

**Wachstum amorpher Schichten: Vergleich von
Experiment und Simulation im Bereich
Oberflächenrauigkeit und mechanische
Spannungen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von Stefan Georg Mayr

aus Augsburg

Göttingen 2000

D7

Referent: Prof. Dr. K. Samwer

Korreferentin: Prof. Dr. A. Zippelius

Tag der mündlichen Prüfung: 01. 11. 2000

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Experimentelles	4
2.1. Schichtherstellung durch Aufdampfen	4
2.1.1. Die Ultrahochvakuumanlage	4
2.1.2. Integration einer 4-Tiegel Kanone an die Aufdampfkammer	6
2.1.3. Verwendete Reinstmaterialien und Substrate	6
2.1.4. Der Aufdampfprozeß	7
2.1.5. Erwärmung des Substrats beim Bedampfen – Temperatureichung	8
2.2. Schichtherstellung durch Sputtern	8
2.3. Untersuchungsmethoden	10
2.3.1. Augerelektrenspektroskopie	10
2.3.2. <i>In situ</i> UHV-Rastertunnelmikroskopie	11
2.3.3. Zwei-Strahl Lichtzeigermethode zur Messung mechanischer Spannungen	11
2.3.3.1. Mechanische Spannungen und deren Messung	11
2.3.3.2. Zwei-Strahl UHV-Spannungsmessapparatur	12
2.3.4. Röntgenbeugung	13
2.3.5. Röntgenreflektivitätsmessungen bei kleinen Winkeln	13
2.3.6. Diffuse Röntgenstreuung	13
2.3.6.1. Experimentelle Realisation	14
2.3.6.2. Streutheorie – Auswertung der Messungen	14
2.3.6.3. Eichung durch aufgedampfte $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schichten	16
2.3.7. Weitere Untersuchungsmethoden	16
2.4. Numerische Konzepte zur Analyse von Oberflächenmorphologien	17
2.4.1. Rauigkeit und laterale Strukturgröße	17
2.4.2. Identifikation von Wachstumsmechanismen über Fouriertransformation	17
2.4.3. Skalenverhalten, Rauigkeitsexponent und dynamischer Exponent	18
3. Experimentelle Ergebnisse	19
3.1. Gläserne Legierungen auf Zr-Basis	19
3.1.1. Spannungsmessungen an $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Aufdampfschichten	19
3.1.2. SEM-Untersuchungen amorpher $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Aufdampfschichten	22
3.1.3. Verkipfung des Substrats bei der Herstellung amorpher $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Aufdampfschichten	23
3.1.4. Unabhängigkeit der Schichtmorphologie von der Aufdampftrate	27
3.1.5. Substratunabhängigkeit der Oberflächenmorphologie – Test des Spitzenherstellungsverfahrens	27
3.1.6. Frühstadien amorphen Wachstums auf unterschiedlichen Substraten	29
3.1.7. Schichtdickenserie amorpher $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Sputterschichten	30
3.1.8. Aufdampfen und Sputtern bei verschiedenem Ar-Druck	33
3.1.9. Stabilität der Oberflächenstrukturen unter Kristallisation	38

3.1.10.	Widerstandsmessungen an amorphen Schichten	39
3.2.	Grenzflächenstabilisierte amorphe dünne Schichten	41
3.2.1.	Das System Zr/Fe	41
3.2.2.	Polymorpher Glas–Kristallübergang bei $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ auf Zr	42
3.2.3.	Schichtdickenserie von $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ auf Zr	44
3.2.4.	Mechanische Spannungen in Zr/ $\text{Fe}_{94}\text{Zr}_6$ –Schichten	45
3.2.5.	Nachweis der Kristallisation von Zr/ $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ bei erhöhter Temperatur im RHEED beim Überschreiten der kritischen Schichtdicke	49
3.2.6.	Mechanische Spannungen in Zr/ $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ /Zr–Schichtpaketen	51
4.	Simulationen zum Schichtwachstum	52
4.1.	Simulationen zum Spannungsaufbau in amorphen Schichten	52
4.1.1.	Allgemeine Betrachtungen	52
4.1.2.	Modellannahmen	53
4.1.2.1.	Simulationszelle	53
4.1.2.2.	Potential und Integration	53
4.1.2.3.	Geschwindigkeitsreskalierung	55
4.1.2.4.	Berechnung der Spannungen	55
4.1.3.	Test des Konzepts der atomaren Spannungen – Misfit–Spannungen	57
4.1.4.	Amorphe Schichten	58
4.1.4.1.	Atomare Spannungen im Amorphen	58
4.1.4.2.	Nachweis der Amorphizität	58
4.1.4.3.	Morphologien der amorphen Aufdampfschichten	62
4.1.4.4.	Spannungen, Rauigkeiten und Temperaturabhängigkeit	62
4.1.4.5.	Mechanismus des Spannungsaufbaus in den Simulationen	63
4.1.5.	Relaxation der Spannungen?	65
4.2.	Einfachste Modelle zur Simulation von schrägem Bedampfen	68
4.3.	Simulation der Abbildung radial asymmetrischer Oberflächenstrukturen im STM — Monte–Carlo–Simulationen zum schrägen Bedampfen	68
4.3.1.	Partikeldeposition	69
4.3.2.	Prozesse auf der Oberfläche	70
4.3.3.	Simulation der STM–Messung	71
4.3.4.	Simulationsergebnisse	71
4.4.	Modellierung des Schichtwachstums mit Kontinuumsgleichungen: Grundlagen und Ziele	73
4.5.	Modellierung des Aufdampfens von $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ bei verkipptem Substrat mit Kontinuumsgleichungen	73
4.6.	Simulation der Temperbehandlung	78
4.7.	Der Einfluß der kinetischen Energie der Partikel auf die Oberflächenmorphologie	79
4.7.1.	Depositionsenergien bei verschiedenen Schichtherstellungsverfahren	79
4.7.2.	Modellannahmen	80
4.7.3.	Simulationsergebnisse	82
5.	Diskussion	85
5.1.	Mesoskopische Morphologien und intrinsische Spannungen in amorphen und po- lykristallinen Schichten	85
5.1.1.	Korrelationen zwischen mesoskopischer Morphologie und Spannungsent- wicklung	85
5.1.2.	Modellvorstellungen zum Spannungsaufbau	89
5.1.2.1.	Oberflächenspannungen und Oberflächenenergien	89

5.1.2.2.	Aussagekraft der MD-Simulationen, Mechanismen und Vergleich mit dem Experiment	89
5.1.2.3.	Modelle zum Zugspannungsaufbau	90
5.1.2.4.	Mechanismus des Druckspannungsaufbaus	94
5.1.2.5.	Zugspannungen zu Beginn des Schichtwachstums	97
5.1.2.6.	Lokale Druck- und Zugspannungsschwankungen im Amorphen	98
5.1.3.	Temperaturabhängige Spannungen in Zr/Fe ₉₄ Zr ₆ -Schichten	98
5.1.4.	Externe Spannungen – Bruchverhalten	99
5.1.5.	Spannungen als Indikator für die Phasenumwandlung <i>amorph</i> ⇒ <i>kristallin</i>	99
5.2.	Relaxationsverhalten von amorphen Schichten	100
5.2.1.	Irreversibles Relaxationsverhalten des Widerstandes	100
5.2.2.	Fließen beim Tempern	102
5.2.3.	Fließen bei großen Dicken?	103
5.2.4.	Sind phasenstabilisierte amorphe FeZr-Schichten flüssigkeitsähnlich?	104
5.3.	Kristallisationsverhalten von amorphen Schichten	104
5.3.1.	Erhaltung der Oberflächenmorphologie unter Kristallisation	105
5.3.2.	Dünne Zr/Fe _{100-x} Zr _x -Schichten – polymorphe Kristallisation im STM	105
5.4.	Identifikation von Wachstumsprozessen unter stark modifizierten Depositionsbedingungen	106
5.4.1.	Frühstadien amorphen Schichtwachstums	106
5.4.2.	Strukturbildung bei verkipptem Substrat – Spitzenproblematik	107
5.4.3.	Experimentelle Hinweise für geometrische Abschätzung	109
5.4.4.	Morphologien bei stark unterschiedlicher Aufdampftrate	109
5.4.5.	Einfluß der Depositionsenergie auf die Oberflächenmorphologie	110
6.	Zusammenfassung	113
A.	Einfluß der Substrat-Aufheizung während des Aufdampfens auf mechanische Spannungsmessungen	115
B.	Dünne amorphe und kristalline Schichten im RHEED	116
C.	Wachstumsgleichung unter schrägem Aufdampfen – Herleitung	117
D.	Numerische Verfahren zur Lösung von stochastischen partiellen Differentialgleichungen	119
E.	Landau-Theorie zum Schichtwachstum und Spannungsaufbau	121
F.	Energieabhängige Deposition – Zusammenstellung der Parameter	124
G.	Die wichtigsten verwendeten Programme	125
G.1.	Selbstgeschriebene Programme	125
G.1.1.	Meßprogramme	125
G.1.2.	Auswerteprogramme	125
G.1.3.	Simulation einfachster Schichtdeposition	125
G.1.4.	Monte-Carlo-Programme	126
G.1.5.	Stochastische partielle Differentialgleichungen	126
G.1.6.	Molekulardynamikprogramme	126
G.1.7.	Simulation der Spitze in der STM-Messung	126
G.1.8.	Hilfsprogramme	126

G.2. Zur Verfügung gestellte Programme	126
G.2.1. STM–Auswerteprogramme von <i>B. Reinker</i>	126
G.2.2. Programme von <i>H. Geisler</i>	127
G.2.3. Programme von <i>M. Moske</i>	127
G.2.4. Programme von <i>U. Herr</i>	127

Abbildungsverzeichnis

2.1. UHV-Anlage	4
2.2. Schematischer Überblick: Aufdampfkammer	5
2.3. 4-fach Schiebetiegel	6
2.4. Typische Massenspektren	7
2.5. STM-Bedampfungshalter	8
2.6. Erwärmung des Substrats mit der Schichtdicke	9
2.7. Abkühlung und Temperatureichung	9
2.8. Sputteranlage	10
2.9. STM-Spitzenherstellung	11
2.10. Schema: D5000-Diffraktometer	13
2.11. Röntgenbeugung: Geometrien	14
2.12. Diffuse Röntgenbeugung: Eichung	16
2.13. Intensität im Fourierraum $C(q)$: Oberflächenmechanismen	18
3.1. Röntgenbeugung an amorphen $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schichten	20
3.2. Spannungsmessungen an $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schichten	21
3.3. SEM-Bild einer $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Bruchfläche	22
3.4. SEM-Bild einer $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Aufdampfschicht	22
3.5. STM: Winkelabhängigkeit bei Substratverkipfung ohne Rotation	24
3.6. STM: Winkelabhängigkeit bei Substratverkipfung mit Rotation	25
3.7. Rauigkeit für verkippte $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schichten	26
3.8. Korrelationen $C(\vec{x})$ mit und ohne Substratverkipfung	26
3.9. Ratenabhängigkeit der Morphologie von $Fe_{66.4}Zr_{33.6}$	28
3.10. Ratenabhängigkeit: Quantitative Auswertung	28
3.11. STM: SiO_2 und $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ als Substrate für die $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ Schichtdeposition	29
3.12. STM: SiO_2 und HOPG als Substrate für die $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ Schichtdeposition	29
3.13. $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ auf Pd-Substrat: STM-Serie	30
3.14. $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ auf Pd-Substrat: Auger-Messung	31
3.15. STM-Schichtdickenserie für Sputterschichten	32
3.15. STM-Schichtdickenserie für Sputterschichten	33
3.16. Sputterserie: Rauigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke	34
3.17. Sputterserie Korrelationsfunktion $C(r)$	35
3.18. Sputterserie: Höhenverteilung	35
3.19. Sputterserie: Höhendifferenzkorrelationsfunktion $H(r)$	36
3.20. STM: Dampfen und Sputtern bei verschiedenem Ar-Druck	37
3.21. Kristallisationsverhalten von $Zr_{80}Ni_{20}$	38
3.22. Stufen von $Zr_{80}Ni_{20}$ im STM	39
3.23. Widerstandsmessungen von $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$	40
3.24. Freie Energien im System Zr/Fe	41
3.25. Wachstumsmorphologien von Fe auf Zr im STM	42

3.26. Kristallisationsverhalten reiner Fe-Schichten im STM	43
3.27. Wachstumsmorphologien von Fe ₉₅ Zr ₅ auf Zr im STM	43
3.28. Schichtdickenserie Fe ₉₃ Zr ₇ : STM-Messungen	44
3.29. Schichtdickenserie Fe ₉₃ Zr ₇ : Rauigkeit ζ und Korrelationsfunktion R _C	45
3.30. FeZr: Röntgenbeugung	45
3.31. Mechanische Spannungen im System Zr/FeZr	46
3.32. Schichtpräparation auf 30nm Zr (hergestellt bei 773K)	47
3.33. Temperaturabhängigkeit der Sättigungzugspannungen für FeZr	48
3.34. Augermessungen am System Zr/FeZr bei erhöhter Substrattemperatur	48
3.35. Röntgenmessungen an Zr/FeZr-Schichten	49
3.36. Kristallisation im RHEED	50
3.37. Spannungsentwicklung bei Zr/FeZr Schichtpaketen	51
4.1. MD-Simulation: Schema der Simulationszelle	53
4.2. Phasendiagramm nach Mo Li	54
4.3. MD: Verwendetes Potential	54
4.4. MD: Geschwindigkeitsreskalierung	56
4.5. MD: Spannungsberechnung (1)	56
4.7. MD: Misfitspannungen (1)	57
4.6. MD: Spannungsberechnung (2)	57
4.8. MD: Misfitspannungen (2)	58
4.9. MD: Beispiel einer amorphen Schicht	59
4.10. MD: Radiale Paarverteilungsfunktionen	60
4.11. MD: Morphologien für verschiedene Temperaturen	61
4.12. MD: Kraft pro Einheitsbreite	62
4.13. MD: Rauigkeit	63
4.14. MD: Zugspannung in Abhängigkeit von T	64
4.15. MD: Zerreißen der Schicht	64
4.16. MD: T – Reziproke Strukturgröße	65
4.17. MD: σ _{yy} und σ _{xy}	66
4.18. MD: Mechanismus des Spannungsaufbaus	67
4.19. Ballistische Deposition unter schrägem Bedampfungswinkel	68
4.20. MD-Simulation der schrägen Bedampfung	69
4.21. Schematische Darstellung der Prozesse im MC-Modell	69
4.22. STM-Spitze als Kegel	71
4.23. Oberflächenmorphologien unter Spitzensimulation	72
4.24. Überblick über atomare Prozesse im Kontinuumsmodell	75
4.25. Kontinuumsmodell: Simulierte Oberflächenmorphologien für Verkippung	76
4.26. Kontinuumsmodell: Simulierte Oberflächenmorphologien für Verkippung	77
4.27. Simulation: Schichtrelaxation beim Tempern mit Kontinuumsmodellen	78
4.28. PLD: Energieverteilung und Displacementwahrscheinlichkeit	79
4.29. Modellannahmen zur Simulation der Depositionsenergie	80
4.30. Depositionsenergieeinfluß auf Rauigkeit und Struktur	82
4.31. Morphologien bei verschiedener Depositionsenergie	83
4.32. Höhendifferenzkorrelationsfunktionen	84
5.1. Rauigkeiten, Korrelationslängen und Spannungen für Zr ₆₅ Al _{7.5} Cu _{27.5}	86
5.2. Rauigkeiten, Korrelationslängen und Spannungen für FeZr	87
5.3. Zusammenhang zwischen Kontinuumsmodell und Spannungen	90
5.4. Flächenanteile von Hügeln und Spalten	93

5.5. Tripelpunkt	94
5.6. Mittlere Schichtkrümmung für $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Aufdampfschichten	97
5.7. Irreversible Relaxation des Widerstands	101
5.8. Fließen als Relaxationsmechanismus	103
5.9. Fließen beim Aufdampfen?	104
5.10. Höhenverteilungen in $Zr/FeZr$ -Schichten	106
5.11. Intensität im Fourierraum für schräges Bedampfen	107
5.12. Selbstabschattung und Spitzeneffekte	108
5.13. STM: Abschattungseffekte	109
5.15. Höhendifferenzkorrelationsfunktionen höherer Ordnung	110
5.14. Strukturbildung beim Bedampfen und Sputtern	111
B.1. Amorphe Schichten im RHEED	116
E.1. Numerische Lösung des <i>Landau</i> -Modells	123
E.2. Spannungen unter den Modellannahmen	123

1. Einleitung

Elemente und Legierungen beliebigen Materials können nicht nur im kristallinen Gleichgewichtszustand vorliegen, sondern es ist möglich, unter geeigneten Bedingungen die Entstehung der kristallinen Gleichgewichtsphase zugunsten einer ungeordneten amorphen (glasartigen) Phase zu verhindern [Ell90, Zar91]. Die zunächst naheliegendste Vorgehensweise zur Erzeugung eines Glases ist daher, von einer ungeordneten (Gleichgewichts-)Phase auszugehen, und deren Unordnung durch kinetische Restriktionen, wie zum Beispiel der Verhinderung von Keimbildung durch Raschabschrecken, als Nichtgleichgewichtsphase beizubehalten. Als ungeordnete Ausgangsphase bieten sich der flüssige oder gasförmige Zustand an. Besonders hohe Abschreckraten lassen sich bei einem hohen Oberflächenanteil pro Volumen erwarten, was insbesondere bei dünnen Schichten erfüllt ist. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die ersten Experimente zur Erzeugung von reinen amorphen Metallen von *Buckel* und *Hilsch* 1954 auf der Schichtherstellung unter Heliumkühlung des Substrats beruhten [Buc54]. Derart tiefe Temperaturen zur Herstellung gläserner Schichten sind jedoch bei geeigneter Wahl einer Metallegierung nicht notwendig; es sind sogar amorphe Schichten bei erhöhten Temperaturen herstellbar [Reg90]. Insbesondere zeichnen sich die neuen mehrkomponentigen Zr-Basis-Legierungen [Ino91, Ino92, Ino94] durch eine deutlich erhöhte Stabilität der amorphen Phase gegenüber der Kristallisation aus, was sich dadurch äußert, daß zum einen Massivproben problemlos herstellbar sind, und zum anderen dadurch, daß sie einen deutlich ausgedehnten Temperaturbereich zwischen der Glastemperatur T_G und der Kristallisationstemperatur T_X aufweisen. Dieser ist daher auch leicht experimentell zugänglich, was insbesondere auch für Aufdampfschichten erfüllt ist [Rei96]. Darüber hinaus wurden in jüngerer Zeit weitere Verfahren zur Herstellung amorpher Proben ohne schnelles Abschrecken durch Diffusionsreaktionen [Sam88a] oder mechanische Verformung mit Hilfe von Molekulardynamiksimulationen [Ike99] nachgewiesen.

Im Gegensatz zu Bulk-Proben, bei denen die gesamte Probenmasse im allgemeinen schlagartig in den amorphen Zustand überführt wird, zeichnet sich die Herstellung von amorphen Schichten aus durch eine sukzessive Anlagerung von Atomen bei einem sehr hohen Anteil der Oberfläche pro Schichtvolumen. Es liegt daher nahe, daß die Oberflächenkinetik zusammen mit der Oberflächenenergie die Anlagerung der Atome auf der Oberfläche fundamental beeinflusst, was zu charakteristischer Strukturbildung an der Oberfläche führt [Rei96, May97, vH98, Gey98]. Durch systematische Wachstumsstudien der Oberflächenmorphologie in Abhängigkeit von der Schichtdicke konnte in früheren Untersuchungen experimentell das Auftreten einer Wachstumsinstabilität und das Vorhandensein von krümmungsinduzierter Oberflächendiffusion nachgewiesen werden [Rei96, May97, Rei97, May99c].

Insbesondere für die technische Dünnschichtanwendung ist eine genaue Kenntnis und Vorhersage der zu erwartenden Oberflächenmorphologie unter bestimmten Bedingungen wünschenswert. Gerade die experimentelle Identifikation der relevanten Oberflächenprozesse eröffnet hier die Möglichkeit, durch Simulation des Schichtwachstums die Herstellungsparameter für die gewünschte Oberflächentopographie zu optimieren. Hier handelt es sich typischerweise um mesoskopische Oberflächenstrukturen von einigen Nanometern Größe, so daß sich zur Modellierung generell eine atomare Sichtweise (kinetische Monte-Carlo-Simulationen und Molekulardynamik-Simulationen sind hier typische Vertreter – z.B. [Met53, Rap95]) oder – entsprechend einer Betrachtung auf größerer Skala – eine Kontinuumsichtweise anbietet, in der die einzelnen atomaren

Prozesse entsprechend ihrer Auswirkung auf die Oberfläche auf größerer Skala im statistischen Mittel berücksichtigt werden (z.B. [Bar95]). Die Wurzeln dieser Art der Beschreibung von Oberflächenprozessen sind in der Modellierung von Sinterprozessen durch *Herring* 1950 [Her50] und *Mullins* 1957 [Mul57, Mul59] zu sehen, wobei hier von einem extremen Nichtgleichgewichtszustand ausgegangen wurde, der sich durch entsprechende Oberflächenrelaxationen in Richtung Gleichgewicht entwickelt. Entsprechend der experimentellen Natur des Aufdampfprozesses, bei dem die kontinuierliche Partikeldeposition eine fortwährende Störung des Systems Richtung Nichtgleichgewicht bedeutet, ist auch in Kontinuumswachstumsmodellen die Tendenz des Partikelflusses zur Erzeugung von Nichtgleichgewicht zu berücksichtigen, was durch Verwendung stochastischer Gleichungen gelingt [Kar86, Bar95]. Darauf basierend konnte ein Wachstumsmodell postuliert werden, das unter der Annahme von krümmungsinduzierter Oberflächendiffusion, Oberflächendiffusion aufgrund von lokalen Adatomkonzentrationsunterschieden und Selbstabschattung durch die Atomgröße und atomare Anziehung, bei numerischer Simulation Oberflächenprofile erzeugen konnte, die in qualitativ guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen waren [Mos97, May97, May99c, May00, May99b].

Jedoch wird nicht nur die Oberflächenkinetik durch Einflüsse der Oberflächenspannung fundamental beeinflusst: Es sind vor allem auch Auswirkungen auf den interatomaren Abstand, in dem sich die Atome der Schicht anlagern, zu erwarten, das heißt auf die Dehnung und die mechanischen Spannungen in der Schicht. Erste mechanische Spannungsmessungen von *Bauer* und *Buckel* [Bau68a, Bau68b] an amorphem Ga, das bei Heliumtemperatur kondensiert wurde, zeigten im Gegensatz zu entsprechenden kristallinen Schichten keine wesentlichen Spannungen. Dies legte folglich die Vermutung nahe, daß es sich um eine spezielle Eigenschaft der amorphen Phase handelt. Jedoch zeigten weitergehende Untersuchungen, daß während des amorphen Schichtwachstums von Übergangsmetallegierungen starke Druck- und Zugspannungen auftreten, deren Ursache umstritten war [Mos88a, Mos89, Din92, Mos97, Gey98]. Aufbauend auf frühere Arbeiten [Gro99] wird daher im Rahmen dieser Arbeit eine 2-Strahl Laser Spannungsmessapparatur aufgebaut und verwendet, um mechanische Wachstumspannungen parallel zu STM-Messungen der Oberflächenmorphologie beim Wachstum nachzuweisen. Zusammen mit einfachen Molekulardynamiksimulationen wird versucht, zum einen das Vorhandensein der postulierten Wachstumsinstabilität „Selbstabschattung“ durch atomare Anziehung und Größe zu zeigen, und zum anderen die Ursache des mechanischen Spannungsaufbaus und insbesondere dessen Verbindung zur Oberflächenmorphologie systematisch zu analysieren.

Zur Untersuchung von Oberflächenprozessen dienen insbesondere Wachstumsstudien unter stark modifizierten Depositionsbedingungen, die eine selektive Auswahl eines dominanten atomaren Oberflächenprozesses ermöglichen. So wird in Kap. 3.1.3 der Einfluß der Depositionsrichtung (im Bezug auf das Substrat) auf die Oberflächenmorphologie untersucht; Motivation hierfür ist einerseits, den Einfluß einer Winkelverteilung der zu deponierenden Partikel auf die Morphologie bei der Sputterschichtherstellung zu analysieren, andererseits im Hinblick z.B. auf magnetische Applikationen zu untersuchen, wie gezielt strukturierte Schichten hergestellt werden können [Hel91], und auch die Bedeutung von Abschattungseffekten für das amorphe Schichtwachstum systematisch zu verstehen. Hier werden insbesondere zur Identifizierung der relevanten Oberflächenprozesse Modellierungen mit kinetischer Monte-Carlo-Simulation und Kontinuumswachstumsmodellen durchgeführt (Kap. 4.3 bzw. 4.5). Grundlegend hinsichtlich der Oberflächenkinetik ist die Zeitskala, auf der die Oberflächenprozesse ablaufen, insbesondere im Verhältnis zur Aufdampfrate. Auskünfte darüber können Untersuchungen zur Variation der Depositionsrate um eine Größenordnung in Kap. 3.1.4 geben. In Abhängigkeit des Schichtherstellungsverfahrens (Aufdampfen und Sputtern) können Wachstumsstudien bei stark veränderter kinetischer Energie der Partikel vor der Deposition durchgeführt werden; sie werden in Kap. 3.1.7 und 3.1.8 präsentiert. Die Ergebnisse zur Energieabhängigkeit der Oberflächenmorphologien bei verschiedenen Depositionsverfahren für amorphe Schichten ähneln denen von kristallinen Systemen, wie

Si auf Si(001) [Tay98a, Tay98b], dessen depositionenergieabhängiges Wachstum in Kooperation mit der Gruppe von *H. A. Atwater* mit Hilfe von Kontinuumswachstumsmodellen untersucht wurde [May99a] – Kap. 4.7. Darüberhinaus werden Experimente zum Kristallisations- und Relaxationsverhalten (Kap. 3.1.9 und 3.1.10) präsentiert.

Die übergeordnete Motivation für all diese Untersuchungen ist, die atomare Kinetik unter der Dominanz der Grenzfläche Schicht—Vakuum zu untersuchen. Es ist natürlich auch von ebenso großem fundamentalem Interesse, den Einfluß der *anderen* Grenzfläche, nämlich Substrat—Schicht, genauer zu analysieren. Dazu werden zum einen Variationen des Substrats unter konstanten Aufdampfbedingungen in Kap. 3.1.5 durchgeführt. Zum anderen kann bei geeigneter Wahl der Systeme gerade letztere Grenzfläche Ursache für das Entstehen der amorphen Phase sein, wie das im Fall von dünnen Fe Schichten auf Zr der Fall ist [Gei96, Her98]. An diesen Systemen wird mittels STM—Untersuchung die Grenzflächenstabilisierung von amorphen Systemen und die Kristallisation mit Rastertunnelmikroskopie und Spannungsmessungen in Kap. 3.2 nachgewiesen. In diesem Zusammenhang ist auch das Aufrauungsverhalten mit zunehmender Schichtdicke (Kap. 3.2.3) interessant.

Generelles Ziel ist, durch geeignete Experimente die wesentlichen atomaren Mechanismen und deren Einfluß auf das amorphe Schichtwachstum hinsichtlich Oberflächenstrukturbildung und mechanischen Spannungen zu verstehen, sowie eine mathematisch—theoretische Beschreibung dafür aus mesoskopischer Sicht vorzulegen, die zur Strukturbildung und Spannung in diesen Schichten führt. Dies ermöglicht dann zum einen die Verifikation und Ergänzung der experimentellen Erkenntnisse, und zum anderen die gezielte Parameteroptimierung im Modell entsprechend den Anforderungen an die Schichteigenschaften und gezielte Schichtherstellung.

2. Experimentelles

2.1. Schichtherstellung durch Aufdampfen

2.1.1. Die Ultrahochvakuumanlage

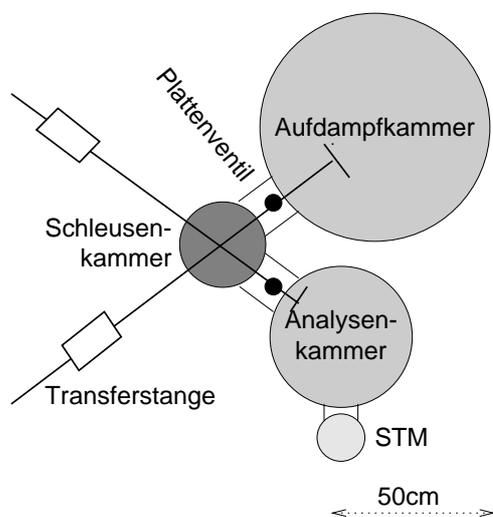


Abbildung 2.1.: UHV-Anlage.

Ein wichtiger experimenteller Aspekt im Rahmen dieser Arbeit ist die *quantitative* oberflächensensitive Untersuchung von Aufdampfschichten, die durch Kokondensation reaktiver Materialien hergestellt werden. Um unkontrollierbare Fremdeinflüsse ausschließen zu können und – insbesondere hinsichtlich einer quantitativen Analyse – hinreichende experimentelle Ergebnisse erhalten zu können, werden die Aufdampfschichten in einer Ultrahochvakuumanlage präpariert, die von der Firma *Varian* nach einer ähnlichen Anlage in Karlsruhe, die in der Dissertation von *Ch. Sürgers* [Sür91] ausführlich beschrieben wurde, hergestellt wurde. Sie werden insbesondere mit dem integrierten *Omicron STM¹ 1* Rastertunnelmikroskop [Rei96], einem Augerspektrometer, einer 35keV *Staib RHEED²*-Kanone und einer selbstentwickelten 2-Strahl Spannungsmessapparatur (Erweiterung einer 1-Strahl-Apparatur die in der Diplomarbeit von *A. Grob* [Gro99] aufgebaut wurde) *in situ* untersucht. Da die

Details zur UHV-Anlage bereits in der Diplomarbeit von *S. E. Gommert* [Gom95], zum UHV-STM in der Dissertation von *B. Reinker* [Rei96] und zur 1-Strahl Spannungsmessapparatur in der Diplomarbeit von *A. Grob* [Gro99] ausführlich dargestellt sind, wird im folgenden nur auf zusätzliche Komponenten und im Rahmen dieser Arbeit wichtige Aspekte eingegangen:

Grundsätzlich handelt es sich bei der UHV-Anlage – wie aus Abb. 2.1 ersichtlich – um ein Dreikammersystem, wobei ein *in situ* Proben-transfer zwischen den Kammern durch Plattenventile mit Hilfe der Transferstangen gewährleistet ist (Probengröße bis zu 3 Zoll Durchmesser). Spannungs- und RHEED-Messungen werden direkt während oder nach dem Aufdampfen in der Aufdampfkammer durchgeführt, Auger- und STM-Messungen nach einem Transfer durch die Schleusen-kammer in der Analysenkammer. Sowohl an der Aufdampf- wie auch an der Analysenkammer pumpen Ti-Getterpumpen, an der Schleusen-kammer eine Turbomolekularpumpe. Durch geeignetes Ausheizen wird in der Aufdampfkammer ein Arbeitsdruck von typischerweise $2 \cdot 10^{-10}$ mbar, und in der Analysenkammer von $< 1 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht; der Druck in der Schleusen-kammer beträgt aufgrund der Tatsache, daß lediglich eine Vitondichtung für den Schleusen-flansch eingesetzt wird und nur eine interne Strahlungsheizung zum Ausheizen verwendet wird, normalerweise $1 \cdot 10^{-8}$ mbar. Im Fall von kritischen Oberflächenuntersuchungen im atomaren Bereich kann jedoch durch Einsetzen einer Cu-Dichtung und entsprechendes Ausheizen ein Druck von besser als $1 \cdot 10^{-9}$ mbar erreicht werden.

¹scanning tunneling microscope

²reflection high electron energy diffraction

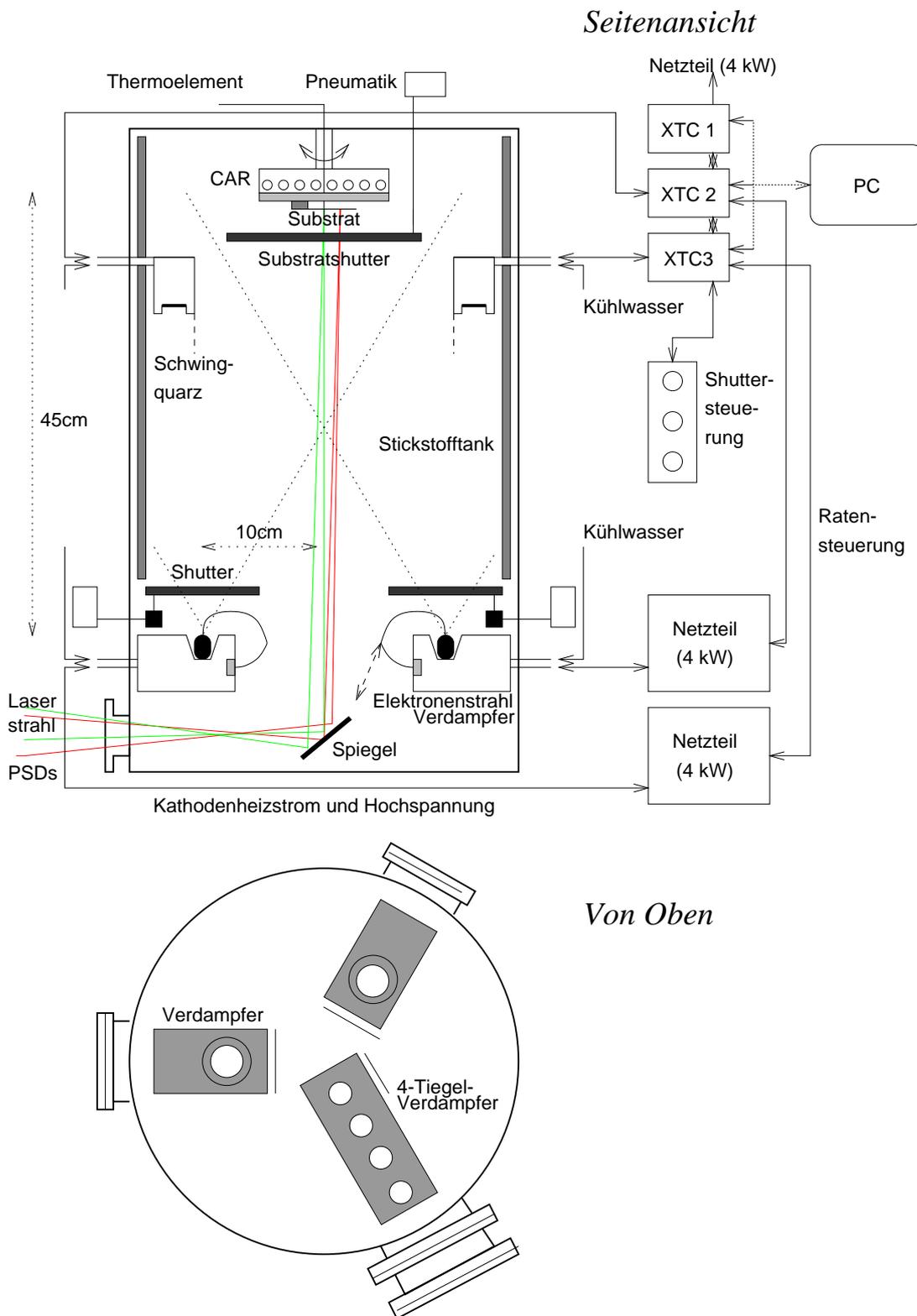


Abbildung 2.2.: Schematischer Überblick über die Aufdampfkammer mit Elektronenstrahlverdampfern, Schwingquarzen, Steuerung und mechanischer Spannungsmeßapparatur (PSD: *Position Sensitive Detector*).

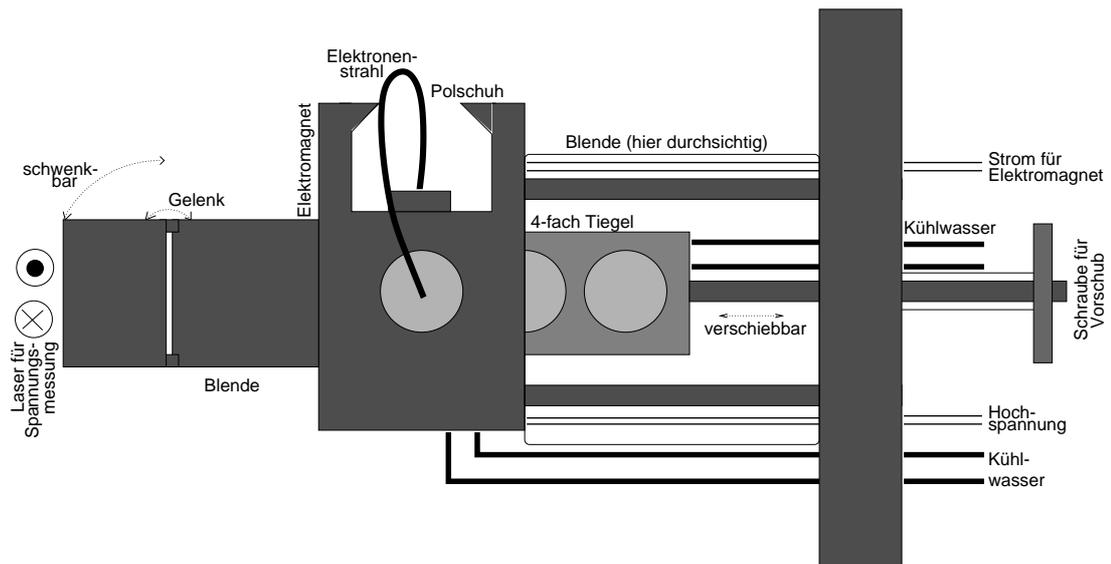


Abbildung 2.3.: Schematischer Überblick: 4-fach Schiebetiegel.

2.1.2. Integration einer 4-Tiegel Kanone an die Aufdampfkammer

Um die Möglichkeit zum Aufdampfen einer größeren Anzahl von Reinstmaterialien ohne aufwendigen Materialwechsel zu erreichen, wurde im Rahmen dieser Arbeit zusammen mit A. Spörhase an der Aufdampfkammer eine der drei bestehenden Einfachtiegel-Elektronenkanonen durch eine Leybold ESV4 4-fach Schiebetiegelkanone (Abb. 2.3) ersetzt. Hierbei waren sowohl an der UHV-Anlage, wie auch an der Kanone selbst weitreichende Umbaumaßnahmen notwendig: Insbesondere waren in der Aufdampfkammer die Verlängerung des Flanschs zum Anbau der Kanone, die Modifikation des Kanonenshutters, der Kühlwasserversorgung, der Schwingquartzsteuerung (einschließlich der selbstgeschriebenen Aufdampfsteuerprogramme) und der Sicherheitsschaltungen für Kühlwasser und Kammerdruck notwendig. An der Kanone selbst mußte die bestehende Blende, die bei der Auswahl eines Tiegels die restlichen Tiegel abdeckt, durch eine selbstgebaute Blende mit Gelenk ersetzt werden, da sie im ursprünglichen Zustand den Lichtweg des Lasers zur Spannungsmessung unterbrach. So ist sichergestellt, daß die bisherige Funktionalität der Aufdampfkammer erhalten bleibt und weitere 3 Reinstmaterialien zum Bedampfen zur Verfügung stehen.

2.1.3. Verwendete Reinstmaterialien und Substrate

Zur Bedampfung finden Reinstmaterialien der folgenden Hersteller (mit den angegebenen Reinheitsgraden, bezogen auf metallische Komponenten) Verwendung:

Aluminium	99.999%	Heraeus GmbH
Eisen	99.9985%	Johnson Matthey (Alfa Products)
Kupfer	99.999%	Johnson Matthey (Alfa Products)
Nickel	99.997%	Johnson Matthey (Alfa Products)
Palladium	99.95%	Goodfellow
Zirkon	99.8%	Strem Chemicals
Zirkon - O ₂ -arm	99.8%	Johnson Matthey (Alfa Products)

Bei geöffneter Aufdampfkammer werden sie – geeignet zugeschnitten – in die mechanisch gesäuberten Cu-Verdampfungstiegel (im Fall von Cu in einen Mo-Tiegel – wegen termischer An-

kopplung) eingebracht; hierauf erfolgt nach dem typischerweise zweitägigen Ausheizen ($\approx 450\text{K}$) ein Aufschmelzen der zugeschnittenen Stücke zu einer runden Perle zur Entgasung.

Je nach Experiment finden Si (100)–Substrate mit unterschiedlichen Oxidschichten Verwendung: Zur STM–Untersuchung werden geeignet zugeschnittene ($9 \times 9\text{mm}^2$), einseitig polierte, thermisch oxidierte Siliziumwaferstücke (*Aurel International Wafer Service*) verwendet. Hier beträgt die Waferdicke laut Herstellerangaben $0.35\text{--}0.45\text{mm}$; die Rauigkeit der nominell $(0.5 \pm 0.025)\mu\text{m}$ dicken Oxidschicht wurde in [May97] mit Röntgenreflektivitätsmessungen bei kleinen Winkeln zu $(0.3 \pm 0.1)\text{nm}$ bestimmt. Bei der Spannungsmessung werden etwas dünnere (Wafergesamtdicke $\approx 280\mu\text{m}$) Si(100)–Wafer mit natürlichem Oxid (ebenfalls *Aurel International Wafer Service*) benutzt; der Biaxialmodul beträgt hier $B(T = 300\text{K}) = 1.805 \cdot 10^{11}\text{Pa}$ [Bra73]. Die unter Reinraumbedingungen gelieferten Substrate werden vor dem Einschleusen mit Stickstoff abgeblasen und dann in der Vorkammer mit einer Infrarot–Strahlungsheizung bei mindestens 410K für wenigstens drei Stunden ausgeheizt.

2.1.4. Der Aufdampfprozeß

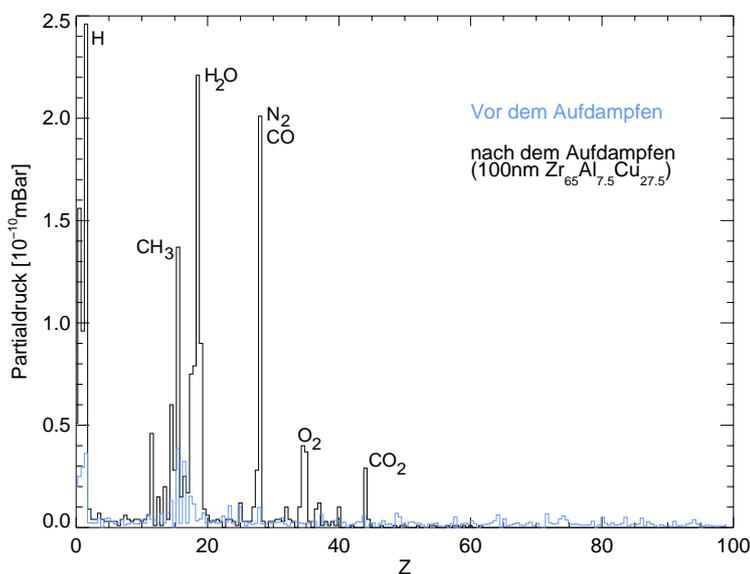


Abbildung 2.4.: Typische Massenspektren vor und nach dem Aufdampfen von $100\text{nm Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$.

Bis zu drei Elektronenstrahlverdampfer (Firma *Leybold*, Typ: *ESV 4*) verdampfen gleichzeitig die Reinstmaterialien, wobei die partiellen Aufdampfraten durch drei separate Schwingquarze (*XTC* der Firma *Leybold / Inficon*) mit einer typischen Genauigkeit von $0.01 \frac{\text{nm}}{\text{sec}}$ unter Verwendung eines selbstgeschriebenen Aufdampfprogramms (basiert auf früheren Versionen von *H. Geisler* [Gei96]) gesteuert werden. Zur Sicherstellung einer homogenen Schichtzusammensetzung und Schichtdicke rotiert das

Substrat am CAR³ während des Bedampfens mit typischerweise 40 Umdrehungen pro Minute. Die Verdampfungscharakteristik der verwendeten Elektronenstrahlverdampfer ist stark von der Tiegelfüllhöhe, sowie von den Einstellungen zur Ablenkung des Elektronenstrahls abhängig, weswegen vor jeder Aufdampfserie eine Eichung durch Vergleich von nomineller (normalerweise 50nm) und tatsächlicher Schichtdicke (bestimmt aus Röntgenreflektivitätsmessungen bei kleinen Winkeln) durchgeführt wird. Vor jedem Aufdampfprozeß wird daher auch das Material in den einzelnen Tiegeln vollständig aufgeschmolzen, um sicherzustellen, daß keine Gräben im Material die Verdampfungscharakteristik modifizieren. Vor der Schichtherstellung werden das Kryoschild (Abb. 2.2), sowie die Ti–Getterpumpen mit flüssigem Stickstoff eingekühlt, um der Wanddesorption entgegenzuwirken, und es wird zwei Minuten lang der Ti–Sublimator bei ungefähr 45A betätigt. Die Umrechnung der in Atom-% angegebenen Legierungszusammensetzungen in Aufdampfraten und Schichtdicken erfolgt, wie von *B. Reinker* [Rei96] beschrieben. Während

³continuous azimuthal rotator

des Aufdampfens läßt sich das Substrat über eine in den CAR integrierte Heizwendel von der Rückseite heizen, wobei wegen einer konstruktionsbedingten Abweichung von Substrat- und CAR-Temperatur je nach Probenhalter auf Eichmessungen zurückgegriffen werden muß [Rei96] (siehe auch Kap. 2.1.5). Während des Bedampfens ändert sich die CAR-Temperatur aufgrund von Kondensations- und Strahlungswärme nicht merklich, jedoch ist eine Erwärmung des Substrates selbst feststellbar (Kap. 2.1.5). Der Druck steigt während des Bedampfungsprozesses zwar an, bleibt jedoch stets kleiner als $5 \cdot 10^{-9}$ mbar; die Veränderungen im Massenspektrum vor und nach dem Bedampfen sind aus Abb. 2.4 ersichtlich.

2.1.5. Erwärmung des Substrats beim Bedampfen – Temperatureichung

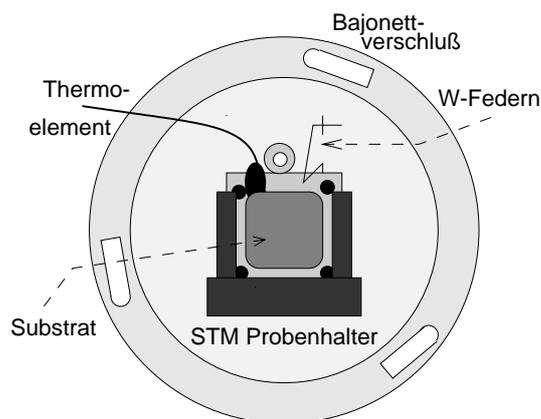


Abbildung 2.5.: STM-Bedampfungshalter.

Um einen *in situ* Transfer der Proben zu gewährleisten, sind die Substrate auf Edelstahl–STM–Probenhaltern befestigt, die in den Bedampfungshalter (ebenfalls aus Edelstahl) gesetzt werden, wobei sie sich in einem Abstand von ungefähr 0.5cm vom CAR befinden und keinen direkten Kontakt zu einem auslesbaren Thermoelement haben (Abb. 2.5). Dadurch ist die thermische Ankopplung sowohl während des Bedampfens als auch beim Tempern erschwert, weswegen vor Beginn der STM–Meßserien Temperatureichungen mit einem Thermoelement, das direkt am Substrat befestigt wurde, durchgeführt wurden: Da Zr der wesentliche Bestandteil der untersuchten Systeme ist und beim Aufdampfen die höchste Erwärmung der UHV–Kammer erzeugt, werden reine 200nm und 500nm dicke Schichten mit $0.2 \frac{\text{nm}}{\text{sec}}$ bzw. $0.8 \frac{\text{nm}}{\text{sec}}$ bei eingekühltem Cryoschild aufgedampft und die Temperaturentwicklung des Substrates mitprotokolliert (Abb. 2.6). Man beobachtet eine deutliche Temperaturzunahme, die offensichtlich im wesentlichen durch die Aufdampfzeit, und weniger durch die kondensierte Schichtdicke bestimmt ist, so daß nahe liegt, daß es sich hauptsächlich nicht um Kondensationswärme, sondern um Strahlungswärme durch die Verdampfer handelt. Jedoch kann man offensichtlich im Fall der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Aufdampfschichten von einer maximalen Temperaturzunahme von 70K ausgehen. Über die geringe thermische Ankopplung gibt die Abkühlkurve in Abb. 2.7 (links) Auskunft. In früheren Arbeiten wurde für Temperexperimente ein leicht modifizierter Probenhalter verwendet und geeicht [Rei96, May97]. Um Temperexperimente auch mit dem hier beschriebenen Halter zu ermöglichen, wird die Substrattemperatur in Abhängigkeit von der Temperaturrate und im stationären Gleichgewicht in Abhängigkeit von der CAR–Temperatur bestimmt (Abb. 2.7 (rechts)). Man erkennt eine deutliche Hysterese, die sich mit zunehmender Rate verbreitert.

2.2. Schichtherstellung durch Sputtern

In der DC–Magnetron Sputter–Anlage *PLASMAFAB MS5200* der Firma *Electrotech* (Abb. 2.8), die bereits ausführlich in den Diplomarbeiten von *R. Hoogeveen* [Hoo95] und *A. Käuffer* [Käu97], sowie der Dissertation von *T. Lorenz* [Lor97] beschrieben wurde, wird Schichtmaterial vom Target durch ballistische Stöße von darauf beschleunigten Ar–Ionen abgetragen und auf dem Substrat deponiert, das sich auf einem Drehteller unter dem Target hinwegbewegt. Die Ionisation des Ar–Gases geschieht hierbei durch – aus der Kathode des arbeitenden Targets austretende – Elektronen, die aufgrund des ange-

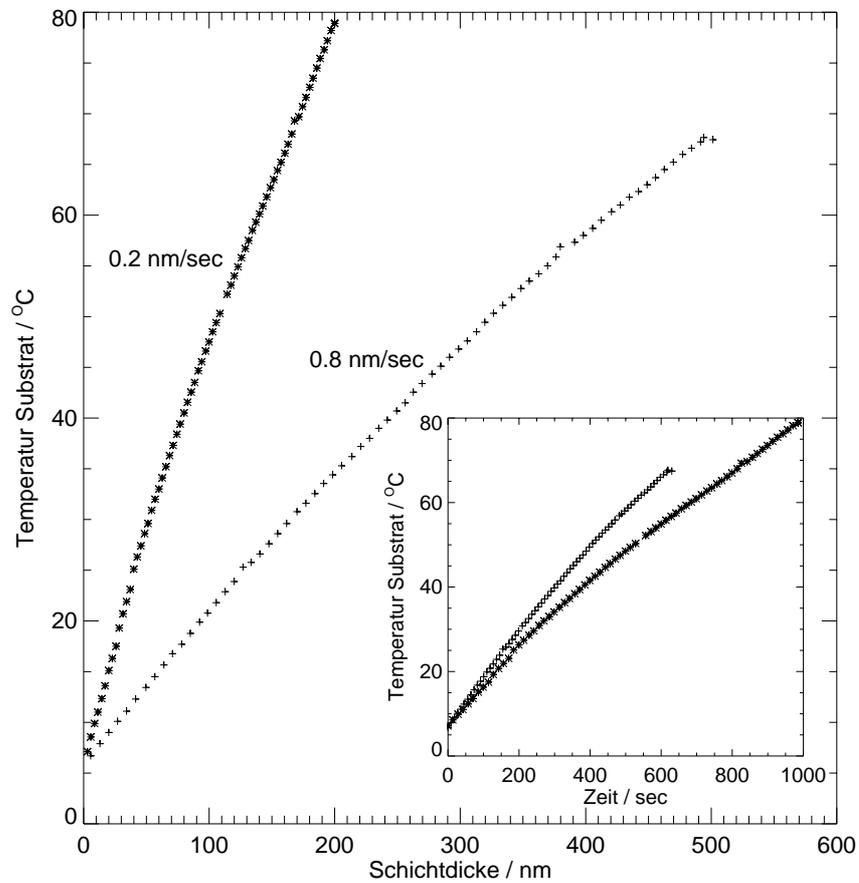


Abbildung 2.6.: Erwärmung des Substrats mit der Schichtdicke bei zwei verschiedenen Aufdampfraten. Der leichte Knick in den Kurven bei ≈ 110 nm Schichtdicke könnte auf den Einsatz von Reflexion hindeuten.

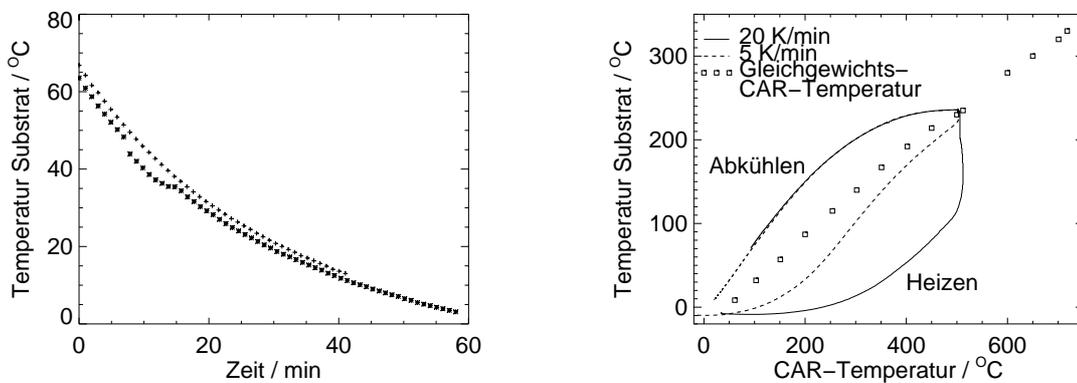


Abbildung 2.7.: Abkühlverhalten mit der Zeit (links) und Eichung der Temperatur (rechts).

legten permanenten Magnetfeldes auf spiralförmige Bahnen gezwungen werden, wodurch sich der Weg der Elektronen im Gas, und dadurch dessen Ionisationswahrscheinlichkeit erhöht. Vor der Schichtherstellung werden Vor- und Hauptkammer von Cryopumpen (12 – 15K) auf $5 \cdot 10^{-8}$ Torr abgepumpt; das Sputtern von $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ geschieht mit einer Leistung von 300W bei einem Ar-Druck von typischerweise $2 \cdot 10^{-3}$ Torr, jedoch werden diesbezüglich auch Variationen durchgeführt, um den Einfluß auf die Schichtmorphologie zu testen. Die typische Depositionsrates beträgt $0.3 \frac{nm}{sec}$. Verwendet wird ein $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Multikomponententarget aus Reinstmaterialien (Goodfellow, Reinheit 99.5%, Durchmesser: 0.1m, Dicke: 5mm), das vor der Schichtherstellung ca. 15min abgesputtert wird, um Oxid-

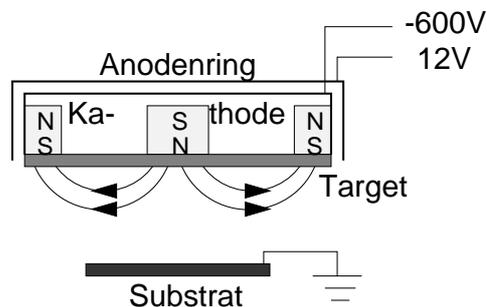


Abbildung 2.8.: Sputteranlage.

Verunreinigungen abzutragen. Als Sputtergas wird reinstes Argon (99.999% – Messer-Griesheim) verwendet. Vor der Schichtherstellung wird – ähnlich wie bei den Aufdampfschichten – die Sputteranlage mit Röntgenreflexionsmessungen bei kleinen Winkeln (Kap. 2.3.5 – nominelle Schichtdicke typ. 30 – 50nm) geeicht. Grundsätzlich kann bei Multikomponententargets nach einer längeren Sputterzeit erwartet werden, daß die Komposition des abgesputterten Materials – trotz der unterschiedlichen Sputterwahrscheinlichkeit der einzelnen Atomsorten – durch Einstellung eines stationären Gleichgewichts mit dem Targetmaterial übereinstimmt; es sind jedoch dennoch weiterhin Kompositionsunterschiede von Target und deponierter Schicht, z.B. aufgrund der unterschiedlichen Massen im Zusammenhang mit Stößen mit dem Ar-Gas möglich. Eine Untersuchung der Schichtkomposition mit einer Mikrosonde lieferte $Zr_{71.9}Al_{6.2}Cu_{21.9}$ als tatsächliche Stöchiometrie, siehe hierzu auch [Wei99a]. Für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Wachstumsserien ist jedoch – solange Amorphizität gewährleistet ist – die genaue Komposition der Filme von untergeordneter Bedeutung, da es sich um charakteristische Eigenschaften der amorphen Systeme an sich handelt.

