $\vec{g_i}$, die auf der Ewaldkugel liegen, ist die Bragg-Bedingung $\vec{K} = \vec{g}$ erfüllt, was bedeutet, dass es in der Richtung $\vec{k_{01}} = \vec{k_0} + \vec{g}$ einen Braggreflex gibt.

Im Falle eines zweidimensionalen Gitters (z.B. einer dünnen Deckschicht) oder falls nur eine sehr dünne Schicht des Kristalls vom Strahl erfasst wird (z.B. bei streifendem Einfall) besitzen das reale Gitter und das reziproke Gitter nur zwei Komponenten, nämlich $\vec{a_1}$, $\vec{a_2}$ bzw. $\vec{b_1}$ und $\vec{b_2}$.

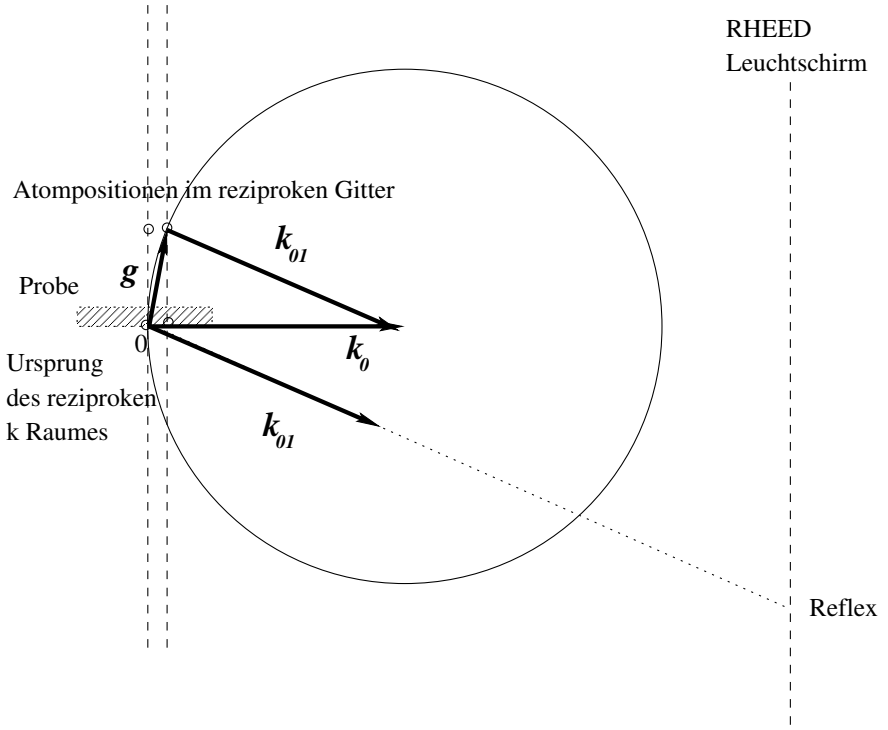



Abbildung 4.2: Konstruktion eines RHEED-Reflexes mit Hilfe der Ewaldkugel mit dem Radius $k_0$ im reziproken Raum nach [Her 83]. Die Probe und auch der RHEED-Leuchtschirm (im realen Raum) sind zur Verdeutlichung eingezeichnet.

Die Orte der Reflexe im Beugungsbild ergeben sich in diesem Fall aus den Schnittpunkten der Ewaldkugel mit dem Gitter der Oberflächenatome, das sich aus Stäben bestehend vorgestellt werden muss.

Im RHEED-Experiment werden Elektronen beobachtet, die unter streifendem Einfall zur Oberfläche eingeschossen und von der Oberfläche der Probe reflektiert werden. Mit RHEED kann zwischen Schichtwachstum und Inselwachstum unterschieden werden; dies wird in Abbildung 4.3 näher erläutert.

Auf dem Leuchtschirm erhält man unterschiedliche Ausprägungen der Reflexe, die von Struktur und Beschaffenheit der Oberfläche abhängen; deshalb kann mittels RHEED zwischen glatten Schichten und dreidimensionalen Inseln unterschieden werden. Die Reflexe bei einem periodischen Gitter liegen alle auf sogenannten Lauekreisen. Bei einem Lauekreis der nullten Ordnung wird der unterste Reflex durch den direkten - nicht abgelenkten - Primärelektronenstrahl definiert. Bei einer idealen und ebenen Oberfläche liegen die Reflexe als Punkte auf den Lauekreisen, wie in Abbildung 4.3(a) dargestellt. Hat die Oberfläche dagegen eine stufige Struktur, die bei dreidimensional aufgewachsenen Inseln zu beobachten ist, so werden die Beugungsreflexe entsprechend stabförmig elliptisch verzerrt; dies zeigt Abbildung 4.3(b). Wenn die Oberfläche aus Inseln besteht, die von Elektronen durchdrungen werden können, dann liegen Reflexe mit regelmäßigen Abständen zwischen den Lauekreisen; vergleiche dazu Abbildung 4.3(c). Die in diesem Zusammenhang beschriebenen länglich verzerrten Reflexe haben

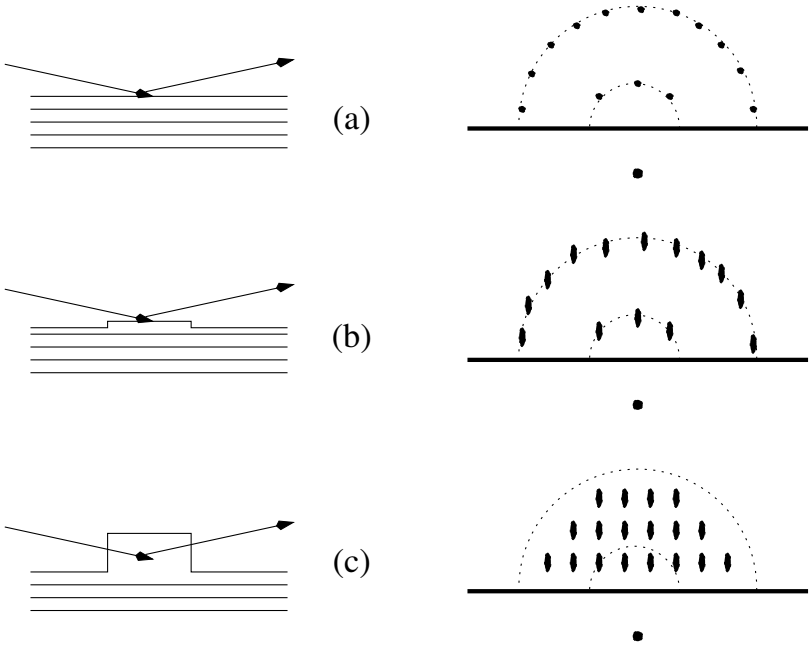



Abbildung 4.3: Oberflächenstrukturempfindlichkeit mittels RHEED. In a) und b) ist zu erkennen, dass die Schnittpunkte des reziproken Gitters Reflexe auf dem RHEED Leuchtschirm ergeben. Sind dreidimensionale Inselstrukturen auf der Oberfläche vorhanden, so erhält man Reflexe von allen Gitteratomen die die Streubedingung erfüllen, insbesondere liegen diese Reflexe nicht mehr auf Lauekreisen.

ihren Ursprung in den endlich dicken Stäben des reziproken Gitters und können nicht auf apparative Fehler, die bei der Abbildung entstehen, zurückgeführt werden.

## 4.2 AFM - Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (AFM) geht wie das Rastertunnelmikroskop (STM) auf Binnig und Rohrer [Bin 82] und [Bin 86] zurück. Im Gegensatz zu dem STM, das nur bei leitfähigen Proben anwendbar ist, wurde das AFM entwickelt, um auch isolierende Proben untersuchen zu können. Beim AFM wird eine Spitze über die zu untersuchende Oberfläche geführt und dabei die Kraft zwischen Spitze und Oberfläche registriert. Man unterscheidet zwei Untersuchungsmethoden, die als 'tapping mode' und 'continuous force mode' bezeichnet werden.

Im 'tapping mode' oszilliert die Meßspitze des Mikroskops auf der zu untersuchenden Oberfläche, wodurch der Kontakt zwischen Meßspitze und Oberfläche nur von sehr kurzer Dauer ist; so wird die Probenoberfläche geschont und insbesondere bei 'rauhen' Oberflächen können durch dieses Verfahren gute Aufnahmen erzielt werden; es können Kräfte kleiner als $10^{-13}$ N gemessen werden.

Das in der Arbeit verwendete AFM stellte nur den Betriebsmodus 'continuous force' zur Verfügung. Zur Messung wird die Spitze mit einer Kraft in der Größenordnung $10^{-8}$ N auf die Probenoberfläche aufgelegt. Die Kraft ist so gering und die Spitze

so klein, dass keine Reibung zwischen Spitze und Probenoberfläche auftritt. Die von der Oberfläche auf die Meßspitze ausgeübte Kraft deformiert den Ausleger (Cantilever) elastisch. Bei bekannter Federkonstante des Auslegers kann die wirkende Kraft bestimmt werden, die zwischen Oberfläche und Meßspitze wirkt.

Zur Messung der Auslenkung des Cantilevers gibt es mehrere Möglichkeiten. Das ursprünglich von Binnig et al. verwendete Verfahren bestand aus einem über dem Cantilever angebrachten STM. Optische Interferometer bieten bei der Messung der Cantileverauslenkung die höchste Genauigkeit. Eine dritte Möglichkeit bietet die Messung der Auslenkung mit Hilfe eines Laserstrahls und einer ortssensitiven Photozelle; dieses System wird in dieser Arbeit verwendet, siehe Abbildung 4.4. Ein Laserstrahl wird dazu auf die Rückseite des Cantilevers fokussiert. Am Cantilever wird das Licht reflektiert, durch einen Spiegel umgelenkt und auf eine zweigeteilte Photodiode geworfen. Diese Photodiode wird so justiert, dass bei Auflage des Cantilevers auf der Probe ohne Rasterung die Differenz der Meßsignale der zwei Teilbereiche der Diode Null ergibt. Bei Rasterung wird nun durch den Piezokristall, auf dem die Probe liegt (siehe Abbildung 4.4), mit Hilfe der Regeleinheit das Differenzsignal der Photodiode konstant auf Null gehalten. Damit bleibt die Auflagekraft des Cantilevers immer gleich groß. Aus der zum Abgleich nötigen Verschiebung des Piezokristalls kann somit direkt auf die Probentopographie geschlossen werden.

Um empfindlich auf kleinste Kraftänderungen reagieren zu können, sollte der Hebelarm der Abtastspitze einen mechanisch möglichst geringen E-Modul besitzen. Andererseits sollte der Cantilever eine möglichst hohe Resonanzfrequenz $f_0$ besitzen, damit während der Rasterung keine zusätzlichen Störungen durch die Einkoppelung niederfrequenter Schwingungen aus der Umgebung auftreten. Wegen der Frequenzgleichung $f_0 = \frac{1}{2}\pi\sqrt{\frac{k}{m}}$ sollte die Federkonstante $k$ klein sein, im Vergleich zur Masse $m$ des Oszillators. Durch mikromechanische Fertigung können diese Anforderungen weitestgehend erfüllt werden. Schwingungen bei der Rasterung sind aber nicht zu unterbinden, da gerade bei der Wegumkehr des Cantilevers zusätzliche Kräfte auftreten. Durch die Verwendung eines Piezokristalls als Probenträger kann der Messkopf stabil gehalten werden und muss nur beim Einbau eines Cantilevers neu justiert werden.

Die zwischen Meßspitze und Probenoberfläche auftretenden Kräfte lassen sich in mehrere dominierende Einzelkräfte aufteilen:

- Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Atomen
- Kapillar-Kräfte zwischen der Spitze und der Probe (besonders in Luft oder Flüssigkeiten)
- magnetische Kräfte besonders bei ferromagnetischen Spitzen (magnetic force microscope)
- elektrostatische Kräfte

Zwar kann jede einzelne Kraft für sich mathematisch beschrieben werden, jedoch ist ihr Zusammenwirken sehr komplex. Dies kann nicht vereinfacht werden, da nicht nur von einer dominierenden Einzelkraft ausgegangen werden kann. Bei einer Änderung der Morphologie, ändert sich meist auch die Zusammensetzung der Kräfte. Durch Änderung der Kraft auf den Cantilever kann eine Änderung der Topologiehöhe vorgetäuscht werden, ohne dass diese Änderung real existiert; AFM-Aufnahmen sind daher immer auf ihre Glaubwürdigkeit hin zu überprüfen.

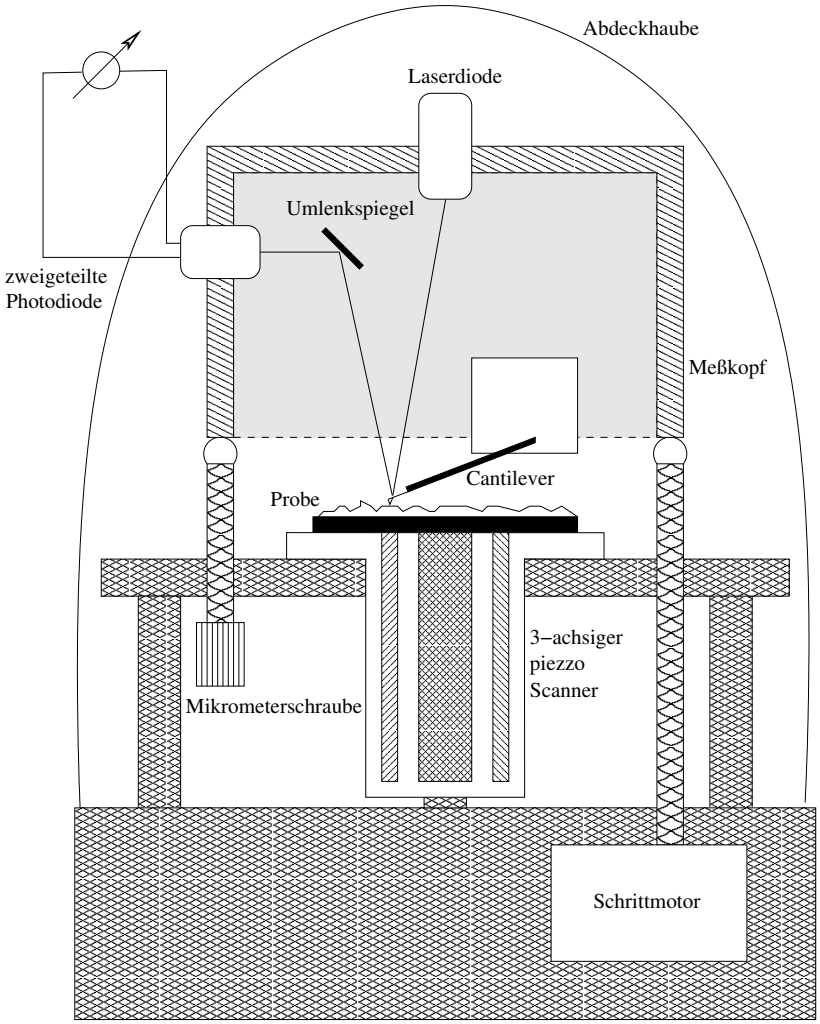



Abbildung 4.4: Schemazeichnung des verwendeten AFM

## 4.3 RBS - Rutherford Rückstreuung

Bei der Ionenrückstreu-Spektroskopie (RBS = Rutherford Backscattering Spectroscopy) fällt ein monoenergetischer Ionenstrahl im MeV-Energiebereich auf das zu untersuchende Target. Die elastisch rückgestreuten Ionen werden mittels eines Halbleiterdetektors nachgewiesen und hinsichtlich ihrer Energie analysiert; das Signal des Detektors wird verstärkt und an einen Vielkanalanalysator weitergeleitet, der die Signale nach ihrer Impulshöhe analysiert und das sogenannte RBS-Spektrum als Histogramm der verschiedenen Ionenenergien liefert.

Der Energieübertrag eines Ions beim elastischen, binären Stoß mit einem Targetatom ergibt sich direkt aus den Sätzen der Impuls- und der Energieerhaltung und hängt damit von der Masse $M_1$ des Projektils, der Masse $M_2$ des Targetatoms sowie dem Streuwinkel $\theta_1$ ab, der den Winkel zwischen der Flugrichtung des gestreuten Teilchens

und der Richtung des Primärstrahls (siehe Abbildung 4.5) definiert.

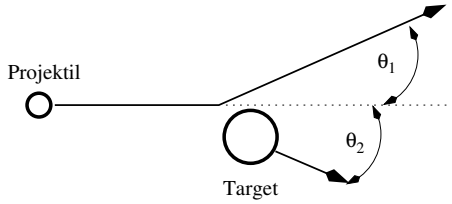



Abbildung 4.5: Elastische Rutherford Rückstreuung schematisch

Die Energie der gestreuten Projektile ergibt sich im Laborsystem zu:

$$E = K_{M_1/M_2}(\theta_1)\, E_0$$

Der kinematischen Faktor ergibt sich aus der Energie des einfallenden Ionenstrahls $E_0$ und den Massen der Stoßpartner sowie dem Stoßwinkel im Laborsystem zu:

$$K_{M_1/M_2}(\theta_1) = \left( M_1 \cos\theta_1 + \frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta_1}}{M_1 + M_2} \right)^2 \tag{4.5}$$

Hieraus wird sofort die Massenempfindlichkeit der RBS-Spektroskopie deutlich. Abbildung 4.6 zeigt ein experimentell erhältliches Energiespektrum für ein massives, einatomiges Target (hier Si) mit einer dünnen Deckschicht (hier eine Monolage Bi). Man kann direkt die Oberflächen-Kante des massiven Si-Targets[1] und den Peak der Atome der Bi-Deckschicht erkennen. Gemäß Gleichung 4.5 kann man direkt aus der Kanten- bzw. Peak-Energie die Masse der Atome bestimmen, falls diese unbekannt ist. An Abbildung 4.6 erkennt man außerdem, dass die Nachweisempfindlichkeit von RBS abhängig vom Atomgewicht (ausschlaggebend ist hier die Kernladungszahl $Z_2$, s. unten) der Targetbestandteile ist. Eine dünne Deckschicht, die aus schweren Atomen besteht und sich auf einem massiven Target mit kleinerer Atommasse befindet, kann wesentlich besser nachgewiesen werden als dies umgekehrt der Fall wäre.

Die Stoßwahrscheinlichkeit wird durch den Streuquerschnitt bestimmt. Die im Rutherford-Stoßmodell angenommene Coulomb-Wechselwirkung beschreibt die Stöße - bei den hier betrachteten Energien - hinreichend genau [Bie 80] und liefert den folgenden differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ für den Stoß zwischen einem Projektil der Kernladungszahl $Z_1$ und einem Targetatom der Kernladungszahl $Z_2$ im Laborsystem [Rut 11]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Lab} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0}\right)^2 \frac{4}{\sin^4\theta} \frac{\left[\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2}\sin\theta_1\right)^2} + \cos\theta_1\right]^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2}\sin\theta_1\right)^2}} \tag{4.6}$$

[1] Die Zählrate nimmt mit zunehmender Eindringteife der Ionen ins Target zu. Dieser Effekt kommt hauptsächlich daher, dass durch die Wechselwirkung mit dem Material die Ionen abgebremst werden und sich dabei der Wirkungsquerschnitt erhöht.

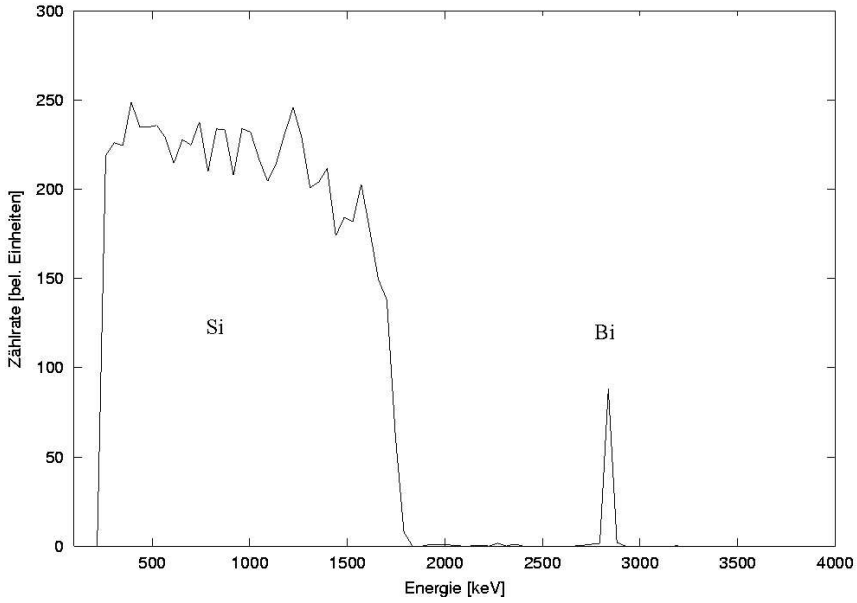



Abbildung 4.6: RBS-Meßspektrum für ein massives reines Si-Target (links mit sog. Bulk-Spektrum) mit einer dünnen monoatomigen Bi-Deckschicht (Peak im Spektrum) für 4,0 MeV $He^+$Ionen bei $\theta_1 = 20°$. Die Oberflächenkante des Silizium Bulk-Spektrums liegt bei 1725 keV, die Bi-Schicht besitzt einen Peak an der Energie 2840 keV.

Die Rückstreuausbeute $Y$, der vom Detektor im Raumwinkel $d\Omega$ detektierten Streuteilchen, ist bei dünnen Schichten proportional zum mittleren differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma$, zur Gesamtzahl $Q$ der einfallenden Teilchen und zur Flächendichte $N_F$ der Targetatome:

$$Y = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta_1)\,\Omega Q N_F, \tag{4.7}$$

Wobei $\sigma$ über den endlichen Raumwinkel $\Omega$ gemittelt ist [Chu 78]. Üblicherweise werden für RBS-Untersuchungen He-Ionen mit Energien im Bereich ein bis drei MeV benutzt. Als Primärenergie $E_0$ der Ionen wurde in der vorliegenden Arbeit 3,0 MeV eingesetzt. Die hier analysierten Proben bestanden durchweg aus dünnen Lagen Wismut auf Silizium. Da sich im hier betrachteten Fall die kinematischen Faktoren der Silizium-Targetatome von den kinematischen Faktoren der aufgedampften Wismut-Targetatome genügend unterscheiden und die betrachteten Schichtdicken ausreichend dünn sind, erhält man im Spektrum einen - vom Si Spektrum abgesetzten - Peak, der alle an Wismut gestreuten Projektil-Atome enthält [Chu 78]. Setzt man diese Anzahl der Projektil-Atome in Gleichung 4.7 ein, kann man die über die Fläche des Strahlflecks gemittelte Schichtdicke des Wismuts berechnen.

# Kapitel 5

# Experimenteller Aufbau

Wismutinseln – die im Vakuum auf ein Siliziumsubstrat aufwachsen – sollen mit Ionen bestrahlt werden; anschließend sollen die Morphologieänderungen der Inseln untersucht werden. Um die Experimente durchführen zu können, musste ein Vakuumsystem aufgebaut werden, das sich im Wesentlichen aus zwei Teilen zusammensetzt; nämlich aus einem Ionenimplanter und einer Vakuumkammer. Im Ionenimplanter werden Ionen zur Probenbestrahlung erzeugt, die mit einer Beschleunigungsspannung von (bis zu) 25 keV beschleunigt werden. In der Vakuumkammer – die nur durch ein Ventil vom Ionenimplanter getrennt ist – werden die Proben aufgewachsen.

Im Folgenden sollen die Teile des Vakuumsystems genauer beschrieben werden. Weiter wird die Probenpräparation beschrieben, wie sie vor jedem Versuch vorgenommen wurde.

## 5.1 Vakuumsystem

Das Vakuumsystem zur Probenherstellung besteht aus den folgenden Komponenten, die in den folgenden Unterkapiteln getrennt beschrieben werden. Die zwei wesentlichen Komponenten sind der Ionenimplanter, mit dessen Hilfe die Bestrahlung der Proben vorgenommen wurde, und die Probenpräparationskammer. Die Probenpräparationskammer enthält die Probenhalterung, die Probenheizung, die Effusionszelle zur Herstellung der Schichten sowie die RHEED-Anlage.

### 5.1.1 Ionenimplanter

Der in der Arbeitsgruppe bereits vorhandene Ionenimplanter – der für alle folgenden Versuche verwendet wird – wurde (in Zusammenarbeit mit der vorliegenden Dissertation) im Rahmen einer Diplomarbeit [Koh 97] umgebaut, in der die genaue Beschreibung der Funktionsweise nachgelesen werden kann. In den hier durchgeführten Experimenten wurde der Ionenimplanter entweder mit Helium oder Argon betrieben; die Beschleunigungsspannung, die bei allen unten aufgeführten Experimenten verwendet wurde, betrug 25 keV. Die Abbildung 5.1 aus der Arbeit von [Koh 97] zeigt den schematischen Aufbau des Ionenimplanters.

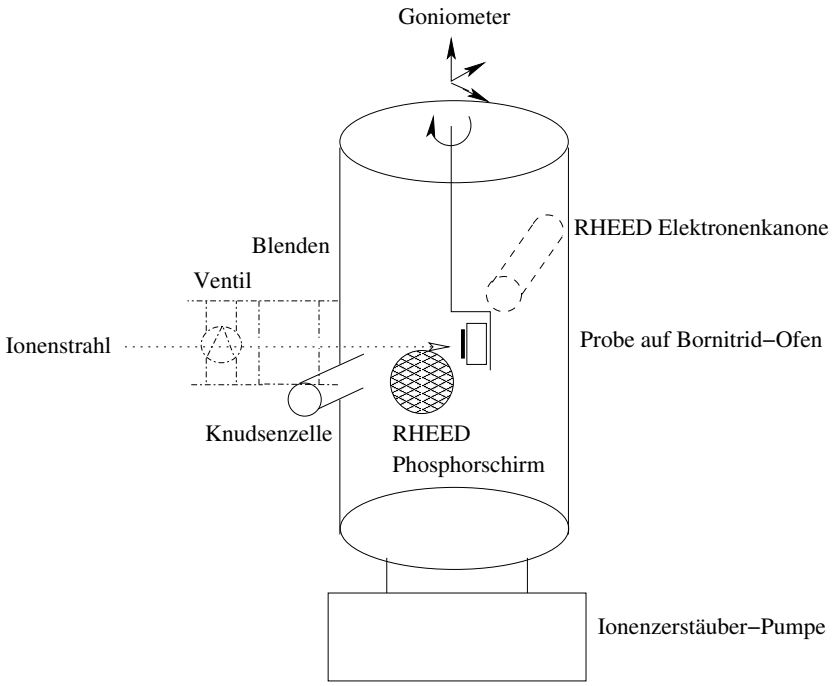



Abbildung 5.1: Schemazeichnung der UHV-Probenpräparationskammer. Von Rechts ist nur der an die Kammer anschließende Teil des Ionenimplanters skizziert

### 5.1.2 Probenpräparationskammer

Die wesentlichen Funktionen der Probenpräparationskammer sind in der Arbeit von Kohler [Koh 97] beschrieben und bestanden in:

1. Trennung des Experimentierraums von der Ionenquelle
2. Erzeugung eines besseren Vakuums für die Experimente
3. Experimentierraum mit Instrumenten:
    - Schwingquarzwaage
    - RHEED Elektronenkanone und Leuchtschirm
    - Goniometer mit angebautem Bornitrid Ofen und darauf montierter Probe

Im Vergleich zur Arbeit von Kohler wurden jedoch einige Änderungen vorgenommen, die im Folgenden beschrieben werden. Das Verdampferschiffchen wurde durch eine Effusionszelle vom Knudsentyp ersetzt. Um das Substrat auf seine Oberflächenbeschaffenheit zu untersuchen, und den Aufdampfvorgang kontrollieren zu können, wurde ein RHEED System eingebaut.

Für das RHEED System war eine Neukonstruktion des heizbaren Probenträgers erforderlich; diese Neukonstruktion erlaubte das Verdrehen des Probenhalters, um die beste Position für den streifenden Einfall der Elektronen zu finden.

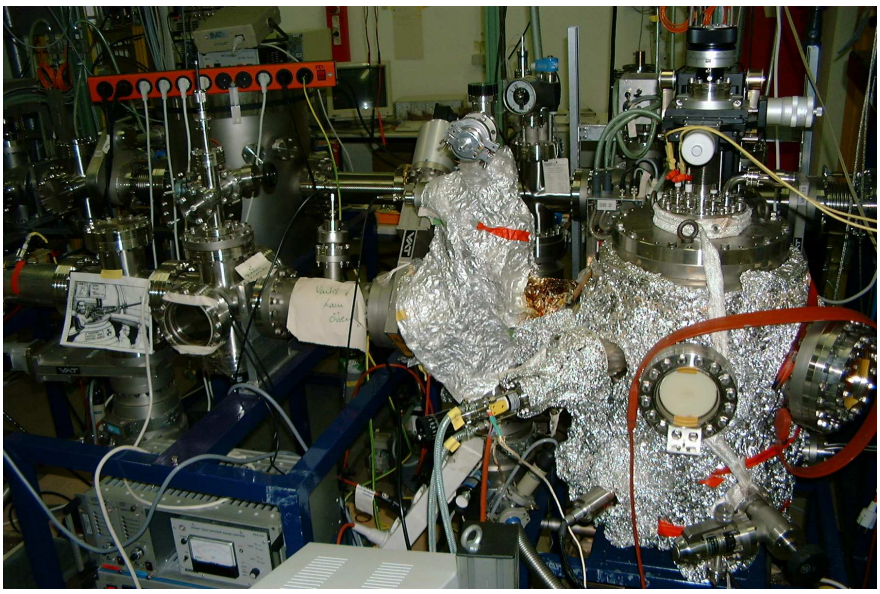


Abbildung 5.2: Zum Ausheizen bereite und mit Alufolie umwickelte Streukammer mit Ionenimplanter (von links kommend)

## 5.2 Knudsenzelle

Nach anfänglichen Experimenten mit Aufdampfschiffchen wurde, um die Aufdampfvorgänge so kontrolliert wie möglich ablaufen zu lassen, eine Effusionszelle vom Knudsen-Typ eingesetzt. Diese Effusionszellen erlauben – durch eine ausgeklügelte Temperaturregelung und die besondere Form der Aufdampftigel – eine sehr homogene Aufdampfrate und eine vernachlässigbare Winkelabhängigkeit der aufgedampften Schichten.

In einer Knudsenzelle erfolgt die Verdampfung in einem isothermen Gefäß; die Verdampfungsoberfläche dieses Gefäßes ist viel größer als die Öffnung durch die die Dampfatome entkommen können. Der Durchmesser des Verdampfungslochs muss dabei etwa ein Zehntel der freien Weglänge der Gasatome im thermodynamischen Gleichgewichtsdruck sein. Die Wände im Bereich der Öffnung des Gefäßes müssen vernachlässigbar dünn sein, um keine Streuung oder Adsorptions- bzw. Desorptionsprozesse am Lochrand zu erlauben. Unter diesen Voraussetzungen wurde von Knudsen eine Formel zur quantitativen Berechnung der Verdampfungsrate $R$, aus seiner oben beschriebenen Effusionsquelle, hergeleitet:

$$R = 8,33 \cdot 10^{22} \frac{pA_e}{\sqrt{MT}} [\text{Atome} \cdot \text{s}^{-1}] \tag{5.1}$$

Dabei ist $p$ [Pa] der Dampfdruck des Adsorbatmaterials in der Effusionszelle, $A_e$ [$\text{m}^2$] die Fläche der Öffnung der Zelle, $M$ [kg] die Atommasse des verdampfenden Elements und $T$ [K] die Temperatur der Effusionszelle [Par 85].

Die in den Versuchen verwendete Knudsenzelle wurde speziell für die Messkammer (Abstand Flansch-Kammermitte: 26 cm) gebaut. In Abbildung 5.3 ist die Konstruktionszeichnung der Zelle zu sehen. Die Zelle sitzt auf einem CF 63 Flansch und besitzt eine Aufwärtsneigung. Das im Tiegel der Zelle befindliche Material (max. 10

$cm^3$) läuft nicht aus und der Zentralbereich mit maximalem Teilchenfluß befindet sich 10 cm vom Ende des Tiegels entfernt am Ort wo sich die Probe an einem Goniometer befindet.

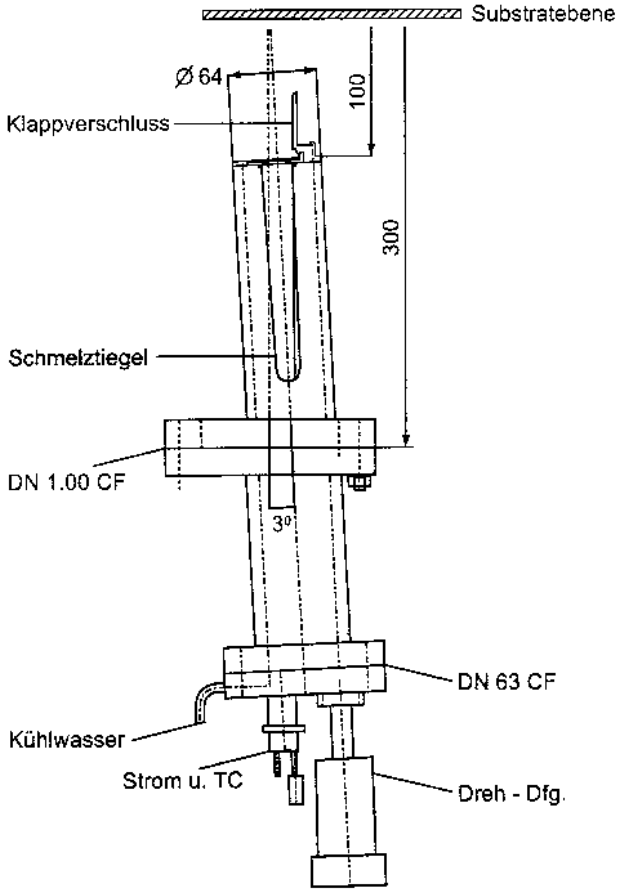



Abbildung 5.3: Konstruktionszeichnung der im Experiment verwendeten Knudsenzelle

## 5.3 Adsorbatmaterial

Als Adsorbatmaterial wurde Wismut gewählt, das einige sehr günstige Eigenschaften aufweist. Um die aufgewachsenen Schichten in ihrer Dicke zu kontrollieren, wurden die Schichten mittels RBS analysiert; dabei sind Materialien wie z.B. Wismut, die nur einelementig sind und zudem nur ein einziges Isotop besitzen, sehr günstig. Ein weiterer Faktor, der ein einfaches Aufdampfen erlaubt, ist der niedrige Schmelzpunkt des Wismuts von 271°C. Eine Dampfdrucktabelle aus [Dus 62] soll hier noch angeführt werden.

Die Visualisierung dieser Dampfdruckdaten ergibt die in Abbildung dargestellte

| T [°C] | p [mbar] | R $[\frac{g}{cm^2 s}]$ |
|---|---|---|
| 500 | $1,00 \cdot 10^{-4}$ | $2,20 \cdot 10^{-6}$ |
| 570 | $1,00 \cdot 10^{-3}$ | $2,10 \cdot 10^{-5}$ |
| 650 | $1,00 \cdot 10^{-2}$ | $2,00 \cdot 10^{-4}$ |
| 750 | $1,00 \cdot 10^{-1}$ | $1,90 \cdot 10^{-3}$ |

Tabelle 5.1: Dampfdrucktabelle für Wismut

Kurve. In Abbildung 5.5 ist die räumliche Struktur von Wismut dargestellt.

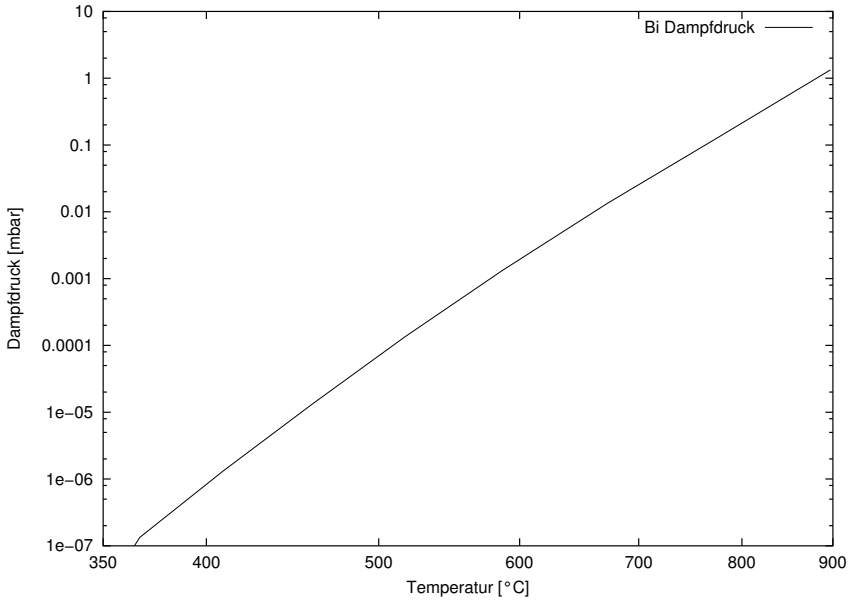



Abbildung 5.4: Dampfdruck für Wismut

## 5.4 Substratmaterial

Silizium wurde als Substratmaterial ausgewählt, da Silizium sehr gut in einkristalliner Form hergestellt werden kann. Proben sind in Form von Wafern erhältlich, die günstig zu haben und durch ihre äußere Form experimentell gut zu handhaben sind; die erhältlichen Siliziumwafer besitzen eine sehr gute Oberflächenorientierung und können chemisch sehr gut gereinigt werden. Der sehr hohe Schmelzpunkt von Silizium ist bei Heizexperimenten von Vorteil. Durch Ausheizen im UHV kann die Oberfläche der Siliziumproben nach der chemischen Reinigung zusätzlich präpariert werden. Die Siliziumscheiben wurden dazu direkt auf einen Bornitrid-Ofen aufgeschraubt und auf

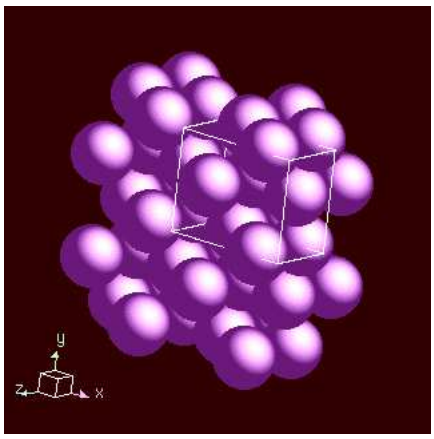



Abbildung 5.5: Räumliche Struktur von Wismut

einem drehbaren Probenhalter in der Experimentierkammer angebracht (siehe Abbildung 5.6).

## 5.5 Präparation des Silizium (100)-Substrats

Die Siliziumscheiben wurden in zwei Schritten vorbehandelt; das Zuschneiden und das chemische Vorreinigen der Proben wurde an Luft durchgeführt. Direkt vor Beginn des Experiments wurde das Substrat nochmals in Sputter-Ausheiz-Zyklen präpariert.

Das im Experiment verwendete Substratmaterial muss sehr rein, flach und störungsfrei sein; um dies zu gewährleisten, muss die Oberfläche exakt orientierbar, polierbar und reinigbar sein. Silizium ist ein Material, bei dem diese Vorgaben leicht umzusetzen sind. Bei Si (100) nimmt die Gitterkonstante an der Oberfläche durch fehlende Bindungspartner der Oberflächenatome um zehn Prozent gegenüber der Gitterkonstante im Volumen ab. Im UHV kann dann eine weitere Veränderung der Struktur an der Oberfläche eintreten. Dabei entsteht an der Oberfläche eine kommensurable Überstruktur, die durch die Absättigung einer der zwei freien Valenzen eines Oberflächenatoms entsteht; dabei rücken zwei benachbarte Atome zusammen. Die am häufigsten beobachtete Struktur, ist die 2x1 Überstruktur; seltener entsteht die C(2x4)-, die p(2x2)- und die C(2x2)-Überstruktur. Welche dieser Überstrukturen sich ausbildet ist abhängig von der genauen Präparation der Oberfläche.

**Vorbehandlung an Luft** Als Substrate wurden polierte (100) Siliziumwafer der Firma Wacker Chemie verwendet. Die korrekte Orientierung der Wafer auf dem Probenhalter wurde mittels einer Laueaufnahme bestätigt. Das hochreine Silizium bildet an Luft Siliziumdioxid. Dieses Siliziumdioxid stellt eine amorphe Verunreinigung der Oberfläche der Wafer dar. Um diese Verunreinigungen zu eliminieren, wurden die Wafer beim Zurechtsägen für den Probenhalter chemisch gereinigt.

