

3 Theoretische Grundlagen zur Keimbildung und zum Filmwachstum

Das folgende Kapitel soll einen Überblick grundlegender Phänomene bei der Keimbildung bzw. beim Filmwachstum auf einkristallinen Oberflächen und ihrer Terminologie geben. Dazu wird zunächst auf eine makroskopische Unterteilung der Wachstumsmodi auf der Basis thermodynamischer Überlegungen eingegangen. Danach folgt eine detailliertere mikroskopische Beschreibung des Filmwachstums und der Keimbildung auch fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht.

3.1 Keimbildung und Wachstum dünner Filme

Filmwachstum auf einem strukturierten Substrat kann im Rahmen des Phänomens der „Epitaxie“ beschrieben werden. Unter dem Begriff der Epitaxie versteht Royer [Roy28] das orientierte Wachstum eines Films (Gast) auf einkristallinen Substraten (Wirt). Gebhardt erweitert diese Definition, indem er die Eigenschaften und die Bedeutung der Grenzfläche zwischen beiden Materialien mitberücksichtigt [Geb73]. Sind Gast- und Wirtkristall chemisch identisch, so wird das Wachstum als Homoepitaxie bezeichnet. Heteroepitaxie beschreibt das Wachstum auf einem artfremden Substrat. Einen Überblick der geschichtlichen Entwicklung des Begriffs der Epitaxie sowie über deren Grundlagen findet sich bei Milton Orling [Olr92].

3.1.1 Makroskopisches Modell

In Abb. 8 sind die drei zur Beschreibung des Filmwachstums geeigneten Modelle dargestellt. Bei dem zweidimensionalen Lage – plus - Lage oder Frank – van - der Merwe (FM) Wachstum wird das Substrat vollständig benetzt. Die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat ist größer als die innerhalb der Adsorbatschicht, so daß es zu der Ausbildung einer kompletten Monolage kommt. Diese wiederum wird von einer etwas schwächer gebundenen zweiten Lage bedeckt. Die Bindungsenergie fällt monoton zum Volumenwert des Kristalls ab. Wird dieser monotone Reduktion der Bindungsenergie gestört, so kann die vollständige Ausbildung nachfolgender Adsorbatschichten ungünstig werden, was zu einem Lage – plus – Insel oder Stranski - Krastanov (SK) Wachstum führt.

Ist die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat sehr gering, so wird die vollständige Benetzung der Unterlage unterdrückt. Es findet als Folge der Mobilität der Adsorbatteilchen Clusterbildung statt, aus denen dreidimensionale Inseln entstehen. Dieser Fall des Inselwachstums wird auch als Volmer - Weber (VW) Wachstum bezeichnet.

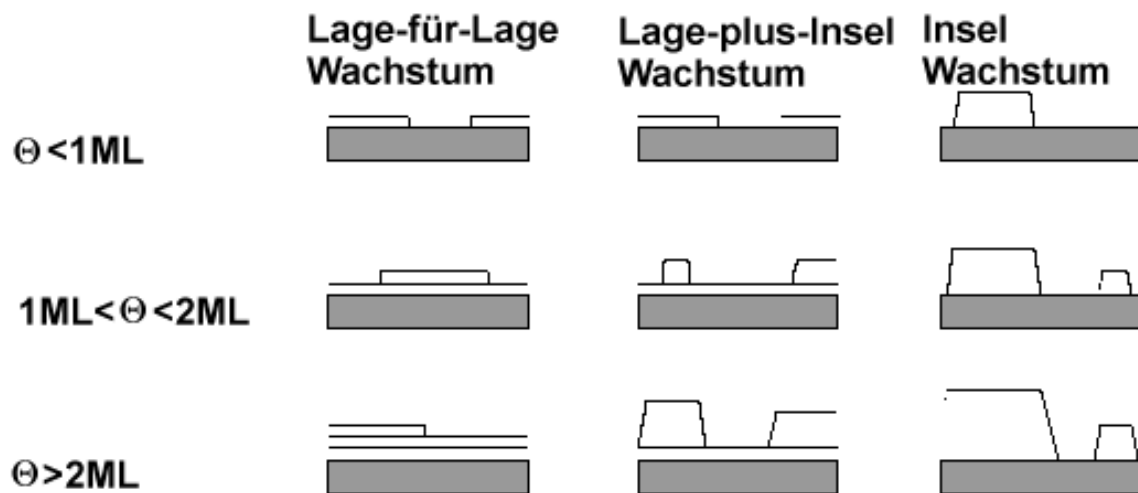


Abbildung 8: Schematische Darstellung der drei Wachstumsmodi nach Bauer [Bau58]