2.3. Untersuchungsmethoden

2.3.1. Augerelektronenspektroskopie

Durch Elektronenbeschuß angeregte Rumpfelektronen eines Atoms können entweder unter Aussendung von Röntgenstrahlung oder durch Energieübertrag an ein äußeres Elektron relaxieren, das sogenannte Auger-Elektron, das mit einer charakteristischen Energie emittiert wird (z.B. [Ebe91]). In die Analysenkammer ist eine Spiegelspektrometer-Elektronenkanonen-Kombination integriert, mit deren Hilfe man gerade diese Energieverteilung $\frac{dN(E)}{dE}$ differenziell mittels Lock-In-Technik bestimmen kann ($N(E)$ bezeichnet die Anzahl der Elektronen mit der Energie E), wobei die Elektronenkanonenenergie typischerweise auf 3keV eingestellt wird, um Vergleiche mit Literaturdaten zu ermöglichen [Dav72]. Wegen seiner Oberflächensensitivität (einige Monolagen) eignet sich dieses Verfahren insbesondere zur Detektion von Oberflächenverunreinigungen im Rahmen von STM-Messungen oder zur Verifikation der Schichtzusammensetzung (typ. $\pm 3-5at\%$). Bei dem benutzten Auger-Spektrometer geht man dabei so vor, daß zuerst mittels SEM⁴ auf der Probe die zu untersuchende Stelle gefunden wird, der Proben-Spektrometer-Abstand justiert wird, und dann das differenzielle Auger-Spektrum aufgenommen wird.

⁴scanning electron microscope

2.3.2. *In situ* UHV–Rastertunnelmikroskopie

Da sich die Rastertunnelmikroskopie seit der Entwicklung durch *Binnig* und *Rohrer* [Bin82] zu einem Standardverfahren der Oberflächen- und Materialphysik entwickelt hat (Übersichtsartikel

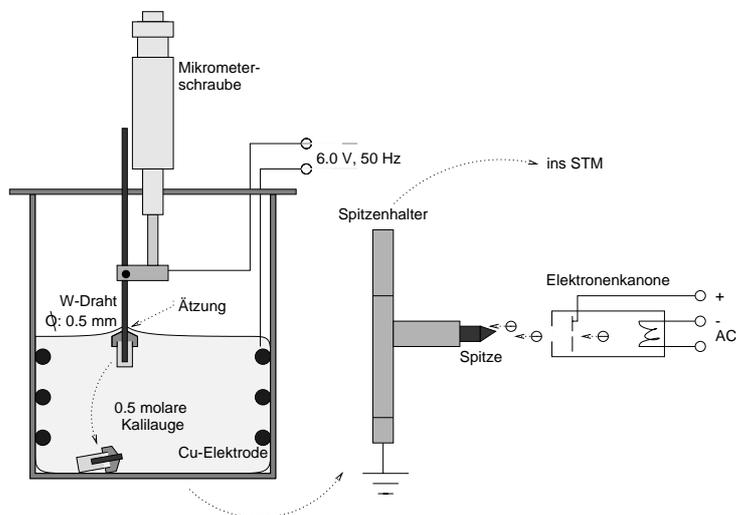


Abbildung 2.9.: STM–Spitzenherstellung.

flächentopographie gesprochen werden. Als STM–Spitzen werden – soweit keine anderweitigen Angaben gemacht werden – elektrochemisch geätzte Wolframdrähte (Durchmesser: 0.5mm) verwendet, die nach Einschleusen und Ausheizen (410K) vor dem Einbau ins STM im Elektronenstahl bei 0.3W geheizt werden [Rei96, May97]. Zur Eichung dient ein mit *Tesafilm* abgezogenes Stück HOPG⁵. Die Messungen werden mit zum Teil grundlegend überarbeiteten Versionen und neuer Programme auf der Basis von IDL und C++ ausgewertet (siehe Kap. G).

2.3.3. Zwei–Strahl Lichtzeigermethode zur Messung mechanischer Spannungen

2.3.3.1. Mechanische Spannungen und deren Messung

Übt eine Schicht auf ein Substrat eine gerichtete Kraft derart aus, daß dies zu einer gemeinsamen Verkrümmung von Schicht und Substrat führt, steht die Schicht unter Spannungen, wobei sich folglich die Verkrümmung als Maß für die Schichtspannung anbietet. Je nach Ursache unterscheidet man grob zwischen *extrinsischen* Spannungen, bei denen eine äußere Ursache vorliegt (z.B. thermische Spannungen – der Bimetalleffekt), und *intrinsischen* Spannungen, die während des Schichtwachstums auftreten und eine Vielzahl von Ursachen haben können (z.B. [Ull86, Doe88, Hof66, Koc94]).

Zur Spannungsmessung bieten sich im Fall von kristallinen Schichten die Messung von Gitterkonstanten(änderungen) mit Röntgenmethoden und allgemein die Messung der Krümmung des Film–Substrat–Systems an (z.B.[Ull86]). Letztere beruht im allgemeinen auf der Messung der Auslenkung des eingespannten Substrats mit kapazitiven [Mos88b, Mos88a, And99] oder Interferenz–Methoden (Messung eines Abstandes – Tolanski–Verfahren), oder auf der Ablenkung eines Laserstrahles (Messung eines Winkels / einer Steigung) [Bic98, Gro99]. Kann eine Substratverkipfung oder –verschiebung – hauptsächlich aufgrund thermischer Effekte – nicht ausgeschlossen werden, sind zur fehlerfreien Messung der Krümmung (im wesentlichen die 2. Ableitung der Substratposition als Funktion des Abstandes vom Einspannungspunkt) im Fall

⁵highly oriented pyrolytic graphite

z.B.: [Han87, Fuc89, Ebe97]), und auch schon die spezifischen Eigenschaften des hier verwendeten *Omicron STM 1* in einigen Arbeiten ausführlich dargestellt wurden [Rei96, May97], soll hier nur darauf hingewiesen werden, daß die Oberflächen im Rahmen dieser Arbeit im *constant current mode* gemessen werden, da im Zentrum weniger die atomaren Eigenschaften, sondern vielmehr die mesoskopischen Oberflächenstrukturen stehen. Sind nämlich die mesoskopischen Oberflächenkorugationen bedeutend größer als die atomaren, kann auf dieser Skala in guter Näherung von einer Abbildung der Ober-

der kapazitiven Meßmethode drei gleichzeitige Meßpunkte notwendig, während im Fall der Lasermessung bereits zwei Laserstrahlen ausreichen (da ja bereits die 1. Ableitung gemessen wird). Zur quantitativen Beschreibung ist es vernünftig, vom biaxialen Spannungsmodell auszugehen, das – gemäß den Randbedingungen – verschwindende Spannungskomponenten $\sigma_{zz} = \sigma_{zx} = \sigma_{zy}$ und isotrope Dehnungen in Schichtebene ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$) voraussetzt [Ull86]). Im Fall elastischer Isotropie ist $\sigma = \sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ die biaxiale Filmspannung. Die Auswertung des Kräfte- und Momentengleichgewichts zwischen Schicht und Substrat liefert die *Stoney*-Gleichung [Sto09], die für den Grenzfall kleiner Schichtdicken (im Vergleich zum Substrat), elastischer Isotropie des Substrats und homogenen Schichten gültig ist,

$$\tilde{F}(d_F) = \sigma_F(d_F) \cdot d_F = \langle \sigma_F(z, d_F) \rangle_z \cdot d_F = \frac{B_S \cdot d_S^2}{6 \cdot r} \quad (2.1)$$

wobei $\sigma_F(z, d_F)$ die (im allgemeinen dickenabhängige) Spannung in der Schicht im Abstand z vom Substrat, $\sigma_F(d_F)$ die mittlere Spannung, $\tilde{F}(d_F)$ die „Kraft pro Einheitsbreite“, d_F/d_S die Schichtdicken von Film bzw. Substrat, $B_S = \frac{E_S}{1-\nu_S}$ das Biaxialmodul der Schicht und r den Krümmungsradius von Substrat/Schicht bezeichnen. Diese Gleichung setzt ein „schwaches“ Einspannen des Substrates im Halter voraus, das die Krümmung nicht beeinflusst. Für eine kritische Diskussion dieses Aspektes sei auf [Dah00] verwiesen. Um direkte Vergleiche mit früheren Arbeiten [Mos88b, Mos88a, Mos89] zu ermöglichen, wird das Vorzeichen so gewählt, daß *Druckspannungen* stets *positiv* sind.

2.3.3.2. Zwei-Strahl UHV-Spannungsmeßapparatur

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine bereits vorhandene 1-Strahl Spannungsmeßapparatur, die in der Diplomarbeit von A. Grob zusammen mit U. Herr entwickelt wurde [Gro99], zu einer 2-Strahl Meßapparatur erweitert, wobei auf bereits vorhandene Komponenten (PSDs⁶ und Steuerschaltung) zurückgegriffen werden konnte. Wie in Abb. 2.2 dargestellt, werden zwei Laserstrahlen (Dioden-Laser, $\lambda = 638\text{nm}$), die durch einen Strahlteiler erzeugt werden, über einen geeignet justierten Spiegel vom Substrat reflektiert, wobei durch zwei PSDs, der Größe $20 \times 3\text{mm}^2$ und Nichtlinearität $\leq 0.2\%$, die Strahlableitung bestimmt wird. Durch eine geeignete Steuerelektronik [Gro99] ist es möglich, über getrenntes Auslesen des Strom-Summen- und Differenzsignals pro PSD über zwei Keithley-Multimeter mit einem dafür selbstgeschriebenen Programm die genaue Position des Lichtzeigers am jeweiligen PSD zu bestimmen. Die Auflösung ist dabei nicht durch die PSDs, sondern durch mechanische Instabilitäten, Streulichteinflüsse und die optische Auflösung (Größe und Form des Laserstrahls) bestimmt. Ist Δx_i die Änderung der Position am PSD i , L der Lichtweg Substrat-PSD und l der Abstand der beiden Laserstrahlen, ergibt sich die lokale Steigung am Substrat am Auftreffpunkt der Laser $m_i \approx \frac{\Delta x_i}{2L}$ und damit die Krümmung

$$\frac{1}{R} \approx \frac{\Delta x_1 - \Delta x_2}{2Ll} \quad (2.2)$$

Der Strahlengang wurde so justiert, daß im folgenden für $L = 1.235\text{m}$ und $l = 1.5\text{cm}$ angenommen werden können. Unter Zuhilfenahme der *Stoney*-Gleichung ist es möglich, die Schichtspannung daraus zu bestimmen. Die typische Auflösung dieser Art von Meßverfahren liegt bei Krümmungsradien von 10km [Mar90]; etwaige vorhandene Ungenauigkeiten insbesondere für L können zu systematischen Meßfehlern der Spannungen führen. Das Vorzeichen des Krümmungsradius wird im folgenden so gewählt, daß ein *positiver* Krümmungsradius im Fall von Druckspannungen gemessen wird.

⁶Position Sensitive Detectors, Firma *SiTek Electro Optics*, Typenbezeichnung 1L20

2.3.4. Röntgenbeugung

Durch *ex situ* Röntgenbeugung mit einem *Enraf-Nonius*-Pulverdiffraktometer mit ortsauflösendem Detektor (fester Einstrahlwinkel, $20^\circ \leq 2\Theta \leq 120^\circ$, Auflösung: 0.028° – Abb. 2.11) und einem *Siemens D5000* Diffraktometer in $\Theta/2\Theta$ -Geometrie (*Bragg-Brentano*-Geometrie – Abb. 2.10) werden Strukturuntersuchungen zur Überprüfung der (Röntgen-)Amorphizität oder Kristallstruktur der Proben durchgeführt. Es finden sowohl Cu als auch Co-Röhren Anwendung.

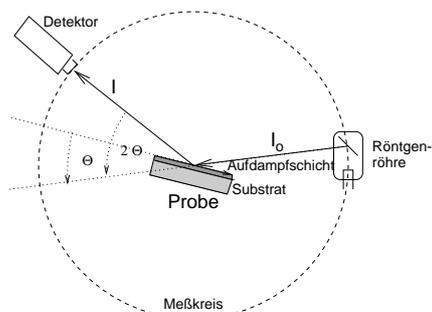


Abbildung 2.10.: Geometrie Röntgendiffraktometer.

Im Fall kristalliner Proben geschieht die Auswertung der Beugungsdiagramme unter Zuhilfenahme einer *JCPDS*-Datei [JCP88].

2.3.5. Röntgenreflektivitätsmessungen bei kleinen Winkeln

Zur Bestimmung von Schichtdicke und Rauigkeit findet ein *Siemens D5000* Dreikreisdiffraktometer mit Cu-Röhre und Sekundärmonochromator vor dem Szintillationsdetektor (Cu-K $_{\alpha}$: $\lambda = 0.15418\text{nm}$) Anwendung. Zum Schutz des Detektors und im Sinne hinreichend großer Auflösung ($\approx 0.015^\circ$) werden Streustrahl- und Divergenzblende auf 0.1mm Schlitzbreite eingestellt, als Detektorblende wird eine

0.05mm-Blende gewählt. Nach einer Justage mit Hilfe eines Rocking-Scans wird die eigentliche Messung mit einer Winkelschrittweite von $\leq 0.01^\circ$ und Meßzeit pro Schritt von mindestens 2sec durchgeführt. Die Oszillationsperiode der Streuintensität mit dem Winkel steht hierbei in direktem Zusammenhang mit der Schichtdicke [Kie31, Seg73], während Rauigkeit zu diffuser Streuung führt. Zur quantitativen Analyse wird ein Simulationsprogramm von H. Geisler ([Gei96] und Referenzen darin, vor allem [Spi93, Sch94]) benutzt, das auf einer rekursiven Berechnung der Streuintensitäten beruht, und gaußverteilte Rauigkeiten voraussetzt, wobei im allgemeinen die Schicht mit einer darauf entstandenen Oxidschicht simuliert wird. Die Oxidschicht kann im Fall sehr dicker Schichten, in denen die Schichtdickenoszillationen apparativ nicht mehr auflösbar sind, helfen, einen Fit zur Bestimmung der Oxidrauigkeit (\approx Schichtrauigkeit) durchzuführen.

2.3.6. Diffuse Röntgenstreuung

Für Studien des Wachstumsverhaltens ist die Frage nach dem Vorhandensein von Strukturbildung von großem Interesse; dies ist insbesondere im Fall von reaktiven Schichten, die nicht *in situ* im Ultrahochvakuum hergestellt und analysiert werden können, mit dem STM nur bedingt ermittelbar, weswegen zusätzlich auf andere Verfahren zurückgegriffen wird. Hier bietet sich die diffuse oder nicht-spekuläre Röntgenbeugung an – ein Verfahren, das bereits in früheren Untersuchungen durch quantitativen Vergleich mit STM-Messungen bestätigt wurde [Sal94, Sal96, Sal95b] (am Synchrotron): Ausgangspunkt ist die Problematik, daß bei den üblichen nicht-spekulären Meßverfahren (rocking scan bzw. detector scan), eine große Komponente des Streuvektors \vec{q} in Schichtebene $q_{\parallel} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$ aus geometrischen Gründen stets mit einer großen Komponente senkrecht zum Substrat q_z verknüpft ist [Sal95a], die einem starken Intensitätsabfall bei größeren q_{\parallel} mit sich bringt. Dies führt dazu, daß bei herkömmlicher Streugeometrie, wie sie beim *Siemens D5000*-Diffraktometer (Kap. 2.3.4) verwendet wird, die Oberflächenstrukturen wegen zu geringer Intensität nicht aufgelöst werden können, wie sich in Testmessungen zeigte. Will man q_{\parallel} bei konstantem q_z variieren, kann das durch Messen der Intensität außerhalb der Einfallsebene des Strahles geschehen, Abb. 2.11.

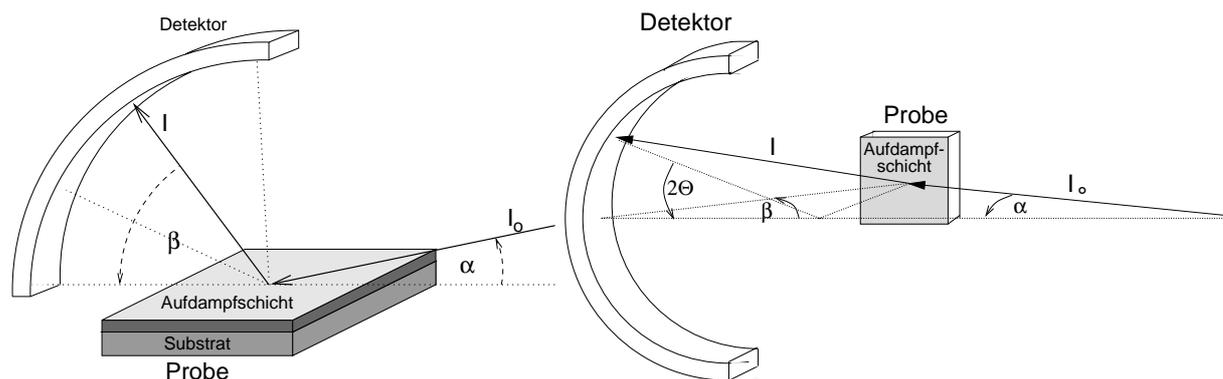


Abbildung 2.11.: Standardgeometrie (links) und Geometrie bei diffuser Röntgenstreuung unter Verwendung des *Enraf-Nonius* Diffraktometers.

2.3.6.1. Experimentelle Realisation

Zur experimentellen Realisierung wird das *Enraf-Nonius*-Pulverdiffraktometer, das mit einem 4096-Kanal Detektor ausgestattet ist und normalerweise mit konstantem Einstrahlwinkel im *Debye-Scherrer*-Verfahren arbeitet (Abb. 2.11), geeignet umgebaut: Hierzu wird die Probe um 90 Grad gedreht am Probenhalter befestigt, und die Position des Probenhalters (aus der Einfallsebene des Strahles heraus) nach hinten verschoben, während die Positionen von Detektor und Röntgenröhre unverändert bleiben. Die Röntgenröhre wird auf ihrer Halterung so gedreht, daß der Strahl auf die Probe trifft, wobei zwei 1.0mm Schlitzblenden, die gekreuzt in den Strahlengang eingebaut werden, einen Punktstrahl sicherstellen, und zum Erreichen hoher Parallelität der Strahlen der Strahlfokus geeignet eingestellt, sowie das Austrittsrohr der Strahlen auf maximale Länge (ca 20cm bei einem Durchmesser von ungefähr 1cm) ausgefahren wird. Der Multidetektor wird, wie aus Abb. 2.11 ersichtlich, so verdreht, daß auch bei $2\Theta = 0$ ein Signal erhalten werden kann; um Beschädigungen des Detektors zu vermeiden, wird auf Höhe des Substrates eine Bleiblende eingeführt, die für den Fall, daß die Röntgenröhre aus ihrer Standardposition nicht verkippt ist, den Primärstrahl ausblendet. Problematisch bei der beschriebenen Vorgehensweise ist, daß die beiden Winkel α und β zwar in etwa gleich groß, jedoch nicht genau festgelegt sind, weswegen bei fester Geometrie Eichmessungen nötig sind. Außerdem sind sicher Strahldivergenz und Detektor für die genannten Anforderungen nicht optimal, weswegen quantitative Aussagen nur mit Einschränkungen möglich sind. Darüberhinaus können die Experimente nur an Luft durchgeführt werden, weswegen Luftstreuung ebenfalls zum Meßsignal beiträgt.

2.3.6.2. Streutheorie – Auswertung der Messungen

In der *Born*'schen Approximation ist der differentielle Streuquerschnitt gegeben durch:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = L_x L_y \frac{\pi^2}{\lambda^4} (1 - n^2)^2 |T(\vec{k}_i)|^2 |T_f(\vec{k}_f)|^2 S(\vec{q}') \quad (2.3)$$

wobei \vec{k}_i die Richtung des einfallenden Strahls, \vec{k}_f den ausfallenden Strahl, \vec{q}' den Impulsübertrag im Medium und $T(\vec{k})$ die Fresnel-Transmissionsfunktionen (beinhalten z.B. den Yoneda-Peak) beschreiben; $S(\vec{q}')$ ist der Strukturfaktor [Sin88, Sal95b, Sal95a]:

$$S(\vec{q}') = \frac{e^{-\text{Re}(q'_z)^2 \zeta^2}}{|q'_z|^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \left(e^{|q'_z|^2 C(r)} - 1 \right) e^{-i(q_x x + q_y y)} \quad (2.4)$$

Im Fall von konstantem q'_z (vgl. Kap. 2.3.6.1) ist also der Streuquerschnitt direkt proportional zur Fouriertransformierten von

$$S(\mathbf{r}) = \left(e^{|\mathbf{q}'_z|^2 C(\mathbf{r})} - 1 \right) \quad (2.5)$$

bezüglich q_{\parallel} . Im Fall kleiner Rauigkeiten (und wegen $\zeta^2 \geq C(\mathbf{r})$ kleiner $C(\mathbf{r})$) und kleiner $|\mathbf{q}'_z|$ kann man $S(\mathbf{r})$ entwickeln und sieht, daß $S(\vec{q}')$ proportional zur Fouriertransformierten (bezüglich q_{\parallel}) von $C(\mathbf{r})$ ist. *Salditt* gibt als Kriterium im Fall $\alpha = \beta$ eine Rauigkeit $\zeta \leq 1\text{nm}$ an, was für die hier betrachteten Sputterschichten erfüllt ist ($\zeta \leq 0.4\text{nm}$ – Kap. 3.1.7). Unabhängig davon ist aus experimenteller Sicht vor allem die typische laterale Strukturgröße interessant, die sich durch ein lokales Maximum von $C(\mathbf{r})$ äußert, d.h.

$$\frac{dC(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}} = 0, \quad \frac{d^2C(\mathbf{r})}{d^2\mathbf{r}} \neq 0 \quad (2.6)$$

Dies wird gerade dann erfüllt sein, wenn

$$\frac{dS(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}} = -|\mathbf{q}'_z|^2 e^{-|\mathbf{q}'_z|^2 C(\mathbf{r})} \frac{dC(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}} = 0 \quad (2.7)$$

$$\frac{d^2S(\mathbf{r})}{d^2\mathbf{r}} = e^{-|\mathbf{q}'_z|^2 C(\mathbf{r})} |\mathbf{q}'_z|^4 \left(\frac{dC(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}} \right)^2 - e^{-|\mathbf{q}'_z|^2 C(\mathbf{r})} |\mathbf{q}'_z|^2 \frac{d^2C(\mathbf{r})}{d^2\mathbf{r}} = \quad (2.8)$$

$$-e^{-|\mathbf{q}'_z|^2 C(\mathbf{r})} |\mathbf{q}'_z|^2 \frac{d^2C(\mathbf{r})}{d^2\mathbf{r}} \neq 0 \quad (2.9)$$

unabhängig von der Näherung kleiner Rauigkeiten, weswegen sich die laterale Strukturgröße stets aus $S(\mathbf{r})$ bestimmen läßt (auch bei den Aufdampfschichten). Bedenkt man zusätzlich, daß ein Maximum von $S(\mathbf{r})$ identifiziert werden kann mit dem Vorhandensein einer typischen Strukturgröße, die eine charakteristische Mode im Fourierspektrum erwarten läßt [May97, Rei96] (Aufdampfschichten), und daß man auch im Fall selbstaffiner Schichten die Korrelationslänge ξ aus dem Abknicken der Fourierspektren bestimmen kann [Bar95] (Sputterschichten), erkennt man, daß schon eine Auswertung der Röntgendaten ohne weitere Transformation zur Bestimmung der lateralen Längenskalen ausreicht. Dies ist vor allem wichtig, da insbesondere im Bereich kleiner Intensitäten möglicherweise der Beitrag der Luftstreuung im Rahmen der Fouriertransformation schwer abschätzbare Einflüsse auf $C(\mathbf{r})$ hat, während der monotone Verlauf im Fourierraum Maxima und charakteristische Abfälle nicht verfälscht, indem sie weiterhin erkennbar bleiben.

Da die Intensität I in Abhängigkeit von 2Θ gemessen wird, muß daraus erst q_{\parallel} berechnet werden. Mit

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f = k \begin{pmatrix} \cos \alpha - \cos \beta \cos 2\Theta \\ -\cos \beta \sin 2\Theta \\ -\sin \alpha - \sin \beta \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

erhält man

$$q_{\parallel} = k \sqrt{(\cos \alpha)^2 + (\cos \beta)^2 - 2 \cos \alpha \cos \beta \cos 2\Theta} \quad (2.11)$$

und für $\alpha \approx \beta$

$$q_{\parallel} \approx \sqrt{2} k \cos \alpha \sqrt{1 - \cos 2\Theta} = C \sqrt{1 - \cos 2\Theta} \quad (2.12)$$

Hat man also durch Eichung C bestimmt, ist eine Auswertung möglich, wobei der (nicht genau definierte) Einstrahlwinkel α und die Wellenlänge der verwendeten $\text{Co K}\alpha$ -Strahlung (0.1788965nm) in den Eichfaktor eingehen.

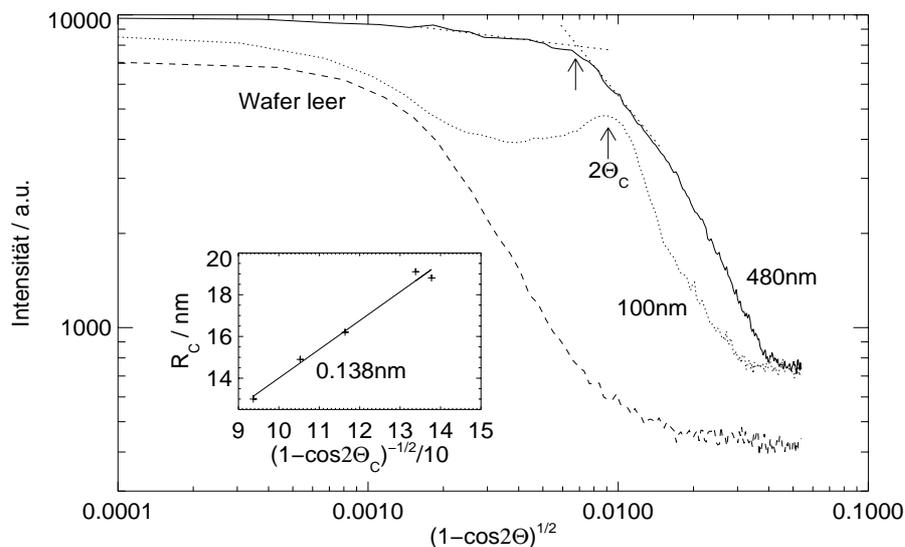


Abbildung 2.12.: Diffuse Röntgenbeugung an verschiedenen dicken aufgedampften $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Schichten zur Eichung.

2.3.6.3. Eichung durch aufgedampfte $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Schichten

Für aufgedampfte $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Schichten sind die lateralen Strukturgrößen aus früheren Untersuchungen im Detail bekannt [Rei96, May97], so daß sie sich als Eichnormale für die diffuse Röntgenbeugung anbieten. Abb. 2.12 zeigt in doppelt logarithmischer Darstellung exemplarisch Röntgenmessungen für 100nm und 480nm Schichtdicke und für das amorphe SiO_2 -Substrat. Im *Inset* wird die Eichfunktion für die laterale Strukturgröße R_C bestimmt zu

$$R_C = 0.138\text{nm} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \cos 2\Theta}} + 0.228\text{nm} \quad (2.13)$$

Der geringe konstante Anteil (Offset) ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß bei STM-Messung und Röntgenbeugung über unterschiedlich große Bereiche gemittelt wird. Da er jedoch sehr klein ist, ist dies ein weiteres Indiz für die Brauchbarkeit des Verfahrens und die Vorgehensweise beim Auswerten. Die Messung des amorphen SiO_2 -Substrats (Wafer leer) zeigt, daß keine Strukturbildung vorhanden ist; die Form der Kurve ist durch Strahldivergenz und endliche Detektoraufösung bedingt. Der Fehler für die Proportionalitätskonstante in Gleichung 2.13 ist größer als die reine Standardabweichung und wesentlich durch Ungenauigkeiten bei der Probenjustage bestimmt (kann typischerweise bis zu 20% betragen).

2.3.7. Weitere Untersuchungsmethoden

In die Aufdampfkammer der UHV-Anlage ist eine 35keV *Staub* RHEED-Kanone integriert, die eine *in situ* Untersuchung der Amorphizität erlaubt. Darüber hinaus wird das Relaxationsverhalten amorpher Schichten durch Widerstandsmessungen an einer Apparatur analysiert, die von A. Käuffler [Käu97] aufgebaut wurde. SEM-Untersuchungen können in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Horn, Universität Augsburg, an einem Leo 982 mit *Gemini*-Säule durchgeführt werden.

2.4. Numerische Konzepte zur Analyse von Oberflächenmorphologien

Insbesondere STM-Messungen, aber auch Röntgenreflektionsmessungen bei kleinen Winkeln und diffuse Röntgenmessungen, enthalten bedeutend mehr Informationen über das Entstehen der beobachtbaren Oberflächenstrukturen, als z.B. in STM-Bildern in Grauskalierung sichtbar wird; diese Informationen sind nur durch spezielle numerische Analysen der Daten zugänglich. Im folgenden sei vorausgesetzt, daß die Informationen über die Oberflächentopographie als Funktion $h(x, y)$ eines zweidimensionalen Koordinatensystems parallel zum Substrat vorliegen, das so gewählt wurde, daß $\langle h(x, y) \rangle_{x,y} = 0$; L sei die lineare Bildgröße.

2.4.1. Rauigkeit und laterale Strukturgröße

Findet man auf Schichten Strukturbildung, ist sowohl die Hügelhöhe, wie auch die laterale Hügelgröße eine charakteristische Längenskala. Durch Auswertung der *Rauigkeit* (Standardabweichung über alle Bildpunkte)

$$\zeta(L) = \sqrt{\langle h(x, y)^2 \rangle_{x,y}} \quad (2.14)$$

ist ein Maß für die Strukturhöhe, durch den Abstand von 0. und 1. Maximum der *Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion*

$$C(\vec{R}) = \langle h(\vec{x}) h(\vec{x} + \vec{R}) \rangle_{\vec{x}} \quad (2.15)$$

ein (im allgemeinen richtungsabhängiges) Maß für die laterale Strukturgröße gegeben ($\vec{x} = (x, y)$) [Ras83, Rei96, May97, May99c]. Im Fall radial isotroper Strukturen ist zum Verbessern der Statistik eine radiale Mittelung $C(r) = \langle C(\vec{R}) \rangle_{|\vec{R}|=r}$ sinnvoll. Die Rauigkeit ist in direktem Zusammenhang mit der Halbwertsbreite der Höhenverteilung der STM-Bilder zu sehen, die im allgemeinen gaußförmig ist [May97, May98].

2.4.2. Identifikation von Wachstumsmechanismen über Fouriertransformation

Bereits Herring [Her50] und Mullins [Mul57, Mul59] konnten zeigen, daß eine Betrachtung von atomaren Oberflächenprozessen im Grenzfall kleiner Steigungen der Schichtmorphologie im Fourierraum den Vorteil hat, daß auch nichtlokale Effekte, wie viskoses Fließen oder Volumendiffusion leicht beschrieben werden können, neben Oberflächendiffusion und Desorption. Im allgemeinen Fall ergibt sich für die Intensitätsverteilung im Fourierraum [Rhe89, Ton94]

$$C(q) = \langle |\mathcal{FT}[h(\vec{x})]|^2 \rangle_{|q|=q} \quad (2.16)$$

folgender analytischer Ausdruck

$$C(q) \propto \frac{1 - e^{-2\sum_{i=1}^4 a_i q^i}}{\sum_{i=1}^4 a_i q^i} \quad (2.17)$$

wobei a_i Konstanten sind mit $a_i \leq 0$ im Fall von Oberflächenglättung; sonst kann Strukturbildung stattfinden. Durch einen Fit an das experimentelle $C(q)$ sind daher Aussagen über die vorhandenen Oberflächenmechanismen möglich (Fließen: $i = 1$, Desorption: $i = 2$, Volumendiffusion $i = 3$, Oberflächendiffusion: $i = 4$ – Abb. 2.13). Insbesondere sind auch für große Schichtdicken stationäre Zustände möglich (z.B. für $a_1 > 0$, $a_2 < 0$, $a_3 = 0$ und $a_4 > 0$ – Abb. 2.13 (Inset)).

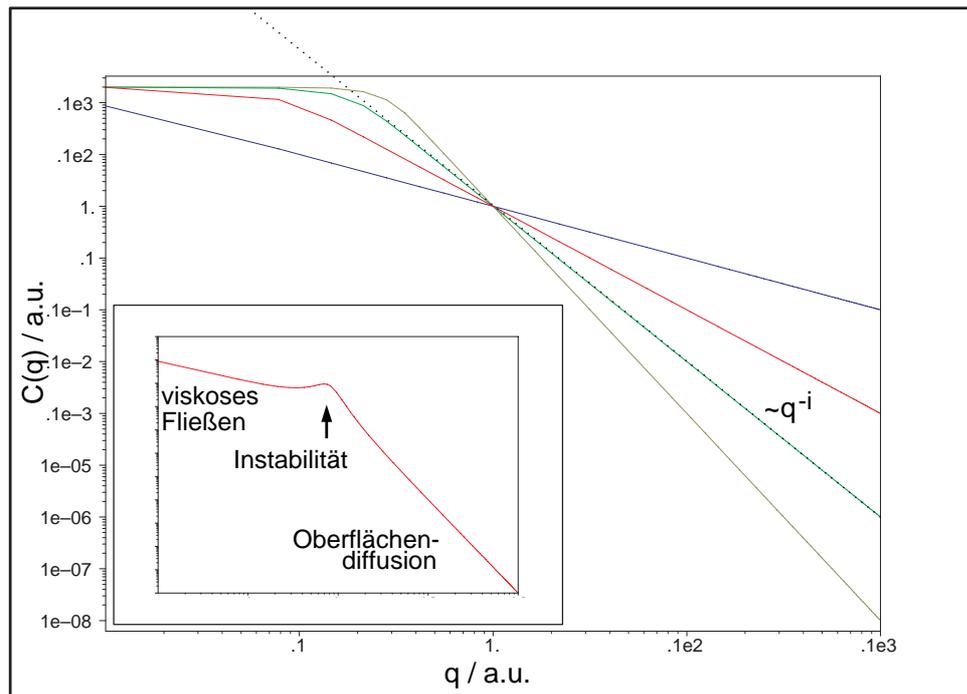


Abbildung 2.13.: Typische Verläufe der Intensitätsverteilung im Fourierraum $C(q)$ für verschiedene Oberflächenmechanismen, $i = 1 \dots 4$ und (*Inset*) viskoses Fließen, Oberflächendiffusion und Mechanismus, der zu einer linearen (mathematischen) Instabilität führt.

2.4.3. Skalenverhalten, Rauigkeitsexponent und dynamischer Exponent

Auch wenn die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oberflächen häufig nicht auf allen Skalen selbstaffin sind, konnte doch in früheren Untersuchungen gezeigt werden [Rei96, May97], daß es auf begrenzten Skalen sinnvoll ist, einige Konzepte, die sich daraus ergeben, anzuwenden. Im wesentlichen sind dies die Definition des Rauigkeitsexponenten α , der sich aus dem Skalenverhalten der Höhendifferenzkorrelationsfunktion

$$H(r) = 2\zeta^2 - 2C(r) \quad (2.18)$$

(dividiert durch 2) oder dem von $\zeta(L)$ ergibt, und der dynamische Exponent β , der sich aus $\zeta(t)$ bestimmen läßt (jeweils für kleine r , L oder t) [Fam90, Fam91]. Im Fall von Schichten, die keine Strukturbildung auf der Oberfläche zeigen, findet man keine ausgeprägten Maxima und Minima der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion $C(r)$, was daher die Bestimmung der Korrelationslänge R_C verhindert (weil sie nicht existiert). In diesem Fall kann ersatzweise die Korrelationslänge ξ , die bei doppellogarithmischer Auftragung von $H(r)$ als Übergangspunkt von einem Potenz-Skalenverhalten zu einer Sättigung von $H(r)$ mit r benutzt werden. Sie ist ein Maß dafür, wie weit sich lateral auf der Oberfläche Information z.B. über das Vorhandensein eines Partikels ausbreiten kann [Bar95]. Sie ist daher in direktem Zusammenhang mit der lateralen Reichweite physikalischer Oberflächenprozesse, z.B. Diffusion, zu sehen.

3. Experimentelle Ergebnisse

3.1. Gläserne Legierungen auf Zr–Basis

Für weitergehende Studien zum amorphen Schichtwachstum bieten sich dünne $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Schichten insbesondere deshalb an, da das Wachstumsverhalten und die Oberflächenprozesse in früheren Untersuchungen ausführlich studiert und – in quantitativer Übereinstimmung mit den Experimenten – simuliert wurden [Rei96, May97, Rei97, May99c, Rai00]. Dieses System gehört zu den neueren metallischen Gläsern mit einem ausgedehnten Temperaturbereich der unterkühlten Schmelze, d.h. dem Temperaturintervall zwischen der Glastemperatur T_G und der Kristallisationstemperatur T_X , was diesen Bereich experimentell zugänglich macht [Ino91, Ino92, Ino94]. Zudem wurden in zahlreichen Arbeiten an Massivproben die thermodynamischen, strukturellen und mechanischen Eigenschaften systematisch untersucht (z.B. [Ram96, Mül96, Wei99b, Sch00]), so daß genaue Kenntnisse über die entsprechenden Eigenschaften vorliegen. Für die Studien im Rahmen dieser Arbeit sind insbesondere die Glastemperatur, typischerweise $630\text{K} \leq T_G \leq 652\text{K}$ (je nach Heizrate), die Kristallisationstemperatur $679\text{K} \leq T_X \leq 751\text{K}$ [Ram96] und das Elastizitätsmodul bei 300K $E \approx 85\text{GPa}$ [Mül96] interessant. Im folgenden handelt es sich um Legierungen der Zusammensetzung $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$, falls nicht explizit anders angegeben. Abb. 3.1 zeigt charakteristische Röntgenbeugungsmessungen. Deutlich erkennt man die breiten Intensitätsmaxima im Fall der amorphen Aufdampf- und Sputterschichten und die kristallinen Peaks nach der Temperbehandlung.

3.1.1. Spannungsmessungen an $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Aufdampfschichten

Abb. 3.2 zeigt Spannungsmessungen an amorphen $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke, Substrattemperatur und Ausgangsmorphologie des Substrates: Auf Si beobachtet man in den Frühstadien Zugspannungen, dann kontinuierlichen Druckspannungsaufbau, während die Oberflächenmorphologie noch relativ glatt ist, und in den Spätstadien rauhe Schichten und Zugspannungen. Auf materialeigenem Substrat, das bei 373K unter Druckspannungsaufbau aufgedampft wurde, mißt man keine anfänglichen Zugspannungen, jedoch sonst keinen wesentlichen Unterschied zu den Schichten auf Si. Unterbrechungen des Aufdampfprozesses verändern die Spannungsentwicklung nicht, was sich bei einer 480nm dicken $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Schicht, bei der alle 100nm der Aufdampfprozeß für 15 Minuten unterbrochen wurde, zeigte (in Übereinstimmung mit vergleichbaren Untersuchungen an anderen Systemen [Bic98]). In einer eigenen Meßserie wurden unter identischen Aufdampfbedingungen schichtdickenabhängige STM-Messungen durchgeführt. Exemplarisch sind sie als *Insets* ebenfalls in Abb. 3.2 dargestellt. Sie zeigen im Fall von Raumtemperatur mit zunehmender Schichtdicke eine Strukturvergrößerung und Aufrauung. Bei erhöhter Temperatur sind die Schichten glatter mit lateral breiteren Oberflächenstrukturen (Abb. 3.2 unten links). Beim Aufdampfen auf eine derartige Schicht als Substrat (Abb. 3.2 unten rechts) ergeben sich bei Raumtemperatur wieder nahezu dieselben Oberflächenmorphologien, wie bei der Schichtdeposition auf SiO_2 .

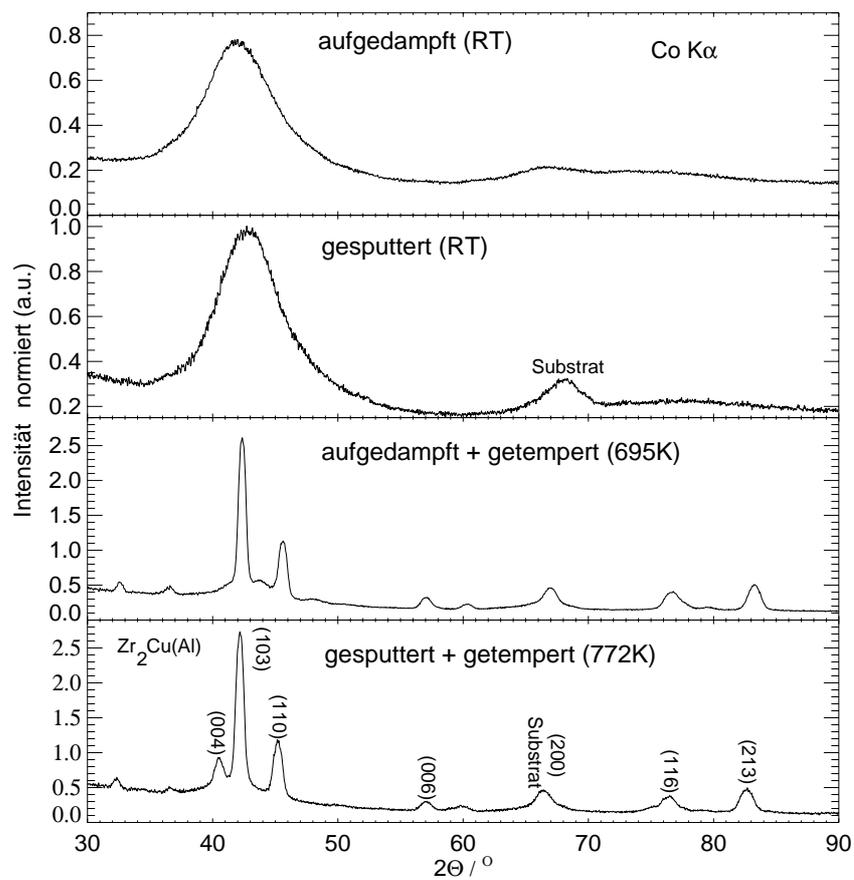


Abbildung 3.1.: Röntgenbeugung an aufgedampften und gesputterten $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schichten mit und ohne Wärmebehandlung, vgl. Kap. 3.1.10.

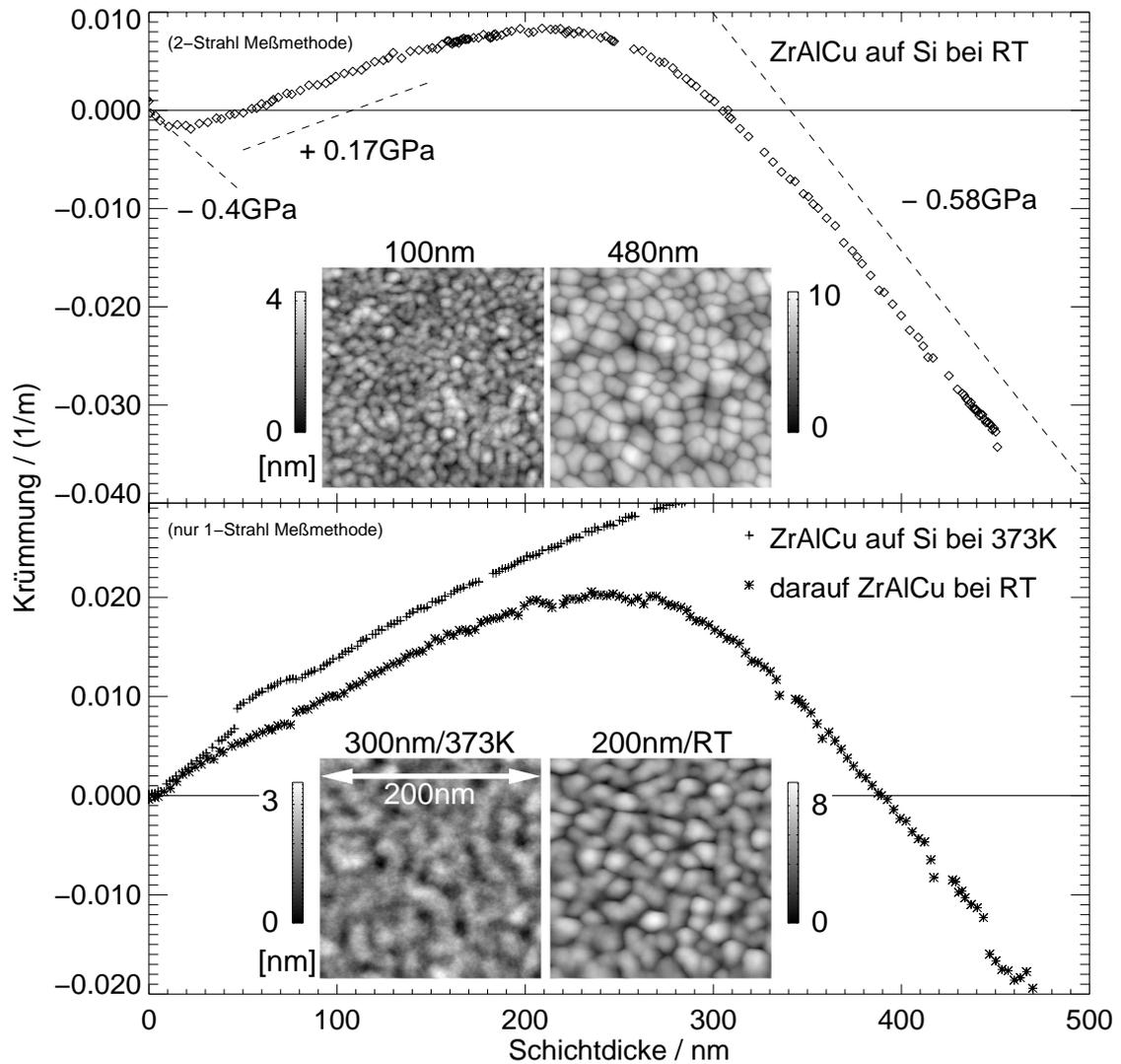


Abbildung 3.2.: Spannungsmessungen an $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schichten in Abhängigkeit von Schichtdicke, Temperatur und Substrat (Druckspannungen: „+“, Zugspannungen: „-“).

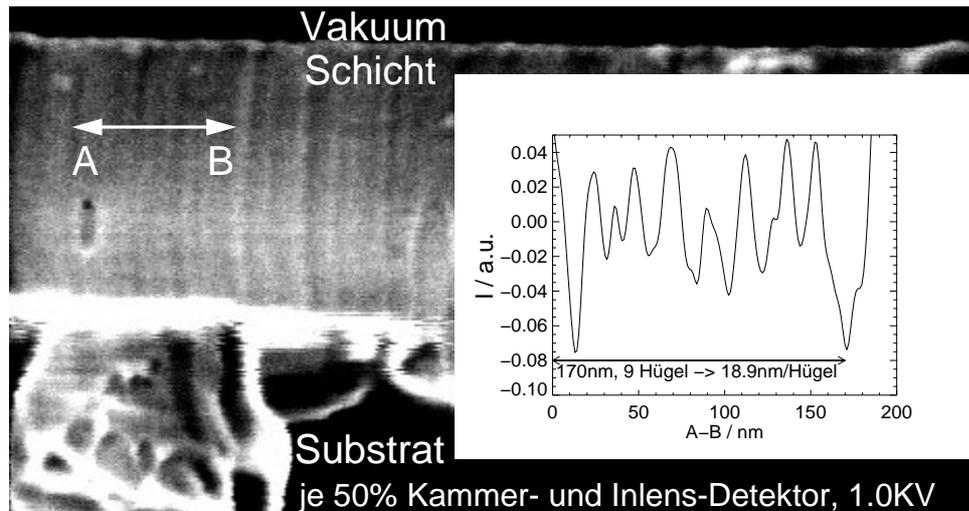


Abbildung 3.3.: SEM-Bild der Bruchfläche einer 480nm dicken $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Aufdampfschicht.

3.1.2. SEM-Untersuchungen amorpher $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Aufdampfschichten

Zwar ist die Rastertunnelmikroskopie ein äußerst leistungsfähiges Verfahren zur Untersuchung von mesoskopischen Schichtstrukturen, doch weist sie zum einen den Nachteil auf, daß im mesoskopischen Bereich die „Spitzenfaltung“ der Schichtoberfläche nicht vernachlässigbar sein kann, und zum anderen, daß Informationen über das Schichtinnere fehlen. Daher bietet sich auf dieser Skala die zusätzliche Untersuchung mit SEM¹ an, wobei die hier untersuchten Strukturen sicherlich an die Grenze der Auflösbarkeit stoßen, was Ursache größerer Fehler sein kann.

Abb. 3.4 zeigt die Oberflächenmorphologie einer amorphen 480nm dicken $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Aufdampfschicht. Es wurden hier geeignete Filterungen durch Fouriertransformation, Tiefpaßfilterung und Fourierrücktransformation durchgeführt; ein entsprechendes *in situ* STM-Bild ist in Abb. 3.12 dargestellt. Mit beiden Meßmethoden kann man mesoskopische Oberflächenstrukturen nachweisen; die laterale Größe der Hügelstrukturen stimmen gut überein. Jedoch scheinen die Hügel im SEM weniger „halbkugelähnlich“.

Zur Untersuchung der Schichtmorphologie „im Schichtinneren“ wird das mit 480nm $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ bedampfte Substrat an der Unterseite angeritzt und gebrochen; die Bruchfläche der Schicht zeigt Abb. 3.3. Man beobachtet Modulationen des SEM-Bildes senkrecht zum Substrat mit einer typischen

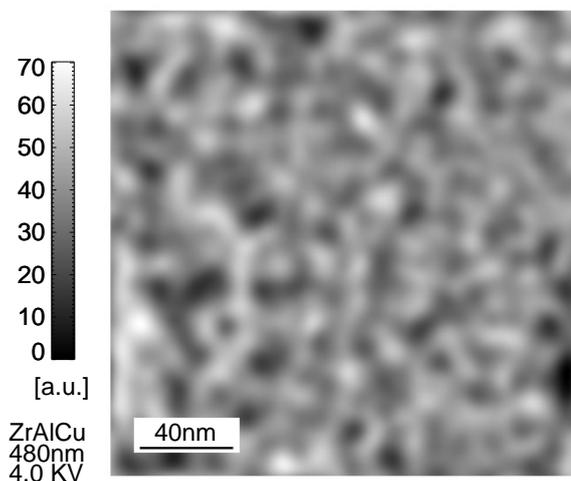


Abbildung 3.4.: SEM-Bild einer 480nm dicken $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Aufdampfschicht.

Periodizität von 19 ± 1.5 nm, wie im Abbildungs^{inset} dargestellt ist.

¹mit freundlicher Unterstützung von G. Weißmann, Lehrstuhl für Experimentalphysik II, Universität Augsburg, Prof. Dr. Horn

3.1.3. Verkippung des Substrats bei der Herstellung amorpher $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Aufdampfschichten

Bei einer Vielzahl von Apparaturen zur Dünnschichtpräparation und Schichtdepositionsverfahren (z.B. Sputtern) kann aus geometrischen oder verfahrenstechnischen Gründen keine Deposition aller Atome parallel zur Schichtnormalen sichergestellt werden; die Depositionsrichtung der Partikel bezogen auf das Substrat ist entweder um einen Winkel verkipppt oder winkelveilt. Es ist daher von hohem Interesse, die Auswirkungen, die sich daraus auf das Wachstumsverhalten von Schichten ergeben, genauer zu untersuchen. Insbesondere sollte es mit Kenntnis der Auswirkung von winkelveilter (im Mittel) senkrechter Partikeldeposition auf die Oberflächenmorphologie möglich sein, die Ursache der Unterschiede von aufgedampften und gesputterten amorphen Schichten zu erklären. Zunächst sind die unterschiedliche Depositionsenergie und die Winkelverteilung der Atome mögliche Erklärungen für das stark modifizierte Wachstumsverhalten von Sputterschichten (siehe Kap. 3.1.8). Darüberhinaus kann man durch verkipppte Substrate eine verkipppte Vorzugsrichtung beim Aufwachsen der Schichten (nicht normal zum Substrat) erwarten, die eng mit technisch relevanten Eigenschaften, wie im Fall magnetischer Systeme mit der leichten Magnetisierungsrichtung, verknüpft ist.

Der verwendete Probenhalter (CAR) (Kap. 2.1.1) erlaubt eine Verkippung des Substrates aus der Depositionsrichtung heraus um einen Winkel α (Abb. 3.5), wobei optional das Substrat um die Substratnormale rotiert werden kann (Abb. 2.1 – typ. 40 Umdrehungen in der Minute). Um bei verschiedenen Verkippungswinkeln weiterhin das Funktionieren des Probenshutters sicherzustellen, muß dieser vor jeder Schichtherstellung neu justiert werden, da der CAR so konstruiert ist, daß sich durch Verkippen des Substrates neben dem Winkel auch die Position des Substratmittelpunktes (bezogen auf den unverkipppten Fall) verschiebt. Dies führt zusätzlich zu der Problematik, daß das Substrat bei großen Verkippungswinkeln (typ. $> 50^\circ$) aus dem Bereich, in dem die Eichung der Elektronenstrahlverdampfer durchgeführt wurde, herauswandert, so daß dort leichte Modifikationen der Stöchiometrie dadurch nicht ausgeschlossen werden können (typ. einige Atomprozent). Es werden nominell 100nm dicke Schichten aufgedampft, d.h. bezogen auf das unverkipppte Substrat bzw. auf die Depositionsrichtung. Die effektive Schichtdicke *senkrecht* zum Substrat ist dann $\cos \alpha \cdot 100\text{nm}$.

Abb. 3.5a–e zeigen Topographien für verschiedene Verkippungswinkel ohne Rotation des Substrates; diese zeigen generell eine Zunahme der Rauigkeit mit zunehmendem Verkippungswinkel (Abb. 3.7). Während bei kleinem Verkippungswinkel (Abb. 3.5b) im Vergleich zum unverkipppten Fall (Abb. 3.5a) kaum ein Unterschied erkennbar ist, beobachtet man bei 30° eine deutliche Vorzugsorientierung der Gräben und eine längliche Ausdehnung der Hügelstrukturen in Depositionsrichtung. In diesem Zusammenhang scheinen einige Bemerkungen aus STM-technischer Sicht angebracht: radial anisotrope Strukturen, wie in Abb. 3.5c sind im Fall tatsächlich radial isotroper Oberflächen ein eindeutiges Indiz für eine asymmetrische Spitzenform, also ein Meßartefakt. Um dies bei den vorliegenden Messungen auszuschließen, wurden sukzessive verschiedene Spitzen verwendet, die vergleichbare Oberflächenmorphologien lieferten. Bei stärkerer Verkippung um 45° ist die STM-Messung etwas problematisch, da die gemessene Morphologie stark von den Meßbedingungen, insbesondere der STM-Spitze abhängig wird. Obwohl die verwendeten STM-Spitzen im Fall geringerer Verkippung vernünftige Bilder liefern, können hier mit unterschiedlichen Spitzen radial isotrope Strukturen, sowie Morphologien mit etwas größerer Ausdehnung senkrecht zur Depositionsrichtung gemessen werden, während bei 60° die Hügel stets radial isotrop erscheinen.

Mit Rotation (Abb. 3.6) nimmt mit zunehmendem Verkippungswinkel lediglich die Rauigkeit zu (Abb. 3.7).