Nach dem Zusägen in quadratische Stücke der Seitenlänge 8 mm wurden die einzelnen Wafer poliert. Das Polieren der Proben erfolgte mit Diamantpulver der Feinheit 5 nm. Danach wurde eine Grobreinigung der Proben durchgeführt, die darin bestand, dass die Siliziumproben für einige Minuten in ein Ultraschallbad gegeben wurden, das eine Propanol-Ethanol Mischung enthielt. Um die organischen Verunreinigungen auf

Abbildung 5.6: Auf einem drehbaren Probenhalter montierte Siliziumprobe. Die Probe ist direkt auf einem Bornitrid-Ofen aufgeschraubt.

den Siliziumproben zu entfernen, wurde anschließend eine Reinigung nach dem RCA Verfahren durchgeführt. Die dabei verwendete RCA-I Lösung besteht aus einer Mischung der Substanzen $H_2O$, $H_2O_2$ und $NH_4OH$ im Verhältnis 7:2:1. In dieser RCA Lösung wurden die Si-Wafer zehn Minuten bei ca. 80° Celsius erhitzt. Anschließend wurden die anorganischen Verunreinigungen von der Probe entfernt, was mit einer Version des sogenannten HF-Dips geschah. Dabei wird in einem Gefäß ein Gemisch aus HF und destilliertem Wasser präpariert; in dieses Gemisch (1 Teil 40% HF und 4 Teile $H_2O$) werden nun die schon vorgereinigten Waferstücke für ca. 3 Minuten gegeben. Nach mehrmaligem Spülen in destilliertem Wasser werden die Waferstücke in einem verschließbaren Gefäß mit reinem Methanol gelagert, was die Bildung des störenden Siliziumdioxids an der Waferoberfläche sehr wirkungsvoll verhindert.

**Vorbehandlung im UHV** Im jeweiligen Experiment wurde eine Probe aus dem oben beschriebenen Methanol-Lagergefäß verwendet; daher mußte nicht vor jedem Experiment eine chemische Reinigung durchgeführt werden. Die Proben wurden nach der Entnahme aus dem Methanolgefäß mit Argongas getrocknet. Nach dem Aufkleben der Siliziumwafer auf den Probenhalter mittels Kohlenstoffkleber und dem Befestigen in der UHV Kammer wurde die Kammer evakuiert. Nach Erreichen eines Drucks von kleiner $10^{-8}$ mbar wurde die Probe in mehreren Sputter-Ausheiz-Zyklen gereinigt; ein solcher Zyklus besteht aus dem Sputtern der Oberfläche mit einem Argon Ionenstrahl und dem anschließendem Ausheizen für ca. 5 min auf größer 1000 °C. Beim Durchlaufen dieser Reinigungszyklen wurden mittels RHEED die Oberflächenreflexe der Probe kontrolliert.

## 5.6 Untersuchung der Probenoberfläche

Voraussetzung dieser Arbeit war das Aufbringen einer Adsorbatschicht auf das Substrat, die so wenig wie möglich in das Substrat eindiffundiert. Wismut als Adsorbat und Silizium als Substrat schien eine für das Experiment geeignete Wahl der Materialien zu sein. Da die zu präparierenden Schichten mikroskopische Dicke hatten, wurden die RHEED-Reflexe – nach dem Einbau in die UHV-Apparatur – zur Kontrolle der Oberflächenqualität vor und nach den Ausheiz-Sputter-Zyklen verglichen. Dabei wurde in den Experimenten eine deutliche Zunahme der Reflexschärfe durch die Ausheiz-Sputter-Zyklen beobachtet. Daraus kann gefolgert werden, dass sich die Qualität der Oberfläche verbesserte. In Abbildung 5.7 sind die Änderungen in der RHEED Reflexqualität bei einer Probe exemplarisch dargestellt.

Die Oberflächenreinheit der gereinigten Proben kann auf einfache Weise mit der Methode der Auger-Elektronenspekroskopie überprüft werden. Dabei zeigte sich, dass bei der hier verwendeten Methode die Silizium-Substrate keine messbaren Verunreinigungen mehr enthielten. In Abbildung 5.8 ist ein solches Auger-Elektronenspektrum zu sehen. Dabei ist nur ein großes Signal bei 85 eV zu sehen, das dem Peak von Silizium entspricht; zwei weitere sehr kleine Peaks sind bei 275 eV und bei 518 eV zu sehen, die Kohlenstoff und Sauerstoff entsprechen.

Um die Dicke der aufgebrachten Wismut-Schicht zu messen wurde das RBS Verfahren eingesetzt. Aus einem RBS-Spektrum kann außerdem eine mögliche Verunreinigung des Si-Substrats mit schweren Elementen nachgewiesen werden. Aus Abbildung 4.6 ist ersichtlich, dass die Proben keine derartigen Verunreinigungen enthielten.

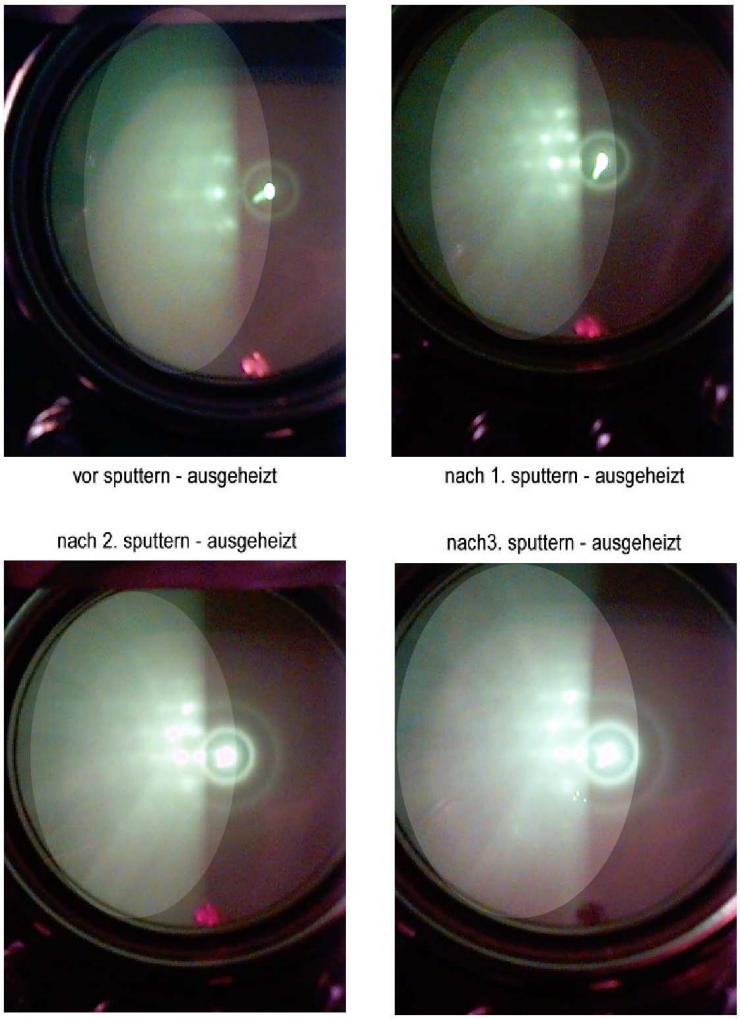



Abbildung 5.7: RHEED Reflexe einer für ein Experiment vorbereiteten Silizium-Probe. Oben links: unbehandelt nach Einbau. Von oben rechts über unten links nach unten rechts jeweils nach Sputtern und Ausheizen. Deutlich erkennbar ist die Verbesserung der RHEED Reflexe und damit auch der Oberfläche.

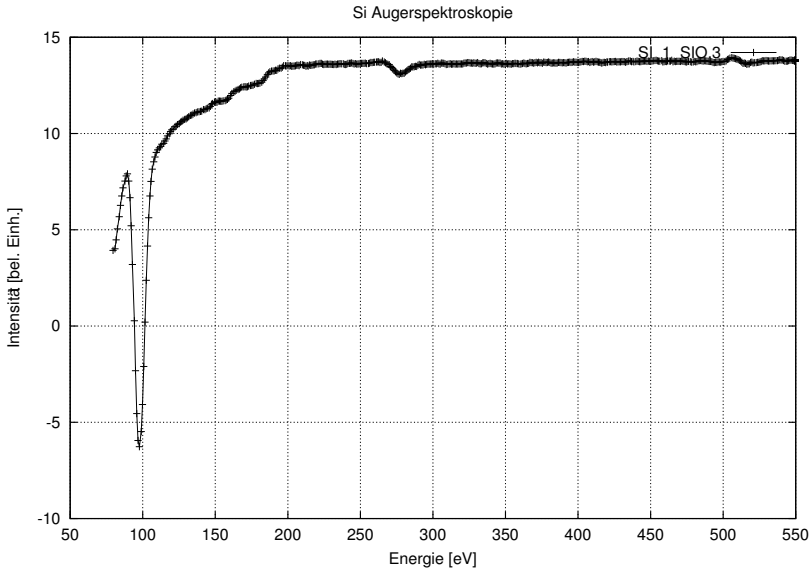



Abbildung 5.8: Auger-Elektronenspektrum einer gereinigten Silizium-Probe. Deutlich zu sehen ist das Hauptsignal von Si und eine geringe Verunreinigung mit Kohlenstoff und Sauerstoff aus der Experimentierkammer.

# Kapitel 6

# Experimente

## 6.1 Bestrahlungsexperimente

Die hier durchgeführten Experimente hatten eine systematische Untersuchung der Wirkung von Ionenbestrahlung bei Projektilenergien im zweistelligen keV-Bereich auf die Inselbildung bei Aufdampfschichten zum Ziel. Im Zusammenhang mit dieser niederenergetischen Ionenbestrahlung ist allgemein auch das sogenannte Sputtering[1] von Interesse, ein Forschungsgebiet, das seit langem weltweites Interesse gefunden hat. Sputtering tangiert das Thema nur am Rande (vgl. z.B. die Simulationsrechnungen des Kapitels 8) und spielt somit nur eine untergeordnete Rolle.

### 6.1.1 Vorüberlegungen

Bei der Ionenbestrahlung von Festkörperoberflächen, insbesondere von Aufdampfschichten, kann eine Vielzahl von Effekten auftreten. In dieser Arbeit stand die Untersuchung der Bestrahlungseffekte im Vordergrund, die beim Aufbringen einiger Monolagen eines Fremdmaterials auf einer sauberen Oberfläche auftreten. Experimente von Kohler [Koh 97] zu diesem Thema zeigten im Wesentlichen zwei Punkte:

- Das Substratmaterial sollte auf Strahlenschädigung unempfindlich reagieren, was beim hochorientierten Graphit[2] aus Kohlers Arbeit leider nicht der Fall war. Die Ionenbestrahlung führt danach auf HOPG-Oberflächen zu massiven Veränderungen der Morphologie; an der Oberfläche bilden sich Bläschen und Kanäle, teilweise lösen sich einzelne Teile der obersten HOPG-Schichten unter der Bestrahlung ab. Diese Effekte können auftreten, weil die Ionen nach dem Abstoppen im Festkörper neutralisieren, dann als Gas im Festkörper diffundieren und Ausscheidungen bilden. Die einzelnen HOPG-Schichten sind nur relativ schwach gebunden, daher können diese Ausscheidungen leicht die Struktur des HOPG zerstören.
- Das Adsorbatmaterial sollte auf dem Substrat in weiten Temperaturbereichen möglichst gut sichtbare und stabile Inseln bilden, d.h. es sollte auch bei hoher Bedeckung noch keine durchgängig geschlossene Schicht entstehen. Außerdem sollte es nach Möglichkeit nicht mit dem Substratmaterial legieren.

[1] das Abtragen von Atomen der Oberfläche, siehe Abschnitt 3.3.4 auf Seite 31
[2] im Folgenden mit HOPG abgekürzt

Um den oben genannten Punkten Rechnung zu tragen, wurde mit Silizium ein Substratmaterial gewählt, das sehr resistent gegen Ionenbestrahlung ist. Strahlenschädigungen sollten sich im zweistelligen keV-Bereich nicht wesentlich bemerkbar machen. Bei Silizium ist zusätzlich die gute Handhabbarkeit der Proben von Interesse; es kann gut gereinigt werden[3] und legiert zudem nicht mit Wismut[4].

Wismut wurde in anderen Arbeiten ([Oza 76], [Fan 90] und [Chr 97]) auf Silizium aufgedampft und mit den folgenden Resultaten untersucht:

- Bei Bedeckungen von etwa einer Monolage und Substrattemperaturen kleiner als 100 °C (ca. 2/3 Schmelztemperatur) sind die entstehenden Inseln flächig – bei größeren Substrattemperaturen werden die Inseln sphärisch. Als Erklärung wird der Übergang der Wismut-Atome von der Dampf- in die kristalline Phase unter 100 °C Substrattemperatur und der Übergang von der Dampf- in die flüssige Phase bei größeren Substrattemperaturen beim Auftreffen auf das Substrat angegeben.

- Wismut wächst in dreidimensionalen Inseln bei Substrattemperaturen um 280 K nach Stranski-Krastanov auf (siehe 3.2.2) und bei höheren Temperaturen nach Volmer-Weber.

- Das Schichtwachstum von Wismut bei höheren Temperaturen (343 K) findet bis zu einer Schichtdicke von ca. 8 nm (> 23 ML) als Inselwachstum (nach Volmer-Weber) statt, bevor Wismut als geschlossene Schicht auf dem Substrat aufwächst.

Die Aufdampf- und Bestrahlungs-Experimente wurden am System Wismut auf Silizium unter den folgenden verschiedenen Bedingungen durchgeführt:

- Leichtionenbestrahlung mit $He^+$-Ionen und
  Schwerionenbestrahlung mit $Ar^+$-Ionen
  Dabei weden variiert:
  - Temperatur des Substratmaterials
  - Verdampfungstemperatur des Adsorbatmaterials ("Aufdampfrate")

- Schließlich wurde die Reihenfolge der Wechselwirkung von Bestrahlung und Bedampfung vertauscht

## 6.2 Referenzexperimente ohne Bestrahlung

Um die strahlungsinduzierte Wirkung eindeutig nachweisen zu können, wurden von jeder bestrahlten und bedampften Probe auch AFM-Aufnahmen[5] des unbestrahlten Bereichs gemacht.

Wie die Abbildungen 6.2 bis 6.5 zeigen, bildet Wismut auf Silizium flache, nahezu kreisrunde Inseln, die sich gut durch einen Durchmesser und die Höhe beschreiben lassen. Diese runde Struktur ändert sich auch bei Variation der Aufdampfrate nicht.

[3] siehe Abschnitt 5.5
[4] zumindest nicht im Temperaturbereich der durchgeführten Experimente
[5] das Rasterkraftmikroskop ist unter 4.2 auf Seite 38 beschrieben

Im Folgenden wird eine Aufstellung über die – bei den verschiedenen Temperaturen – beobachteten Inselgrößen von Wismut auf Silizium gegeben. Die Temperatur $T_1$ ist dabei die Substrattemperatur während des Aufdampfprozesses; $T_2$ ist die Temperatur des Tigels der Knudsenzelle und entspricht damit einem Fluß von Wismut-Aufdampfteilchen. Die Schichtdicke wurde nach Beendigung des Experiments mittels RBS[6] gemessen. Die Experimente wurden dabei in zwei Tabellen zusammengefasst: eine Tabelle beschreibt die Experimente bei denen die Substrat-Temperatur etwa Zimmertemperatur betrug, eine zweite Tabelle faßt die Ergebnisse bei Substrat-Temperaturen um 170 °C zusammen. Die Inselgröße wurde durch Mittelung verschiedener AFM-Mikroskopbilder erhalten. Die Aufdampfdauer betrug jeweils 1800 Sekunden.

**Siliziumsubstrat bei Zimmertemperatur und unterschiedlicher Knudsenzellentemperatur** In Tabelle 6.1 sind sechs AFM Messungen aufgeführt, in denen die Substrattemperatur ($T_1$) ungefähr Zimmertemperatur war, und mit unterschiedlichen Aufdampfraten ($T_2$) gearbeitet wurde. Angegeben sind die mit RBS-Messungen ermittelten Werte für die Wismut-Bedeckung in Monolagen und die durch Ausmessen des AFM-Bildmaterials ermittelten Durchmesser der Wismut Inseln. Man erkennt deutlich ein Anwachsen sowohl der Inseldurchmesser als auch der Wismut-Bedeckung bei steigender Aufdampfrate. Die Dauer des Aufdampf- und Bestrahlungsprozesses betrug jeweils 1800 Sekunden.

| $T_1$ [°C] | $T_2$ [°C] | Bi-Bedeckung [ML] | d-Insel [nm] |
|---|---|---|---|
| Substrat | Knudsenzelle | Schichtdicke | Inseldurchmesser |
| 23 | 450 | 5 | 30 |
| 21 | 470 | 6 | 35 |
| 24 | 490 | 16 | 80 |
| 30 | 510 | 38 | 240 |
| 25 | 530 | 90 | 300 |
| 21 | 550 | 180 | 400 |

Tabelle 6.1: Referenzexperimente zur Bedampfung ohne Ionenbestrahlung mit Substrat-Temperatur im Bereich der Zimmertemperatur.

**Siliziumsubstrat bei hoher Temperatur und unterschiedlicher Knudsenzellentemperatur** In den Experimenten, die in Tabelle 6.2 zusammengefasst sind, wurden die Beobachtungen mittels AFM und RBS bei ca. 170 °C Substrattemperatur ($T_1$) und bei unterschiedlichen Aufdampfraten ($T_2$) zusammengefasst. Neben den Werten für die Wismut-Bedeckung in Monolagen und die Durchmesser der Wismut-Inseln sind vier AFM-Aufnahmen der Wismut Inselstrukturen in den Abbildungen 6.2 bis 6.5 dargestellt, und weiter unten auch näher beschrieben. Man erkennt auch hier deutlich ein Anwachsen sowohl der Inseldurchmesser als auch der Wismut Bedeckung bei steigender Aufdampfrate. Die Dauer des Aufdampf- und Bestrahlungsprozesses betrug jeweils 1800 Sekunden.

[6] die Rutherford Backscattering Spectroscopy ist unter 4.3 auf Seite 40 beschrieben

| $T_1$ [°C] | $T_2$ [°C] | Bi-Bedeckung [ML] | d-Insel [nm] | Abb. |
|---|---|---|---|---|
| Substrat | Knudsenzelle | Schichtdicke | Inseldurchmesser | |
| 170 | 450 | 3 | 50 | 6.2 |
| 166 | 470 | 6 | 60 | - |
| 165 | 490 | 20 | 100 | 6.3 |
| 170 | 500 | 30 | 110 | - |
| 165 | 510 | 50 | 200 | - |
| 165 | 530 | 100 | 270 | 6.4 |
| 171 | 550 | 180 | 450 | 6.5 |

Tabelle 6.2: Referenzexperimente zur Bedampfung ohne Ionenbestrahlung mit Substrat-Temperatur im Bereich 170°C.

Die Wismut-Bedeckung und die Durchmesser der Wismut-Inseln aus den Tabellen 6.1 und 6.2 sind in der Abbildung 6.1 gegeneinander aufgetragen. Dabei ist zu erkennen, dass die Wismut-Inseln bei einer Verdoppelung der Schichtdicke deutlich weniger als eine Verdoppelung der Inseldurchmesser aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass die Inseln auf dem Substrat sich durch Koaleszenz bei steigender Substrattemperatur zusammenlagern und dadurch in ihrer Größe anwachsen. Doppelte 'Schichtdicke' bedeutet z.B. doppelte Zahl an Inseln gleicher Größe. Wenn sich dann jeweils zwei zusammenlagern, ist die Zahl der Inseln gleich, der Radius aber nur um $\sqrt{2}$ angewachsen.

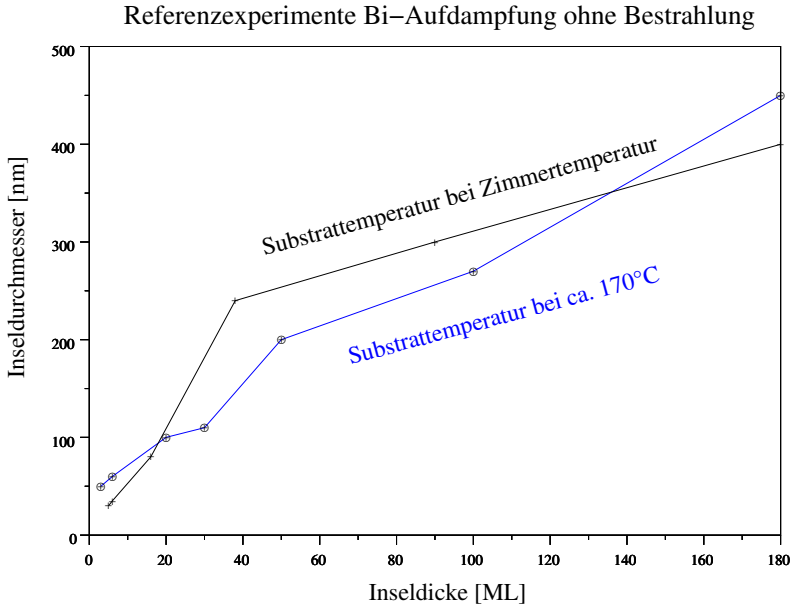



Abbildung 6.1: Auftragung der Inseldurchmesser über der Schichtdicke für Experimente mit Substrat bei Zimmertemperatur und bei ca. 170 °C, jeweils ohne Bestrahlung. Der Graph für Zimmertemperatur zeigt deutlich ein sublineares Verhalten, was auf eine Zusammenlagerung von Inseln bei zunehmender Schichtdicke hindeutet (s. Text). Bei 170 °C ist dies nicht so klar ausgeprägt.

Im Folgenden sind vier AFM-Bilder bei einer Substrattemperatur von 170 °C[7] mit jeweils unterschiedlichen Aufdampfraten dargestellt. Auf den Aufnahmen ist deutlich zu sehen, dass bei steigender Aufdampfrate und gleichbleibender Substrattemperatur die Größe der Inselstrukturen drastisch anwächst. Die auf den AFM-Aufnahmen hell dargestellten Inselstrukturen aus Wismut sind in der Aufsicht rund und verändern ihre Gestalt auch bei unterschiedlichen Aufdampfraten nicht. Angegeben in den Bildunterschriften sind die Auswertungen der Inselparameter wie z.B. die laterale Ausdehnung und die unabhängig von den AFM-Messungen durchgeführte Schichtdickenbestimmung mit RBS.

Das erste Bild 6.2 zeigt Wismut-Inseln, die bei 170 °C Substrattemperatur nach 30 minütigem Aufdampfprozess aus einer auf 450 °C erwärmten Knudsenzelle erzeugt wurden. Eine RBS-Schichtdickenmessung ergab einen Wert von ca. 3 Monolagen Wismut auf Silizium. Die runden Inseln sind gemittelt etwa 5 nm im Durchmesser. In der Aufnahme ist deutlich zu sehen, dass die Inseln alle etwa die gleiche Größe und Form haben. Die Inseln sind alle gleichmäßig über die unterschiedlichen Bildausschnitte der Messung verteilt[8]. Eine Abgrenzung der Inseln voneinander – durch dunkel dargestellte tiefere Gebiete, die dem Substrat entsprechen – ist erkennbar.

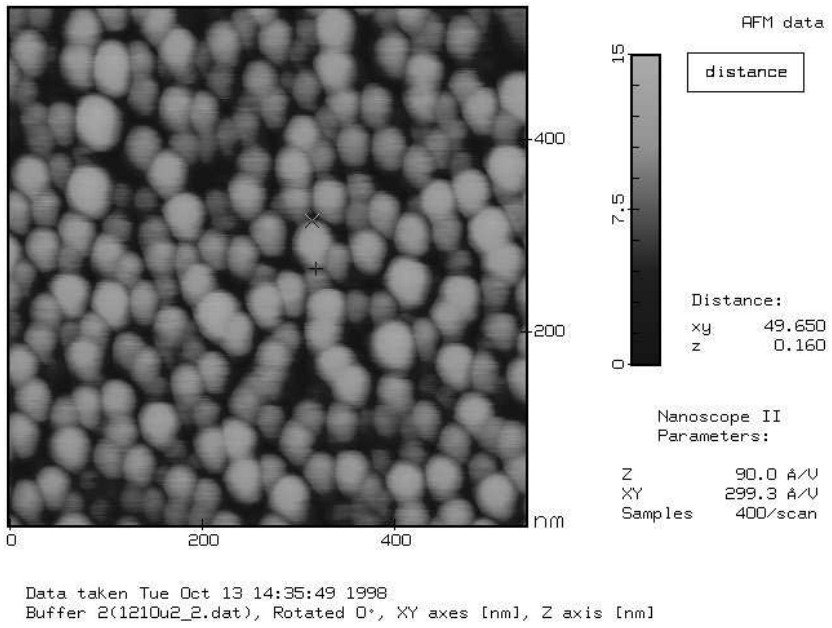



Abbildung 6.2: AFM-Aufnahme von unbestrahlten Wismut-Inseln auf Silizium. Die Höhe z ist, wie die laterale Ausdehnungen in x und y, in nm angegeben.

| $T_1$-Substrat | $T_2$-Knudsenzelle | Bi-Bedeckung | Inseldurchmesser |
|---|---|---|---|
| 170 °C | 450 °C | 3 ML | 50 nm |

Im zweiten Referenzbild 6.3 ist ebenfalls zu erkennen, dass sich die hell dargestellten Wismut-Inseln relativ gleichförmig über den Bildausschnitt verteilen. Wismut

[7] aus Tabelle 6.2

[8] hier ist nur ein Bildausschnitt der unterschiedlichen Messungen dargestellt

wurde aus einer 490 °C heißen Knudsenzelle aufgedampft. Die Substrattempertatur betrug wie in der vorigen Aufnahme 170 °C. Die Inseln stellen sich hier eher oval als rund dar. Die Größenverteilung ist nicht so homogen in den Abmessungen wie in Abbildung 6.2. Die Inselgröße variiert von ca. 70 nm bis 100 nm, ist also etwa doppelt so groß wie in 6.2. Die Schichtdicke ist mit ca. 20 Monolagen Wismut um etwa den Faktor 7 größer als im vorigen Bild.

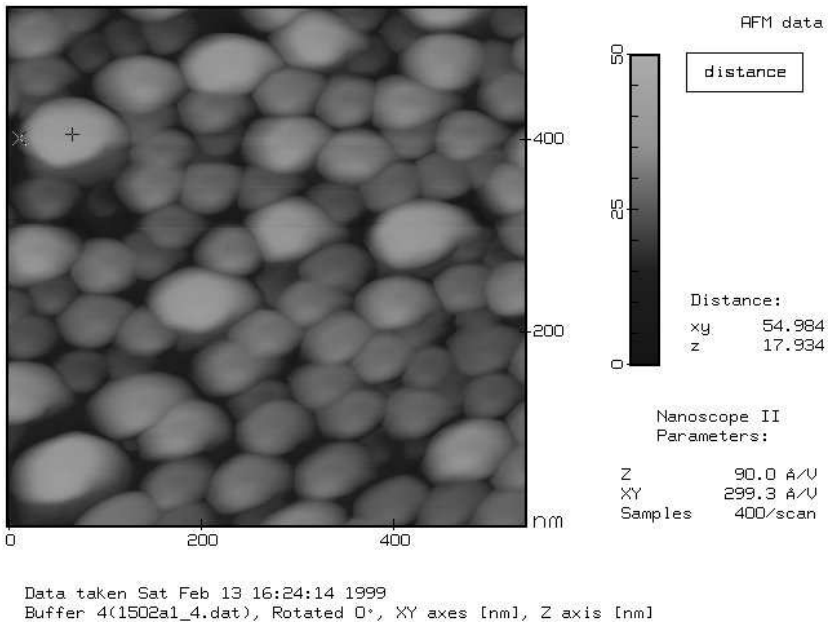



Abbildung 6.3: AFM-Aufnahme von unbestrahlten Wismut-Inseln auf Silizium.

| $T_1$-Substrat | $T_2$-Knudsenzelle | Bi-Bedeckung | Inseldurchmesser |
|---|---|---|---|
| 170 °C | 490 °C | 20 ML | 100 nm |

Das dritte Referenzbild 6.4 zeigt abermals ein deutliches Anwachsen der Inselgrößen. Der Bildauschnitt ist um den Faktor 3·3 größer gewählt. Durch die 530 °C heiße Knudsenzelle wurde eine Schicht von etwa 100 Monolagen Wismut auf Silizium aufgedampft. Dies bedeutet wieder einen Faktor 5 im Vergleich zum vorigen Bild bei einer um 40°C geringer temperierten Knudsenzelle. Die lateralen Inselabmessungen sind in dieser Aufnahme auf 250 bis 300 nm Seitenlänge angewachsen. Auch hier sind die Inseln ungefähr gleich verteilt, aber noch deutlich voneinander abgegrenzt.

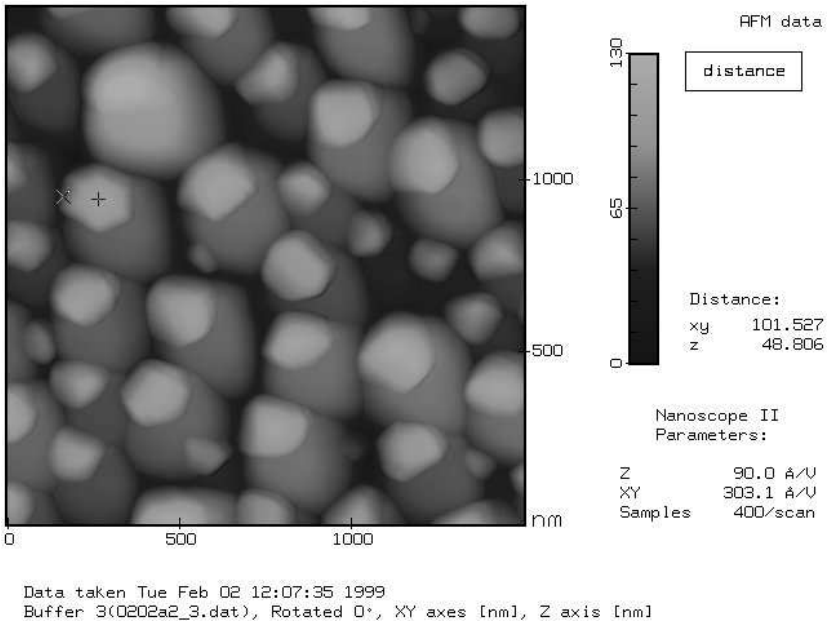



Abbildung 6.4: AFM-Aufnahme von unbestrahlten Wismut-Inseln auf Silizium.

| $T_1$-Substrat | $T_2$-Knudsenzelle | Bi-Bedeckung | Inseldurchmesser |
|---|---|---|---|
| 170 °C | 530 °C | 100 ML | 270 nm |

Im letzten Bild (6.5) der Serie ist abermals ein deutliches Anwachsen der Wismut-Inseln zu erkennen. Durch die auf 550 °C gehaltene Knudsenzelle wächst die mittlere Bedeckung mit Wismut-Inseln auf 180 Monolagen an. Auch die lateralen Ausmessungen der Wismut-Inseln sind mit etwa 450 nm Durchmesser wieder deutlich angewachsen. Es gibt deutliche Abgrenzungen zwischen den einzelnen Inseln, die wiederum keine besonderen Häufungspunkte in der Abbildung enthalten.

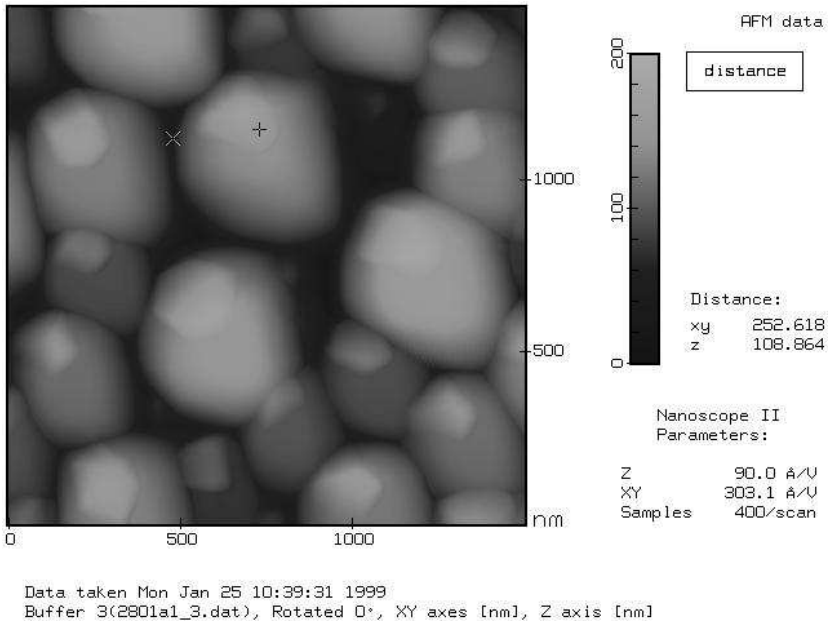



Abbildung 6.5: AFM-Aufnahme von unbestrahlten Wismut-Inseln auf Silizium.

| $T_1$-Substrat | $T_2$-Knudsenzelle | Bi-Bedeckung | Inseldurchmesser |
|---|---|---|---|
| 170 °C | 550 °C | 180 ML | 450 nm |

**Zusammenfassung** Mit Ausnahme der Größenänderung der Inseln sind qualitativ keine Veränderungen der Morphologie bei unterschiedlichen Aufdampfraten und Substrattemperaturen beobachtbar. Das Anwachsen der Inseldurchmesser kann durch Koaleszenz, der Vereinigung kleinerer Inseln zu größeren, erklärt werden. Dieser Prozeß tritt verstärkt bei höheren Substrattemperaturen auf, da hier sowohl die Auflösung kleiner Inseln als auch die Beweglichkeit von Inseln auf der Substratoberfläche größer ist. Bei unterschiedlichen Substrattemperaturen (hier Zimmertemperatur und 170 °C) unterscheidet sich weder Inselmorphologie noch Bedeckung signifikant voneinander, wie aus Abbildung 6.1 und den Tabellen 6.1 und 6.2 zu sehen ist. Die Referenz-Aufnahmen dienen zum Vergleich mit den in den folgenden Abschnitten zu behandelnden Inselstrukturen, die sich durch Bestrahlung deutlich von den hier gezeigten unterscheiden. Insbesondere ist nicht erkennbar, dass sich mit steigender Schichtdicke eine einheitliche Deckschicht auf dem Substrat ausbildet.

## 6.3 Messergebnisse der Helium-Ionenbestrahlung

Die Wirkung von Helium-Ionenbestrahlung auf das Inselwachstum besteht in der Regel in einer Ausbildung kleinerer Inseln als ohne Bestrahlung, was auch die im Folgenden dargestellten Ergebnisse zeigen. Als Ursache dafür werden in der Literatur zwei unterschiedliche Effekte diskutiert:

- Die Zerkleinerung bereits gebildeter Inseln durch den Ionenstrahl

- Die Bildung von Haftstellen für Inseln an der Substratoberfläche

Um diesen Sachverhalt aufzuklären, wurden folgende Experimente durchgeführt:

- das Substrat wird bei gleichzeitiger Bestrahlung bedampft
- ein vorbestrahltes Substrat wird bedampft
- das aufgewachsene Material wird nach Ende des Bedampfungsprozesses bestrahlt

### 6.3.1 Bedampfung des Siliziumsubstrats unter gleichzeitiger Bestrahlung mit Helium

Das Aufdampfen von Bi-Atomen aus einer Knudsenzelle[9] auf Si (100)[10] erfolgte unter gleichzeitiger Bestrahlung mit 25 keV $He^+$-Ionen. In Tabelle 6.3 sind die Ergebnisse dieser Messungen zusammengefasst; zudem enthält sie die Bestrahlungsdosis. Die Spalte uI gibt die durchschnittlichen lateralen Durchmesser (in nm) der näherungsweise runden Inselstrukturen aus den unbestrahlten (u) Bereichen der Probe an. In der Spalte uB wurde aus der jeweiligen RBS-Messung ein Wert für die durchschnittliche Dicke der Bedeckung in Monolagen (ML) Wismut mit Inselmaterial gewonnen. Für die Werte in bI und bB gilt das oben beschriebene analog mit Ausnahme für die bestrahlten (b) Orte der Probenoberfläche.

| $T_1$ [°C] | $\Phi$[Ionen/cm$^2$] | uI [nm] | uB [ML] | bI [nm] | bB [ML] | Abb. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 48,0 | $1,2 \cdot 10^{17}$ | 30 | 5 | 90 | 2,6 | 6.6 |
| 90,0 | $1,3 \cdot 10^{17}$ | 60 | 5 | - | 1,1 | - |
| 168,8 | $1,3 \cdot 10^{17}$ | 50 | 2,2 | 50 | 0,9 | 6.7 |
| 280,0 | $7,7 \cdot 10^{16}$ | 180 | 5,5 | 200 | 1,6 | 6.8 |

Tabelle 6.3: Zusammenfassung der Messergebnisse der Helium-Ionenbestrahlung. Tabelliert sind die lateralen Inselgrößen (I) und Bedeckungsdicken (B) an bestrahlten (b) und unbestrahlten (u) Probenorten. Die Bestrahlungsdosis wird in der Spalte $\Phi$ dokumentiert. Die Inselradien (uI und bI) wurden aus den AFM-Aufnahmen bestimmt. Die Bedeckungen (uB und bB) wurden mit RBS ermittelt.

Wie der Tabelle 6.3 zu entnehmen ist, ändert sich bei der Bestrahlung mit Helium-Ionen und 48 °C Substrattemperatur die Morphologie der Inseln, im Vergleich mit unbestrahlten Probenorten deutlich: der Inseldurchmesser wird um den Faktor 3 größer. In weiteren Messungen bei hoher Substrattemperatur ergeben sich keine morphologischen Änderungen der bestrahlten zu den unbestrahlten Probenbereichen. Allerdings ist eine deutliche Abnahme der Probendicke[11] zu beobachten. Wie auch in der Simulation gezeigt, übertragen die Stöße der leichten Ionen nicht genügend Energie, um größere Gestaltänderungen der Inselstrukturen auf der Oberfläche hervorzurufen. Bei höheren Temperaturen des Substrats werden die Inseln (bestrahlte und unbestrahlte) jedoch dramatisch breiter und flacher. Bei sehr hohen Temperaturen der Probenoberfläche, wie z.B. 280 °C, ist deutlich zu erkennen, dass die Wismut-Adatome auch von

[9] die Knudsenzelle besaß die Temperatur $T_2 = 450$ °C
[10] Si (100) besaß die Substrattemperatur $T_1$
[11] eine Abnahme der Probendicke tritt auch in der Simulation auf

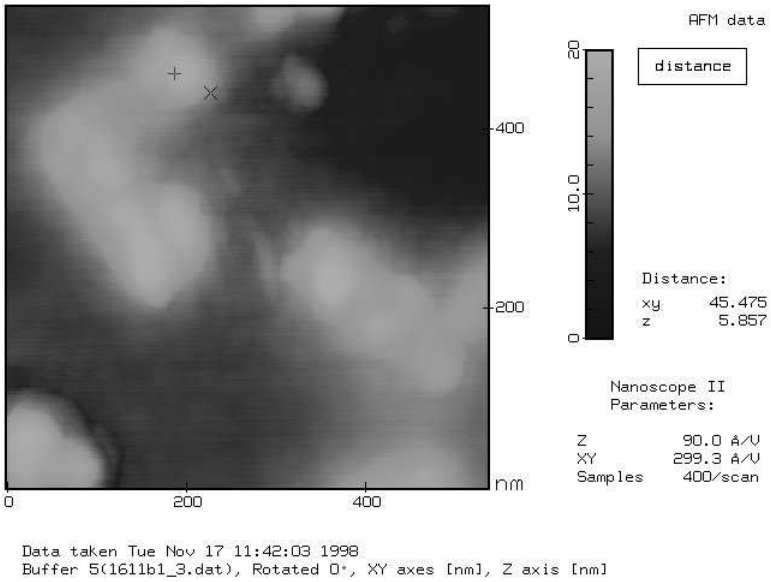
der Probenoberfläche abdampfen. Die mit RBS gemessenen Schichtdicken gehen dabei deutlich zurück, ohne dass sich die mit dem AFM beobachteten Inselstrukturen in ihrer Gestalt ändern.