Die thermodynamische Grundlage für diese Unterteilung ist nach Bauer [Bau58] der Zusammenhang zwischen den spezifischen freien Oberflächenenergien des Adsorbats σ_{ad} , des Substrats σ_{sub} und der Grenzfläche am Übergang zwischen Substrat und Film (*Interface*) σ_{if} . Aus ihnen wird der Energieterm $\Delta = \sigma_{\text{ad}} + \sigma_{\text{if}} - \sigma_{\text{sub}}$ gebildet. Aus einem positiven Energieterm resultiert ein VW - Wachstum. Ist der Energieterm null oder negativ, erfolgt ein SK - oder ein FM - Wachstum. Letzteres setzt voraus, daß die Bedingung $\Delta \leq 0$ für jede Lage erfüllt ist. Ein daraus resultierendes kontinuierliches Lagenwachstum ist für homoepitaktische Systeme ($\sigma_{\text{ad}} = \sigma_{\text{sub}}$) typisch. Die Grenzflächenenergie enthält die mechanischen und chemischen Wechselwirkungen in und an der Grenzschicht endlicher Dicke zwischen Film und Substrat. Besondere Bedeutung besitzen Größeneffekte, als Folge der Diskrepanz der Gitterparameter (*misfit*) beider Komponenten, aus denen Gitterfehlpassungen und Spannungsenergien als Beiträge zu ρ_{if} resultieren. Die *interface*energie wächst mit der Dicke des Films und dem Grad des *misfits*, d.h. der Wachstumsmodus hängt auch von der Dicke des Films ab. Bei einer kritischen Filmdicke setzt nämlich eine Konkurrenz zwischen der Weiterführung des Lagenwachstums und dem Inselwachstum ein, bis σ_{if} so groß wird, daß Δ eine Vorzeichenumkehr erfährt und auf den zuvor vollständig geschlossenen Lagen 3D - Inseln entstehen (SK -

Wachstum). Ein solches Wachstumsmodus ist sowohl für Metall/Metall - Systeme als auch für Metalle auf Halbleitern typisch. Ein 3D - Wachstum nach Volmer - Weber wird besonders bei Metallen auf Graphit und Alkalihalogeniden beobachtet, da die Oberflächenenergie des Metalls die des Trägers weit übersteigt.

Das zuvor von Bauer beschriebene Modell gilt nur unter der Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts. Es berücksichtigt weder Interdiffusionsprozesse zwischen beiden Komponenten, die zur Ausbildung von Oberflächenlegierungen führen, noch die ebenfalls für die Adsorbatinseln strukturbestimmende laterale Diffusion. Auch die Möglichkeit chemischer Reaktionen zwischen Adsorbat und Substrat fand keine Aufnahme in diese Theorie. Unberücksichtigt bleiben auch kinetische Hemmungen durch intra- und interspezifische Wechselwirkungen während und nach dem Aufdampfen. Aber gerade solche Effekte dienen z. B. zur Erklärung des Lagenwachstums heteroepitaktischer Systeme [Bau82]. Demnach tritt ein FM – Wachstum genau dann auf, wenn die Wechselwirkung zwischen dem deponierten Metall und dem Trägermaterial stärker ist, als die Wechselwirkung innerhalb der Adsorbatschicht. Der umgekehrte Fall führt zu einem 3D – Wachstum, das dem Volmer – Weber Mechanismus entspricht. Ändern sich die Wechselwirkungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Schichtdicke, so daß die Wechselwirkungskriterien für das FM – Wachstum nicht mehr erfüllt werden, tritt der Mischfall des SK – Wachstums auf.

Darüber hinaus erfolgt das Wachstum meistens unter Bedingungen, die weit entfernt vom thermischen Gleichgewicht liegen, so daß dies relativ einfache Modell zur Erklärung des Filmwachstums nicht mehr ausreicht. Die Filmmorphologien des Nichtgleichgewichts werden in Anlehnung an das thermodynamische Modell durch *Pseudowachstumsmodi* klassifiziert. Ihre Beschreibung erfolgt über mikroskopische Prozesse, z. B. über eine Quantifizierung mit Hilfe von Ratengleichungen, in denen kinetische Aspekte ihre Berücksichtigung finden.

3.1.2 Mikroskopisches Modell

Innerhalb des mikroskopischen Modells werden atomare Prozesse der Keimbildung beschrieben, die für die Phänomene der Oberflächendiffusion, der Keimbildung und des Inselwachstums verantwortlich sind (Übersicht in [Bru98]). Wegen der in dieser Arbeit verwendeten Systeme, bei denen die Adsorbatatome Metallatome sind, beziehen sich die folgenden Überlegungen zumeist stillschweigend auf derartige Metalladsorbatatome.

3.1.2.1 Atomare Prozesse beim Filmwachstum

Die atomaren Prozesse, die die Keimbildung und das Filmwachstum auf der Oberfläche bestimmen, sind in Abb. 9 dargestellt [Ven73, 84, 86, 94].