Die beiden lateralen Strukturgrößen für das Bedampfen ohne Rotation – R_C parallel in Bedampfrichtung und R_C senkrecht senkrecht zur Bedampfrichtung – und das R_C bei

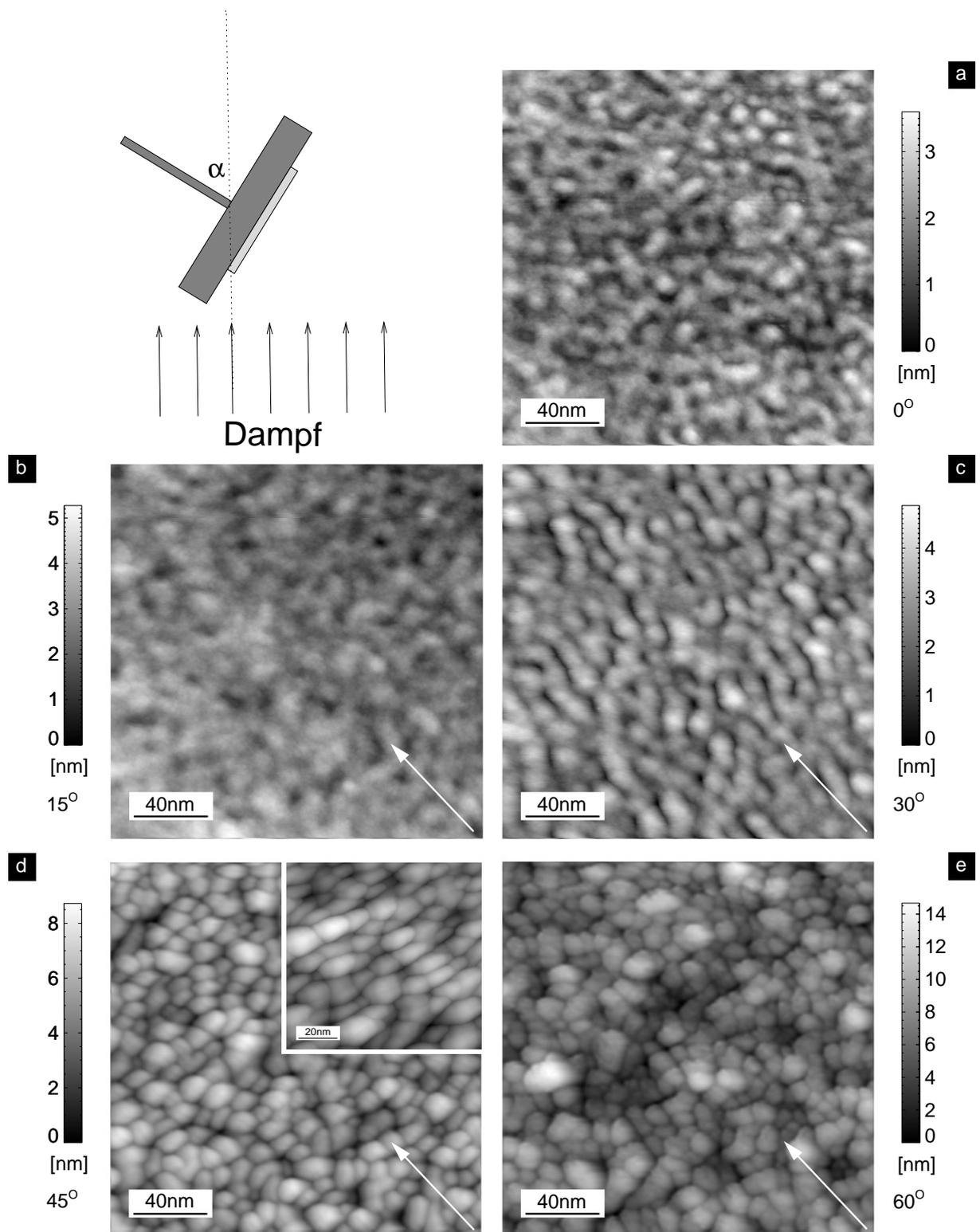


Abbildung 3.5.: Winkelabhängigkeit der Topographie ohne Substratrotation; Schichtdicke: $\cos \alpha \cdot 100\text{nm}$ ($U_T \approx 1.0\text{V}$, $I_T \approx 0.81\text{nA}$). Im Fall von Teilbild (d) ist die Oberflächenmorphologie empfindlich von den Meßbedingungen abhängig (vgl. *Inset* und Hauptbild); typischerweise können radial isotrope Strukturen oder Strukturen mit leicht größerer Ausdehnung senkrecht zur Depositionsrichtung gemessen werden.

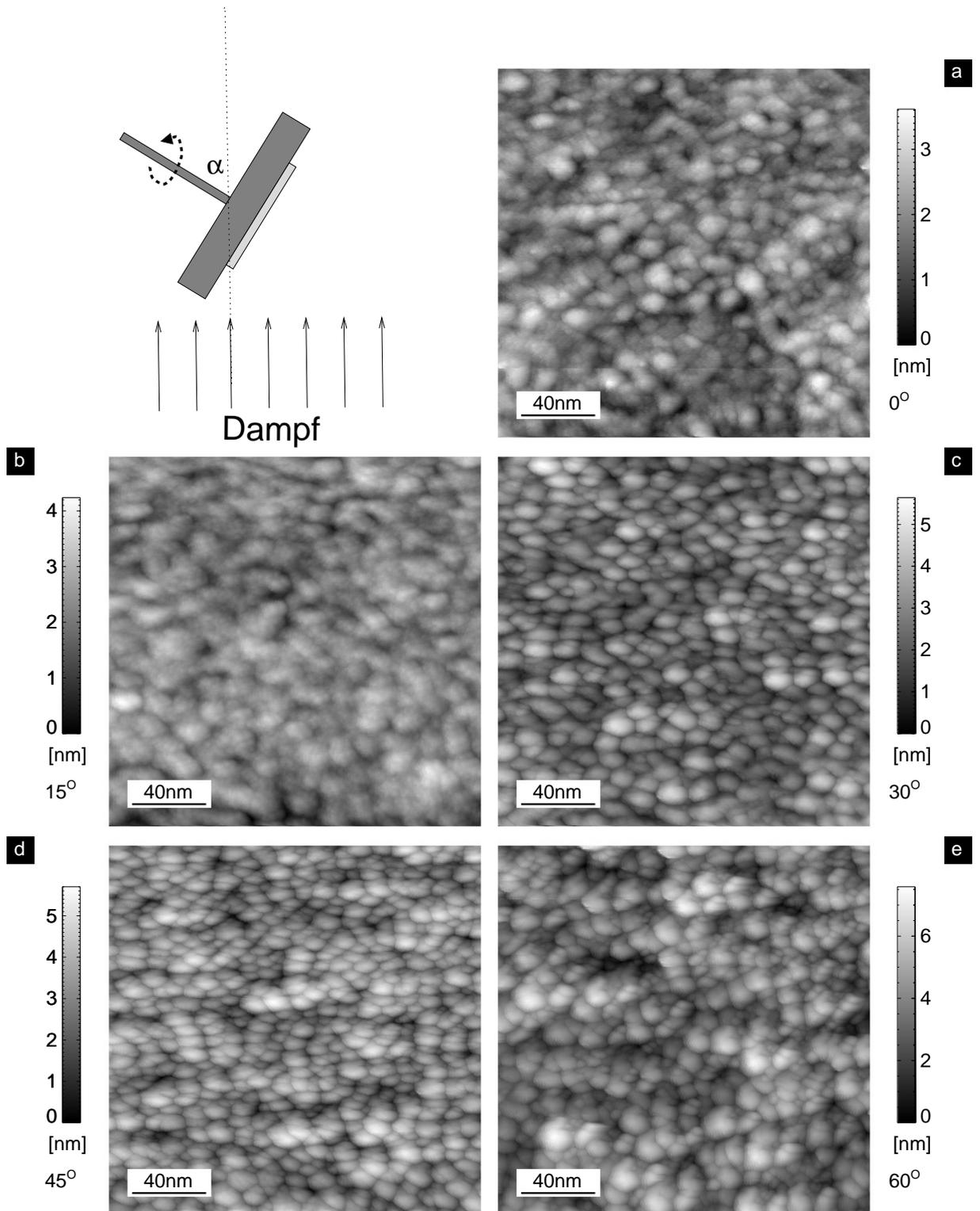


Abbildung 3.6.: Winkelabhängigkeit der Topographie mit Substratrotation; Schichtdicke: $\cos \alpha \cdot 100\text{nm}$ ($U_T \approx 1.0\text{V}$, $I_T \approx 0.81\text{nA}$).

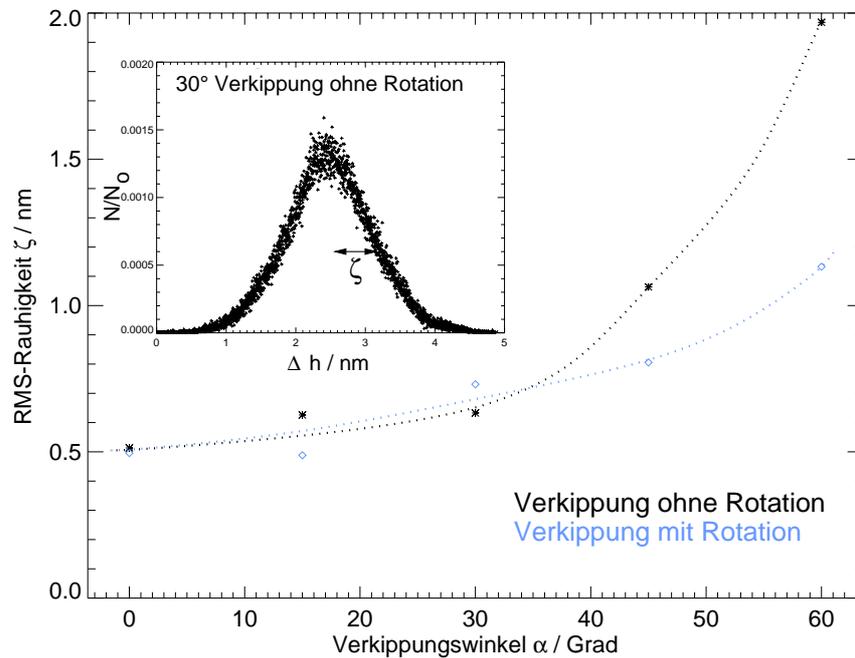


Abbildung 3.7.: Rauigkeit der verkippten $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schichten aus Abb. 3.5 und Abb. 3.6 mit und ohne Rotation; Höhenverteilung (*Inset*).

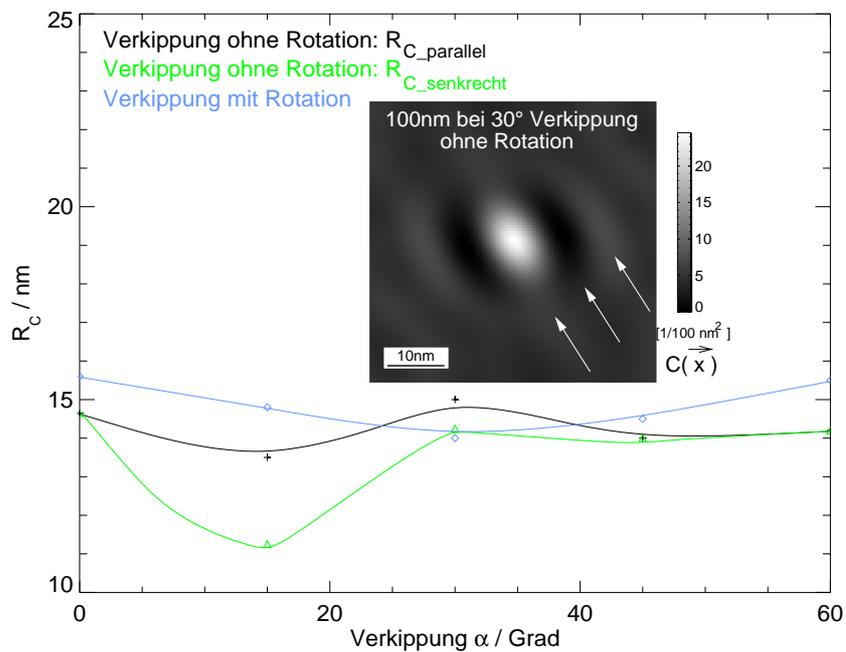


Abbildung 3.8.: Zweidimensionale Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion $C(\vec{x})$ und deren Auswertung parallel und senkrecht zur Depositionsrichtung.

Schichtrotation sind in Abb. 3.8 dargestellt und zeigen in Übereinstimmung mit der qualitativen Analyse der STM-Daten, daß mit zunehmendem Winkel zunächst die Strukturgröße in Bedampfungsrichtung größer ist als die Strukturgröße senkrecht zum Partikelstrahl, bei größeren Winkeln jedoch annähernd radialsymmetrische Strukturen gemessen werden. Hinsichtlich der Entwicklung der lateralen Strukturgröße bei Verkipfung mit Rotation ist keine wesentliche Änderung mit dem Verkipfungswinkel festzustellen.

3.1.4. Unabhängigkeit der Schichtmorphologie von der Aufdampftrate

Auf atomarer Skala kann der Wachstumsprozeß jeder Art von Aufdampfschichten verstanden werden als ein Depositionsereignis eines Partikels (charakterisiert durch die Zeitdifferenz zwischen zwei solchen Ereignissen an derselben Stelle auf der Oberfläche Δt_D), dem Oberflächenrelaxation (hierfür ist die typische Relaxationszeit Δt_R charakteristisch) folgt. Das Verhältnis beider Zeiten steht in engem Zusammenhang mit dem Anlagerungsmechanismus der Atome auf der Oberfläche: Während man im Fall $\Delta t_R \geq \Delta t_D$ von einem „Begraben“ der relaxierenden Atome auf der Oberfläche durch später deponierte Partikel und kooperativer Relaxation ausgehen muß, spricht $\Delta t_R \ll \Delta t_D$ für die Deposition und der direkt darauf folgenden Relaxation eines Atoms als ein unabhängiges Ereignis von den restlichen Partikeln auf der Oberfläche und den später deponierten Partikeln. Entsprechend würde man in einem gewissen Rahmen im erstgenannten Fall eine Abhängigkeit der Oberflächenmorphologie von der verwendeten Aufdampftrate erwarten, während bei voneinander unabhängigen atomaren Einzelprozessen stets dieselbe Topographie zu erwarten ist. Insbesondere auch für die Modellierung ist dieser Aspekt von enormer Bedeutung, da im Fall von unabhängigen atomaren Einzelprozessen eine vereinfachte Simulation mit bedeutend überhöhter Aufdampftrate möglich ist, siehe Kap. 4.1.

Um etwaige Morphologieänderungen experimentell deutlich sichtbar zu machen, ist eine Variation der Depositionsrate I von mindestens einer Größenordnung wünschenswert; dies schließt wegen der endlichen Leistung der Elektronenstrahlverdampfer und der limitierten Auflösung der Schwingquarze bei kleinen Raten Legierungen mit sehr unterschiedlichen stöchiometrischen Anteilen der einzelnen Elemente, wie $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$, aus, weswegen $Fe_{66.4}Zr_{33.6}$ ($I_{Zr} = I_{Fe}$) verwendet wird. Aufgedampft und im STM untersucht werden 100nm dicke Schichten mit Gesamtraten von $0.04 \frac{nm}{sec}$ (Abb. 3.9a) und $0.4 \frac{nm}{sec}$ (Abb. 3.9b), die gemäß Röntgenmessungen (Co $K\alpha$) amorph sind (hier nicht gezeigt). In Abb. 3.10 sind die entsprechenden Höhen-Höhen-Korrelationsfunktionen, einschließlich Rauigkeit und lateralen Korrelationslängen dargestellt. Während die lateralen Strukturgrößen bei den beiden unterschiedlichen Aufdampfraten im Rahmen der angegebenen Fehler voneinander nicht zu unterscheiden sind, zeichnet sich die Schicht, die bei erhöhter Aufdampftrate hergestellt wurde, durch eine signifikant leicht erhöhte Rauigkeit aus; die qualitative Form der beiden Höhen-Höhen-Korrelationsfunktionen ist vergleichbar (Abb. 3.10).

3.1.5. Substratunabhängigkeit der Oberflächenmorphologie – Test des Spitzenherstellungsverfahrens

Eine grundlegende Frage zum amorphen $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schichtwachstum ist, ob – neben den Depositionsbedingungen, wie bereits früher gezeigt [Rei96, May97] – das Substrat und dessen Wechselwirkungen mit den ersten Monolagen für die Spätstadien eine wesentliche Rolle spielen, konnte doch z.B. auf Graphit in den Frühstadien Inselwachstum mit anschließender Koaleszenz beobachtet werden [May98]. Es werden daher Schichten auf unterschiedliche Substrate aufgedampft und dann verglichen. Hierbei findet auch das (wegen seiner schlechten Benetzbarkeit) sicher sehr ungünstige HOPG Anwendung: Kein Unterschied – übrigens auch bei quantitativer Auswertung – kann im Rahmen der Meßwertstreuung zwischen den Schichten auf SiO_2 (Abb. 3.11a) und bei hoher Temperatur aufgedampftem $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ als Substrat

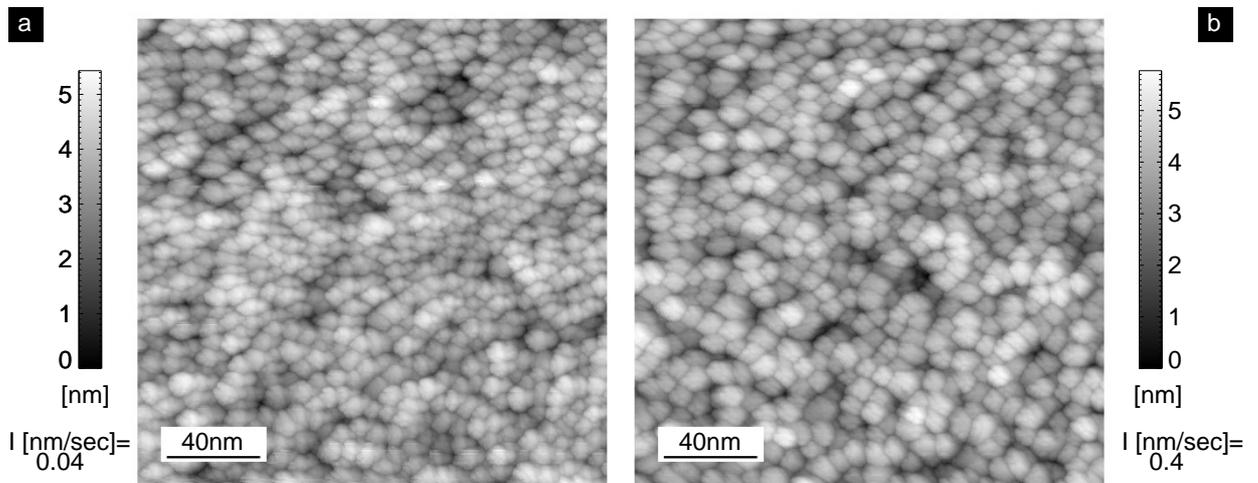


Abbildung 3.9.: Variation der Aufdampfrate I bei 100nm dicken Fe_{66.4}Zr_{33.6}-Schichten um eine Größenordnung ($U_T \approx -1.0V$, $I_T \approx 0.8nA$).

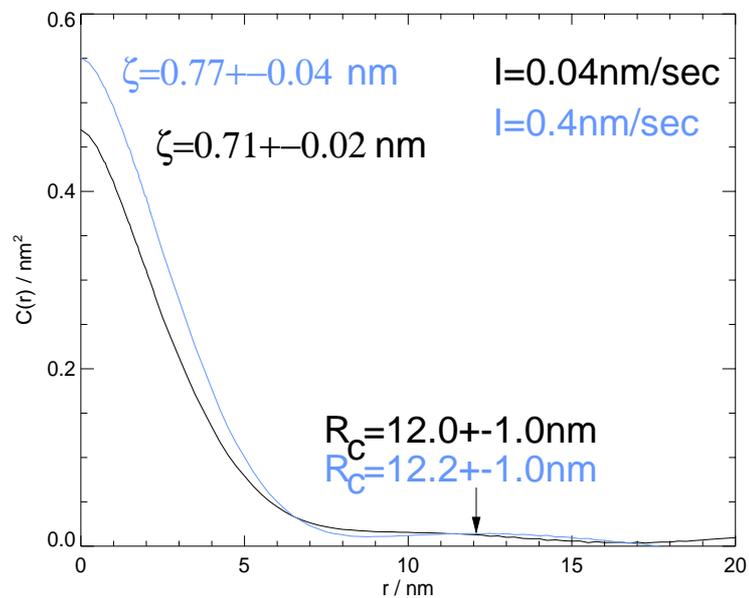


Abbildung 3.10.: Höhen-Höhen-Korrelationsfunktionen, typische laterale Strukturgrößen und Rauigkeiten für amorphe Fe_{66.4}Zr_{33.6}-Schichten, die mit unterschiedlichen Aufdampfraten I hergestellt wurden.

(Abb. 3.11b) für eine 200nm dicke $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schicht festgestellt werden. Dies gilt auch für die 480nm dicken Schichten auf SiO_2 (Abb. 3.12a) und Graphit (Abb. 3.12b) im Vergleich, wobei zusätzlich für Abb. 3.12b eine kommerziell erwerbliche Spitze² zum Test der selbst hergestellten Spitzen verwendet wurde. Ein Vergleich bestätigt das angewandte Spitzenherstellungsverfahren; die kommerzielle Spitze zeigt Tendenzen einer Doppelspitze und leicht anisotropes Verhalten.

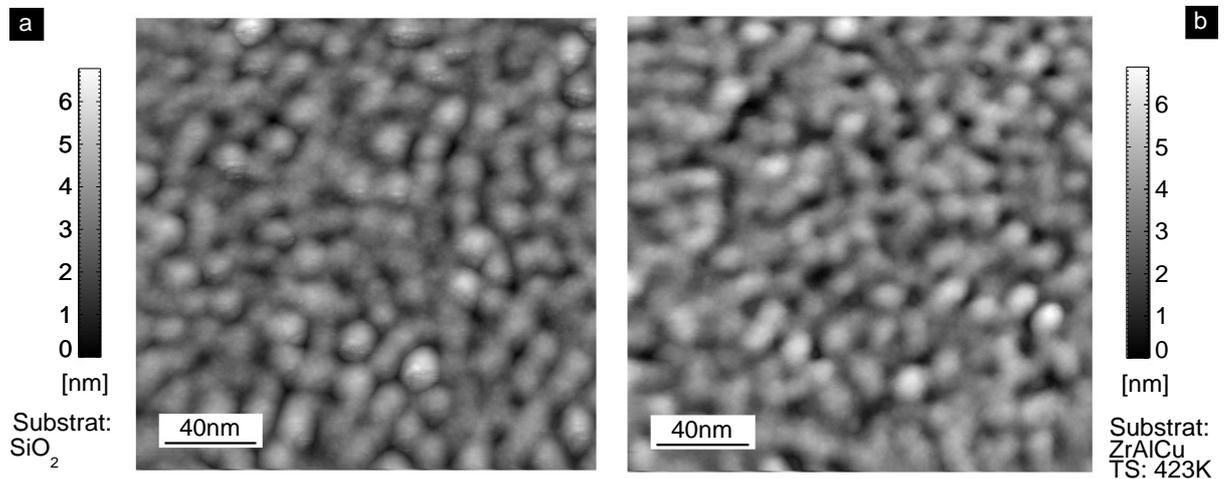


Abbildung 3.11.: 200nm $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ auf den Substraten (a) SiO_2 bzw. (b) $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$, das bei 423K aufgedampft wurde (und daher glatt war – Rauigkeit $\zeta = 0.3nm$; $U_T \approx -1.0V$, $I_T \approx 0.8nA$).

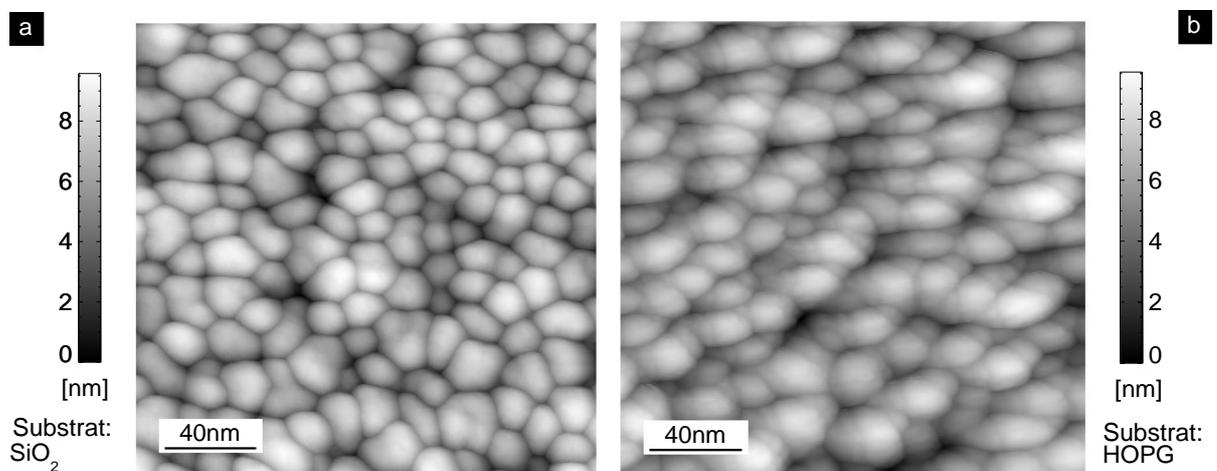


Abbildung 3.12.: 480nm $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ auf den Substraten (a) SiO_2 bzw. (b) HOPG, gemessen mit (a) selbsthergestellter Spitze ($U_T = 1.0V$, $I_T = 0.8nA$) (b) kommerzieller Spitze (leichte Doppelspitze, nicht symmetrisch (!)) ($U_T = -5.0V$, $I_T = 1.0nA$).

3.1.6. Frühstadien amorphen Wachstums auf unterschiedlichen Substraten

Alle bisher mit dem STM untersuchten Frühstadien amorphen $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schichtwachstums auf relaxiertem $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ und Graphit als Substraten (aufgedampft bzw. eingeschleust) zeichnen sich durch Strukturbildung oder inselähnliches Wachstum und darauf folgende Koaleszenz (typischerweise bei 5nm Schichtdicke im Fall von HOPG) aus

²Kentax Tungston STM Tip; radius of curvature less than 20nm

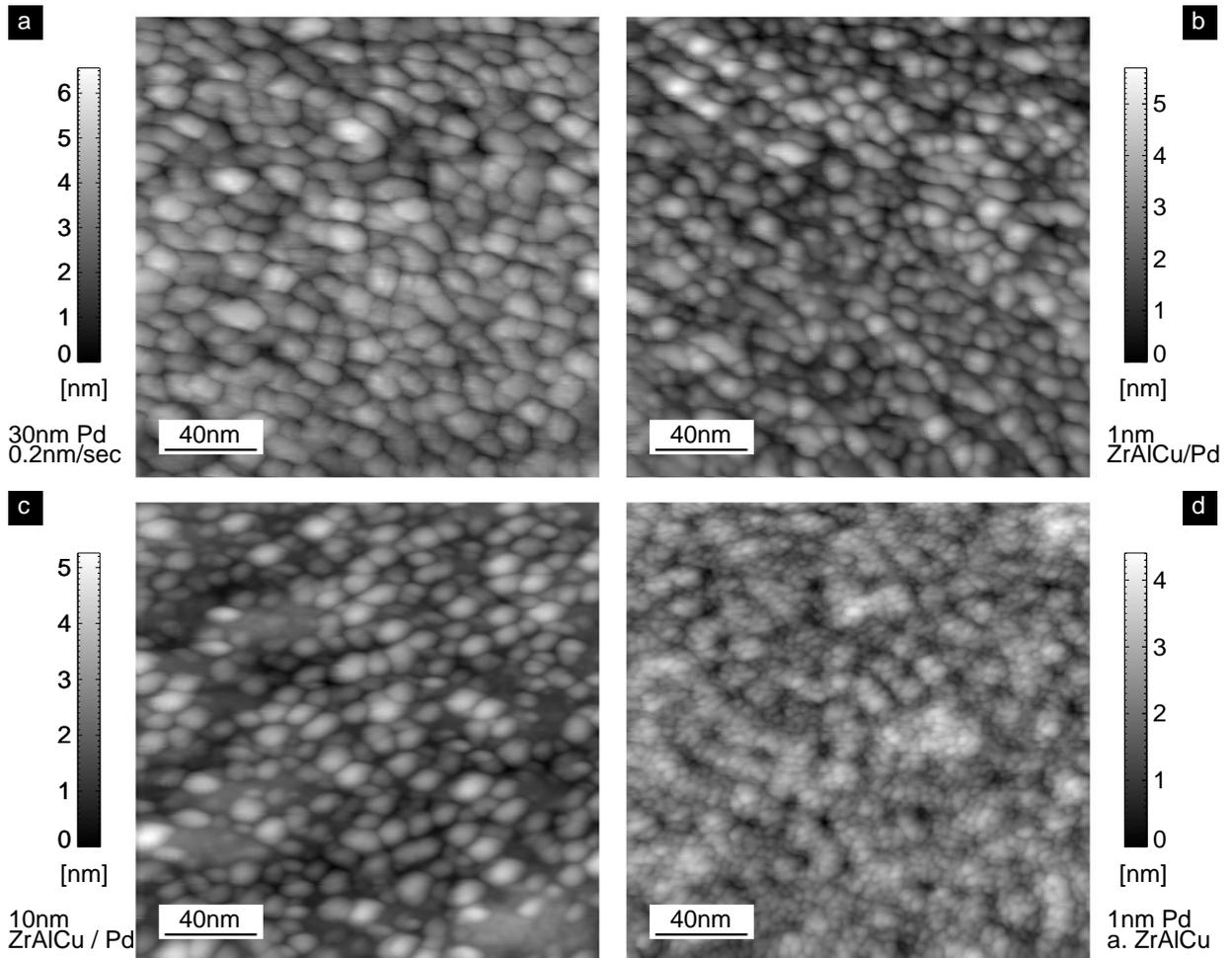


Abbildung 3.13.: STM-Messungen zu den Frühstadien des $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Schichtwachstums, hier auf Pd (typische Scan-Parameter: $U_T \approx -0.8\text{V}$, $I_T \approx 0.5\text{nA}$, 400×400 Meßpunkte): $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ wächst auf Pd (a) lagenartig amorph auf (b). Auch in späteren Stadien des Schichtwachstums ändert sich das lagenartige Bedecken der Pd-Kristallite nicht (c). Umgekehrt kann man beim Bedampfen von $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ mit Pd kleinste Kristallite erkennen (d).

[Rei96, May97, May98]. Deshalb werden im Rahmen dieser Arbeit das Wachstumsverhalten auf verschiedenen Substraten hinsichtlich dieses Aspekts untersucht. Interessant ist das Wachstum auf einer reinen Pd-Aufdampfschicht in Abb. 3.13a, da sich die Anfangsstadien nicht durch inselähnliche Strukturbildung auszeichnen (Abb. 3.13b), was sich auch bei dickeren Aufdampfschichten nicht ändert (Abb. 3.13c). Dies wird auch durch die (im Vergleich zum Pd-Substrat) verschwindende Intensität des Pd-Peaks im Auger-Signal (Abb. 3.14) bestätigt; die Pd-Schicht ist nahezu vollständig bedeckt. Im gerade entgegengesetzten Fall (Pd (kristallin) aufgedampft auf amorphes $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$) sieht man deutlich kleine Pd-Kristallit-Inseln (3.13d).

3.1.7. Schichtdickenserie amorpher $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Sputterschichten

Es wird die Entwicklung der Oberflächenmorphologien amorpher $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Sputterschichten (Argondruck $p_{\text{Argon}} = 2.0 \cdot 10^{-3}\text{mbar}$) mit STM, Röntgenreflektionsmessungen bei kleinen Winkeln und diffuser Röntgenstreuung untersucht, wobei Schichtdicken von 7.5nm bis 480nm benutzt werden. Da sich das STM nicht problemlos an die verwendete Sputteranlage integrieren läßt, können die Messungen nicht *in situ* durchgeführt werden;

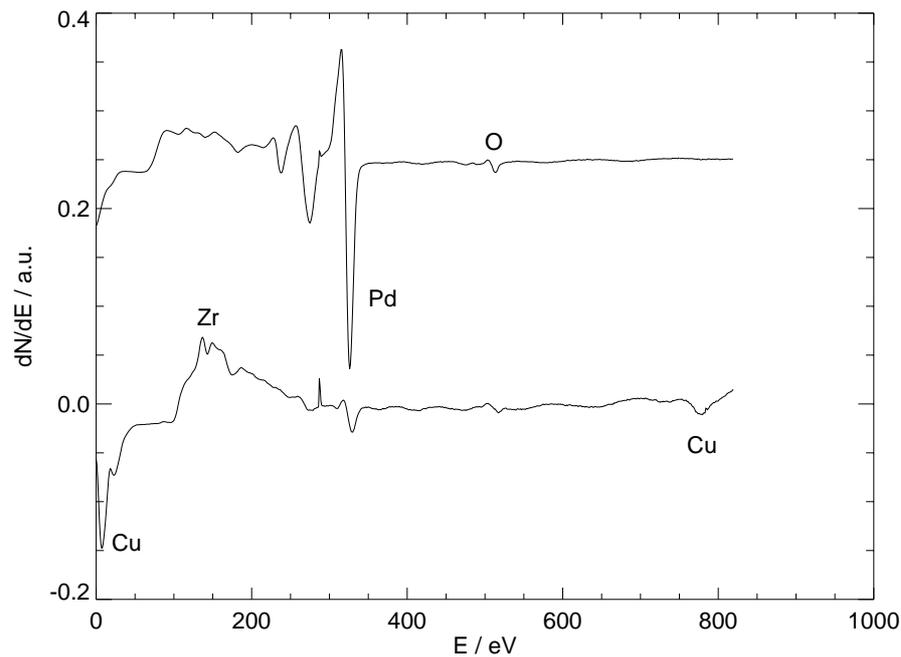


Abbildung 3.14.: Auger-Messung des Pd-Substrates und der darauf aufgedampften 1nm dicken $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schicht. Die geringe Intensität des Pd-Peaks nach der Bedampfung mit $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ deutet auf eine vollständige Bedeckung bereits bei 1nm Schichtdicke hin.

vielmehr werden die Schichten nach Entnahme der Sputteranlage in die UHV-Anlage (ohne Ausheizen der Vorkammer) eingeschleust und mit dem dort integrierten STM vermessen. Zwar wird man bei dieser Vorgehensweise sicherlich die Ausbildung einer Oberflächenoxidschicht erwarten, jedoch kann bei amorphen Aufdampfschichten gezeigt werden, daß sich offensichtlich die Oxidschicht derart ausbildet, daß kein wesentlicher Unterschied in den Messungen der Oberflächentopographie mit STM *in situ* und nach der Lagerung von mehr als 5 Jahren (!) an Luft [Str00] feststellbar ist. Dies gilt in gewissem Rahmen sowohl für die lateralen Strukturgrößen, als auch für die Rauigkeit. Zusätzlich werden an den Proben AFM³-Messungen durchgeführt, die die STM-Ergebnisse – allerdings bei schlechterer Auflösung – bestätigen. Da jedoch dennoch die Bildstabilität durch Adsorbate, die durch Wechselwirkungen mit der STM-Spitze über die Oberfläche bewegt werden, etwas beeinträchtigt ist, wird die quantitative Analyse der Rauigkeit erschwert, weshalb zu deren Ermittlung auf Röntgenreflektionsmessungen bei kleinen Winkeln und anschließender Simulation zurückgegriffen wird. Hierbei wird dieselbe Rauigkeit von Oxidschicht und der Grenzfläche Oxidschicht- $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ (also konstante Oxidschichtdicke) vorausgesetzt, was sich in früheren Untersuchungen als vernünftige Annahme erwiesen hat [Rei96, May97]. Diffuse Röntgenstreuungsmessungen werden zusätzlich durchgeführt, um zu untersuchen, ob Strukturbildung vorliegt.

Abb. 3.15 zeigt STM-Messungen der Schichtdickenserie. Die Topographien wurden unter Verwendung derselben STM-Spitze und vergleichbarer Scan-Parameter (typischerweise $U_T \approx 4.0V$, $I_T \approx 0.2nA$, mindestens 400×400 Meßpunkte) gemessen. Deutlich erkennbar ist, daß die Schichten sehr glatt sind und keine wesentliche Strukturbildung auf der Oberfläche zeigen; man beobachtet lediglich Modulationen der Höhe. Nur bei den dicksten Schichten (Abb. 3.15g und

³Atomic Force Microscopy – mit freundlicher Unterstützung von T. Kraus am Lehrstuhl für Experimentalphysik IV – Prof. Dr. Stritzker

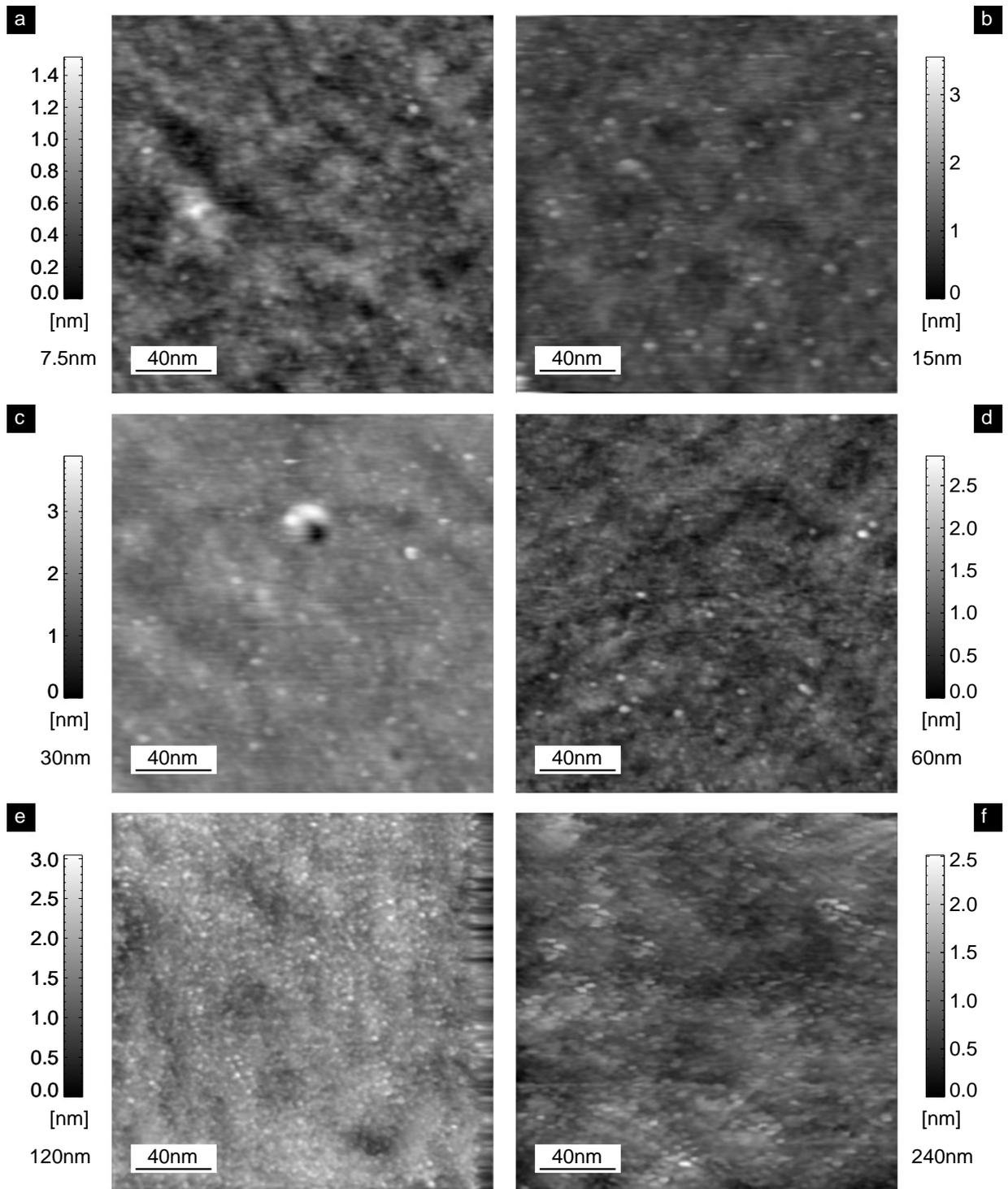


Abbildung 3.15.: STM-Untersuchungen der Oberflächenmorphologie amorpher $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Sputterschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke; Fortsetzung nächste Seite!

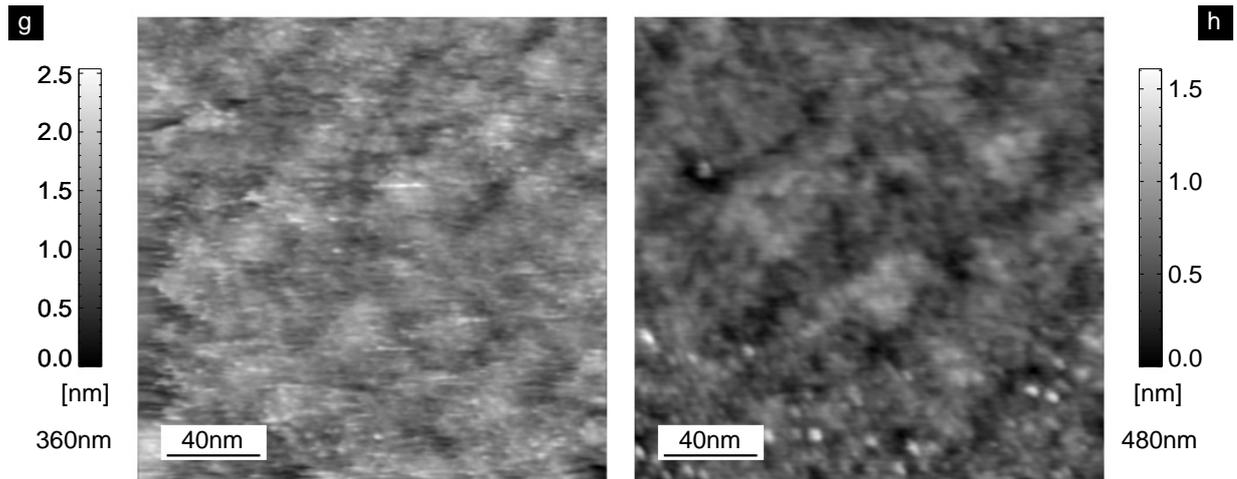


Abbildung 3.15.: STM-Untersuchungen der Oberflächenmorphologie amorpher $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Sputterschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

h) deutet sich schwach eine laterale Struktur an. Dennoch nimmt mit zunehmender Dicke die Höhe dieser Modulationen – und mit ihr die Rauigkeit – zu (Abb. 3.16), wobei ab 240nm Schichtdicke zumindest eine Verlangsamung dieser Zunahme mit der Schichtdicke, möglicherweise sogar eine Sättigung, zu erkennen ist. Aus der doppellogarithmischen Auftragung in Abb. 3.16 (*Inset*) läßt sich ein dynamischer Exponent $\beta = 0.25 \pm 0.05$ bestimmen. Hinsichtlich etwaiger lateraler Oberflächenstrukturen gibt die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion in Abb. 3.17 und die diffuse Röntgenstreuung (hier repräsentativ für einige Schichtdicken) Auskunft; man erkennt keine wesentlichen lateralen Korrelationen (bis auf die dicksten Schichten mit ca. 40nm lateraler Korrelationslänge), in Übereinstimmung mit obiger qualitativer Aussage zu den STM-Bildern in Graudarstellung. Dennoch kann man die Korrelationslänge ξ , die man aus dem Abknickpunkt der Höhendifferenzkorrelationsfunktion bei doppellogarithmischer Auftragung bestimmt, in Abhängigkeit von der Schichtdicke auftragen, und erkennt im Rahmen der Streuung einen nahezu konstanten Wert von $7.0 \pm 0.5\text{nm}$ – Abb. 3.19. Bei allen untersuchten Sputterschichten sind die Höhen nahezu gaußverteilt – Abb. 3.18. Zur Untersuchung, ob thermische Aufheizeffekte eine Rolle spielen, wurde der Sputterprozeß im Fall der dicksten Schicht 16 mal unterbrochen, jedoch kann kein signifikanter Einfluß auf die Morphologie festgestellt werden.

3.1.8. Aufdampfen und Sputtern bei verschiedenem Ar-Druck

Die amorphe Schichtdickenserie in Kap. 3.1.7, die durch Sputtern hergestellt wurde, zeigt in ihren Oberflächenstrukturen deutliche Unterschiede zu entsprechenden Aufdampfschichten [Rei96, May97, Rei97, May99c]: Die Sputterschichten sind im Gegensatz zu den Aufdampfschichten glatt und ohne wesentliche lateral ausgezeichnete Strukturgröße. Als mögliche Ursachen liegen die erhöhte Depositionsenergie der Partikel beim Sputtern und die modifizierte Winkelverteilung der Depositionsrichtung zum Substrat im Vergleich zum Bedampfen nahe. Durch das Herstellen 100nm dicker amorpher $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schichten durch Bedampfen (thermische Energie, jedes Atom wird senkrecht zur Schicht deponiert) und Sputtern bei verschiedenem Ar-Druck (Energie thermisch bis einige 10eV, nur der mittlere Partikelfluß ist senkrecht zum Substrat) soll dieser Aspekt genauer untersucht werden: Abb. 3.20a vergleicht ein STM-Bild einer Schicht, die bei niedriger Depositionsenergie und einer breiten Winkelverteilung durch Sputtern hergestellt wurde, mit einer gesputterten Schicht mit hoher Depositionsenergie und breiter Winkelverteilung (Abb. 3.20b) und einer Aufdampfschicht in Abb. 3.20c. Im Gegensatz zu der aufgedampften Schicht zeigen die gesputterten Schichten keine ausgeprägte Struktur-

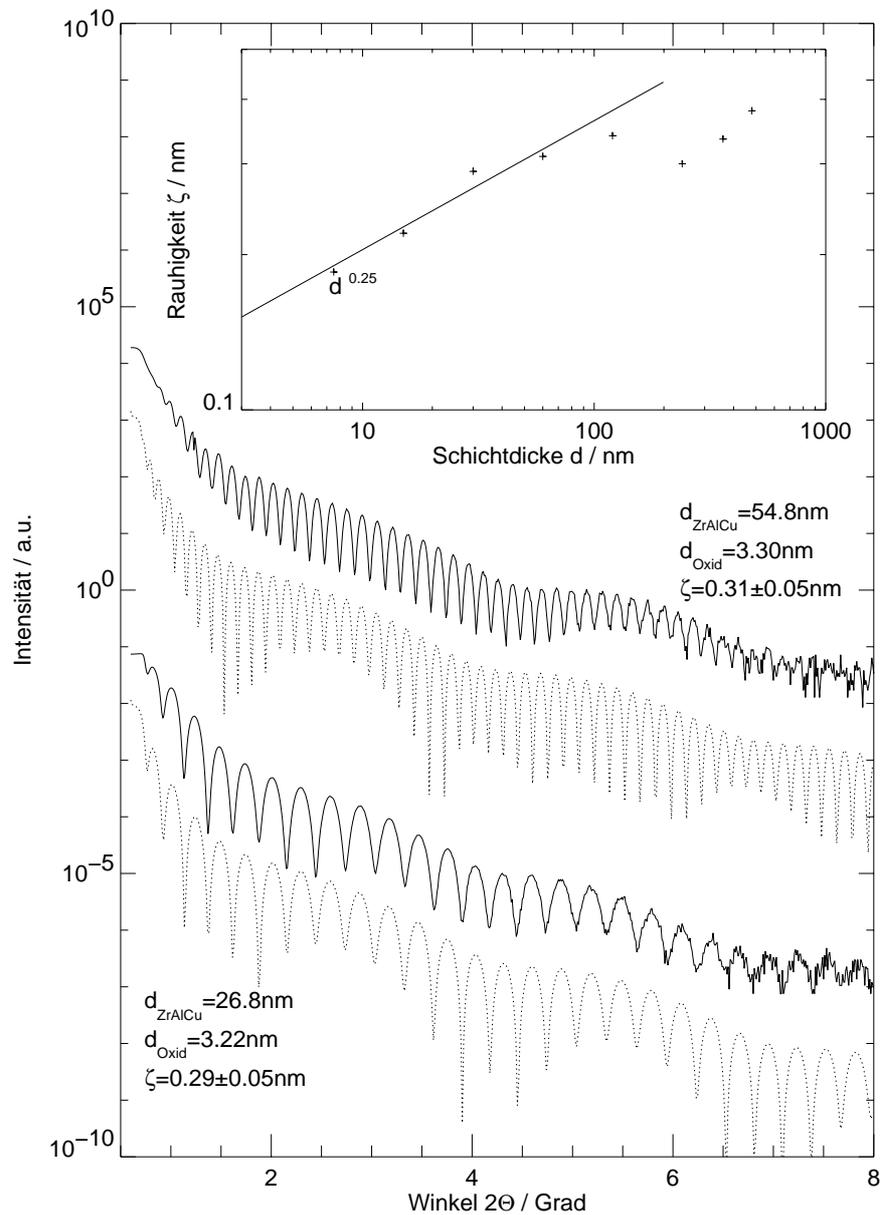


Abbildung 3.16.: Rauigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke für gesputterte $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schichten. Zugrunde liegen Röntgenreflektionsmessungen bei kleinen Winkeln und deren Simulation. Durch logarithmische Auftragung (*Inset*) läßt sich der dynamische Exponent $\beta = 0.25 \pm 0.05$ bestimmen. Die Röntgenmessungen sind mit durchgezogenen Linien, die Simulationen gepunktet dargestellt.

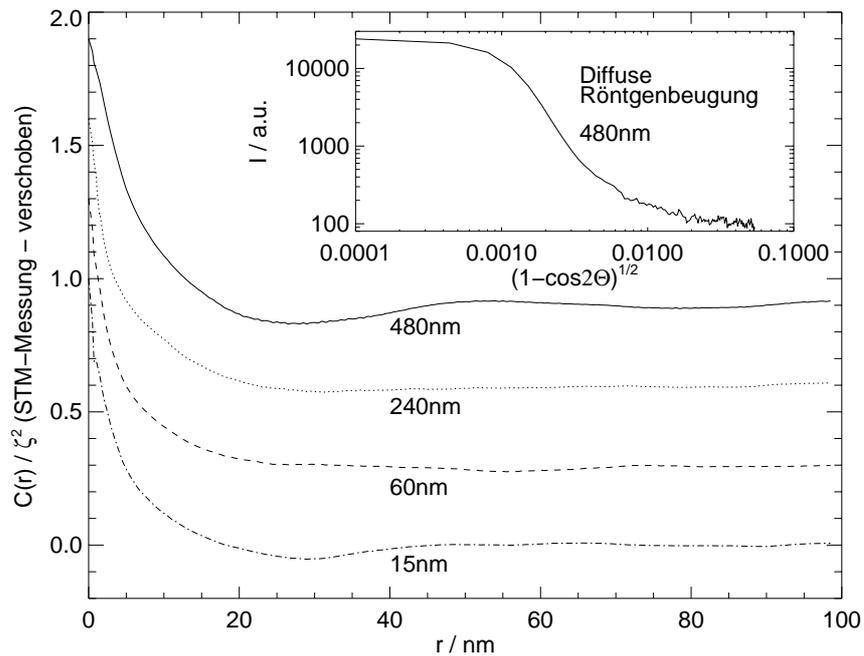


Abbildung 3.17.: Auf den Schichten findet man keine wesentliche Strukturbildung (rechts): Es ist kein deutliches Maximum der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion $C(r)$ vorhanden, die diffuse Röntgenbeugung zeigt auch kein ausgeprägtes Maximum bei einer charakteristischen Frequenz (*Inset*-rechts). Bei der dicksten Schicht deutet sich leicht eine laterale Strukturgröße von $\approx 40 \text{ nm}$ an.

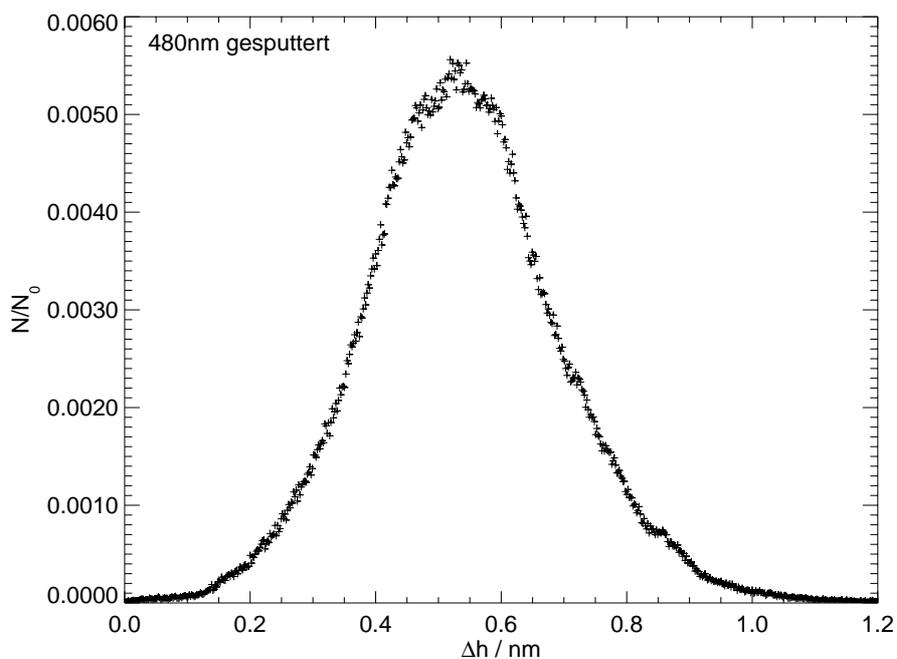


Abbildung 3.18.: Die Höhenverteilung der STM-Messungen der Sputterschichten ist in guter Näherung eine Gaußkurve.

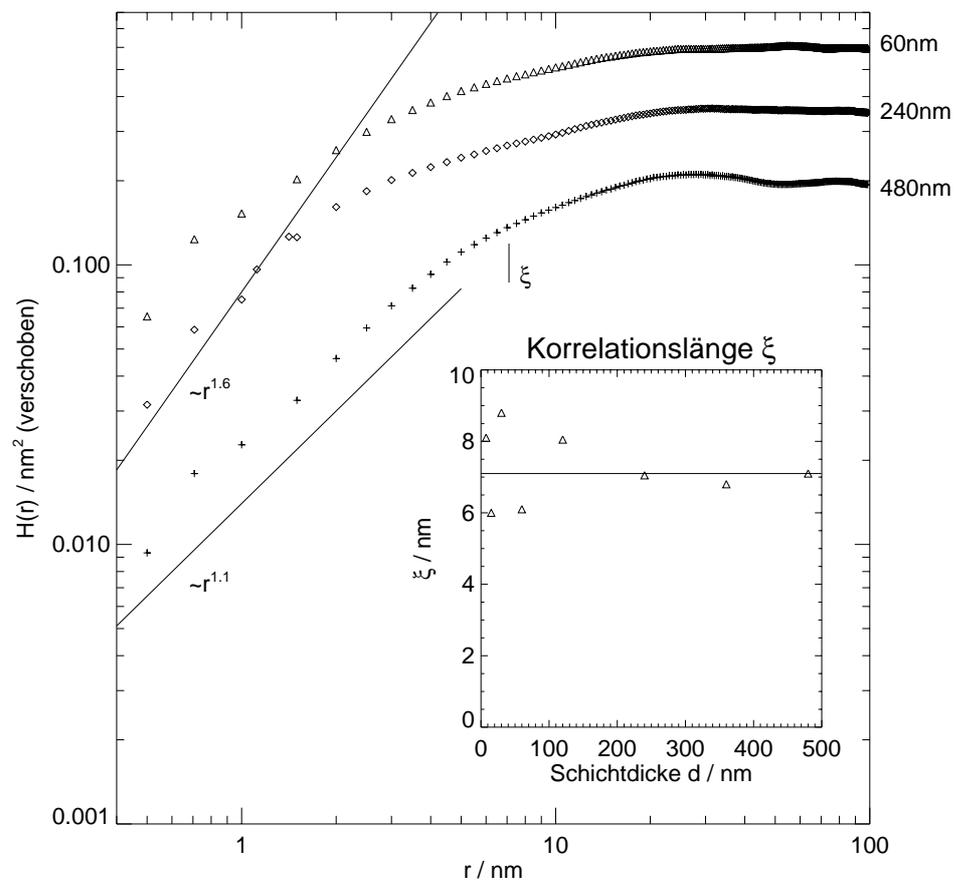


Abbildung 3.19.: Höhendifferenzkorrelationsfunktionen für einige repräsentative Schichtdicken und Korrelationslängen ξ , *Inset*. Die eingezeichneten Steigungen sind Extremfälle des beobachteten Skalenverhaltens bei kleinem r .