Das erste Bild 6.6 zeigt Wismut-Inseln, die bei 48 °C Substrattemperatur, nach 30-minütigem Aufdampfprozess aus einer auf 450 °C erwärmten Knudsenzelle und gleichzeitiger Bestrahlung mit $1,2 \cdot 10^{17}$ Ionen·cm$^{-2}$ Helium erzeugt wurden. Eine RBS-Schichtdickenmessung ergab einen Wert von ca. 2,6 Monolagen Wismut auf Silizium. In der Aufnahme ist zu sehen, dass sich Inseln mit ca. 90 nm Durchmesser zusammenlagern (zum Vergleich: bei einer Schichtdicke von 3 ML beträgt die Inselgröße ohne Bestrahlung, Abbildung 6.6(b), nur etwa die Hälfte. Die Bestrahlung scheint eine Zusammenlagerung der Inseln zu größeren zu begünstigen. Durch die dunkel dargestellten Gebiete, die tiefer liegen und damit dem Substrat entsprechen, ist eine starke Abgrenzung der Inselstrukturen voneinander möglich. Eine Überstruktur aus helleren (höheren) und dunkleren (tieferen) Strukturen ist erkennbar. Im Vergleich mit einer unbestrahlten Stelle der gleichen Probe (vgl. Abbildung 6.6) zeigen sich folgende Veränderungen:

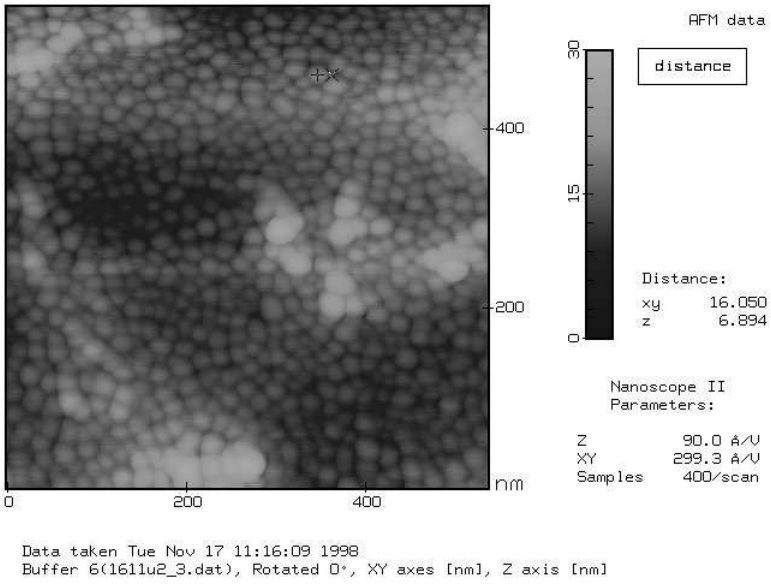
- eine um die Hälfte verringerte Bi-Schichtdicke
- eine deutliche Vergrößerung (Faktor 3) der entstandenen Inselstrukturen
- große Abstände zwischen den Inselstrukturen

Im Bild 6.7 sind Wismut-Inseln erkennbar, die bei einer Substrattemperatur von 168,8 °C nach 30-minütigem Aufdampfprozess aus einer auf 450 °C erwärmten Knudsenzelle mit gleichzeitiger Bestrahlung mit $1,3 \cdot 10^{17}$ Ionen·cm$^{-2}$ erzeugt wurden. Eine RBS-Schichtdickenmessung ergab einen Wert von ca. 0,9 Monolagen Wismut auf Silizium in bestrahlten Probenbereichen und einen Wert von ca. 2,2 Monolagen in unbestrahlten Probenbereichen. In der Aufnahme ist deutlich zu sehen, dass alle Inseln in etwa gleiche Größe und Form haben. Die runden Inseln sind im Mittel etwa 50 nm im Durchmesser. Die Inseln sind gleichmäßig über die unterschiedlichen Bildausschnitte der Messung[12] verteilt. Eine Abgrenzung der Inseln voneinander durch ausgedehnte, dunkel dargestellte tiefere Gebiete (Substrat), ist erkennbar. Im Vergleich mit einer unbestrahlten Stelle der gleichen Probe (Abbildung 6.2) zeigt sich eine um mehr als die Hälfte verrringerte Wismut-Schichtdicke, aber keine sichtbare Änderung in der Inselmorphologie.

[12] nur ein Bildausschnitt von den unterschiedlichen Messungen ist hier dargestellt




(a) Bestrahlter Probenort




(b) Unbestrahlter Probenort

Abbildung 6.6: AFM-Aufnahme von Wismut-Inseln auf Silizium, die mit 25 keV He ($1,2 \cdot 10^{17}$ Ionen·cm$^{-2}$) bestrahlt wurden. Ein unbestrahlter Probenort ist als Vergleich mit dargestellt.

| $T_1$-Substrat | $T_2$-Knudsenzelle | Bi-Bedeckung | Inseldurchmesser |
|---|---|---|---|
| 48 °C | 450 °C | 2,6 ML | 90 nm |

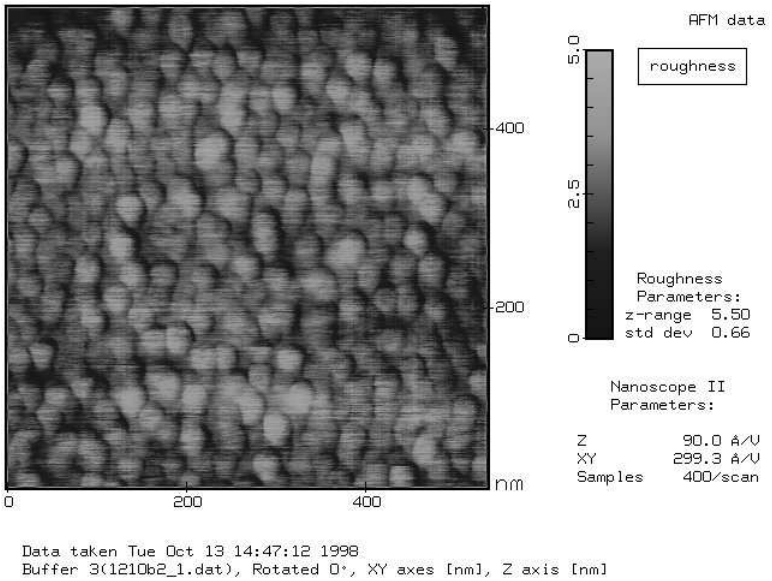
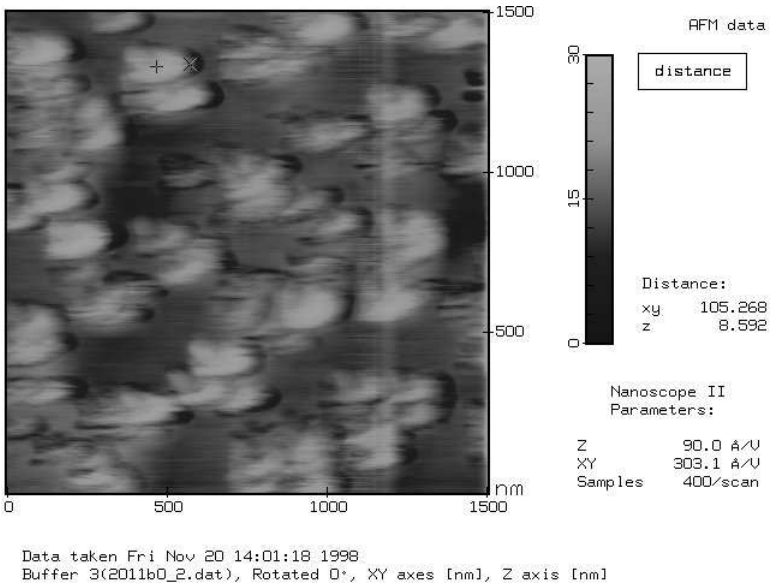


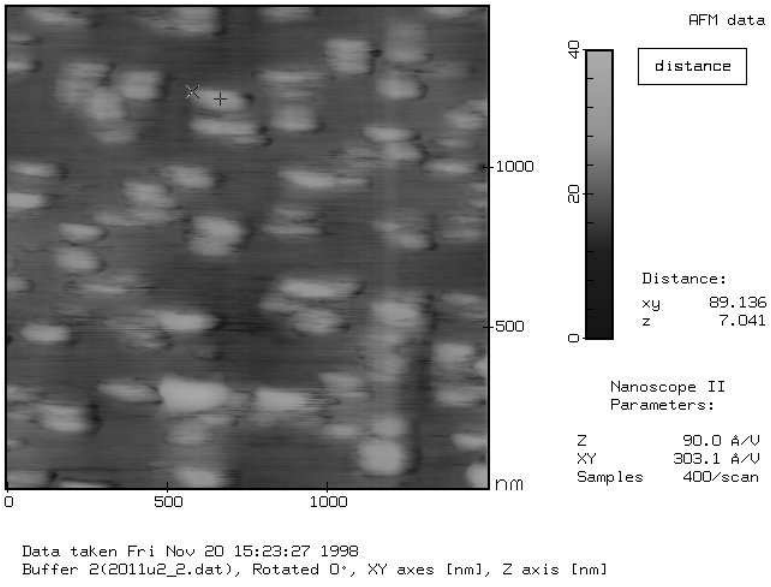

Abbildung 6.7: AFM-Aufnahme von Wismut-Inseln auf Silizium, die mit 25 keV He ($1,3 \cdot 10^{17}$ Ionen·cm$^{-2}$) bestrahlt wurden.

| $T_1$-Substrat | $T_2$-Knudsenzelle | Bi-Bedeckung | Inseldurchmesser |
|---|---|---|---|
| 170 °C | 450 °C | 0,9 ML | 50 nm |

Bei einer auf 280 °C erhöhten Substrattemperatur sind in Bild 6.8 Wismut-Inseln, die nach 30-minütigem Aufdampfprozess aus einer auf 450 °C erwärmten Knudsenzelle und gleichzeitiger Bestrahlung mit $7,7 \cdot 10^{16}$ Ionen·cm$^{-2}$ erzeugt wurden, zu sehen. Eine RBS-Schichtdickenmessung ergab einen Wert von ca. 1,6 Monolagen Wismut auf Silizium in bestrahlten und 5,5 Monolagen in unbestrahlten Probenbereichen. Man erkennt in der Aufnahme, dass die Inseln alle in etwa die gleiche Größe und Form haben. Die länglichen Inseln haben im Mittel etwa 200 nm Länge und 100 nm Breite. Die Inseln sind nicht gleichmäßig über die unterschiedlichen Bildausschnitte der Messung (nur ein Bildausschnitt von den unterschiedlichen Messungen ist hier dargestellt) verteilt. Es sind Überstrukturen zu sehen. Eine Abgrenzung der Inseln voneinander durch ausgedehnte, dunkel dargestellte tiefere Gebiete (Substrat), ist erkennbar. Im Vergleich mit einer unbestrahlten Stelle der Probe zeigt sich eine um die Hälfte verringerte Wismut-Schichtdicke, aber keine sichtbare Änderung der Inselmorphologie. Da die Schmelztemperatur von Wismut bei nur 271 °C liegt, ist eine deutliche Änderung der Oberflächenspannung des flüssigen Wismuts zu erwarten. Eine Erklärung für die länglichen Inselstrukturen ist, dass die flüssigen Inseln auf dem vertikal in der Probenkammer aufgehängten Substrat nach unten laufen (in der Abbildung 6.8 nach links) und die so auf der Abblildung 6.8 erkennbaren Strukturen bilden. Nach Versuchsende bei fallender Substrattemperatur wurden diese Strukturen dann fest.




(a) Bestrahlter Bereich




(b) Unbestrahlter Probenort

Abbildung 6.8: AFM-Aufnahme von bestrahlten Wismut-Inseln auf Silizium, die mit 25 keV He ($7,7 \cdot 10^{16}$ Ionen·cm$^{-2}$) bestrahlt wurden. Ein unbestrahlter Probenort ist als Vergleich mit dargestellt.

| $T_1$-Substrat | $T_2$-Knudsenzelle | Bi-Bedeckung | Inseldurchmesser |
|---|---|---|---|
| 280 °C | 450 °C | 1,6 ML | 200 nm |

### 6.3.2 Vorbestrahlung des Siliziumsubstrats mit Helium

Experimente in der Reihenfolge: Bestrahlung mit anschließender Bedampfung ergaben keine anderen Strukturen in den bestrahlten Bereichen als in den unbestrahlten. Dies zeigt, dass die Bestrahlung die Zahl der Haftstellen für die Inselbildung nicht merklich erhöht. Einige expemplarische Experimente sind in den Abbildungen 6.9, 6.10 und 6.11 dargestellt.

| $T_1$ [°C] | $\Phi$[Ionen/cm$^2$] | uI [nm] | uB [ML] | bI [nm] | bB [ML] | Abb. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 22,0 | $2,9 \cdot 10^{17}$ | 30 | 5 | 30 | 5 | 6.9 |
| 54,0 | $1,9 \cdot 10^{17}$ | 35 | 5 | 35 | 5 | - |
| 100,0 | $1,1 \cdot 10^{17}$ | 40 | 5 | 40 | 5 | - |
| 168,8 | $1,1 \cdot 10^{17}$ | 40 | 5 | 40 | 5 | 6.10 |
| 210,0 | $1,1 \cdot 10^{17}$ | 250 | 3 | 250 | 3 | 6.11 |

Tabelle 6.4: Zusammenfassung der Experimente mit Helium-Ionen-Vorbestrahlung. Tabelliert sind die lateralen Inselgrößen (I) und Bedeckungsdicken (B) an bestrahlten (b) und unbestrahlten (u) Probenorten. Die Bestrahlungsdosis wird in der Spalte $\Phi$ dokumentiert. Die Inselgrößen (uI und bI) wurden aus den AFM-Aufnahmen ausgemessen. Die Bedeckungen (uB und bB) wurden mit RBS bestimmt.

Tabelle 6.4 faßt die Experimente zur Vorbestrahlung mit Helium zusammen. Wie man sieht, steigt die laterale Inselausdehnung bei wachsender Temperatur des Substrats an. Das kann mit einer Veränderung der Oberflächengrenzspannung zwischen Substrat und Aufdampfmaterial erklärt werden, wie in Formel 3.3 beschrieben. Die zunehmende Temperatur erleichtert aber auch die Auflösung kleiner Inseln, wodurch große Inseln wachsen können.

Das erste Bild der Serie (6.9) zeigt Wismut-Inseln, die bei 22 °C Substrattemperatur nach 30-minütigem Aufdampfen aus einer auf 450 °C erhitzten Knudsenzelle nach Vorbestrahlung mit $2,7 \cdot 10^{17}$ Ionen·cm$^{-2}$ erzeugt wurden. Eine RBS-Schichtdickenmessung ergab einen Wert von ca. 5 Monolagen Wismut auf Silizium. In der Aufnahme ist deutlich zu sehen, dass alle Inseln in etwa gleiche Größe und Form haben. Die runden Inseln sind im Mittel etwa 30 nm im Durchmesser. Die Inseln sind gleichmäßig über die unterschiedlichen Bildausschnitte der Messung (nur ein Bildausschnitt von den unterschiedlichen Messungen ist hier dargestellt) verteilt. Eine Abgrenzung der Inseln voneinander durch dunkel dargestellte tiefere Gebiete (Substrat) ist erkennbar. Eine Überstruktur aus helleren (höheren) und dunkleren (tieferen) Strukturen ist zu sehen. Im Vergleich mit einer unbestrahlten Stelle der Probe zeigen sich weder Unterschiede in der Schichtdicke noch in der Morphologie oder Größe der Inseln.

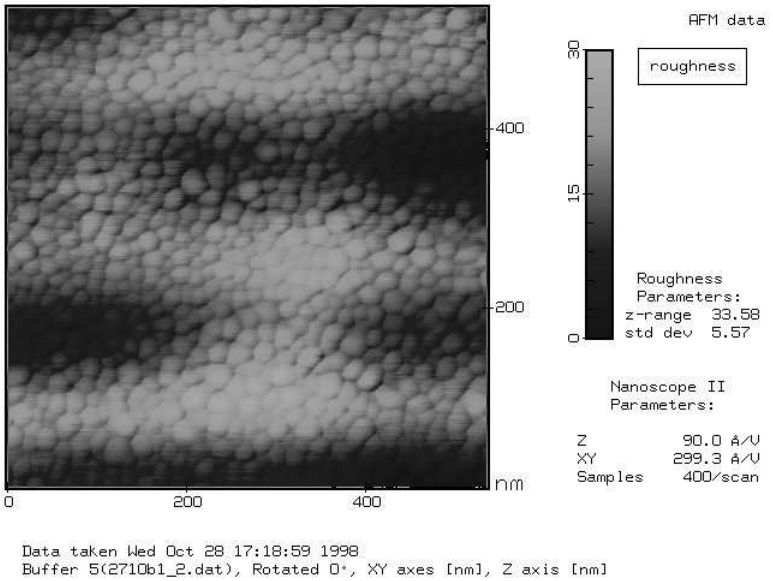



Abbildung 6.9: AFM-Aufnahme von Wismut-Inseln auf Silizium; das Silizium-Substrat wurde mit 25 keV He vorbestrahlt.

| $T_1$-Substrat | $T_2$-Knudsenzelle | Bi-Bedeckung | Inseldurchmesser |
|---|---|---|---|
| 22 °C | 450 °C | 5 ML | 30 nm |

Im folgenden Bild 6.10 sind Wismut-Inseln, die bei 163 °C Substrattemperatur nach 30-minütigem Aufdampfen aus einer auf 450 °C erhitzten Knudsenzelle nach Vorbestrahlung mit $1,1{\cdot}10^{17}$ Ionen$\cdot$cm$^{-2}$ erzeugt wurden, zu sehen. Eine RBS-Schichtdickenmessung ergab einen Wert von ca. 5 Monolagen Wismut auf Silizium. Die runden Inseln sind im Mittel etwa 40 nm im Durchmesser. Wie im vorigen Bild sieht man, dass die Inseln alle in etwa gleiche Größe und Form haben. Die Inseln sind gleichmäßig über die unterschiedlichen Bildausschnitte der Messung (nur ein Bildausschnitt von den unterschiedlichen Messungen ist hier dargestellt) verteilt. Eine Abgrenzung der Inseln voneinander durch dunkel dargestellte tiefere Gebiete (Substrat) ist erkennbar. Eine Überstruktur aus helleren (höheren) und dunkleren (tieferen) Strukturen ist erkennbar. Der Vergleich mit einer unbestrahlten Stelle der Probe zeigt weder Unterschiede in der Schichtdicke noch in der Morphologie.

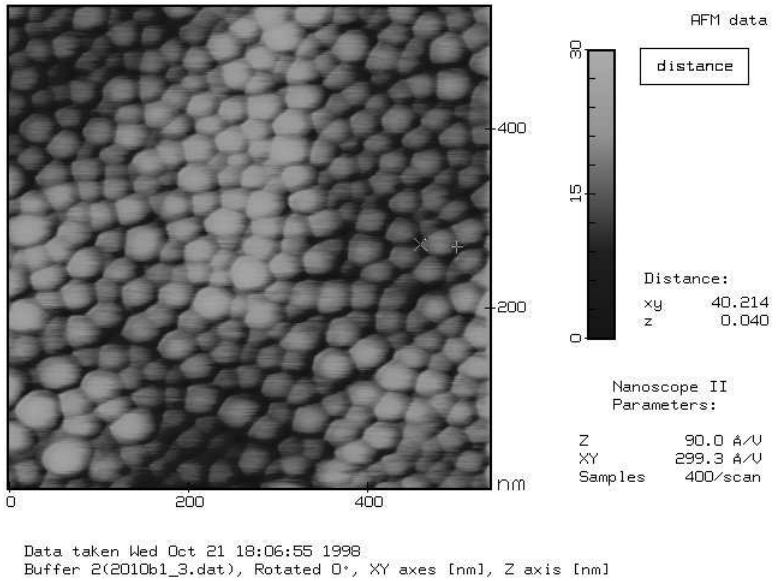



Abbildung 6.10: AFM-Aufnahme von Wismut-Inseln auf Silizium; das Silizium-Substrat wurde mit 25 keV He vorbestrahlt.

| $T_1$-Substrat | $T_2$-Knudsenzelle | Bi-Bedeckung | Inseldurchmesser |
|---|---|---|---|
| 163 °C | 450 °C | 5 ML | 40 nm |

Bei 210 °C Substrattemperatur sind in Abbildung 6.11 Wismut-Inseln, die nach 30-minütigem Aufdampfen aus einer auf 450 °C erhitzten Knudsenzelle nach Vorbestrahlung mit $1,1 \cdot 10^{17}$ Ionen·cm$^{-2}$ erzeugt wurden, gezeigt. Eine RBS-Schichtdickenmessung ergab einen Wert von ca. 3 Monolagen Wismut auf Silizium. Deutlich zu sehen in der Aufnahme ist, dass die Inseln alle in etwa gleiche Größe und Form haben. Die Inseln haben im Mittel Ausdehnungen von etwa 250 nm auf 200 nm. Wie bei der Substrattemperatur von 280 °C (siehe Abbildung 6.8) ist die Gestalt der Inseln hier nicht mehr rund, sondern unregelmäßig und eher rechteckig. Die Inseln überlagern sich teilweise. Eine Abgrenzung der Inseln voneinander durch dunkel dargestellte tiefere Gebiete (Substrat) ist erkennbar. Im Vergleich mit einer unbestrahlten Stelle der Probe zeigen sich weder Unterschiede in der Schichtdicke noch in der Morphologie.

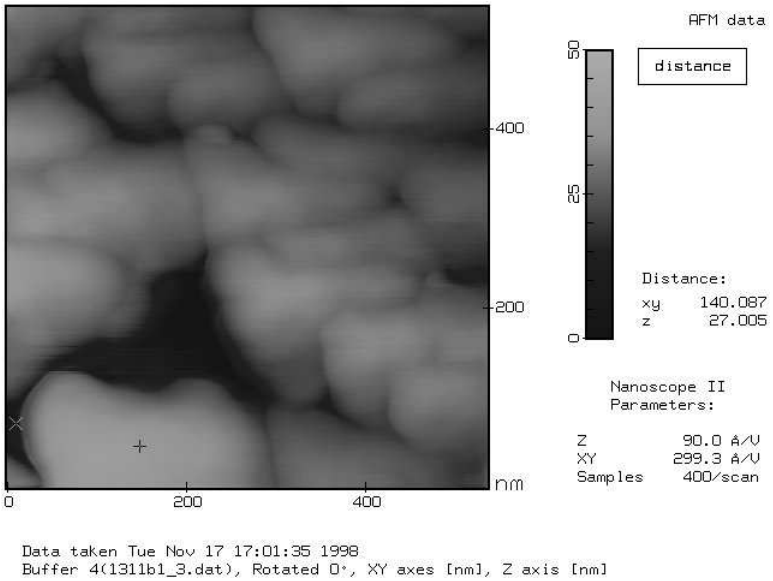



Abbildung 6.11: AFM-Aufnahme von Wismut-Inseln auf Silizium; das Silizium-Substrat wurde mit 25 keV He vorbestrahlt.

| $T_1$-Substrat | $T_2$-Knudsenzelle | Bi-Bedeckung | Inseldurchmesser |
|---|---|---|---|
| 210 °C | 450 °C | 3 ML | 250 nm |

### 6.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Bestrahlung mit Helium

Wie die Experimente gezeigt haben, hängen Inselausdehnung und Schichtdicke, wie schon in Abschnitt 6.4.1 beobachtet, von der Temperatur des Substrats ab. Diese Abhängigkeit ist sowohl auf unbestrahlten wie auch auf bestrahlten Probenorten beobachtbar. In beiden Fällen nimmt mit zunehmender Substrattemperatur die laterale Ausdehnung die Schichtdicke zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich bei höherer Temperatur kleine Inseln vermehrt auflösen und an größere Inseln anlagern können.

Die Experimente ergaben ferner, dass eine Vorbestrahlung des Substrats und ein anschließendes Bedampfen zu keinen Veränderungen in der Morphologie der Wismut-Inseln führt; im Gegensatz zu einer Bestrahlung während des Aufdampfens. Dies zeigt, dass die Bestrahlung hier keine zusätzlichen Keime für das Inselwachstum erzeugt, dass die Bestrahlung vielmehr für die Zerkleinerung vorhandener Inseln und die Verteilung des Materials auf der Oberfläche sorgt.

Wie die Experimente weiter zeigen, führt die Bestrahlung mit Helium-Ionen zur Ausbildung größerer Inseln (Faktor zwei bis drei). Dies ist als Folge der genannten Umverteilung des Materials verständlich: Kleine Inseln werden aufgelöst, das Material lagert sich an großen an. Durch die Bestrahlung geht allerdings auch Material verloren, was sich in einer geringeren Schichtdicke auswirkt. Bei hohen Substrattemperaturen ist die Wirkung der Bestrahlung gering, da hier die hohe Temperatur bereits für eine rasche Umverteilung des Materials sorgt.

Eine Bestrahlung mit Helium-Ionen führt schließlich nicht zu einer Situation, in der die Inseln verschmelzen und als geschlossene Schicht aufwachsen. Dazu ist die durch die Helium-Ionen übertragene Energie nicht ausreichend.

## 6.4 Messergebnisse der Argon-Ionenbestrahlung

Aufgrund der quadratischen Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von der Kernladungszahl und der bei gleicher Energie erheblich geringeren Geschwindigkeit (nukleares Stopping überwiegt dann) wurde mit Argon-Ionen bestrahlt. Die Bestrahlung mit Argon-Ionen bedeutet daher einen vielfach höheren Energieübertrag der Ionen auf die Probenoberfläche. Dabei wurde die Substrattemperatur ebenso wie die Temperatur der Knudsenzelle (und damit der Dampfdruck des Wismuts) variiert. Da sich schon bei den durchgeführten Experimenten mit Helium-Bestrahlung zeigte (siehe Abschnitt 6.3.2), dass eine Vorbestrahlung des Substrats keine Änderung der Wismut-Aufdampfschichten bewirkt, wurde auf diese Reihenfolge bei den Argon-Experimenten verzichtet. Es wurden folgende Reihenfolgen von Bedampfung und Bestrahlung in den Experimenten durchgeführt:

- Bedampfung und Bestrahlung gleichzeitig
- Bedampfung der Probe vor der Bestrahlung

### 6.4.1 Gleichzeitige Bestrahlung mit Argon und Bedampfung des Siliziumsubstrats

Bei hohen und bei niedrigen Substrattemperaturen unterschieden sich die Bestrahlungsexperimente bei gleicher Aufdampfrate merklich; deshalb werden die Experimente entsprechend bei hohen und niedrigen Substrattemperaturen in den zwei folgenden Abschnitten getrennt behandelt. Die beiden Abschnitte enthalten zwei Tabellen, 6.5 und 6.6, die die Ergebnisse der Messungen bei gleichzeitiger Bestrahlung mit 25 keV $Ar^+$-Ionen und Aufdampfung von Bi-Atomen aus einer Knudsenzelle (Temperatur $T_1$) auf Si (100) bei Zimmertemperatur (ca. 20 °C) und hoher Temperatur (ca. 170 °C) zusammenfassen. Ebenfalls angegeben ist die Dosis mit der bestrahlt wurde. In den Tabellen sind unter uI bzw. uB der auf den AFM-Bildern abgelesene Durchmesser der Inselstrukturen bzw. deren Bedeckung in Monolagen für die unbestrahlten (mit bI bzw. bB analog für die bestrahlten) Bereiche der Probe notiert.

**Siliziumsubstrat bei Zimmertemperatur** Das erste Bild der Serie, 6.12, zeigt Wismut-Inseln, die bei 22 °C Substrattemperatur in einem 30-minütigen Prozess aus einer auf 450 °C erhitzten Knudsenzelle aufgedampft wurden. Während der Bedampfung des Substrats wurde gleichzeitig mit $4,7 \cdot 10^{16}$ Ionen·cm$^{-2}$ Ar bestrahlt. Eine RBS-Schichtdickenmessung ergab einen sehr kleinen Wert von nur ca. 0,3 Monolagen Wismut auf Silizium im bestrahlten Bereich, was bedeutet, dass durch die Bestrahlung ein erheblicher Teil des Materials (über 90%) verloren ging. Eine runde Inselstruktur, wie bei den Experimenten mit Helium-Bestrahlung beobachtet, ist hier nicht zu erkennen. Die Wismut-Aufdampfschicht zeigt eine unregelmäßige Struktur. Diese Struktur kann als aus Inseln, mit einem mittlerem Durchmesser von ca. 160 nm entstanden, interpretiert werden. Der Vergleich mit einer unbestrahlten Stelle der Probe zeigt deutliche Unterschiede in der Schichtdicke und in der Morphologie. Im unbestrahlten Bereich der Probe sind die Inselstrukturen klar zu erkennen. Die Inseln besitzen Durchmesser von ca. 40 nm bei einer Schichtbedeckung von ca. 4,5 ML.

| $T_2$ [°C] | $\Phi$[Ionen/cm$^2$] | uI [nm] | uB[ML] | bI [nm] | bB [ML] | Abb. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 450 | $4,9 \cdot 10^{16}$ | 40 | 4,5 | 160 | 0,3 | 6.12 |
| 470 | $4,7 \cdot 10^{16}$ | 40 | 5 | - | 0,6 | - |
| 490 | $4,9 \cdot 10^{16}$ | 50 | 16 | 160 | 0,6 | 6.13 |
| 510 | $5,1 \cdot 10^{16}$ | 250 | 40 | - | 4,5 | - |
| 530 | $5,1 \cdot 10^{16}$ | 250 | 100 | 100 | 27,5 | 6.14 |
| 550 | $4,4 \cdot 10^{16}$ | 400 | 170 | 160 | 56,0 | 6.15 |

Tabelle 6.5: Zusammenfassung der Aufdampf-Experimente mit Bi bei gleichzeitiger Ar-Ionenbestrahlung. Die Substrattemperatur $T_1$ betrug ca. 20 °C. Tabelliert sind die lateralen Inseldurchmesser (I) und Bedeckungsdicken an den bestrahlten Probenorten (bB). Die Inselgrößen (uI und bI) wurden aus den AFM-Aufnahmen ausgemessen. Die Bestrahlungsdosis wird in der Spalte $\Phi$ dokumentiert. Die Bedeckung der bestrahlten (bB) und der unbestrahlten Probenbereiche (uB) wurde mit RBS bestimmt.

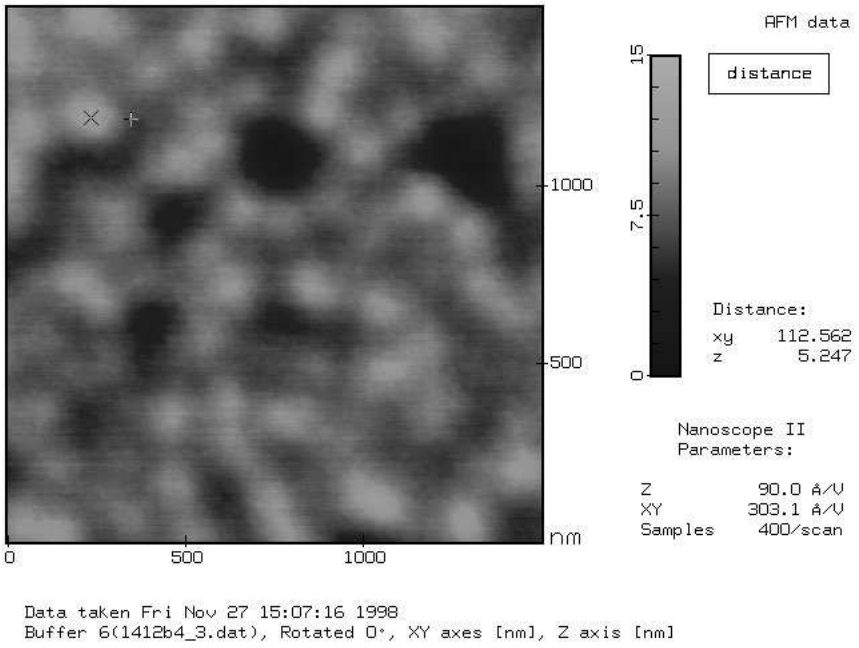



Abbildung 6.12: AFM-Aufnahme von bestrahlten Wismut-Inseln auf Silizium; die Bestrahlung mit 25 keV Ar fand gleichzeitig mit der Bedampfung mit Wismut statt.

| $T_1$-Substrat | $T_2$-Knudsenzelle | Bi-Bedeckung | Inseldurchmesser |
|---|---|---|---|
| 22 °C | 450 °C | 0,3 ML | 160 nm |

In der folgenden AFM-Aufnahme (6.13) sind die Wismut-Strukturen, die bei 23 °C Substrattemperatur nach 30-minütigem Aufdampfprozess aus einer auf 490 °C erhitzten Knudsenzelle entstanden sind, zu sehen. Während der Bedampfung des Substrats wurde gleichzeitig mit $4,9 \cdot 10^{16}$ Ionen·cm$^{-2}$ Ar bestrahlt. Eine RBS-Schichtdickenmessung ergab einen sehr kleinen Wert von ca. 0,6 Monolagen Wismut auf Silizium im bestrahlten Bereich. Eine runde Inselstruktur, wie bei den Experimenten mit Helium-Bestrahlung beobachtet, ist hier nicht zu erkennen. Die Wismut-Aufdampfschicht zeigt

eine unregelmäßige Struktur. Einzelne Inseln der Struktur können nicht aufgelöst werden. Der Vergleich mit einer unbestrahlten Stelle der Probe zeigt deutliche Unterschiede in der Schichtdicke und in der Morphologie. Im unbestrahlten Bereich der Probe sind die Inselstrukturen klar zu erkennen. Die Inseln besitzen dort Durchmesser von ca. 50 nm und Schichtbedeckungen von ca. 5 ML.

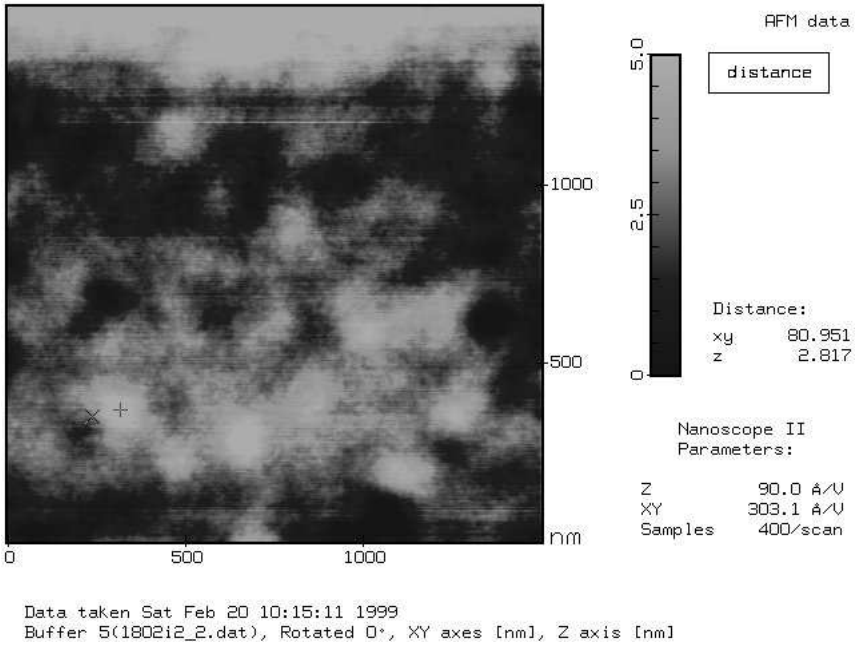



Abbildung 6.13: AFM-Aufnahme von bestrahlten Wismut-Inseln auf Silizium; die Bestrahlung mit 25 keV Ar fand gleichzeitig mit der Bedampfung mit Wismut statt.

| $T_1$-Substrat | $T_2$-Knudsenzelle | Bi-Bedeckung | Inseldurchmesser |
|---|---|---|---|
| 23 °C | 490 °C | 0,6 ML | nicht auflösbar |

Erst bei Temperaturen $T_2 > 510$ °C, d.h. bei großen Aufdampfraten, werden die Strukturen in den bestrahlten Gebieten im AFM deutlich als Inseln sichtbar. In der AFM-Aufnahme 6.14 sind die Wismut-Strukturen, die bei 25 °C Substrattemperatur nach 30-minütigem Aufdampfprozess aus einer auf 530 °C erhitzten Knudsenzelle entstanden sind, zu sehen. Eine RBS-Schichtdickenmessung ergab ca. 27,5 Monolagen Wismut auf Silizium im bestrahlten Bereich. Während der Bedampfung des Substrats wurde gleichzeitig mit $5,1 \cdot 10^{16}$ Ionen·cm$^{-2}$ Ar bestrahlt. Auf der Aufnahme sind runde Inselstrukturen mit einem mittlerem Durchmesser von ca. 100 nm zu sehen. Der Vergleich mit einer unbestrahlten Stelle der Probe zeigt diesesmal keine größeren Unterschiede in der Morphologie, wohl aber in der Schichtdicke. Im unbestrahlten Bereich der Probe sind die Inselstrukturen ebenfalls klar zu erkennen und besitzen Durchmesser von ca. 250 nm und Schichtbedeckungen von ca. 100 ML.

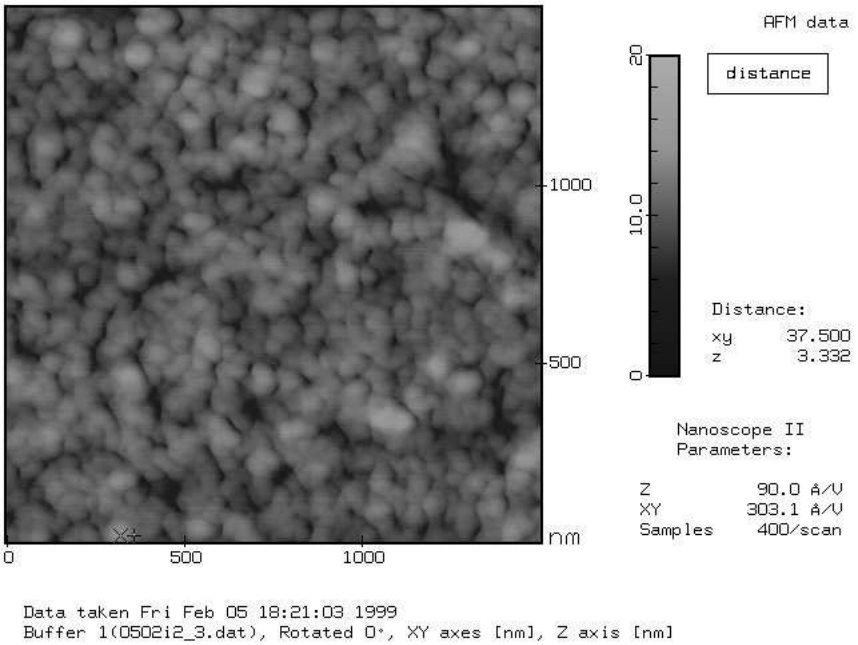



Abbildung 6.14: AFM-Aufnahme von bestrahlten Wismut-Inseln auf Silizium; die Bestrahlung mit 25 keV Ar fand gleichzeitig mit der Bedampfung mit Wismut statt.

| $T_1$-Substrat | $T_2$-Knudsenzelle | Bi-Bedeckung | Inseldurchmesser |
|---|---|---|---|
| 25 °C | 530 °C | 27,5 ML | 100 nm |

Wie in Bild 6.15 zu sehen, sind die Wismut-Strukturen, die sich bei 21 °C Substrattemperatur nach 30-minütigem Aufdampfprozess aus einer auf 550 °C erhitzten Knudsenzelle bilden, zu sehen. Eine RBS-Schichtdickenmessung ergab ca. 56 Monolagen Wismut auf Silizium im bestrahlten Bereich. Während der Bedampfung des Substrats wurde gleichzeitig mit $4,4 \cdot 10^{16}$ Ionen·cm$^{-2}$ Ar bestrahlt. Auf der Aufnahme sind runde Inselstrukturen mit einem mittlerem Durchmesser von ca. 160 nm zu sehen. Der Vergleich mit einer unbestrahlten Stelle der Probe zeigt auch diesesmal keine größeren Unterschiede in der Morphologie, wohl aber in der Schichtdicke. Die Inseln im unbestrahlten Bereich der Probe besitzen Durchmesser von ca. 400 nm bei Schichtbedeckungen von ca. 170 ML.