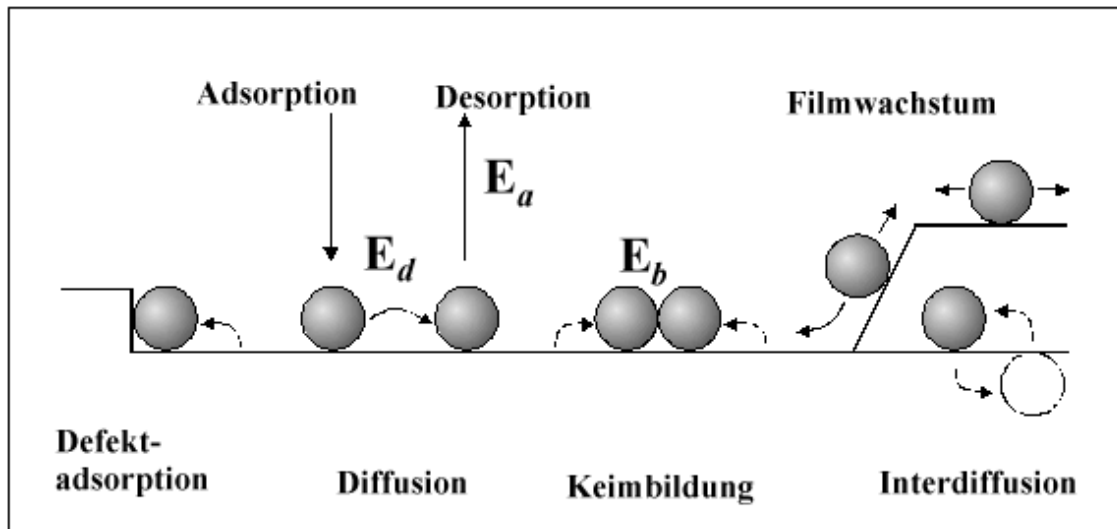


Abbildung 9: Schematische Darstellung der wichtigsten mikroskopischen Prozesse und der charakteristischen Energien während der Keimbildung und des Wachstums dünner Filme

Dargestellt sind neben der Möglichkeit der Adsorption des auftreffenden Teilchens auf einer Substratterrasse die Diffusion, die Keimbildung zwischen identischen Bindungspartnern (homogene Keimbildung), die Adsorption an Defekten des Substrates (heterogene Keimbildung) und die Desorption von Adsorbatteilchen in die Gasphase. Der Austausch zwischen Adsorbat- und Substratatom (Interdiffusion und Legierungsbildung) bleibt in den einfachen mikroskopischen Modellen der Keimbildung unberücksichtigt.

Voraussetzung für die Keimbildung ist eine hinreichende Mobilität der Teilchen nach ihrer Adsorption auf der Oberfläche, damit es überhaupt zu einer Anlagerung an einen Defektplatz des Substrates oder einer Zusammenlagerung der Adsorbatatome kommen kann.

3.1.2.1.1 Die Oberflächendiffusion

Bezüglich des Diffusionskoeffizienten läßt sich eine Unterteilung treffen in einen chemischen oder auch Fickschen Diffusionskoeffizienten, der die kollektive Bewegung eines Ensembles miteinander wechselwirkender Adsorbatteilchen bei einer bestimmten Dichte und einer definierten Bedeckung beschreibt. Und einen intrinsischen Koeffizienten, der zur Beschreibung

der Diffusion einzelner isolierter Atome oder kleiner Cluster dient. Letzterer ist für die Betrachtungen zu Beginn der Keimbildung entscheidend.

Seine Bestimmung und Untersuchung erfolgt meist mit der Feldionenmikroskopie (FIM) [Ehr91, 95] oder der Rastertunnelmikroskopie (STM) [Röd93], [Bru94], [Bot92] bei tiefen Temperaturen. Der Nachteil des Rastertunnelmikroskops gegenüber dem FIM ist die mögliche Wechselwirkung zwischen Spitze und Adsorbatteilchen beim Abbilden der Oberfläche. Theoretische Studien haben gezeigt, daß die Diffusionsbarrieren in dem Bereich unterhalb der Tunnelspitze reduziert werden [Sør96]. Dies stimmt mit experimentellen Beobachtungen an zahlreichen verschiedenen Systemen überein [Bot96], [Mo93]. Das Beispiel der Pt – Diffusion auf einer Pt(110) zeigt, daß der Einfluß der Tunnelspitze auf den Diffusionskoeffizienten erst bei hohen Tunnelwiderständen ($R_{\text{gap}} > 5 \times 10^7 \Omega$) vernachlässigbar wird [Lin97]. Der Effekt ist darüber hinaus auf Oberflächen mit großen Diffusionsbarrieren, z. B. bei der Dimer – Diffusion auf Si(100) [Swa96], kleiner, während die Beobachtung der Diffusion auf dichtgepackten Metalloberflächen mit entsprechend geringeren Diffusionsbarrieren durch die Spitzeneffekte erheblich gestört werden kann [Bot96].