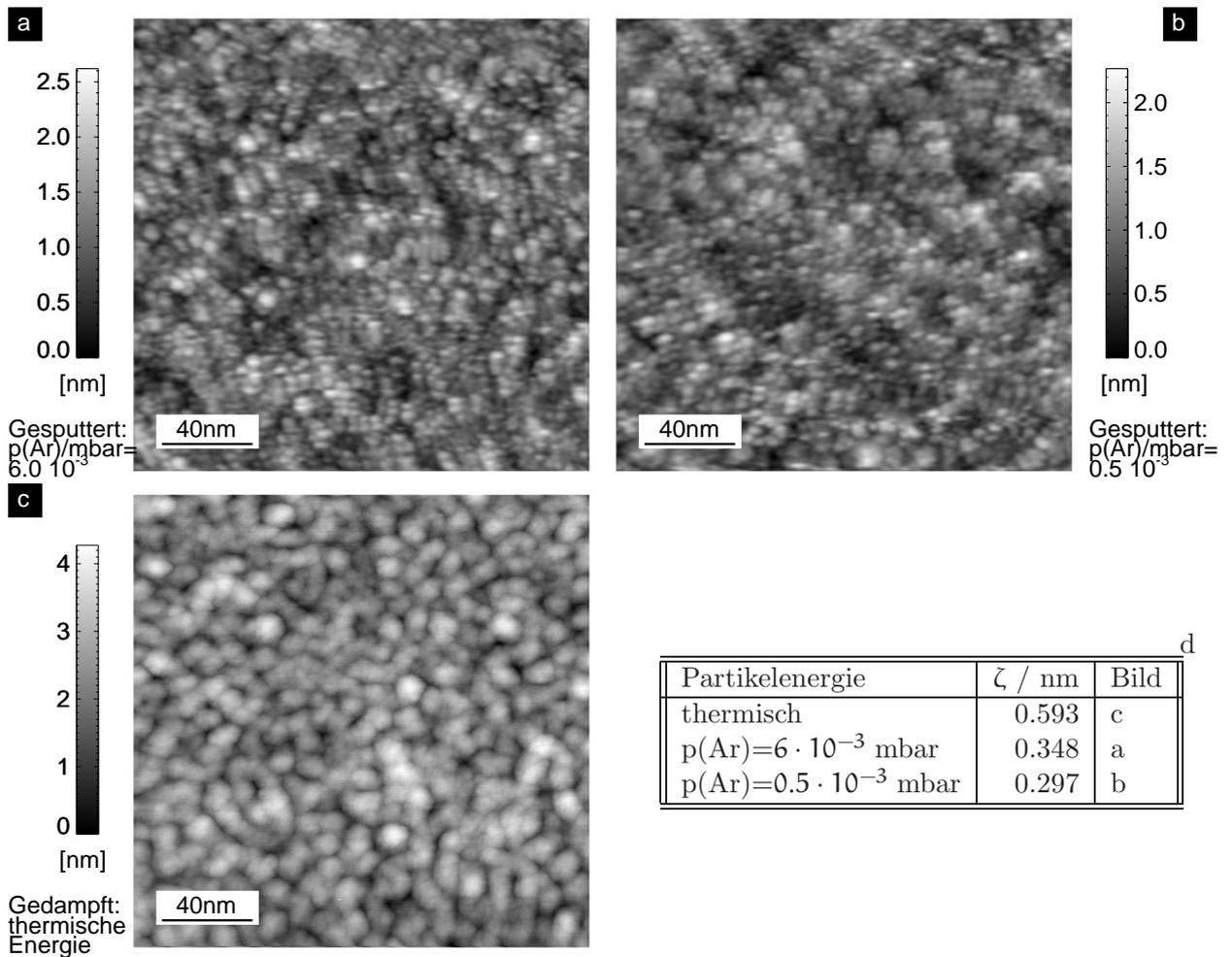


Abbildung 3.20.: $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Oberflächenmorphologien (a,b) gesputtert bei verschiedenem Ar-Druck und (c) bedampft und RMS-Rauigkeiten ζ (d): Aufdampfschichten sind rauher; bei Sputterschichten nimmt die Rauigkeit mit zunehmendem Ar-Druck zu.

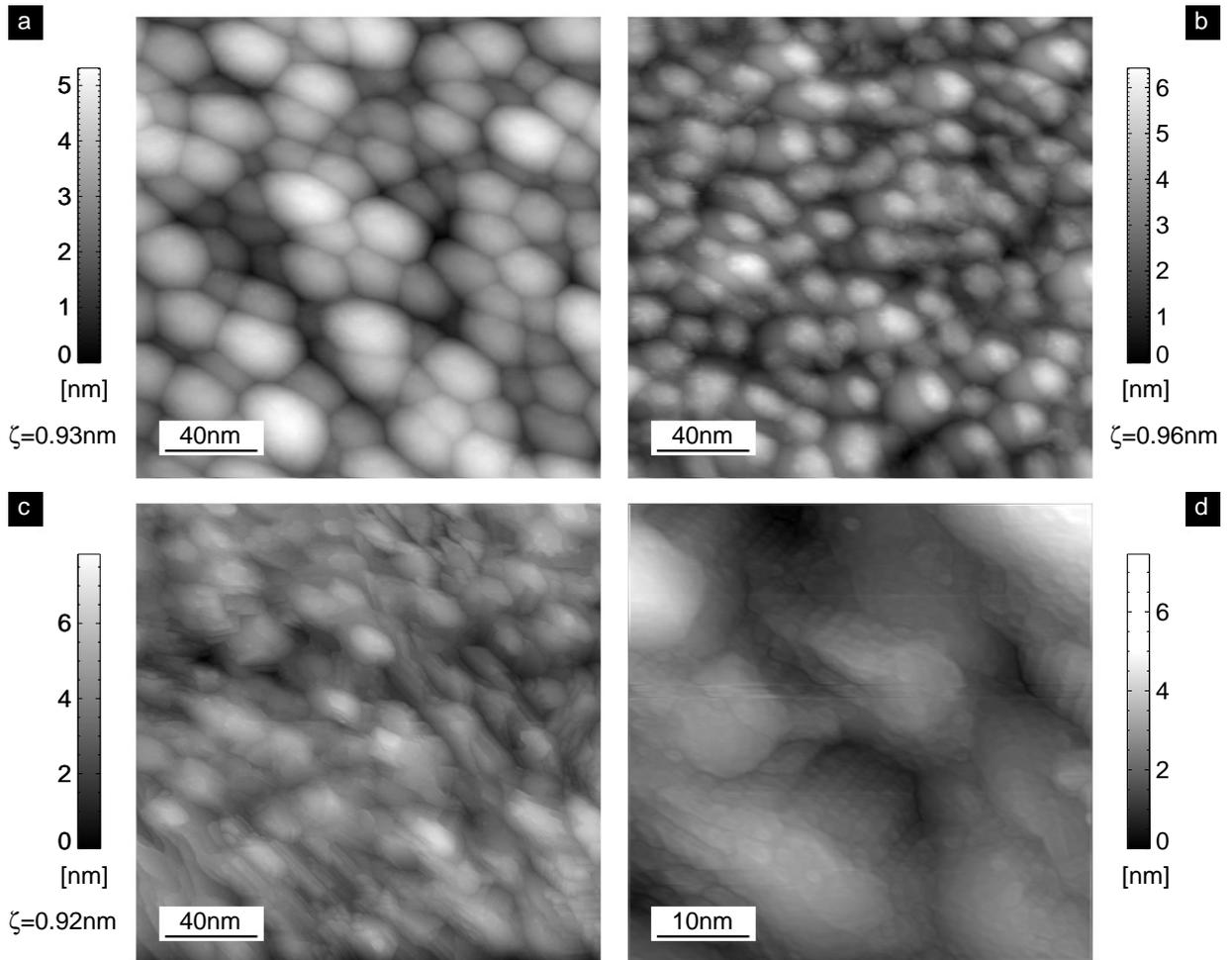


Abbildung 3.21.: Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von $Zr_{80}Ni_{20}$: Eine 480nm dicke Schicht (a) wird mit $20 \frac{K}{min}$ bei 573K isotherm für 10min getempert (b), dann mit derselben Rate bei 650K isotherm für 10min ausgelagert (c); davon zeigt (d) eine Vergrößerung mit deutlich sichtbaren Stufen und Terrassen. Die Rauigkeit ist am Bildrand angegeben.

bildung; die Sputterschicht, die bei höherer Depositionsenergie hergestellt wurde (b), zeigt die geringste Rauigkeit (Abb. 3.20d).

3.1.9. Stabilität der Oberflächenstrukturen unter Kristallisation

Die Kristallisation amorph kokondensierter Schichten durch Tempern ist mit einer fundamentalen Veränderung der Gesamtstruktur der Schicht verknüpft, weshalb sich die Frage nach Veränderungen der mesoskopischen Oberflächenmorphologie stellt. Insbesondere ist in diesem Zusammenhang interessant, ob die charakteristischen Hügelstrukturen erhalten bleiben. In früheren Untersuchungen an $Zr_{65}Al_{17.5}Cu_{27.5}$ -Schichten konnte kein Zusammenhang zwischen den Strukturen auf der kristallinen Oberfläche und den mesoskopischen Strukturen der amorphen Schicht mehr festgestellt werden [Rei96, May97], was weiter nicht verwunderlich ist, da sich im Bereich der unterkühlten Schmelze, der zwangsläufig vor der Kristallisation durchlaufen wird, die Hügelstrukturen durch die erhöhte Kinetik einebnen. Daher wird das Kristallisationsverhalten der binären Legierung $Zr_{80}Ni_{20}$ untersucht, bei der die unterkühlte Schmelze nicht zugänglich ist (Kristallisationstemperatur: 615K [Asa88]), und die ein Wachstumsverhalten ähnlich zu bereits früher untersuchten $Zr_{80}Co_{20}$ -Schichten [Mos88a, Rei96] zeigen sollten:

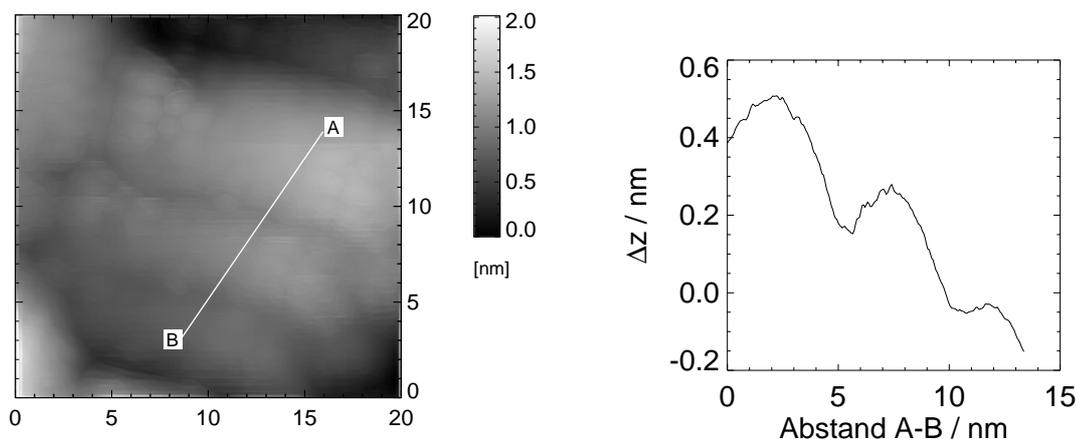


Abbildung 3.22.: Die bei 573K getemperte Schicht (Abb. 3.21b) zeigt – zumindest teilweise – bereits Stufen und Terrassen.

Abb. 3.21a zeigt die Topographie einer 480nm dicken $\text{Zr}_{80}\text{Ni}_{20}$ -Schicht, die durch die charakteristische Hügelstruktur dominiert wird; Röntgenuntersuchungen ($\text{Co K}\alpha$) zeigen die Amorphizität. Nach dem Tempern (Hochheizen mit $20 \frac{\text{K}}{\text{min}}$) bei 573K für etwa 10min sind die Hügel mit lateral etwas verringerten Abmessungen unverändert erkennbar, jedoch hat sich die typische Hügelform hin zu schmäleren Hügeln verändert (Abb. 3.21b); die Rauigkeitsänderung ist nicht signifikant. Ein stärker vergrößerter Ausschnitt in Abb. 3.22 zeigt, daß bereits – zumindest teilweise – Kristallisation eingesetzt hat, wobei offensichtlich aus den Hügeln einzelne Kristallite geworden sind. Eine weitergehende Temperaturbehandlung bei 650K (wieder mit $20 \frac{\text{K}}{\text{min}}$, Auslagern für 10 Minuten) führt zur Ausbildung deutlicher Stufen und Terrassen. Nun findet man auch zwischen den einzelnen Hügeln Terrassen in derselben Orientierung wie einer der angrenzenden Hügel. Dennoch bleiben die Hügel weitestgehend erhalten (Abb. 3.21c) im wesentlichen als einzelne Kristallite. Dies erkennt man an der wechselnden Orientierung der Stufen von Hügel zu Hügel (Abb. 3.21d).

3.1.10. Widerstandsmessungen an amorphen Schichten

Widerstandsmessungen an metallischen amorphen Schichten während einer Temperbehandlung bieten die interessante Möglichkeit, Informationen über etwaige strukturelle Veränderungen in der amorphen Schicht zu erhalten. Zwar konnte in früheren Untersuchungen [Mül96, Sch00] eindeutig gezeigt werden, daß bei *relaxierten* Proben am Glasübergang selbst während des Übergangs der amorphen Phase in die unterkühlte Schmelze – zumindest bei $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_{27,5}$ – keine Widerstandsänderung feststellbar ist, jedoch sind im Fall einer *erstmaligen Temperung unrelaxierter* Proben bei Annäherung an die Glasatemperatur Widerstandsänderungen durch irreversible strukturelle Relaxationen zu erwarten, ähnlich, wie sie z.B. durch Positronenvernichtung messbar sind [Nag98]. Darüber hinaus bietet eine Widerstandsmessung eine elegante zusätzliche Möglichkeit, die Amorphizität einer Probe zu überprüfen, da sich amorphe Schichten im allgemeinen durch einen negativen, kristalline Systeme im wesentlichen durch einen positiven Temperaturkoeffizienten auszeichnen [Mül96]. Außerdem läßt sich die Kristallisationstemperatur durch einen deutlichen Widerstandsabfall identifizieren (was wiederum ein Beweis für die Amorphizität ist). Sowohl an aufgedampften, wie auch gesputterten Schichten wurden mit verschiedenen Meßapparaturen Untersuchungen durchgeführt (um mögliche Fehlerquellen durch etwaige Kontaktprobleme auszuschließen, vgl. hierzu [Mül96, Käu97, Sch00]). Im folgenden sind

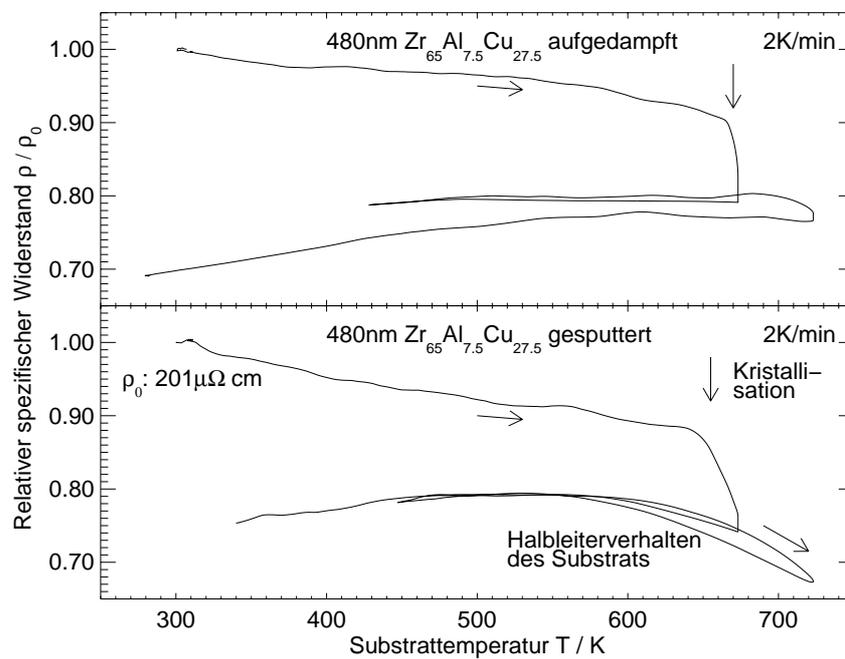


Abbildung 3.23.: Widerstandsmessungen während einer Temperbehandlung von amorphen aufgedampften und gesputterten $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schichten unter Verwendung einer 4-Punkt Meßmethode. Im Rahmen der Ungenauigkeiten für die Schichtdicke ist der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur vergleichbar $\approx 201\mu\Omega\text{cm}$.

Messungen, die mit der Apparatur, die von A. Käuffer entwickelt wurde [Käu97], dargestellt – Abb. 3.23. Untersucht wird je eine 480nm dicke Aufdampf- und Sputterschicht. Bei Raumtemperatur sind die Widerstände beider Schichten im Rahmen etwaiger Fehler in der Schichtdickenbestimmung nicht voneinander zu unterscheiden; in beiden Fällen beobachtet man eine Widerstandsabnahme mit zunehmender Temperatur (negativer Temperaturkoeffizient), und eine Kristallisation im Bereich von 670K im Fall der aufgedampften Schicht, und 655K im Fall der gesputterten Schicht bei einer Heizrate von $2 \frac{\text{K}}{\text{min}}$. Bei den Messungen – insbesondere nach der Kristallisation – wird deutlich, daß ab einer Temperatur von typischerweise 500K Abweichungen von einem linearen Verlauf mit positivem Temperaturkoeffizienten auftreten; dies ist eindeutig auf die halbleitende Eigenschaft des SiO_2 -Substrates zurückzuführen. Insbesondere waren die verwendeten Wafer nicht identisch (nicht dieselbe Serie, unterschiedliche Dotierung), was als Ursache des Unterschieds bei aufgedampften und gesputterten Schichten angesehen werden kann.

3.2. Grenzflächenstabilisierte amorphe dünne Schichten

Es ist allgemein bekannt, daß das Wachstum dünner kristalliner Schichten entscheidend durch die Grenzflächeneigenschaften bestimmt wird, d.h. daß durch Grenzflächeneffekte das Entstehen spezieller Phasen begünstigt werden kann, wie z.B. das Wachstum von fcc Fe auf fcc Cu wegen der vergleichbaren atomaren Größen [Chi89, Mit93]. Im Falle sehr ungünstiger Grenzflächenenergien für alle zugänglichen kristallinen Phasen und Schicht-Substrat-Orientierungen ist es daher nicht verwunderlich, daß amorphes Wachstum auftreten kann, wie vielfach an dünnen reinen Eisenschichten in Multilagenn mit Ce, Zr, Y oder Gd als zweitem Element beobachtet wurde [Thi93, Has95, Cle88, Han93]. Wegen der energetischen Dominanz der Volumeneffekte im Vergleich zu den Grenzflächeneffekten bei größeren Schichtdicken findet bei einer kritischen Schichtdicke im allgemeinen Kristallisation statt. Allen Systemen gemeinsam ist das Vorhandensein eines bedeutenden Atomgrößenunterschieds.

3.2.1. Das System Zr/Fe

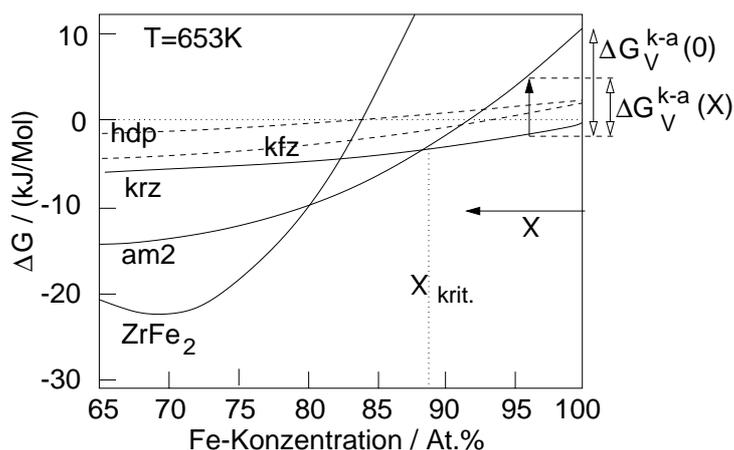


Abbildung 3.24.: Freie Energien im System Zr/Fe (reproduziert nach [Gär97, Gei96]).

In früheren Untersuchungen [Gei96, Her98, Her99] konnte gezeigt werden, daß $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x$ -Schichten mit $x \leq 7\text{at.}\%$ auf einem kristallinen Zr-Substrat bis zu einer kritischen Schichtdicke amorph aufwachsen, bei deren Überschreitung jedoch polymorph kristallisieren. Ursache ist die hohe Grenzflächenenergie der kristallinen Phasen auf dem Zr-Substrat, die die gesamte freie Enthalpie der kristallinen Phase einschließlich Oberfläche über den Wert im Amorphen erhöht. Dies wurde sehr detailliert durch Magnetisierungsmessungen, Elektronen- und Röntgenbeugung nachgewiesen, wobei jedoch genauere Aussagen zur Oberflächenmorphologie, insbesondere der Wachstumsmoden im Amorphen und Kristallinen aufgrund der benutzten Meßtechniken nicht möglich waren. Es ist daher von hohem Interesse, was mit den Methoden der Rastertunnelmikroskopie und Spannungsmessung

genauere Aussagen zur Oberflächenmorphologie, insbesondere der Wachstumsmoden im Amorphen und Kristallinen aufgrund der benutzten Meßtechniken nicht möglich waren. Es ist daher von hohem Interesse, was mit den Methoden der Rastertunnelmikroskopie und Spannungsmessung

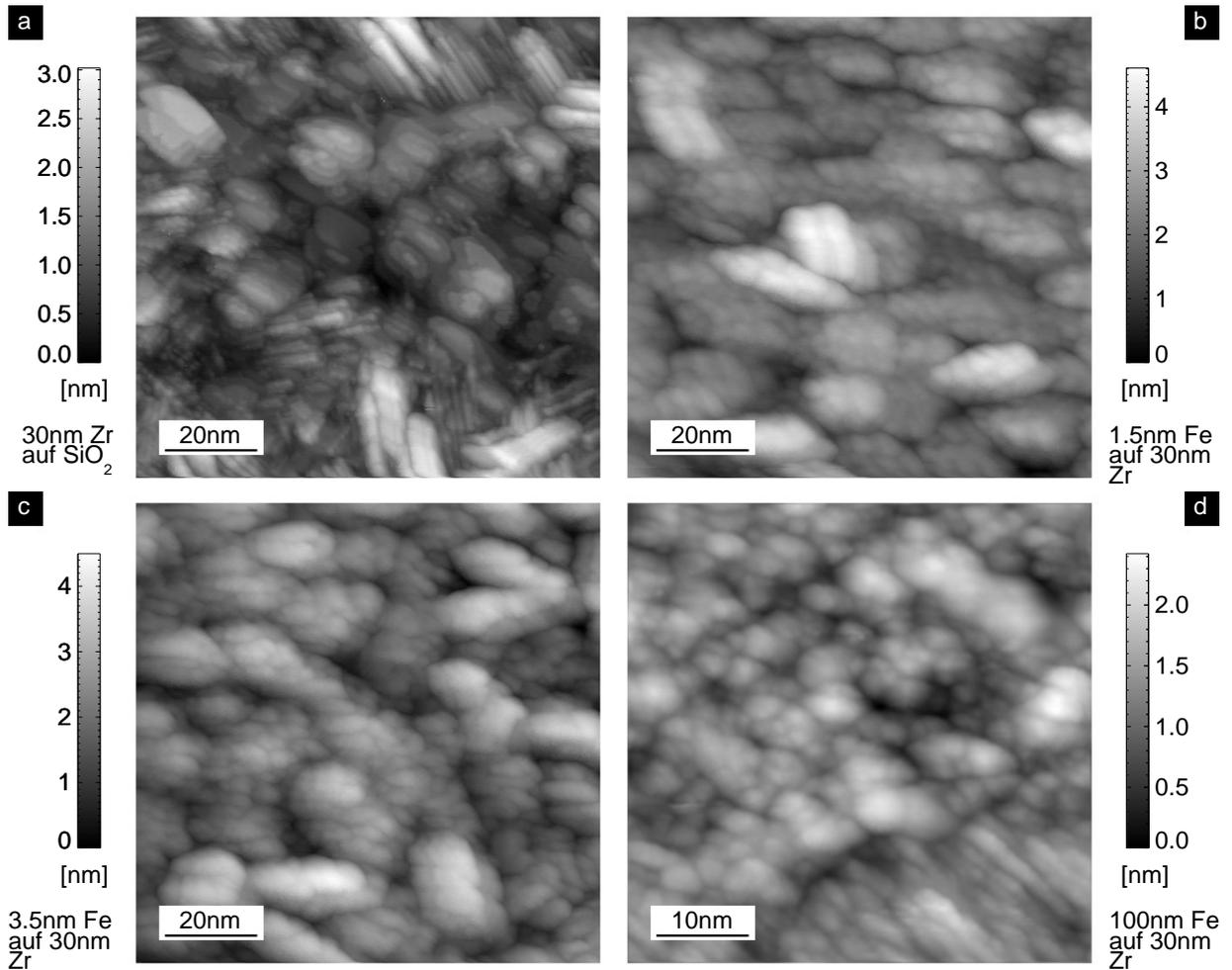


Abbildung 3.25.: Wachstumsmorphologien dünner Fe-Schichten auf Zr.

über das Wachstumsverhalten ausgesagt werden kann – insbesondere, inwieweit die polymorphe Kristallisation beobachtet werden kann.

In Abb. 3.24 ist ein Ausschnitt aus dem metastabilen Freie-Enthalpie-Diagramm für das Zr/Fe-System dargestellt; die eingetragenen Kurven wurden von *H. Geisler* nach CALPHAD-Rechnungen von *Gärtner* reproduziert [Gär97, Gei96]. $\Delta G_V^{k-a}(x)$ bezeichnet dabei den Unterschied in den freien Enthalpien zwischen amorpher und kristalliner Phase in Abhängigkeit von der Zusammensetzung X . Als Stabilitätskriterium für die kritische Dicke D für den Übergang amorph-kristallin wird in [Gei96] ein Zusammenhang

$$\frac{1}{D} \propto X \quad (3.1)$$

gefunden.

3.2.2. Polymorpher Glas-Kristallübergang bei $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ auf Zr

Das Aufwachs- und Kristallisationsverhalten zunächst amorpher, grenzflächenstabilisierter $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ -Schichten auf 30nm Zr wird im Bereich der jeweiligen kritischen Schichtdicke untersucht. Abb. 3.25a zeigt das Zr-Substrat, auf das in Abb. 3.25b reines Fe ($X = 0$) aufgedampft wird; wie Linienscans (Abb. 3.26) zeigen, ist diese Schicht noch amorph. Bei 3.5nm Schichtdicke (Abb. 3.25c) liegt eindeutig eine kristalline Schicht vor (Abb. 3.26); die gemessene

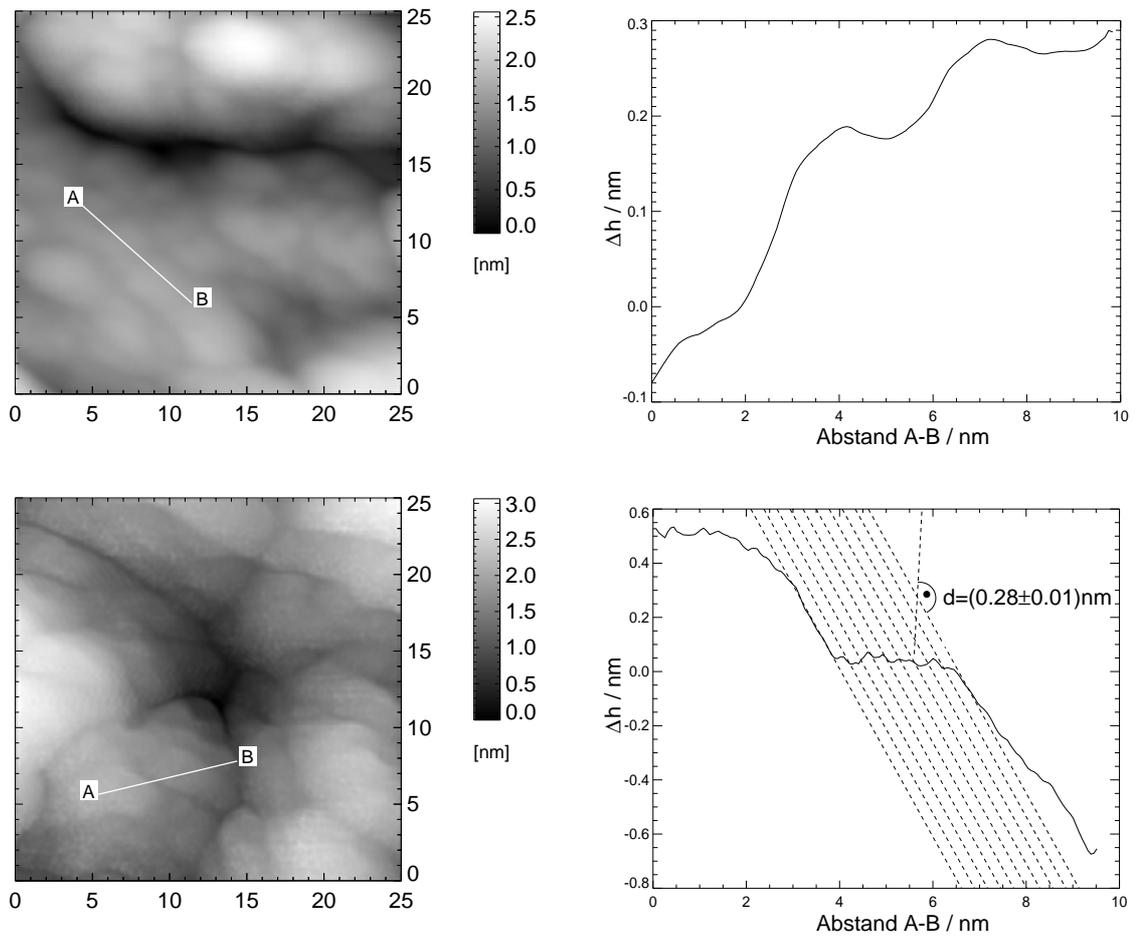


Abbildung 3.26.: Kristallisationsverhalten reiner Fe-Schichten auf Zr bei Überschreiten einer kritischen Schichtdicke: oben: 1.5nm Fe auf 30nm Zr; unten: 3.5nm Fe auf 30nm Zr. Der Linienscan (rechts unten) zeigt einen verkippten Kristallit; durch die unterschiedliche Wahl von x- und y-Achse ist der 90° -Winkel entsprechend verzerrt.

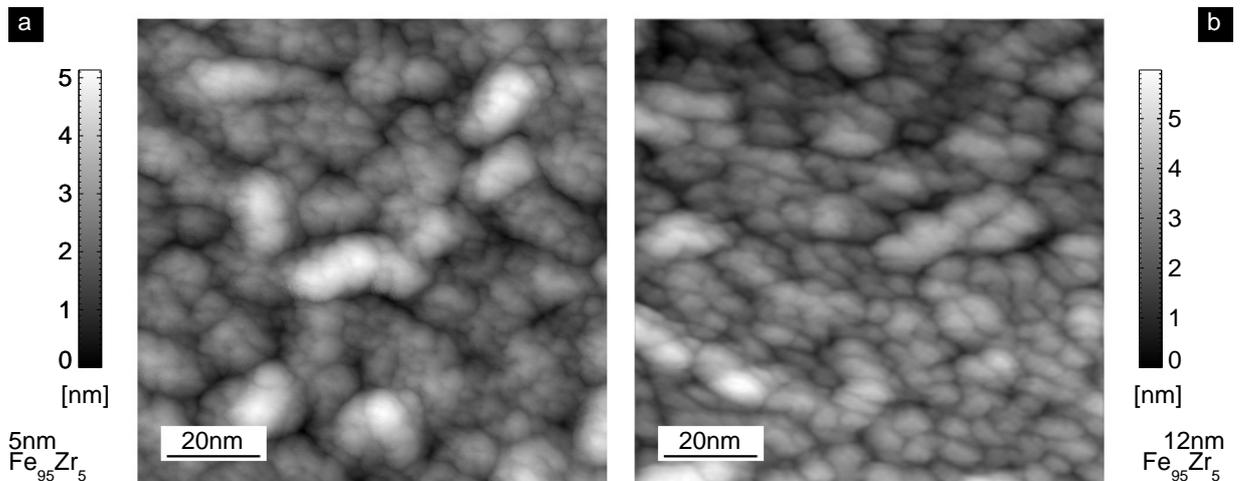


Abbildung 3.27.: Wachstumsmorphologien dünner $\text{Fe}_{95}\text{Zr}_5$ -Schichten auf Zr. Links ist das $\text{Fe}_{95}\text{Zr}_5$ noch amorph, rechts bereits kristallisiert, wie man an Linienscans sieht.

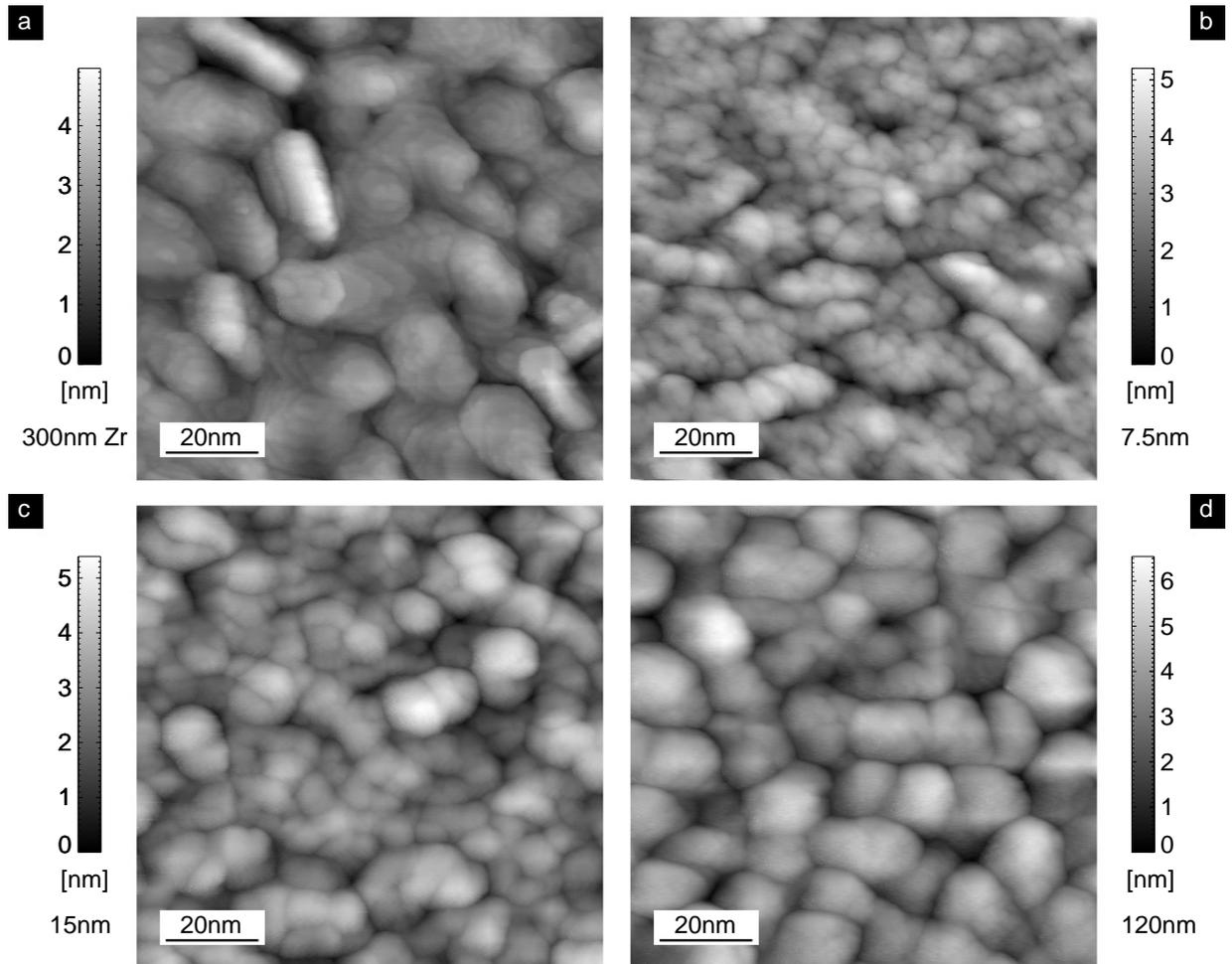


Abbildung 3.28.: Schichtdickenserie $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$: (a) reines Zr-Substrat auf das $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ mit $0.23\text{nm}/\text{sec}$ aufgedampft wird (b-d) – exemplarische STM-Messungen aus der vollständigen Serie.

Stufenhöhe von $\approx 0.28\text{nm}$ stimmt gut mit dem Gitterparameter des Bulk-bcc-Eisens (0.287nm [Kit89]) überein. Die mit dem STM feststellbare Kristallitgröße des Zr entspricht der Hügelgröße der amorphen Schicht. Abb. 3.25d zeigt ein Spätstadium des (kristallinen) Fe-Wachstums. In Abb. 3.27 wurde dasselbe Experiment für $X = 5$ (d.h. 5 Atom-% Zr-Anteil) wiederholt; auch hier kann mit Linienscans der amorph-Kristall-Übergang nachgewiesen werden. Die Aussagen zur Kristallisation wurden auch durch Röntgenmessungen bestätigt; insbesondere lassen sich alle hier gezeigten Schichten entsprechend ihrer kristallinen oder amorphen Struktur anhand des $\alpha\text{-Fe}(110)$ -Peaks unterscheiden, wie exemplarisch in Abb. 3.30 dargestellt ist. Weitergehende, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Röntgenmessungen sollen hier nicht gezeigt werden, da Ergebnisse, die im Einklang damit stehen, bereits in zahlreichen Arbeiten diskutiert wurden (z.B.: [Gei96, Her98, Gro99, Her99, Her00]).

3.2.3. Schichtdickenserie von $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ auf Zr

Das Wachstumsverhalten der charakteristischen Hügelstrukturen im Amorphen wurde immer wieder mit dem Kristallitwachstum bei der Herstellung polykristalliner Schichten verglichen. Deshalb bieten sich zum Vergleich gerade $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ -Schichten an, die bei zu amorphen Schichten vergleichbaren Bedingungen hergestellt werden können und für die bereits 1-Strahl-mechanische Spannungsmessungen vorliegen [Gro99].

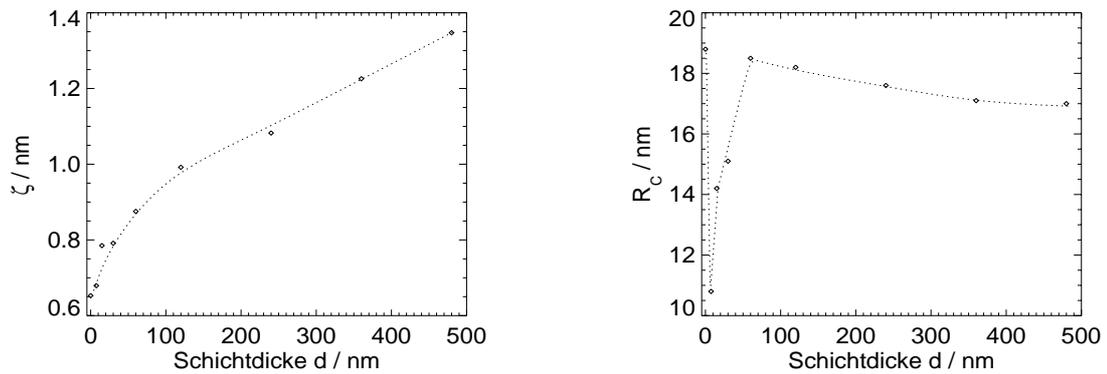


Abbildung 3.29.: Schichtdickenserie $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$: Auswertung der Rauigkeit ζ und Korrelationslänge R_C aus den STM-Daten.

Abb. 3.28 zeigt charakteristische STM-Bilder aus einer Serie zum Schichtwachstum; im Teilbild (d) ist die Schicht gemäß Röntgenmessungen eindeutig kristallin.

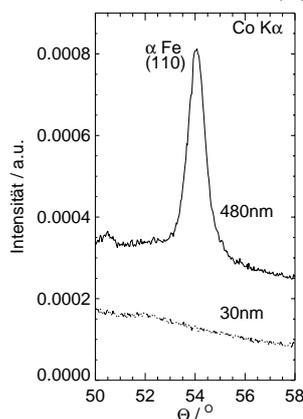


Abbildung 3.30.: Röntgenbeugung.

Die Rauigkeit (Abb. 3.29) zeigt kein Sättigungsverhalten mit der Schichtdicke, sondern nur eine reduzierte Wachstumsgeschwindigkeit; die laterale Strukturgröße nimmt von der Strukturgröße des Zr-Substrates zunächst ab, steigt dann jedoch deutlich an, um dann zu sättigen. Für jede Schichtdicke wurden Augerspektroskopiemessungen durchgeführt und daraus die mittlere Schichtzusammensetzung im Oberflächenbereich abgeschätzt [Dav72]. Insbesondere stimmt auch im Fall der dünnsten Schicht die gemessene Zusammensetzung im Rahmen der Fehler (Streuung der Augermessung, Fehler der Abschätzung, hier typ. 10%) mit der Sollstöchiometrie überein. Hinsichtlich der Spannungsentwicklung bei dieser Schichtkomposition beobachtet man bei größeren Schichtdicken einen kontinuierlichen Zugspannungsaufbau mit einer Sättigungsspannung von mindestens 0,89 GPa [Gro99].

3.2.4. Mechanische Spannungen in $\text{Zr}/\text{Fe}_{94}\text{Zr}_6$ -Schichten

Die Spannungen in $\text{Zr}/\text{Fe}_{94}\text{Zr}_6$ -Schichtpaketen werden in Abhängigkeit von der Substrattemperatur gemessen, wobei die 30 nm dicke Zr-Unterlage stets bei Raumtemperatur aufgedampft wird, und die $\text{Fe}_{94}\text{Zr}_6$ -Schicht bei der jeweils angegebenen Temperatur (Abb. 3.31). So kann sichergestellt werden, daß das Zr-Substrat für die $\text{Fe}_{94}\text{Zr}_6$ -Schichten annähernd dieselbe Beschaffenheit hat, da bereits B. Reinker im Rahmen seiner Dissertation [Rei96] zeigen konnte, daß sich bei Temperbehandlung bis 530 K die Oberflächenmorphologie von aufgedampften 50 nm dicken Zr-Schichten kaum glättet. Wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von Zr-Schicht und Substrat ist die Schicht also bereits vor dem Aufdampfen der $\text{Fe}_{94}\text{Zr}_6$ -Schichten „vorgespannt“; diese Spannung wird abgezogen, d.h. zu Beginn der Kokondensation von $\text{Fe}_{94}\text{Zr}_6$ wird der Krümmungsradius 0 gesetzt. In den Spätstadien beobachtet man deutliche Zugspannungen, die mit zunehmender Substrattemperatur abnehmen (annähernd linear mit der Temperatur, Abb. 3.33); gleichzeitig tritt mit zunehmender Temperatur ein Druckspannungsbereich zum Beginn des Schichtwachstums auf, der sich mit zunehmender Temperatur ausdehnt; ebenso nehmen mit zunehmender Temperatur die Druckspannungen selbst zu. Im Bereich der polymorphen Kristallisation der Schichten [Gei96] beobachtet man bei Raumtemperatur einen leichten

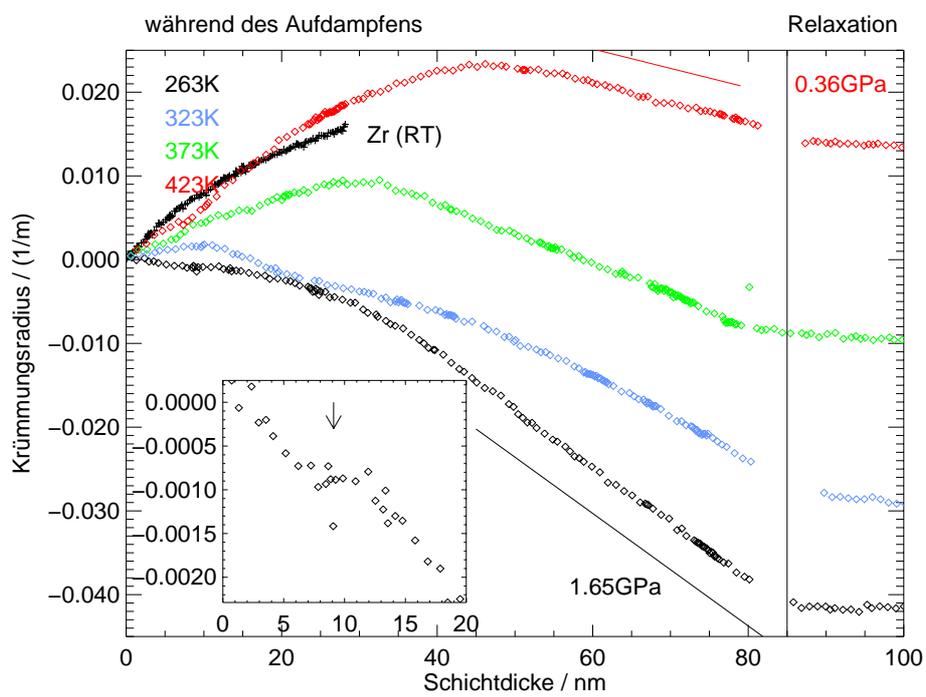


Abbildung 3.31.: Mechanische Spannungen bei der Kokondensation von 80nm $\text{Fe}_{94}\text{Zr}_6$ auf 30nm Zr in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Die 30nm dicken Zr-Schichten wurden stets bei Raumtemperatur hergestellt. Im *Inset* ist der Bereich der polymorphen Kristallisation [Gei96] vergrößert dargestellt.

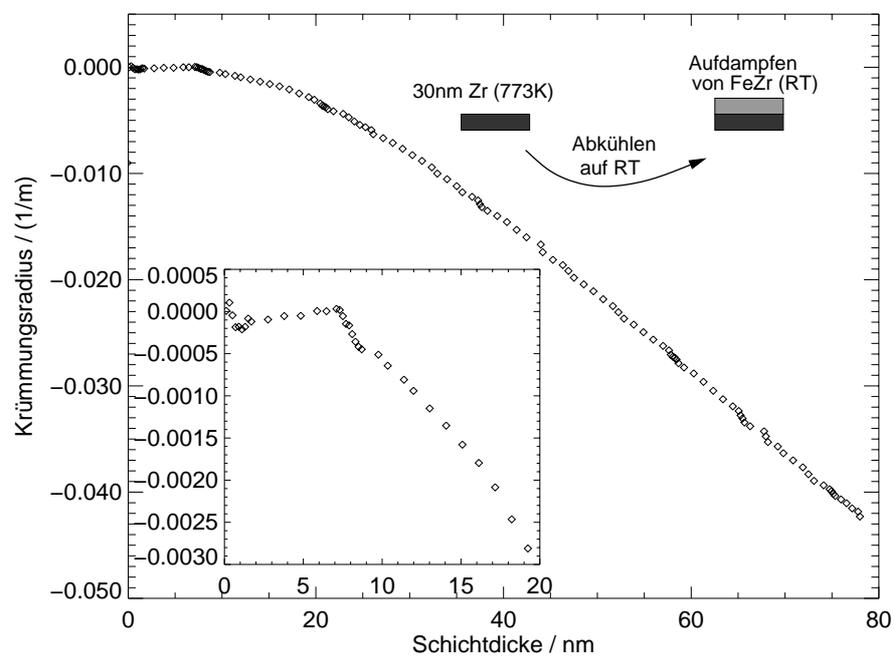


Abbildung 3.32.: Mechanische Spannungen beim Aufdampfen von $\text{Fe}_{94}\text{Zr}_6$ auf 30nm Zr, das bei 773K auf Si (mit natürlichem Oxid) aufgedampft wurde. Im *Inset* ist der Knick im Bereich der polymorphen Kristallisation vergrößert dargestellt, der reproduzierbar in Analogie zu Abb. 3.31 beobachtbar ist.

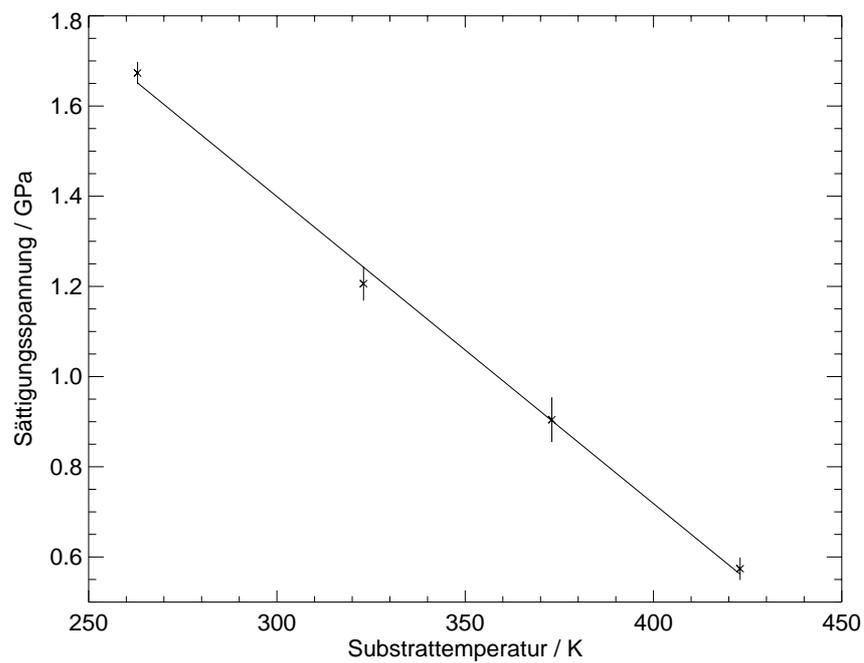


Abbildung 3.33.: Abhängigkeit der Sättigungszugspannungen von $\text{Fe}_{94}\text{Zr}_6$ auf 30nm Zr in Abhängigkeit von der Substrattemperatur; man beobachtet einen nahezu linearen Verlauf mit der Substrattemperatur.

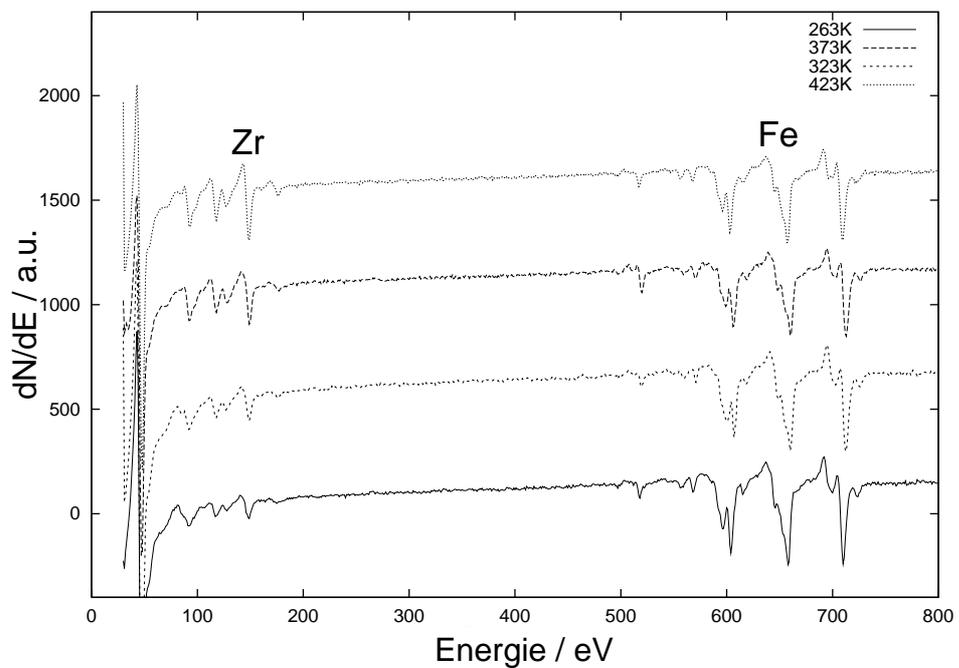


Abbildung 3.34.: Augermessungen in Abhängigkeit von der Substrattemperatur für Zr/ $\text{Fe}_{94}\text{Zr}_6$ -Schichten.

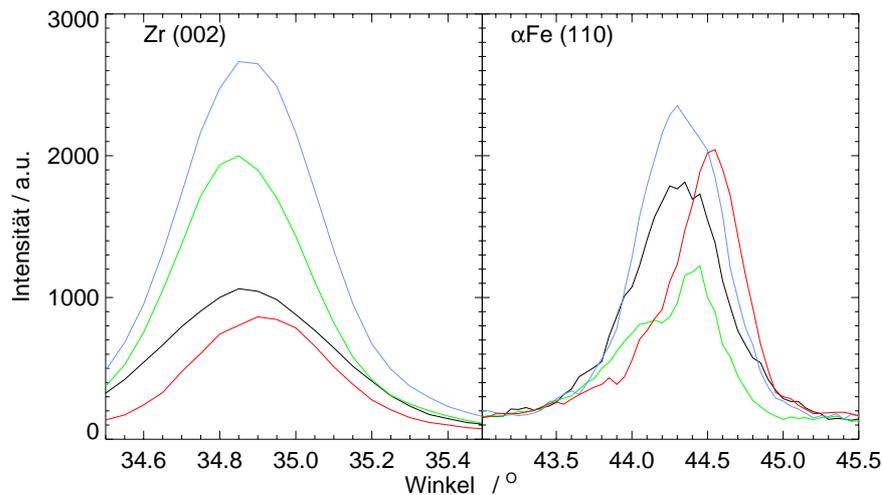


Abbildung 3.35.: Messungen der Position des α -Fe (110)-Peaks in Abhängigkeit von der Substrattemperatur; Farben wie in Abb. 3.31.

Knick in der Kurve, der sich allerdings nur wenig vom Rauschuntergrund abhebt – Abb. 3.31 *Inset*. Jedoch ist der Knick reproduzierbar und kann insbesondere verstärkt werden, wenn man als Substrat eine Zr-Schicht verwendet, die bei einer höheren Substrattemperatur aufgedampft wurde, und darauf (bei Raumtemperatur) die $\text{Fe}_{94}\text{Zr}_6$ -Schicht aufdampft (Abb. 3.32). Vor allem hebt sich dann das Signal deutlich vom Rauschuntergrund ab. Mögliche Gründe dafür werden in Kap. 5.1.5 diskutiert. Im Anschluß an die Spannungsmessungen wird nach Abkühlung *in situ* die Zusammensetzung der Schicht mit Augerelektronenspektroskopie bestimmt (Abb. 3.34), wobei man eine Zunahme des Zr-Gehalts trotz gleicher nomineller Zusammensetzung mit zunehmender Substrattemperatur feststellt. In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu erwähnen, daß die Abkühlzeit je nach Temperatur mindestens 1h beträgt, so daß weitergehende Prozesse in der Schicht denkbar sind. *Ex situ* Röntgenmessungen bei Raumtemperatur – Abb. 3.35 – zeigen Verschiebungen des α -Fe (110)-Peaks mit der Substrattemperatur, bei der die Schicht hergestellt wurde; bei den beobachtbaren Zr-Peaks sind dagegen keine signifikanten Temperaturabhängigkeiten feststellbar; ihre Lagen stimmen sehr gut mit unbedampften Zr-Schichten überein, da die Zr-Schicht bei Raumtemperatur hergestellt und gemessen wurde.