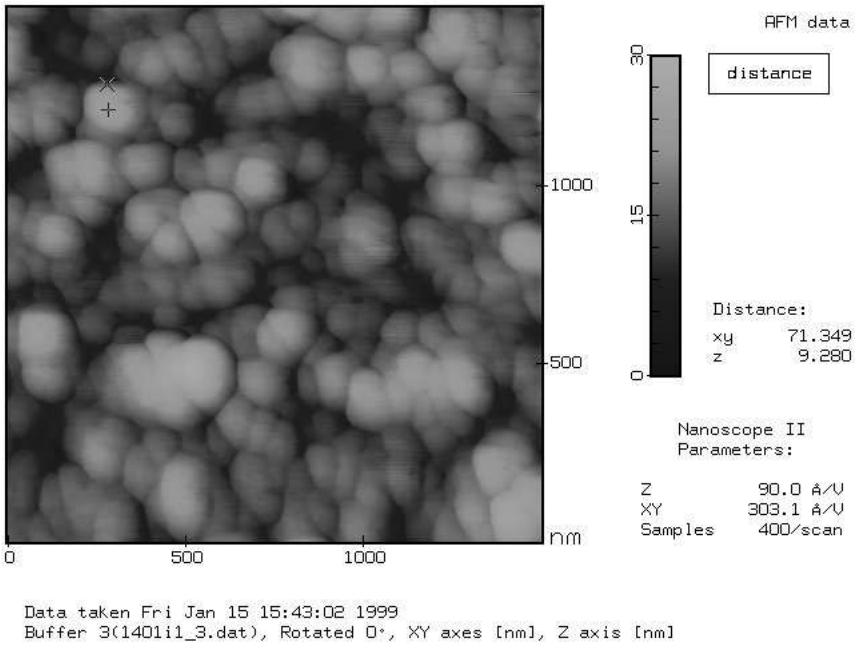



Abbildung 6.15: AFM-Aufnahme von bestrahlten Wismut-Inseln auf Silizium; die Bestrahlung mit 25 keV Ar fand gleichzeitig mit der Bedampfung von Wismut statt.

| $T_1$-Substrat | $T_2$-Knudsenzelle | Bi-Bedeckung | Inseldurchmesser |
|---|---|---|---|
| 21 °C | 550 °C | 56 ML | 400 nm |

**Siliziumsubstrat bei hoher Temperatur** In den AFM-Aufnahmen der bestrahlten Gebiete ist zu erkennen, dass auch hier bei geringen Bedeckungen die deutlich ausgeprägten kleinen Inseln verschwunden sind. Statt dessen sind großräumigere Strukturen zu sehen. Die Strukturen sind ihrerseits wieder überlagert von kleineren, aber deutlich flacheren Inseln. Generell ist das Oberflächenbild der bestrahlten Probenorte sehr verwaschen und erheblich weniger strukturiert als in den unbestrahlten Bereichen. Dies deutet auf einen großen Einfluß der Bestrahlung auf das Inselwachstum hin. Die Inseln erinnern (für geringe Bedeckungen) sehr an Inseln, die mit Helium oder mit Argon bei niedriger Temperatur bestrahlt wurden, bei vergleichbarer Temperatur. Auch in diesen Experimenten ist ein Unterschied der Inselstrukturen bei Substrattemperaturen unterhalb und oberhalb von ca. 150 °C zu beobachten. Die folgende Bildersequenz dokumentiert die Meßergebnisse für die in der Tabelle 6.6 aufgeführten Proben. Dargestellt sind aus Platzgründen nur die bestrahlten Probenorte. Durch die gute Reproduzierbarkeit der Experimente können die Referenzbilder aus Abschnitt (mit den entsprechenden Werten für $T_1$ und $T_2$) herangezogen werden.

| $T_2$ [°C] | Φ[Ionen/cm$^2$] | uI [nm] | uB[ML] | bI [nm] | bB [ML] | Abb. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 450 | $5,3 \cdot 10^{16}$ | 40 | 4 | 160 | 0,5 | 6.18 |
| 470 | $5,3 \cdot 10^{16}$ | 50 | 6 | 140 | 0,7 | - |
| 490 | $5,6 \cdot 10^{16}$ | 100 | 20 | - | 2,2 | 6.19 |
| 510 | $5,1 \cdot 10^{16}$ | 200 | 55 | 95 | 14,2 | - |
| 530 | $5,2 \cdot 10^{16}$ | 250 | 110 | 100 | 48,0 | 6.20 |
| 550 | $4,9 \cdot 10^{16}$ | 500 | 200 | - | 70,0 | 6.21 |

Tabelle 6.6: Zusammenfassung der Experimente mit Argon-Ionenbestrahlung bei einer Substrattemperatur $T_1$ von ca. 170 °C. Tabelliert sind die lateralen Inselgrößen (bI) und Bedeckungsdicken (bB) an den bestrahlten Probenorten. Die lateralen Inselausdehnungen (uI und bI) wurden aus den AFM-Aufnahmen ausgemessen. Die Bestrahlungsdosis wird in der Spalte Φ dokumentiert. Die Bedeckung der bestrahlten (bB) und der unbestrahlten Probenbereiche (uB) wurden mit RBS bestimmt.

Argon Bestrahlung während Wismut Aufdampfung bei unterschiedlichen Aufdampfraten

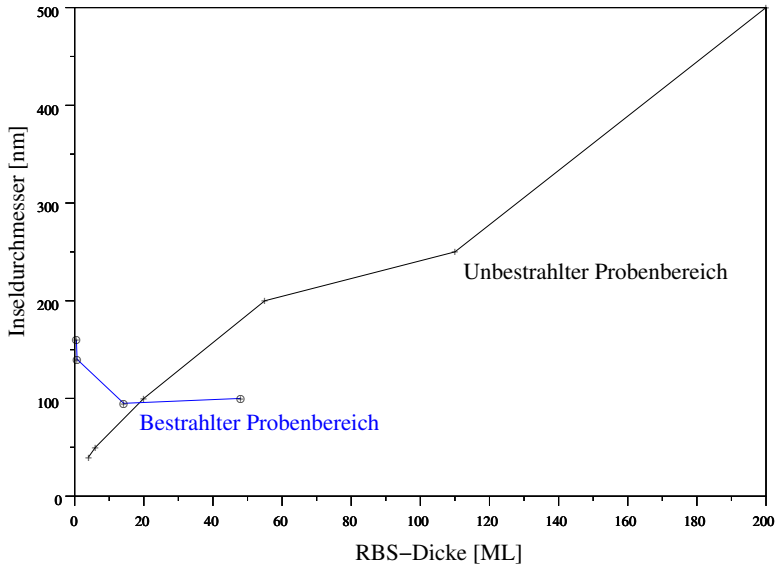



Abbildung 6.16: Darstellung der Inseldurchmesser über der mit RBS ermittelten Wismut-Schichtdicken bei einer Substrattemperaturen von 170°C. Es sind die Werte uI bzw. bI über uB bzw. bB aus Tabelle 6.6 aufgetragen.

Wie aus den Tabellen 6.5 und 6.6 zu entnehmen ist, wächst ohne Bestrahlung der Inseldurchmesser bei steigender Temperatur der Knudsenzelle (vgl. auch Abbildung 6.16). Dies ändert sich bei Bestrahlung vollständig. Die Inseldurchmesser bleiben in etwa konstant. Bei sehr geringen Schichtdicken ist die Ablesegenauigkeit der Inseldurchmesser nicht sehr gut, da die Inselstrukturen sehr verwaschen sind. In der logarithmischen Auftragung der Schichtdicke gegen die Temperatur der Bi-Aufdampfteilchen (Abbildung 6.17) ist ferner deutlich erkennbar, dass sich die Schichtdicken in den unbestrahlten Bereichen der Probe bei den Temperaturen 20 °C und 170 °C nicht wesentlich

unterscheiden, in den bestrahlten Bereichen der Proben dagegen deutlich. Bei der Substrattemperatur von 170 °C sind die Schichtdicken größer als bei Experimenten mit einer Substrattemperatur von 20 °C. Die theoretische Vorhersage gemäß Formel 3.9 würde in der logarithmischen Darstellung der Abbildung 6.17 einer Geraden entsprechen. Die Ursache, weshalb bei Bestrahlung die Schichtdicken bei 170 °C größer sind als bei 20 °C Substrat-temperatur, konnte noch nicht geklärt werden. Vielleicht hängt dies mit einer Änderung des Stickingkoeffizienten zusammen. Für hohe Temperaturen der Knudsenzelle ist ebenfalls ein deutliches Abflachen der Wismut-Schichtdicke bei beiden Temperaturen zu beobachten.

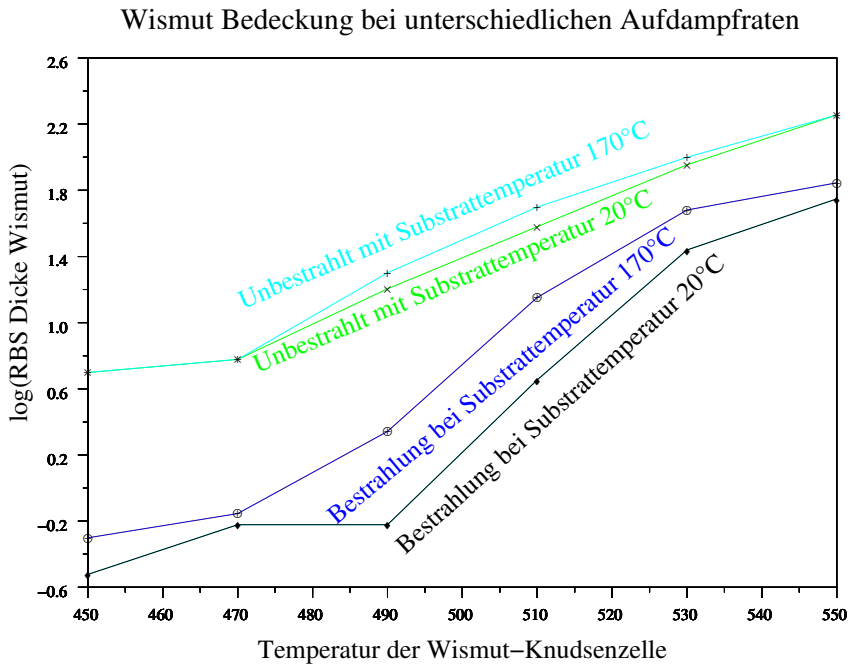



Abbildung 6.17: Darstellung der mit RBS ermittelten Wismut-Schichtdicken bei Substrattemperaturen von 20 °C (bB aus Tabelle 6.5) und 170 °C (bB aus Tabelle 6.6) im Vergleich zu den Schichtdicken ohne Bestrahlung (uB aus den Tabellen 6.2 und 6.2) .

Das erste Bild der Serie, 6.18, zeigt Wismut-Inseln, die bei 172 °C Substrattemperatur in einem 30-minütigen Prozess aus einer auf 450 °C erhitzten Knudsenzelle aufgedampft wurden. Eine RBS-Schichtdickenmessung ergab einen sehr kleinen Wert von ca. 0,5 Monolagen Wismut auf Silizium im bestrahlten Bereich. Während der Bedampfung des Substrats wurde gleichzeitig mit $5,3 \cdot 10^{16}$ Ionen·cm$^{-2}$ Ar bestrahlt. Eine runde Inselstruktur, wie bei den Experimenten mit Helium-Bestrahlung beobachtet, ist hier nicht zu erkennen. Die Wismut-Aufdampfschicht zeigt eine unregelmäßige Struktur. Diese Struktur kann als aus Inseln, mit einem mittlerem Radius von ca. 160 nm entstanden, interpretiert werden. Der Vergleich mit einer unbestrahlten Stelle der Probe zeigt deutliche Unterschiede in der Schichtdicke und in der Morphologie. Im unbestrahlten Bereich der Probe sind die Inselstrukturen klar zu erkennen und besitzen Radien von ca. 40 nm und Schichtbedeckungen von ca. 4 ML. Jedoch ähnelt die Struk-

tur in den bestrahlten Bereichen sehr derjenigen, die bei Bestrahlung mit Helium bzw. Argon bei niedriger Substrattemperatur erhalten wurde, bei gleicher Schichtdicke.

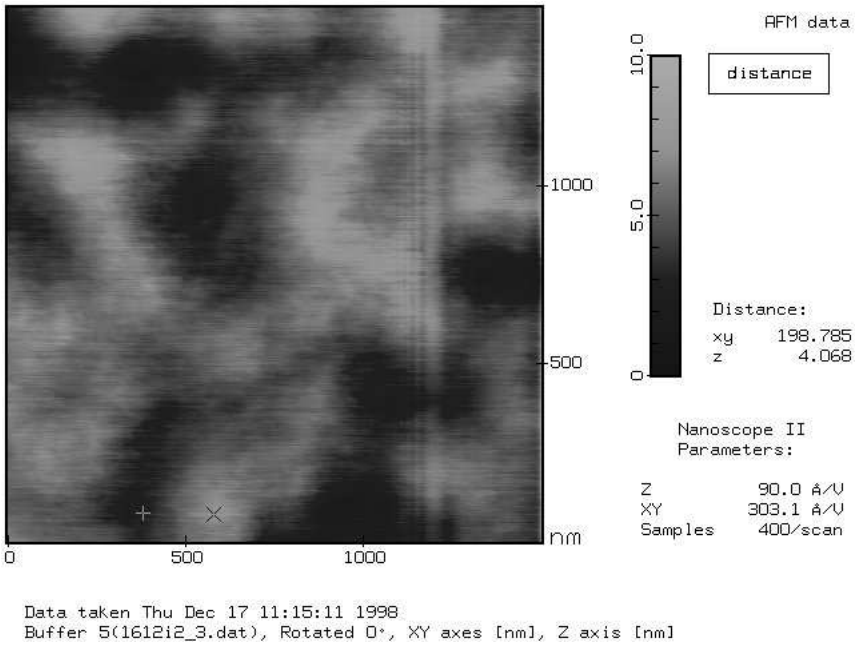



Abbildung 6.18: AFM-Aufnahme von bestrahlten Wismut-Inseln auf Silizium; die Bestrahlung mit 25 keV Ar fand gleichzeitig mit der Bedampfung mit Wismut statt.

| $T_1$-Substrat | $T_2$-Knudsenzelle | Bi-Bedeckung | Inseldurchmesser |
|---|---|---|---|
| 172 °C | 450 °C | 0,5 ML | 160 nm |

In der folgenden AFM-Aufnahme (6.19) sind die Wismut-Strukturen, die bei 172 °C Substrattemperatur nach 30-minütigem Aufdampfprozess aus einer auf 490 °C erhitzten Knudsenzelle entstanden, zu sehen. Während der Bedampfung des Substrats wurde gleichzeitig mit $4,9 \cdot 10^{16}$ Ionen·cm$^{-2}$ Ar bestrahlt. Eine RBS-Schichtdickenmessung ergab einen sehr kleinen Wert von ca. 0,3 Monolagen Wismut auf Silizium im bestrahlten Bereich. Eine runde Inselstruktur, wie bei den Experimenten mit Helium-Bestrahlung beobachtet, ist hier nicht zu erkennen. Die Wismut-Aufdampfschicht zeigt eine unregelmäßige Struktur. Einzelne Inseln der Struktur können nicht aufgelöst werden. Der Vergleich mit einer unbestrahlten Stelle der Probe zeigt deutliche Unterschiede in der Schichtdicke und in der Morphologie. Im unbestrahlten Bereich der Probe sind die Inselstrukturen klar zu erkennen und besitzen Radien von ca. 100 nm und Schichtbedeckungen von ca. 20 ML.

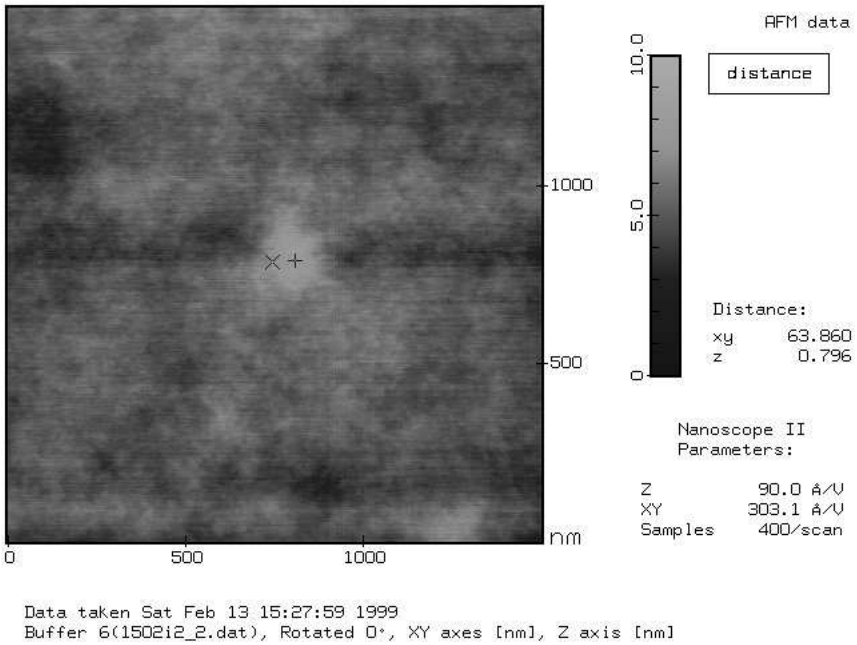



Abbildung 6.19: AFM-Aufnahme von bestrahlten Wismut-Inseln auf Silizium; die Bestrahlung mit 25 keV Ar fand gleichzeitig mit der Bedampfung mit Wismut statt.

| $T_1$-Substrat | $T_2$-Knudsenzelle | Bi-Bedeckung | Inseldurchmesser |
|---|---|---|---|
| 172 °C | 490 °C | 2,2 ML | nicht auflösbar |

Erst bei Temperaturen der Knudsenzelle von $T_2 > 510$ °C werden die Strukturen in den bestrahlten Gebieten im AFM deutlich als Inseln sichtbar. In der AFM-Aufnahme 6.20 sind die Wismut-Strukturen, die bei 165 °C Substrattemperatur nach 30-minütigem Aufdampfprozess aus einer auf 530 °C erhitzten Knudsenzelle entstanden, zu sehen. Eine RBS-Schichtdickenmessung ergab ca. 48 Monolagen Wismut auf Silizium im bestrahlten Bereich. Während der Bedampfung des Substrats wurde gleichzeitig mit $5,2 \cdot 10^{16}$ Ionen·cm$^{-2}$ Ar bestrahlt. Runde Inselstrukturen mit einem mittleren Durchmesser von ca. 100 nm sind auf der Aufnahme zu sehen. Der Vergleich mit einer unbestrahlten Stelle der Probe zeigt diesmal keine größeren Unterschiede in der Morphologie, wohl aber in der Schichtdicke. Im unbestrahlten Bereich der Probe sind die Inselstrukturen ebenfalls klar zu erkennen und besitzen Durchmesser von ca. 250 nm und Schichtbedeckungen von ca. 110 ML.

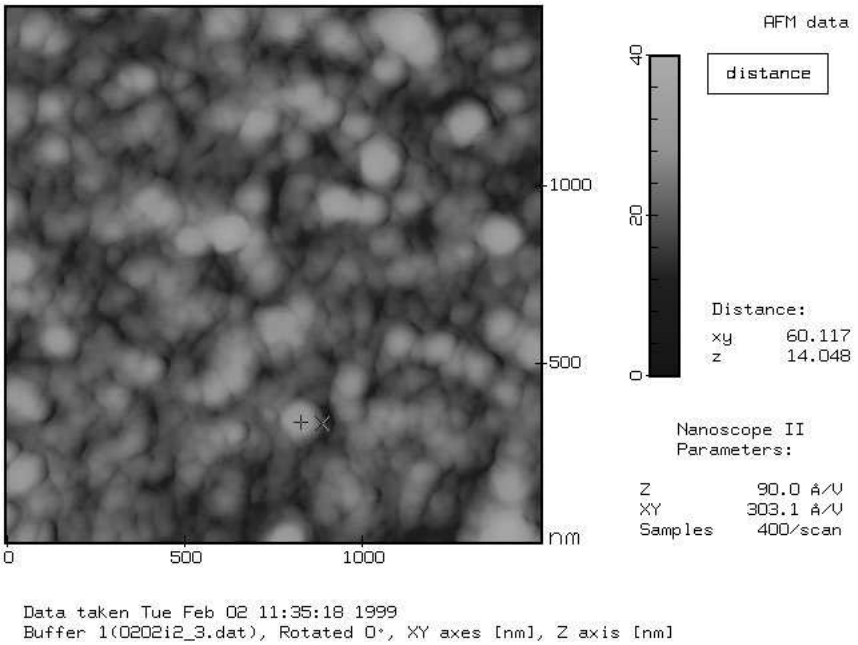



Abbildung 6.20: AFM-Aufnahme von bestrahlten Wismut-Inseln auf Silizium; die Bestrahlung mit 25 keV Ar fand gleichzeitig mit der Bedampfung mit Wismut statt.

| $T_1$-Substrat | $T_2$-Knudsenzelle | Bi-Bedeckung | Inseldurchmesser |
|---|---|---|---|
| 165 °C | 530 °C | 48 ML | 100 nm |

In Bild 6.21 sind die Wismut-Strukturen, die sich bei 170 °C Substrattemperatur nach 30-minütigem Aufdampfprozess aus einer auf 550 °C erhitzten Knudsenzelle bildeten, zu sehen. Eine RBS-Schichtdickenmessung ergab ca. 70 Monolagen Wismut auf Silizium im bestrahlten Bereich. Während der Bedampfung des Substrats wurde gleichzeitig mit $4,9 \cdot 10^{16}$ Ionen·cm$^{-2}$ Ar bestrahlt. Es bildeten sich unregelmäßige Überstrukturen in den bestrahlten Gebieten. Dabei scheinen sich die einzelnen Inseln durch die hohe Beweglichkeit der Adsorbatatome auf der Oberfläche größtenteils zu vereinigen und neue Strukturen zu bilden. Der Vergleich mit einer unbestrahlten Stelle der Probe zeigt auch diesmal keine größeren Unterschiede in der Morphologie, wohl aber in der Schichtdicke. Im unbestrahlten Bereich der Probe sind die Inselstrukturen ebenfalls klar zu erkennen und besitzen Durchmesser von ca. 500 nm und Schichtbedeckungen von ca. 200 ML.

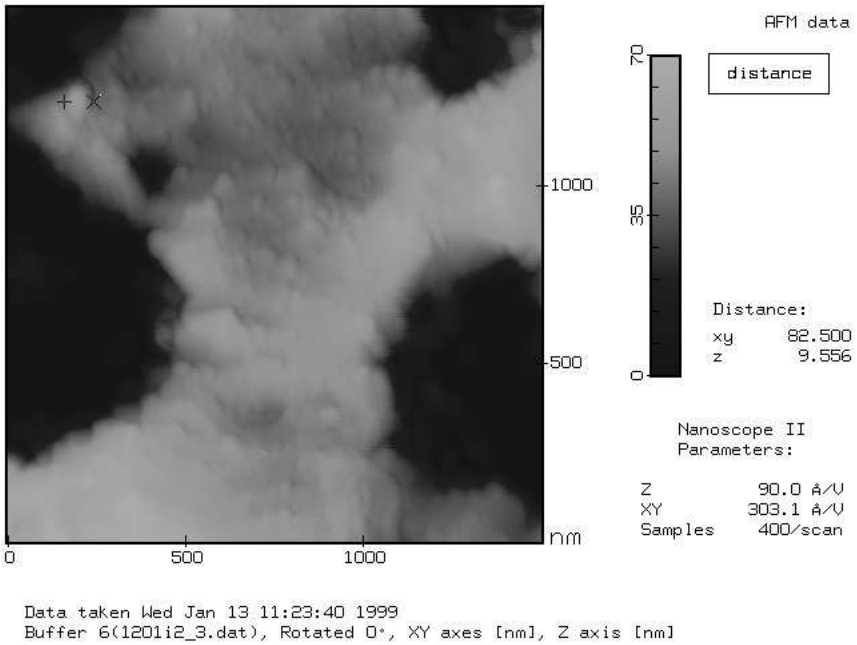


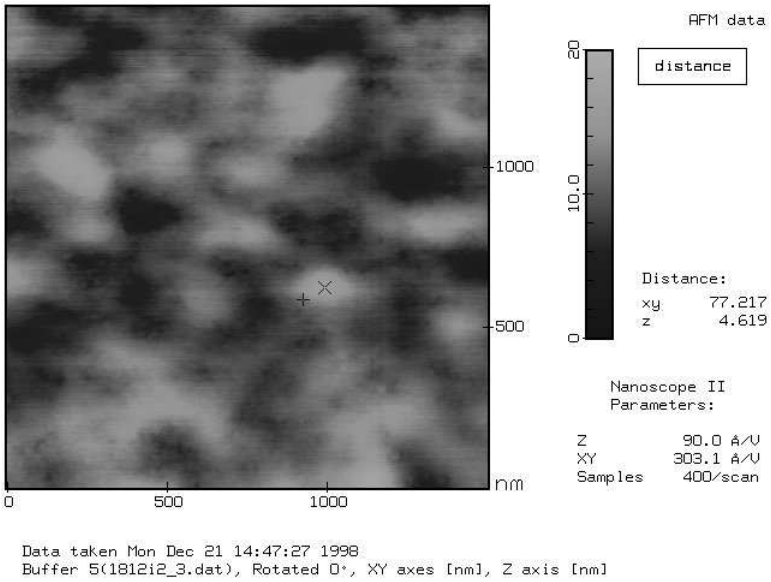

Abbildung 6.21: AFM-Aufnahme von bestrahlten Wismut-Inseln auf Silizium; die Bestrahlung mit 25 keV Ar fand gleichzeitig mit der Bedampfung mit Wismut statt.

| $T_1$-Substrat | $T_2$-Knudsenzelle | Bi-Bedeckung | Inseldurchmesser |
|---|---|---|---|
| 170 °C | 550 °C | 70 ML | keine Inseln auflösbar |

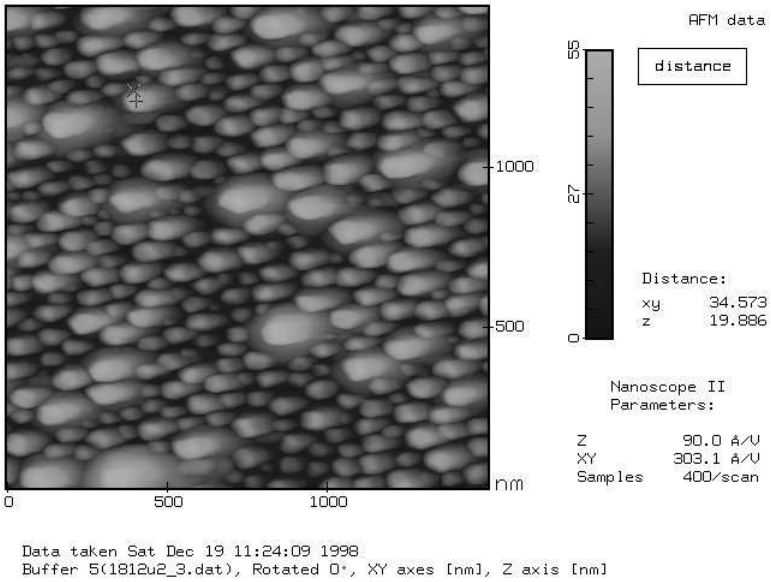
### 6.4.2 Vorbedampfung des Siliziumsubstrats

Um die Auswirkung der zeitlichen Reihenfolge von Bestrahlung und Bedampfung zu ergründen, wurde ein Kontrollexperiment durchgeführt. Das Silizium-Substrat wurde vor der Bestrahlung mit 25 keV Argon-Ionen mit Wismut-Atomen aus der 500 °C heißen Knudsenzelle bedampft. Anschließend wurde die bedampfte Probe mit 25 keV Ar Ionen und einer mit den Experimenten in 6.4.1 vergleichbaren Ionendosis 30 Minuten lange bestrahlt.

Wie in Abbildung 6.22 zu sehen, unterscheiden sich die hier gebildeten Inselstrukturen in ihrer Art nicht von den Strukturen bei gleichzeitiger Bedampfung und Argon-Ionenbestrahlung (vergleiche hierzu die Abbildungen 6.19 und 6.20). Die Inselstrukturen im bestrahlten Bereich sind nicht klar abgrenzbar wie in den Probenbereichen, die unbestrahlt blieben. Auch zeigt eine RBS-Schichtdickenanalyse eine mittlere Dicke der Wismut-Schicht von 9 ML im bestrahlten und 30 ML in unbestrahlten Bereichen. Als Ursache für diese unterschiedliche Inselstruktur muß man wohl die Zerstörung der ohne Bestrahlung gebildeten Inseln durch die Nachbestrahlung ansehen.




(a) Bestrahlter Probenbereich




(b) Unbestrahlter Probenbereich

Abbildung 6.22: AFM-Aufnahme von bestrahlten Wismut-Inseln auf Silizium; die Bestrahlung mit 25 keV Ar fand gleichzeitig mit der Bedampfung mit Wismut statt. Eine Aufnahme eines unbestrahlten Probenbereichs wurde zur Referenz wiedergegeben.

| $T_1$-Substrat | $T_2$-Knudsenzelle | Bi-Bedeckung | Inseldurchmesser |
|---|---|---|---|
| 172 °C | 500 °C | 2,2 ML | 160 nm |

### 6.4.3 Ergebnisse der Argon-Bestrahlung

Wie die Experimente gezeigt haben, hängt die Schichtbedeckung von der Temperatur des Substrats ab. Diese Abhängigkeit ist sowohl auf unbestrahlten wie auch auf bestrahlten Probenorten beobachtbar. In beiden Fällen nehmen mit zunehmender Substrattemperatur die Inseln an lateraler Ausdehnung und auch in der Höhe zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich bei höherer Temperatur kleine Inseln vermehrt auflösen und an größere Inseln anlagern können. Die deutlich größere Schichtdicke an unbestrahlten Probenorten läßt sich (bei Argon-Bestrahlung) durch das effiziente Absputtern von Wismut-Atomen erklären.

Ein anderes Verhalten (als bei Helium-Bestrahlung) zeigt die Abhängigkeit der lateralen Inselausdehnung von der Wismut-Schichtdicke. Während bei unbestrahlten Inseln mit wachsender Schichtdicke die laterale Inselausdehnung anwächst, beobachtet man im bestrahlten Bereich völlig andere Zusammenhänge. Die laterale Ausdehnung der Inseln bleibt hier annähernd konstant; es ist sogar eine leichte Abnahme des Inseldurchmessers mit zunehmender Schichtdicke zu erkennen. Grund dafür könnte die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes bei hohen Argon-Flußdichten sein, bei dem die Substrattemperatur und die Aufdampfrate eine untergeordnete Rolle spielen. Die Bestrahlung mit Argon-Ionen ist ferner mit einem erheblichen Verlust an Wismut verbunden. Dieser kann zum Teil mehr als 90% betragen.

Bei niedriger Substrattemperatur sind die Inselausdehnungen deutlich größer als im unbestrahlten Bereich. Bei Schichtdicken von unter einer Monolage in den bestrahlten Gebieten sind die Inseln teilweise schwer bis nicht mehr zu identifizieren und sehr flach. Die Inselausdehnung im bestrahlten Bereich nimmt bei hoher Substrattemperatur ab (170 °C) und wird sogar kleiner als im unbestrahlten Bereich. Bei sehr hohen Schichtdicken von 70 ML im bestrahlten Bereich wird dann auch eine sehr deutliche großräumige Schichtstruktur auf dem Substrat erkennbar.

Bei der Bestrahlung mit Argon-Ionen kann bei 550 °C Temperatur der Knudsenzelle schließlich beobachtet werden, wie Inseln verschmelzen und als Schicht (mit Löchern) aufwachsen. Der im Vergleich zur Helium-Bestrahlung wesentlich höhere Energieübertrag bei den Stoßprozessen führt zu einer starken Zerstörung kleiner Inseln. Bei den in den Experimenten verwendeten Strahlungsdosen von $5{\cdot}10^{16}$ wird schließlich jedes Atom der Oberfläche im Mittel etwa 50 mal von den einfallenden Ionen getroffen.

Eine Vorbedampfung mit Wismut und eine anschließende Bestrahlung mit Ar-Ionen liefern ein ähnliches Resultat wie Experimente, in denen die Bedampfung und die Bestrahlung gleichzeitig durchgeführt wurden. Dies zeigt, dass die Wirkung der Bestrahlung so stark ist, dass der Endzustand nach Bestrahlung weitgehend unabhängig vom Anfangszustand ist.

## 6.5 Zusammenfassung der Messergebnisse

In Kontrolluntersuchungen wurden die Inselausdehnung und die Schichtdicke in Abhängigkeit von der Aufdampfrate untersucht. Es wurde ein stetiges Anwachsen der Inseldurchmesser mit der Schichtdicke beobachtet, ohne dass es im betrachteten Temperaturbereich zur Bildung einer geschlossenen Schicht Wismut auf Silizium kam.

Wie die Messungen ferner gezeigt haben, hat die Bestrahlung mit Ionen deutlich meßbare Auswirkungen auf das Wachstum von Wismut-Inseln auf Silizium. Wie erwartet unterscheiden sich die gebildeten Schichten je nach der bei der Bestrahlung verwendeten Ionenart (Helium, Argon). Die Effekte bei Bestrahlung mit Helium sind

weit weniger stark als bei Verwendung von Argon. Die Bestrahlung bedingt meist eine Gestaltänderung der Inselstrukturen.

Zur Wirkung einer Ionenbestrahlung auf das Inselwachstum gibt es verschiedenerlei Modelle. Die beiden gängigsten besagen etwa folgendes:

- Durch die Bestrahlung werden die Inseln des Adsorbatmaterials laufend zerkleinert, so dass sich parallel viele kleine Inseln bilden, die dann zu einer geschlossenen Schicht zusammenwachsen.

- Durch die Bestrahlung werden im Substratmaterial Haftstellen gebildet, die die Bildung kleinerer Inseln begünstigen.

Zur Überprüfung dieser Aussagen wurden Kontrollexperimente zusätzlich zur Bestrahlung während des Aufdampfens, die den Hauptteil der Experimente einnahm, durchgeführt. In diesen wurde das Substrat zur Erzeugung von Haftstellen mit Helium-Ionen vorbestrahlt bzw. die ohne Bestrahlung erzeugten Inseln mit Argonionen nachbestrahlt. Wie die Kontrollexperimente ergaben, trifft keine der beiden Aussagen exakt zu.

Für das hier untersuchte System Wismut auf Silizium läßt sich mit Sicherheit ausschließen, dass die Bestrahlung zusätzliche Haftstellen für Inseln erzeugt. Eine Vorbestrahlung mit Helium-Ionen erbrachte keinerlei Unterschied zum Inselwachstum ohne Bestrahlung. Aber auch die zweite Aussage, wonach sich durch die Bestrahlung viele kleine Inseln bilden, die parallel anwachsen, um sich dann zu einer homogenen Schicht zusammenzuschließen, trifft im untersuchten Bereich der Substrattemperatur (20 °C bis 200 °C), nicht zu; vielmehr wurde beobachtet, dass sich kleine Inseln durch Bestrahlung auflösen und große auf Kosten der kleinen wachsen. Die Experimente mit Argon-Nachbestrahlung schließlich zeigen, dass es keine Rolle spielt, ob mit Argon während des Aufdampfens bestrahlt wird oder nachbestrahlt wird. In beiden Fällen wird die gleiche Inselstruktur und -verteilung beobachtet, was bedeutet, dass sich durch die Bestrahlung eine Art stationärer Zustand der Inseln auf dem Substrat bildet.

Durch die Schichtdickenbestimmung mit RBS konnte gezeigt werden, dass die Wismut-Bedeckung in bestrahlten Bereichen deutlich geringer war als in unbestrahlten. Dies gilt für Helium- und für Argon-Bestrahlung, wobei die Effekte im Falle von Argon wesentlich größer waren (hier konnten mehr als 90% des aufgedampften Materials verloren werden). Mit RBS wäre selbst eine Diffusion von Wismut ins Volumen des Silizium-Substrates nachzuweisen, was aber nicht beobachtet wurde. Daher liegt als Schluß nahe, dass Atome unter Einwirkung der Ionenstrahlung aus der Schicht herausgeschleudert wurden.

Die Bestrahlungseffekte machen sich umso stärker bemerkbar, je niedriger die Substrattemperatur ist. Dies läßt sich insbesondere in Abbildung 6.17 ablesen. Bei hohen Temperaturen ist die thermische Auflösung von Inseln effektiver als die durch Bestrahlung. Eine obere Grenze für die Substrattemperatur ergibt sich daraus, dass die Wismutinseln (auch in unbestrahlten Bereichen) bei Temperaturen oberhalb von etwa 200 °C aufzuschmelzen beginnen. Jedenfalls zeigen die Inseln oberhalb dieser Temperatur eine vermutlich durch die Gravitation nach unten verlängerte Tropfenform.

Die beobachteten Effekte der Vergrößerung der lateralen Inselausdehnung und das Absputtern von Wismut-Atomen von der Probe sind beide auch in der Simulation beobachtbar. Eine genauere Beschreibung ist in Kapitel 8 gegeben.

**Bestrahlung mit Helium** Die Inselstrukturen werden unter Helium-Bestrahlung breiter und flacher (Faktor 2 bis 3). Dies gilt für niedrige Substrattemperaturen. Bewirkt

wird dies durch die vermehrte Auflösung kleiner Inseln durch die Bestrahlung und die Anlagerung des Materials an größere. Bei hohen Substrattemperaturen ist die Wirkung einer Helium-Bestrahlung gering, da hier kleine Inseln bereits thermisch aufgelöst werden. Durch den Ionenstrahl werden auch Atome aus den Inseln herausgeschleudert, so dass sich die Gesamtmenge an aufgedampftem Material verringert.

**Bestrahlung mit Argon** Unabhängig von der Substrattemperatur und der Schichtdicke sind die beobachteten Inseldurchmesser bei Bestrahlung mit Argon näherungsweise konstant bei steigender Schichtdicke (vgl. Tabelle 6.5 und 6.6).

Bei niedrigen Aufdampfraten bleiben die Schichtdicken in bestrahlten Bereichen sehr dünn ($\sim$1 ML), von Inseln sind – unabhängig von der Substrattemperatur – nur großflächige Andeutungen zu sehen. Dies paßt gut zu den Ergebnissen für sehr dünne Aufdampfschichten ohne Bestrahlung. (Bei dickeren Schichten (>5 ML) hingegen erhält man ohne Bestrahlung gut abgegrenzte, große Inseln). Bei hohen Aufdampfraten, und daher etwas dickeren Schichten, bleiben bei niedriger Substrattemperatur (trotz Bestrahlung) kleine und deutlich abgegrenzte Inseln erhalten. Bei hoher Substrattemperatur bilden sich großflächige Schichtbereiche, die von Löchern durchsetzt sind.

Im Mittel wird, bei den hier verwendeten Dosen, jedes Atom der Oberfläche 50-100 mal von Ionen getroffen. Bei Argon-Bestrahlung treten im Gegensatz zur Helium-Bestrahlung Stoßkaskaden auf, die zum Verlust einer erheblichen Anzahl von Atomen der Insel führen.

Durch die Bestrahlung mit Ionen im keV-Bereich kann also eine signifikante Änderung des Inselwachstums erreicht werden. Die Bestrahlung bewirkt eine erhebliche Umstrukturierung der Inseln. Dadurch werden die Inseln generell flacher und dehnen sich aus. In den bestrahlten Bereichen werden außerdem durch die Bestrahlung Atome des Adsorbatmaterials verloren. Die Inseln der Adsorbat-Atome können sich zu einer Schicht vereinigen, wenn die Aufdampfrate und die Substrattemperatur hoch genug sind.

# Kapitel 7

# Molekulardynamik-Simulation

## 7.1 Motivation

Um die Wechselwirkung der Ionenstrahlung mit dem auf dem Substrat aufgedampften Material zu deuten, soll eine Simulationsrechnung dienen. Die Impulsverteilung der auf die Probe einfallenden Ionen ist vor dem Stoß mit den Probenatomen homogen gerichtet, der Impulsbetrag sehr viel größer als die durch thermische Energien bestimmten Impulse der Probenatome.

Da Ionen im MeV Energiebereich mehrere tausend Kilometer pro Sekunde zurücklegen, ist die Wechselwirkungszeit zwischen Ionen und einigen Atomlagen der Probe im Femto- bis Picosekundenbereich. Daher kann der Stoß der Ionen mit den Atomen der Probenoberfläche als deltaförmiger Energieübertrag bzw. Impulsübertrag auf die Probenatome betrachtet werden. Somit ergeben sich als zu berechnende Größen die Orte und Impulse der Atome der Probenoberfläche mit der zeitlichen Randbedingung einer Deltadistribution der Impulse zum Zeitpunkt Null. Die Ionenbestrahlung einer Probenoberfläche kann somit in der Berechnung näherungsweise durch das Aufprägen einer Impuls-Verteilung auf die Probenatome zum Zeitpunkt Null ersetzt werden.

Eine weitere Vereinfachung besteht in der Konfiguration der Probe, hier der Inseln auf einem Substrat. Als Modellinsel wurde ein kleiner perfekter Kristallit bestehend aus nur einer Atomsorte verwendet. Alle betrachteten Atome sind fest in der Insel gebunden und befinden sich im thermischen Gleichgewicht. Diese Modellinsel sitzt auf der Oberfläche eines Substratkristalls (siehe Abb. 7.1). Der Substratkristall bestand der Einfachheit halber aus demselben Material wie diese Inseln (hier Cu, s. unten). Die Positionen der Atome dieses Substratkristalles wurden dabei fest gehalten. Die Bindung an das Substrat wurde durch Abschwächung des Atompotentials den Verhältnissen angepasst. Da Kupfer ein fcc Material ist, werden im Folgenden die beiden in den Simulationen verwendeten Kristallittypen als fcc-111 und fcc-333 bezeichnet. Die Bezeichnungen beziehen sich nicht auf eine Orientierung der Kristallit-Oberfläche, die eine (100) Orientierung besitzt, sondern sind als Kürzel für die beiden Strukturen gedacht. Die fcc-111 Struktur besteht aus 14 Atomen, d.h. einer Einheitszelle in allen drei Raumrichtungen. Die fcc-333 Struktur besteht aus 172 Atomen und damit aus 3 Einheitszellen in allen drei Raumrichtungen.