Darüber hinaus läßt sich der intrinsische Diffusionskoeffizient, wie noch zu zeigen sein wird, über die Temperaturabhängigkeit der Inselfichte bestimmen.

Ein Beispiel für die quantitative Analyse des Diffusionskoeffizienten beim Bedampfen einer Metalloberfläche das Ir/Ir(111) - System [Wan91] inklusive eines Vergleichs mit theoretischen Arbeiten von Stoltze [Sto93.1, 93.2, 95] und Sanders [San92].

Die Ratengleichung für die auftreffenden Teilchen läßt sich aus der kinetischen Gastheorie ableiten

$$R = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k T}} . \quad (3.1)$$

Die Teilchenkonzentration n ist entsprechend $n = R \cdot t$. Zu Beginn besitzen die Teilchen eine sog. transiente Mobilität, wenn nämlich die Metallatome noch nicht vollständig auf der Oberfläche kondensiert sind und sich in einem relativ großen Abstand zu dieser bewegen (Precursor – Zustand). Die sich aus der Adsorptions- und der kinetischen Energie zusammensetzende transiente Energie wird hierbei rasch (bereits nach wenigen Sprüngen) an das Substrat abgeführt. Für die thermisch aktivierte Diffusion solcher akkomodierten Adsorbatteilchen ergibt sich nach der Theorie des aktivierten Komplexes die Sprungrate

$$v = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta F/kT) \quad (3.2)$$

Hierin ist ΔF die Differenz in der Freien Helmholtz Energie zwischen dem Sattelpunkt (Übergangszustand) und dem Minimum (Bindungszustand) der potentiellen Oberflächenenergie. Nach Separierung von Enthalpie und Entropie ergibt sich

$$v = v_0 \exp(-E_m/kT) \quad (3.3)$$

$$\text{mit } v_0 = (kT/h) \exp(\Delta S_{vib})$$

v_0 ist die Versuchsfrequenz die Migrationsbarriere E_m zu überwinden. Der Diffusionskoeffizient hängt über die Einstein - Relation $D = (1/2d) \cdot v$ und $D_0 = (1/2d) \cdot v_0$ mit der Sprungfrequenz und der Sprungdistanz d zusammen.

Mit Gl. 3.3 folgt daraus

$$D = D_0 \exp(-E_m/kT) \quad (3.4)$$

Ist E_m kleiner als die thermische Energie kT , kann sich das Teilchen über die Oberfläche bewegen, indem es von einem Adsorptionsplatz zum nächsten springt (*hopping* - Mechanismus). Hierbei bevorzugen die Teilchen die Bewegungsrichtung niedrigster Korrugationshöhe des periodischen Oberflächenpotentials der regelmäßig angeordneten Substratome. Da aus solchen energetischen Überlegungen die *on-top* - Plätze ungünstig sind, findet die Bewegung vorzugsweise über Brückenplätze, d. h. entlang der dichtgepackten Reihen einer Oberfläche statt.

3.1.2.1.2 Die homogene Keimbildung

Mit wachsender Metalldeposition kann sich auf der Oberfläche ein 2D - Gas aus Einzelatomen ausbilden, falls die auftreffenden Metallatome adsorbiert werden und anschließend frei über die Oberfläche diffundieren können. Da nur die Verteilung homogen gebildeter Keime ermittelt werden soll, wird eine ideale Oberfläche vorausgesetzt, d. h. Stufen- und Defektplätze werden vernachlässigt. Bei ausreichend großen Substratterassen sollte diese Annahme zulässig sein. Der Austausch mit Substratomen nach der Adsorption und damit die Bildung einer Oberflächenlegierung muß in jedem konkreten Einzelfall überprüft werden.

Der eigentliche konkurrierende Prozeß zu der Oberflächenkondensation aus der 3D - Gasphase ist die Desorption in das Vakuum nach einer Verweildauer von

$$\tau = \nu^{-1} \exp(E_{Des}^* / kT), \quad (3.5)$$

mit E_{Des}^* = Aktivierungsenergie der Desorption.