3.2.5. Nachweis der Kristallisation von $\text{Zr}/\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ bei erhöhter Temperatur im RHEED beim Überschreiten der kritischen Schichtdicke

Zunächst ist nicht klar, ob die Kristallisation, wie sie in [Gei96] beobachtet wird, auch bei erhöhten Temperaturen stattfindet; dies wird exemplarisch an einer $\text{Fe}_{94}\text{Zr}_6$ -Schicht (0.18nm/sec) auf 30nm Zr (0.05nm/sec) mit RHEED untersucht (Abb. 3.36). Die Intensitätsverteilung beim SiO_2 -Substrat ist vollständig diffus entsprechend seiner amorphen Natur. Nach Bedeckung mit Zr beobachtet man ein Streifenmuster, das charakteristisch für ebene polykristalline Schichten ist (Mosaikstruktur). Diese Streifen verschwinden sofort beim Bedampfen mit $\text{Fe}_{94}\text{Zr}_6$ zugunsten einer diffusen Intensitätsverteilung mit breiten Intensitätsmaxima (Abb. 3.36c). Gemäß vergleichenden Testmessungen zwischen RHEED und Röntgenbeugung an dünnen amorphen NiTi-Schichten ist die Schicht bei Abb. 3.36c eindeutig amorph (Kap. B). Erst bei Überschreiten der kritischen Schichtdicke (die offensichtlich bei 373K nicht sehr von der bei Raumtemperatur abweicht) beobachtet man ein Ringmuster konzentrischer Kreisbögen, das

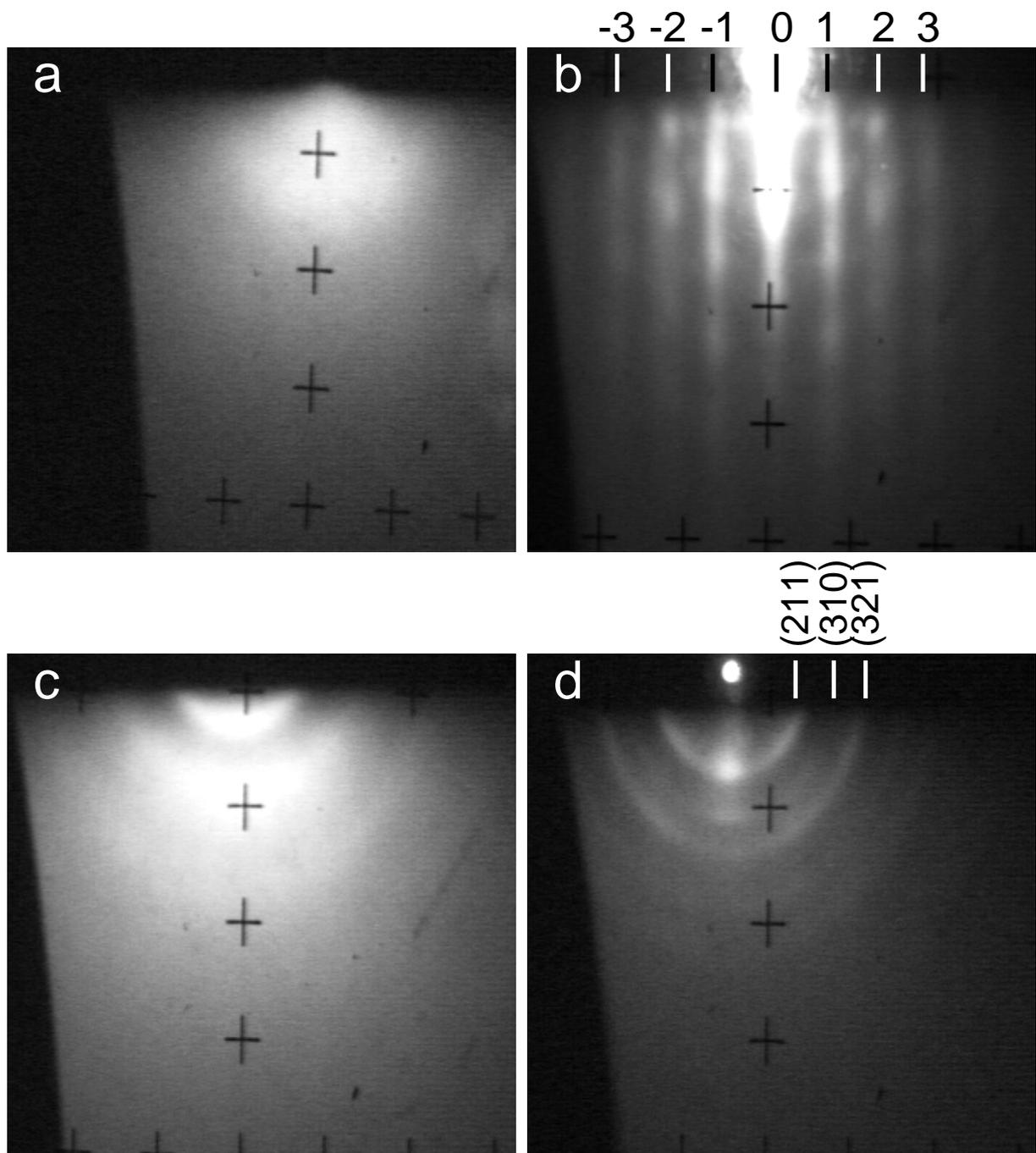


Abbildung 3.36.: Nachweis der Kristallisation mit RHEED bei erhöhter Substrattemperatur (373K). Auf das amorphe SiO_2 -Substrat (a) werden 30nm Zr aufgedampft (b), dann 10nm $\text{Fe}_{94}\text{Zr}_6$ (c); man sieht leichte Intensitätsmaxima. Bei 15nm Schichtdicke beobachtet man Ringe (d), deren angegebene Indizes zur bcc $\text{Fe}_{94}\text{Zr}_6$ -Phase gehören [Gei96].

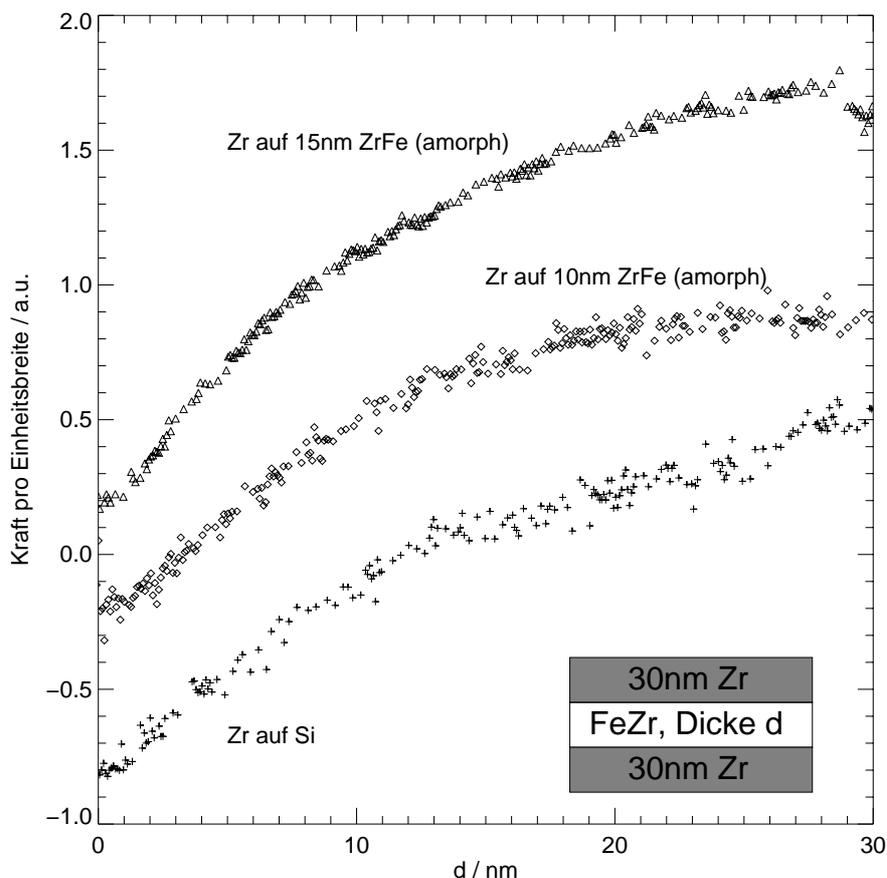


Abbildung 3.37.: Spannungsentwicklung beim Aufdampfen der Deckschicht ohne und mit unterschiedlich dicken unterkritischen $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ -Zwischenschichten.

charakteristisch für rauhe polykristalline Schichten ist ([Gei96] und Referenzen darin).

3.2.6. Mechanische Spannungen in $\text{Zr}/\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7/\text{Zr}$ -Schichtpaketen

Es werden die mechanischen Spannungen in $\text{Zr}/\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7/\text{Zr}$ -Schichtpaketen in Abhängigkeit von der $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ -Schichtdicke (d.h. ganz ohne Zwischenschicht und unterkritischer 10nm bzw. 15nm dicker Schicht) gemessen. Motivation hierfür ist, zu untersuchen, ob die amorphen unterkritischen Zwischenschichten in der Lage sind, Kräfte von der Deckschicht auf das Substrat zu übertragen (darin liegt auch die Wahl der Komposition $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ begründet: es soll sichergestellt werden, daß die Zwischenschichtdicke deutlich größer als die mesoskopische Rauigkeit der Zr-Schicht ist). Sollte die Hypothese einer flüssigkeitsähnlichen Schicht/Zwischenschicht (basierend auf nahezu spannungsfreiem Wachstum der FeZr-Schichten bei Raumtemperatur auf Zr in den Wachstumsfrühstadien – Abb. 3.31, [Gro99]) im Sinne einer durch Grenzflächeneffekte oder die Dimensionalität veränderten Glastemperatur zutreffen (in Analogie zum Oberflächenschmelzen [Her00]), würde man bei Vorhandensein der Zwischenschicht eine modifizierte Spannungsentwicklung erwarten. Abb. 3.37 zeigt die intrinsischen Schichtspannungen, wobei offensichtlich kein wesentlicher Unterschied zwischen der Spannungsentwicklung ohne Zwischenschicht und 10nm dicker amorpher Zwischenschicht feststellbar ist, während im Fall der 15nm dicken Schicht im Vergleich dazu leicht erhöhte Druckspannungen gemessen werden können.

4. Simulationen zum Schichtwachstum

4.1. Simulationen zum Spannungsaufbau in amorphen Schichten

4.1.1. Allgemeine Betrachtungen

Während die zeitliche Entwicklung der Oberflächenmorphologie von amorphen Schichten - ausgehend von der experimentellen Identifikation der relevanten Mechanismen [Rei96, Rei97] und deren Modellierung [May97, May98, May99c, May00, May99b] - bereits sogar quantitativ [Rai00] gut verstanden ist, besteht über die Mechanismen des gleichzeitigen Spannungsaufbaus während des Schichtwachstums Unklarheit. Die angewandten Modelle gehen von unterschiedlichen atomaren Mechanismen aus und liefern lediglich eine qualitative Beschreibung [Mos88a, Mos89, Mos97, vH98, Gey98]. Ein erster Schritt zur quantitativen Modellierung ist daher die Identifikation möglicher relevanter Prozesse zum Spannungsaufbau auf atomarer Skala. Experimentell sind diese jedoch praktisch überhaupt nicht zugänglich, da - anders als an der Oberfläche - natürlich für das Schichtinnere keine Rastersondenmikroskopietechniken zur Verfügung stehen. Es liegt daher nahe, zu versuchen, diese Fragestellung mit atomistischen Simulationen wenigstens im Modell zu klären. Ziel bleibt dabei die Identifikation des Mechanismus aus der atomistischen Simulation als Ersatz für die experimentell nicht zugänglichen Informationen. Dies kann dann eine Grundlage für weitergehende, z.B. phänomenologische Modelle (ähnlich dem Kontinuumsmodell für die Schichtoberfläche) sein (Kap. 5.1.2.3 und E).

Grundsätzlich bieten sich Monte-Carlo- [Met53, May97, May99c] und Molekulardynamikmodelle [Rap95, Böd99a] an. Erstere werden in der Regel auf Gittern durchgeführt und widersprechen daher der amorphen Natur der Schichten und können Spannungen nur bedingt wiedergeben. Dagegen sind MD-Modelle durch die kurzen Zeitskalen, die zugänglich sind (Diffusion läuft auf längeren Zeitskalen ab), eingeschränkt, jedoch geben sie sonst die atomaren Prozesse realistisch wieder (z.B.: [Ike99]). Dennoch kann man hoffen, mit Hilfe von MD-Simulationen zumindest den Mechanismus des Spannungsaufbaus bei tiefen Temperaturen und sehr hohen Raten simulieren zu können, da

- die Diffusionslänge auf der amorphen Oberfläche schon bei Raumtemperatur auf 2 - 3 Atomdurchmesser beschränkt ist [Rai00]
- bei sehr tiefen Temperaturen (mit noch geringerer Diffusionslänge) der Spannungsaufbau sogar noch verstärkt ist [Mos88a, Mos89]
- die Spannungen instantan einsetzen, d.h. parallel zum Aufdampfvorgang entstehen
- die Spannungen - ähnlich der Morphologie - weitestgehend unabhängig von der Aufdampftrate sind
- die Diffusion auf der Oberfläche im wesentlichen atomare Einzelprozesse unmittelbar nach der Deposition sind (keine kooperativen Prozesse, kein dauerndes Diffundieren und „Be-graben“ - Kap. 3.1.4)

In diesem Zusammenhang soll auch auf [Fan93, Smi96, Don96, Don98], insbesondere [Kel97] verwiesen werden; hier wird die Schichtherstellung unter vergleichbaren Annahmen simuliert. Eng

verwandt dazu sind Simulationen zum Sinterverhalten von Nanopartikeln [Zhu00] und Modelle zum Spannungsaufbau [Nix99].

4.1.2. Modellannahmen

4.1.2.1. Simulationszelle

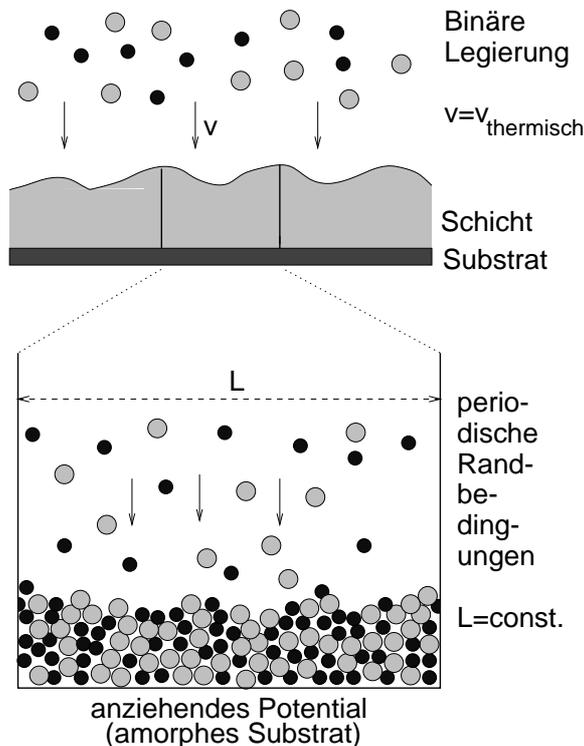


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der Modellannahmen für das MD-Modell.

Ein geeignetes Radienverhältnisses $\frac{\kappa_1}{\kappa_2}$ dient ein Phasendiagramm, das in der Doktorarbeit von *Mo Li* [Li94, Li,93] im Rahmen von Untersuchungen des Kristall – Glas – Übergangs bestimmt wurde (Abb. 4.2). Zwar ist das Phasendiagramm etwas von den Randbedingungen abhängig – es wurde ein isobares Ensemble gewählt – jedoch ist es ein guter Startpunkt für die Wahl der atomaren Größenverhältnisse, um eine amorphe Phase zu erhalten (vgl. auch [Sch85, Sch86]; Glastemperatur $T_G \approx 0.22$). Gewählt werden $\kappa_1 = 1$, $\kappa_2 = 0.7$. Die Partikel werden mit thermischer Geschwindigkeit an zufällig ausgewählten Positionen des Substrates deponiert mit der maximalen Rate, die gerade noch bei der Temperatur $T = 0.10$ ohne Wechselwirkung der Atome in der Dampfphase möglich ist (in Lennard–Jones–Einheiten).

4.1.2.2. Potential und Integration

Als Potential wird ein einfaches Lennard–Jones–Potential mit geglättetem Cutoff bei $r_C = 2.1 \kappa$ gewählt, um unrealistisch hohe Beschleunigungen in der Nähe des Cutoffs zu verhindern

Um das Modell so realistisch wie möglich zu halten, wurde zunächst versucht, das Schichtwachstum und die Spannungen im Dreidimensionalen zu modellieren, wobei Simulationszellen von 25×25 Atomen Anwendung fanden. Jedoch konnten wegen der zu geringen Systemgröße weder die experimentell beobachtete mesoskopische Morphologie noch dauerhafte Spannungen bestimmt werden. Es war daher aus Gründen der verfügbaren Rechenleistung notwendig, die Simulationen im Zweidimensionalen durchzuführen:

Da die Deposition einer binären amorphen Legierung (jede Atomsorte soll dieselbe Konzentration haben: $N_1 = N_2 = \frac{N}{2}$) auf einem amorphen Substrat in einem Ausschnitt der Länge L simuliert werden soll (Abb. 4.1), wird die laterale Größe der zweidimensionalen Simulationszelle konstant ($= L$) gehalten, wobei periodische Randbedingungen angelegt werden. In z -Richtung werden offene Randbedingungen gewählt. Die deponierten Atomsorten unterscheiden sich lediglich in ihren atomaren Radien; insbesondere werden Masse und Wechselwirkung gleich gewählt, so daß keine chemische Nahordnung zu erwarten ist. Zur Wahl ei-

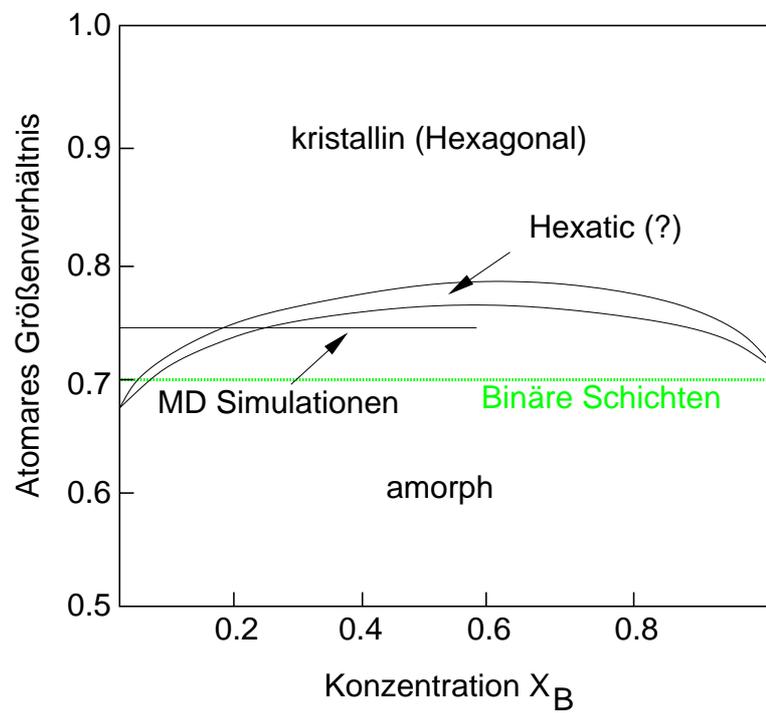


Abbildung 4.2.: Phasendiagramm amorph–kristallin, reproduziert nach *Mo Li* [Li94].

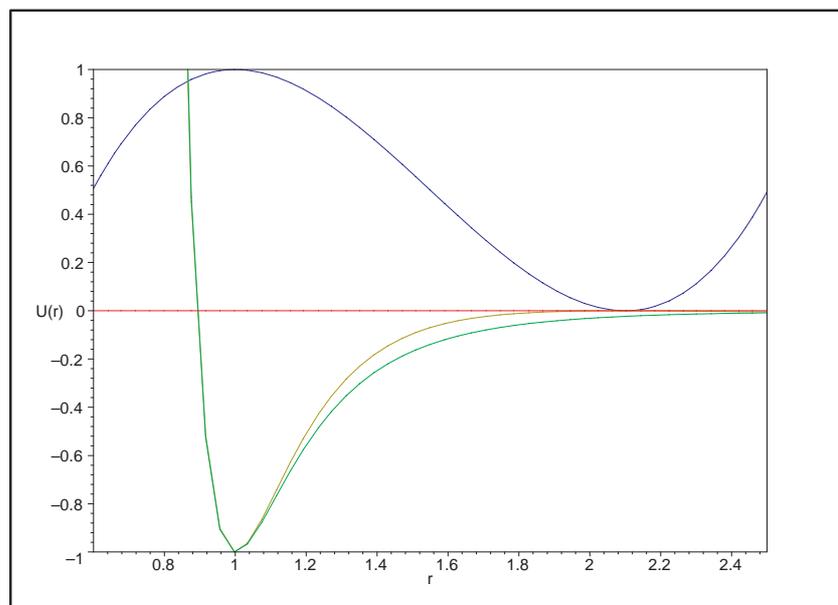


Abbildung 4.3.: Benutzt wird ein mit der Cutfunktion (blaue Kurve) geglättetes Lennard–Jones–Potential (gelbe Kurve).

(Abb. 4.3):

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} \epsilon \left(\left(\frac{\kappa}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\kappa}{r_{ij}} \right)^6 \right) & : r_{ij} \leq \kappa \\ \epsilon \left(\left(\frac{\kappa}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\kappa}{r_{ij}} \right)^6 \right) \left(3 \left(\frac{r_C - r_{ij}}{r_C - \kappa} \right)^2 - 2 \left(\frac{r_C - r_{ij}}{r_C - \kappa} \right)^3 \right) & : \kappa < r_{ij} < r_C \\ 0 & : r_{ij} \geq r_C \end{cases} \quad (4.1)$$

Die Bewegungsgleichungen werden mit dem Verlet-Algorithmus [Rap95] integriert mit einem Zeitintervall von $\Delta t = 0.005$:

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) \quad (4.2)$$

$$\dot{x}(t) = (x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)) / (2\Delta t) \quad (4.3)$$

4.1.2.3. Geschwindigkeitsreskalierung

Eine wesentliche Problematik jeder Molekulardynamik-Simulation eines Aufdampfprozesses ist, daß utopisch hohe Aufdampfraten verwendet werden müssen – sollen doch Schichtdicken simuliert werden, die experimentell in Zeiten von typischerweise 10 Minuten aufgedampft werden. Da zusätzlich auch noch die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen, die ja in metallischen Systemen einen bedeutenden Anteil hat, nicht berücksichtigt wird, ist verständlich, daß sich die Schicht überhitzt, selbst wenn die Wärme über die untersten Atomlagen dem System entzogen wird (Wärmeabfuhr über das Substrat reicht nicht mehr aus). Eine Möglichkeit, dies zu verhindern, wäre, den Bereich, in dem die Temperatur konstant gehalten wird, mit der Schichtdicke mitzuführen, was jedoch zu starken Temperaturgradienten führt, da die obersten Lagen insgesamt heiß sind und die untersten entsprechend abgekühlt werden (mittlere Temperatur ist konstant). Einen derartigen Temperaturgradienten in der Schicht kann man jedoch vermeiden, indem man die Schicht in Teilschichten unterteilt, in denen die Temperatur durch Reskalieren konstant gehalten wird (Abb. 4.4). Werden diese Bereiche nicht zu klein gewählt (typ. 3 Atomlagen), garantiert dies auch, daß mögliche lokale Aufheiz- und Abkühlprozesse bei der Deposition (im Sinne eines lokalen Aufschmelzens und anschließenden Erstarrens [Mos88a]) berücksichtigt sind. Die Geschwindigkeit wird nach einem Vorschlag von Berendsen [Ber84] reskaliert, indem ein Dämpfungsterm angewandt wird (hier der einfachste Fall für Euler-Integration; es wird hier ein leicht modifizierter Ausdruck, der dem Verlet-Algorithmus angemessen ist, verwendet [Rap95]):

$$\dot{v} = \gamma \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) v \quad (4.4)$$

Hierbei ist T_0 die Solltemperatur, und T die tatsächliche Temperatur. γ wird hinreichend groß (typischerweise 0.5) gewählt.

4.1.2.4. Berechnung der Spannungen

Nach Egami [Che88, Vaf99] tragen zu den internen Spannungen zwei Anteile pro Atom bei (V ist das Volumen der Simulationszelle) (vgl. auch [Tsa79]):

$$\sigma_{kl} = \frac{1}{V} \left(\underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} r_{kij} f_{lij}}_1 + \underbrace{\sum_j m_j v_{kj} v_{lj}}_2 \right), \text{ wobei: } \vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j \quad (4.5)$$

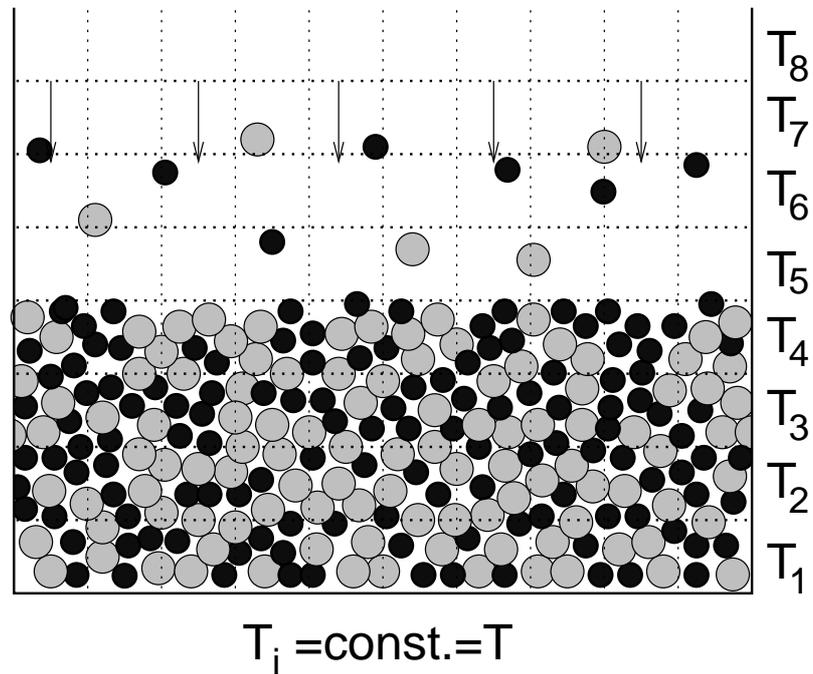


Abbildung 4.4.: Die gesamte Schicht wird in laterale Bereiche unterteilt, in denen die Temperatur konstant gehalten wird.

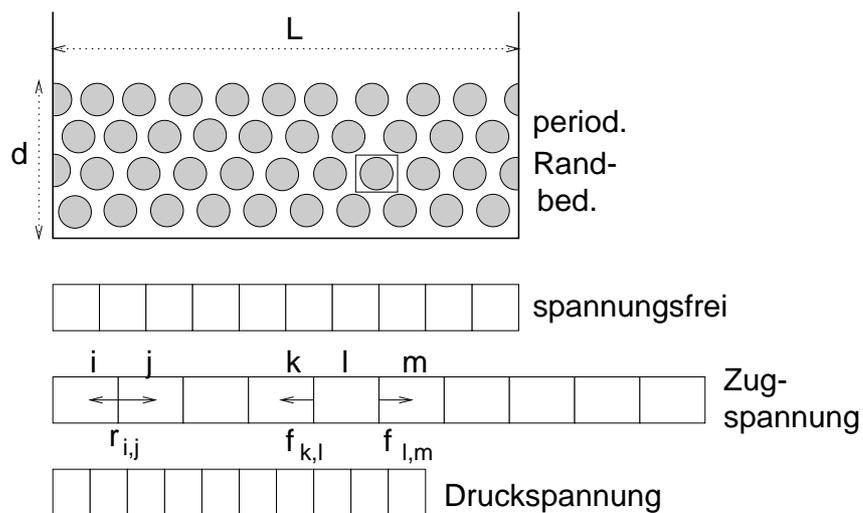


Abbildung 4.5.: (1). Anteil zu den Spannungen: Differenz der linksseitigen und rechtsseitigen Kräfte.

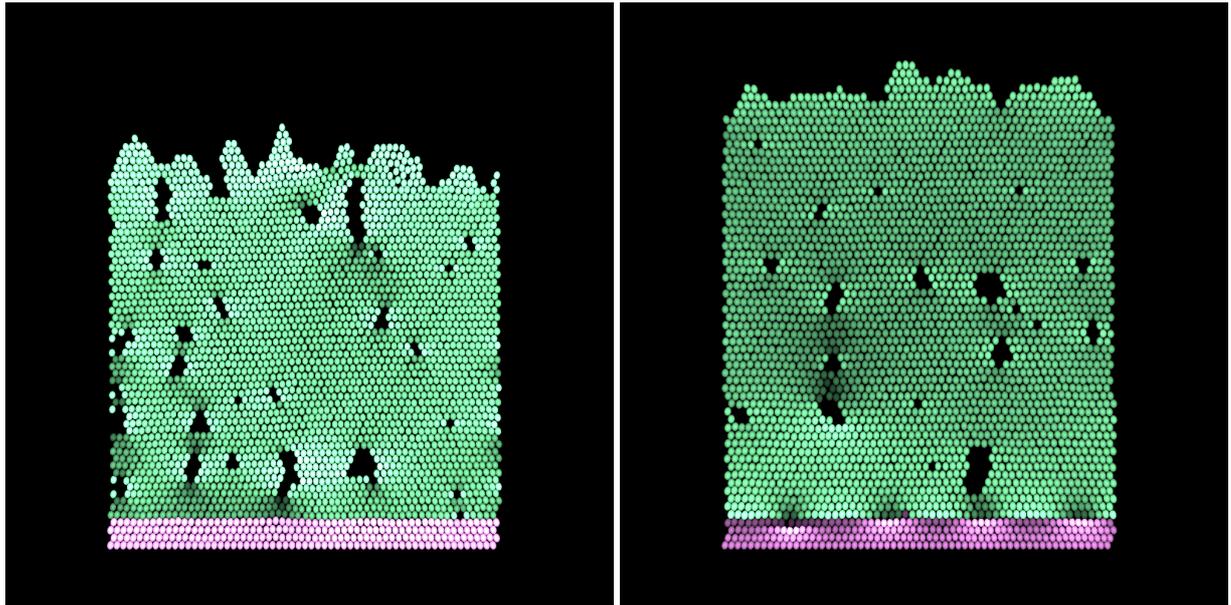


Abbildung 4.7.: Misfit-Spannungen: Links negativer Misfit; rechts: positiver Misfit (jeweils 0.01). Dunkel: Zugspannungen; hell: Druckspannungen.

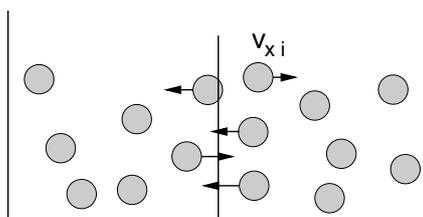


Abbildung 4.6.: (2): Geschwindigkeitsbeitrag.

Der 1. Anteil kommt hierbei durch Wechselwirkung der Atome untereinander zustande, indem effektiv pro Atom die Differenz von linksseitigen und rechtsseitigen Kräften (einschließlich Vorzeichen) berechnet und dann über alle Atome gemittelt wird (Abb. 4.5). Das entspricht effektiv einem Mittel über alle Pfade von der linken zur rechten Seite der Schicht oder über alle Ebenen senkrecht zur Schicht. Der 2. Anteil kommt durch die kinetische Energie der Atome, die „gegen die Wände schlagen“ (kinetische Gastheorie) zustande (Abb. 4.6).

4.1.3. Test des Konzepts der atomaren Spannungen – Misfit-Spannungen

Als einfacher Test des Konzepts der atomaren Spannungen sollen Misfit-Spannungen, die durch eine Fehlpassung von Schicht und Substrat zustande kommen, berechnet und visualisiert werden. Hierzu wird die Simulationzelle in ihrer lateralen Größe so groß gewählt, daß das vierlagige kristalline Substrat gerade spannungsfrei ist. Darauf werden nun Atome anderer Größe deponiert – in Abb. 4.7–links und Abb. 4.8–links mit negativem Misfit (0.01 bzw. 0.02) und in den rechten Abbildungen jeweils mit demselben positiven Misfit. Man erkennt deutlich im Fall von negativem Misfit, daß zunächst epitaktisches Wachstum vorliegt, bis Versetzungen eingebaut werden, und zwar so, daß die darauf folgenden Lagen ein Atom mehr pro Lage aufweisen. Entsprechend sind die Schichten mit negativem Misfit durch Versetzungen mit Zugspannungen unten und Druckspannungen oben charakterisiert – entsprechendes gilt für die Schichten mit positivem Misfit. Es ist noch interessant, darauf hinzuweisen, daß die Versetzungen bzw. Gitterfehler besonders häufig übereinander entstehen; dies hängt mit dem Mechanismus der Partikelanlagerung zusammen und tritt auch im Amorphen auf – siehe dort.

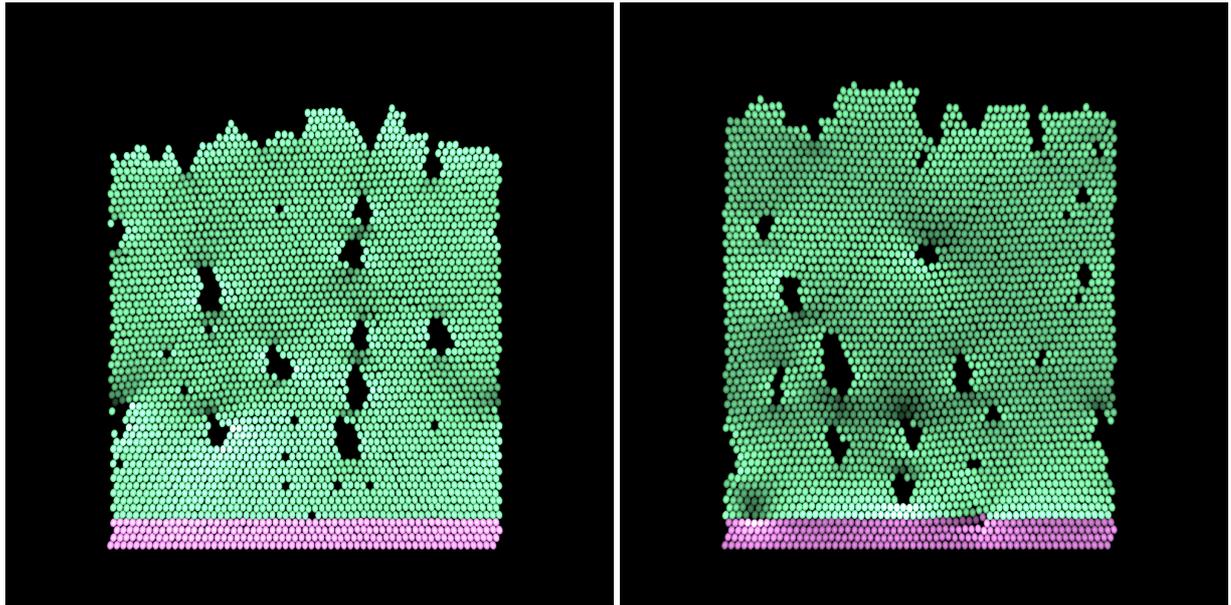


Abbildung 4.8.: Misfitsspannungen: Links negativer Misfit; rechts: positiver Misfit (jeweils 0.02). Dunkel: Zugspannungen; hell: Druckspannungen.

4.1.4. Amorphe Schichten

4.1.4.1. Atomare Spannungen im Amorphen

Werden nun entsprechend den Modellannahmen in Kap. 4.1.2 binäre Legierungen deponiert, entstehen amorphe Schichten wie typischerweise in Abb. 4.9 dargestellt. Auch hier erkennt man deutliche Defekte; Zug- und Druckspannungen sind entsprechend farblich codiert; man erkennt für das Amorphe eine ungeordnete Verteilung von Zug- und Druckspannungsbereichen.

4.1.4.2. Nachweis der Amorphizität

Die Paarverteilungsfunktion [Rap95]

$$g(r) = \frac{2V}{N^2} \left\langle \sum_{i < j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle_{|\vec{r}|=r} \quad (4.6)$$

die in Abb. 4.10 exemplarisch für Schichten, die bei $T = 0.16$ hergestellt wurden, dargestellt ist, zeigt ein starkes Abklingen schon nach dem 3. Maximum; die deutlichen Extrema im ersten und zweiten Maximum der gesamten Paarverteilungsfunktion sind auf die geringe atomare Beweglichkeit zurückzuführen und verschwinden, sobald man etwas hochheizt (vgl. [Li94]). Als weiteres Kriterium für die Amorphizität wird der Translationsordnungsparameter [Rap95] (\vec{k} ist ein reziproker Gittervektor des entsprechenden kristallinen Gitters) berechnet:

$$\rho(\vec{k}) = \frac{1}{N_a} \sum_j e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} \quad (4.7)$$

Für alle simulierten Schichten ist $|\rho| < 0.1$, während man für kristalline Schichten typischerweise $|\rho| \approx 1$ erwarten würde (z.B. [Li94, Rap95]).

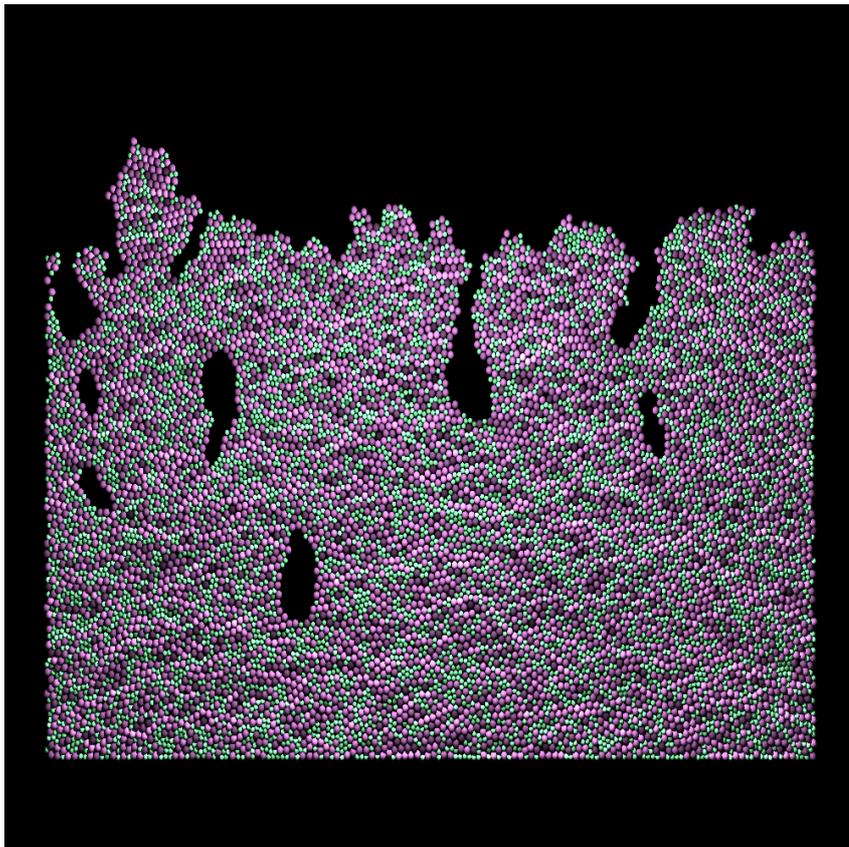


Abbildung 4.9.: Beispiel einer amorphen Schicht, die bei $T = 0.14$ hergestellt wurde. Man erkennt eine ungeordnete Verteilung von Druckspannungs- und Zugspannungsbereichen (hell).

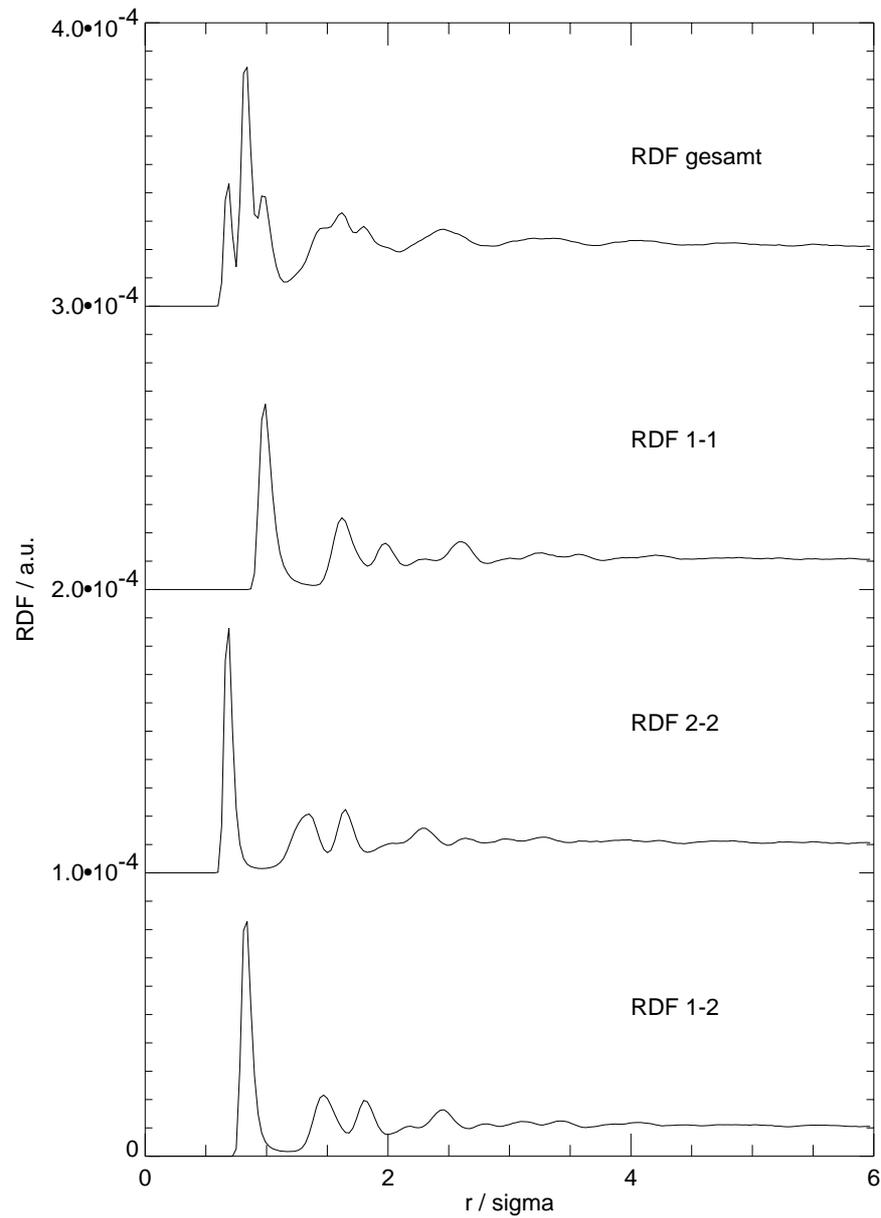


Abbildung 4.10.: Radiale Paarverteilungsfunktionen: Gesamte RDF, RDF nur für Partikel der Sorte 1, nur für Partikel der Sorte 2 und partielle Paarverteilungsfunktion für Partikel der Sorte 1 und 2.

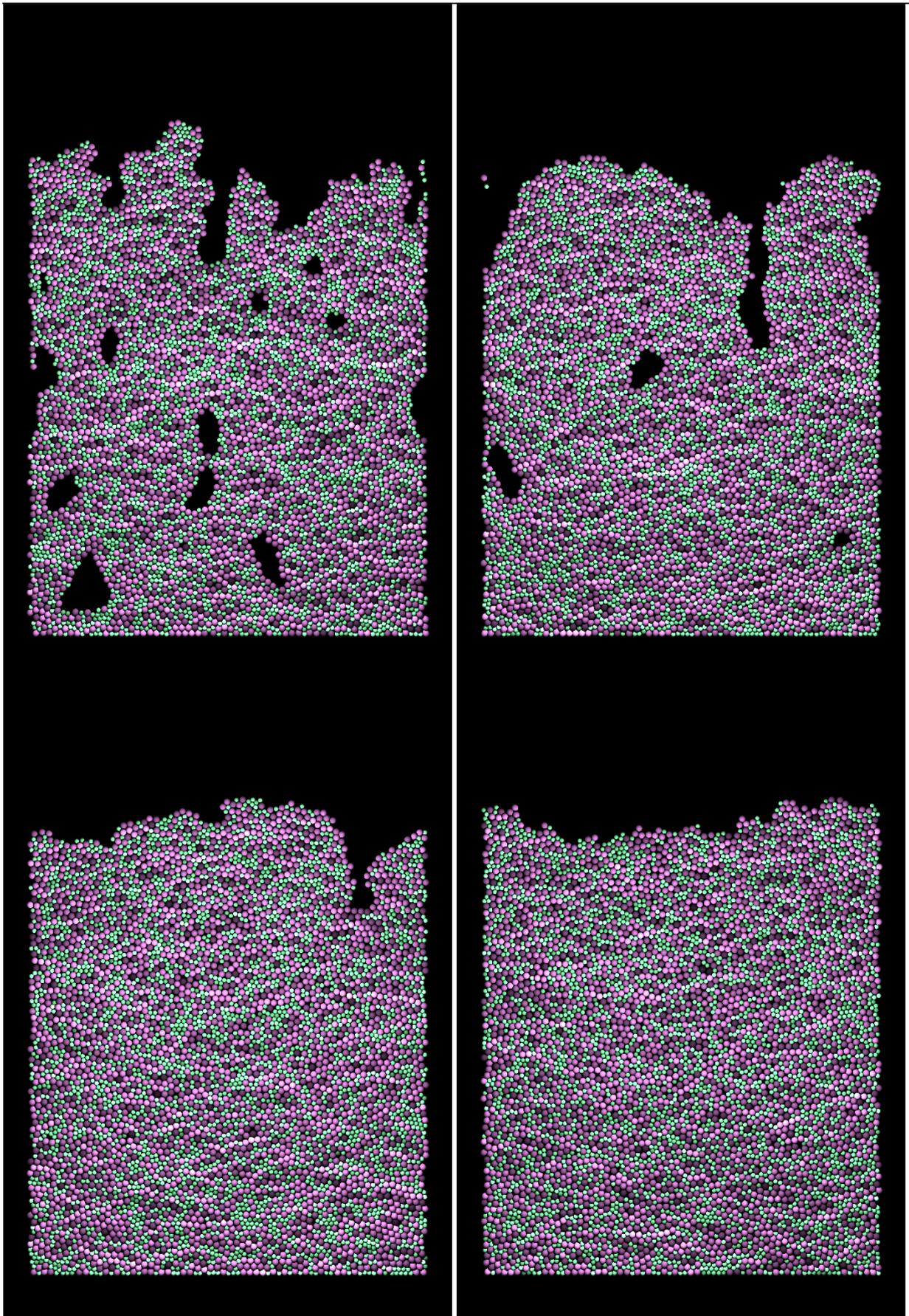


Abbildung 4.11.: Morphologien der amorphen Aufdampfschichten für verschiedene Substrattemperaturen: (links oben): $T = 0.10$, (rechts oben): $T = 0.14$, (links unten): $T = 0.16$, (rechts unten): $T = 0.20$.

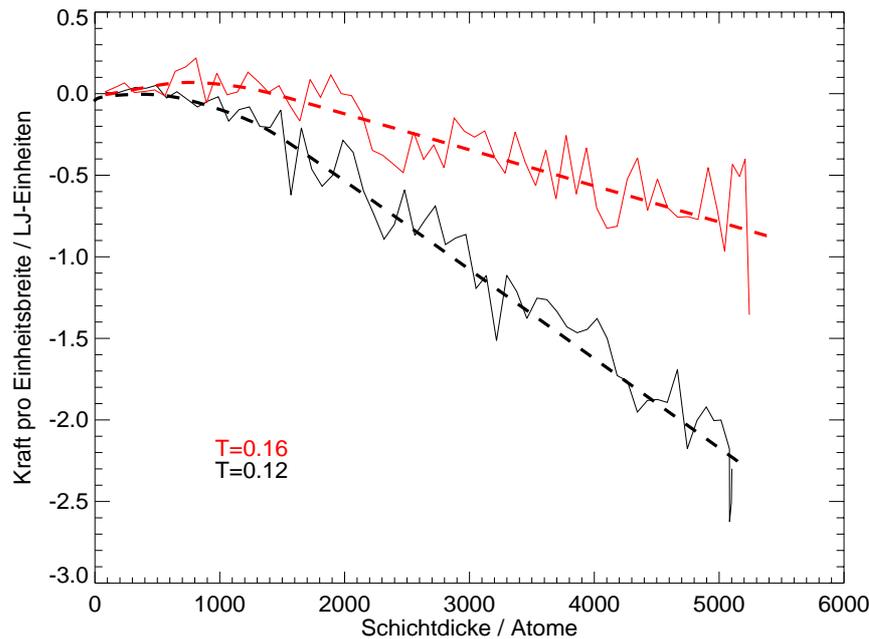


Abbildung 4.12.: Kraft pro Einheitsbreite \tilde{F} für $T = 0.12$ und $T = 0.16$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

4.1.4.3. Morphologien der amorphen Aufdampfschichten

In Abb. 4.11 sind die typischen Morphologien der Schichten für verschiedene Substrattemperaturen dargestellt: Man sieht eine deutliche Glättung und Verringerung der Defekte mit zunehmender Substrattemperatur; bei $T = 0.2$ ist die Schicht nahezu atomar glatt. Es ist wichtig darauf hinzuweisen, daß bei den Simulationen in Abb. 4.11 teilweise dieselben Zufallszahlen verwendet wurden, so daß ein direkter Vergleich der Relaxation bei unterschiedlichen Temperaturen möglich ist.

4.1.4.4. Spannungen, Rauigkeiten und Temperaturabhängigkeit

Für die simulierten Schichten (laterale Größe der Simulationszelle jetzt $120 \cdot \kappa - \kappa$ ist der Lennard-Jones-Radius) kann man temperatur- und schichtdickenabhängig die mechanischen Spannungen berechnen; sie sind in Abb. 4.12 als Kraft pro Einheitsbreite $\tilde{F} = \sigma \cdot d$ (in Einheiten ϵ/κ) gegen die Schichtdicke aufgetragen (Mittelung je über mindestens 40 Durchläufe), wobei sich die Spannung durch Differentiation der Kurve $\frac{\partial \tilde{F}}{\partial d}$ (d : Schichtdicke) ergibt. Bei größeren Dicken sieht man ein Sättigungsverhalten der Zugspannungen, wobei die Spannungen bei höheren Temperaturen offensichtlich geringer sind. Außerdem deuten sich bei $T = 0.16$ am Anfang leichte Druckspannungen an, heben sich jedoch vom Rauschuntergrund kaum ab. Bei höheren Temperaturen wurden keine systematischen Untersuchungen zu den Spannungen durch Mittelung über viele Durchläufe durchgeführt, jedoch zeigen Simulationen mit $T = 0.2$ keine erkennbaren Spannungen im Rahmen der Streuungen. Die entsprechenden Oberflächenrauigkeiten $\zeta = \sqrt{\langle (h(x, t) - \langle h(x, t) \rangle)^2 \rangle}$ sind in Abb. 4.13 in doppellogarithmischer Skala dargestellt; sie zeigen zunächst einen leichten Anstieg und dann einen Übergang in einen Bereich mit größerer Steigung; dieses „Abknicken“ korreliert mit dem Einsetzen des Zugspannungsaufbaus. Trägt man die Sättigungs(zug)spannungen gegen die Temperatur auf, sieht man in Abb. 4.14 bei höheren Temperaturen einen annähernd linearen

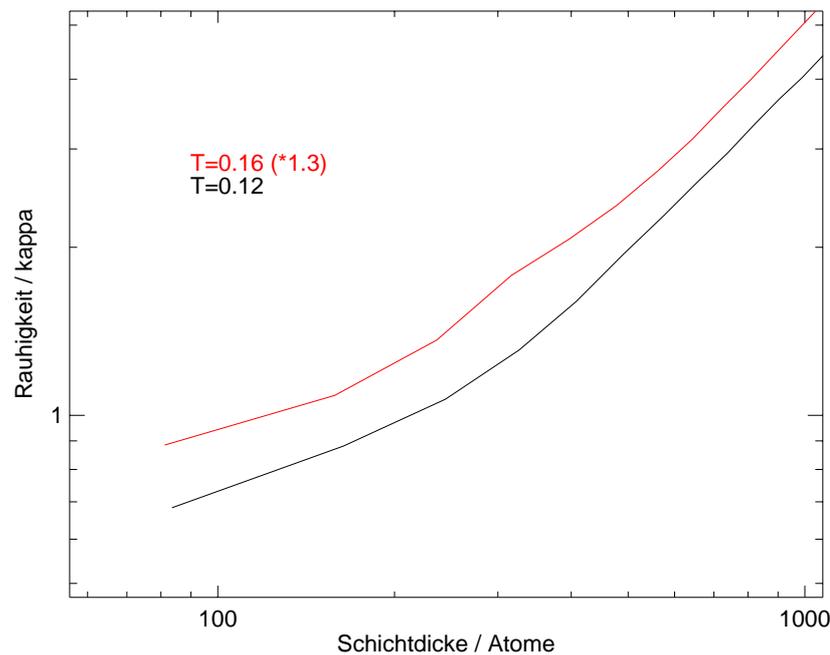


Abbildung 4.13.: Oberflächenrauhigkeit ζ für $T = 0.12$ und $T = 0.16$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Verlauf, wobei bei tieferen Temperaturen als 0.12 ein Abknicken erkennbar ist. Der Grund hierfür kann in dem teilweisen Zerreißen der Schichten bei diesen Temperaturen oder in zu stark reduzierter Kinetik, die weitergehende Koaleszenz verhindert, gesehen werden (Abb. 4.15); mögliche Ursachen sind die geringe Mobilität und die hohen Spannungen in den Schichten. Insbesondere sollte die dann gemessene Spannung in der Größenordnung der Zerreißspannung der Schicht sein. Trägt man nun die reziproke laterale Oberflächenstrukturgröße, die aus der Höhen–Höhen–Korrelationsfunktion ausgewertet wurde [May97] (dieses Verfahren ist hier jedoch wegen der geringen lateralen Systemgröße mit einem großen Fehler behaftet), gegen die Temperatur auf, erkennt man einen annähernd linearen Verlauf (Abb. 4.16). Da die Spannung linear zur Temperatur ist, erhält man also auch eine lineare Abhängigkeit der Spannung von der reziproken Strukturgröße, vgl. [Gey98].

σ_{yy} zeigt einen Substrateinfluß, der mit zunehmender Schichtdicke abnimmt ($\sigma_{yy} \rightarrow 0$). Die Ursache kann in der Wahl des Substratpotentials gesehen werden; der Verlauf läßt sich durch die Stärke der Substratwechselwirkung modifizieren. Die mittlere Scherspannung $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$ verschwindet (Abb. 4.17), wie zu erwarten ist.