Im Experiment wurden zwei Konstellationen betrachtet: Bestrahlung von Aufdampfschichten mit leichten ($He^+$) und mit schweren ($Ar^+$) Ionen. Diese Konstellationen unterscheiden sich durch die vom Stoßereignis in der Probe deponierte Energiemenge.

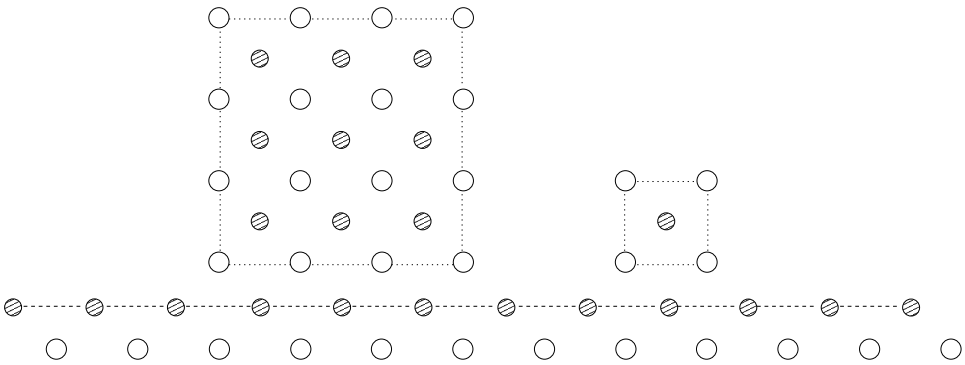


Abbildung 7.1: Schnitt durch die in der Simulation verwendeten zwei unterschiedlichen Kristallitgrößen (links fcc-333, rechts fcc-111) auf einer Oberfläche.

Außerdem stoßen bei der vorliegenden Schichtdicke die Helium-Ionen maximal einmal mit einem Atom der Insel. Im Gegensatz dazu werden von den Argon-Ionen mehrere nukleare Stöße beim Durchqueren der Schicht ausgeführt.

1. Die Bestrahlung mit leichten Ionen wurde durch Aufprägen eines Impulses eines einzigen Atoms des Modellkristalls auf der Oberfläche simuliert. Dabei werden sehr kleine Energien in der Probe deponiert.

2. Die Bestrahlung mit schweren Ionen wurde durch die Injektion eines weiteren Atoms der gleichen Sorte wie der Modellkristall, also eines Cu-Atoms, - allerdings mit großem Impuls - auf verschiedenen geradlinigen Bahnen durch den Kristall modelliert. Dabei werden große Energien in der Probe deponiert und zudem viele Atome angestoßen, was zu drastischen Konfigurationsänderungen der Atome des Modellkristalls führt.

## 7.2 Durchführung der Simulationsrechnungen

Um Einsicht in die den Experimenten zu Grunde liegenden Mechanismen zu erhalten, wurde eine Molekulardynamik-Simulation mit Modellcharakter erstellt. Ziel der Simulation ist es zu zeigen, welche Arten von Morphologieänderungen der Festkörperinseln durch Ionenbestrahlung auftreten können. Einführende Literatur zum Thema Molekulardynamik findet man unter anderem in den Büchern von Allen und Tildesly [All 87], Haberlandt [Hab 95] und Rapaport [Rap 95].

Bei einer Molekulardynamik-Simulation für das System Wismut auf Silizium stößt man zunächst auf das Problem, dass weder für Wismut noch für die Wechselwirkung zwischen Wismut und Silizium gute Potentiale existieren. Die Beschaffung geeigneter Potentiale ist sehr zeitaufwendig und würde den Rahmen dieser Dissertation zweifellos sprengen. Außerdem würde man bei der Verwendung von einfachen Paarpotentialen sicher auf Schwierigkeiten stoßen, da die Bindung, wie z.B. die rhomboedrische Kristallstruktur von Wismut zeigt, stark kovalenten Charakter besitzt. Daher wurde ein einfacheres Modellsystem gewählt. Dieses Modellsystem sollte ein flächenzentriertes Gitter besitzen. Ein gut bekanntes Potential ist für das flächenzentrierte Metall Kupfer vorhanden. Dieses wurde daher zur Berechnung des Modellsystems herangezogen. Als Substratmaterial wurde ebenfalls Kupfer gewählt, wobei - wie schon oben angemerkt

- die Position der Cu - Atome festgehalten und die Bindung zu den (Kupfer-) Inseln abgeschwächt wurde.

Ebenfalls schwierig war das Anpassen der Simulation an die Tatsache, dass keine periodischen Randbedingungen vorliegen. Das Betrachten von Oberflächen verletzt die periodischen Randbedingungen des Rechenmodells. Gleiches gilt für auf Oberflächen aufsetzende Inseln. Daher müssen spezielle Potentiale, wie das hier verwendete "embedded atom" Potential für Kupfer, eingesetzt werden.

Zielvorgabe der Rechnungen war die Klassifizierung der bei Bestrahlung einer Insel auftretenden Morphologieänderungen. Dazu wurden die Simulationsergebnisse visualisiert. Durch die Visualisierung der berechneten Koordinaten der Atome dieser Insel wurden mit dem Rechner Videofilme erzeugt, die das Verhalten der einzelnen Atome zeigen. Durch die Vorgabe der Erzeugung von Filmen wurden allerdings konstante Zeitschritte für die Berechnung vorgegeben. Dadurch konnte kein Algorithmus mit variablen Zeitschritten verwendet werden, der den Beobachtungszeitraum erweitert hätte.

## 7.3 Theoretische Grundlagen der Molekulardynamik

Molekulardynamik (MD) - Simulationen werden zur Berechnung der Eigenschaften von Vielteilchensystemen benutzt. Üblicherweise sind flüssige Systeme das bevorzugte Anwendungsgebiet. Bei kristallinen Festkörpern kommt erschwerend hinzu, dass die Teilchen auf bestimmten Gitterplätzen sitzen und diese relativ weit voneinander entfernt sind. Wird in einem Stoßprozeß ein Teilchen aus seinem Gitterplatz gestoßen, so sind typischerweise die Flugzeit des herausgestoßenen Atoms bis zu einer erneuten Wechselwirkung mit anderen Gitteratomen gegen die Vibrationsfrequenz der anderen Atome sehr kurz.

Eine Molekulardynamik Simulation läuft dann folgendermaßen ab: Für alle Atome $i$ werden die klassischen Bewegungsgleichungen nach Newton $m_i\ddot{r}_i = F_i$ numerisch integriert. Dabei ist $m_i$ die Masse, $\ddot{r}_i$ die Beschleunigung und $F_i$ die daraus resultierende Kraft auf das Atom Nummer $i$. Für die Kraftkomponenten gilt dabei $F_i = -\partial U/\partial r_i$. $U(r_i)$ ist dabei das Wechselwirkungspotential zwischen den betrachteten Atomen. Je nach verwendetem Wechselwirkungspotential $U$ können die Eigenschaften eines Gases, einer Flüssigkeit oder eines Festkörpers modelliert werden. Aus den Beschleunigungen der Teilchen $\ddot{r}_i$ werden mit Hilfe eines Algorithmuses (siehe unten) die Geschwindigkeiten und die Orte berechnet.

Aus dem obigen Abriß der Methode werden die Schwierigkeiten und Probleme einer MD-Simulation deutlich:

1. Üblicherweise liegen die Zeitschritte $\Delta t$ in der Größenordnung von Femtosekunden ($10^{-15}$s), sind also wesentlich kleiner als typische Schwingungsdauern. Die Größe der Zeitschritte werden je nach verwendetem Potential und kinetischer Energie des Systems gewählt. Die Zeitschritte der Simulation sollten möglichst klein gewählt werden, da dies direkt die Genauigkeit der Teilchen-Trajektorien beeinflußt. Dies steht im Gegensatz zum Wunsch, möglichst große Zeitschritte zu wählen, um so längere Simulationszeiten in gleicher Rechenzeit berechnen zu können.

2. Der jeweils verwendete Algorithmus besteht aus unterschiedlichen Näherungen, die durch Taylorenwicklung neben den diskreten Zeitschritten $\Delta t$ selbst Fehler in die Berechnung der Koordinaten einfließen lassen. Um die Rechnung effizient zu halten, sollte der Algorithmus nur aus sehr wenigen und schnell vom Rechner

abzuarbeitenden Befehlen bestehen, weshalb auf höhere Terme der Taylorentwicklung verzichtet wird (siehe unten).

3. Die Wechselwirkungspotentiale $U$ werden in der Regel folgendermaßen auf semiempirischem Weg berechnet: Experimentelle Daten aus Streuexperimenten und Spektroskopie werden an theoretische Modelle wie z.B. physikalische Strukturmodelle angepaßt. Die so gefundenen Potentiale gelten daher nur in einem begrenzten Bereich des Phasendiagramms.

### 7.3.1 Velocity-Verlet-Algorithmus

Einer der einfachsten Algorithmen zur Integration der Newtonschen Differentialgleichungen ist der sogenannte Verlet-Algorithmus. Man betrachtet dazu die Koordinaten $\overrightarrow{r}_i(t)$der Teilchen zu den Zeitpunkten: $t$, $t-\Delta t$, und $t+\Delta t$. Durch Taylor-Entwicklung erhält man die Relationen:

$$\vec{r}_i\left(t+\Delta t\right)=\vec{r}_i\left(t\right)+\vec{v}_i\Delta t+\frac{\Delta t^2}{2}\ddot{r}_i\left(t\right)+...$$

$$\vec{r}_i\left(t-\Delta t\right)=\vec{r}_i\left(t\right)-\vec{v}_i\Delta t+\frac{\Delta t^2}{2}\ddot{r}_i\left(t\right)+...$$

Addiert man beide Gleichungen, so heben sich alle ungeraden Potenzen von $\Delta t$ bis zur dritten Ordnung weg und man erhält:

$$\vec{r}_i\left(t+\Delta t\right)=2\vec{r}_i\left(t\right)-\vec{r}_i\left(t-\Delta t\right)+\Delta t^2\ddot{r}_i\left(t\right)$$

D.h. die Koordinaten $\overrightarrow{r}_i(t)$der Teilchen zum Zeitpunkt $t+\Delta t$ errechnen sich aus den Koordinaten zum Zeitpunkt $t$ und $t-\Delta t$ und den Beschleunigungen $\ddot{r}_i\left(t\right)$. Dieser Algorithmus wird als Verlet-Algorithmus bezeichnet. Die Geschwindigkeit der Teilchen (zum Zeitpunkt $t$) wird aus folgender Zentraldifferenz berechnet:

$$\vec{v}_i\left(t\right)=\frac{\vec{r}_i\left(t+\Delta t\right)-\vec{r}_i\left(t-\Delta t\right)}{2\Delta t}$$

Durch Umformen erhält man die velocity-Version des Verlet-Algorithmus. In dieser Version werden Ort und Geschwindigkeit wieder zum gleichen Zeitpunkt $t+\Delta t$ berechnet.

$$\vec{r}_i\left(t+\Delta t\right)=\vec{r}_i\left(t\right)+\Delta t\vec{v}_i\left(t\right)+\frac{\Delta t^2}{2m_i}\vec{F}_i\left(t\right)$$

$$\vec{v}_i\left(t+\Delta t\right)=\vec{v}_i\left(t\right)+\frac{\Delta t}{2m_i}\left[\vec{F}_i\left(t\right)+\vec{F}_i\left(t+\Delta t\right)\right]$$

Im Simulationsprogramm wurde der letztgenannte Algorithmus verwendet, da er eine ausgezeichnete Stabilität des Mittelwerts der Gesamtenergie aufweist. Der momentane Wert der Gesamtenergie kann allerdings durch Algorithmusfehler schwanken. Andere Algorithmen, die eine genauere Berechnung des Momentanwertes der Gesamtenergie erlauben, haben den Nachteil, dass der Mittelwert der Gesamtenergie mit der Zeit wegdriftet. Allerdings kann die Genauigkeit jedes Algorithmus durch die Wahl der Größe der Zeitschritte $\Delta t$ beeinflußt werden. Wird $\Delta t$ zu groß gewählt, so schwankt die mittlere Energie des Systems im Lauf der Zeit stark. Als ausreichende Genauigkeit

wird eine maximale Abweichung der Gesamtenergie von ihrem Mittelwert um weniger als 1 % angesehen.

Die auf ein Atom an der Stelle $\overrightarrow{r}_i$ wirkende Kraft $\vec{F}_i$, welche durch die umliegenden Atome ausgeübt wird, wird aus dem Potential $U_i(\overrightarrow{r}_i)$durch Gradientenbildung errechnet.

### 7.3.2 Embedded-Atom-Method (EAM) Potentiale

In einfachen Molekulardynamik-Simulationen von Flüssigkeiten werden oft Paarpotentiale verwendet. Dabei wird nur die Wechselwirkung zwischen zwei einzelnen Atomen bzw. Molekülen berücksichtigt. Für Festkörper sowie für Oberflächen ist diese Art der Beschreibung nur unzureichend geeignet. Besitzt ein System delokalisierte elektronische Zustände wie beispielsweise Metalle, muss zum Paarpotential der Beitrag des umgebenden Mediums berücksichtigt werden. Diese Methode wurde von Friedel [Fri 52] entwickelt. Berücksichtigt man, dass der Hauptbeitrag der Kohäsionsenergie des Systems vom freien Elektronengas herrührt, kann die Gesamtenergie eines solchen Systems folgendermaßen geschrieben werden:

$$E\left(\left\{\vec{R}_i\right\}\right) = \frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\sum_{j\neq i}^{N}\Phi_{ij} + \sum_{i}^{N} G_i\left(\sum_{j\neq i} f\left(\vec{r}_{ij}\right)\right)$$

Dabei sind $\vec{R}_i$ die Ortsvektoren der einzelnen, in der Simulation betrachteten Atome. Die Embedding-Energien $G_i$ sind Funktionale einer Summe aus Potentialbeiträgen $f\left(\vec{r}_{ij}\right)$ der Nachbaratome $j$. Die Paarpotentiale $\Phi_{ij}$ beschreiben die elektrostatische Wechselwirkung der Ionenrümpfe. Diese Potentiale sind kugelsymmetrisch um die entsprechende Atomkerne. Die Summation über $i$ und $j$ laufen über alle Atome der Simulation. Durch die Generalisierung des Embedding-Energieterms können auch metallische Systeme mit inhomogenem Embedding-Medium wie beispielsweise Oberflächen oder Grenzflächen beschrieben werden.

Dieser Ansatz wurde von Finnis und Sinclair [Fin 84] auf die Übergangsmetalle angewandt. Auch hier war die Ausgangskonfiguration für die Gesamtenergie die Kombination eines N-Teilchenpotentials $U_N$ und eines zentralen Paarpotentials $U_P$: $U_{tot} = U_P + U_N$.

Das N-Körperpotential wurde rein empirisch als Kohäsionsfunktion der Form $U_N = -A\sum_i f\left(\rho_i\right)$ eingeführt. Der neue Ansatz war hier die Einführung einer speziellen Embedding-Funktion $f\left(\rho\right) = \sqrt{\rho}$. Die Wahl fiel auf die Wurzelfunktion, da dann der Ausdruck $\rho_i = \sum_j \Phi\left(R_{ij}\right)$ mit den folgenden drei verschiedenen Modellen erklärt werden kann:

1. $\rho_i$ kann als Quadratsumme der Überlappintegrale aus der tight-binding Theorie interpretiert werden, wie von Masuda und Sato [Mas 81] vorgeschlagen

2. $\rho_i$ kann als starre Superposition der lokalen elektronischen Ladungsdichten an den Atompositionen $i$ der atomaren Ladungsdichte $\Phi$ angesehen werden wie von Daw und Baskes [Daw 83] vorgeschlagen

3. $\rho_i$ kann wie von Finnis und Sachdev [Fin 76] bemerkt als Maß der lokalen Zustandsdichten interpretiert werden

Die von Finnis und Sinclair favorisierte Interpretation der einzelnen Potentialbestandteile ist die folgende: $U_N$ repräsentiert die Bandenergie, die bindende Eingenschaften besitzt. $U_P$ dagegen stellt die abstoßende Kern-Kern Wechselwirkung dar.

### 7.3.3 Foreman-Potential für Kupfer

Wie oben schon beschrieben wurde Kupfer als Modellsubstanz für die Simulation ausgewählt. Für metallische Systeme wurde von Finnis und Sinclair [Fin 84] eine Vereinfachung der EAM-Methode entwickelt. Darauf aufbauend erarbeitete Ackland [Ack 87] eine Spezialisierung für Edelmetalle und Nickel.

Der prinzipielle Ansatz von Ackland für die Gesamtenergie $E_i$ eines Atoms $i$ lautet:

$$E_i = -\sqrt{\left(\sum_j \Phi_{ij}\left(\vec{r}_{ij}\right)\right)} + \frac{1}{2}\sum_j V_{ij}\left(\vec{r}_{ij}\right)$$

Dabei ist $\sum_j \Phi$ der Embedded-Anteil und $V_{ij}$ ein Paarpotential und $\vec{r}_{ij}$ der Abstandsvektor der Atome $i$ und $j$. Die auftretenden Summen laufen jeweils über alle Atome des Systems. Durch Vorgabe der physikalischen Parameter spezieller Materialien konnte Ackland die Funktionen $V\left(r\right)$ und $\Phi\left(r\right)$ bestimmen. Die dabei verwendeten Parameter waren die Gitterkonstante, die elastischen Konstanten und die Kohäsionsenergie. Die Funktionen wurden als kubische Splines dargestellt. Das dabei erhaltene Potential liefert die höchste Stablilität bei einer fcc-Konfiguration. Weiter stimmen die Bildungsenergien für Leerstellen und Zwischengitteratome sehr gut mit den experimentellen Werten überein. Dieses Potential ist außerdem gut geeignet, um Oberflächen zu beschreiben. Das Potential beschreibt korrekt (im Prozentbereich) den reduzierten Gitterabstand der obersten Schichten. Dies kann nicht durch die Verwendung von Paarpotentialen allein erreicht werden.

Das von Foreman [For 92] verbesserte EAM-Potential setzt auf dem von Ackland entwickelten Mehrkörperpotential auf. Das Ackland-Potential wurde entwickelt für Wechselwirkungsenergien deutlich unter 80 eV. Für höhere Energien liefert es falsche Ergebnisse. So z.B. sehen schnelle Teilchen in der Simulation keine Wechselwirkung mit den Atomen mehr. Um dieses Problem zu überwinden wurde von Foreman das Paarpotential $V\left(r\right)$ um einen Exponentialterm erweitert. Der zusätzliche Term besitzt die Form eines Born-Mayer-Potentials und liefert nur für Atomabstände kleiner als der Abstand zu den nächsten Nachbarn ($r = a/\sqrt{2} \approx 0,7071068 \cdot a$, $a$ :Gitterkonstante) einen Beitrag. Aus Rechenzeitgründen wurde die Berechnung nur bis zu den übernächsten Nachbarn des jeweiligen Atoms durchgeführt.

Die einzelnen Terme von $V\left(r\right)$ und $\Phi\left(r\right)$ des Foreman-Potentials setzen sich im wesentlichen aus kubischen Splines zusammen. Die Splines werden mittels der Heavyside-Funktion $\Theta\left(x\right)$ auf Atomabstände kleiner als gewisse Cutoff-Radien $r_k$ begrenzt.

Der Paarpotential-Energieterm für Kupfer des Foreman-Potentials ist in Einheiten von eV bei Vorgabe des Atomabstands $r$ in Einheiten der Gitterkonstanten $a$ für Kupfer mit $a = 3,615$ Å angegeben und lautet wie folgt:

$$\begin{aligned} V\left(r\right) \quad = \quad & \sum_{k=1}^{5} A_k \left(r_k - r\right)^3 \cdot \Theta\left(r_k - r\right) + C\left(\exp\left(x\right) - 1 - x - \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!}\right) \\ & \cdot A_6 \left(r_6 - r\right)^3 \cdot \Theta\left(r_6 - r\right) \end{aligned}$$

wobei folgende 'best-fit' Werte im Simulationsprogramm verwendet wurden:
$C = 0,026$ eV, $x = D\left(r_6 - r\right)$ mit $D = 52$ nm$^{-1}$

Die Parameter $A_k$ und $r_k$ sind in den Einheiten eV bzw. relative Länge (normiert auf $a$) angegeben und lauten:

| $A_1$ | $A_2$ | $A_3$ | $A_4$ | $A_5$ | $A_6$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 29,059214 | - 140,05681 | 130,07331 | - 17,48135 | 31,82546 | 42,5 |

| $r_1$ | $r_2$ | $r_3$ | $r_4$ | $r_5$ | $r_6$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,2247449 | 1,1547054 | 1,1180065 | 1,0000000 | 0,8660254 | 0,7071068 |

Der EAM-Term $\Phi(r)$ des Foreman-Potentials ist in Einheiten von $\mathrm{eV}^2$ bei Vorgabe des Atomabstands in Einheiten der Gitterkonstanten $a$, für Kupfer $a = 3,615$ Å angegeben und lautet wie folgt:

$$\Phi(r) = \sum_{k=1}^{2} B_k (R_k - r)^3 \cdot \Theta(R_k - r)$$

Im Simulationsprogramm wurden die folgenden Parameter benutzt:
$B_1 = 9,806694\ \mathrm{eV}^2$, $B_2 = 16,774638\ \mathrm{eV}^2$, $R_1 = 1,2247449$ und $R_2 = 1,0$; $R_1$und $R_2$ in relativen Einheiten.

Um zu prüfen, ob das Potential vernünftige Resultate liefert, wurden verschiedene physikalische Parameter des Kupfergitters berechnet. Ein Wert war die Kohäsionsenergie von Kupfer. Das vom Potential gelieferte Resultat von 3,51935 eV als Kohäsionsenergie deckt sich gut mit dem experimentellen Wert von 3,518 eV laut Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys [Pea 67]. Laut Theorie sollte der Druck im Material verschwinden, d.h. das Material sollte kräftefrei sein. Die Simulationsrechnung liefert jedoch einen Wert von -8,78002·$10^{-8}$eV/Å$^3$. Dieser Wert liegt sehr nahe bei Null. Die Abweichung resultiert im wesentlichen aus der Rechenungenauigkeit des Programms.

## 7.4 Beschreibung des Simulationsprogramms

Als Grundlage für die MD-Simulation wurde ein Beispielprogramm von Rapaport [Rap 95] benutzt. Bei klassischen MD-Simulationen ist die Grundlage für die Berechnung der Teilchenorte zu bestimmten Zeitpunkten das verwendete Potential. Als Potential wurde hier das oben beschriebene Embedded Atom Method (EAM) Potential für Kupfer von Foreman verwendet. Da das Verhalten einer Insel auf einer Oberfläche modelliert werden soll, können keine - wie sonst in der Molekulardynamik üblich - periodischen Randbedingungen verwendet werden.

Im Programm wurden wie schon oben bemerkt (siehe Abbildung 7.1) zwei verschiedene Substrat-Insel Konfigurationen verwendet: zum einen ein Würfel der Kantenlänge $3a$ (also bestehend aus 27 Elementarzellen) und zum anderen der kubisch flächenzentrierte Einheitswürfel. Damit sollten große und kleine Inseln simuliert werden. Zu Beginn des Programmes werden die Koordinaten der Insel- und Oberflächenatome eingelesen. Anschließend folgt die Definition einiger für die Simulation nötiger Parameter. Danach werden über die Kraftberechnungsroutine die Beschleunigungen initialisiert. Nun beginnt die Hauptschleife. Die Hauptschleife besteht aus einer alternierenden Folge von Durchläufen der Velocity-Verlet- und der Kraftberechnungs-Routinen. Nach der Kraftberechnung wird jeweils die kinetische und potentielle Energie der Teilchen protokolliert. Die Hauptschleife wird beendet, wenn die vorgegebene Anzahl an Zeitschritten ausgeführt wurde.

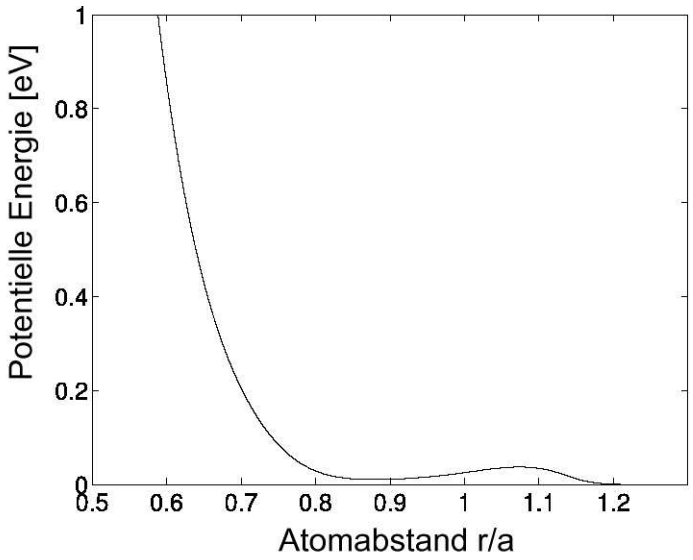



Abbildung 7.2: In der Simulation verwendetes Foreman Potential. Auf der Hochachse ist die Potentialstärke, nach rechts der Atomabstand in Einheiten von Gitterabständen aufgetragen.

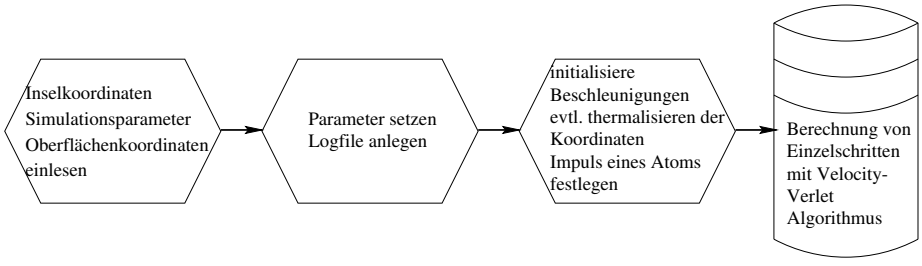



Abbildung 7.3: Schematisches Ablaufdiagramm des Simulationsprogramms

### 7.4.1 Ablauf eines Rechengangs

In einem Rechengang wird jeweils die Konfiguration, die in der Eingabedatei des Simulationsprogrammes festgelegt wird, berechnet. Über Koordinatendateien werden Insel- und Oberflächenatomanordnungen eingelesen. In der Eingabedatei wird dazu jeweils festgelegt mit welchen Parametern ein Relaxationslauf, ein Leichtionen- oder ein Schwerionenstoß gerechnet werden soll. Die Resultate der Simulationsrechnung, das sind die Koordinateninformationen der Inselatome für jeden Zeitschritt, werden wiederum in einzelne Dateien ausgegeben und können nach der Berechnung weiter ausgewertet werden. Zur Auswertung der Simulationsausgabedateien werden die Koordinatenkonfigurationen der Insel- und der Oberflächenatome über geeignete Hilfsprogramme visualisiert, aber auch die radiale Paarkorrelation berechnet.

### 7.4.2 Eingabedatei

Das Programm besitzt mehrere über eine Eingabedatei zu ändernde Parameter. Die jeweils festgelegten Parameter einer Simulation unterscheiden sich allerdings bei Durchführung eines Leicht- oder Schwerionenstoßes. Der Name der Eingabedatei setzt sich aus «programmname» und der Kennung «.in» zusammen. Das Format der Eingabedatei ist fest vorgegeben. Wenn am Anfang einer Zeile das Zeichen # steht, so wird die Zeile als Kommentar behandelt und ignoriert. Die vom Benutzer frei wählbaren Parameter müssen alle in einer Zeile stehen und werden genauer im Anhang erklärt.

### 7.4.3 Ausgabedateien des Simulationsprogrammes

Das Simulationsprogramm erzeugt als Ausgabe einen Satz Dateien. Neben den Koordinaten der Inselatome, die periodisch ausgegeben werden, werden ein oder zwei weitere Dateien angelegt. Die immer angelegte Datei «programmname.log» enthält alle Angaben über Eingabeparameter für den jeweiligen Simulationslauf. Außerdem sind Werte der kinetischen und potentiellen Energie für einzelne Zeitschritte protokolliert. Wenn Teilchen der Insel im Lauf der Simulation sich von der Insel ablösen, werden diese Atome in einer Datei mit dem Namen «programmname.esc» protokolliert. Da nicht immer Atome aus der Insel emittiert werden, wird diese Datei auch nicht in jedem Simulationslauf angelegt. Die Koordinatendateien enthalten die Atomkoordinaten aller Teilchen sowohl der Insel- wie auch Oberflächenatome. Für jedes Atom wird zusätzlich der Betrag der Geschwindigkeit aufgezeichnet. Diese Koordinatendateien werden zur späteren Visualisierung verwendet.

### 7.4.4 Visualisierung der Simulationen

Ziel der Visualisierung ist ein Film einer kompletten Simulation. Zuerst wurden von jedem Koordinatensatz der Inselatome eines Zeitschrittes ein Einzelbild erzeugt. Diese Einzelbilder wurden dann zu einem Computerfilm animiert. Die genaue Vorgehensweise dabei wird im Anhang erläutert.

## 7.5 Relaxationsrechnungen

Die von der Simulation erzeugten Koordinatensätze sind stark von den in der Eingabedatei gewählten Parametern abhängig. Die Anfangskoordinaten einer Insel auf einer Oberfläche unterscheiden sich nämlich erheblich von denen eines freien Clusters und

den theoretischen Koordinaten einer fcc-Struktur, da kleine Cluster sich zusammenziehen. Läßt man eine kleines Cluster ungestört relaxieren, kann die dabei freigesetzte Energie bis zum Verdampfen des Clusters führen. Die Cluster mussten daher kontrolliert relaxiert werden. Um die relaxierten Koordinaten der Cluster zu erhalten, wurden Relaxationsrechnungen durchgeführt. Bei diesen Relaxationsrechnungen wurde kein Atom mit einem äußeren Impuls beaufschlagt. Statt dessen wurden jeweils für eine bestimmte Wahl der Eingabeparameter die zeitliche Entwicklung der Teilchenorte über viele Millionen von Zeitschritten verfolgt. Teilweise wurden die Cluster gekühlt, um die bei der Relaxation anfallende Energie abzuführen.

Die Ergebnisse der Relaxationsrechnungen sind im Folgenden zusammengestellt:

### 7.5.1 Kühlen

Gekühlt werden nur Atome bis zu einem maximalen Abstand von der Oberfläche, auf der die Insel sich befindet. Die Kühlung wird durch einen Kühlfaktor $f \leq 1$ realisiert. Zur Kühlung der Atome werden die Geschwindigkeiten der Atome mit diesem Kühlfaktor multipliziert. Die Kühlung ist außerdem von der Entfernung des Atoms von der Oberfläche abhängig. Je kleiner der Kühlfaktor gewählt wird, umso rascher wird die Insel relaxiert. Dies führt im Extremfall dazu, dass bei Beaufschlagung eines Atoms mit einem kleinen Impuls dieser praktisch sofort verschwindet. Solche Fälle treten bei Kühlfaktoren kleiner 0,98 auf. Wird der Kühlfaktor dagegen zu groß gewählt, kann der Fall eintreten, dass die unrelaxierte Insel auf der Oberfläche infolge der freiwerdenden Relaxationsenergie nicht mehr zusammenhält und sich auflöst (verdampft). Dies ist allerdings auch von der Wahl des Zeitinkrements abhängig. Dieser Effekt der Auflösung des Systems wird zum Beispiel ab Kühlfaktoren von größer 0,99995 bei Zeischritten von 3 fs beobachtet.

Die Kühlung an sich stellt allerdings keine völlig willkürliche Annahme dar. Eine reale Oberfläche wirkt für eine wachsende Insel ebenfalls als Wärmesenke.

### 7.5.2 Wechselwirkungspotential

Im Experiment wurde Wismut auf Silizium aufgedampft. Der Ablauf dieses Aufdampfprozesses, und damit auch das Vorkommen und die Form von Inselstrukturen, wird durch die interatomaren Wechselwirkungspotentiale der beteiligten Elemente beschrieben. Es existiert bis jetzt kein für die Simulationrechnung taugliches Wechselwirkungspotential für Wismut und Silizium. Die Berechnung von Wechselwirkungspotentialen zwischen unterschiedlichen Atomen (wie Wismut und Silizium) ist aufwendig und würde eine eigene Dissertation erfordern. Daher wurde in den Simulationsrechnungen, die Modellcharakter besitzt, als Wechselwirkungspotential das Embedded-Atom Potential von Kupfer verwendet. Im Modell wird der Unterschied der interatomaren Wechselwirkung zwischen den Atomen der Insel und den des Substrats durch unterschiedlich große Potentiale realisiert.

### 7.5.3 Zeitschrittgröße

Um die Randeffekte der Oberfläche richtig zu beschreiben, müssen die Zeitschritte klein gewählt werden. Bei Relaxationsläufen muss das Zeitinkrement in der Größenordnung von 0,3 fs oder kleiner angesetzt werden. Werden die Zeitschritte größer gewählt, so kann sich die Insel, wie oben beschrieben, vollständig auflösen. Um diesen

unerwünschten Effekt zu erhalten, muss dann allerdings zusätzlich der Kühlfaktor genügend groß gewählt werden.

### 7.5.4 Durchführung von Relaxationsrechnungen

Um bei den Produktionsläufen der Simulation möglichst eine relaxierte Struktur zur Verfügung zu haben, wurden Vorversuche zur Relaxation der Inseln auf einer Oberfläche durchgeführt. Je nach gewähltem Kühlfaktor und Oberflächen-Potentialstärke erhält man in den Relaxationsrechnungen teilweise unterschiedliche Endstrukturen der Insel auf der Oberfläche.

Die Ausgangskonfiguration einer Insel in einem Relaxationslauf war dabei eine ideale fcc-Struktur (siehe Abbildung 7.1). Diese ideale Insel wurde auf einer starren und ebenso idealen (100)-orientierten Oberfläche aus demselben fcc-Material positioniert. Die Insel wird dadurch an der 'Unterseite' gekühlt. Je nach Stärke der Kühlung können sich die resultierenden Inselstrukturen unterscheiden. Zu starkes kühlen führt zum Einfrieren der Struktur, zu schwache zum Verdampfen.

Relaxationsrechnungen wurden nun für unterschiedliche Wahl der drei folgenden Parameter durchgeführt:

1. Die Kühlfaktoren wurden zwischen 1 und 0,96 variiert. Dies entspricht keiner bis überkritischer Dämpfung.

2. Die Oberflächen-Potentialstärke wurde zwischen 0,4 und 0,8 der normalen Kupfer - Kupfer Wechselwirkung variiert.

3. Die Zeitschrittgröße wurde zwischen 0,1 fs und 3 fs variiert.

Ohne Kühlung der Inselatome ($f = 1$) lösen sich die Inseln auf der Oberfläche auf. Verwendet man dagegen Kühlfaktoren kleiner als eins, relaxieren die Inseln in einen definierten Endzustand. Die kinetische Energie der Insel geht bei einer Relaxationsrechnung asymptotisch gegen Null.

Trägt man die kinetische Energie oder die daraus berechnete Temperatur der Atome einer Insel als Funktion der Zeit auf, so durchläuft die kinetische Energie unter Umständen ein Maximum. Das Auftreten dieses Maximums hängt von der Wahl des Kühlfaktors und der Oberflächen-Potentialstärke ab. Dabei geht die kinetische Energie des Systems nach Erreichen des Maximums nur bei kleineren Kühlfaktoren wieder auf Null zurück. Abhängig von der Größe des Kühlfaktors tritt das Maximum nach einer bestimmten Anzahl von Zeitschritten auf. Die Höhe und die Halbwertsbreite wird ebenfalls durch den Kühlfaktor bestimmt.

Für einen 3x3x3 Kristallit sind die ungestörte relaxierte (Abbildung 7.4) und eine auf einer Oberfläche relaxierte Struktur (Abbildung 7.5) nachfolgend dargestellt. Dabei sind deutliche Einflüße der Oberfläche auf den Kristallit zu erkennen. Die Atome des Kristallites, die an den Ecken am entferntesten von der Oberfläche sitzen, haben einen verringerten Gitterabstand. Dadurch werden die Ecken des Würfels abgerundet und der Kristallit insgesamt kompakter.

Es sei angemerkt, dass auch die ungestörte Konfiguration relaxiert wurde. Die Koordinaten der Atome sind gegenüber den Ausgangskoordinaten geändert (s.u.). Dies ist in der Abbildung aber nicht zu erkennen, da diese Änderngen zu klein sind.

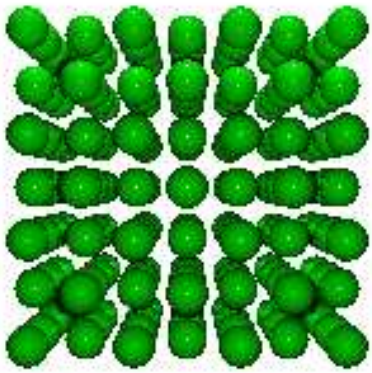


Abbildung 7.4: Räumliche Struktur eines 3x3x3 Kristallites bestehend aus 172 Atomen - relaxiert, als freier Cluster (ohne Oberfläche)

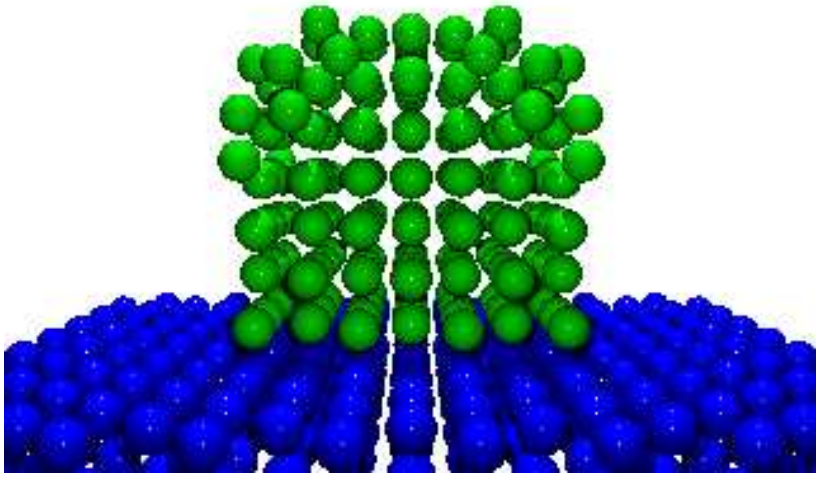


Abbildung 7.5: Seitenansicht eines auf einer (100)-Oberfläche (unten im Bild) relaxierten 3x3x3 Kristallites bestehend aus 172 Atomen

**Freie Cluster** In einem ersten Schritt wurde bei der Erstellung der Simulation das Verhalten von freien Clustern, d.h. von Clustern frei im Raum, berechnet. Die dabei verwendete Clustergröße betrug drei Einheitszellen pro Raumrichtung, d.h. 172 Ato-

me. Die Relaxation, ausgehend von der theoretischen Struktur, d.h. von der Struktur eines unendlich ausgedehnten Kupfer Kristalls, wurde hierbei ohne irgendwelche Kühlung folgendermaßen errechnet. Die relaxierte Struktur unterscheidet sich von der theoretischen dadurch, dass die Gitterabstände von der Mitte zur Außenseite des Clusters abnehmen. Startet man die Simulation mit der theoretischen Struktur, d.h. alle Gitterabstände sind gleich groß, so hat das System aufgrund der Kontraktion des Clusters sehr bald einen großen Anteil kinetischer Energie. Die kinetische Energie ist so hoch, dass der Cluster nach wenigen zigtausend Femtosekunden-Zeitschritten auseinanderbricht. Beim Auseinanderbrechen vermindern sich außerdem die Käfte der Atome untereinander. Da die Wechselwirkung der Atome untereinander nur bis zu nächsten Nachbarabständen berechnet werden, können die Atome unter Umständen so schnell auseinander fliegen, dass sie sich rasch außerhalb des Cutoff Radiuses der Simulationsrechnung befinden. Die potentielle Energie erniedrigt sich aber während der anfänglichen Kontraktion der Oberflächen des Clusters. Deshalb existiert ein Zustand zu einem bestimmten Zeitschritt, in dem ein Minimum der potentiellen Energie erreicht wird; danach steigt sie wieder an. Der dazugehörige Koordinatensatz wird als Ausgangskonfiguration für einen erneuten Relaxationslauf mit besser an die Randbedingung der Freien Cluster angepasstem Koordinatensatz verwendet. Das Rechenprinzip der wiederholten Relaxation beruht also darauf, dass beim Neustart nur die Ortskoordinaten eingelesen werden, nicht aber die dazugehörigen Geschwindigkeiten der Atome. Diese werden gleich Null gesetzt. Das Verfahren muss mehrere Male wiederholt ausgeführt werden, bevor eine stabile und damit relaxierte Ausgangskonfiguration des Clusters gefunden ist.