Die Desorption ist jedoch bei Raumtemperatur, auf Grund der hohen Aktivierungsenergie für die Desorption, zu vernachlässigen (bei einem typischen Wert für die Aktivierungsenergie von 2 - 4 eV und einem Frequenzfaktor von 10^{13} s^{-1} ergibt sich eine Verweildauer von 10^{20} bis 10^{30} s für ein Metallatom auf der Oberfläche). So nimmt die Wahrscheinlichkeit zweier diffundierender Atome, einander zu treffen und ein Dimer zu bilden, mit der Adsorbatatomkonzentration zu. Ein so gebildetes Dimer kann wieder zerfallen oder ein weiteres Atom inkorporieren. Ab einer bestimmten Größe (der kritischen Keimgröße i) ist die Wahrscheinlichkeit zu zerfallen geringer als die der Fortführung des Keimwachstums. Die Größe des kritischen Keimes hängt stark von der Substrattemperatur und der Aufdampftrate sowie der Bindungsenergie innerhalb des Keimes ab. Die kritische Keimgröße läßt sich aus seiner Abhängigkeit von der Aufdampftrate und aus der Analyse der Inseldichte ermitteln [Bru98].

Venables hat den Prozeß des Wachstums in unterschiedliche Stadien unterteilt [Ven73]. Die erste ist charakterisiert durch den Anstieg der Einzelatomdichte n_j mit der Zeit, unabhängig von dem Keimbildungsprozeß, und wird Übergangsstadium (*transient regime*) genannt. Die Bildung von Inseln reduziert den Steigungsgrad von n_j , und das reine Wachstumsstadium (*pure nucleation regime*) setzt ein. Danach findet der Übergang von der Keimbildung zum reinen Inselwachstum statt (*transition from nucleation to growth*), bis schließlich das Stadium erreicht ist, in dem die Inseldichte gesättigt und der Keimbildungsprozeß bedeutungslos geworden ist, da die Wahrscheinlichkeit eines Teilchens von einer bereits bestehenden Insel eingefangen zu werden, ungleich größer ist, als mit einem zweiten Atom ein Dimer und damit Ausgangspunkt für einen neuen Keim zu bilden. Die Einzelatomdichte n bleibt nunmehr konstant ($dn/dt = 0$), und das Stadium des reinen Inselwachstums oder das Gleichgewichtsstadium (*pure growth* oder *steady state regime*) ist erreicht. Der Einfang der Atome durch die Inseln führt zu einer charakteristischen Verarmungszone endlicher Breite im Umfeld der Inseln. Die Breite der Verarmungszone ist ein Maß für die effektive mittlere freie Weglänge (EMFW) der diffundierenden Teilchen. In dem Gleichgewichtsstadium ist nach Venables [Ven94] die Inseldichte nach folgender Proportionalität zu berechnen

$$n_x \propto (R/\nu_d)^\eta \exp[\eta(E_d + E_i/i)/kT], \quad (3.6)$$

η ist für den Fall der 2D - Inselbildung definiert durch ($i/(i+2)$), worin i die kritische Clustergröße ist. E_i ist die Bindungsenergie zweier Atome in einem Cluster, E_d die Energiebarriere der Einteilchendiffusion auf dem Substrat. Aus dieser Gleichung wird die bereits erwähnte Abhängigkeit der kritischen Clustergröße und der Inseldichte von der Aufdampfrate und der Substrattemperatur deutlich.

Nicht erfaßt wird in diesem Modell das wichtige Phänomen der Koaleszenz der Inseln untereinander und das der sog. Ostwaldreifung, die das Wachstum großer Inseln auf Kosten kleinerer beschreibt [Bru98].

3.1.2.1.3 Die heterogene Keimbildung

Die Beschreibung der Keimbildung als homogenen Prozeß setzt eine defektfreie Oberfläche voraus. Tatsächlich befinden sich auf einem Kristall in der Regel neben den großen Terrassenflächen eine Vielzahl von Defekten, wie z.B. Punktdefekte (Fehlstellen und Fremdatome), Schraubenversetzungen und Stufen, die beim Schneiden des Einkristalls entlang einer Gitterebene und dem anschließenden Politurverfahren zu dessen Reinigung entstehen.

Die Defekte können einen erheblichen Einfluß auf die Adsorption, die Diffusion und die Nukleation der Teilchen und damit auf das Filmwachstum nehmen. Besonders bedeutsam sind in diesem Zusammenhang die Stufen. Sie bilden einen bevorzugten Adsorptionsplatz, da durch die Reduktion der Koordinationszahl an den Kantenatomen der Stufe die Möglichkeit einer Bindung zu den Nachbaratomen der nächsthöheren Terrasse entsteht. Dies drückt sich in der Ausbildung einer attraktiven Potentialmulde an den aufsteigenden Kanten aus (s. Abb. 10).