4.1.4.5. Mechanismus des Spannungsaufbaus in den Simulationen

Vergleicht man die Spannungsentwicklung einer speziellen Schicht mit der Schichtmorphologie, kann man stets das Szenario beobachten, das in Abb. 4.18 dargestellt ist: Es entsteht eine Oberflächeninstabilität durch die geringe Diffusion verknüpft mit der Tatsache, daß einmal entstandene Hügel bevorzugt wachsen, da sie durch die atomare Anziehung vermehrt Partikel einfangen. Andererseits kommen in den Tiefen der Täler kaum mehr Atome an, da sie seitlich an die Hügel abgefangen werden; die typische Breite der Täler ist daher durch die atomare Kraftreichweite bestimmt. Durch das seitliche Abfangen der Atome an den Tälern entstehen Brückenansätze auf beiden Seiten der Täler, die plötzlich unter Spannungsentwicklung koaleszieren. Dabei bleiben

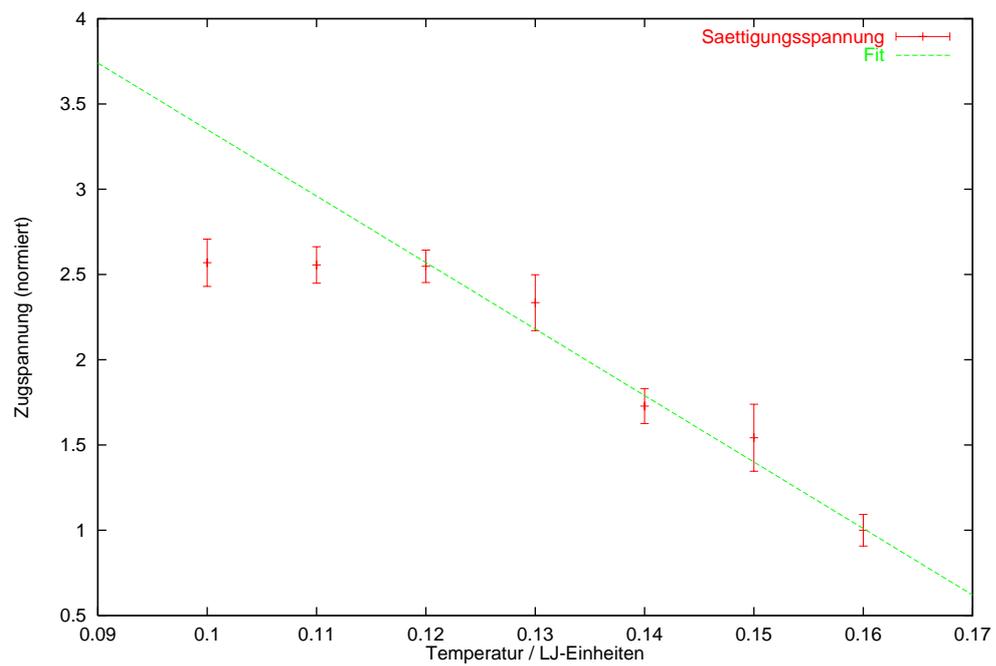


Abbildung 4.14.: Abhängigkeit der Zugspannung von der Substrattemperatur T .

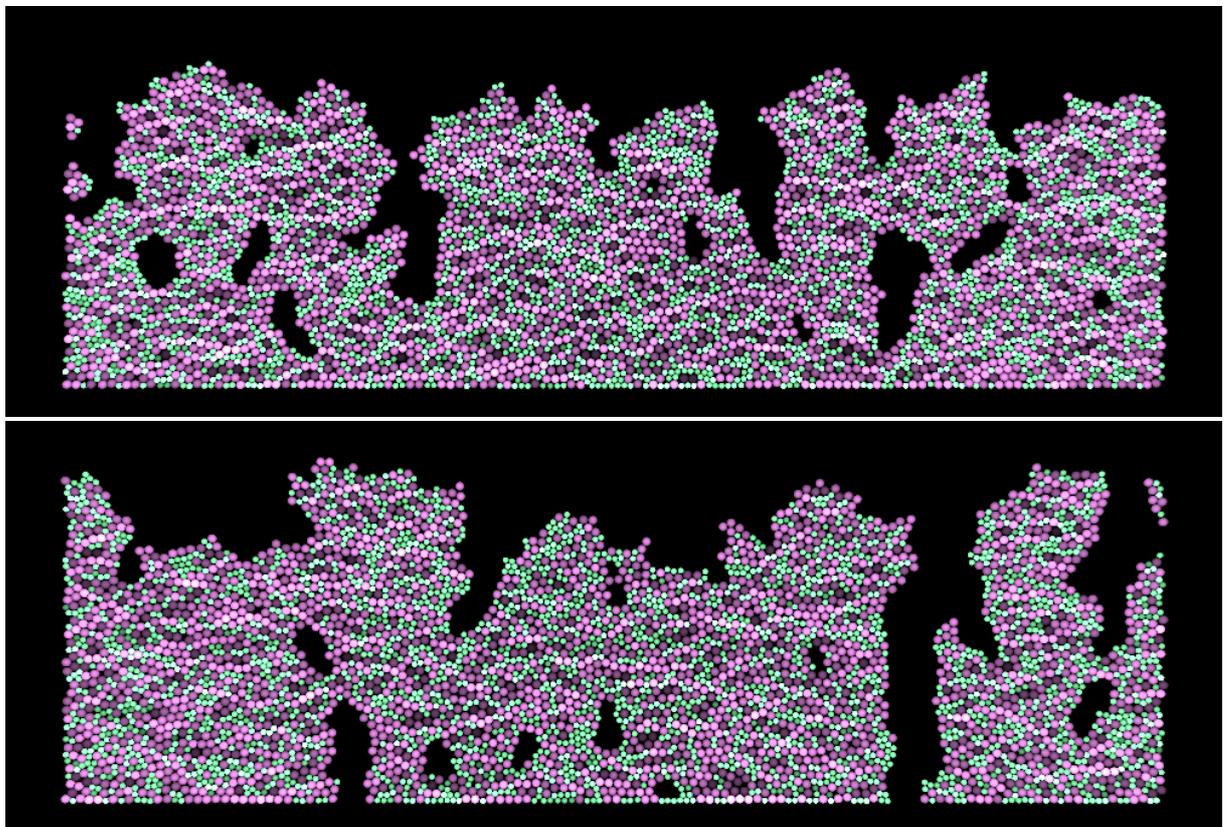


Abbildung 4.15.: Eine zerrissene und eine zusammenhängende Schicht bei $T = 0.10$.

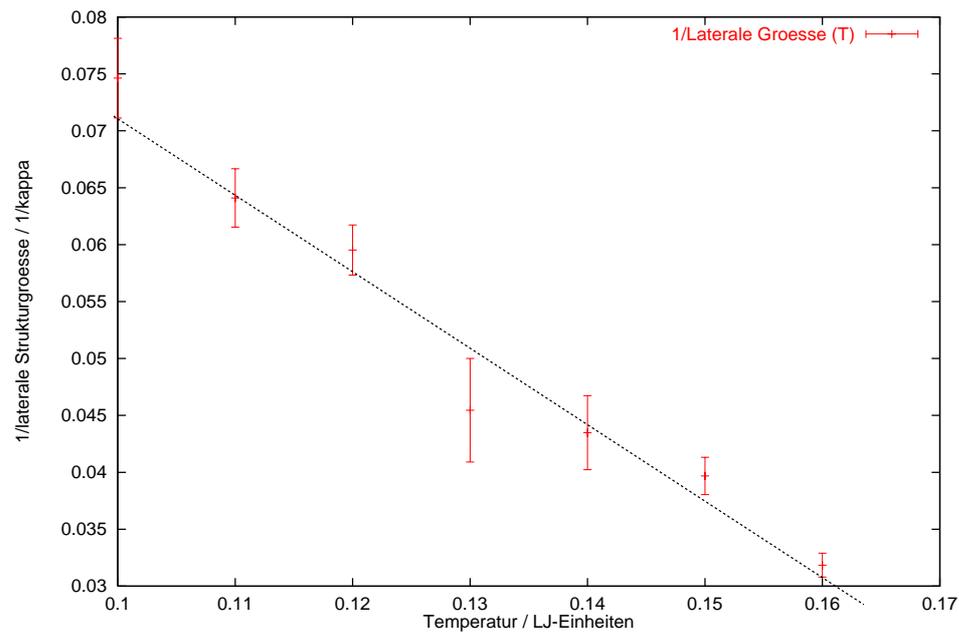


Abbildung 4.16.: Reziproke Strukturgröße in Abhängigkeit von T aus der Höhen–Höhen–Korrelationsfunktion; wegen der großen Fehler durch die kleine Systemgröße sind hier nur beschränkt Aussagen möglich.

die Täler jedoch weiterhin Täler, und die Hügel bleiben etwas höher. So kann verstanden werden, weshalb bei weiterem Wachstum, die Koaleszenz immer in etwa bei der gleichen lateralen Koordinate stattfindet. Für weitergehende Betrachtungen insbesondere im Zusammenhang mit den Experimenten sei auf Kap. 5.1.2 verwiesen.

4.1.5. Relaxation der Spannungen?

In den beschriebenen Simulationen wurden die mechanischen Spannungen immer unmittelbar beim Aufdampfen bestimmt. Es ist daher eine fundamentale Frage, ob sie über längere Zeiten erhalten bleiben, oder relativ schnell wieder relaxieren; dies wurde in anderen Simulationen beobachtet [Tei00]. Zu diesem Zweck wurden an den Aufdampfschichten (mit $T = 0.14$, 5000 Partikel) Langzeitsimulationen (bis zur 6-fachen Aufdampfzeit) durchgeführt: Es konnte jedoch auf dieser Zeitskala im Mittel über 18 Schichten keine wesentliche Spannungsrelaxation beobachtet werden (die Spannungen ändern sich zwar noch etwas, nehmen jedoch bei manchen Schichten ab, bei anderen wieder zu). Daraus ergibt sich im Mittel für das Verhältnis der Zugspannungen vor (σ_{xx0}) und nach (σ_{xxR}) der Relaxation:

$$\frac{\sigma_{xxR}}{\sigma_{xx0}} = 1.19 \quad (4.8)$$

d.h. daß die Spannungen im Laufe der Relaxation sogar noch leicht zunehmen. Im Rahmen dieser Simulationen kann also keine Spannungsrelaxation unter den gegebenen Bedingungen festgestellt werden.

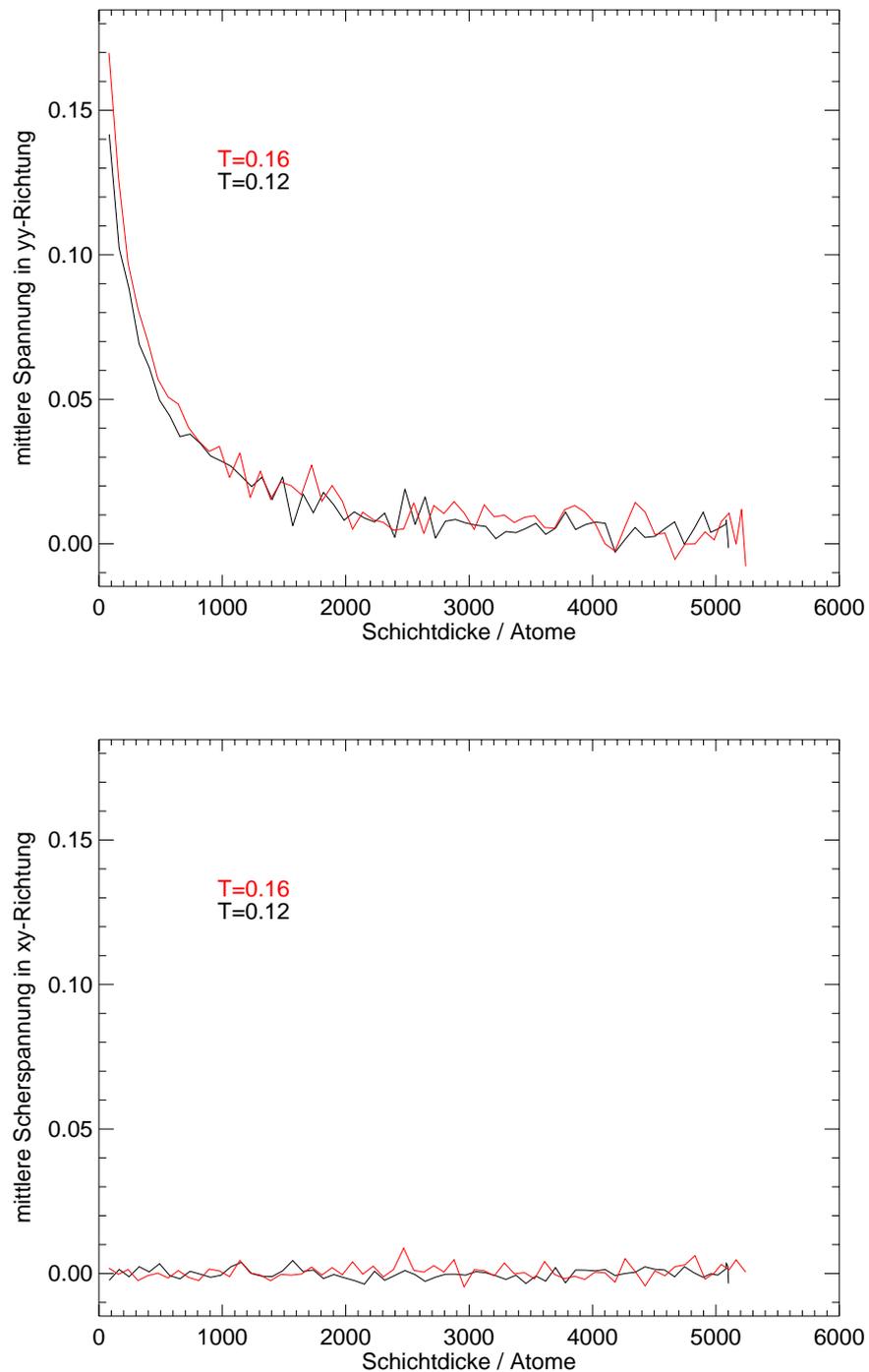


Abbildung 4.17.: σ_{yy} zeigt anfangs einen Substrateffekt, verschwindet dann jedoch, wie auch σ_{xy} (in Einheiten von $\frac{\epsilon}{\kappa^2}$). y entspricht im zweidimensionalen der Richtung senkrecht zum Substrat.

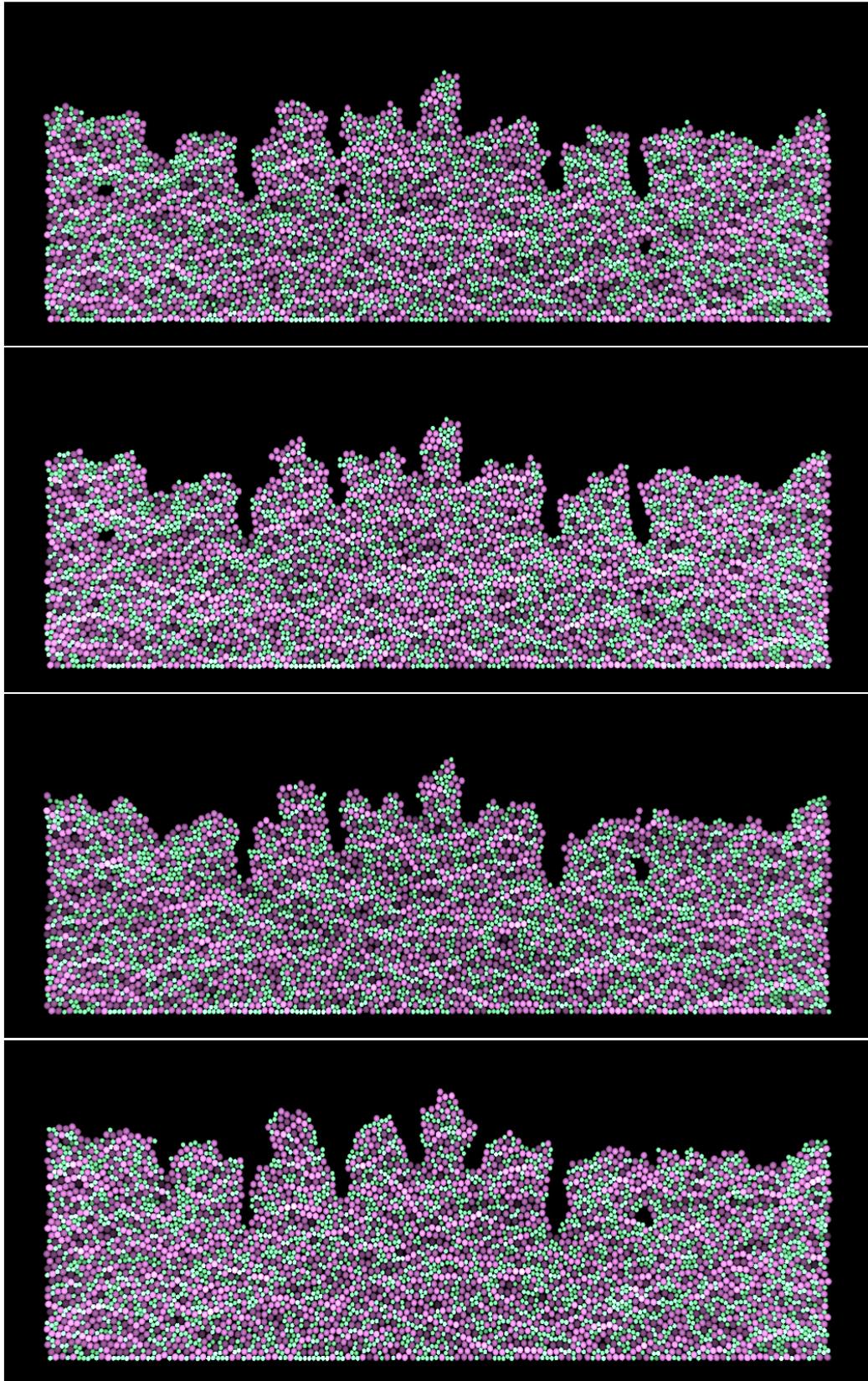


Abbildung 4.18.: Mechanismus: Koaleszenz von Hügeln: Spannungen von oben nach unten (Einheiten: ϵ/κ^2): -0.039 , -0.028 , -0.062 , -0.067 .

4.2. Einfachste Modelle zur Simulation von schrägem Bedampfen

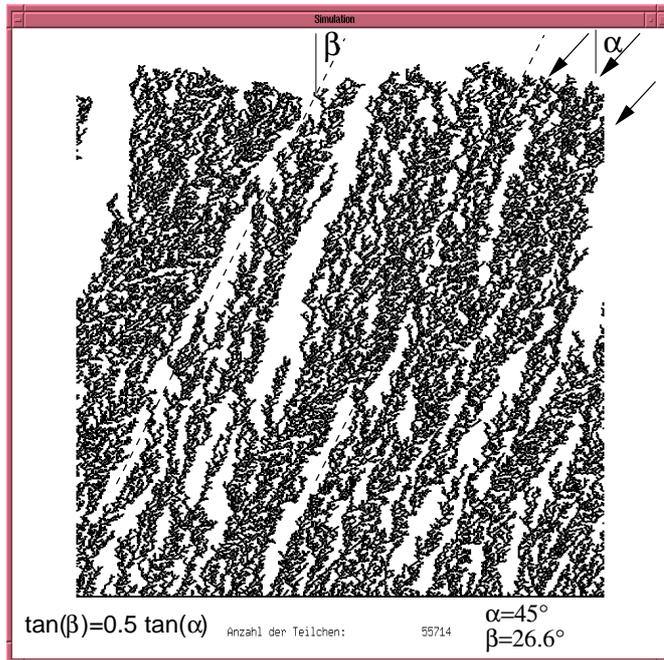


Abbildung 4.19.: Ballistische Deposition unter schrägem Bedampfungswinkel – Kap. G.1.3.

Oberflächenrelaxation, die in Abb. 4.19 simuliert wurde; die Strukturen wachsen – zwar etwas fluktuierend – in Übereinstimmung mit Gl. 4.9 auf. Auch eine MD-Simulation des Aufdampfens einer binären Lennard–Jones–Legierung aus zwei Atomsorten (thermische Energie der Partikel), die sich lediglich in ihrer Atomgröße unterscheiden (1 bzw. 0.7) bei einer Temperatur von 0.14 (in Lennard–Jones–Einheiten) zeigt eine Vorzugsorientierung der Oberflächenstrukturen. Sie weicht weniger von der Substratnormale ab, als der Partikelfluß, was in relativ guter Übereinstimmung mit der *Tangentenregel* steht – Abb. 4.20. Um das Zustandekommen der experimentell beobachtbaren Strukturbildung auch quantitativ verstehen zu können, reichen derartige Modelle jedoch nicht aus. Daher bietet sich im Grenzfall von Oberflächenstrukturen ohne Überhänge für kleine Verkippungswinkel und kleine Schichtdicken eine Erweiterung von Kontinuumswachstumsmodellen, die im nichtverkippten Fall erfolgreich waren, an. Auch Monte–Carlo–Modelle können in diesem Zusammenhang nützlich sein. Sie sind zwar wegen eines diskreten Gitters der amorphen Struktur nur mit Einschränkungen angemessen, jedoch können sie Abschattungs- und Überhangseffekte bei großen Winkeln realistisch wiedergeben.

4.3. Simulation der Abbildung radial asymmetrischer Oberflächenstrukturen im STM — Monte–Carlo–Simulationen zum schrägen Bedampfen

Eine direkte Erweiterung des sehr einfachen ballistischen Depositionsmodells in Kap. 4.2 ist der Einbau einer realistischeren Oberflächendiffusion und Partikelrelaxation; dies führt direkt zu Monte–Carlo–Modellen (MC) zur Simulation des amorphen Schichtwachstum bei schrägem Bedampfen. Generell werden im Rahmen dieser Arbeit Monte–Carlo–Modelle lediglich zur qualitativen Analyse von Effekten der STM–Abbildung von Oberflächen verwendet und beanspruchen in keiner Weise quantitative Richtigkeit für amorphes $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$. Dies ist im wesentlichen

Das einfachste Modell zur Schichtherstellung bei verkipptem Substrat ist wohl die *Tangentenregel* die experimentell anhand einer Vielzahl von aufgedampften und gesputterten Systemen gefunden (Übersichtsartikel: [Lea80], aber auch [Dir77]), und auch anhand von Simulationen (z.B. MD–Simulationen [Lue89]) bestätigt werden konnte. Ist der Partikelfluß gegenüber dem Teilchenstrahl um einen Winkel α verkippt, so wachsen die Strukturen im allgemeinen mit einer geringeren Verkippung β zur Substratnormalen auf, mit

$$\tan \beta = \frac{1}{2} \tan \alpha \quad (4.9)$$

wobei [Ram85] eine Herleitung über Abschattungseffekte gibt. Das einfachste diskrete Modell, das eine Strukturorientierung liefert, ist die ballistische Deposition von Partikeln ohne jede Art von

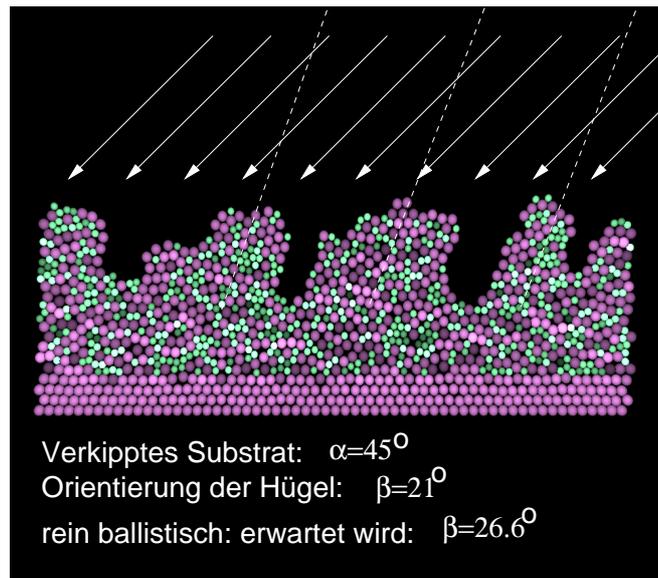


Abbildung 4.20.: MD-Simulation der amorphen Schichtherstellung mit schräger Bedampfung: $T_{\text{Substrat}} = 0.14$ (LJ-Einheiten), binäre Legierung von Partikeln, die sich bis auf den atomaren Radius (0.7 bzw. 1) nicht unterscheiden; vgl. Kap. 4.1.

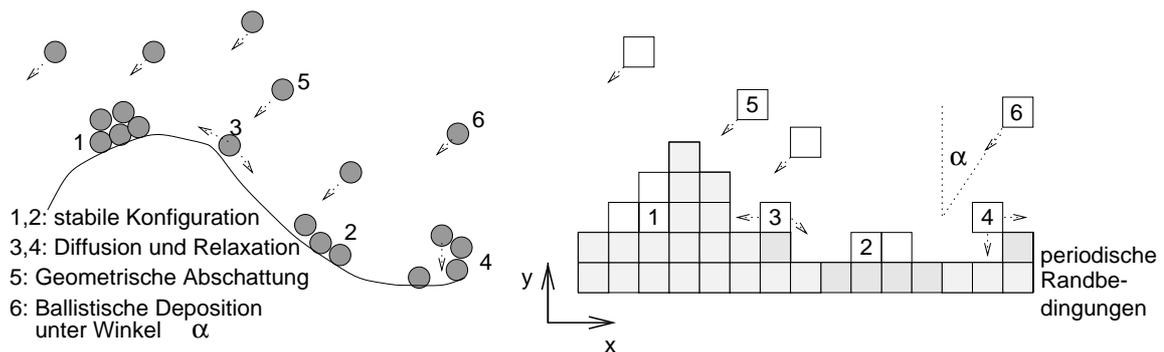


Abbildung 4.21.: Schematische Darstellung der atomaren Prozesse, die im MC-Modell zur amorphen Schichtherstellung unter schrägem Einfallswinkel simuliert werden.

darin begründet, daß Simulationen auf diskreten Gittern – hier einem einfach-kubischen Gitter – durchgeführt werden, was streng genommen der amorphen Natur der Schichten widerspricht, wenn auch die diskrete Natur der Prozesse im MC-Bild als mittlere Kinetik im Amorphen aufgefaßt werden kann. Insbesondere sind die Oberflächenrelaxationsprozesse im Amorphen weit komplexer, als dies im Rahmen des folgenden einfachen Modells angenommen werden kann [Böd99b]. Das Ziel ist, weit allgemeinere Effekte, die sich aus der Abbildung rauher mesoskopischer asymmetrischer Oberflächen mit dem STM ergeben, zu untersuchen. Im folgenden sollen kurz die berücksichtigten atomaren Prozesse und deren Implementierung dargestellt werden (Abb. 4.21):

4.3.1. Partikeldeposition

Die Partikeldeposition soll ballistisch erfolgen, d.h. alle Atome folgen Trajektorien unter festem Winkel zum Substrat, bis sie einen nächsten Nachbarn haben (d.h. eventuell auch nur seitlich; dies ist ein Unterschied zu der im allgemeinen bei MBE-Problemen verwendeten Anlagerung

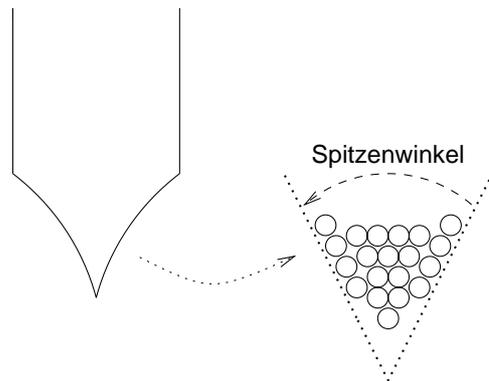
der Partikel direkt in ein lokales Minimum – *random deposition*, vgl. z.B. [Tay98a, Tay98b]). Grund hierfür ist, daß die kinetische Energie der Partikel im allgemeinen thermisch (und daher klein im Vergleich zur atomaren Bindungsenergie) ist, so daß sich Partikel – läßt man hier kurz die Diffusion außer Betracht – an den nächstbesten Stellen der Schichtoberfläche anlagern werden. In realen Systemen wird dies bewirkt werden durch atomare Anziehungskräfte zwischen Schichtatomen und den zu deponierenden Partikeln, so daß diese aus der Dampfphase regelrecht „eingefangen“ werden (z.B. [She73, Kel97, van99]) indem sie sich unter Kraftereinwirkung lokal senkrecht auf die Schichtoberfläche zubewegen und dort fest anhaften. Hier in den MC-Simulationen ist der Zeitpunkt der Kraftereinwirkung identisch mit dem Zeitpunkt der Berührung eines nächsten Nachbarn, weswegen der ballistische Depositionsmechanismus das adäquate Bild zur Partikelanlagerung ist.

4.3.2. Prozesse auf der Oberfläche

Im molekulardynamischen Bild werden die Atome während der Anlagerung stark senkrecht zur Schicht beschleunigt. Die dadurch gewonnene kinetische Energie wird lokal beim Zusammenstoß mit der Oberfläche frei. Dabei sind lokale atomare Umordnungen zur Optimierung der Bindungsverhältnisse zu erwarten [Lor93] und es wird Oberflächendiffusion zur Glättung der Oberfläche einsetzen. Erste Implementationen dieses Schichtherstellungs- und Relaxationsproblems basierten darauf, daß die lokale atomare Relaxation unmittelbar nach der Deposition durch einige MC-Schritte zur Optimierung der Nahordnung des Adatoms, und daraufhin Oberflächendiffusion aller Oberflächenatome mit Arrhenius-Dynamik [Mak88] stattfand [May97, May99c]. Jedoch zeigen sowohl die Auswertungen der MC-Simulationsergebnisse, als auch die experimentelle Ratenunabhängigkeit der Oberflächenmorphologie (Kap. 3.1.4), daß der wesentliche Prozeß die Relaxation des Adatoms unmittelbar nach der Deposition auf die Schicht ist. Dafür spricht auch der Fit der Koeffizienten der Kontinuumsgleichungen [May97] an die experimentellen Ergebnisse, da er eine typische Diffusionslänge von lediglich 2 bis 3 Atomabständen zeigt [Rai00]. Insbesondere hat das Adatom schon lange eine stabile Position auf der Oberfläche gefunden, bevor eine weitere Monolage aufgedampft wird. Nicht das „Begraben“, sondern das Auffinden eines lokal stabilen Platzes ist der entscheidende Effekt. Daher wird im Rahmen dieser qualitativen Simulationen auf die Benutzung der rechenzeitaufwendigen Arrhenius-Diffusion zugunsten lokaler MC-Relaxationsschritte fest vorgegebener Zahl verzichtet. Hier werden 1000 MC-Schritte verwendet, was bei einem Boltzmann-Faktor $\beta = 10 \cdot n$ (n ist die Anzahl nächster Nachbarn) typischerweise 4 bis 5 Atomabständen [May97] entspricht. Mit Aktivierungsenergien für die Oberflächendiffusion von typischerweise 0.5eV für $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ [Rei96] entspricht das gewählte β gerade typischen Substrattemperaturen von 200K bis 300K.

Bei den vorliegenden MC-Simulationen zeigt sich, daß eine verbesserte Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten amorphen $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schichtwachstums erreicht werden kann, wenn eine Clusterung im Sinne einer chemischen Nahordnung im Amorphen [Ell90] berücksichtigt wird. Sonst wären nämlich gemäß den Simulationsannahmen alle Konfigurationen gleichwertig. Dies geschieht durch Erhöhung der Aktivierungsenergie für Oberflächenrelaxation bei einer bestimmten Anzahl nächster Nachbarn n_0 um W' , so daß die gesamte Schicht bevorzugt aus durch n_0 ausgezeichneten Clustern besteht. Im folgenden ist $n_0 = 9$ im Sinne von Oberflächenclustern in Metallen. Desorption wird gemäß den Überlegungen in [May97] vernachlässigt: Der Depositionsrate von $\approx 2 \frac{\text{Monolagen}}{\text{sec}}$ steht bei 300K eine Desorptionsrate von $\approx 1.6 \cdot 10^{-41} \frac{\text{Monolagen}}{\text{sec}}$ gegenüber.

4.3.3. Simulation der STM-Messung



Simuliert wird die STM-Messung einer Oberfläche unter Annahme einer einfachen kegelförmigen Spitze mit vorgegebenem Spitzenwinkel (Abb. 4.22). Da dieser experimentell kaum zugänglich ist, wird er variiert und hinsichtlich seines Einflusses auf das STM-Bild untersucht. Beschreibt $h(\vec{x})$ die tatsächliche Morphologie und $\tau(\vec{x})$ die Spitze, wird die Morphologie im STM \hat{h} berechnet durch [Vil94, Wil96]:

$$\hat{h}(\vec{x}) = \max_{\forall \vec{x}'} \left(h(\vec{x}') - \tau(\vec{x}' - \vec{x}) \right) \quad (4.10)$$

Abbildung 4.22.: Kegelapproximation der STM-Spitze.

wobei natürlich weitergehende Meßartefakte, wie Sprünge, die endliche Zeitkonstante des elektronischen Regelkreises, etc. nicht berücksichtigt sind.

4.3.4. Simulationsergebnisse

Unter den obigen Annahmen wird das Schichtwachstum auf einem 200×200 atomaren Abständen großen Gitter simuliert, wobei Durchläufe mit verschiedenen Depositionswinkeln und bei verschiedenen Zufallszahlen (unterschiedliche Wahl der Anfangszufallszahl der Zufallszahlenserie – „seed“) durchgeführt werden. Dabei wird in regelmäßigen Abständen die Oberflächenmorphologie zur späteren Auswertung unter Zuhilfenahme der STM-Auswerteprogramme abgespeichert. In Abb. 4.23 sind große Spitzenartefakte, die das Meßresultat beeinflussen, deutlich erkennbar: Ohne STM-Simulation sind Schichten, die unter Substratverkipfung mit Rotation hergestellt werden rauher als ohne Rotation; nach der Spitzenfaltung weist gerade die Schicht ohne Rotation die geringere Rauhigkeit auf. Die radiale Asymmetrie der Oberflächenstrukturen (Teilbild (a)) wird durch die STM-Messung nicht richtig wiedergegeben (Teilbild (b)), was man auch durch Auswertung der zweidimensionalen Höhen-Höhen-Korrelationsfunktionen (hier nicht gezeigt) nachweisen kann.

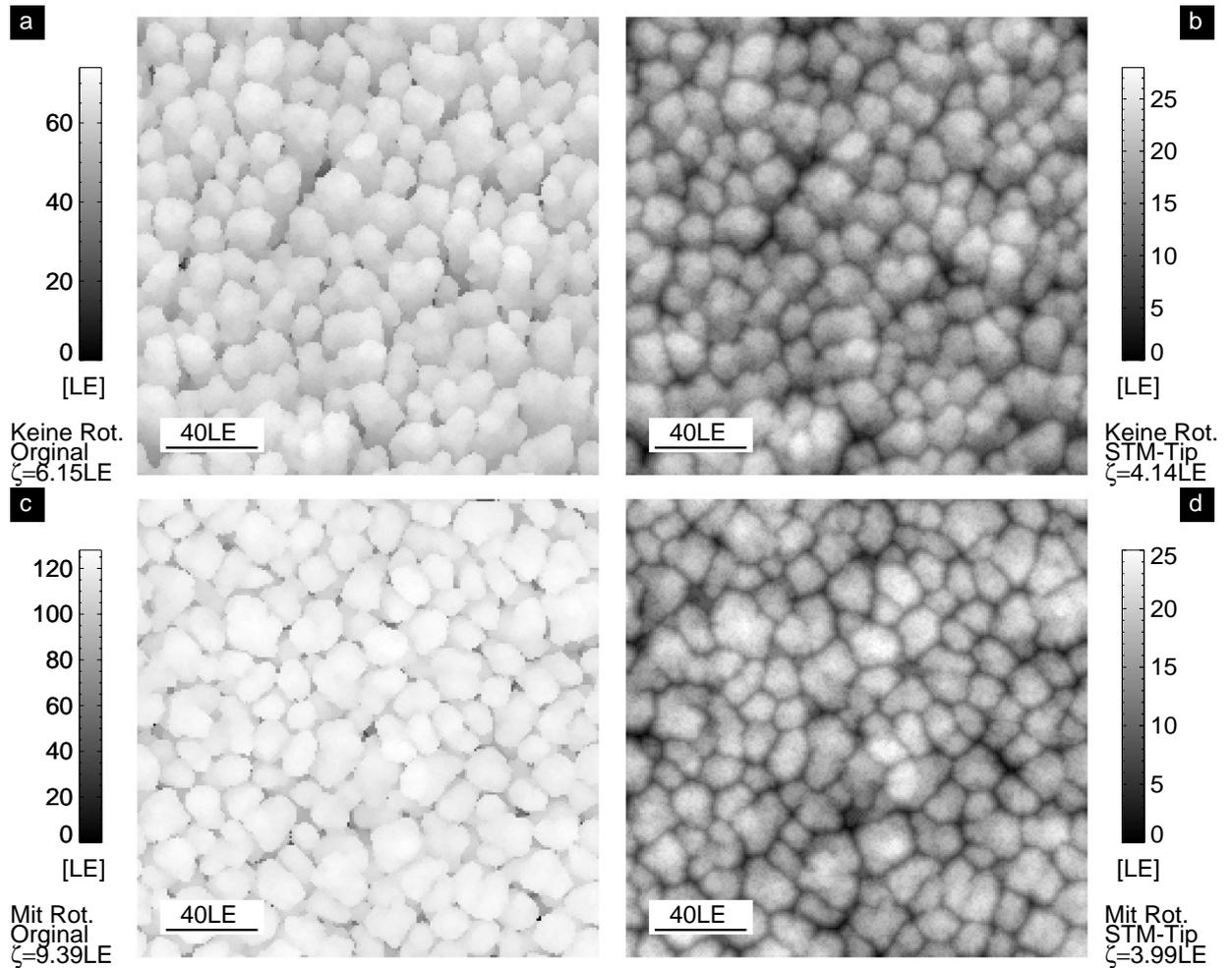


Abbildung 4.23.: Simulation der STM-Messung (Spitzenwinkel: 40°) an zwei gleich dicken Schichten (a), (c), deren Herstellung unter 60° Substratverkipfung mit dem MC-Modell simuliert wurde. Die Rauigkeit ζ nimmt bei Spitzensimulation im Fall von verkippten Schichten mit Rotation stets stärker ab, als ohne Rotation.

4.4. Modellierung des Schichtwachstums mit Kontinuumsgleichungen: Grundlagen und Ziele

Die mesoskopische Morphologie jeder Art von dünnen Schichten, die durch ein Depositionsverfahren auf einem Substrat wachsen, ist durch das komplexe Zusammenspiel einer Vielzahl von atomaren (Einzel-)Prozessen bestimmt. Daher ist vor allem aus technischer Sicht (Schichtherstellung entsprechend den Verwendungs-Anforderungen) eine dieser Skala angemessene Beschreibung mit einem minimalen Parametersatz erforderlich, die die mesoskopische und atomare Skala verknüpft, indem über viele Einzelprozesse gemittelt wird. Eine derartige Beschreibung ist die Interpretation der Oberfläche einer Schicht im Rahmen von Feldtheorien [Keb95, Keb96, Mar96]; im einfachsten Fall faßt man die Oberfläche als Funktion $h(\vec{x}, t)$; $\vec{x} = (x, y)$ auf einem 2-dimensionalen Koordinatensystem, das in der Ebene des Substrates liegt, auf [Bar95]. Mit dieser Art der Parametrisierung, der sogenannte *Monge-Parametrisierung*, ist jedoch nur mit Einschränkungen eine Beschreibung der Physik des Schichtwachstums möglich, können doch eine Vielzahl relevanter Prozesse, wie geometrische Abschattung, Überwachsen, jede Art von Volumeneffekten im Innern der Schicht mit Rückwirkung auf die Oberfläche und Effekte durch die Verwendung von Legierungen [Dro00] nur begrenzt berücksichtigt werden. Jedoch werden im Grenzfall dünner und glatter Schichten – insbesondere amorpher Schichten, die zusätzlich eine auf ihrer Isotropie basierende vereinfachte Beschreibung ermöglichen – gerade diese Voraussetzungen im allgemeinen erfüllt sein. Dem stochastischen Charakter des Aufdampf- und Diffusionsprozesses entsprechend bieten sich für eine Beschreibung partielle stochastische Differentialgleichungen der Form (z.B.: [Kru97b, Sch97, Vil91, Ort99]):

$$\frac{\partial h}{\partial t} = F[h(\vec{x}, t)] + \eta(\vec{x}, t) + I(\vec{x}, t) \quad (4.11)$$

an, wobei I – im Falle zeitlich und örtlich homogener Depositionsrate – durch die Wahl eines mitbewegten Koordinatensystems $I \equiv 0$ gesetzt werden kann, und $\eta(\vec{x}, t)$ Gauß'sches Rauschen mit Mittelwert 0 beschreibt, das zeitlich und räumlich unkorreliert sein soll (z.B.: [Kar86, Bar95]), d.h.

$$\langle \eta(\vec{x}, t) \eta(\vec{x}', t') \rangle = 2D \delta(\vec{x} - \vec{x}') \delta(t - t') \quad (4.12)$$

D bestimmt dabei die Rauschstärke. Das Funktional $F[h(\vec{x}, t)]$ beschreibt die Oberflächenprozesse aus mesoskopischer Sicht durch diverse Ortsableitungen von h , wobei phänomenologische Modellvorstellungen im allgemeinen als Grundlage gewählt werden [Bar95]. Umgekehrt kann gerade die Annahme von gewissen Funktionalitäten, die auf charakteristischen physikalischen Prozessen beruhen, zu deren Identifikation benutzt werden. Dies kann geschehen, indem Eigenschaften dieser Art von Gleichungen, wie Skalenverhalten in Ort und Zeit [Gom93], Instabilitäten [Maz88, Mar96], oder die Darstellung im Fourierraum [Ton94] benutzt werden (vgl. Kap. 2.4).

4.5. Modellierung des Aufdampfens von $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ bei verkipptem Substrat mit Kontinuumsgleichungen

Das Wachstum an der amorphen Oberfläche bei unverkipptem Substrat ist dominiert von

- Deposition
- krümmungsinduzierter Oberflächendiffusion
- adatomkonzentrationsinduzierter Oberflächendiffusion

- Selbstabschattung
- lokalem Überwachsen / geringere Dichte an den Flanken der Hügel

(Abb. 4.24). Dies legt nahe, daß im Fall kleiner Verkippungswinkel dies auch die wesentlichen Mechanismen unter Substratverkippung sind, solange noch keine geometrische Abschattung wirksam ist. Damit ist gemeint, daß es keine Bereiche auf der Oberfläche gibt, an denen keine Partikelanlagerung stattfindet, da die Trajektorien der Partikel durch die Geometrie der Umgebung unterbrochen sind, z.B. an den Rändern von Tälern. Hinsichtlich krümmungsinduzierter Oberflächendiffusion und Selbstabschattung ist das zusätzlich auch aus den experimentellen Daten beweisbar (Kap. 5.4.2). In der Kleingradientennäherung kann man leicht eine Gleichung in Abhängigkeit vom Verkippungswinkel α (verkippt um die y -Achse) herleiten (zur Herleitung siehe Kap. C):

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial t} = & \cos \alpha \left(-a \nabla^4 h - b \nabla^2 h - c \nabla^2 (\nabla h)^2 + d (\nabla h)^2 + I \right) \\ & + \sin \alpha \left(a \nabla^4 h \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right) + b \nabla^2 h \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right) - 2c \frac{\partial}{\partial x} (\nabla^2 h) - I \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right) \right) \\ & + a \sin \alpha \left(\nabla^3 h \right) \frac{\partial}{\partial x} (\nabla h) + \eta \sqrt{\cos \alpha} \end{aligned} \quad (4.13)$$

Natürlich reduziert sie sich für den Fall $\alpha = 0$ auf diejenige aus [May97, Rai00]:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -a \nabla^4 h - b \nabla^2 h - c \nabla^2 (\nabla h)^2 + d (\nabla h)^2 + \eta \quad (4.14)$$

Im Fall von Verkippung und gleichzeitiger starker Rotation alterniert α zwischen $+\alpha_0$ und $-\alpha_0$ (eigentlich müsste man hier einen Rotationswinkel einführen, und eine zusätzliche Verkippung um die x -Achse berücksichtigen – das führt allerdings zu analogen Termen) und verschwindet im Mittel. Also würde man bei Verkippung und Rotation dasselbe Aufwuchsverhalten erwarten, wie ohne Verkippung, wenn man eine Skalierung der Zeit mit dem Faktor $\cos \alpha_0$ berücksichtigt. Das gilt nur dann, wenn keine nichtlokale geometrische Abschattung vorhanden ist, was jedoch bei größeren Winkeln zwangsläufig der Fall sein wird. Hier verliert dann diese Beschreibung die Gültigkeit. Insofern sind die Experimente zur Verkippung mit Rotation ein ideales Mittel, die Gültigkeit dieser Beschreibung für den Fall ohne Rotation und das Vorhandensein geometrischer Abschattung zu überprüfen.

Für die vorliegende stochastische partielle Differentialgleichung ist keine analytische Lösung bekannt, weswegen numerische Verfahren zur Lösung benötigt werden, insbesondere hinsichtlich eines Vergleiches mit den experimentellen Daten. Jedoch ist über eine lineare Stabilitätsanalyse im unverkippten Fall eine Aussage über die Mode mit der höchsten Wachstumsgeschwindigkeit, die die Strukturbildung dominiert, möglich [Maz88]:

$$q = \sqrt{\frac{a}{2b}} \quad (4.15)$$

Im Fall kleiner Verkippungswinkel α wird der Einfluß der Verkippung im wesentlichen als Störung dieses unverkippten Systems aufzufassen sein.

Kap. D gibt einen Überblick über verwendete Verfahren und Literaturhinweise. Als zeitliches Integrationsverfahren wird hier das *Euler*-Verfahren angewandt, da sich bei der Lösung des unverkippten Falls gezeigt hatte, daß numerisch stabilere Verfahren bei deutlich höherem Rechenaufwand identische Lösungen lieferten (vgl. Kap. D). Simuliert wird die Schichtherstellung bei Substratverkippung um Winkel von 0° bis 60° , wobei die Koeffizienten gemäß den Stabilitätsuntersuchungen und numerischen Fits aus [Rai00] gewählt werden:

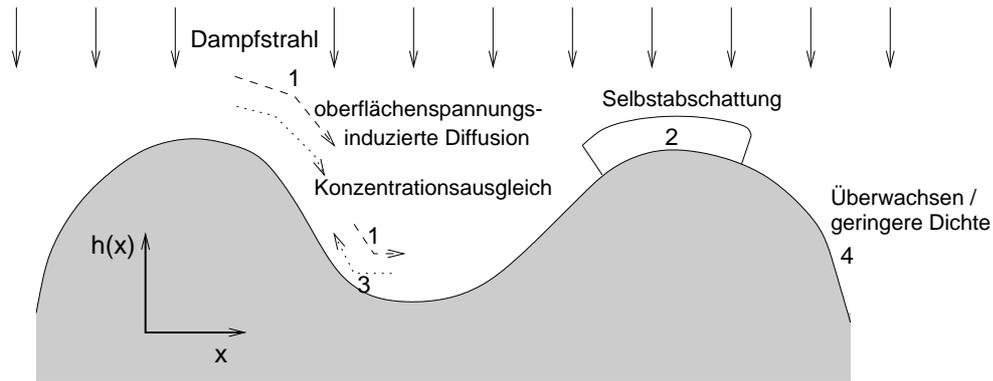


Abbildung 4.24.: Überblick über die einzelnen atomaren Prozesse, die zur Beschreibung des Schichtwachstums im Rahmen von stochastischen partiellen Differentialgleichungen benötigt werden [Mos97, May97, May99c, Rai00]: Partikel werden senkrecht zum Substrat deponiert, wobei der effektive Partikelfluß auf die Hügel durch Selbstabschattungseffekte erhöht ist (2), diffundieren auf der Oberfläche krümmungsinduziert (1) oder aufgrund lokaler Konzentrationsunterschiede (3). Teilweise findet lokales Überwachsen an den Hügelhängen statt, was effektiv gleichbedeutend mit einer Dichteverringerung ist, und daher mit effektiv verstärktem Wachstum an den Flanken (4). Eine Herleitung der Kontinuumsausdrücke mit und ohne Substratverkipfung befindet sich in Kap. C.

a [$\frac{nm^4}{sec}$]	b [$\frac{nm^2}{sec}$]	c [$\frac{nm^3}{sec}$]	d [$\frac{nm}{sec}$]	D [$\frac{nm^4}{sec}$]	I [$\frac{nm}{sec}$]	N_X	N_Y	Δx [nm]	Δt [sec]
0.319	0.0826	0.10	0.055	0.0174	0.79	200	200	1	0.001

Hier bezeichnen N_X und N_Y die Gittergröße, Δx und Δt die entsprechende Diskretisierung in Ort und Zeit. Abb. 4.25 (a–e) zeigt die Entwicklung der Oberflächenmorphologie in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei konstanter Substratverkipfung um 30° ; wie im Fall der unverkippten Substrate ist eine deutliche Aufrauhung mit der Schichtdicke zu erkennen, wobei die Strukturen *in* Aufdampfrichtung eine größere Ausdehnung haben. Die Aufrauhung kommt quantitativ im Plot in Abb. 4.25 – im Vergleich mit der unverkippten Schicht – zum Ausdruck; in den Frühstadien läßt sich der dynamische Exponent $\beta = 0.25 \pm 0.05$ bestimmen. Abb. 4.25e zeigt die unverkippte Schicht im Vergleich zu einer verkippten Schicht gleicher Schichtdicke in Abb. 4.25d.

Bei konstanter Schichtdicke zeigen Morphologien *ohne* Spitzenfaltung, die durch das Kontinuumsmodell erzeugt wurden, mit zunehmendem Verkipfungswinkel – im Gegensatz zu den Experimenten – eine abnehmende Oberflächenrauigkeit. Die Anisotropie *in* Bedampfungsrichtung nimmt mit zunehmendem Winkel zu, ist jedoch wegen der dabei abnehmenden Rauigkeit schwerer zu erkennen. (Abb. 4.26). Für eine weitergehende Diskussion im Zusammenhang mit den Experimenten sei auf Kap. 5.4.2 verwiesen.

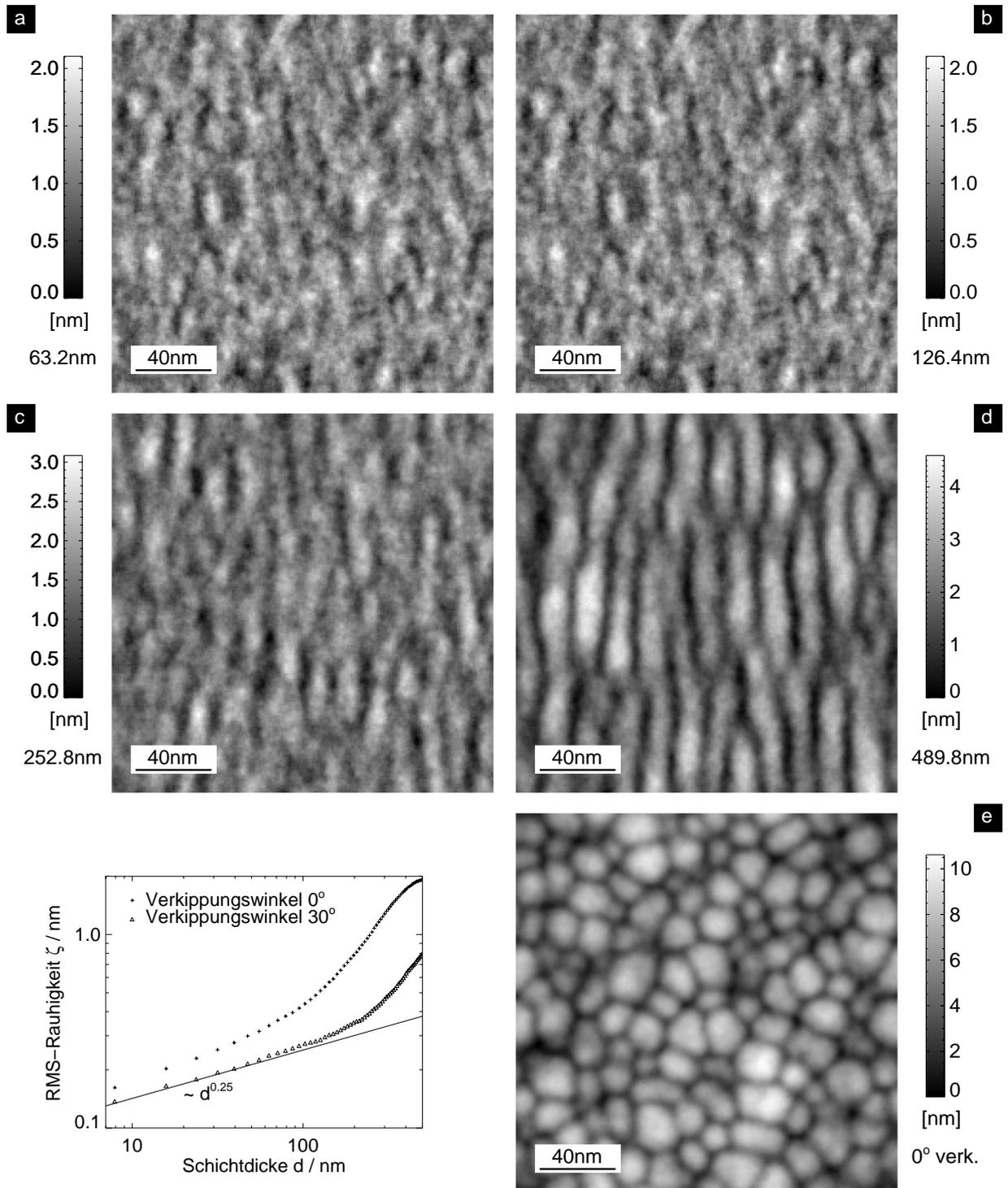


Abbildung 4.25.: Oberflächenentwicklung einer um 30° verkippt bedampften $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schicht, simuliert (durch entsprechend optimierte Parameter) mit dem Kontinuumsmodell (a-d) im Vergleich mit einer Schicht ohne Substratverkippfung (e). In beiden Fällen beobachtet man eine deutliche Aufrauhung mit der Schichtdicke (Plot). Es wird aus $+x$ -Richtung bedampft.

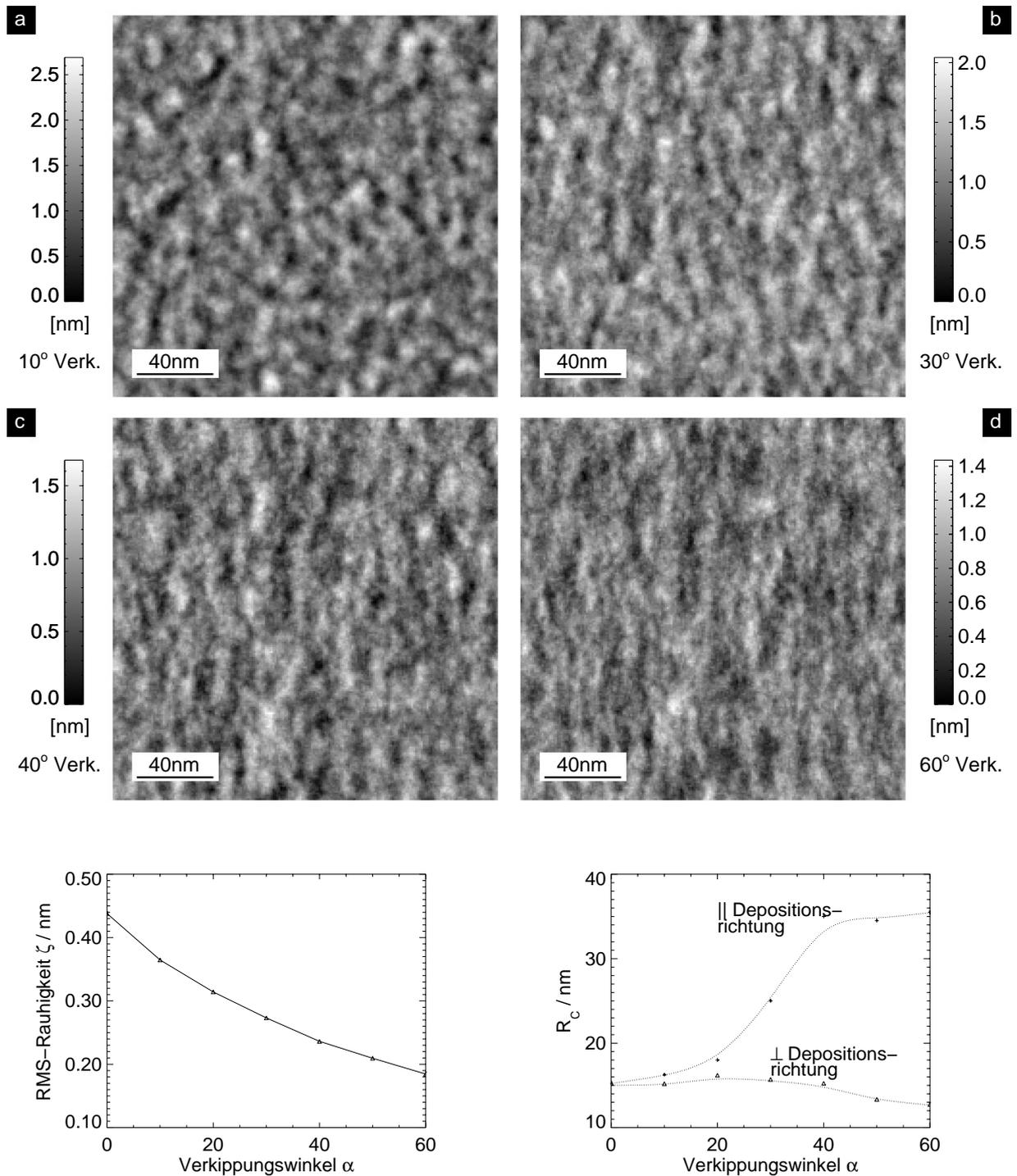


Abbildung 4.26.: Abhängigkeit der Oberflächenmorphologie bei konstanter Schichtdicke (102.7nm) für verschiedene Verkippungswinkel; Auswertung von RMS-Rauhigkeit und Korrelationslängen senkrecht und parallel zur Depositionsrichtung (*keine* Ensemble-Mittelung, sondern Auswertung der vorliegenden Simulationsserie). Es wird aus +x-Richtung bedampft.