**Cluster auf starrer Oberfläche** Wie bereits oben bemerkt, wurden zwei unterschiedlich große Clusterstrukturen auf der (100)-Cu-Oberfläche untersucht. Ein sehr kleines Cluster aus nur einer Einheitszelle des kubisch flächenzentrierten Kupfer-Gitters (fcc-111), das aus insgesamt 14 Atomen besteht. Läßt man diese Einheitszelle relaxieren, so entwickelt sich daraus eine vierseitige Pyramide (siehe Abbildung 7.6und 7.7). Diese Anordnung folgt den Energieminimierungssätzen der klassischen Mechanik durch Minimierung der Oberfläche. Jedoch wurde auch eine größere Clusterstruktur untersucht. Dabei wurde ein aus jeweils drei Einheitszellen in jeder Raumrichtung bestehender Würfel betrachtet (fcc-333-Cluster, siehe Abbildung 7.4 und 7.5). Die Rechenzeit für diesen aus 172 Atomen bestehenden Würfel ist natürlich sehr viel länger als im Falle der fcc-111-Cluster.

**fcc-111-Cluster** Wie erwähnt, ordnen sich die fcc-111 Cluster auf einer (100)-Cu-Oberfläche ausgehend von einer Würfelform zu einer quadratischen Pyramide um. Die Einflüsse der drei Simulationsparameter Kühlfaktor, Oberflächen-Potentialstärke und Zeitschrittgröße beeinflussen die relaxierte Endstruktur nur in geringem Maße. Nur bei sehr kleinem Kühlfaktor, d.h. sehr großer Kühlleistung, wird die Pyramidenkonfiguration nicht erreicht, da das System vorher schon eingefroren wird. Da die nur aus vierzehn Atomen bestehenden fcc-111-Inseln keine große Vielfalt an Morphologieänderungen unter Ionenbestrahlung ergeben und dabei auch ein extremes Verhältnis von Oberflächenatomen zu Volumenatomen aufweisen, sind sie nur zur Abrundung des Ergebnisses gedacht. Diese Struktur stellt daher einen Grenzfall zur Einatom-Insel dar.

Abbildung 7.6: Räumliche Struktur eines Kristallites bestehend aus einer Elementarzelle in allen drei Raumrichtungen, d.h. aus 14 Atomen - relaxiert ohne Einfluß einer Oberfläche

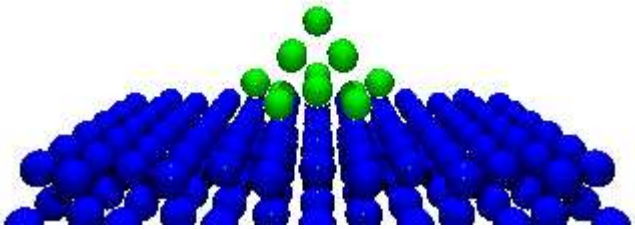


Abbildung 7.7: Seitenansicht einer auf einer (100)-Oberfläche (unten im Bild) relaxierten fcc-111 Struktur bestehend aus 14 Atomen. Hier bildet sich eine typische pyramidenartige Struktur aus.

**fcc-333-Cluster** Die Ausgangsform der fcc-333 Struktur ist in Abbildung 7.4 zu sehen. Um den Einfluß jedes der drei Simulationsparameter Kühlfaktor, Oberflächen-Potentialstärke und Zeitschrittgröße genau studieren zu können, wurden Relaxationsrechnungen mit variierenden Parametern durchgeführt. Die dabei ausgeführten Rechnungen liefen über jeweils viele Millionen Zeitschritte. Notiert wurde dabei die Größe der potentiellen Energie des Clusters in der Endkonfiguration nach Simulationsende ebenso wie die mittlere kinetische Energie zu diesem Zeitpunkt.

Nachfolgend sind in einer Tabelle die Ergebnisse der Relaxationsrechnungen mit einigen ausgewählten Bildern der jeweiligen Endkonfiguration zusammengefaßt. Die Angabe der potentiellen Energie dient als Unterscheidung, ob die Struktur auf der Oberfläche stabil bleibt oder sich aufgelöst hat. Daraus lassen sich empirisch die jeweils optimalen Kühlfaktoren für verschiedene Zeitschrittgrößen bestimmen.

### 7.5.5 Zusammenfassung der Relaxationsrechnungen

Für die oben besprochenen unterschiedlichen Parameter wurden Modellrechnungen durchgeführt. Eine Tabelle mit Auflistung aller Ergebnisse befindet sich im Anhang. Die folgende Zusammenstellung soll den Wertebereich der verwendeten Parametersätze darstellen, innerhalb deren sich stabile Inselkonfigurationen für 3x3x3 Kristallite in der Simulationsrechnung ergaben:

| Zeitschritt | Kühlfaktor | Oberflächen-Insel-WW | Potentialstärke |
|---|---|---|---|
| 3 fs | 0,990000 - 0,999900 | 0,4 - 0,8 | 3,22 [eV] |
| 1 fs | 0,990000 - 0,999950 | 0,4 - 0,8 | 3,23 [eV] |
| 0,3 fs | 0,999900 - 0,999950 | 0,4 - 0,8 | 3,23 [eV] |
| 0,1 fs | 0,999950 - 0,999995 | 0,4 - 0,8 | 3,22 [eV] |

Die typische Simulationsdauer betrug dabei 10 Millonen Zeitschritte (zu 3, 1, 0,3 oder 0,1 Femtosekunden).

Aus diesen Rechnungen ergibt sich der für die Bestrahlungs-Rechnungen verwendete Parametersatz: Kühlfaktor 0,9995, Oberflächen-Insel-Wechselwirkungsfaktor 0,5 und Zeitschrittgröße 3 fs. Bei den Endkonfigurationen für die niedrigeren Kühlfaktoren ist ein sehr schnelles Erstarren der Kristallite zu erkennen. Bei den höchsten Werten ist deutlich zu erkennen, dass die Kristallite auseinander laufen und dabei immer flachere Strukturen ausbilden. Die Wahl der Zeitschrittgröße fiel auf 3 fs, da damit die längsten Simulationszeiträume erzielt werden können, ohne dass sich durch Rundungsfehler signifikante Änderungen im Verhalten ergeben.

### 7.5.6 Auswertung der Relaxationsrechnungen

Die Auswertung der Relaxationsrechnungen wurde unter anderem über die Paarkorrelation der Ortskoordinaten der Inselatome durchgeführt. Dabei wurden die durch die Simulationen erzeugten Ortskoordinaten benutzt. Für die Paarkorrelation wurde folgender Algorithmus benutzt:

1. Der Abstand der am weitesten entfernten Teilchen wird durch 100 geteilt und dient als Rasterweite $\Delta r$ für das entstehende Histogramm

2. Die Abstände der einzelnen Teilchenpaare, d.h. aller Atome der Insel untereinander, werden berechnet

3. Bei einem Atompaarabstand von $r_{ij}$wird das Histogramm an den Stellen $k = \text{int}(\frac{r_{ij}}{\Delta r})$ um ein Ereignis hochgezählt

4. Die Schritte zwei und drei werden für alle Teilchenpaare durchgeführt

Die Paarkorrelation wurde im Anschluß an die Simulation berechnet. Dafür wurde ein weiteres selbst geschriebenes Programm benutzt. Das Programm gibt direkt die Paarabstände und die dazugehörige Häufigkeit der gefundenen Werte als direkt lesbare ASCII-Werte in eine Datei aus.

#### Unrelaxierte Strukturen

**Fcc-111 Cluster** Die entstehenden Strukturen bei einer 14-atomigen fcc-111-Insel sind fast alle zweidimensional und flach. Daher macht eine Auswertung der Radialverteilung hier keinen Sinn. Dennoch entstehen interessante Strukturen, wenn eine fcc-111-Insel in Kontakt mit einer (100)-Oberfläche gebracht wird (s.u.).

**Fcc-333 Cluster** Die flächenzentrierte Struktur, bestehend aus je drei Einheitszellen in allen drei Dimensionen, ergibt folgende Radialpaarverteilung (Abbildung 7.8). Die Häufigkeitsverteilung der Abstände kann durch Deltapeaks beschrieben werden.

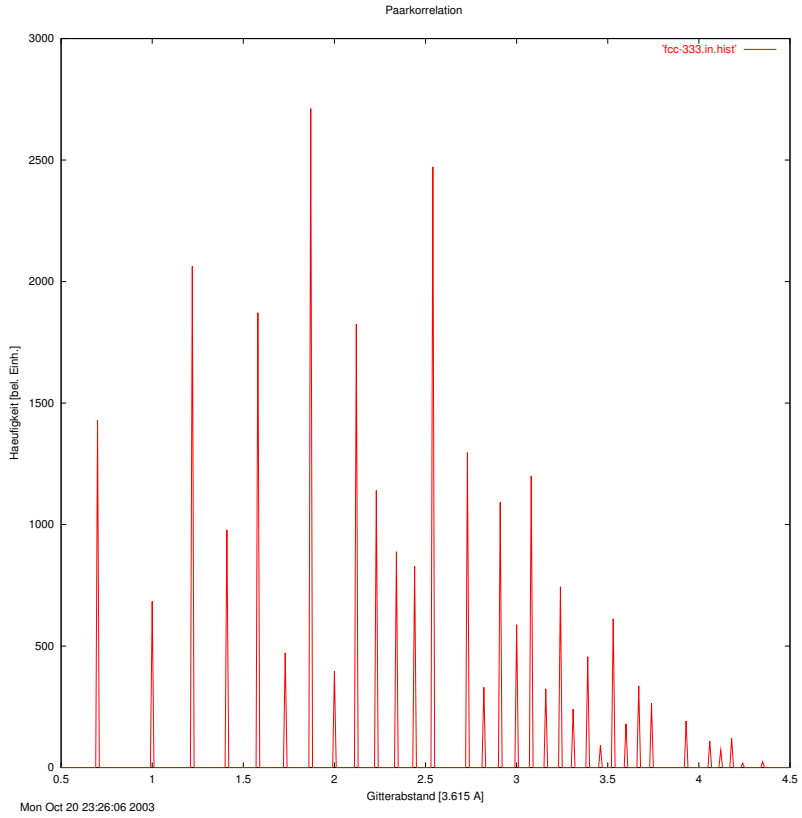



Abbildung 7.8: Radiale Paarverteilungsfunktion eines ungestörten 3x3x3 Kristallites, d.h. ohne Einfluß einer Substratoberfläche. Deutlich sichtbar sind die Delta Peaks an den jeweiligen Gitterplätzen.

Eine genauere Analyse ergibt folgende Abstandsverteilung: $k = \sqrt{\frac{N}{2}}$ mit $N = 1...54$. Der Endwert von 54 ergibt sich dabei direkt aus der zweifachen Anzahl der Einheitszellen (2*3*3*3). Der Faktor zwei ergibt sich aus der Durchführung der Abstandsberechnung in vollen Schleifen über die Atompartner bei der Abstandsberechnung.

**Relaxierte Strukturen** Bei den relaxierten Strukturen ist in Abbildung 7.9 deutlich erkennbar, dass die Deltapeaks der theoretischen fcc-Struktur durch verbreiterte Peaks ersetzt wurden. Dies bedeutet eine geringfügige Umordnung der Atome untereinander. Allerdings wird eine geringe Verbreiterung auch erwartet, da die Umordnung der

Atome der Inseloberfläche zwangsläufig sich in der Abstandsverteilung niederschägt. Zudem ist deutlich sichtbar, dass die Atomabstände geringer sind als bei der nicht relaxierten Struktur. Dies schlägt sich in einer Verschiebung der Peaks zu kleineren Abständen hin nieder. Die Effekte der Verbreiterung und der Verschiebung der Atomabstände werden zudem noch für große Abstände stärker als für kleine.

Bei manchen Parameterstellungen von Zeitschrittlänge, Oberflächen-Potentialstärke und Kühlfaktor tritt folgendes auf. In den jeweiligen Relaxationsläufen nahmen die Atome, von der Ausgangskonfiguration zunächst den Zustand nahezu völliger Unordnung ein, um dann wieder in die anfängliche geordnete Struktur überzugehen. Die nahezu völlige Unordnung kann als der flüssige Zustand der Inselstruktur interpretiert werden. Man kann also bei bestimmten Parameterstellungen direkt das Aufschmelzen und Wiedererstarren des Materials beobachten. Beim Aufschmelzen verschwindet die peakartige Struktur der Paarverteilungsfunktion weitgehend, erscheint aber wieder beim Erstarren.

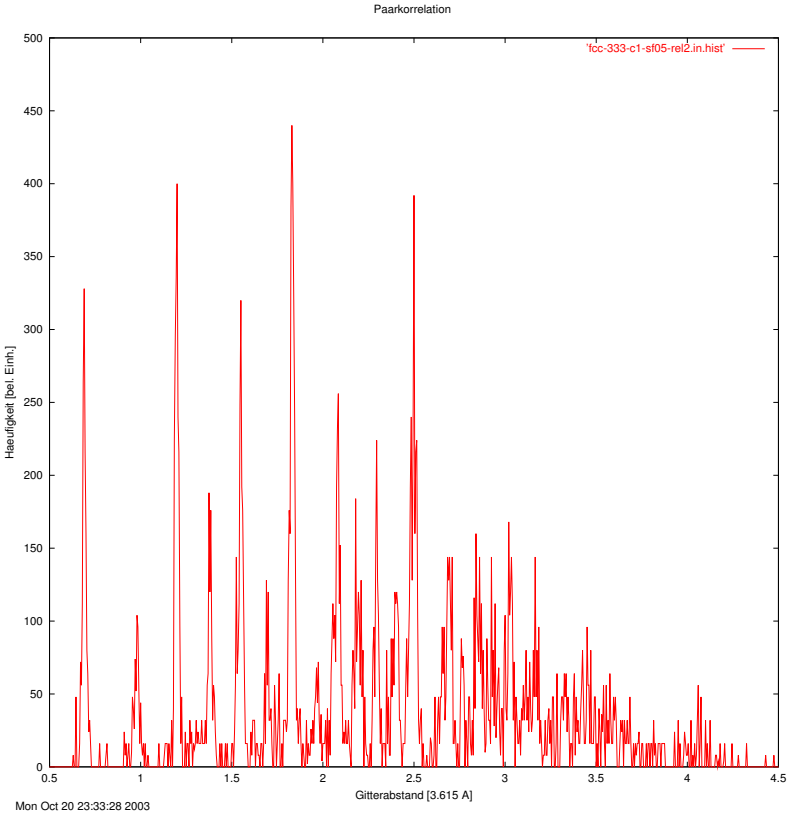



Abbildung 7.9: Radiale Paarverteilungsfunktion eines auf einer Oberfläche gebundenen 3x3x3 Kristallites (siehe Abbildung 7.4). Im Vergleich zu den Delta-Peaks der ungestörten Konfiguration sind die Peaks hier deutlich verbreitert und zu geringeren Abständen hin verschoben. Diese an der Inseloberfläche abgeplattete Struktur der Abbildung 7.4 wurde als Startkonfiguration für die im Folgenden beschriebenen Rechenläufen mit Projektilen verwendet.

Die Breite und Höhe der Radialverteilungspeaks verändert sich zudem im Verlauf der Relaxationsrechnung.

# Kapitel 8

# Morphologieänderungen unter Bestrahlung

Das Simulationsprogramm kann eine Schwerionen- wie auch eine Leichtionenbestrahlung berechnen. Einem bestimmten Atom wird ein Impuls übertragen. Dazu wird in einer Eingabedatei das entsprechende Atom und sein Impuls (Größe und Richtung) spezifiziert. Bei einer Leichtionenbestrahlung ist dies ein Inselatom auf seinem Platz. Eine Schwerionenbestrahlung wird simuliert, indem ein (schweres) Atom des Inselmaterials (für das das Wechselwirkungspotential bekannt ist) auf die Insel geschossen wird. Im Anschluß daran werden die Impluse und Orte der einzelnen Atome berechnet und zeitlich verfolgt. Um den Einfluß von Ionenbestrahlung auf eine Festkörperinsel zu simulieren wurde wie folgt vorgegangen.

## 8.1 Vorbemerkungen

Die im folgenden spezifizierten Koordinaten der Atome beziehen sich auf das der Rechnung zugrunde liegende karthesische Koordinatensystem. Dieses besitzt seinen Ursprung in der räumlichen Mitte der jeweiligen Insel. Eine Einheit entspricht - wegen des verwendeten Kupfer-EAM-Potentials - der Gitterkonstante von Kupfer. Geschwindigkeitsangaben in der Simulation werden dabei in Gittereinheiten pro Femtosekunde (lu/fs) angegebenen. Die in den Abbildungen gezeigten Atomkonfigurationen sind entweder eine Seitenansicht oder eine Aufsicht auf die Insel. In der Darstellung sind zur besseren Unterscheidung die Atome der Insel heller als die des Oberflächensubstrates dargestellt.

In den Simulationsrechnungen wurden zwei Typen von Inseln betrachtet, die sogenannte fcc-111 und die fcc-333 Insel. Dabei bezieht sich die Bezeichnung fcc nicht auf die Oberflächenorientierung, sondern auf den kubisch flächenzentrierten Gittertyp. Fcc-111 bzw. fcc-333 beschreiben dabei würfelförmige Inseln mit den Kantenlängen 1·1·1 (dies entspricht dem Einheitswürfel) bzw. 3·3·3 Gitterkonstanten. Die fcc-111 Insel besteht aus 14 Atomen, d.h. einer Einheitszelle. Die fcc-333 Struktur besteht aus 172 Atomen und damit aus neun Einheitszellen.

Es wurden zwei verschiedene Typen von Bestrahlung simuliert: Leichtionenbestrahlung und Schwerionenbestrahlung, analog zu den durchgeführten Experimenten. Bei der Leichtionenbestrahlung wurde der durch eine Bestrahlung auftretende Impulsübertrag vom Projektil auf das Targetatom als Anfangsbedingung für die Simulation

benutzt. Dadurch wird nur ein einziges Streuereignis eines Ions pro Insel simuliert. Dies ist für die Bestrahlung mit leichten Ionen als gute Näherung anzusehen. Nach dem Aufprägen der Startbedingungen wird eine volle molekulardynamische Behandlung der Insel durchgeführt. Die weiteren teilweise auftretenden Streuungen werden daher nicht über Näherungen, wie die sonst bei Bestrahlungssimulationen häufig verwendete Binary-Colision Näherung, erhalten.

Bei der Schwerionenbestrahlung wird zu den Gitteratomen der Insel ein zusätzliches Atom mit einer aufgeprägten Startgeschwindigkeit auf die Insel abgeschossen. Dieses Projektilatom wurde von unterschiedlichsten Startpositionen aus bei Beginn der Simulation gestartet. In der Eingabedatei des Simulationsprogrammes wurden die Startkoordinaten zugewiesen und die Startgeschwindigkeit des Projektilatoms an das Programm übergeben.

Die Geschwindigkeiten der Atome in der Simulation können nach der Formel $E_{\mathrm{kin}} = \frac{1}{2}mv^2$ direkt in die kinetische Energie der Teilchen umrechnen. Dabei erhält man unter Berücksichtigung der Gegebenheiten der Simulation bei Einsetzen der Geschwindikeit in Gitterkonstanten pro Femtosekunde (lu/fs) folgende Beziehung um die kinetische Energie der Atome in eV auszudrücken: $E_{\mathrm{kin}} = 42674,2 \cdot v^2$[eV].

## 8.2 Leichtionenbestrahlung relaxierter fcc-111 Inseln

Die hier betrachteten Energieüberträge liegen alle im Bereich um einige Elektronenvolt. Diese Energieüberträge sind also nur geringfügig höher als die Verlagerungsenergie für Wismut.

Ausgehend von relaxierten Clustern auf einer unbeweglichen Oberfläche wurden unterschiedliche Bestrahlungssituationen berechnet. Die im folgenden beschriebenen Koordinaten der Atome beziehen sich auf den Koordinatenursprung in der Mitte der jeweiligen Insel. Die Einheit eins entspricht zudem einer Gitterkonstanten und beträgt damit 3,615 Å. Die angegebenen Werte der Geschwindigkeit besitzen die Einheit lu/fs. Um die entsprechende Geschwindigkeit in Meter pro Sekunde des SI-Systems zu erhalten, muß mit dem Faktor 1/3,615·$10^5$ multipliziert werden.

Die Simulationsexperimente wurden alle mit folgenden Parametern durchgeführt:

- Kühlfaktor: 0,9995. Eine Kühlung ist erforderlich, um die kinetische Energie, die durch die Ionenstrahlung auf die Insel übertragen wurde wieder abzuführen.
- Oberflächen-Insel-Wechselwirkungspotentialstärke: 0,5
- Zeitschritt: 3 fs

Eine Anfangsgeschwindigkeit wurde nur dem Atom auf der Spitze der pyramidalen Ausgangskonfiguration (dies ist das Ergebnis der Relaxation eines Einheitswürfels, siehe Abschnitt 7.5.4) aufgeprägt.

Es wurden zwei unterschiedliche Simulationsszenarien studiert:

1. Anregungsimpuls senkrecht zur Substrat-Oberfläche
2. Anregungsimplus schräg nach unten zur Substrat-Oberfläche

Alle hier beobachteten Mechanismen wirken in Richtung eines Abbaus hoher Inseln und einer Gleichverteilung des Materials, wie das zur Erzeugung homogener, dünner Schichten wünschenswert ist.

**Anregungsimpuls senkrecht zur Substrat-Oberfläche** Man erkennt in Abbildung 8.1, daß für eine rein senkrechte Geschwindigkeitskomponente zur Oberfläche die Insel erst ab einer Geschwindigkeit größer als 0,001 Gitterkonstanten pro Femtosekunde (lu/fs) anfängt sich zu verformen. Dabei wird die Pyramidenstruktur im wesentlichen komprimiert. Es können zwei Grenzfälle unterschieden werden: bei kleinen Geschwindigkeiten ergibt sich keine Änderung gegenüber der Startkonfiguration der Insel. In dieser ersten Endkonfiguration hat die Insel eine quadratische Pyramidenstruktur mit einer Grundfläche von $\sqrt{2}$x$\sqrt{2}$ Gitterkonstanten. Bei größeren Geschwindigkeiten entsteht eine quadratische Pyramide mit einer Basisfläche von 2x2 Gitterkonstanten (vgl. Abbildung 8.1). Die unterschiedliche Anordnung der Atome in den beiden Inselstrukturen ist deutlich zu erkennen.

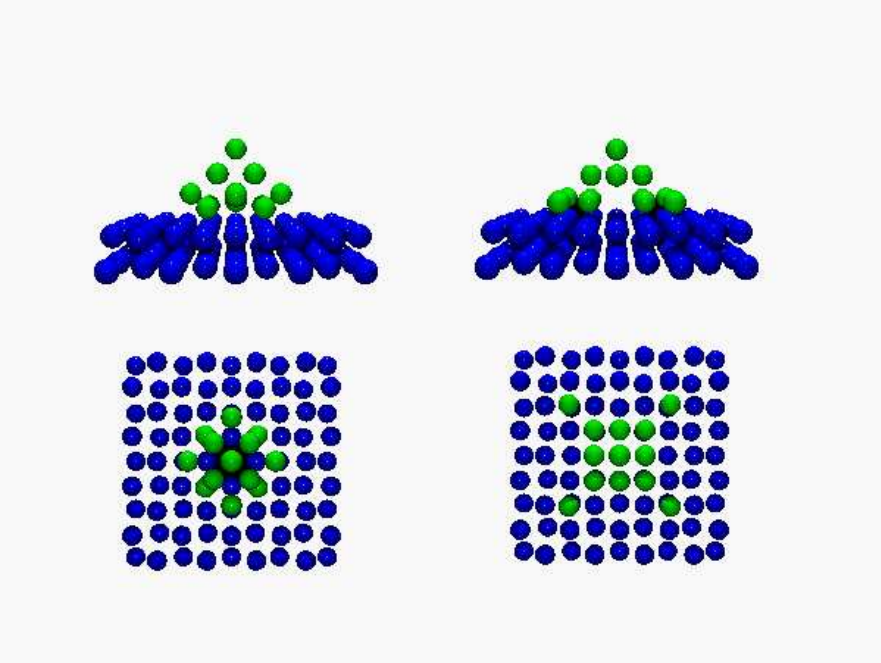


Abbildung 8.1: Endkonfigurationen einer fcc-111 Insel deren Spitzenatom mit einem Anfangsimpuls senkrecht zur Oberfläche beaufschlagt wurde. Es ist jeweils die Endkonfiguration, wobei das Spitzenatom links mit einer kinetischen Energie von 0,04 eV und rechts mit 4 eV angeregt wurde, dargestellt. Die links dargestellte Konfiguration unterscheidet sich nicht von der relaxierten Ausgangskonfiguration. Die rechts dargestellte Konfiguration zeichnet sich dagegen durch eine deutlich vergrößerte Grundfläche der Pyramide aus.

**Anregungsimplus schräg nach unten zur Substrat-Oberfläche** Wird das oberste Atom der Insel zusätzlich mit einer kleineren seitlichen Komponente der Geschwindigkeit beaufschlagt, so erkennt man in Abbildung 8.2 eine immer weiter fortschreitende Abplattung der Insel bis hin zu rein zweidimensionalen Inseln.

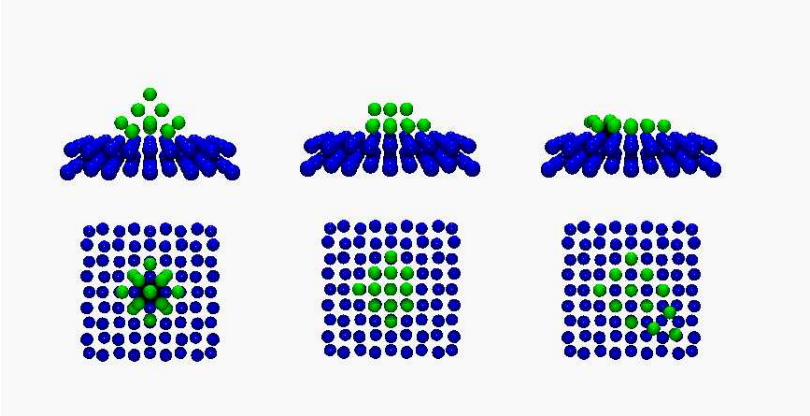


Abbildung 8.2: Endkonfigurationen bei einer Anfangsenergie von 4 eV, 341 eV und 465 eV. Der Anfangsimpuls des Spitzenatoms war dabei schräg zur Oberfläche mit v = (1e-4 0 1e-3), v= (4e-3 0, 8e-3) und v = (3e-3 0 1e-2) lu/fs (von links nach rechts).

## 8.3 Leichtionenbestrahlung relaxierter fcc-333 Inseln

In Abbildung 8.3 sind die Atome der Insel zu sehen, die zum Start der Simulationsrechnungen an fcc-333 Inseln mit einer Anfangsgeschwindigkeit versehen wurden. Bei jedem Simulationslauf wurde nur ein einziges Atom des Gitters auf diese Weise angeregt.

Die Simulationsexperimente wurden bei den fcc-333-Inseln mit verschiedenen Parametereinstellungen für Kühlfaktor, Zeitschritt und Oberflächen-Insel-Wechselwirkungspotentialstärke ausgeführt. Hier sollen die Ergebnisse dieser Rechnungen dargestellt werden.

Die im Folgenden beschriebenen Simulationsexperimente wurden mit der Wahl des Kühlfaktors von 0,99995, der Oberflächen-Insel-Potentialstärke von 0,5 und einer Zeitschrittgröße von 0,1 fs berechnet.

In Abbildung 8.4 ist zu sehen, daß das mit 8,5 eV kinetischer Energie und einem Impuls in Richtung zur linken Seitenflächenmitte angeregte Atom ein Atom aus der linken Seitenmitte herausschlägt. Das emittierte Atom wird an der Oberfläche des Substrats (blau dargestellt) reflektiert und verschwindet nach oben. Durch den Verlust des Seitenmittenatoms ordnen sich die Atome neu. Das letzte Bild zeigt einen nun unsymmetrischen fcc-Kristallit der nur noch aus 171 Atomen besteht. Es ist, außer der Deformation, keine größere Veränderung an der Insel zu sehen.

In Abbildung 8.5 ist der Fall dargestellt, daß ein Eckatom (links oben in der obersten Schicht der Insel) mit 12,8 eV angeregt. Der aufgeprägte Impuls nach rechts vorne unten; in der Aufsicht; löst zuerst im Videofilm der Simulation eine kurze wellenförmige Schwingung der gesamten Insel aus. Diese geordnete Bewegung der Teilchen löst sich sehr rasch auf und es entsteht wildes Durcheinander. Ohne dass ein Atom der Insel emittiert wird, ordnet sich schließlich diese Ansamlung von Atomen wieder in einen fcc-Kristallit mit jetzt anderen Abmessungen. Der neu entstandene Kristallit ist eine Atomlage niedriger als die unsprüngliche Inselstruktur zu Beginn. Eine Zwilligungsbildung wird 20000 fs nach Start der Simulation erkennbar.

In Abbildung 8.6 wurde das Eckatom hinten links oben mit 12,8 eV angeregt. Die

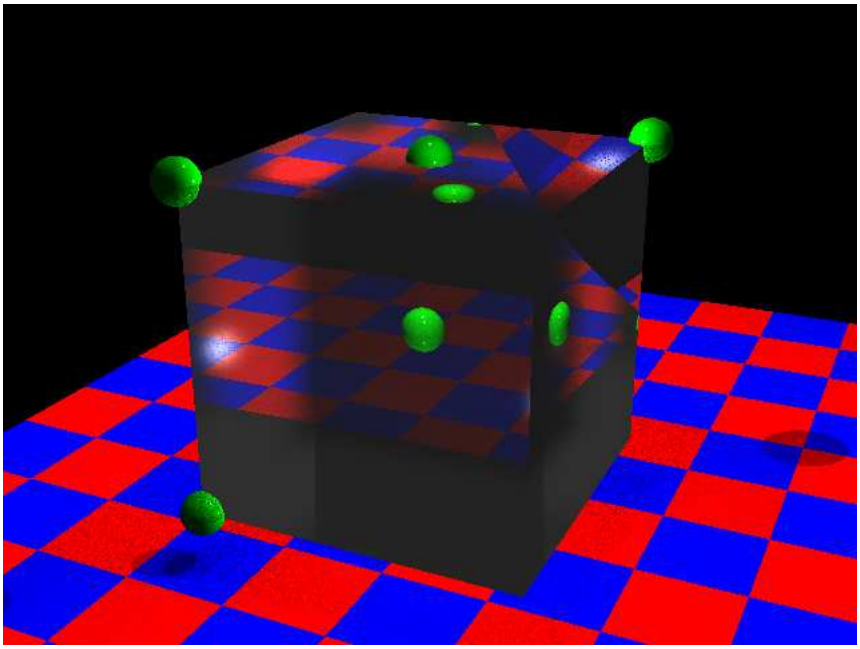


Abbildung 8.3: Visualisierung der Atompositionen in einer fcc-333 Simulationszelle (durch Würfel symbolisiert), die mit einem Startimpuls versehen wurden. Sie bilden die jeweilige Startkonfiguration eines Simulationslaufes.

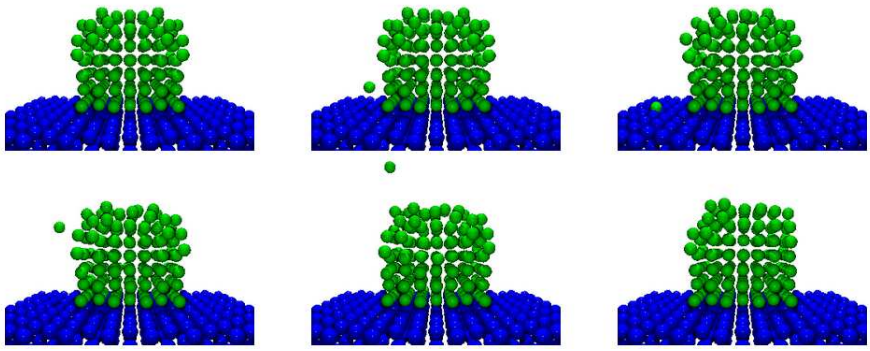


Abbildung 8.4: Leichtionenbestrahlung: Das Deckelmittenatom der fcc-333-Insel wurde mit 8,5 eV angeregt. Der Impuls des Teilchens geht in Richtung linker Seitenmitte der Insel. Die Bilder von oben links nach unten rechts sind in folgenden Zeitschritten aufgenommen: nach 0, 200, 400, 680, 920 und 40000 fs. Ein Atom aus der linken Seitenmitte wird aus der Insel geschleudert.

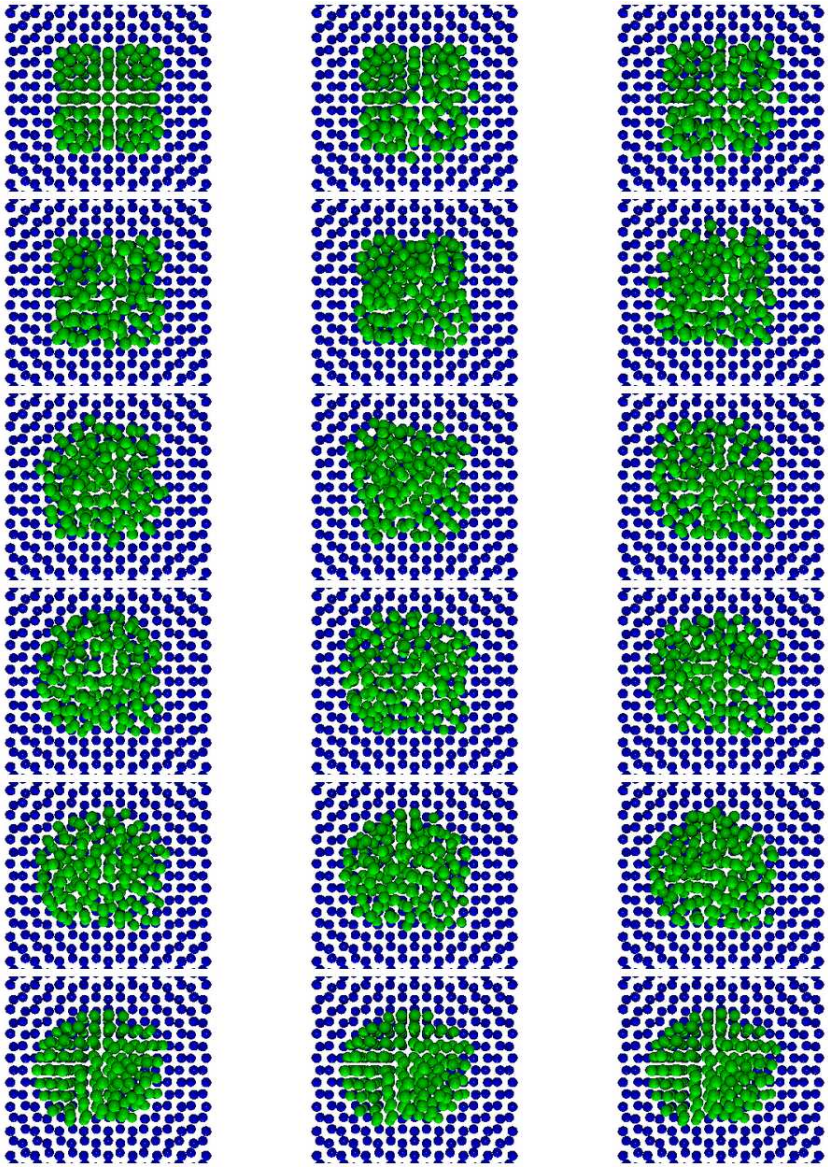


Abbildung 8.5: Leichtionenbestrahlung: Das Eckatom links oben in der obersten Schicht der fcc-333-Insel wurde mit 12,8 eV angeregt. Der Impuls des Seitenmittenatoms zeigt diagonal nach links vorne. Die Bilder von oben links nach unten rechts sind in folgenden Zeitschritten aufgenommen: nach 0, 360, 600, 800, 1000, 1520, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 9000, 10000, 20000 ,30000 und 40000 fs

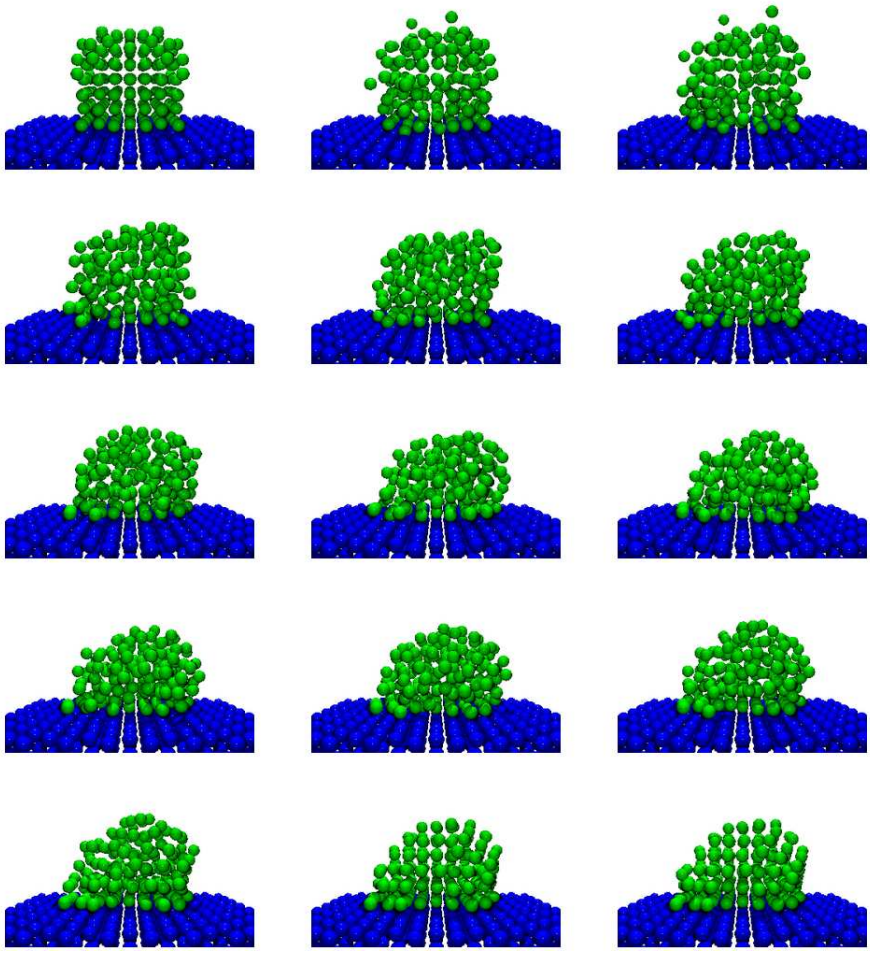


Abbildung 8.6: Leichtionenbestrahlung: Ein Eckatom links hinten, oben der fcc-333-Insel wurde mit 12,8 eV angeregt. Der Impuls des Seitenmittenatoms zeigt diagonal nach rechts vorne unten. Die Bilder von oben links nach unten rechts sind in folgenden Zeitschritten aufgenommen: nach 0, 360, 600, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 9000, 10000, 20000 und 40000 fs

Richtung des Impulses geht dabei nach rechts vorn, unten. Durch den Impuls- und Energieübertrag auf die anderen Inselatome werden zwei Atome sichtbar an den äußeren Rand der Insel gedrängt und laufen dabei an der Insel hinunter, um sich schließlich wieder an anderer Stelle in die neu gebildete Inselstruktur einzuordnen. Die Insel durchläuft auch eine Schmelz- und Rekristallisationsphase. Die neue Insel ist nur unwesentlich niedriger als die urspüngliche. Ein Verlust an Inselatomen tritt bei diesen Parametern nicht auf.