Durch das Einfangen der Adatome in der Nähe der Stufen, nimmt die Einzelatomdichte vor den aufsteigenden Stufen ab, und die Wahrscheinlichkeit der homogenen Keimbildung wird in diesem Bereich stark herabgesetzt. Es entsteht, ähnlich wie bei der homogenen Keimbildung, eine Verarmungszone. Die heterogene Keimbildung steht in direkter Konkurrenz zu der homogenen Keimbildung, was in stark gestuften Bereichen oder auf stark gestuften Substraten zu einem Wechsel des Wachstumsmodus führen kann. Bei einer Erhöhung der Substrattemperatur nimmt die Mobilität der Adsorbatatome so stark zu, daß bei gleichzeitiger Reduktion der Aufdampfrate die homogene Keimbildung sogar vollständig unterdrückt werden kann. Das daraus resultierende Wachstum wird *step flow* [Bur51] genannt, da durch die ausschließliche Adsorption der deponierten Metallatome an den Stufenkanten diese mit steigender Bedeckung über die Oberfläche wandern.

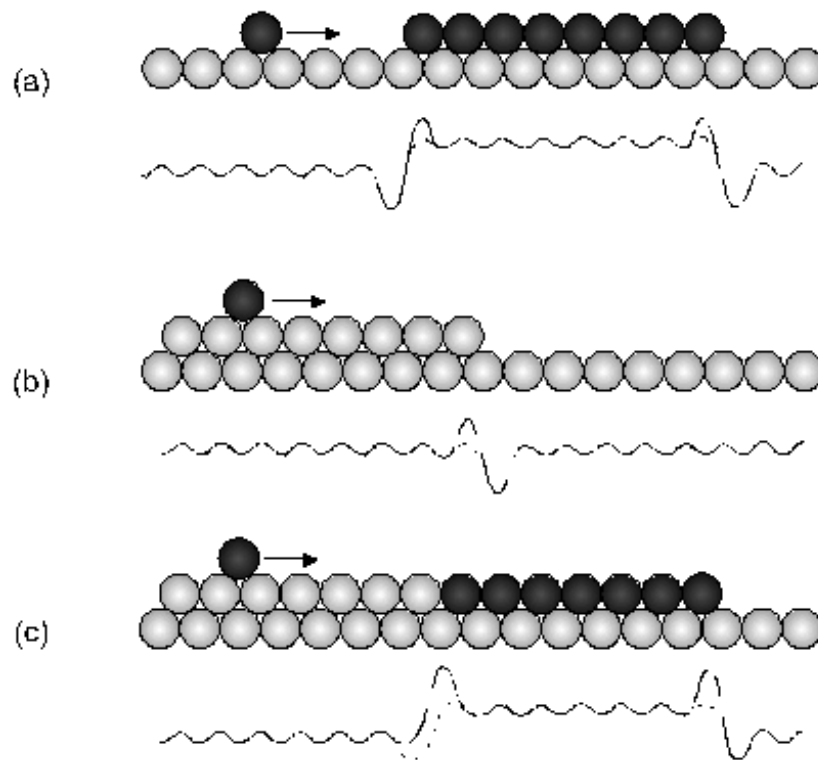


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Potentialdiagramme für ein Metallatom an Stufen- und Inselrändern

Wie bereits in Abb. 10 angedeutet existiert für die Diffusion von den Insel- oder Stufenrändern eine Aktivierungsbarriere. Ihre Ursache wird in der Verringerung der Koordinationszahl gegenüber der Stufenunterkante gesehen. Die Energiebarriere wird Ehrlich - Schwoebel - Barriere oder kurz Schwoebel - Barriere (E_S) genannt. Sie wurde erstmals von Ehrlich [Ehr66] experimentell beobachtet und drei Jahre später von Schwoebel [Sch69] theoretisch beschrieben. Sie kann als aktive Barriere die Inselform und den Wachstumsmodus beeinflussen, sofern die thermische Energie der gegen sie anlaufenden Teilchen nicht ausreicht, um sie zu überwinden.

E_S ist definiert als

$$E_S = E_B - E_{\text{Diff}} \quad (3.7)$$

und kann, wie in Abb. 11 geschehen, wie folgt veranschaulicht werden:

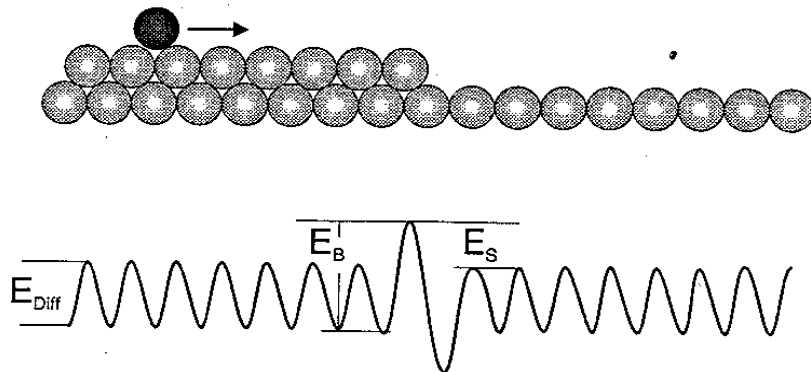


Abbildung 11: Darstellung der Schwoebel – Barriere an einer Stufenkante

E_{Diff} soll hierin als die Aktivierungsenergie zur Überwindung der Diffusionsbarriere und E_B als die Aktivierungsenergie zur Überwindung der Potentialbarriere an der Stufenkante definiert werden.