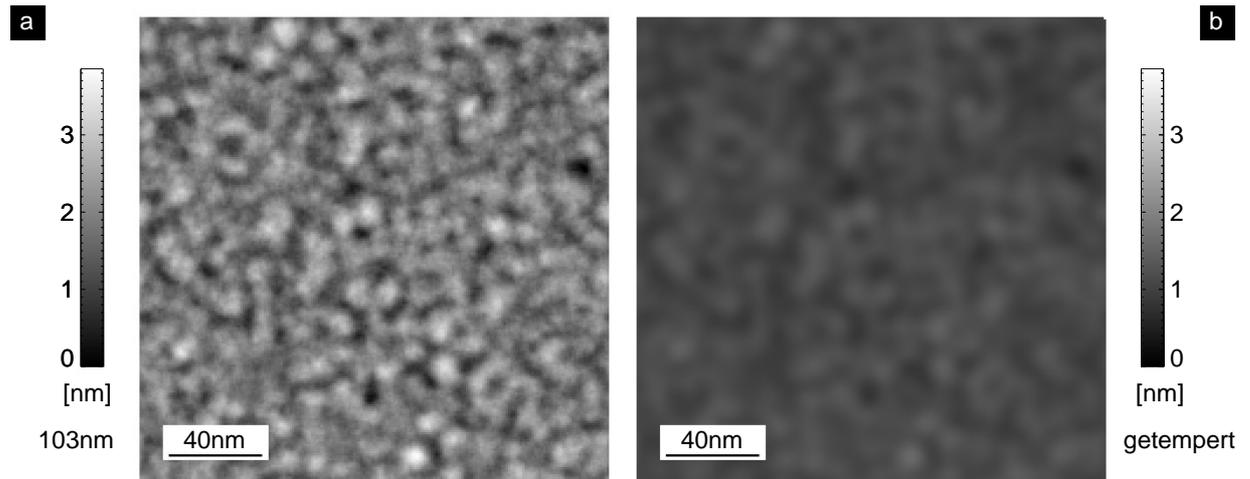


Abbildung 4.27.: Simulation der Relaxation einer amorphen $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Schicht durch Temperbehandlung. Relaxationsmechanismus: Fließen.

4.6. Simulation der Temperbehandlung

Beim Tempern der amorphen $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Schichten zeigt sich oberhalb der Glastemperatur ein deutliches Glattziehen der Schicht [Rei96], siehe auch Kap. 5.2.2, wobei eindeutig Fließen als dominanter Relaxationsmechanismus nachgewiesen werden kann. In der linearen *Mullins*-Approximation [Mul59] ist die deterministische Lösung mit einer Konstante C_1 im Fourierraum gegeben durch

$$h(q, t) = h(q, t_0) e^{-C_1 q t} \quad (4.16)$$

so daß die Relaxation durch Fourier(rück)transformation leicht simuliert werden kann. Abb. 4.27a zeigt eine 103nm dicke simulierte $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Schicht (vgl. Kap. 4.5), die mit $C_1 t = 0.81\text{nm}$ zu Abb. 4.27b relaxiert wurde. Mit einer gemäß der Stöchiometrie extrapolierten Oberflächenenergie für $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ $\gamma(T = 670\text{K}) \approx 1.645 \frac{\text{N}}{\text{m}}$ [Eus98] und einer Viskosität von $\eta(T = 673\text{K}) \approx 6.4 \cdot 10^{12} \text{Pa sec}$ [Mül96] entspricht dies wegen [Mul59]

$$C_1 = \frac{\gamma}{2\eta} \approx 1.29 \cdot 10^{-4} \frac{\text{nm}}{\text{sec}} \quad (4.17)$$

der Temperung bei 670K für $\approx 1.75\text{h}$. In dieser Zeit haben sich gemäß [Mül96] auch die anfänglichen mechanischen Spannungen auf weniger als 10% des Anfangswertes abgebaut.

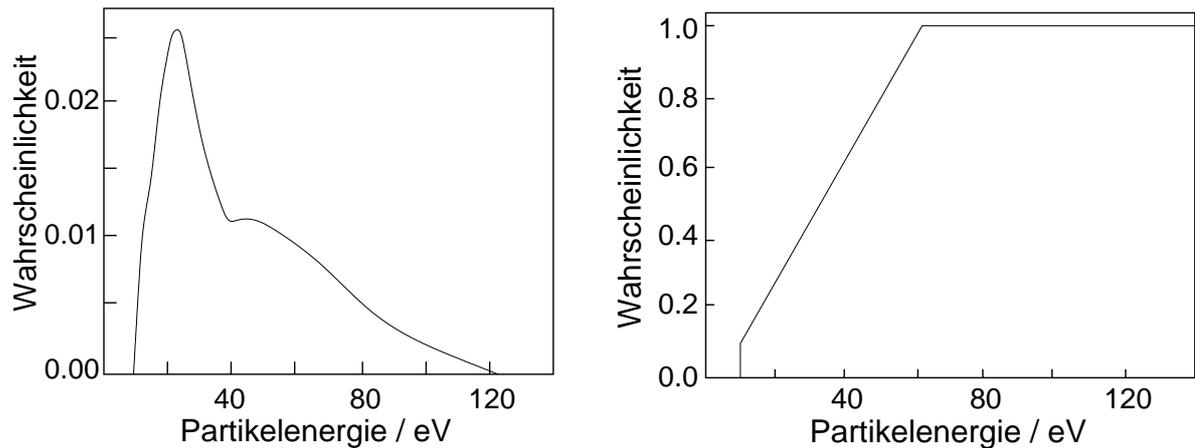


Abbildung 4.28.: Links: Energieverteilung der Partikel bei gepulster Laserdeposition – bestimmt aus Flugzeitspektren (reproduziert nach [Tay98a]); rechts: atomare Displacementwahrscheinlichkeit – extrapoliert aus MD-Simulationen zum Ar-Ionen Beschuß einer Si (001)-Oberfläche, reproduziert nach [Mur92, Tay98a].

4.7. Der Einfluß der kinetischen Energie der Partikel auf die Oberflächenmorphologie

Wie bereits die STM-Untersuchungen zum Wachstum gesputterter und aufgedampfter amorpher $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schichten in Kap. 3.1.8 zeigen, ist die Schichtmorphologie gleich dicker Schichten desselben Materials in derselben Phase stark von den Herstellungsbedingungen abhängig. Es handelt sich dabei um ein allgemeines Phänomen, das nicht nur auf amorphe dünne Schichten beschränkt ist [San89]; so kann für kristalline Systeme, z.B. epitaktisches Si Wachstum auf Si(001) [Tay98b], eine ähnlich starke Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen gefunden werden. Für die technische Anwendung dünner Schichten ist die Auswahl des geeigneten Verfahrens zur Erzeugung von Schichten mit der gewünschten Struktur von großer Bedeutung, ist sie doch eng mit wesentlichen physikalischen Eigenschaften, wie mechanischen Spannungen und den elektronischen und magnetischen Eigenschaften (z.B. [Lor97, Hel91]) verknüpft. Um die Identifikation eben dieser wesentlichen Mechanismen, die unterschiedliches Wachstum verursachen, soll es in diesem Kapitel gehen.

4.7.1. Depositionsenergien bei verschiedenen Schichtherstellungsverfahren

Vergleicht man die gebräuchlichsten Schichtherstellungsverfahren – Aufdampfen, Sputtern und gepulste Laserdeposition (PLD) – miteinander, so unterscheiden sie sich im wesentlichen in der mittleren kinetischen Energie, dem zeitlichen Profil und der Winkelverteilung der Geschwindigkeiten der auf das Substrat treffenden Partikel. Die Auftreffenergie der Partikel bei Bedampfung ist thermisch (einige Zehntel eV), beim Sputtern und gepulster Laserdeposition typischerweise einige eV bis 10eV. Letztere zeichnet sich durch eine breite Energieverteilung mit hochenergetischem Anteil bis ≈ 120 eV aus – Abb. 4.28 (links). Das zeitliche Profil des Teilchenstrahls beim Bedampfen und Sputtern ist kontinuierlich, und typischerweise einige Pulse pro Sekunde im Fall von Laserdeposition. Die Deposition beim Aufdampfen und PLD ist nahezu senkrecht zum Substrat, während beim Sputtern – insbesondere durch Stöße mit dem Sputtergas verursacht – von einer breiten Winkelverteilung ausgegangen werden kann. Da gesputterte und PLD-Schichten im allgemeinen glatter als aufgedampfte sind, und eine breitere Winkelverteilung die Rauigkeit durch Abschattungseffekte erhöht (Kap. 3.1.3), fällt die Winkelverteilung als Ursache dafür weg, so daß die Partikelenergie und Pulsrate als potentielle wesentliche charakteristische Para-

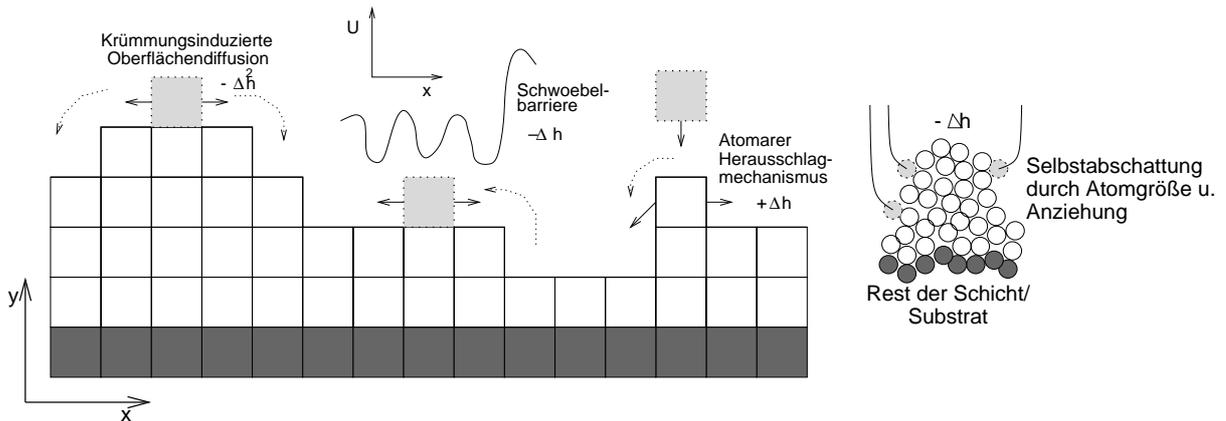


Abbildung 4.29.: Schematische Darstellung der atomaren Prozesse im Kontinuummodell im Fall einer kristallinen Schicht; hier wird die Instabilität durch die Schwoebel-Barriere erzeugt. Beim amorphen Schichtwachstum übernimmt die Selbstabschattung diese Rolle.

meter identifiziert werden können. *M. Taylor* konnte im Rahmen ihrer Promotion am *Caltech* [Tay98a] durch kinetische Monte-Carlo-Simulationen (KMC) [Tay98b] zeigen, daß die Oberflächenrauigkeit von Schichten fundamental von der Depositionsenergie der Partikel beeinflusst wird, während etwaiges Pulsen mit unterschiedlichen experimentell realistischen Frequenzen offensichtlich von untergeordneter Bedeutung ist. Im folgenden soll nun untersucht werden, ob eine Beschreibung im Rahmen von Kontinuumswachstumsmodellen möglich ist, da sie eine genauere Identifizierung der Mechanismen ermöglichen (z.B. [Bar95]).

4.7.2. Modellannahmen

Die grundlegenden Annahmen hinsichtlich des Depositionsprozesses sollen im folgenden sein, daß

- der Partikelfluß aus einzelnen Atomen besteht, wobei er senkrecht auf das Substrat ausgerichtet sein soll
- das Substrat zu Beginn ideal planar ist
- es sich um isotrope Oberflächenkinetik handeln soll (ist hier eine Idealisierung im Fall von kristallinen Systemen; hier soll jedoch das radiale Mittel bezüglich der Kinetik genommen werden)
- experimentell realistische Werte für die Depositionsenergien eingesetzt werden (siehe die folgenden Betrachtungen)
- im Fall von gepulster Deposition mit unterschiedlicher Pulsfrequenz die zeitlich gemittelte Depositionsrate konstant gehalten werden soll (d.h. das Material, das pro Puls deponiert wird, variiert mit der Pulsrate).

Simuliert werden soll der Einfluß der Partikelenergie im Fall von Schichten, die die Tendenz zu einer Strukturbildung im Fall von niederenergetischer Deposition zeigen, d.h. daß im allgemeinen eine lineare Instabilität wirkt, die jedoch in den Spätstadien von nichtlinearen Termen dominiert wird. Im Fall von kristallinem Si wird die Ehrlich-Schwoebel-Barriere [Sch66, Ehr66] – Abb. 4.29 – gerade diese Instabilität zusammen mit der Diffusion erzeugen [Joh94, Pol96, Lan96, Pol97, Kru97a], während im Fall von amorphen Schichten die Selbstabschattung diese Rolle übernimmt [May97, May99c]. Da die Modellierungen in Anlehnung an

Experimente und kinetische MC-Simulationen von kristallinem Si durchgeführt werden sollen, wird im folgenden von der Ehrlich-Schwoebel-Barriere als Instabilitätsmechanismus ausgegangen. Die Ehrlich-Schwoebel-Barriere basiert darauf, daß in einer Reihe von kristallinen Systemen, insbesondere auch Si auf Si(001) [Eag90, Tay98a, Tay98b] beobachtet wurde, daß eine Diffusion zwischen verschiedenen Terrassen der kristallinen Oberfläche im Vergleich zur Diffusion auf einer Terrasse erschwert ist. Dies geschieht durch einen zusätzlichen Beitrag zur Aktivierungsenergie der Diffusion (typ. 0.15eV für Einzelsprünge, 0.40eV für Doppelsprünge [Tay98a] im Fall von Si auf Si(001)), was die Diffusion zwischen einzelnen atomaren Lagen erschwert. Daher wird die Nukleation neuer Inseln auf der jeweiligen Terrasse begünstigt, was deswegen in der Bildung typischer Mesa-Strukturen resultiert [Joh94, Elk94, Pol96, Pol97, Kru97a]. Der sich daraus ergebenden steigungsabhängigen Modifikation des effektiven Diffusionsstroms (in erster Näherung proportional zur Steigung) wirken Glättungsmechanismen, vor allem die krümmungsinduzierte Oberflächendiffusion [Mul57, Mul59] (im folgenden linear approximiert) und Oberflächenglättung infolge der kinetischen Energie der deponierten Partikel entgegen. Das Kontinuumswachstumsmodell, das im folgenden Anwendung finden soll, ist das Ehrlich-Schwoebel-Modell von *Politi, Elkinani* und *Villain* [Elk94, Pol96, Pol97], das um die Berücksichtigung des energetischen Einflusses der Partikel auf die Oberflächenmorphologie ergänzt wurde. In MD-Simulationen [Mur92] zum Beschuß von Si-Oberflächen durch hochenergetische Partikel konnte nämlich gezeigt werden, daß der wesentliche Effekt hochenergetischen Partikelbeschusses einer Oberfläche eine Oberflächenglättung durch eine Art „atomarem Herausschlagmechanismus“ ist, der beim Überschreiten einer charakteristischen Aktivierungsenergie (bestimmt durch die atomare Wechselwirkung der Schichtatome untereinander) einsetzt und dessen Rate annähernd linear mit der Depositionsenergie zunimmt – Abb. 4.28 (rechts). Da ein auf diese Weise getriggertes atomares Displacement zu einem glättenden Partikelstrom führen wird, der offensichtlich proportional zur Steigung in der Oberflächenmorphologie ist [Vve93], wird deutlich, daß dieser Effekt der atomaren Abschattung bzw. der Ehrlich-Schwoebel-Barriere gerade entgegenwirkt. Der Term $F[h(x, t)]$ in der Kontinuumsbeschreibung nimmt also mit der Steigung m , der Diffusionskonstante D_D , der Herausschlagwahrscheinlichkeit C_K und dem Schwobelstrom j_S die folgende Form an:

$$F[h(x, t)] = -D_D \nabla^4 h(x, t) - \nabla j_S(m) + C_K \nabla^2 h(x, t) \quad (4.18)$$

mit

$$j_S(m) = \frac{I l_S l_D m}{2(1 + l_S/l_D + |m| l_S)(1 + |m| l_D)} - \nabla \left(\frac{I l_D^2}{8(1 + m^2 l_D^2)} \right) \quad (4.19)$$

l_D beschreibt hierbei die Diffusionslänge (typischerweise die Terrassenbreite kurz vor der Nukleation einer neuen Insel auf der Terrasse), l_S die Schwobellänge (die ein Maß für die Stärke des Ehrlich-Schwoebel-Effekts ist und durch die Unterschiede in der Aktivierungsenergie für Diffusion bestimmt ist) [Pol96, Pol97] und I den Partikelfluß. Die Größen der Simulationsparameter wurden hinsichtlich einer Übereinstimmung mit den KMC-Resultaten [Tay98a] optimiert, wobei der Gitterparameter als Längeneinheit und die Anzahl der Monolagen bei konstantem Partikelfluß als Zeiteinheit gewählt wurden. Ausgangspunkt der Abschätzung sind lineare Stabilitätsbetrachtungen (z.B. [May97, May99c]) zur Wachstumsmode mit der höchsten Wachstumsgeschwindigkeit [Ton94], die durch $q = \sqrt{S/(2D_D)}$ [Maz88] gegeben ist, wobei S die Summe aller Koeffizienten vor den ∇^2 -Termen bei linearer Approximation ist. Dies legt bei einer festen Substattemperatur (300°C) mit $I \equiv 1$ das Verhältnis von D_D , l_S , l_D und C_K fest. l_D wird aus den KMC-Resultaten approximiert, l_S durch einen Fit an die KMC-Ergebnisse durch systematische Variation bestimmt, und C_K wird entsprechend der mittleren kinetischen Energie und der Wahrscheinlichkeit für einen atomaren Herausschlag ($C_K = 0$ im Fall von thermischer Deposition und $C_K = 0.38$ im Fall von energetischer Deposition) [Mur92, Vve93] gewählt. Hierbei

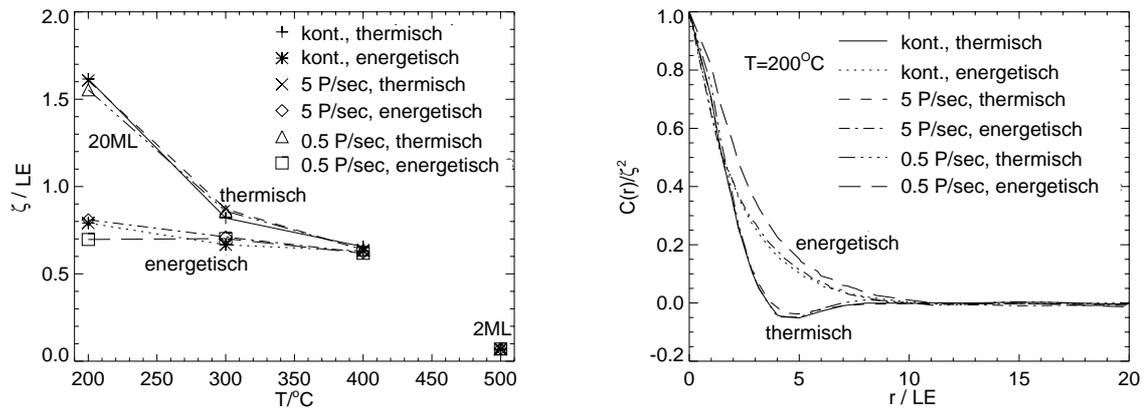


Abbildung 4.30.: Links: RMS-Rauhigkeit für die verschiedenen Schichtherstellungsverfahren: Mit zunehmender Temperatur nimmt ζ ab, wobei die Abnahme im Fall thermischer Deposition stärker ist. Im Bereich hoher Temperaturen verschwindet der Unterschied zwischen energetischer und thermischer Deposition. Bei 500°C wurde nur die Deposition von 2 Monolagen simuliert. Rechts: Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion für verschiedene Schichtherstellungsverfahren: Strukturbildung findet vor allem bei thermischer Deposition statt.

nimmt man eine vernachlässigbare Temperaturabhängigkeit von C_K an, während für D_D ein Arrhenius-Verhalten (Aktivierungsenergie $(0.55 + n \cdot 0.30)eV$) [Mo,91, Bog95, Tay98a, Tay98b] vorausgesetzt wird. n bezeichnet dabei die Anzahl lateraler nächster Nachbarn und wurde hier in Anlehnung an die KMC-Simulationen im Mittel als $\langle n \rangle = 2$ angenommen. Die Temperaturabhängigkeit der beiden Längen l_S und l_D wird aus den KMC-Ergebnissen approximiert. Eine tabellarische Aufstellung der Simulationsparameter ist in Kap. F gegeben. Die numerische Lösung erfolgt hier durch das Heun-Verfahren (Kap. D), wobei das Pulsen durch Variation der Intensität und Wiederholungsrate des Depositionsrauschens η eingebaut wird. Im Fall von Pulsen wird die Rauhigkeit, die durch einen kurzen Puls erzeugt wird, durch Lösung der deterministischen Gleichung in den Pulspausen abgebaut. Dies entspricht direkt den experimentell beobachtbaren RHEED-Oszillationen [Kar92, Kar93] im Fall von PLD, die direkt nach einem Puls eine geringe Streuintensität zeigen, die aber bis zum nächsten Puls wegen zunehmender Ordnung auf der Oberfläche zu einem Maximum hin zunimmt.

4.7.3. Simulationsergebnisse

Im Fall von thermischer Deposition zeigt die Rauhigkeit ζ in Abhängigkeit von der Substrattemperatur in Abb. 4.30 (links) eine deutliche Abnahme mit der Temperatur. Schon die Darstellungen in Grauskala zeigen (Abb. 4.31), daß hier eine deutliche Strukturbildung beobachtet werden kann. Dies bestätigt Abb. 4.30 (rechts) dadurch, daß bei thermischer Deposition eine deutliche Oszillation der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion beobachtbar ist. Im Fall von energetischer Deposition (Sputtern, gepulste Laserdeposition) ist die Rauhigkeit der Schichten stets geringer, als bei aufgedampften Schichten (Abb. 4.30 (links)), jedoch nimmt der Unterschied mit zunehmender Substrattemperatur ab. Dies liegt daran, daß die Rauhigkeit beim Bedampfen stärker mit zunehmender Substrattemperatur abnimmt, als im Fall von energetischer Deposition. In den hier durchgeführten Simulationen für 20 Monolagen approximieren sich die Rauhigkeitskurven für thermische und energetische Deposition in Abhängigkeit von der Temperatur bei ungefähr 300°C (Abb. 4.30 (links)) – um 150K verschoben im Vergleich zu den KMC-Ergebnissen [Tay98a]. Es liegt nahe, daß diese Diskrepanz durch weitergehende

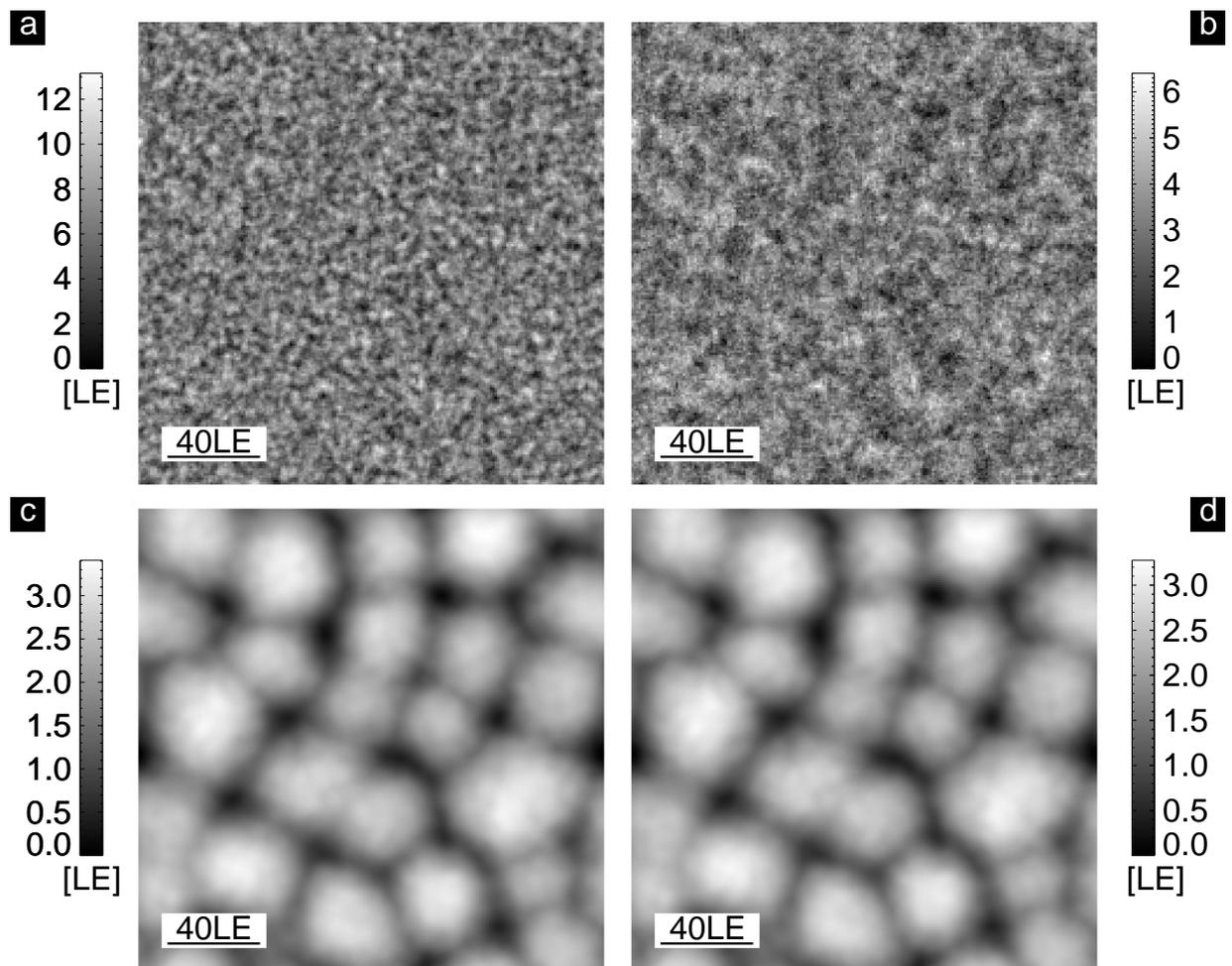


Abbildung 4.31.: Die Oberflächenrauigkeit ist höher im Fall von thermischer Deposition (a,c) als bei energetischer Deposition und nimmt mit zunehmender Temperatur ab ((a,b): 200°C, (c,d): 400°C – siehe gewählte Skala). Bei hoher Temperatur ist kaum ein Unterschied zwischen thermischer und energetischer Deposition sichtbar (200 × 200 Punkte, (a,b): $\Delta t = 0.001$ und (c,d): 0.0001, $\Delta x = 1$; LE: Längeneinheiten).

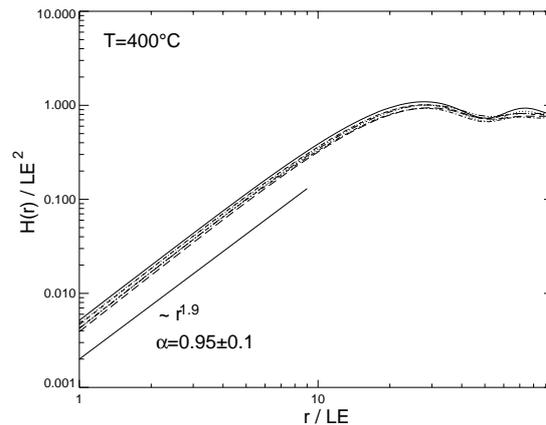


Abbildung 4.32.: Bestimmung des Rauigkeitsexponenten aus der Höhendifferenzkorrelationsfunktion für eine Substrattemperatur von 400°C . Für die einzelnen Herstellungsverfahren ist kaum ein Unterschied feststellbar; die Codierung entspricht der in Abb. 4.30.

Parameter- und Modelloptimierung behoben werden kann. Die qualitative Beobachtung, daß im Fall von energetischer Deposition keine ausgeprägte Strukturbildung stattfindet, findet in der Auswertung der Korrelationsfunktionen (Abb. 4.30 (rechts)) ihre quantitative Bestätigung: Bei energetischer Deposition findet man – außer dem Maximum bei $r = 0$ – keine weiteren Maxima oder Minima der Korrelationsfunktion; offensichtlich sind keine charakteristischen lateralen Strukturgrößen vorhanden. Gepulst und ungepulst hergestellte Schichten unterscheiden sich nicht sehr (Abb. 4.30); am stärksten jedoch im Bereich hoher Temperaturen, wo die niedrigsten Pulsraten die größte Glätte auf den Hügeln selbst zeigen (kleines r), was im Einklang mit Experimenten [Tay98b] und KMC-Simulationen [Tay98b] ist. Grundsätzlich lassen sich die beschriebenen Unterschiede auf eine Elimination der linearen Instabilitäten im Fall von energetischer Deposition durch den „atomaren Herausschlagmechanismus“ zurückzuführen, da er in linearer Approximation gerade der Instabilität der Ehrlich-Schwoebel-Barriere entgegenwirkt und bei hinreichender Stärke sogar die Glättung verstärkt. Entsprechend ist es vernünftig anzunehmen, daß energetisch deponierte Schichten deutlich besser dem Konzept der Selbstaffinität [Bar95] entsprechen, als thermisch deponierte Schichten; dies ist auch im Einklang mit den experimentellen Untersuchungen zum Aufdampfen und Sputtern von $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Schichten (vgl. Kap. 5.4.5). Aus der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion kann der Rauigkeitsexponent (Kap. 2.4) $\alpha \approx 0.95 \pm 0.1$ im Bereich hoher Temperaturen bestimmt werden (Abb. 4.32).

5. Diskussion

5.1. Mesoskopische Morphologien und intrinsische Spannungen in amorphen und polykristallinen Schichten

Ein wesentlicher Aspekt im Rahmen dieser Arbeit sind experimentelle Ergebnisse und Simulationen zur Spannungs- und Strukturentwicklung amorpher und polykristalliner Schichten, die im folgenden gegenüberstellend diskutiert und im Rahmen von Modellen, die aus den Simulationen entwickelt werden, interpretiert werden.

5.1.1. Korrelationen zwischen mesoskopischer Morphologie und Spannungsentwicklung

Bei qualitativer Betrachtung unterscheiden sich auf mesoskopischer Skala amorphe und polykristalline Schichten hinsichtlich ihrer im STM beobachtbaren Oberflächenmorphologie und der Spannungsentwicklung mit der Schichtdicke nicht wesentlich (Kap. 3.1.1 und 3.2): Sowohl bei amorphen $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Schichten als auch kristallinen FeZr-Schichten kann eine eindeutige Korrelation zwischen einer starken Oberflächenaufrauhung und einem Zugspannungseinsatz festgestellt werden, was auch in zahlreichen anderen amorphen und polykristallinen Schichten in der Literatur beobachtet wird (z.B. [Tho89, Din95, vH98, Gey98]). Deutlich wird diese Korrelation insbesondere dadurch, daß bei vergleichbaren amorphen Systemen der Einsatz der Oberflächenaufrauhung und der Zugspannungsentwicklung bei Dicken auftritt, die sich um mehr als eine Größenordnung unterscheiden können. So wird z.B. bei ZrCo-Schichten der Zugspannungseinsatz und die Aufrauhung schon bei einer Schichtdicke von $< 40\text{nm}$ [Mos88a] beobachtbar, während bei $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ die entsprechende Schichtdicke (Kap. 3.1.1) eine Größenordnung größer ist. Quantitativ ist der Zusammenhang für amorphes $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ in Abb. 5.1 und polykristallines FeZr (Abb. 5.2) verdeutlicht: In beiden Fällen setzt der Zugspannungsaufbau gerade bei den Dicken ein, bei denen die laterale Strukturgröße sättigt und sich die mesoskopische Aufrauhung (nach einem deutlichen Anstieg mit der Schichtdicke) verlangsamt. Weiterhin wird anhand der phasenumwandelnden FeZr-Schichten und deren mesoskopischer Oberflächenmorphologie deutlich, daß hinsichtlich der mittleren amorphen und polykristallinen Oberflächenkinetik für Wachstumsspätstadien *kein* wesentlicher Unterschied im STM beobachtbar ist, wenngleich sich hinsichtlich der Oberflächenhöhenverteilung deutliche statistische Unterschiede ergeben (wird in Kap. 5.3.2 gezeigt). Folglich liegt nahe anzunehmen, daß für den Zugspannungsaufbau in den Wachstumsspätstadien eine gemeinsame vergleichbare Ursache zugrunde liegt. Prinzipiell kommen daher – als Extremfälle – zwei Erklärungsschemata in Frage: Zum einen kann die Morphologie Ursache der Spannungen sein, oder können umgekehrt die Spannungen ursächlich für die Aufrauhung verantwortlich sein. Letzteres ist insbesondere in Epitaxieproblemen als *Grinfeld*-Instabilität bekannt, die jedoch aus energetischen Gründen als Hauptursache auszuschließen ist (dies wird in Kap. 5.1.2.3 gezeigt, siehe auch [Mos97] für eine etwas andere Abschätzung). Dies heißt jedoch nicht, daß in den Wachstumsspätstadien ein *Grinfeld*-ähnlicher Effekt einen weiteren Spannungsaufbau verhindern kann, wenn man die mangelnde Oberflächenkinetik als wesentliche Ursache der Spannungsentwicklung identifiziert. Offensicht-

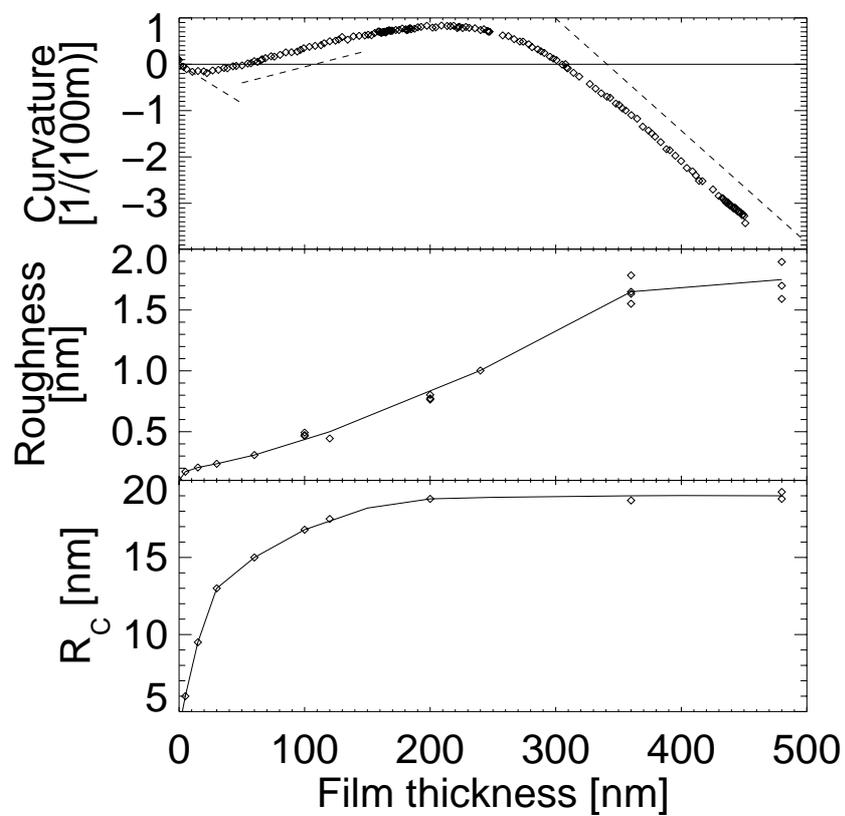


Abbildung 5.1.: Korrelationen zwischen dem Einsatz des Spannungsaufbaus (vgl. Abb. 3.2), dem starken Anstieg der Schichtrauigkeit und der Sättigung der lateralen Strukturgröße für *amorphe* $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schichten. Es wurden zusätzlich Meßpunkte aus [Rei96, May97] eingezeichnet.

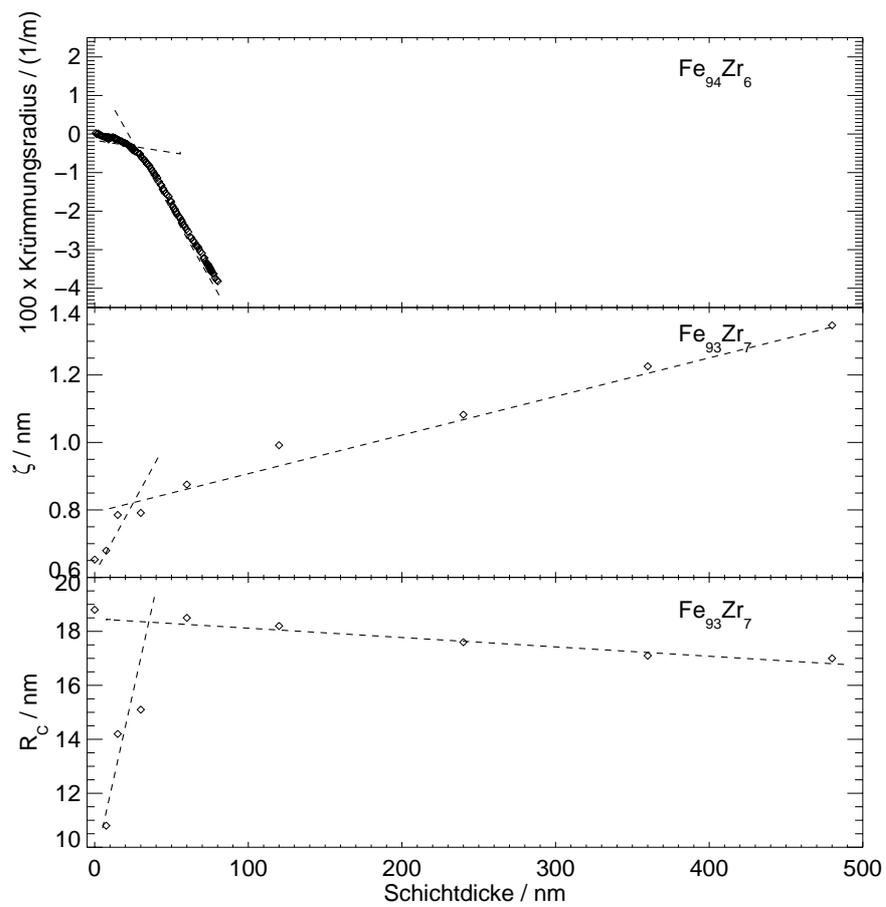


Abbildung 5.2.: Korrelationen zwischen dem Einsatz des Spannungsaufbaus, dem starken Anstieg der Schichtrauigkeit und der Sättigung der lateralen Strukturgröße für *polykristalline* FeZr-Schichten. Die dargestellte Spannungsmessung hat eine leicht andere Zusammensetzung.

lich ist also die Dreidimensionalität des Wachstums¹ die Ursache, wenn man ausschließen kann, daß die Wachstumsfrühstadien für die Spannungsentwicklung verantwortlich sind. Bei amorphen $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Schichten wurde dies durch die Variation des Substrates, auf das aufgedampft wurde, in Kap. 3.1.1 gezeigt. Insbesondere scheint es in der Natur der Amorphizität zu liegen, daß Wachstum und Spannungen bei größeren Dicken unabhängig von Anfangsstadien und Substraten sind, da nur lokale strukturelle Informationen, wie Morphologie und Spannungen, für die Oberflächenkinetik verantwortlich sein können, und daher nach wenigen Monolagen die Information über Wachstumsfrühstadien und Substrate verloren geht. Bei polykristallinen Schichten, insbesondere den phasentransformierenden FeZr-Schichten, liegt der Fall etwas schwieriger: Das Wachstum von $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ -Schichten auf 30nm Zr (Kap. 3.2.3) ist dadurch kennzeichnend, daß sich in den Frühstadien kleine Hügelstrukturen auf den Zr-Kristalliten bilden (Abb. 3.28), die dann mit zunehmender Schichtdicke sowohl lateral als auch in der Strukturhöhe anwachsen. Bis ca. 70nm Schichtdicke ist es daher dadurch gekennzeichnet, daß durch Strukturvergrößerung gerade die Zr-Kristallite des Substrates überwachsen werden, wobei die Morphologie im wesentlichen durch das Zr-Substrat geprägt ist – Abb. 3.29. Deutliches Indiz dafür ist, daß bei $\approx 70\text{nm}$ Schichtdicke die beobachtbare laterale Strukturgröße sehr gut mit der Zr-Kristallitgröße übereinstimmt. Im weiteren Verlauf des Wachstums wird offensichtlich die Morphologie zunehmend von den Eigenschaften des $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ -Systems selbst bestimmt, was sich dadurch zeigt, daß die laterale Strukturgröße nicht in Übereinstimmung mit der Zr-Kristallitgröße mit zunehmender Schichtdicke sättigt, und daß bei anderer Schichtzusammensetzung gerade andere typische Strukturgrößen beobachtbar sind (vgl. für Zr/Fe Abb. 3.25). Gleichzeitig nimmt jedoch die Oberflächenrauigkeit – nach anfänglichem starken Anstieg mit der Schichtdicke etwas verlangsamt – weiter zu (Abb. 3.29). Die Höhenzunahme der Kristallitgröße bei gleichzeitiger konstanter lateraler Strukturgröße in den Spätstadien des Wachstums ist ein deutliches Anzeichen für säulenähnliches Wachstumsverhalten. Im Gegensatz dazu wird in amorphen $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Aufdampfschichten ein Sättigungsverhalten von Rauigkeit *und* lateraler Strukturgröße beobachtet [Rei96, May97]. Wachstumsfrühstadien könnten im Fall von FeZr-Schichten insofern für die Spannungsentwicklung verantwortlich sein, als es im Kristallinen möglich ist, einen veränderten Gitterparameter aus den Wachstumsfrühstadien im Sinne einer lokalen Epitaxie in den Rest der Schicht zu propagieren, wie von Cammarata ([Cam94, Koc94], vgl. auch Kap. 5.1.2.4) diskutiert. Will man Zugspannungen mit einem Cammarata-ähnlichen Modell erklären, muß entweder zu irgendeinem Zeitpunkt während des Wachstums, an dem die Schicht am Substrat fixiert wird, eine Ursache vorhanden sein, die den aktuellen Gitterparameter in Substratrichtung vergrößert, und der Rest der Schicht – zumindest lokal – darauf epitaktisch aufwachsen [Koc94], oder dauernd eine Oberflächendruckspannung wirken [Cam94]. Letzteres kann nahezu ausgeschlossen werden, da es theoretische Begründungen für Oberflächenzugspannungen in einfachen Metallen gibt ([Iba97, San99a, San96, San98] und Referenzen darin). Dagegen könnten für eine Gitterparametervergrößerung in den Frühstadien die polymorphe Kristallisation (Volumenverringerung bei Kristallisation) oder Grenzflächeneffekte zum Zr-Substrat verantwortlich sein. Ein deutlicher Hinweis gegen eine Gitterdehnung in Substratrichtung sind jedoch Röntgenmessungen des Gitterparameters, die bereits von H. Geisler ([Gei96], S.44, Abb.3.2.2.6.) in Abhängigkeit von der Schichtdicke durchgeführt wurden, und einen im Vergleich zum Volumen vergrößerten Gitterparameter senkrecht zum Substrat zeigen, was gemäß dem biaxialen Spannungsmodell [Ull86] (Querkontraktion) einem *reduzierten* Gitterparameter in der Schichtebene entspricht. Darüberhinaus werden auf anderen Substraten beim Schichtwachstum für Fe-Schichten ohne polymorphe Kristallisation von anderen Autoren [Thu90] Zugspannungen vergleichbarer Größenordnung wie hier gemessen, so daß – zumindest für die Schichtspätstadien – eine vom Zr-Substrat unabhängige Ursache naheliegt.

¹in Abgrenzung zu langemartigem Wachstum

5.1.2. Modellvorstellungen zum Spannungsaufbau

5.1.2.1. Oberflächenspannungen und Oberflächenenergien

In den folgenden Betrachtungen zum Aufbau der intrinsischen mechanischen Spannungen spielen Oberflächenspannungen und –energien eine entscheidende Rolle, die in der letzten Zeit das Thema mehrerer Übersichtsartikel waren [Cah80, Ver68, Wol85, Koc94, Cam94, Iba97, San99a, How97], so daß hier nur kurz (gemäß *Gibbs*) auf die wesentlichen Unterschiede eingegangen werden soll:

Unter der *Oberflächenenergie* γ wird im folgenden die freie Energie verstanden, die pro Einheitsfläche benötigt wird, um eine neue Oberfläche zu erzeugen, z.B. durch Spalten von Kristallen. Für Festkörper muß davon die *Oberflächenspannung* f unterschieden werden, aus der man die Arbeit berechnen kann, die bei einer Dehnung ϵ einer Oberfläche aufgebracht wird. Der tiefere Grund für beide Größen ist darin zu sehen, daß sich bei einer Dehnung sowohl die Oberfläche, wie auch die Oberflächenenergie verändern. Beide Größen stehen durch die *Shuttleworth*–Gleichung [Shu49] im Zusammenhang

$$f = \gamma + \frac{\partial \gamma}{\partial \epsilon} \quad (5.1)$$

Im Fall von Flüssigkeiten ist $\frac{\partial \gamma}{\partial \epsilon} = 0$; hier wird die Bewegung von Atomen vom Bulk an die Oberfläche nicht behindert. Dementsprechend kann $\frac{\partial \gamma}{\partial \epsilon} = f - \gamma$ als treibende Kraft verstanden werden, Atome an die Oberfläche zu bringen bzw. von der Oberfläche zu entfernen, und damit die Atomdichte an der Oberfläche zu erhöhen oder zu erniedrigen [Iba97], sobald es energetisch günstig ist.

5.1.2.2. Aussagekraft der MD–Simulationen, Mechanismen und Vergleich mit dem Experiment

Die vorgestellten MD–Simulationen (Kap. 4.1) zeigen sicher in einem gewissen Rahmen – im Vergleich zum Experiment – eine stark limitierte Kinetik wegen der geringen abgedeckten Zeitskala, was sich in der großen Defektdichte und den relativ tiefen steilen Gräben äußert. Jedoch sind experimentelle Situationen denkbar, wie z.B. bei sehr tiefer Temperatur [Kel97], in denen die Beweglichkeit ähnlich stark reduziert ist; insofern sind die Simulationen auch experimentell gerechtfertigt. Darüber hinaus ist der Mechanismus des Schließens des Spaltes zwischen zwei Hügeln nachweislich experimentell vorhanden – koaleszierende Hügel beobachtet man in allen STM–Bildern der Aufdampfschichten. Insofern ist er ein Vorschlag zum Aufbau der Zugspannungen, der vor allem auch die experimentell richtige Temperaturabhängigkeit und die Korrelationen mit der Oberflächenstruktur zeigt und auch einer amorphen Natur der Schichten angemessen ist. Im Rahmen der Kontinuumswachstumsmodelle (Kap. 4.5 bzw. C) ergibt sich nun das Bild, daß aus geometrischen Gründen die Partikelanlagerung effektiv an einer – normal zur wirklichen Oberfläche um ξ verschobenen – Oberfläche erfolgt [May97, May99c], was zu Stellen führt, an denen eine derartige Anlagerungsfläche nicht eindeutig definiert werden kann; unterhalb ist keine direkte Partikeldeposition möglich und es entsteht ein Spalt, der sich kollektiv, z.B. durch eine Art viskoses Fließen (vgl. MD–Simulationen) oder auch – im Anschluß daran – diffusiv, schließen wird [Zhu00] (Abb. 5.3). Getriggert wird die Koaleszenz durch das Ausbilden brückenähnlicher Gebilde am Schnittpunkt der virtuellen Depositionsoberflächen (Abb. 5.3 (1)) und einzelne Atome, die sich im wesentlichen durch Oberflächenrelaxation in den Spalt zwischen zwei Hügeln bewegen. Generell führt der Aufbau mechanischer Spannungen in jeder Art von Schichten zu einem extremen thermischen Nichtgleichgewichtszustand. Daher ist es auch wenig hilfreich, anzunehmen, die gesamte Oberflächenenergie der Schicht würde in Spannungen umgebaut, die dann um mehrere Größenordnungen größer als die experimentell ermittelte Spannung würde [vH98]

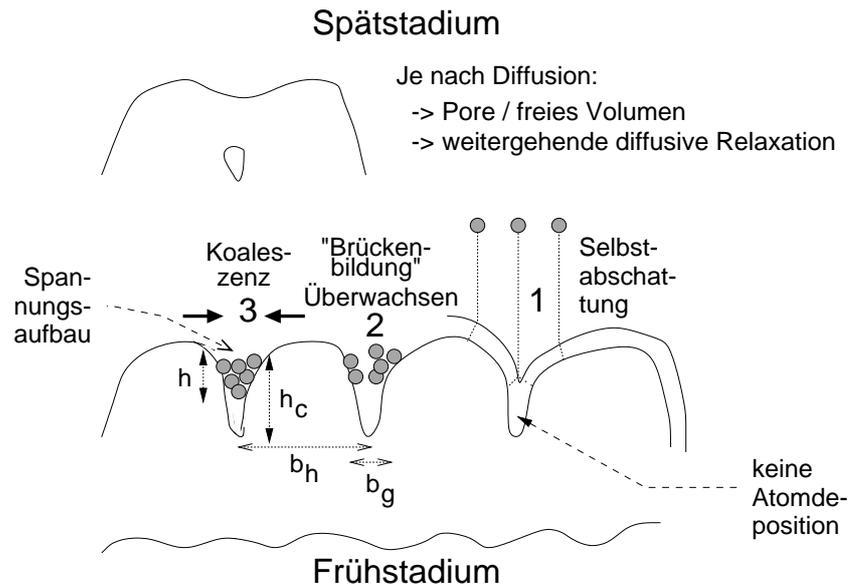


Abbildung 5.3.: Spannungen im Rahmen von Kontinuumwachstumsmodellen.

– im Fall einer derartigen Relaxation würden Oberflächenenergie *und* Spannungen abgebaut. Hinsichtlich der (temperaturabhängigen) Strukturbildungsmechanismen läßt sich für amorphe Schichten aussagen, daß das Wachstum dominiert ist von Oberflächenrelaxationen (wenn sie auch etwas unterschätzt werden, so zeigen es sich dennoch in der Temperaturabhängigkeit der Strukturgrößen) und einer Oberflächeninstabilität (ähnlich der in [May97, May99c, Rai00] vorgeschlagenen): Einmal entstandene Hügel wachsen stärker als die Täler durch Anziehen der Partikel (lokal erhöhte Depositionsrate); Täler entsprechend weniger. Das Überwachsen/Schließen der Täler kann man direkt mit der Dichteveriation senkrecht zum Substrat identifizieren, das in [Rai00] verwendet wurde (nichtlinearer KPZ-Term [Kar86]; siehe auch Kap. 5.1.2.3). Für den von M. Moske [Lai91, Mos97] postulierten Mechanismus des diffusiven Adatomkonzentrationsausgleichs gibt es in diesen Simulationen kein Indiz, was auch wegen der geringen Diffusivität nicht erwartet werden kann. Die eigentlich (ohne feste Randbedingungen) energetisch günstigere Koaleszenz der Hügel durch Volumeneffekte wird im allgemeinen durch die starken dabei entstehenden Spannungen verhindert; dies ist im Nachhinein eine Rechtfertigung dafür, daß in den Kontinuummodellen [May97, May99c] derartige Effekte vernachlässigbar sind. Durch vereinzelte Koaleszenz werden aber eben diese Spannungen erzeugt; es wird ein „Gleichgewicht“ zwischen Spannungsaufbau und Koaleszenz von Hügeln zu erwarten sein. In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu betonen, daß die Spannungen Folge der atomaren Dynamik selbst sind, während die wesentlichen Eigenschaften der Oberflächenmorphologie nicht durch die Spannungen erzeugt werden, sondern durch Diffusion und Selbstabschattung, wenngleich Spannungen die Hügelkoaleszenz beeinflussen, und umgekehrt. Eine *Grinfeld*-Instabilität [Asa72, Gri86, Yan93, Agu98, Ber92] ist also auch hier – wie in den Experimenten (Abschätzung siehe [Mos97]) – als wesentliche Ursache zur Strukturbildung auszuschließen.

5.1.2.3. Modelle zum Zugspannungsaufbau

Das Einfriermodell

Aufgrund einer (in einem gewissen Temperaturbereich) linearen Substrattemperaturabhängigkeit der Sättigungszugspannungen bei amorphen ZrCo und ZrCu-Systemen [Mos88a, Mos89, Din92, Mos97] wurde von M. Moske in Anlehnung an Murbach und Wilman [Mur53] ein lokales Aufheizen bei jedem Depositionsereignis, gefolgt von einem Einfrieren der amorphen Legie-

rung bei einer Temperatur, die der (Oberflächen-)Glastemperatur entspricht, dem ein lokales Abkühlen der Schicht bis auf Substrattemperatur folgt, vorgeschlagen. Dadurch konnten die Meßergebnisse gut reproduziert werden. Jedoch traten bei amorphen CuTi-Schichten Abweichungen auf [Din95, vH98]. Dieses Aufheizen und Abkühlen sollte in der Zeit weniger Phonenschwingungen geschehen [Mos97], da sonst ein derartiger Effekt wegen der guten Wärmeleitung der Schichten unrealistisch ist (er wird deswegen auch von diversen Autoren kritisiert, z.B. [Hof66] und Referenzen darin), indem Oberflächenatome schlagartig ausgedehnt werden (senkrecht zur Schicht – sonst würden im Mittel keine Spannungen erzeugt) und aus kinetischen Gründen nicht mehr relaxieren können. Insbesondere in Gläsern ist ein derartiges Verhalten denkbar [Mos97], jedoch bleibt unklar, weshalb die senkrecht zur lokalen Oberfläche ausgedehnten Atome bei typischen Diffusionswegen von 2 – 3 Atomabständen auf der amorphen Oberfläche [Rai00] nicht wieder relaxieren, insbesondere, da eine lokale „Ausbeulung“ normal zur Oberfläche mit verringerter Dichte im Inneren instabil würde (ein Kollabieren in sich selbst wäre bei positiver Oberflächenspannung (Kap. 5.1.2.4) bei Unterdruck im Innern die Folge). Die so entstehenden Spannungen sollten also insbesondere auch in MD-Modellen beobachtbar sein (insbesondere wegen der geringen Diffusivität), was jedoch nicht der Fall ist, wie sich bei der Simulation kleiner Systeme *ohne* Strukturbildung, die keine wesentlichen Zugspannungen aufweisen, zeigte. Experimentell wurden im Rahmen dieser Arbeit keine temperaturabhängigen Messungen an $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Gläsern durchgeführt, wohl aber an kristallinen FeZr-Schichten (Abb. 3.33). Sie zeigen eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit der Sättigungszugspannungen, was laut Literatur in vielen (kristallinen) Systemen beobachtet wird (z.B. [Thu90, Koc94, Abe84, Hof76, Hof66, Tho89], vgl. auch [Tho77]); hier wird der Spannungsaufbau im wesentlichen gemäß dem Korngrenzenrelaxationsmodell von *Hoffman* ([Dol72] – siehe unten) diskutiert. Der annähernd lineare Zusammenhang ist dann in Wirklichkeit keine Gerade, sondern lediglich Teil einer Exponentialfunktion [Tho89]. Gemäß dem Einfriermodell sollte hier also die Einfriertemperatur bei $\approx 510\text{K}$ liegen, was offensichtlich in keinem direkten Zusammenhang mehr mit der Schmelztemperatur des (kristallinen) FeZr steht ($T_M \approx 1811\text{K}$ [Kit89]). Es wäre daher die Deutung der Einfriertemperatur als Temperatur, ab der keine Oberflächenrelaxationen mehr möglich sind, notwendig. Jedoch kann das vorliegende Modell nicht erklären, weshalb eine Korrelation von Aufrauung und Zugspannungseinsatz (Kap. 3.1.1, [Din95, vH98, Gey98]) und ein ähnlicher Spannungsverlauf im Polykristallinen zu beobachten ist. Eine gemeinsame Ursache im Amorphen und Kristallinen scheint wegen der Ähnlichkeit der Phänomene naheliegend.