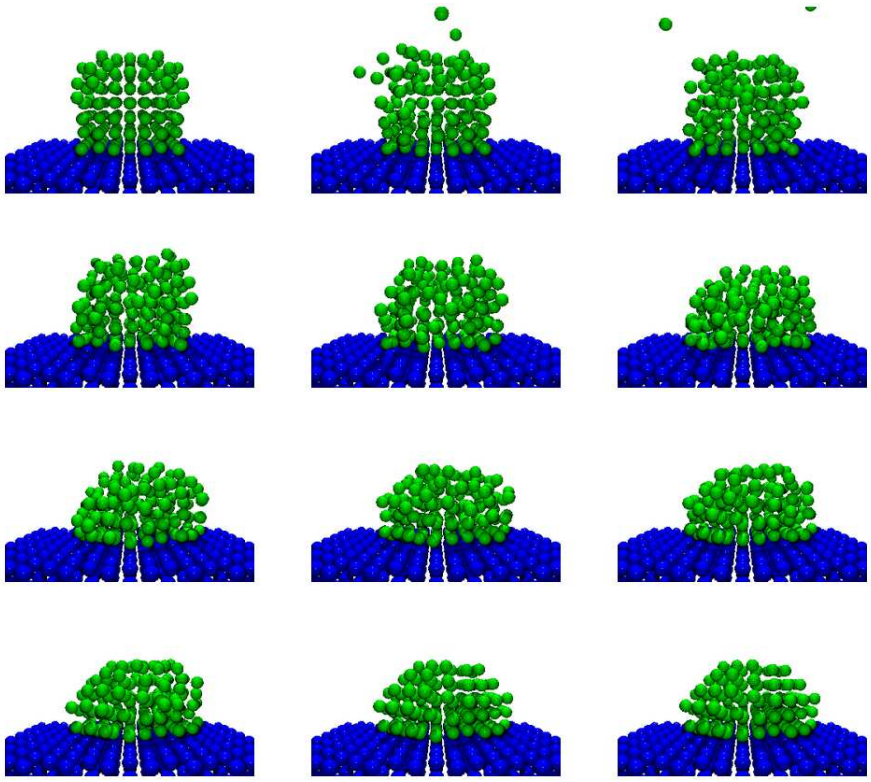


Abbildung 8.7: Leichtionenbestrahlung: Das linke Seitenmittenatom der fcc-333-Insel wurde mit 12,8 eV angeregt. Der Impuls des Seitenmittenatoms zeigt diagonal nach hinten rechts unten. Die Bilder von oben links nach unten rechts sind in folgenden Zeitschritten aufgenommen: nach 0, 360, 1000, 1520, 2000, 3000, 4000, 6000, 8000, 10000, 20000 und 40000 fs

In Abbildung 8.7 schließlich ist ein Stoß entlang der dichtgepackten [111]-Richtung zu sehen. Das Stoßatom sitzt an Position (-1,5 0 0) - in der Mitte der linken Seitenfläche der Insel. Es werden drei Atome von der Insel abgetrennt. In der oberen Inselhälfte sind erst starke Auflösungserscheinungen zu beobachten. Nach etwa 15000 fs ist die Insel in einer neuen fcc-Struktur wieder kristallisiert. Bei der Rekristallisierung wird die Insel nahezu zu einer Pyramide.

### 8.3.1 Zusammenfassung der Leichtionenbestrahlung

Für das Modellsystem aus Kupferatomen in fcc Inselstrukturen, die mit asymmetrischen Randbedingungen auf einer Oberfläche aufgebracht sind, wurde die Bestrahlung

mit leichten Ionen simuliert. Dabei wurde die Wechselwirkung der Inselatome mit dem Ionenstrahl nicht analytisch berechnet. Statt dessen wurde als Startbedingung der Simulationsrechnung ein Atom der Insel mit einer Geschwindigkeit versehen. Dieses Vorgehen ist zulässig, blendet den physikalischen Prozess der Wechselwirkung aus, und setzt an den Start der Simulation einen Energieübertrag durch einen elastischen Stoß des Projektils mit einem Gitteratom.

Die Anregungsenergie der einzelnen Simulationen betrug dabei zwischen 4,2 eV und 12,8 eV. Es wurden unterschiedliche Gitteratome angeregt. Je weiter die angeregten Atome von der Oberfläche der Insel entfernt sind, desto geringer sind die Auswirkungen der Bestrahlung. Das Herausschleudern einzelner Randatome konnte in seltenen Fällen beobachtet werden. Die entstehenden Fehlstellen wurden durch Umlagerungen der verbleibenden Atome neutralisiert. Dabei nahm die Nahordnung der Inselstruktur kurzzeitig deutlich ab um anschließend wieder in einer fcc Struktur zu kristallisieren. Auch in manchen Simulationen ohne Ausstoß eines Gitteratoms wurde zeitweise die Nahordnung aufgehoben. In diesen Fällen wurde ebenfalls eine Rekristallisierung der Insel in eine fcc Struktur beobachtet. Bei der Rekristallisierung wurde teilweise beobachtet, daß die Insel sich verbreitert. Generell wurde die Inselstruktur nach der Rekristallisierung runder. Die Inselhöhe nahm bei der Umordnung generell leicht ab. Häufig wird Verzwilligung der Inseln beobachtet. Vielfach wird auch beobachtet, daß Inselatome an der Außenseite der Insel in Richtung Substrat laufen und damit zur Verringerung der Höhe der Inseln beitragen.

## 8.4 Schwerionenbestrahlung relaxierter fcc-333 Inseln

Bei der Schwerionenbestrahlung wird zusätzlich zu den 172 Atomen der Insel ein weiteres Kupfer-Atom eingebracht. Diesem Projektil, das ein mit der Insel wechselwirkendes Teilchen des Ionenstrahls repräsentiert, wird in der Eingabedatei ein Startort und eine Startgeschwindigkeit (und damit eine bestimmte Energie) zugewiesen. In Abbildung 8.8 ist die Aufsicht auf die fcc-333 Insel dargestellt und im Verhältnis dazu die sich darüber befindlichen Startplätze der Projektile.

Die Anfangsgeschwindigkeit der Projektile wurde entsprechend der im Experiment verwendeten kinetischen Energie von 25 keV gewählt. Dabei ergibt sich die Geschwindigkeit der Projektile zu |v|=0,762 lu/fs (Kupfer Gitterkonstanten pro Femtosekunde).

Bei den verschiedenen Startpositionen und Anfangsimpulsen der Projektilatome treten stark unterschiedliche Effekte auf. Generell gilt: je dichter das Projektilatom an einer Gitterstelle der Insel passiert umso stärker ist die dadurch verursachte Störung. Daher kann eine grobe Klassifizierung nach der Größe des Stoßparameters vorgenommen werden.

### 8.4.1 Kleinwinkelstreuung der Projektilatome

Bei großen Stoßparametern, d.h. großem Abstand eines Projektilatoms von dem Gitteratom bei der Wechselwirkung, sind aufgrund des geringen Energieübertrags die Effekte auf die Insel relativ gering. Hier soll ein Beispiel für einen solchen Fall der Kleinwinkelstreuung gegeben werden. Das Projektilatom fliegt diagonal durch die Insel hindurch ohne ein Gitteratom direkt zu treffen. An der Startposition des Projektils bei (1,8 1,9 2,0) besitzt es einen Impuls schräg diagonal durch die Insel. Nach dem Eindringen in die Insel 15 fs nach dem Start der Simulation kommt es zu schwachen Wechselwirkungen mit den Gitteratomen. Das Projektil verläßt die Insel nach Zeitschritt 55

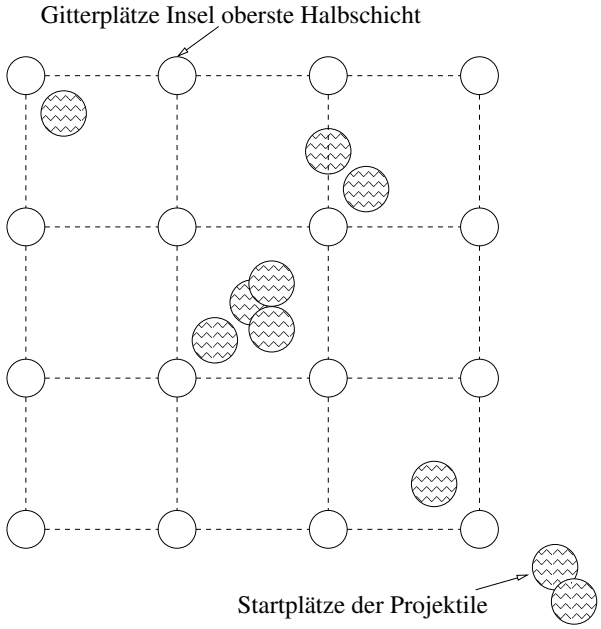



Abbildung 8.8: Aufsicht auf eine fcc-333 Insel (Kreise ohne Schraffur) und die räumlich über diesen Inselatomen liegenden Startorte der Projektilatome (Kreise mit Schraffur) für die Schwerionenbestrahlung

fs und verschwindet aus dem Simulationsbereich. Einige Zeit nach Verlassen der Insel wird die vom Projektil dort deponierte Energie in Form von Verlagerungen sichtbar. Dabei wird ein Atom der Insel nach außen aus der Insel gedrückt. Nach Zeitschritt 610 fs ist deutlich zu sehen, daß dieses Atom an der Außenseite der Insel nach oben läuft, bleibt aber an die Insel gebunden. Die zeitliche Entwicklung dieses Streuprozesses ist in Abbildung 8.9 als Aufsicht auf die Insel zu sehen.

### 8.4.2 Großwinkelstreuung der Projektilatome

Im folgenden sollen verschiedene Simulationsexperimente mit kleinem Stoßparameter betrachtet werden. Nur in einem solchen Prozeß wird massiv Energie auf die Insel übertragen. Dabei ergeben sich deutliche Morphologieänderungen der Inseln. Die Projektilenergie zu Beginn der Simulation beträgt jeweils 25 keV.

1. Das Projektil startet etwas seitlich versetzt über der Inselmitte an den Koordinaten (-0,2 -0,2 3,0) mit einem Geschwindigkeitsvektor ca. 6 Grad gegen die Hochachse der Insel. Die Flugbahn des Projektils führt es sehr nahe am Mittenatom der obersten Inselschicht der Insel vorbei. Dabei tritt, wie in Abbildung 8.10 zu sehen, eine Stoßkaskade auf. Infolge dessen werden insgesamt 20 der 172 Inselatome von der Insel abgetrennt. Die restlichen Inselatome ordnen sich ebenfalls wieder in einer Konfiguration, die dem fcc-Gitter entspricht an. Diese Schicht ist allerdings nur noch ca. drei Atomlagen hoch, dafür aber sehr weit ausgedehnt. Daß die nach 400000 fs entstandene Insel auch fcc Struktur hat, ist deutlich in der Abbildung des Histogramms der Paarverteilungsfunktion 8.11 zu

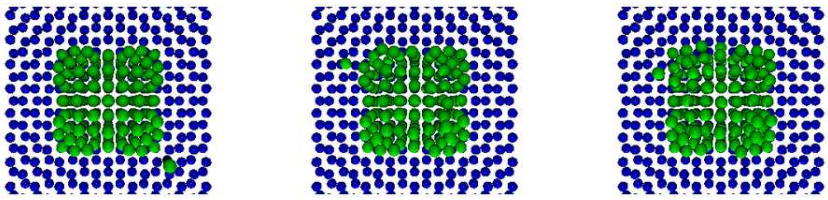


Abbildung 8.9: Kleinwinkelstreuung eines Projektilatoms nach 0, 610 und 1000 fs Simulationszeit. Das Projektil startet dabei schräg über der Insel mit einer Energie von 25 keV und einem Impuls in Richtung der Raumdiagonalen der Insel. In der Aufsicht auf den Kristallit ist zu erkennen, daß ein Atom durch die Wechselwirkung der Gitteratome mit dem Projektil an die Außenseite der Insel hinausgedrückt wurde und dort entlangläuft.

sehen.

2. Das Projektil startet an gleicher Stelle wie unter Punkt 1 von den Koordinaten $\begin{pmatrix} -0,2 & -0,2 & 3,0 \end{pmatrix}$ (Abbildung 8.12) mit einem Geschwindigkeitsvektor genau entlang der Hochachse der Insel. In dieser Simulation werden nur drei Atome von der Insel abgesputtert. Die verbleibende Insel ändert zwar ihre Form, insbesondere tritt eine Verzwilligung ein, aber die Auswirkungen sind weitaus weniger dramatisch als in 1. Die Höhe der Insel ist die gleiche wie in der Ausgangskonfiguration. Im Histogramm der Paarverteilungsfunktion 8.11 ist wieder zu erkennen, daß sowohl die Ausgangskonfiguration der Insel, wie auch die nach 400000 fs, fcc-Struktur hat.

3. Wird die Startposition des Projektils näher an das Mittenatom der obersten Inselschicht gelegt, d.h. mit den Koordinaten (0,1 0,1 3,0) , und Impuls parallel zur Hochachse der Insel, erhält man wieder eine breitere Inselstruktur. Wie in Abbildung 8.14 zu sehen, werden sechs Atome der Insel weggesputtert. Die Endstruktur der Insel ist weider fcc.

4. Der Startort des Projektils liegt nun im Außenbereich der Insel, d.h. mit den Koordinaten (1,2 1,2 3,0) in Abbildung 8.15, mit einem Anfangsimpulsvektor, der um 6 Grad gegen die Insel-Hochachse geneigt ist. Es werden sieben Atome zur Seite ausgestoßen und verschwinden aus dem Simulationsbereich. Die Inselhöhe und -breite ändert sich allerdings nicht wesentlich beim Übergang in den relaxierten Zustand am Ende der Simulation. Die Endkonfiguration der Insel zeichnet sich wieder durch Verzwilligung aus.

5. Große Wirkung auf die Inselstruktur haben Projektile, die einen Geschwindigkeitsvektor besitzen, der um 6 Grad gegen die Hochachse der Insel in x-Richtung und 11,3 Grad in y-Richtung gekippt ist. In diesem Fall startet das Projektil von (-0,75 -0,75 3,0) , wie in Abbildung 8.16 zu sehen, und zwingt dabei fünf der Gitteratome zum Verlassen der Insel. Übrig bleibt eine zwar deutlich breitere Insel die dafür nur mehr aus vier Atomlagen besteht.

6. Doppelt soviele Atome (10 Stück) werden durch ein Projektil abgelöst, das an (-1,0 0,5 3,0) oberhalb der Insel mit einem wie in 5 verkippten Geschwindigkeitsverktor startet. Die verbleibenden Atome der Insel rekristallieren zu einer

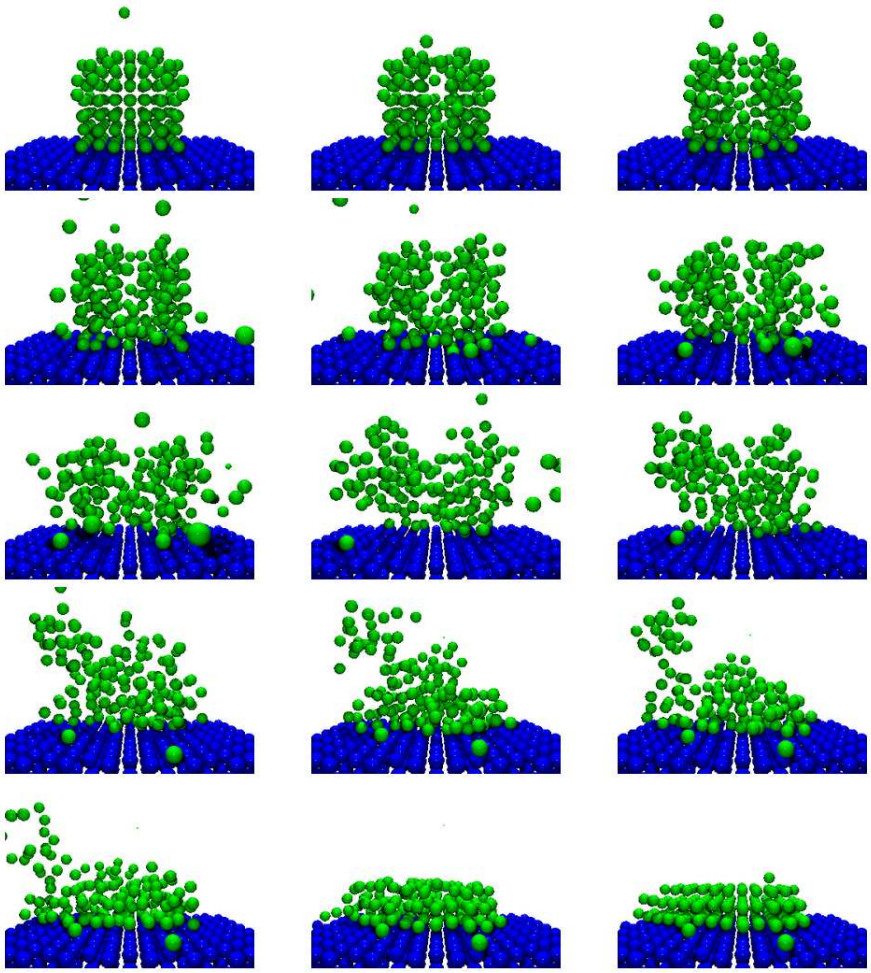


Abbildung 8.10: Momentaufnahmen der Schwerionenbestrahlung nach 0, 120, 200, 280, 400, 720, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 10000, und 40000 fs. Das Projektil startet dabei oberhalb der Insel an (-0,2 -0,2 3,0) mit einem Geschwindigkeitsvektor um 6 Grad gegen die Hochachse der Insel geneigt. Dargestellt ist der Kristallit auf der Oberfläche in der Seitenansicht. Die Emission von vielen Teilchen und die Rekristallisation der Insel ist erkennbar. Die Insel ist kurzzeitig völlig ungeordnet und kristallisiert mit deutlich größerer lateraler Ausdehnung und sehr flach.

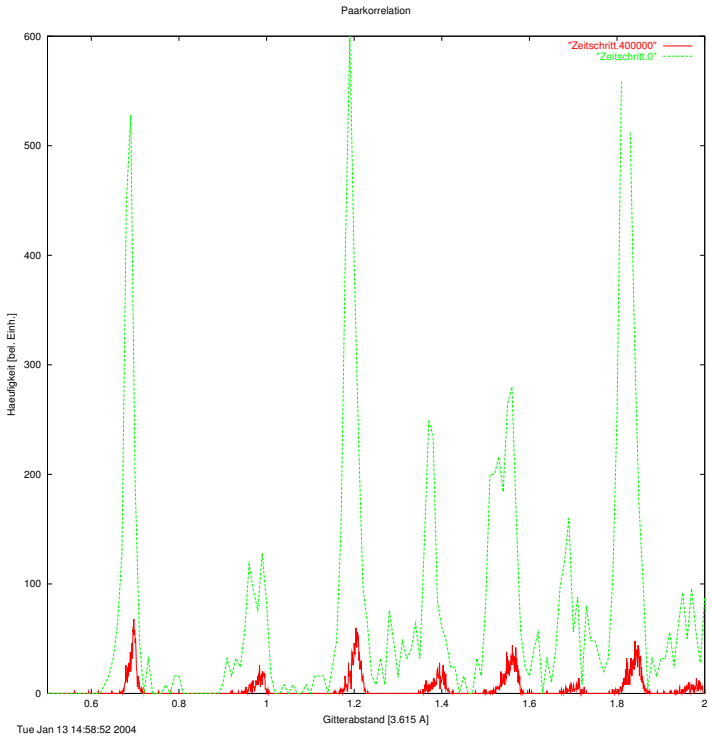



Abbildung 8.11: Histogramm der Paarverteilungsfunktion zum Startzeitpunkt und zum Ende der Simulation (nach 400000 fs) aus Abbildung 8.10. Die nach 400000 fs entstandene Struktur ist ebenfalls fcc.

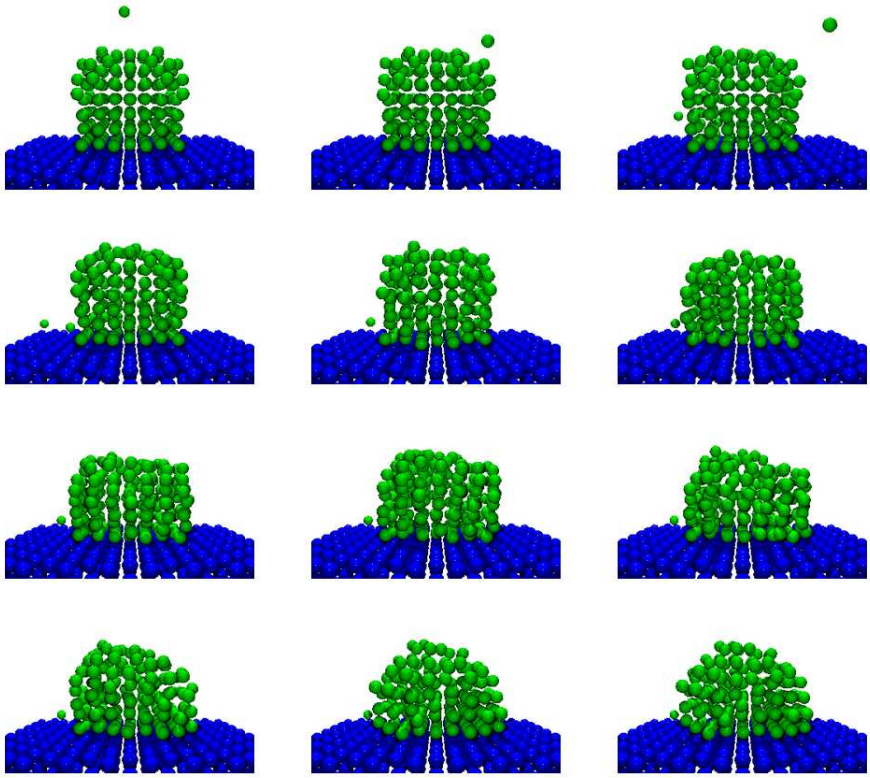


Abbildung 8.12: Momentaufnahmen der Schwerionenbestrahlung nach 0, 240, 480, 800, 1200, 2000, 3000, 5000, 8000, 10000, 20000 und 40000 fs. Das Projektil startet dabei an (-0,2 -0,2 3,0) mit einer Geschwindigkeit entlang der Insel-Hochachse nach unten. Dargestellt ist der Kristallit auf der Oberfläche in der Seitenansicht. Die Emission dreier Atome und die Rekristallisation ist erkennbar. Die entstandene Insel ist runder als die Ausgangskonfiguration.

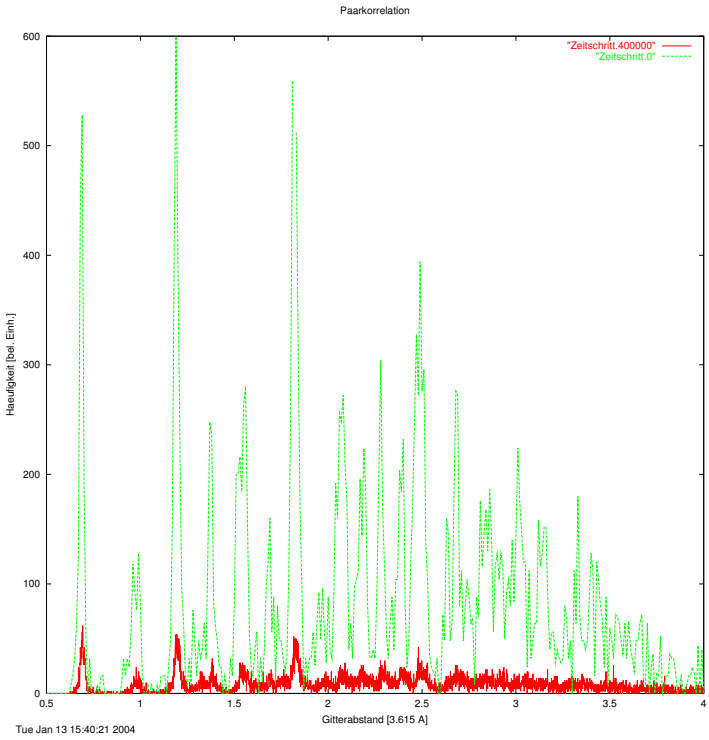



Abbildung 8.13: Histogramm der Paarverteilungsfunktion zum Startzeitpunkt und zum Ende der Simulation (nach 400000 fs) aus Abbildung 8.12. Die nach 400000 fs entstandene Struktur ist ebenfalls fcc.

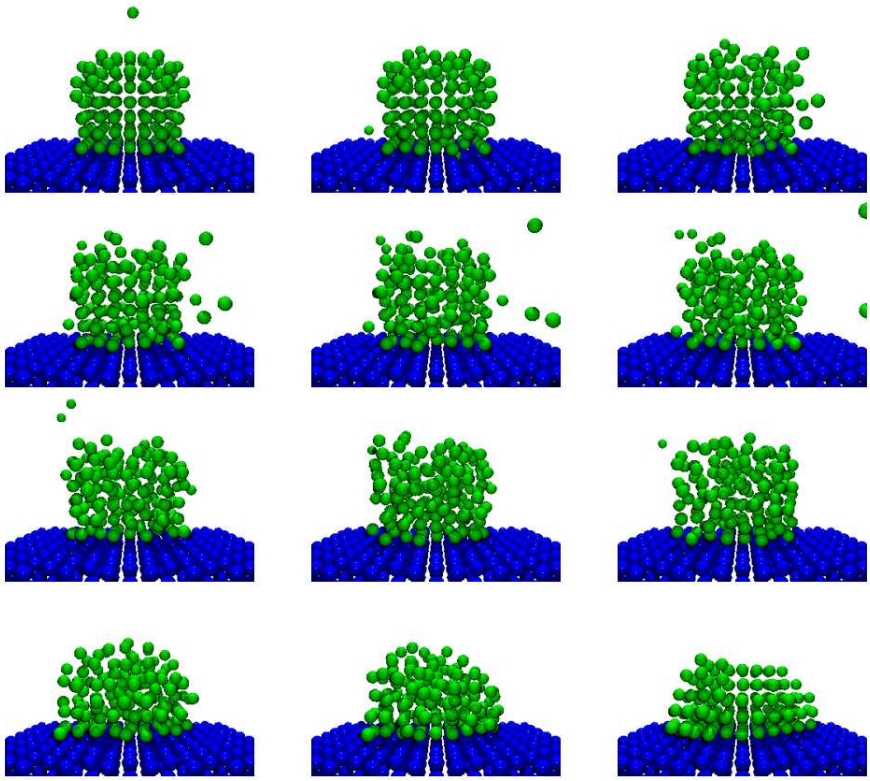


Abbildung 8.14: Momentaufnahmen der Schwerionenbestrahlung nach 0, 160, 280, 400, 560, 720, 1000, 1520, 2000, 4000, 7000 und 40000 fs. Das Projektil startet oberhalb der Inselmitte an (0,1 0,1 3,0) mit einem Geschwindigkeitsvektor entlang der Hochachse. Dargestellt ist der Kristallit auf der Oberfläche in der Seitenansicht. Die Emission von Atomen und die Verzwilligung bei der Rekristallisation der Insel ist erkennbar.

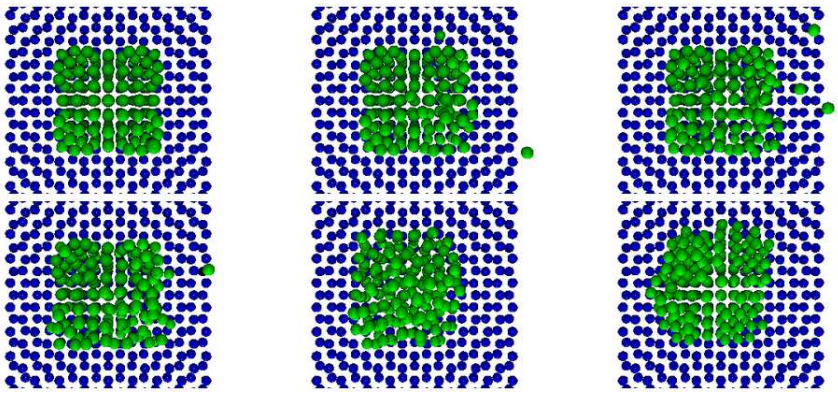


Abbildung 8.15: Momentaufnahmen der Schwerionenbestrahlung nach 0, 200, 400, 600, 4000, und 40000 fs. Das Projektil startet dabei oberhalb der Insel an (1,2 1,2 3,0) mit einem Geschwindigkeitsvektor entlang der Hochachse nach unten. Dargestellt ist der Kristallit auf der Oberfläche in der Aufsicht. Sieben Gitteratome werden ausgestoßen, bei der Rekristallisierung tritt eine Facettierung der Inseloberfläche ein.

Insel, die aber nur 5 Atomlagen hoch ist - siehe Abbildung 8.17. Bei der Emission bildet sich ein Cluster aus drei Atomen die sich gegenseitig umkreisen und sich langsam von der Insel entfernen.

### 8.4.3 Zusammenfassung der Schwerionenbestrahlung

Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen mit Schwerionenstößen seien im folgenden kurz zusammengefaßt. Dabei sind im wesentlichen zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Stöße mit geringer Wechselwirkung, d.h. Kleinwinkelstreuung, zwischen Ion und Insel

2. Stöße mit starker Wechselwirkung, d.h. Großwinkelstreuung mit großem Energieübertrag

Bei der Kleinwinkelstreuung ändert sich nach der Wechselwirkung an der Inselform nichts wesentliches. Es kann Verrundung oder auch Facettierung der Insel eintreten. Bei Großwinkelstreuung sind die Folgen für die Insel dagegen heftig. Eine größere Anzahl von Atomen aus der Insel kann emittiert werden. Die Insel ist zeitweise völlig ungeordnet, d.h. flüssig, und erstarrt dann langsam wieder in eine kristalline Struktur.

In der Regel werden durch das Projektil einige Atome der Insel abgesputtert. Die verbleibenden Atome ordnen sich - wie auch Berechnungen der Paarkorrelationsfunktion zeigen - wieder in einer fcc-Struktur an. Die Inselhöhen allerdings sind wie auch in den Experimenten in dieser Arbeit beobachtet, teilweise deutlich niedriger, dafür aber lateral verbreitert. Die vorherrschende Form der Inseln auf der Oberfläche nach Bestrahlung ist rundlich, wobei auch pyramidenförmige Inseln beobachtet wurden. Daneben kommen sicherlich auch Prozesse vor, wie sie bei der Leichtionenbestrahlung beobachtet werden, daß z.B. einzelne Inselatome herausgedrückt werden und an der Oberfläche entlanglaufen.

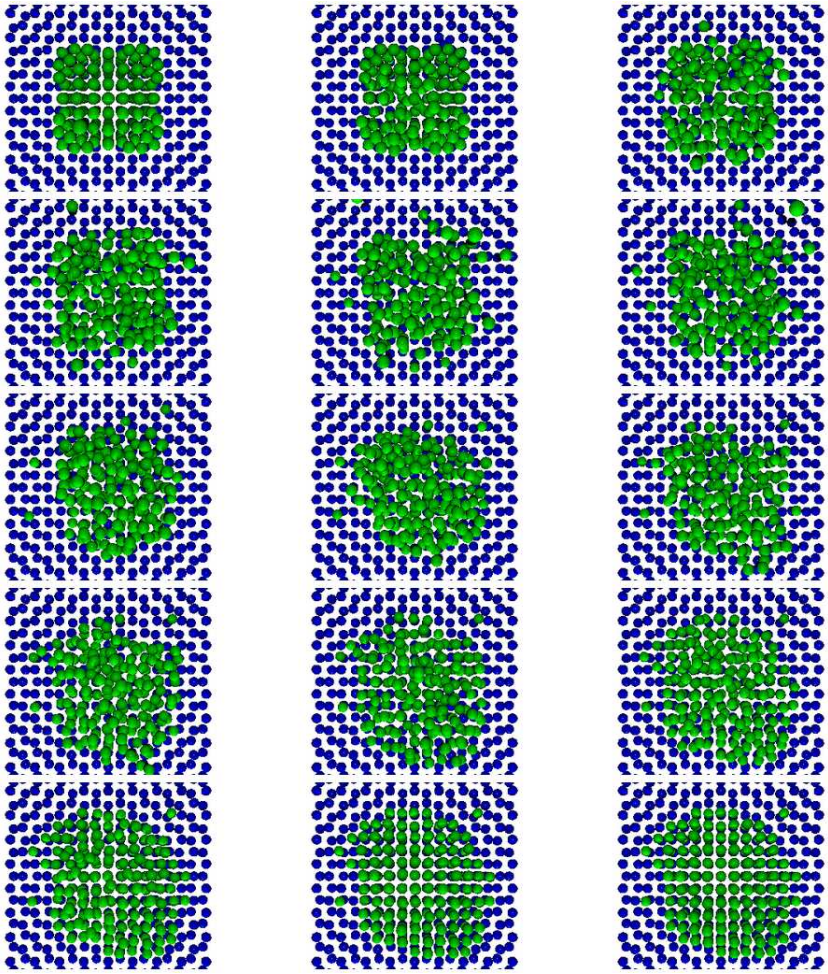


Abbildung 8.16: Momentaufnahmen der Schwerionenbestrahlung nach 0, 200, 400, 600, 4000, und 40000 fs. Das Projektils startet dabei an (-0,75 -0,75 3,0) mit der Geschwindigkeit (-0,15 -0,074 -0,744) lu/fs. Dargestellt ist der Kristallit auf der Oberfläche in der Aufsicht. Man erkennt die deutlich größere Fläche der rekristallisierten Insel.

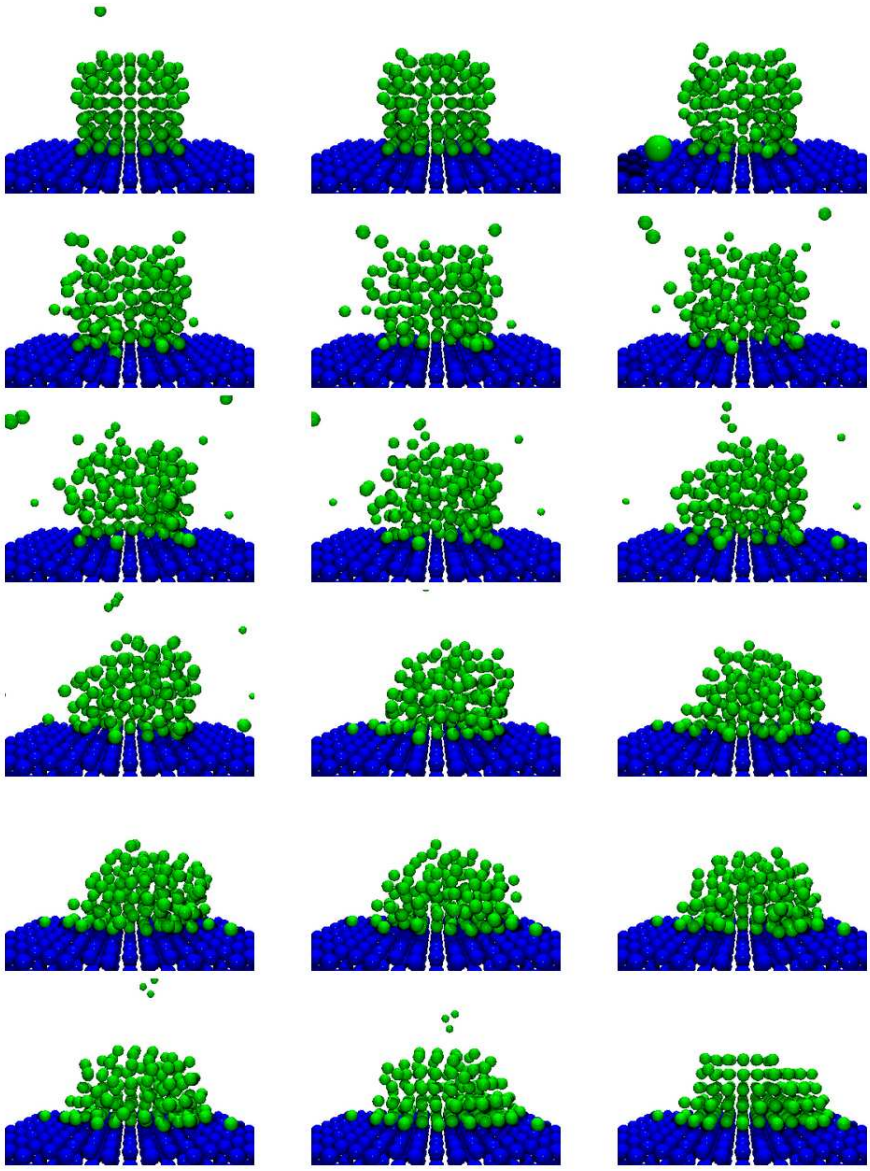


Abbildung 8.17: Momentaufnahmen der Schweionenbestrahlung 0, 120, 240, 360. 480, 800, 1000, 1200, 1600, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 8000, 10000 und 40000 fs nach dem Start der Simulation. Das Projektil startet an (-1,0 0,5 3,0) oberhalb der Insel mit einem Geschwindigkeitsvektor, der um 6 Grad (gegen die x-Achse) bzw. 11.3 Grad (gegen die y-Achse) der Insel-Hochachse verkippt ist. Dargestellt ist der Kristallit auf der Oberfläche in der Seitenansicht. Durch den Einschlag abgelöste Atome sind zu sehen. Die Insel rekristallisiert zu einer etwas flacheren, aber breiteren Struktur.

## 8.5 Zusammenfassung der Simulationsexperimente

Generelle Beobachtungen der Bestrahlungseffekte auf die Inseln sind folgende:

- Gitteratome werden abgesputtert und fliegen weg. Bei Schwerionenbestrahlung ist dieser Anteil groß.
- Gitteratome werden aus der Insel herausgedrängt und laufen auf der Insel- oder Substratoberfläche entlang
- Es setzt eine Umordnung der Inseln ein, die folgende Auswirkungen hat:
  - Abflachung der Ecken
  - Facettierung der Inseln
  - Verzwilligung der Inseln
  - Kompaktierung der Inseln durch Verringerung der Inselhöhe und Verbreiterung der Inseln

Untersuchungen der radialen Paarverteilung ergaben bei den rekristallisierten Inseln wieder ein fcc-ähnliches Histogramm. Die Insel kann unter der simulierten Ionenbestrahlung aufschmelzen, verliert teilweise Atome durch Stoßprozesse und kristallisiert anschließend wieder aus. Anfangsimpulse der Projektile in dicht gepackten Raumrichtungen - wie die [111]-Richtung der Inseln - erzeugen deutlich stärkere Morphologieänderungen der Inseln durch die höheren Wechselwirkungswahrscheinlichkeiten als in weniger dicht gepackten Richtungen.

Ein deutlicher Unterschied zwischen der Leichtionen- und der Schwerionenbestrahlung ist erkennbar. Bei Leichtionenbestrahlung ist die Auswirkung der Bestrahlung auf die Insel vergleichsweise gering. Insbesondere ist der Verlust an Inselatomen gering. Bei der Schwerionenbetrahlung können Kleinwinkel- und Großwinkelstreuungen unterschieden werden. Bei Kleinwinkelstreuung ist der Bestrahlungseffekt geringer als bei Großwinkelstreuung und kann durchaus mit dem bei Leichtionenbestrahlung verglichen werden. Bei Großwinkelstreuung ist der Energieübertrag der Ionen auf die Insel sehr groß. Dies führt unter anderem durch Stoßkaskaden dazu, daß die Insel kurzzeitig völlig ungeordnet wird - ähnlich einer Flüssigkeit - und anschließend auf der Substratoberfläche neu kristallisiert.

Die generelle Abnahme der Inselhöhe und eine gleichzeitige Verbreiterung deutet darauf hin, daß bei einer hohen Flächendichte von kleinen Inseln diese durch Bestrahlung zu einer homogenen Schicht vereinigt werden können. Die Verbreiterung und Verringerung der Inselhöhe sowie ein Verlust an Inselmaterial sind bei Schwerionenbestrahlung besonders ausgeprägt.

Bei der Großwinkelstreuung der Schwerionenbestrahlung wurde ein Aufschmelzen der Insel beobachtet, bei dem auch viele Atome von der Insel abgetrennt wurden. Beim Abkühlen rekristallisierten sich die verbleibenden Atome der Insel erneut in einer thermodynamisch stabilen Konfiguration. Dieser Prozess beschreibt den in den Experimenten beobachteten Abbau hoher Inseln gut.

Es sollte nicht verschwiegen werden, daß bei einigen Simulationen durch Näherungen im Simulationsprogramm, wie z.B. die Unbeweglichkeit der Substratatome, Artefakte erzeugt, welche sicher so nicht in Natura beobachtbar sind. Beispielsweise wurden in manchen Simulationen durch einen Stoß emittierte Inselatome so an der Oberfläche ohne Energieaustausch reflektiert, daß sie wieder in die Insel zurückgeworfen wurden und weitere Stöße erzeugen konnten. Derartige Fälle wurden bei der

Diskussion allerdings ausgeschlossen. Wird der Kühlfaktor - wie schon bei der Relaxation besprochen - zu klein gewählt (also sehr effektive Kühlung), so kann eine Konfiguration, welche sich nicht im Gleichgewicht befindet, eingefroren werden. Daher wurden alle dargestellten Simulationen mit dem schwächst möglichen Kühlfaktor durchgeführt.

# Kapitel 9

# Zusammenfassung

Das Wachstum dünner Schichten auf Festkörperoberflächen ist inzwischen ein industriell weit verbreitetes Verfahren um die Eigenschaften von Werkstoffen den entsprechenden Bedürfnissen anzupassen. Die genaue Beherrschung und Kontrolle von Aufdampfprozessen spielt dabei eine wesentliche Rolle. Insbesondere die Vermeidung von Inselbildung bei epitaktischem Wachstum dünner Schichten ist ein wesentliches Ziel. Häufig werden niederenergetische Ionen (mit Energien unter etwa 1 keV) für diesen Zweck eingesetzt.