Ist $E_S \gg E_{\text{Diff}}$, so werden die Teilchen an der Schwoebel - Barriere reflektiert. Der Massentransport zwischen der höherliegenden und der tieferliegenden Terrasse wird unterbrochen. In umgekehrter Richtung kann wegen der Potentialmulde an der Stufenkante ebenfalls kein Stofftransport stattfinden. Ein besonderer Fall wird in Abb. 10 c) illustriert, da das Adatom einerseits über die ursprüngliche Stufenkante des Substrates zu diffundieren versucht, andererseits aber auch, die durch die aufsteigende Stufenkante bereits eingefangenen Adatome überwinden muß. An der Übergangslinie zwischen der Substratterrasse und dem Adsorbatsaum besteht die Möglichkeit, daß sich ein repulsiv oder attraktiv wirkendes (gestrichelte Linie) Potential aufbaut.

Wie an den Stufenkanten so bildet sich auch am Rande der Adatominseln nach homogener Keimbildung eine Schwoebel - Barriere aus, welche die auf der Insel adsorbierten Atome am Verlassen der Inselfläche hindert (Abb. 10 c)). Dies kann zu einem 3D - Wachstum führen.

3.1.3 Übergang vom 2D - zum 3D - Wachstum

Die aktive Schwoebelbarriere auf homoepitaktisch entstandenen Adsorbatsinseln führt im Falle des Ag/Ag(111) - Systems zu einem unerwarteten SK - Wachstum bei Raumtemperatur und nicht zu dem, auf Grund thermodynamischer Überlegungen ($\Delta = 0$), prognostizierten La-

genwachstum [Vri94]. Erzwingen läßt sich das Lagenwachstum durch Präadsorption geringer Mengen Antimons oder durch das Aufrauen der Oberfläche mittels Ionenbeschuß [Ros93]. Durch das Aufbringen des Antimons erhöht sich die Inseldichte bei gleichzeitiger Abnahme der Inselgröße. Dies hat zur Folge, daß sich die Versuchsfrequenz zur Überwindung der Energiebarriere stark erhöht und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens auf einer Adsorbatinsel stark herabgesetzt wird. Das Antimon wird in diesem Zusammenhang als *surfactant* bezeichnet [Ter94].

Memmel und Bertel haben den Einfluß der Besetzung der Oberflächenzustände auf die Schwoebel- und Diffusionsbarriere untersucht [Mem95]. Sie haben festgestellt, daß die *surfactants* zu einer Depopulierung der Oberflächenzustände führen, wodurch die Diffusionsbarriere größer und nach Gl. 3.7 die Schwoebelbarriere kleiner wird.

Eine besondere Rolle bei der Herabsetzung der Energiebarriere an den Inselkanten spielt die Anzahl der Kinkenplätze am Inselrand [Mer97]. Eingehende experimentelle und theoretische Untersuchungen am homoepitaktischen System Pt/Pt(111) wurden u. a. von Jacobsen et al. [Jac95] bzw. von Villarba et al. [Vil94] vorgenommen. Jacobsen et al. konnten zeigen, daß der Übergang des 2D - Wachstums bei Raumtemperatur zu einem dreidimensionalen Wachstum bei höheren Temperaturen mit dem Verschwinden der Kinkenplätze korreliert. Bei weiterer Temperaturerhöhung findet wieder ein 2D - Wachstum statt, weil die thermische Energie, die den Adsorbatteilchen auf den Inselflächen zugeführt wird, zur Überwindung der Potentialbarriere an den Inselrändern ausreicht. Entsprechend des wiederkehrenden 2D - Mechanismus bei Temperaturerniedrigung wird ein derartiges Wachstum als *reentrant layer - by - layer growth* bezeichnet.

All diese Beispiele belegen, daß das Filmwachstum von kinetischen Effekten dominiert wird und der Intralagentransport Form und Dicke des Films in Abhängigkeit von der Temperatur und der Depositionsrate bestimmt. Bei einem ungehinderten Massentransport aus der höheren in die tieferen Lagen wird ein 2D - Wachstum beobachtet. Bei starker kinetischer Hemmung und Ausbleiben dieses Massentransports findet jedoch ein 3D - Wachstum statt. Bei Temperaturerhöhung während der Metalldeposition wird allerdings die eingangs erwähnte *thermodynamische* Kontrolle des Filmwachstums immer wichtiger.

3.1.4 Akkommodation der Gitterfehlpassung

In heteroepitaktischen Systemen besteht in der Regel eine Diskrepanz zwischen den Gitterparametern von Adsorbat und Substrat. Als Maß für die Abweichung beider Gitterkonstanten

dient die Gitterfehlpassung oder der *misfit* f : $f = (b-a)/a$; a = Gitterkonstante des Substrates, b = Gitterkonstante des Adsorbates. Das Ausmaß der Gitterfehlpassung bestimmt die *misfit* - Energie, die Ausdruck der interatomaren Wechselwirkungen im unmittelbaren Grenzflächenbereich des Schichtsystems ist. Folge dieser Wechselwirkungen sind homogene und inhomogene Spannungen, die einen erheblichen Einfluß auf das Filmwachstum nehmen können. Das System versucht diese Spannungen abzubauen, und es ist in diesem Zusammenhang sehr interessant, nach wievielen Schichten das adsorbierte Metall in seiner arteigenen Struktur aufwächst.

Unterhalb eines sogenannten kritischen *misfits* bildet sich eine homogen verspannte Schicht mit der Gitterkonstante des Substrates aus. Dieses Phänomen wird als Pseudomorphie bezeichnet; entsprechend wird auch von einer pseudomorphen Monolage gesprochen. Ist der Wert von f dabei positiv, so kommt es zu einer gleichmäßigen (homogenen) Kompression, bei einem negativen Wert zu einer Expansion des Adsorbattgitters bei dessen Anpassung an das Substratgitter.

Die Spannungsenergie im *interface* wächst linear mit der Schichtdicke des Materials an, so daß sich ab einer kritischen Filmdicke d_c aus energetischen Gründen keine pseudomorphe Schicht mehr ausbilden kann. Die Folge davon ist eine Gitterrelaxation, die so lange fortgesetzt wird, bis das Filmmaterial in seiner arteigenen ungestörten Struktur aufwachsen kann.

Übersteigt der *misfit* den kritischen Wert ($f > f_c$), kann sich schon in der ersten Lage keine pseudomorphe Struktur ausbilden. Die Konsequenz ist eine Relaxation, die auf verschiedenen Wegen erreicht werden kann. Eine Möglichkeit ist der Einbau von Domänenwänden (*misfit dislocations*). Dabei handelt sich um Liniendefekte, die orthogonal zu den Vorzugsrichtungen des Substrates entstehen. In ihnen treten Abweichungen der interatomaren Abstände der pseudomorphen Schicht auf, und sie trennen die Domänen guter Anpassung voneinander [Fra49]. Bei einem negativen bzw. positiven *misfit* werden zusätzlich Atome in Vorzugsrichtung des Substrates eingebaut oder daraus entfernt. Die entstehenden Domänenwände werden dann als schwer (leicht) bezeichnet. Gleichzeitig bleibt entlang der verbleibenden Vorzugsrichtungen der Substratgitterabstand in der Adsorbatschicht erhalten. Deshalb wird dieser Vorgang auch als uniaxiale Kompression (Expansion) bezeichnet, dessen Triebkraft darin besteht, die Spannungen im Adsorbattgitter wenigstens in einer Richtung zu verringern.

Eine zweite Form der Relaxation findet über die Entstehung der modulierten - oder Moiré - Struktur statt. Diese entsteht, wenn die Adsorbatschicht in ihrer arteigenen Gitterstruktur auf dem Substrat aufwächst. Zum Abbau der Gesamtenergie kann die Adsicht zusätzlich um

die Flächennormale rotiert sein (*rotational epitaxy*). Die beiden Gitter zeigen dann eine Kommensurabilität höherer Ordnung, deren Koinzidenzfrequenz von der Diskrepanz der Gitterkonstanten und dem Drehwinkel der beteiligten Schichten abhängt. Ein Charakteristikum solcher Schichten ist das Auftreten einer vertikalen Korrugation, da die Atome der höheren Schicht nur an den Koinzidenzpunkten der Struktur auf den höherkoordinierten Plätzen der unteren Schicht aufliegen. Dazwischen liegen sie auf Quasi - Brücken- und *on-top* - Plätzen, so daß sie senkrecht aus der Ebene der oberen Lage herausstehen, und auf diese Weise eine periodische Auslenkung oder Korrugation entsteht.

Eine andere sehr wichtige Möglichkeit zur Überwindung der durch die Gitterfehlpassungen hervorgerufenen Spannungen ist die Bildung von Oberflächen- und Volumenlegierungen. Dies wird auch an Systemen beobachtet, deren Komponenten im Volumen nur gering oder gar nicht miteinander mischbar sind [Ter95], [Alt94]. Beispiele hierfür sind Au/Ni(110) [Ple93, 95], Ni/Au(110) [Hug96], Pb/Cu(100) und Cu(111) [Nag95, 94] oder Rh/Au(111) [Alt94].