**Zielsetzung**

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Effekte von Ionenbestrahlung im zig keV-Bereich auf das Inselwachstum auf Festkörperoberflächen. Dabei kam das System Wismut (als Adsorbat) auf Silizium (als Substrat) zum Einsatz. Wismut läßt sich zum einen leicht aufdampfen und verbindet sich nicht mit Silizium im Temperaturbereich der Experimente. Siliziumoberflächen haben sich außerdem als sehr resistent gegen Ionenbestrahlung erwiesen. Die Bestrahlung wurde mit 25 keV Helium- und auch Argon-Ionen durchgeführt.

Die Aufgabenstellung wurde mit zwei unterschiedlichen Methoden angegangen. Zum einen wurden Bestrahlungsexperimente durchgeführt mit dem Ziel die Inselbildung in Abhängigkeit von unterschiedlichen Parametern zu untersuchen. Folgende Parameter wurden im Experiment variiert: die Substrattemperatur, die Aufdampfrate und die Ionensorte der Bestrahlung. Zum anderen wurden Computersimulationen durchgeführt um die Entstehung der Inselstrukturen nach Bestrahlung besser verstehen zu können. Dabei wurde ebenfalls die Bestrahlung von Inseln mit schweren und leichten Ionen simuliert.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente unterscheiden sich durch die Wahl der für die Ionenbestrahlung verwendeten Parameter von sonst in der Materialphysik üblicherweise verwendeten Verfahren. Die bekannteste dieser Methoden ist IBAD (*Ion Beam Assisted Deposition*). Hierbei werden, unter gleichzeitiger Bestrahlung mit niederenergetischen Ionen, Schichten auf Substrate im UHV aufgetragen. Typischerweise werden dabei Argon-Ionen im Energiebereich von 100 bis 1000 eV verwendet. Bei IBAD dringen die Ionen nicht in das Material ein, d.h. es können nur Effekte direkt in den obersten Atomlagen erzeugt werden. In dieser Arbeit werden dagegen Helium- und Argon-Ionen von 25 keV verwendet. Die Reichweite dieser Ionen in den Aufdampfschichten ist so hoch, daß diese vollständig durchdrungen werden können. Damit können auch Wechselwirkungen der Ionen mit allen Atomen einer Insel

stattfinden. Zudem lassen sich mit diesen Ionen leichter definierte Bestrahlungsbedingungen realisieren als mit Ionen im Sub-keV-Bereich.

**Experimentelles**

Die Experimente wurden in einer neuen Aufdampf- und Bestrahlungs-Apparatur im UHV durchgeführt. Die Ionenbestrahlung wurde mit einem Ionenimplanter, der an die Experimentierkammer angeflanscht wurde, vorgenommen. Die Probensubstrate wurden poliert, chemisch gereinigt und dann im UHV in Sputter/Heiz-Zyklen weiter präpariert. Die Oberfläche der Substrate wurde während dieser Reinigungszyklen mit RHEED kontrolliert. Diese Vorgehensweise sichert extrem saubere und flache Substratoberflächen in immer gleicher Qualität für die Aufdampfexperimente. Bei den daran anschließenden Aufdampfexperimenten wurde die Reihenfolge von Bedampfung und Bestrahlung variiert. Im überwiegenden Teil der Experimente fand die Bestrahlung während des Aufdampfens statt. In Kontrollexperimenten wurde aber auch vor oder nach dem Aufdampfen bestrahlt. Dies sollte Informationen liefern über grundlegende Mechanismen des Einflußes einer Ionenbestrahlung auf die Inselbildung. So erwartet man, wenn Strahlungsdefekte wesentliche Keime für die Inseln bilden, nach einer Vorbestrahlung eine starke Veränderung der Inselstrukturen; dies wurde aber nicht beobachtet. Bei den eigentlichen Bestrahlungsexperimenten wurde die Aufdampfrate, die Substrattemperatur und die Ionenart variiert.

**Experimentelle Ergebnisse**

Die in den Aufdampfexperimenten erzeugten Inselstrukturen wurden mittels AFM-Aufnahmen der Proben untersucht. Die mittlere Bedeckungsdicke wurde in RBS-Messungen bestimmt.

Bei Bestrahlung mit 25 keV Helium-Ionen werden deutlich geringere Auswirkungen auf das Inselwachstum sichtbar als bei 25 keV Argon-Ionen. Es tritt eine Gestaltänderung der aufgedampften Wismut-Inseln im bestrahlten Bereich ein, wenn die Bestrahlung gleichzeitig oder nach der Bedampfung ausgeführt wird. Vor allem bei Argon-Bestrahlung wird sehr viel Material (teilweise über 90%) abgetragen, d.h. die Inselhöhen in den durch Argon bestrahlten Probengebieten sind deutlich geringer als in unbestrahlten Bereichen.

Unter **Helium-Bestrahlung** kann bei niederen Substrattemperaturen beobachtet werden, daß sich die Inseln zusammenlagern und sich dadurch deutlich (Faktor 3) größere Inselstrukturen bilden als an unbestrahlten Probenorten. Bei höheren Substrattemperaturen ist zu beobachten, daß die Inseln gegenüber den unbestrahlten Bereichen nur etwas vergrößert sind. Eine Abnahme der Schichtdicke in den bestrahlten Gebieten wird generell beobachtet.

Unter **Argon-Bestrahlung** bleibt die laterale Ausdehnung der Inseln bei wachsenden Schichtdicken annähernd konstant; es ist sogar eine leichte Abnahme des Inseldurchmessers mit zunehmender Schichtdicke zu erkennen. Grund dafür ist vermutlich das Einstellen eines Gleichgewichtszustandes zwischen Bildung und Zerstörung von Inseln bei hohen Argon-Bestrahlungsdosen, bei dem die Substrattemperatur eine untergeordnete Rolle spielt.

Bei niedrigen Aufdampfraten bleiben die Schichtdicken in bestrahlten Bereichen sehr dünn ($\sim$1 ML), von Inseln sind - unabhängig von der Substrattemperatur - nur großflächige Andeutungen zu sehen. Bei hohen Aufdampfraten und daher etwas dickeren Schichten bleiben bei niedriger Substrattemperatur (trotz Bestrahlung) kleine und deutlich abgegrenzte Inseln erhalten. Schlußendlich ist bei hoher Aufdampfrate und ho-

her Substrattemperatur durch Argonbestrahlung Schichtwachstum zu erreichen, während in unbestrahlten Bereichen noch Inselwachstum zu beobachten ist.

**Zu den Computersimulationen**

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit einer Computersimulation der Prozesse, die zu Gestaltänderungen bei Inseln unter Ioneneinwirkung führen. Ab-initio-Rechnungen hierzu sind aufgrund der vielen beteiligten Atome und der verfügbaren Rechenleistung derzeit nicht realisierbar. Daher wurden Molekulardynamik-Simulationen durchgeführt. Für das in den Experimenten verwendete System, nämlich Wismut auf Silizium, stehen derzeit noch keine Wechselwirkungspotentiale zur Verfügung. Als Modellsystem für die Simulation wurde daher ein einfacheres System, nämlich Kupferinseln auf einem Kupfersubstrat verwendet. Für Kupfer stehen mit den sogenannten Embedded-Atom-Potentialen sehr gute Wechselwirkungspotentiale zur Verfügung, mit denen sich auch insbesondere Vorgänge auf Oberflächen gut behandeln lassen. Um die geringere Wechselwirkung der Wismutatome zum Siliziumsubstrat (im Vergleich zur Wismut-Wismut-Wechselwirkung) zu modellieren, wurde die Bindung der Inselatome zum Substrat um den Faktor 2 reduziert. Die Inseln wurden teils aus $1 \cdot 1 \cdot 1$ Einheitszellen, d.h. 14 Kupfer-Atomen, teils aus $3 \cdot 3 \cdot 3$ Einheitszellen, d.h. 172 Kupfer-Atomen, in fcc-Struktur modelliert. Die Substrat-Atome wurden als starr angenommen, d.h. die Substrat-Atome erfuhren in der Simulation keine Auslenkung bei einer Wechselwirkung. Im Simulationsprogramm wurde ein EAM-Potential (*Embedded Atom Method*) nach Foreman verwendet. Mit Hilfe des Velocity-Verlet-Algorithmus wurden die Atompositionen in aufeinander folgenden Zeitabständen berechnet. Die Zeitschrittgröße wurde zu 0,1 fs gewählt. Es mußte ein relaxierter Zustand der Insel vor Beginn der Bestrahlungsrechnungen mit Hilfe von Relaxationsrechnungen gefunden werden. Die relaxierte Insel weist an ihrer Oberseite verringerte Gitterabstände und leichte Verrundungen auf. Die Unterseite der Insel (am Substrat) ist dagegen wenig verändert gegenüber der Gitterkonstanten im Volumen.

**Ergebnisse der Computersimulationen**

Die Simulation von Leichtionen-Bestrahlung wurde dabei folgendermaßen umgesetzt: Zum Startzeitpunkt wurde einem Atom der Insel eine Anfangsenergie im Bereich weniger eV mit einem definierten Impuls verabreicht. Die entstehende zeitliche Entwicklung der Insel wurde anschließend über einige hunderttausend Femtosekunden verfolgt. Es entstehen dabei Umlagerungen von Atomen innerhalb der Insel, die zu einer Änderung der Inselmorphologie führen. In einzelnen Fällen werden Atome aus der Insel herausgedrückt, laufen an der Inseloberfläche entlang und werden dann wieder in den Atomverbund der Insel eingebaut oder verlassen die Insel auch, um auf der Substratoberfläche entlangzulaufen. Manche Atome werden komplett aus der Insel emittiert. Die Inselhöhe ändert sich nach der Bestrahlung nicht oder nur sehr wenig, die Inseln dehnen sich lateral in den Abmessungen leicht aus.

Bei Schwerionen-Bestrahlung können zwei unterschiedliche Fälle unterschieden werden: Kleinwinkelstreuung und Großwinkelstreuung. Um diese zu simulieren, wird zusätzlich zu den Gitteratomen der Insel ein weiteres Atom (vom gleichen Typ wie die Inselatome) in die Berechnung mit aufgenommen, das zum Startzeitpunkt eine Energie von 25 keV und einen spezifizierten Impuls bekommt. Bei Kleinwinkelstreuung kann beobachtet werden, daß einzelne Atome aus der Insel herausgedrückt werden und auf den Seitflächen entlangwandern. Die Situation ähnelt sehr derjenigen der Leichtionenbestrahlung. Bei Großwinkelstreuung werden Stoßkaskaden beobachtet, in denen

sich die Struktur der Insel unter bestimmten Bedingungen völlig auflöst (Aufschmelzen), eine große Zahl an Atomen die Insel verläßt und die verbliebenen Atome sich wieder neu in einer deutlich breiteren und flacheren fcc-Struktur anordnen. Hier werden Verzwilligung, Facettierung und Verrundung der Ecken durch Umordnungen der Gitteratome nach den Stößen beobachtet.

**Resume**

Durch die Bestrahlung mit Ionen im keV-Bereich kann also eine signifikante Änderung des Inselwachstums auf Festkörperoberflächen erreicht werden. Insgesamt konnte beobachtet werden, daß Heilium-Bestrahlung die Inseldurchmesser bei niedrigen Substrattemperaturen im Verhältnis zu unbestrahlten Probenorten stark ansteigen läßt, während bei höheren Temperauren nur eine leichte Verbreiterung und Abflachung der Inseln zu beobachten ist. Bei Argon-Bestrahlung bleiben die Inseldurchmesser bei steigender Inselbedeckung näherungsweise konstant. Ab einer Temperatur der Knudsenzelle von 550 °C kann beobachtet werden, daß unter Argon-Bestrahlung eine Wismut-Schicht entsteht, im Gegensatz zu unbestrahlten Probenorten. Die Computersimulation zeigte als wichtigen neuen Effekt bei der Bestrahlung, daß Inseln aufschmelzen und sich anschließend unter Minimierung ihrer Gesamtenergie neu ordnen. Die Inseln sind dann erheblich breiter und flacher. Zudem werden Verzwilligung, Facettierung und deutliche Umlagerungen der Inseln in der Simulation beobachtet.

# Kapitel 10

# Anhang

## 10.1 Eingabedatei des Simulationsprogrammes

Die Eingabedatei des Simulationsprogrammes unterscheidet sich je untersuchtem Fall. Es sind zwei Fälle möglich. Im ersten Fall wird die Bestrahlung einer Insel mit leichten Ionen (analog der im Experiment verwendeten Helium Bestrahlung) behandelt. Der zweite Fall adressiert den Schwerionenstoß (analog der im Experiment verwendeten Argon Bestrahlung).

### 10.1.1 Leichtionenstoß

Beim Leichtionenstoß wird kein Streuprozeß eines Primärteilchens an einem Inselatom berechnet. Statt dessen wird bei Start der Simulation ein definiertes Inselatom mit einem Startimpuls in den drei karthesischen Raumrichtungen versehen.

Das folgende Beispiel einer Eingabedatei legt als gestoßenes Inselatom das Atom in der Mitte der obersten Schicht fest. Der Anfangsimpuls zeigt diagonal nach unten zur starren Oberfläche.

```
# StpLim StpAvrg tstep(fs) tau atom# vx vy vz surfz surfFakt cool
# Atom Nr. 67 hat bei fcc-333 Koordinaten 0.0 0.5 0.0 -> Mitte
299999 1000 0.3 10000.0 168 -1.0e-2 -1.0e-2 -1.0e-2 -2.0 0.6 0.9995 99.0 99.0 99.0
```

Hier nun die genaue Bedeutung der einzelnen Parameter:

1. Anzahl der in der Rechnung zu durchlaufenden Zeitschritte (299999)
2. Anzahl der Zeitschritte nach der die Ortskoordinaten des Systems in einer Datei unter «programmname» und der Kennung «.out.zeitschritt» abgespeichert werden (1000)
3. Größe des Zeitschritts in Femtosekunden (0.3)1- func e^{- (stepCount+1.0)/%TAU}
4. Wird ein Relaxationslauf gestartet, bezeichnet die folgende Größe eine Dämpfungskonstante $\tau$ die als Wert $1 - \exp\{-(stepCount + 1)/\tau\}$ zu den aus den Potentialen berechneten Kraft hinzumultipliziert wird. Dies hat den Effekt einer Dämpfung die exponentiell an Stärke verliert.

(a) Wird dagegen ein Produktionslauf gestartet bezeichnet die folgende Größe die Anzahl der Zeitschritte vor dem Anstoßen eines Teilchens (10000.0). Das System wird daher ausgehend von seiner Initialkonfiguration äquilibriert. Es stellt sich also ein Gleichgewicht zwischen kinetischer und potentieller Energie ein nachdem die Ausgangskonfiguration nur potentielle Energie besitzt.

5. Atomnummer (entspr. Zeilennummer in der Koordinatendatei) des Atoms welches mit einem äußeren Impuls beaufschlagt wird (168). Ist diese Atomnummer gleich Null so wird kein Atom angestossen und der Simulationslauf ist ein Relaxationslauf.

6. Impulsbeitrag in x-Richtung des gestoßenen Atoms ( $-10^{-2}$Gitterabstand/Zeitschritt)

7. Impulsbeitrag in y-Richtung des gestoßenen Atoms ( $-10^{-2}$Gitterabstand/Zeitschritt)

8. Impulsbeitrag in z-Richtung des gestoßenen Atoms ($-10^{-2}$ Gitterabstand/Zeitschritt).

   (a) Werden die Impulskoordinaten mit dem Faktor 3.6155 multipliziert, so erhält man die Geschwindigkeit in m/s statt den in der Simulation verwendeten Gitterkonstanten pro Femtosekunde.

9. Lage der Oberfläche in z-Richtung (-2.0). Steht hier der Wert 99 so wird zum Minimalwert der z-Koordinate der Inselatome ein halber Gitterabstand abgezogen und als z-Wert der Oberfläche gesetzt. Bei einer relaxierten Insel auf einer Oberfläche sind die z-Koordinaten der Grenzschicht Insel-Oberfläche weniger als 0.5 Gitteratände groß. Da im Regelfall mit relaxierten Koordinatensätzen gerechnet wird, muß hier manuell der entsprechende z-Wert der Oberfläche eingesetzt werden.

10. Verhältnis von Insel- zu Oberflächen-Potentialstärke (0.6). Die Oberfläche besteht wie die Insel aus Kupferatomen. Allerdings muß ein Unterschied in der Potentialstärke zwischen Oberfläche und Insel bestehen da sich sonst kein Insel- sondern Schichtwachstum ausbildet.

11. Kühlfaktor $c$ der die Stärke der Geschwindigkeitsdämpfung der Inselatome an der Oberfläche angibt (0.9995). Dieser Kühlfaktor ist abhängig vom Abstand zur Oberfläche. Beträgt der Abstand für ein Atom weniger als $\frac{\sqrt{3}}{2} \approx 0,8660254$ Gittereinheiten, so wird die Geschwindigkeit des Atoms genau um den Faktor $c$ aus der Eingabedatei verringert. Dieser Abstand entspricht dem nächten Nachbar Abstand in der Raumdiagonale des Gitters. Bei Abständen zwischen 0,8660254 und 1,1547054 Gittereinheiten werden die Geschwindigkeiten mit dem auf $c_1 = c + (1 - c)/2$ verringerten Kühlfaktor multipliziert. Atome die weiter als 1,1547054 Gittereinheiten aber noch innerhalb des Cutoff-Radius von $\sqrt{1,5} \approx 1,2247449$ Gittereinheiten von der Oberfläche entfernt sind werden nur noch mit einem Kühlfaktor von $c_2 = c + (1 - c)/2 + (1 - c)/3$ beaufschlagt.

12. Wert 99.0 für Leichtionenstoß

13. Wert 99.0 für Leichtionenstoß

14. Wert 99.0 für Leichtionenstoß

### 10.1.2 Schwerionenstoß

Beim Schwerionenstoß wird zusätzlich zu den Atomen die über Koordinatendateien eigelesen werden ein Projektilatom an einer in der Eingabedatei spezifizierten Position mit bestimmtem Impuls erzeugt. Die Trajektorie des Projektils kann somit mehrere Kleinwinkel- und / oder Großwinkelstreuereignisse bewirken.

```
# StpLim StpAvrg tstep tau atom# vx vy vz surfz surfFakt cool x y z
39999 40 0.1 10000.0 173 0.0 0.0 -0.0762 -2.0 0.5 0.99995 0.0 0.0 3.0
```

Die Parameter des Eingabedateien sind bis auf die letzten drei Werte identisch. Der Wert Nummer 5 - die Atomnummer - wird allerdings bedeutungslos, da kein Inselatom mit einem Impuls beaufschlagt wird. Im Beispiel wurde hier die Nummer 173 gewählt, da eine fcc-333-Insel 172 Atome beinhaltet und das neu zu erzeugende Atom die Nummer 173 erhält. Die Geschwindigkeitskomponenten - Werte Nummer 6 bis 8 bezeichnen die Geschwindigkeit des zusätzlich zu erzeugenden Projektilatoms. Die Werte 12,13 und 14 geben die x,y und z-Koordinate des Projektils an.

## 10.2 Visualisierung der Simulationsdaten

Grundlage der Visualtisierung sind die durch die Simulatin errechneten Koordinaten der Inselatome. Diese werden jeweils nach einer definierten Anzahl von berechneten Zeitschritten als ASCII Daten abgespeichert.

Zur Erzeugung der Einzelbilder wurde das frei verfügbare Raytracing-Programm «PovRay» [Pov 99] verwendet. Dieses Programm kann beliebige dreidimensionale Objekte im Raum darstellen. Die dazu angewendete Technik ist die Strahlrückverfolgung. Dabei werden Strahlen von einem gedachten Beobachter durch jedes einzelne Pixel des erzeugten Bildes ausgesand. Die Transmission, Reflexion und Brechung bis hin zu athmosphärischen Effekten des Lichtstrahls kann beliebig weit zurückverfolgt werden. In der Programmversion 3.1 ist es möglich über eine Skriptsprache während der Ausführung des Raytracers Koordinaten von Objekten einzulesen und diese Objekte an den dadurch spezifizierten Stellen erscheinen zu lassen. PovRay erwartet die Eingabekoordinaten als ASCII-Zeichen durch Kommata getrennt. Um diese Trennzeichen einzufügen wurde der UNIX Befehl «awk» benutzt. Das Format des von PovRay erzeugten Bildes ist PPM (Portable PixMap). Dieses Echtfarben-Bildformat wird nun auf 256 Farben reduziert und in ein komprimiertes GIF89a-Bild umgewandelt.

Die Computerfilme wurden mittels des Programms «convert» des ebenfalls freien Grafikprogrammes «ImageMagick» [Ima 99] erzeugt. Dieses Kommando kann unter anderem MPEG-Videodateien ebenso wie Animated-GIF89a Bildersequenzen erzeugen. Die Vorgehensweise zur Erzeugung eines Films war folgendermaßen. Die numerierten Einzelbilder im GIF-Format wurden mit einer Verzögerung von 10 hundertstel Sekunden zu einer Animated-GIF Bildersequenz kombiniert. Diese Bildersequenz ist allerdings nur für wenige Einzelbilder geeignet. Grafikprogramme die diese Bildersequenzen darstellen können benötigen sehr lange und sehr viel Speicher um diese Dateien einzulesen. Daher wurden die so erzeugten Bildersequenzen anschließend wieder mit Hilfe des Programmes convert in eine MPEG-Videodatei umgewandelt. Allerdings sind nur Filme aus bis zu 1000 Einzelbildern auf einem Pentium III Rechner mit 512 MB Hauptspeicher berechenbar. Längere Bildersequenzen zu generieren ist mit dieser Methode unter diesen Umständen nicht möglich.

Das selbst geschriebene Simulationsprogramm ist im Anhang zu finden.

## 10.3 Relaxationsrechnungen mit 3 fs Zeitschritt

| coolFact | surfFact | PotEnergy [eV] | Name | Struktur | Zeitschritte [3*fs] |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,99000 | 0,6 | 3,218380785 | 2408_c099_relax | fcc-333 | 1 000 000 |
| 0,99000 | 0,6 | 3,218380785 | 2408_c099_sf06_relax | fcc-333 | 8 960 000 |
| 0,99900 | 0,6 | 3,218434220 | 2408_c0999_relax | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,90000 | 0,6 | 3,217400153 | 2508_c090_relax | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,95000 | 0,6 | 3,218172963 | 2708_c095_relax | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,96000 | 0,5 | 3,228611594 | 0109_c096_sf05 | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99995 | 0,6 | 1,046781936 | 0309_c099995_relax | fcc-333 | 8 080 000 |
| 0,99990 | 0,6 | 3,308719021 | 0609_c09999_relax | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99950 | 0,6 | 3,236137687 | 0609_c09995_relax | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99995 | 0,6 | 1,067680020 | 0809_c099995_relax | fcc-333 | 2 560 000 |
| 0,99950 | 0,5 | 3,228325546 | 0909_c09995_sf05_relax | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99990 | 0,5 | 0,984991931 | 0909_c09999_sf05_relax | fcc-333 | 8 810 000 |
| 0,99900 | 0,5 | 3,228592916 | 0909_c0999_sf05_relax | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99500 | 0,6 | 3,218380785 | 1009_c0995_sf06_fcc-333-66_3_relax | fcc-333...66_3.in | 10 000 000 |
| 0,99950 | 0,6 | 3,218513696 | 1009_c09995_sf06_fcc-333-66_3_relax | fcc-333...66_3.in | 10 000 000 |
| 0,99900 | 0,6 | 3,218532350 | 1009_c0999_sf06_fcc-333-66_3_relax | fcc-333...66_3.in | 4 320 000 |
| 0,99950 | 0,4 | 3,250598803 | 1409_c09995_sf04_relax | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99950 | 0,6 | 3,236143309 | 1409_c09995_sf06_66_4.in | fcc-333...66_4.in | 10 000 000 |
| 0,99500 | 0,5 | 3,247962968 | 1609_c0995_sf06_66_4in | fcc-333...66_4.in | 10 000 000 |
| 0,99500 | 0,4 | 3,240722372 | 1709_c0995_sf04_relax | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99900 | 0,4 | 3,238774695 | 1709_c0999_sf04_relax | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99000 | 0,4 | 3,239357306 | 1709_c099_sf04_relax | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99900 | 0,4 | 3,238774695 | 2109_c0995_sf07_relax -> 1709.. | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99900 | 0,4 | 3,238774695 | 2109_c0999_sf07_relax -> 1709.. | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99950 | 0,7 | 3,218251523 | 2509_c09995_sf07_relax | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99500 | 0,7 | 3,209213307 | 2709_c0995_sf07_relax | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99900 | 0,7 | 3,209292017 | 2709_c0999_sf07_relax | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99000 | 0,7 | 3,209213307 | 2909_c099_sf07_relax | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99500 | 0,8 | 3,200725854 | 0610_c0995_sf08_3fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99950 | 0,8 | 3,214249927 | 0610_c09995_sf08_3fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 1,00000 | 0.5 | 0,872891226 | 1310_c1_sf05_3fs | fcc-333 | 100 000 |
| 0,99990 | 0,4 | 1,010491328 | 1510_c09999_sf04_3fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99990 | 0,7 | 3,281129009 | 1510_c09999_sf07_3fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99992 | 0,5 | 0,976762976 | 1510_c099992_sf05_3fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99992 | 0,6 | 1,017123004 | 1510_c099992_sf06_3fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99990 | 0,8 | 3,263884926 | 1810_c09999_sf08_3fs | fcc-333 | 10 000 000 |

Tabelle 10.1: fcc-333 Cluster mit 3 fs Zeitschritt

## 10.4 Relaxationsrechnungen mit 1 fs Zeitschritt

| coolFact | surfFact | PotEnergy [eV] | Name | Struktur | Zeitschritte [fs] |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,99000 | 0,6 | 3,218380785 | 0110_c099_sf06_1fs | fcc-333 | 4 060 000 |
| 0,99500 | 0,6 | 3,218380785 | 0110_c0995_sf06_1fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99950 | 0,6 | 3,214346685 | 0110_c09995_sf06_1fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99900 | 0,6 | 3,218119187 | 0610_c0999_sf06_1fs | fcc-333 | 7 550 000 |
| 0,99000 | 0,8 | 3,200725854 | 1110_c099_sf08_1fs | fcc-333 | 5 200 000 |
| 0,99500 | 0,8 | 3,200725854 | 1110_c0995_sf08_1fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99900 | 0,8 | 3,200665526 | 1110_c0999_sf08_1fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99950 | 0,8 | 3,200446483 | 1110_c09995_sf08_1fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99990 | 0,8 | 3,212762749 | 1210_c0999_sf08_1fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99000 | 0,5 | 3,228611594 | 1310_c099_sf05_1fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99000 | 0,5 | 3,228611594 | 2010_c099_sf05_1fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99500 | 0,5 | 3,228611594 | 1310_c0995_sf05_1fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 1,00000 | 0,5 | 3,013956636 | 1310_c1_sf05_1fs | fcc-333 | 100 000 |
| 1,00000 | 0,5 | 3,222900122 | 1810_c1_sf05_rel1_1fs | c1-sf05-rel1 | 100 000 |
| 1,00000 | 0,5 | 3,233966221 | 1910_c1_sf05_rel2_1fs | c1-sf05-rel2 | 100 000 |
| 0,99900 | 0,5 | 3,241765001 | 2010_c0995_sf05_1fs_rel2 | c1-sf05-rel2 | 10 000 000 |
| 0,99900 | 0,5 | 3,241765001 | 2010_c0999_sf05_1fs_rel2 | c1-sf05-rel2 | 10 000 000 |
| 0,99000 | 0,7 | 3,209213307 | 2210_c099_sf07_1fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99900 | 0,7 | 3,209066986 | 2210_c0999_sf07_1fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99950 | 0,7 | 3,220347131 | 2210_c09995_sf07_1fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99500 | 0,7 | 3,209213307 | 2510_c0995_sf07_1fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99990 | 0,7 | 3,206309656 | 2510_c09999_sf07_1fs | fcc-333 | 2 750 000 |
| 0,99900 | 0,4 | 3,239316762 | 2610_c0999_sf04_1fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99950 | 0,4 | 3,238389404 | 2610_c09995_sf04_1fs | fcc-333 | 8 950 000 |
| 0,99990 | 0,4 | 3,239889896 | 2610_c09999_sf04_1fs | fcc-333 | 8 940 000 |
| 0,99995 | 0,4 | 3,237224192 | 1611_c099995_sf04_1fs | fcc-333 | 8 760 000 |
| 0,99995 | 0,8 | 3,203921786 | 1611_c099995_sf08_1fs | fcc-333 | 8 810 000 |
| 0,99999 | 0,4 | 0,770384471 | 1611_c099999_sf04_1fs | fcc-333 | 2 890 000 |
| 0,99999 | 0,8 | 0,977783127 | 1611_c099999_sf08_1fs | fcc-333 | 2 100 000 |

Tabelle 10.2: fcc-333 Cluster mit 1 fs Zeitschritt

## 10.5 Relaxationsrechnungen mit 0,3 fs Zeitschritt

| coolFact | surfFact | PotEnergy [eV] | Name | Struktur | Zeitschritte [0,3*fs] |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,30000 | 0,5 | 3,147321659 | 2810_c1_sf05_03fs | fcc-333 | 100 000 |
| 0,99990 | 0,5 | 3.241948028 | 2910_c09999_sf05_03fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99990 | 0,6 | 3,218433351 | 2910_c09999_sf06_03fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99990 | 0,7 | 3,226431123 | 2910_c09999_sf07_03fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99990 | 0,4 | 3,238755272 | 0211_c09999_sf04_03fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99990 | 0,8 | 3,200248710 | 0211_c09999_sf08_03fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99995 | 0,5 | 3,243985891 | 0211_c099995_sf05_03fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99995 | 0,7 | 3,222876989 | 0211_c099995_sf07_03fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 1,00000 | 0,6 | 0,730538557 | 0511_c1_sf06_03fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 1,00000 | 0,7 | 0,790449306 | 0511_c1_sf07_03fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 1,00000 | 0,5 | 0,777247437 | 0611_c1_sf05_03fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99999 | 0,4 | 1,074782979 | 1211_c099999_sf04_03fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99999 | 0,6 | 3,316422557 | 1211_c099999_sf06_03fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99999 | 0,7 | 3,284905799 | 1211_c099999_sf07_03fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,99999 | 0,5 | 1,170364334 | 2411_c099999_sf05_03fs | fcc-333 | 10 000 000 |

Tabelle 10.3: fcc-333 Cluster mit 0,3 fs Zeitschritt

## 10.6 Relaxationsrechnungen mit 0,1 fs Zeitschritt

| coolFact | surfFact | PotEnergy [eV] | Name | Struktur | Zeitschritte [0,1*fs] |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,999990 | 0,6 | 3,228153189 | 1211_c099999_sf06_01fs | fcc-333 | 8 560 000 |
| 0,999990 | 0,8 | 3,215054621 | 1211_c099999_sf08_01fs | fcc-333 | 8 590 000 |
| 0,999995 | 0,4 | 3,238999005 | 1811_c0999995_sf04_01fs | fcc-333 | 4 480 000 |
| 0,999995 | 0,5 | 3,224982207 | 1811_c0999995_sf05_01fs | fcc-333 | 10 910 000 |
| 0,999995 | 0,7 | 3,208093756 | 1811_c0999995_sf07_01fs | fcc-333 | 5 960 000 |
| 0,999995 | 0,8 | 3,198076469 | 1811_c0999995_sf08_01fs | fcc-333 | 4 480 000 |
| 0,999990 | 0,4 | 3,236582373 | 1811_c099999_sf04_01fs | fcc-333 | 10 000 000 |
| 0,999999 | 0,8 | 0,763464995 | 2311_c0999999_sf08_01fs | fcc-333 | 5 980 000 |
| 0,999999 | 0,4 | 0,923778090 | 2411_c0999999_sf04_01fs | fcc-333 | 3 560 000 |
| 0,999999 | 0,6 | 0,832003758 | 2611_c0999999_sf06_01fs | fcc-333 | 6 020 000 |
| 0,999999 | 0,6 | 0,760616448 | 2611_c0999999_sf08_01fs | fcc-333 | 5 970 000 |
| 0,999995 | 0,4 | 3,207330848 | 0112_c0999995_sf04_01fs | fcc-333 | 30 000 000 |
| 0,999995 | 0,5 | 3,226526855 | 0112_c0999995_sf05_01fs | fcc-333 | 30 000 000 |
| 0,999995 | 0,6 | 3,226268141 | 0112_c0999995_sf06_01fs | fcc-333 | 30 000 000 |
| 0,999995 | 0,7 | 3,207129611 | 0112_c0999995_sf07_01fs | fcc-333 | 30 000 000 |
| 0,999995 | 0,8 | 3,210978045 | 0112_c0999995_sf08_01fs | fcc-333 | 30 000 000 |

Tabelle 10.4: fcc-333 Cluster mit 0,1 fs Zeitschritt

# Literaturverzeichnis


[Ack 87] Ackland, Tichy, Vitek,Finnis: Phil.Mag. A 56 (1987) 735

[Ada 71] D.L. Adams, L.H. Germer, Surf. Sci. 27, 21

[All 87] M. P. Allen, D. J. Tildesley: Computer Simulation of Liquids. Oxford Science Publications 1987

[Bie 80] J. Biersack, L. Haggmark, A Monte Carlo Computer Program for the Transport of energetic Ions in Amorphous Targets, Nucl. Inst. Meth. 174 (1980), 257

[Bin 82] G. Binnig, H. Rohrer: Helv. Phys. Acta, 55 (1982), 726

[Bin 86] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber: Phys. Rev. Lett., 56 (1986), 930

[Boi 87] J. Bois, J. Phys. F 17 2365 (1987)

[Chr 97] T.M. Christensen, Thin Solid Films 292 (1997) 26-30

[Chu 78] W. Chu, J. Mayer, M. Nicolet, Backscattering Spectroscopy, Academic Press London (1978)

[Daw 83] M.S. Daw und M.I. Baskes: Phy. Rev. Lett. 50, 1285

[Daw 84] M.S. Daw und M.I. Baskes: Phys. Rev. B, 29, 6443

[Dun 23] M.L. Dundon, E. Mack Jr., Am. Chem. Soc. 45 (1923), 2479

[Dus 62] S. Dushman: Scientific Foundations of Vacuum Technique, Wiley, 1962

[Ein 05] A. Einstein, Z. f. Elektrochemie 14, 235 (1908)

[Fan 90] W.C. Fan, A. Ignatiev, N.J. Wu, Suf. Sci. 235 (1990) 169-174

[Fin 76] M.W. Finnis und M. Sachdev, J Physics F: Metal Physics 6 (1976), 965-78

[Fin 84] M.W. Finnis, J.R. Sinclair, Phil. Mag. A 50 (1984), 45

[For 92] Foreman, Phythian, English: Phil. Mag A 66 (1992) 655,671

[Fre 26] H. Freundlich in: Fortschritte der Kolloidchemie, Steinkopf, Dresden, 1926

[Fre 46] J. Frenkel, Kinetic theory of liquids, Clarendon Press, 1946

[Fri 52] J. Friedel: Phil. Mag. 43, 153 (1952)

[Gib 76] J.W: Gibbs, Trans. Connect. Acad. 3 (1876), 108 (in: Scientific Papers, Vol. 1, Longmans and Green, New York, 1906, 315)

[Goo 70] R.M. Goodman, G.A. Somorjai, Journal of chemical Physics 52 (1970), 6325

[Gre 56] G.W. Greenwood, Acta Met. 4 (1956), 243

[Hab 95] R. Haberlandt, S. Frieitsche, G. Peinel, K. Heinzinger: Molekulardynamik, Vieweg 1995

[Her 83] I. Hernandez-Calderon, H. Höchst, Phys. Rev. B 27, 4961 (1983)

[Her 82] H. Hertz, Ann. Phys. 17, (1882), 177

[Ima 99] Image Magick 4.2.9, http://www.wizards.dupont.com/cristy/ImageMagick.html

[Kin 55] G. Kinchin, R. Pease, Report on Progress in Physics S. 1 1955

[Kit 91] C. Kittel, Einführung in die Festkörperoberphysik, Oldenbourg, 1991

[Koh 97] T. Kohler, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1997

[Kol 94] G. Kolano, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1994

[Kop 89] Kopitzki, Einführung in die Festkörperphysik, Teubner, Stuttgart 1989

[Leh 66] C. Lehmann, P. Sigmund, Phys. Stat. Sol. 16, 507

[Lin 61] J. Lindhard, M. Scharff, Physical Review 124 128 (1961)

[Mah 90] J. E. Mahan, K. M. Geib, G. Y. Robinson, R. G. Long, A review of the geometrical fundamentals of reflection high-energy electron diffraction with application to silicon surfaces, J. Vac. Sci. Technol. A 8 (5) (1990), 3692

[Mas 81] K. Masuda, A. Sato: Phil. Mag. A 44, 799

[Ost 00] W. Ostwald, Z. Phys. Chem. 34 (1900), 495

[Oza 76] S. Ozawa, S. Fujiwara, Thin Solid Films, 37 (1976) 73-83

[Par 85] E.H.C. Parker (Hg), The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy, Plenum, 1985

[Pea 67] Pearson, Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon 1967

[Pov 99] Persistence of Vision Version 3.1, http://www.povray.org/

[Pru 75] M. Prutton, Surface Physics, Clarendon Press, 1975

[Rap 95] D. C. Rapaport: The Art of Molecular Dynamics Simulation, Cambridge University Press 1995

[Ril 91] M. Rilli, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1991

[Rut 11] E. Rutherford, Phil. Mag. 21 (1911), 669

[Sig 83] P. Sigmund in Sputtering by Particle Bombardment 1, Springer 1983

[Siz 59] R. Sizmann, Grundlagen der physikalischen Strahlenwirkung auf Festkörper, Nukleonik 1959

[Tho 69] M.W. Thomson, Defects and Radiation Damage in Metals, Cambridge, 1969

[Tho 71] W. Thomson, Phil. Mag. 43 (1871)

[Ven 84] H. Venables, G. Spiller, M. Hanbrücken, Nucleation and Growth of Thin Films, Rep. Prog. Phys. 47 (1984), 399

[Wal 89] J.M. Walls (Hg), Methods of surface analysis, Cambridge, 1989

[Wie 00] O. Wieland, Dissertation, Universität Stuttgart, 2000

[Zin 92] M. Zinke-Allmang, L.C. Feldman, M.H. Grabow, Clustering on surfaces, Surf. Sci. Rep. 16 (1992), 377-463

**Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich allen denjenigen danken, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. H. D. Carstanjen für die interessante Themenstellung, seine ständige Diskussionsbereitschaft und den vielen wertvollen Hinweisen und Anregungen rund um das Entstehen dieser Arbeit und der zugrundeliegenden Experimente sowie Simulationsrechnungen.

Herrn Prof. Kronmüller für die Aufnahme in das Institut.

Herrn Prof. Dr. U. Kneissl für die freundliche Übernahme des Mitberichts.

Allen Mitarbeitern der Max-Planck-Institute für Metallphysik und Festkörperforschung für die großen und kleinen Hilfen im Laufe der Entstehung dieser Arbeit. Insbesondere gebührt dabei Herr Dr. Eberl für die Hilfestellungen bei den Aufdampfexperimenten mein Dank ebenso wie Herrn Dr. Habermaier für die freundliche Erlaubnis Elektronenmikroskope seiner Gruppe mitzubenutzen.

Frau T. Kohler für den Aufbau und die Erweiterung des in der Arbeit verwendeten Ionenimplanters.

Der Beschleunigermannschaft des Stuttgarter Pelletrons um Herrn Bechtel war in allen Fragen der Technik rund um den Ionenimplanter und auch bei der Druchführung der weiteren Experimente mit dem Bescheuniger sehr hilfreich.

Allen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit und die hervorragende Arbeitsatmosphäre. Dabei verdienen die Diplomanden und Doktoranden der Gruppe, namentlich T. Fischer, S. Jamecsny, U. Lauff, O. Wieland, G. Blohm, G. Liedke, O. Kruse und vor allem auch D. Plachke für ihre nützlichen Beiträge zur vorliegenden Arbeit in den zahllosen Kafferunden meinen Dank.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken die mir durch Ihre Unterstützung diese Arbeit ermöglichten. Meine Frau Andreja und in der letzten Phase des Zusammenschreibens auch meine Tochter Janina halfen mir in vielfältiger Weise auf dem langen Weg von Beginn bis zum Ende dieser Arbeit.

**Lebenslauf**

Achim Frank

Geboren am 03.02.1969 in Süßen

1979 - 1988 Erich-Kästner-Gymnasium in Eislingen/Fils

1988 - 1989 Grundwehrdienst

1989 - 1992 Studium der Physik an der Universität Ulm (Vordiplom)

1992 - 1996 Studium der Physik an der Universität Stuttgart. Titel der Diplomarbeit: Channelinguntersuchungen an Hochtemperatursupraleitern

1996 - 1999 Promotionsstipendium der Max-Planck-Gesellschaft

2000 - 2001 Angestellt bei der SuSE Linux Solutions AG in Eschborn

2002 Mitgründer der IT Beratung erfrakon - Erlewein, Frank, Konold & Partner