Das Korngrenzenrelaxationsmodell nach *Hoffman*

Geht man davon aus, daß es zwischen den Körnern des Durchmessers R_C eines polykristallinen Films einen Misfit Δl gibt, das durch nicht genauer spezifizierte Prozesse relaxiert, kann man die Spannung im Film gemäß *Hoffman* [Dol72, Hof76, Hof66, Tho89] mit dem Biaxialmodul B berechnen:

$$\sigma = B \frac{\Delta l}{R_C} \quad (5.2)$$

Da die Dynamik der ablaufenden physikalischen Prozesse, insbesondere während kontinuierlicher Schichtdeposition [Doe88], hier jedoch nicht weiter spezifiziert bzw. nur an stark vereinfachten Modellpotentialen abgeschätzt werden, ist das Modell zwar zur quantitativen Beschreibung brauchbar, jedoch werden die eigentlich interessanten physikalischen Aspekte (hinsichtlich der Ursachen der Entstehung) hinter einem Misfit verborgen. Will man dieses Modell physikalisch sinnvoll verwenden, muß also ein realistischer Relaxationsprozeß spezifiziert werden (vgl. [Nix99] – siehe unten).

Modell einer kontinuierlichen Hügelkoaleszenz

Die Experimente und MD-Simulationen (Kap. 5.1.2.2) schlagen als wesentlichen Zugspannungsmechanismus eine dauernde Hügelkoaleszenz vor, bei der der Spalt der Breite b_g (Abb. 5.3) durch eine kollektive Bewegung mehrerer Atome teilweise geschlossen wird. Dabei handelt es sich um ein dynamisches „Gleichgewicht“ zwischen Zugspannungsaufbau und Koaleszenz. Grundsätzlich bieten sich zur Abschätzung energetische Betrachtungen und Kräftegleichgewichte an. Energetische Argumente werden in der Literatur zahlreich zur Abschätzung der *Maximalspannungen* in Schichten verwendet, wobei meist in Analogie zur *Griffith-Bruchtheorie* [Gri20, Zar91] und zur Behandlung der *Grinfeld-Instabilität* [Asa72, Gri86, Yan93, Jes93, Agu98] (lokal) vorgegangen wird (siehe auch [Tho99, Nix99]). Zugrunde liegt die Approximation der Täler (Abb. 5.3) durch eine Halbellipse mit der Hügelhöhe ($h_C \approx R_C/2$ – Näherung als Halbkugeln) als der einen und der typischen Spaltbreite $b_g = 2r_g$ als der anderen Hauptachse zur Berechnung des Spannungsfeldes σ_T bei bekannter Schichtverspannung σ [Ing13, Gri20]:

$$\sigma_T \approx \sigma (1 + R_C/r_g) \approx \sigma R_C/r_g \text{ für } R_C \gg r_g \quad (5.3)$$

Damit ein Spalt im Tal zwischen zwei Hügeln, der zum Teil koalesziert ist, stabil ist, ist es notwendig, daß bei infinitesimaler Veränderung kein Energiegewinn (Summe aus elastischer und Oberflächenenergie) erfolgt. Die *Griffith-Theorie* gibt daraus als kritische Schichtspannung

$$\sigma_C = 2 \sqrt{\frac{E \gamma}{(1 - \nu^2) \pi R_C}} \quad (5.4)$$

an, wenn man in erster Näherung annimmt, daß die Schicht effektiv unbeweglich auf das Substrat gebunden ist (*plane strain*). Für den Fall von $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ ergibt sich für die Spätstadien bei Raumtemperatur mit $R_{C \max} = 19 \text{ nm}$ [Rei96, May97], $E = 85 \text{ GPa}$ [Mül96], $\nu = 0.4$ (typisch für Gläser) und $\gamma = 1.75 \frac{\text{N}}{\text{m}}$ [Eus98] eine Spannung von $\sigma_C = 3.44 \text{ GPa}$ als maximal mögliche Spannung in der Schicht. Die gemessenen Zugspannungen sind deutlich kleiner, so daß eine Ribbildung im Sinne der *Griffith-Theorie* die Schichtspannungen nicht begrenzt; insbesondere sind die Gräben zwischen den Hügeln für die gemessenen Schichtspannungen keine Art Risse. Auch bei der Approximation der Hügelstrukturen durch realistischere Zykloiden ([Nix99]) ergeben sich deutlich zu große Schichtspannungen. Die Ursache dafür ist darin zu sehen, daß von einem „statischen“ Zuschnappen der Spalten ohne jegliche atomare Beweglichkeit und Umordnung ausgegangen wird. Realistischer ist daher, von einem Modell auszugehen, das annimmt, daß

- die Atome im Spalt kollektiv durch einen flüssigkeitsähnlichen Prozeß angelagert werden (vgl. [Zhu00, Jen99])
- sich ein Kräftegleichgewicht zwischen den Atomen im Spalt und den Hügeln einstellt unabhängig von den Spannungen vor der Hügelkoaleszenz
- eine weitergehende Hügelkoaleszenz durch die starken dabei entstehenden Spannungen verhindert wird (stationäres Gleichgewicht zwischen Hügelkoaleszenz und Spannungsaufbau)
- die Schicht annähernd stationär mit einer Zykloid-ähnlichen Oberflächenmorphologie wächst, d.h. daß die Oberflächenatome auf den Hügeln stets spannungsfrei sind und die gesamten Schichtspannungen in den Tälern konzentriert sind [Chi93, Gao99]
- die Spalten zwischen den Hügeln nicht sehr tief sind (typischerweise in der Größenordnung der Hügeldurchmesser – vgl. [Rei96, May97])
- die Hügel lateral fest mit dem Rest der Schicht verbunden sind

- die Spalten im Dreidimensionalen in konzentrischen Kreisbögen um die Hügel mit kreisförmigen Schnittflächen (mit dem Radius $\frac{R_C}{2}$ – Abb. 5.4) angeordnet sind, so daß der Oberflächenanteil der Spalten der Breite b_g pro Hügel für $b_g \rightarrow 0$ gerade $\frac{1}{2} \frac{2\pi(R_C/2) b_g}{(R_C/2)^2 \pi} = \frac{2b_g}{R_C}$ beträgt. Im Zweidimensionalen ist dies entsprechend $\frac{b_g}{R_C}$

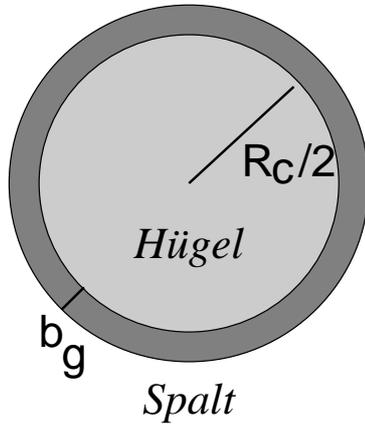


Abbildung 5.4.: Flächenanteile von Hügeln und Spalten.

Schließt sich ein Teil des Spaltes, wird der Öffnungswinkel zwischen zwei Flanken der Hügel und der neugebildeten Oberfläche im Spalt 0° betragen (Abb. 5.3), da die Oberflächenspannungen gleich sind, und kein Grenzflächenbeitrag (Material im Spalt \leftrightarrow Hügelmaterial) zu erwarten ist. Approximiert man die Hügelkoaleszenz also durch eine kontinuierliche Ausbildung einer neuen Oberfläche im Spalt mit Halbkugelform (Radius $b_g/2$) und geht man (gemäß Kap. 5.1.2.2) von einem flüssigkeitsähnlichen kollektiven Prozeß während der Koaleszenz aus, erhält man den hydrostatischen Druck [Lan66, Lan65]

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = p = \frac{2\gamma}{b_g} \quad (5.5)$$

direkt unter der neu gebildeten Oberfläche. Mit einem geeignet gewählten Elastizitätsmodul M (die Betrachtungen hier sind unabhängig davon, ob $M = E$ oder $M = B$, etc.) entspricht ihm gerade eine Dehnung von

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = p/M = \frac{2\gamma}{b_g M} \quad (5.6)$$

Ist aus kinetischen Gründen beim Überwachsen keine atomare Umlagerung möglich (das ist eigentlich gerade die Grundlage des *Einfriermodell* nach M. Moske), werden also Zugspannungsbereiche in die Schicht eingebaut mit der mittleren Dehnung (in der Schicht) entsprechend den Oberflächenanteilen (Dehnung und Oberflächenanteil)

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{2\gamma}{b_g M} \cdot \frac{2b_g}{R_C} = \frac{4\gamma}{M R_C} \quad (5.7)$$

Somit ergibt sich die mittlere Schichtspannung als

$$\langle \sigma \rangle = \frac{4\gamma}{R_C} \quad (5.8)$$

Mit dem gleichen Argument und dem vorgeschlagenen Druckspannungsmechanismus (Kap. 5.1.2.4) könnte man im Fall der Hügel die Erzeugung von Druckspannungen im Film erwarten, jedoch gibt es einen wesentlichen Unterschied: Im Fall der Hügel ist zum einen wegen der Spalten eine Spannungsrelaxation denkbar und zum anderen wird sich ein dynamisches Gleichgewicht von Zugspannungen und Koaleszenz einstellen, so daß die Druckspannungen in den Hügeln unabhängig von deren Größe durch den Zugspannungsmechanismus eliminiert werden: Der Grund ist eine Art Gleichgewicht zwischen Hügelkoaleszenz und Zugspannungsaufbau, das sich stets einstellen wird, da alle anderen Zustände im System instabil sind (zwei Hügel unter Druckspannungen mit einem tiefen, schmalen Spalt dazwischen können nicht stabil sein, außer sie koaleszieren teilweise unter Zugspannungsaufbau). Mit diesem Argument ist es übrigens nicht mehr nötig, in den experimentellen Ergebnissen Zug- und Druckspannungen zu

separieren (wie z.B. in [Mos88a]).

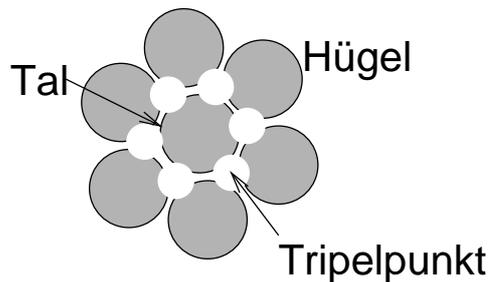


Abbildung 5.5.: Tripelpunkte und Täler der amorphen Oberfläche.

Die obige Herleitung setzt voraus, daß es sich bei der Koaleszenz um die Schließung von Gräben handelt, die durch einen einzigen Krümmungsradius (und einen zweiten unendlich großen senkrecht dazu) definiert sind. Alle experimentellen STM–Untersuchungen zu amorphen Schichten zeigen jedoch ein hexagonalähnliches Muster von Hügeln, für das „Tripelpunkte“ (Abb. 5.5) charakteristisch sind, mit zwei Hauptkrümmungsradien, die annähernd gleich sind. Da ihr Anteil in etwa gleich groß wie der der reinen Täler ist, wird der Ausdruck für den hydrostatischen Druck (Gl. 5.5) mit dem Mittelwert der Summe der Hauptkrümmungsradien (Faktor 1.5) multipliziert, so daß sich schließlich folgende Gleichung zur Abschätzung der Zugspannungen ergibt:

$$\langle \sigma \rangle = \frac{6\gamma}{R_C} \quad (5.9)$$

Somit ist also über R_C und Gleichung 4.15 ein direkter Zusammenhang mit den Simulationsparametern der Kontinuumsgleichungen hergestellt. Der funktionale Zusammenhang $\langle \sigma \rangle \propto \frac{1}{R_C}$, der hier vorhergesagt wird, konnte an CuTi und CoTb–Schichten experimentell nachgewiesen werden [Gey98]. Genaugenommen wird in obiger Herleitung das „alte“ *Korngrößenrelaxationsmodell* von Hoffman [Dol72] durch die Annahme eines genau definierten Relaxationsmechanismus konkretisiert, der wiederum die Idee des *Einfrüermodells* als kinetische Restriktion enthält. In der nachfolgenden Tabelle sind Modellvorhersagen und experimentelle Ergebnisse (unter anderem aus [Mos88a, Din92, Din95, Rei96, May97, Gey98], Kap. 3.1.1) gegenübergestellt. Die Hauptunsicherheit liegt in der Bestimmung der Oberflächenenergie; sie wurde aus Messungen / Rechnungen aus [Eus98] bei der jeweiligen Schmelztemperatur mit dem angegebenen Temperaturkoeffizienten auf 273K extrapoliert. Bei Legierungen wurde gemäß der typischen Stöchiometrie unter Wichtung des Oberflächenanteils aufgrund der unterschiedlichen atomaren Größe gemittelt, was sicher wegen Legierungseffekten problematisch ist. Im Fall der CuTi und CoTb–Schichten wird ein gleicher Anteil beider Atomsorten angenommen.

System	R_C /nm	$\sigma_{Exp.}$ /GPa	γ /(N/m)	$\sigma_{Mod.}$ /GPa	Bemerkung
Zr ₆₅ Al _{7.5} Cu _{27.5}	19	0.58	1.739	0.55	
CuTi	11	1.0	1.793	0.98	für alle CuTi–Mess.
CoTb	10	0.7	1.276	0.76	für alle CoTb–Mess.
Zr ₃₅ Co ₆₅	9.2	≈ 1.2	2.117	1.38	extrapoliert

Bis auf ZrCo ist die Übereinstimmung sehr gut; hier wurde jedoch die Spannung nicht bei exakt derselben Komposition, sondern bei Zr₂₀Co₈₀ gemessen, so daß darin die Ursache zu sehen ist. Insbesondere ergeben sich sowohl für stark unterschiedliche Oberflächenenergien und Korrelationslängen stets die richtigen Spannungen.

5.1.2.4. Mechanismus des Druckspannungsaufbaus

Die Experimente zum Spannungsaufbau in amorphen Zr₆₅Al_{7.5}Cu_{27.5}–Schichten zeigen in einem weiten Dickenbereich (20nm bis 200nm) einen deutlichen Druckspannungsaufbau, der in den MD–Simulationen – wenn überhaupt, dann nur andeutungsweise – bei einer Temperatur von 0.16, beobachtet werden kann (Abb. 3.2 bzw. 4.12); hierbei nimmt die Kraft pro Einheitsbreite annähernd linear mit der Schichtdicke zu. Zur Erklärung dieser *Druckspannungen* wurde im Fall

von ZrCo-Schichten [Mos88a, Mos89, Din92, Mos97] – in Anlehnung an [May68, Abe85, Abe86] – ein Inselwachstum auf dem Substrat und darauffolgendes Koaleszieren vorgeschlagen, das hier jedoch offensichtlich ausscheidet, da die STM-Messungen spätestens ab 5nm Schichtdicke [May97, May98] zusammenhängende Schichten zeigen, die Spannungen jedoch in einem viel größeren Dickenbereich *während des gesamten Wachstums* entstehen. Mit dem möglicherweise vorhandenen Inselwachstum fällt vielmehr der deutliche *Zugspannungsaufbau* zum Beginn des Schichtwachstums zusammen (Kap. 5.1.2.5); generell würde man ohnehin bei Inselkoaleszenz *Zugspannungen* erwarten [Nix99]. Eine andere verwandte Möglichkeit der Erklärung von Druckspannungen wäre, zu argumentieren, daß die Atome, die auf Hügeln der amorphen Schicht angelagert werden, aus Gründen der Oberflächenenergie mit einem reduzierten Abstand angelagert werden, so daß die Hügel – was die Dehnung betrifft – komprimiert sind, und daher beim Zusammenwachsen eine entsprechende Druckspannung erzeugen [Mos97]. Dies kann jedoch deswegen ausgeschlossen werden, da amorphe Schichten, die bei Raumtemperatur und 373K aufgedampft wurden, sogar leicht größere Druckspannungen im mittleren Schichtdickenbereich zeigen, während sich die Oberflächenmorphologien – insbesondere die Krümmungsradien der Hügel – sehr stark unterscheiden: Die Schicht, die bei 373K hergestellt wurde, ist viel glatter als die bei Raumtemperatur. Ein Modell, das den Druckspannungsaufbau der $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schichten erklären soll, muß zum einen einen Mechanismus vorschlagen, der während des gesamten Schichtwachstums wirkt, um den linearen Verlauf mit der Schichtdicke erklären zu können, weitgehend unabhängig von der Oberflächenmorphologie sein (da die Druckspannungen weitestgehend morphologieunabhängig sind [Mos88a, vH98], Kap. 3.1.1) und zum anderen der amorphen Natur der Schicht gerecht werden. *Cammarata* und *Koch* [Cam94, Koc94] haben für einen kontinuierlichen Druckspannungsaufbau in *kristallinen* Schichten einen oberflächenspannungsinduzierten Mechanismus vorgeschlagen, bei dem bei einer charakteristischen Schichtdicke d_0 in den Frühstadien die Schicht – durch die Oberflächenspannung f komprimiert – an das Substrat fixiert wird. Bei weiterem Wachstum wird dem darauf deponierten Film gerade die Struktur (und damit die Dehnung) der fixierten Schicht aufgezwungen. Zur Bestimmung der Spannung dient der Vergleich mit dem spannungsfreien Referenzzustand bei der jeweiligen Dicke. Bei großen Dicken ist der Einfluß der Oberflächenspannung vernachlässigbar, und man mißt gerade die Spannung, die zur Dehnung bei der Fixierung auf dem Substrat gehört. Für diese Dehnung ϵ_0 gilt aus Gründen des Kräftegleichgewichts mit der (als isotrop betrachteten) Oberflächenspannung f und dem Biaxialmodul $B = E / (1 - \nu)$

$$B \epsilon_0 d_0 = f \quad (5.10)$$

und daher für die Druckspannung σ im Fall großer Schichtdicken

$$\sigma = f/d_0 \quad (5.11)$$

Dieses Modell wurde in unveränderter Form bereits von *U. v. Hülsen* auf das Wachstum von CuTi-Schichten angewandt; hierbei ergeben sich für die Oberflächenspannung Werte, die von vernünftiger Größenordnung, aber zu klein sind. Auch sind weder Aussagen zum Fixierungsmechanismus der Schicht am Substrat möglich (die Anfangsstadien des Schichtwachstums sind auch hier *nicht* spannungsfrei), noch ist klar, wie die Dehnung in einer amorphen Schicht während des Wachstums von Lage zu Lage übertragen wird. Eine grundlegende implizite Annahme des *Cammarata*-Modells für Druckspannungen ist nämlich, daß das Schichtwachstum aufgefaßt werden kann als ein Massivfestkörper, bei dem die Oberflächenspannung angreift (so wird die Abweichung vom massiven Zustand berücksichtigt), und nur die Höhe ein variabler Parameter ist, wobei der Festkörper in sich homogen ist, d.h. insbesondere sind Dichte und Spannungsverteilung bei fester Dicke höhenunabhängig. Im atomaren Bild bedeutet dies, daß jede Lage fest mit den Lagen darunter und darüber verbunden ist, und vor allem hinsichtlich Spannung und Dehnung –

zumindest statistisch – gleich den umgebenden Lagen ist. Dies gilt vor allem auch für die oberste atomare Lage, die also immer so auf der darunterliegenden aufwachsen muß, daß sie eine gleiche Dehnung und Spannung wie die darunterliegende zeigt. Für kristalline Schichten wird dies im allgemeinen – zumindest auf einzelnen Kristalliten – der Fall sein, da sowohl im Innern, als auch an der Oberfläche die Atompositionen fest definiert und energetisch – im Vergleich zu den Positionen dazwischen – stark begünstigt sind. Im Amorphen dagegen, ist es durchaus denkbar – ja sogar im Falle großer Spannungen zu erwarten – daß die oberste Lage nicht im gleichen Spannungszustand, wie der Rest, aufwächst. Dies konnte auch durch eine Molekulardynamik-Simulation (vgl. Kap. 4.1), bei der auf eine gedehnte Schicht ($N = 2439$, $\sigma = -0.0705215$ (Lennard-Jones-Einheiten)) weiter „aufgedampft“ wurde ($N = 4393$, $T = 0.14$, $\sigma = +0.0223268$) gezeigt werden: Eindeutig wird die Dehnung, die durch die untere Schicht vorgegeben ist, beim Aufdampfen *nicht* in die daraufgewachsene Schicht propagiert. Dies ist auch verständlich, bedenkt man, daß auf der amorphen Oberfläche eine Vielzahl von energetisch gleichwertigen Konfigurationen möglich sind, so daß nicht zu erwarten ist, daß eine energetisch ungünstigere verspannte Konfiguration eingenommen wird. Das *Cammarata*-Modell kann also im Amorphen zwangsläufig nur lokale Gültigkeit direkt beim Anlagern der Atome an der Oberfläche besitzen, d.h. für die Anlagerung der obersten Schichtlagen im Vergleich zu einem massiven Festkörper in Analogie zur oberflächenspannungsinduzierten Oberflächenrekonstruktion im Fall kristalliner Festkörper. Geht man von einem völlig homogenen amorphen massiven Gleichgewichts-Festkörper aus, in dem die Oberflächenatome genauso wie im Festkörperinnern angeordnet sind, ist dies für die obersten Schichtlagen möglicherweise nicht der energetisch günstigste Zustand, da z.B. unter Oberflächenspannungseinfluß eine Dichteerhöhung an der Oberfläche die Energie reduzieren kann [Cam89, Cam92b, Cam92a, Cam94, Iba97, Iba99, Dah00, Bac97, Cam00]. Den Gleichgewichtszustand einer Oberflächenlage der Dicke h kann man durch Minimierung der Summe aus elastischer Energie $B h \epsilon^2$ (Summe aus Anteil in x - und y -Richtung) und der Änderung der Oberflächenenergie durch veränderte Dichte $2(f - \gamma) \epsilon$ (f bezeichnet die Oberflächenspannung, γ die Oberflächenenergie) bestimmen, woraus sich ergibt:

$$\epsilon = (f - \gamma)/(B h) \quad (5.12)$$

Dabei wurde angenommen, daß – im Gegensatz zum Kristallinen – die „Grenzfläche“ zum Rest der Schicht energetisch gleichwertig bleibt wegen einer Vielzahl von energetisch ähnlichen Konfigurationen im Amorphen. Nimmt man nun an, daß die modifizierte Oberflächendehnung beim Weiterwachsen der Schicht aus kinetischen Gründen nicht mehr verändert wird, erwartet man einen Spannungsaufbau, der linear mit der Schichtdicke zunimmt mit der Kraft pro Einheitsbreite

$$\tilde{F}(d) = (f - \gamma) \frac{d}{h} \quad (5.13)$$

h wird dabei von der Größenordnung der atomaren Höhenmodulationen im STM-Bild (typ. 1nm – vgl. Abb. 5.9) sein; mit einer Zugspannung von $\approx 0.17\text{GPa}$ (Abb. 3.2) ergibt sich damit im Fall von $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$: $f - \gamma \approx 0.17 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, was vernünftig erscheint, da im Fall der meisten Metalle f nur wenig größer als γ ist, und Werte in dieser Größenordnung typisch sind [Iba97, Iba99]. Da man davon ausgehen kann, daß auch die günstigen atomaren Konfigurationen stark von der Legierungskomposition abhängen werden, wäre auch qualitativ eine deutliche Kompositionsabhängigkeit der anfänglichen Druckspannungen [vH98] zu verstehen; leichte Temperaturabhängigkeiten könnten durch Relaxationsprozesse oder unterschiedliche Beweglichkeit der obersten Atomlage bei weiterer Schichtdeposition erklärt werden. Darüberhinaus sind in Wachstumsfrühstadien (Kap. 3.2.4 – nahezu spannungsfreies Wachstum von FeZr auf Zr) wohl Substrateffekte dominant. In diesem Rahmen soll noch erwähnt werden, daß die vorgeschlagene oberflächenspannungsinduzierte Modifikation der atomaren Konfigurationen Ähnlichkeit mit

qualitativen Vorschlägen aus der Gruppe *Hellman* zum Wachstum amorpher TbFe-Schichten besitzt [Hel91, Hel94].

5.1.2.5. Zugspannungen zu Beginn des Schichtwachstums

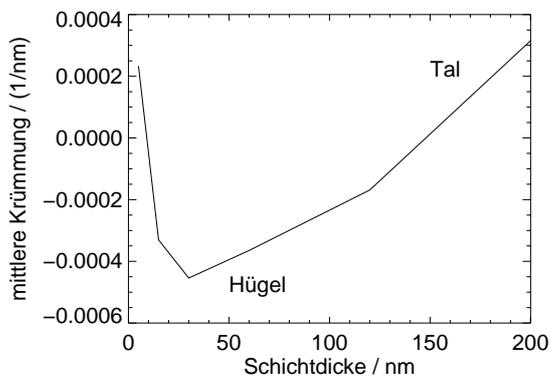


Abbildung 5.6.: Auswertung mittlerer Schichtkrümmungen zu Messungen von [Rei96].

werden konnte [May97, May98]. Zwar ist Graphit wegen seiner schlechten Benetzbarkeit sicher ein Extremfall eines Substrates, jedoch konnte bei früheren experimentellen Spannungsmessungen von ZrCo auf einkristallinem SiO₂ durch Widerstandsmessungen anfängliches Inselwachstum gezeigt werden [Mos88a], was folglich wegen der Ähnlichkeit der Systeme auch hier erwartet werden kann. Insbesondere konnte selbst im Fall von Zr₆₅Al_{7.5}Cu_{27.5}-Schichten auf (oberhalb der Glastemperatur) relaxiertem Zr₆₅Al_{7.5}Cu_{27.5} [Rei96] anfängliches inselähnliches Wachstum beobachtet werden. Ursache könnten schlicht kinetisch-energetische Argumente der atomaren Anlagerung sein: Die ersten Atome, die deponiert sind, werden sich in den stabilen Plätzen anlagern; zusätzliche Atome werden durch Attraktion aus der Dampfphase direkt an die Positionen der bereits angelagerten Atome bewegt, weswegen eine Art intrinsisches Inselwachstum die Folge sein wird [She73]. Das Maximum der Zugspannungen kann dann bei der vollständigen Inselkoaleszenz erwartet werden [Koc94], die im Fall der Deposition auf materialeigenem Substrat nicht im STM beobachtet werden kann (was auch die Abwesenheit der anfänglichen Zugspannungen von Zr₆₅Al_{7.5}Cu_{27.5} auf relaxiertem Zr₆₅Al_{7.5}Cu_{27.5} in Abb. 3.2 erklären könnte). Je nach Misfit können dabei die Spannungen sehr groß werden [Nix99, Koc94], so daß die gemessenen Werte durchaus erreichbar sind. Ein deutliches Indiz für diese Behauptung ist der Verlauf der mittleren Schichtkrümmung, der aus den STM-Messungen von Zr₆₅Al_{7.5}Cu_{27.5} auf relaxiertem Zr₆₅Al_{7.5}Cu_{27.5} [Rei96] bestimmt wurde, und gerade im Fall vom anfänglichen Zugspannungsmaximum ein Minimum in der Krümmung (d.h. Dominanz von Hügeln über die Täler) zeigt (Abb. 5.6). Konsistent wäre ein derartiges Bild auch mit der Tatsache, daß von Anfang an ein Spannungsaufbau beobachtet wird, im Gegensatz z.B. von Messungen an kristallinen Systemen [Koc94], bei denen – im Gegensatz zu amorphen (mangels Gleitebenen [Zar91]) – ein Spannungsabbau durch Gleiten kleinster Kristallite auf Substraten („liquid-like behaviour“) möglich ist [Koc94]. Darüber hinaus sind weitere Beiträge, wie chemische Reaktionen von Zr mit SiO₂ [vH98] und Substratverbiegung durch die Kapillarkräfte der Inseln, wie in [Spa96] diskutiert, denkbar. Eine Modifizierung der Oberflächenspannung des Si-Substrats durch die aufgedampften „Adsorbate“ als Ursache der Spannungen, wie z.B. in [San99b, San98] diskutiert, kann hier wegen der größeren Schichtdicken ausgeschlossen werden.

Die Frühstadien des Zr₆₅Al_{7.5}Cu_{27.5}-Schichtwachstum zeichnen sich durch deutliche Zugspannungen aus. Generell ist es etwas problematisch, die Ursache der Zugspannungen zu Beginn des Schichtwachstums genauer zu identifizieren, vor allem, weil die Charakterisierung mit Rastertunnelmikroskopie nicht möglich ist (keine Leitfähigkeit des SiO₂ bzw. Si). Im Zusammenhang mit Messungen auf leitfähigen Substraten sind jedoch beschränkt Aussagen möglich, die im folgenden dargestellt werden sollen: Der Bereich des Spannungsaufbaus fällt ziemlich genau mit dem Dickenbereich zusammen, bei dem im Fall von Zr₆₅Al_{7.5}Cu_{27.5}-Schichten auf Graphit ein Koaleszenzphänomen beobachtet

5.1.2.6. Lokale Druck- und Zugspannungsschwankungen im Amorphen

Was die lokalen Druck- und Zugspannungsschwankungen betrifft, können die Molekulardynamiksimulationen helfen, die – betrachtet man die Kinetik des Aufwuchsprozesses durch viele direkt aufeinanderfolgende atomare Konfigurationen – folgendes Bild nahelegen: Auf der amorphen Oberfläche gibt es – ähnlich wie auf einer kristallinen – für die zu deponierenden Atome energetisch ausgezeichnete Plätze, die jedoch irregulär auf der Oberfläche angeordnet und auch nicht alle gleichwertig sind [Zar91]. Dies gilt für alle amorphen Systeme, unabhängig von der Ursache für die energetische Bevorzugung einzelner Plätze, z.B. durch Nahordnungstendenzen oder spezielle geometrisch begünstigte Konfigurationen. Diese Plätze werden bei der Deposition zuerst eingenommen werden. Da sie jedoch statistisch über die Oberfläche verteilt sind, werden zwischen den Atomen, die energetisch günstig deponiert wurden, statistisch verteilte Abstände entstehen, und damit – wegen der zusätzlichen Oberflächen zwischen den Atomen und vor allem bei der Deposition neuer Atome auf die Schichtoberfläche – ein energetisch etwas ungünstiger Zustand. Die zusätzliche Oberfläche kann sich nun auf zweierlei Weisen reduzieren, sobald dies energetisch günstig ist, nämlich indem die Atome sich unter Aufbau von Zugspannungen aufeinander zubewegen, oder indem in den Spalt zusätzliche Atome unter Druckspannungsaufbau angelagert werden.

5.1.3. Temperaturabhängige Spannungen in Zr/Fe₉₄Zr₆-Schichten

Die mit zunehmender Temperatur abnehmenden Zugspannungen in den Spätstadien des kristallinen Wachstums von Fe₉₄Zr₆-Schichten auf Zr (Kap. 3.2.4) können in Analogie zu zahlreichen Untersuchungen an teils vergleichbaren Systemen in der Literatur (z.B. [Koc94, Thu90]) auf eine mit der Temperatur zunehmende laterale Dimension der Körner und der damit verbundenen Reduktion der Korngrenzendichte zurückgeführt werden. Eine derartige Temperaturentwicklung der lateralen Korngrößen wurde zwar hier nicht im STM nachgewiesen, jedoch wird – analog zum Wachstum amorpher Schichten [Rei96, May97, vH98, Gey98] und wie bei den Simulationen zum Wachstum von Si auf Si(100) (Kap. 4.7) – durch eine Erhöhung der Beweglichkeit und damit der typischen Diffusions- und Nukleationslänge eine erhöhte laterale Strukturgröße zu erwarten sein. Interessanter ist der deutliche Druckspannungsaufbau in den Frühstadien des Schichtwachstums (Abb. 3.31) in einem Dickenbereich, der ebenfalls mit steigender Temperatur zunimmt, vor allem, weil die gemessenen Druckspannungen deutlich höher, als in vergleichbaren Untersuchungen in der Literatur sind [Thu90]. Der Schlüssel zu ihrer Interpretation liegt in den Augermessungen in Abb. 3.34, die – trotz gleicher nomineller Fe₉₄Zr₆-Schichtzusammensetzung und Schichtdicke – eine deutliche Anreicherung von Zr an der Schichtoberfläche mit zunehmender Temperatur (vor allem bei Temperaturen, die höher als 373K sind) zeigen. Da Probleme bei der Ratenkontrolle beim Aufdampfen ausgeschlossen werden können (die Schichten wurden nicht der Reihe nach mit zunehmender Temperatur aufgedampft; jede auf ein neues Substrat), bleibt als einzige Interpretation, daß das leichtbewegliche Fe offensichtlich während des Schichtwachstums in das Zr-Substrat eindiffundiert. Dies kann auch das Entstehen der großen Druckspannungen erklären. Ein derartiges Verhalten von Schichtpaketen von links im Periodensystem stehenden Übergangs- oder Edelmetallen und rechts im Periodensystem stehenden Übergangsmetallen bildet gerade die Grundlage für Festkörperamorphisierungsreaktionen, die am System Au-La entdeckt wurden [Sch83], und insbesondere auch in Systemen wie Zr/Co (z.B. [Sch93]), Zr/Ni (z.B. [Hol90]) und Zr/Fe (z.B. [Ott91]) auftreten. Der Bildung einer amorphen Phase im Grenzflächenbereich liegt hier die schnelle Diffusion der einen Komponente in der anderen und eine hohe negative Mischungsenthalpie zugrunde (für Details sei auf [Sam94] verwiesen). Zwar konnte von H. Geisler [Gei96] bei Raumtemperatur eine wesentliche Diffusion von Fe in Zr ausgeschlossen werden, und als typische Reaktionstemperatur ist 573K bekannt [Sam94], jedoch spielen Kristallfehler des Zr, insbesondere Korngrenzen, Korngrenzentrippelpunkte [Sam88b], teilweise

schon Versetzungen und Punktdefekte [Sch93] für die Diffusion eine wesentliche Rolle. Aufgrund dieser Defekte kann die Diffusion um Größenordnungen schneller als im idealen Kristall sein [Ott91]. Wegen des sehr rauhen und feinkörnigen Zr-Substrats wäre also das Eindiffundieren während der Deposition von Fe in Korngrenzen eine plausible Erklärung für den beobachteten Druckspannungsaufbau (vgl. [Mos95]) zusammen mit der Anreicherung der Schicht an Zr und der Verschiebung der Schichtdicke, ab der ein Zugspannungsaufbau einsetzt, mit der Temperatur zu größeren Dicken (entsprechend einer erhöhten Zr-Konzentration). In der Diplomarbeit von A. Grob [Gro99] konnte nämlich gezeigt werden, daß die Schichtdicke, ab der ein Zugspannungsaufbau beginnt, mit der Zr-Konzentration skaliert. Die RHEED-Messungen (Abb. 3.36) und *ex situ*-Röntgenmessungen Abb. 3.35 zeigen, daß dennoch Kristallisation einsetzt.

5.1.4. Externe Spannungen – Bruchverhalten

Die SEM-Messungen an Bruchflächen amorpher $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Aufdampfschichten (Abb. 3.3) zeigen nahezu periodische Intensitätsmodulationen in Streifen senkrecht zum Substrat mit einer typischen Wellenlänge von (19 ± 1.5) nm, die erstaunlich gut mit der typischen lateralen Strukturgröße, die im STM beobachtbar ist ((19 ± 0.5) nm, Abb. 5.1), zusammenpaßt, so daß ein Zusammenhang nahe liegt. Jedoch scheint die Interpretation als Wachstumssäulen, die vor allem in [Gey98] diskutiert wurde, zumindest für die hier im SEM nachweisbaren Modulationen nicht angemessen, denn wie STM-Messungen zeigen (siehe Abb. 3.2 und 5.1), liegt mindestens bis 200nm Schichtdicke ein nahezu glattes Wachstum vor, so daß dort etwaiges Säulenwachstum ausgeschlossen werden kann – gemäß dieser Interpretation sollten also die Intensitätsmodulationen nur in etwa auf der Hälfte der Schichtdicke beobachtbar sein, was nicht der Messung entspricht. Es liegt vielmehr nahe, die beobachtete Morphologie im Zusammenhang mit dem Bruchprozeß selbst zu sehen, der offensichtlich durch die Schichtmorphologie, die wiederum durch das Wachstumsverhalten bestimmt ist, geprägt ist. Vor allem im Zusammenhang mit den Diskussionen zu den durchgeführten MD-Simulationen (Kap. 5.1.2.2 bzw. 5.1.2.3) liegt eine Deutung im Sinne der Griffith-Bruchtheorie [Gri20] nahe. Die tiefen Gräben der Oberflächenprofile kann man als Mikrorisse auffassen, die sich unter Spannungsfeldern während des Bruchvorganges ins Schichtinnere ausdehnen. Alternativ könnte man von Kaskaden von Mikrorissen in einer Reihe senkrecht zur Schicht ausgehen, die im Film selbst zwischen den Hügeln durch den Wachstumsprozeß generiert worden sind, und sich beidseitig bei angelegter Spannung ausdehnen. Bei der vorliegenden Schicht wurde die Rückseite des Substrats mit einem Glasschneider angeritzt, und das Substrat/Schichtpaket ausgehend von der Rückseite des Substrates durch Krafteinwirkung von oben in Richtung der Substratrückseite gebrochen. Wenngleich keine Kenntnis über lokale Spannungsverteilungen während dieses Bruchvorganges vorliegt, so liegt doch nahe, daß sich der Riß, der durch den Glasschneider in der Substratrückseite erzeugt wurde, in Richtung Schicht ausdehnt, wobei folglich an der Schichtoberfläche gerade die geringsten Zugspannungen zu erwarten sind. Dieses Argument macht also das Vorhandensein von Mikrorissen, die durch den Wachstumsprozeß im Schichtinneren erzeugt wurden, plausibler, wenngleich auch eine Ausdehnung der Risse von der Oberfläche wegen der lokalen Spannungsverstärkung (z.B.: [Ing13]) in den Gräben der Hügel nicht ausgeschlossen werden kann. Vor allem wäre eine derartige Deutung darüber hinaus in gutem Einklang mit den Erkenntnissen über das Wachstumsverhalten von amorphen zweidimensionalen Schichten aus den MD-Simulationen (dauernde Hügelkoaleszenz unter Erzeugung von Mikrorissen – Kap. 4.1).

5.1.5. Spannungen als Indikator für die Phasenumwandlung *amorph* \Rightarrow *kristallin*

Das schwache, jedoch reproduzierbare Signal im Bereich der polymorphen Kristallisation (Abb. 3.31 und 3.32), das einen Zugspannungsaufbau andeutet, könnte im Sinne einer Volumenverringerung beim Übergang *amorph* \rightarrow *kristallin* verstanden werden und stünde daher in

direktem Zusammenhang mit dem freien Volumen in der amorphen Phase gemäß [Loo91]

$$\Delta\sigma = \frac{B}{3} \frac{\Delta V}{V_0} \quad (5.14)$$

wobei V_0 das Ausgangsvolumen ist; der Bruch in Gl. 5.14 beschreibt also die relative Volumenänderung. Somit ergibt sich eine Spannungsänderung von 0.17GPa, was mit dem Biaxialmodul von Eisen [Jam92] einer relativen Volumenänderung von 0.18% entspricht; offensichtlich reichte zur Auflösung dieses Effektes die 1-Strahl-Spannungsmessapparatur [Gro99] nicht aus. Die Spannungsänderung ist im Fall der Zr-Unterlage, die bei höherer Temperatur aufgedampft wurde (und daher wahrscheinlich glatter ist), deutlicher zu sehen. Dies könnte dadurch erklärt werden, daß im Fall der rauhen Zr-Unterlagen durch die Spannungsänderung im wesentlichen die einzelnen Kristallite in Bereichen, in denen die Schicht nicht zusammenhängend ist, komprimiert werden und so nur ein Bruchteil der Spannung auf das Substrat übertragen werden kann. Für eine zweifelsfreie Identifikation der Kristallisation als Ursache wären jedoch weitergehende Messungen bei verschiedenen Kompositionen mit der vorliegenden Spannungsauflösung notwendig.

5.2. Relaxationsverhalten von amorphen Schichten

Amorphe Schichten zeigen sowohl während der Schichtherstellung, als auch danach bei einer Temperaturbehandlung deutliche strukturelle Relaxationen, um die es in den folgenden Kapiteln bei amorphen $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schichten und phasenstabilisierten amorphen FeZr-Schichten gehen soll.

5.2.1. Irreversibles Relaxationsverhalten des Widerstandes

Beim Tempern sowohl bedampfter, als auch gesputterter anfänglich *unrelaxierter* amorpher $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schichten kann im Bereich der Glastemperatur eine deutliche Änderung des Widerstandes mit der Zeit beobachtet werden (Abb. 3.23). Interessant ist hierbei vor allem der Zusammenhang zwischen einer strukturellen Relaxation der glasartigen Schicht und der beobachtbaren Änderung des elektrischen Widerstandes. Die Schicht muß dabei weiterhin vollständig amorph sein.

Im Fall einer *reversiblen* Relaxation von Gläsern relaxiert eine Größe Φ (typischerweise eine anelastische Dehnung [Wei99b], die mechanische Spannung [Mül96], dielektrische Polarisation, spezifische Wärme, etc.) entweder als Funktion der Zeit oder Frequenz [Böh94], wobei Abweichungen des zeitlichen Verlaufes der Relaxationsfunktion von einer Exponentialfunktion auftreten. Der Verlauf läßt sich stattdessen mit einer gedehnten Exponentialfunktion, die von Kohlrausch eingeführt wurde [Koh54], beschreiben:

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) \quad (5.15)$$

In Abb. 5.7 ist die zeitliche Entwicklung des spezifischen Widerstands ρ unter isothermer Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Bei der niedrigsten Temperatur (633K), wie auch für die bereits kristallisierte Schicht (663K) erkennt man keine wesentliche Widerstandsänderung, während der Verlauf im Fall der amorphen Schicht bei 643K einem Exponentialverlauf ähnelt. Während der Kristallisation (653K) erhält man einen deutlich anderen Verlauf. Bezeichnet $\Delta\rho_0$ die Widerstandsänderung von unrelaxierter zu relaxierter Probe (als Maß für die Gesamtdefektdichte), und $\Delta\rho(t)$ den Unterschied von aktuellem Widerstand und dem Widerstand der relaxierten Probe (als Maß für die aktuelle Defektdichte), würde man für $\Delta\rho(t)/\Delta\rho_0$

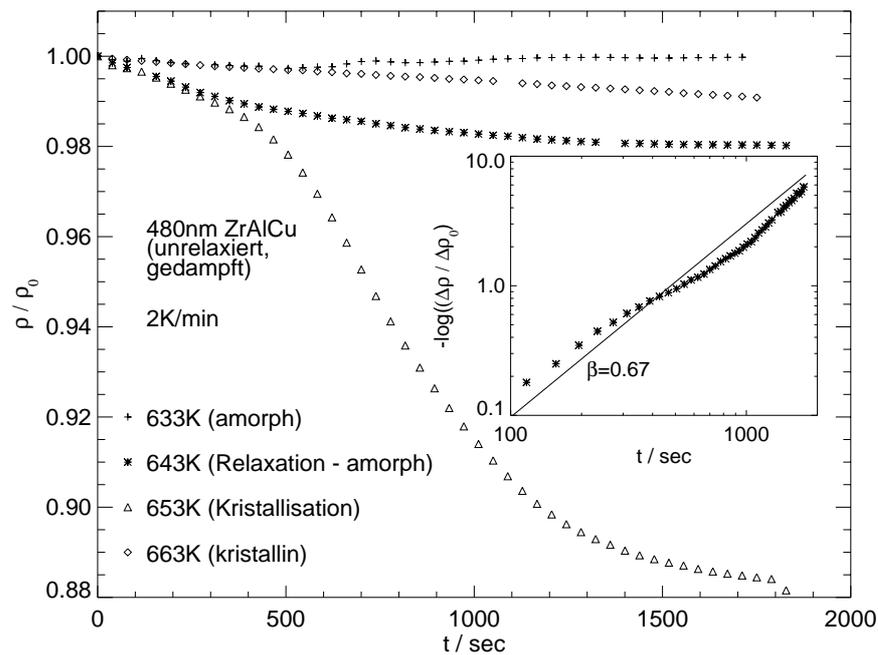


Abbildung 5.7.: Irreversibles Relaxationsverhalten des Widerstands einer amorphen aufgedampften 480nm dicken $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Schicht beim erstmaligen Tempern bei verschiedenen Temperaturen.

eine gedehnte Exponentialfunktion erwarten, aus der sich β bestimmen läßt. Zu diesem Zweck ist im *Inset* in Abb. 5.7 $-\ln(\Delta\rho/\Delta\rho_0)$ doppelt logarithmisch gegen t aufgetragen, woraus sich $\beta \approx 0.67$ im Bereich der Glastemperatur bestimmen läßt. Dies ist in völliger quantitativer Übereinstimmung mit dem β , das für $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ aus den anelastischen Relaxationsdaten in der Dissertation von M. Weiss [Wei99b] bestimmt wurde. Zunächst ist es offen, ob die anelastische Relaxation [Wei99b] und die Widerstandsänderung einer unrelaxierten Probe mit der Zeit zwei völlig unterschiedliche Phänomene sind: Im Fall der anelastischen Relaxation wird von einem metastabilen Gleichgewichtszustand ausgegangen, der durch schlagartige Änderung der äußeren Kraft gestört wird, worauf das System zeitlich verzögert – eben anelastisch – mit der Dehnung ins neue metastabile Gleichgewicht reagiert; das gesamte Problem ist hier *reversibel*. Im Fall der erstmaligen Temperung von aufgedampften Proben ist das gesamte Phänomen *irreversibel*. Wird die Probe jedoch mit einer – im Vergleich zur Relaxationszeit – hohen Aufheizrate zu einer speziellen Temperatur erwärmt, befindet sie sich in einem ganz ähnlichen Zustand, wie nach der Störung des metastabilen Gleichgewichts durch Kraftveränderung: Sie befindet sich in einem Nichtgleichgewichtszustand, und wird sich mit der Zeit ins lokale Gleichgewicht (hier der Zustand einer bei dieser Temperatur sehr lang relaxierten Probe) entwickeln. Insbesondere scheint die *Irreversibilität* der Relaxation lediglich im Fehlen eines geeigneten Verfahrens zur Erzeugung einer Schicht mit ähnlichen Defekten, wie direkt nach der Schichtherstellung, begründet zu sein. Gäbe es ein geeignetes Verfahren, wäre in diesem Sinne auch die hier gemessene Relaxation ein *reversibler* Prozeß, was dann direkt die Anwendbarkeit des Konzepte von *Kohlrausch* rechtfertigen würde. Die Ergebnisse sprechen also dafür, daß tatsächlich β aus einer irreversiblen strukturelle Relaxation über den Widerstand beobachtbar ist und die charakteristische Relaxationszeit die irreversible Relaxation des Widerstands beim erstmaligen Tempern gemessen werden kann.

5.2.2. Fließen beim Tempern

Bereits in der Doktorarbeit von *B. Reinker* konnte gezeigt werden, daß sich amorphe $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{17.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Schichten beim Tempern oberhalb der Glastemperatur glattziehen, weswegen nahe liegt, daß eine stark erhöhte Kinetik im Bereich der unterkühlten Schmelze zugrunde liegt. Jedoch ist zunächst nicht eindeutig, ob Fließen oder stark erhöhte Diffusion als Hauptursache anzusehen ist, da beide sich am Glasübergang ähnlich stark ändern [Ell90]. Mit einer linearen Analyse soll im folgenden gezeigt werden, daß tatsächlich Fließen dafür verantwortlich ist, wobei auf eine Messung aus [Rei96] zurückgegriffen wird:

Aus [May97] ist bekannt, daß dünne Schichten sich in den Frühstadien in guter Näherung durch die lineare Wachstumsgleichung

$$\frac{\partial h(\vec{x}, t)}{\partial t} = -a \nabla^4 h(\vec{x}, t) - b \nabla^2 h(\vec{x}, t) + \eta(\vec{x}, t) \quad (5.16)$$

beschreiben lassen; die Intensitätsverteilung im Fourierraum $C(\mathbf{q}, t) = \langle C(\vec{q}, t) \rangle_{|\vec{q}|=q} = \langle |h(\vec{q}, t)|^2 \rangle_{|\vec{q}|=q}$ ergibt sich dann daraus [Ton94] zu

$$C(\mathbf{q}, t) \propto \frac{1 - e^{-2t(aq^4 - bq^2)}}{aq^4 - bq^2} \quad (5.17)$$

Die Schicht sei nun zur Zeit t_0 fertiggestellt und wird dann getempert; es gilt nun in erster Näherung eine lineare deterministische Form der Wachstumsgleichung, die in Fourierdarstellung betrachtet wird, wobei für jeden der einzelnen Oberflächenprozesse folgender Ausdruck eingeht (n ist charakteristisch für den jeweiligen Prozeß [Mul59], C_n eine Proportionalitätskonstante):

$$\frac{\partial h(\vec{q}, t)}{\partial t} = -C_n q^n h(\vec{q}, t) \quad (5.18)$$

Es wird nun angenommen, daß ein Mechanismus hinsichtlich der Schichtoberflächenrelaxation dominiert; in Betracht gezogen werden alle Mechanismen, die bereits *Mullins* [Mul59] diskutiert hat, nämlich Fließen ($n = 1$), Desorption ($n = 2$), Volumendiffusion ($n = 3$) und Oberflächendiffusion ($n = 4$). Mit der analytischen Lösung der obigen Gleichung

$$h(\vec{q}, t) = h(\vec{q}, t_0) e^{-C_n q^n t} \quad (5.19)$$

erhält man für die Zeitentwicklung der Intensitätsverteilung im Fourierraum

$$C(\mathbf{q}, t) = C(\mathbf{q}, t_0) e^{-2C_n q^n t} \quad (5.20)$$

Im Bereich hoher Frequenzen kann man dies approximieren durch:

$$C(\mathbf{q}, t) \propto \frac{e^{-2C_n q^n t}}{q^4} = e^{-2C_n q^n t - 4 \ln q} \approx e^{-2C_n q^n t} \quad (5.21)$$

Folglich sollte sich nur im Fall von Fließen beim Auftragen von $\ln C(\mathbf{q}, t)$ gegen q im Bereich hoher Frequenzen eine Gerade ergeben, vorausgesetzt, die Abweichung von einem Exponentialverhalten ist nicht sehr stark, d.h. der *Kohlrausch*-Exponent $\beta \approx 1$. Das ist wegen des deutlichen Anstieges von β gegen ≈ 0.9 [Wei99b] im Bereich der unterkühlten Schmelze in erster Näherung sicher gerechtfertigt. Für q^n gegen $C(q)$ ergibt sich, wie Abb. 5.8 zeigt, offensichtlich nur für $n = 1$ eine Gerade, bei $n = 2, 3, 4$ eindeutig nicht. In Kap. 4.6 konnte gerade unter Voraussetzung der Annahme von Fließen als Hauptrelaxationsmechanismus beim Überschreiten der Glastemperatur – ausgehend von einer, in quantitativer Übereinstimmung mit amorphen $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{17.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Schichten simulierten Schicht – die Schichtrelaxation simuliert werden. Sie ist

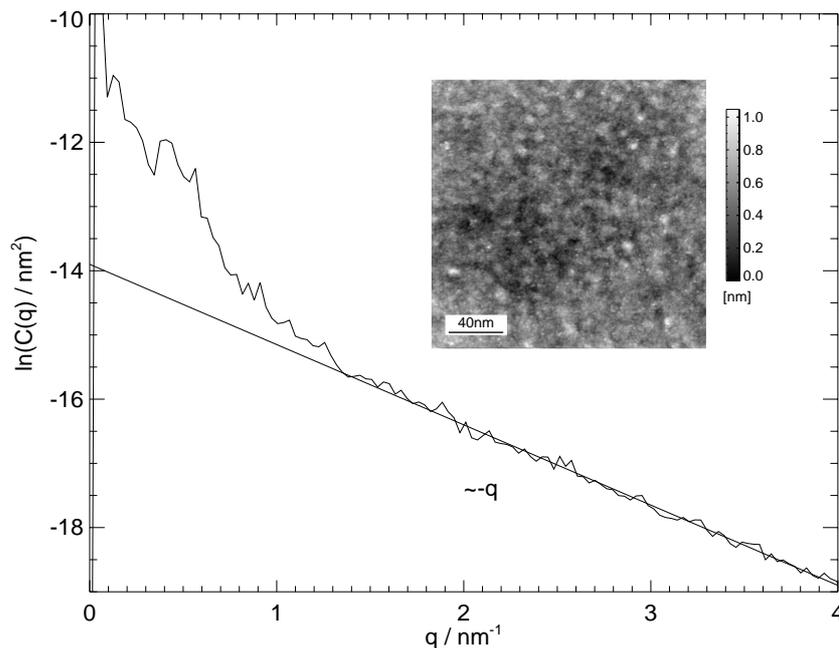


Abbildung 5.8.: Nachweis von Fließen als dominantem Oberflächenrelaxationsmechanismus oberhalb der Glastemperatur; die STM-Messung ist [Rei96] entnommen. Sie zeigt eine 100nm dicke $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schicht, die bei $T = 670K$ relaxiert wurde. Die Korrelationsfunktion im Fourierraum folgt einem Exponentialverhalten.

in guter Übereinstimmung mit experimentellen Untersuchungen (Abb. 5.8). Vor allem ist charakteristisch, daß – wie in den Experimenten – die Konturen der amorphen Hügelstrukturen auch nach Schichtglättung leicht sichtbar bleiben. Dies scheint vor allem typisch für Fließen als Hauptrelaxationsmechanismus zu sein. Wendet man nämlich eine zu Kap. 4.6 analoge Schichtrelaxation unter Voraussetzung der anderen damit beschreibbaren Prozesse an, scheint dies gerade nicht der Fall zu sein.

5.2.3. Fließen bei der Schichtherstellung im Fall größerer Schichtdicken?

STM-Untersuchungen zu den Spätstadien des amorphen Schichtwachstums zeigen ausgeprägte mesoskopische Hügelstrukturen, wobei neben der Rauigkeit, die durch die Hügel selbst erzeugt wird, eine zusätzliche Modulation der Oberfläche auf einer um eine Größenordnung größeren Skala (zwischen den Hügeln) festgestellt werden kann. Hier liegt die Vermutung nahe, daß sie grundlegend beeinflusst wird durch die Wechselwirkung der Hügel selbst untereinander durch Verschmelzen oder Hügeltrennung während des Wachstums. Insbesondere im Hinblick auf Spannungsmessungen ist es daher sehr interessant, ob es möglich ist, Aussagen über den daran beteiligten Mechanismus treffen zu können, wobei die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion in Fourierdarstellung Verwendung findet (Kap. 2.4). Vorsicht ist allerdings bei größeren Schichtdicken, insbesondere größeren Rauigkeiten geboten, denn dann können nichtlineare Terme zur Beschreibung der Wachstumsprozesse wichtig werden, was die Identifikation der Mechanismen erschwert. Im Rahmen dieser Einschränkungen kann man (Abb. 5.9) also im Frequenzbereich, der im Ortsraum mindestens der Hügelgröße entspricht, Fließen zwischen den Hügeln selbst nachweisen, und – wie bereits aus früheren Untersuchungen bekannt [Rei96, May97] – krümmungsinduzierte Oberflächendiffusion. Setzt man ein derartiges „Schließen“ der Gräben zwischen zwei Hügeln

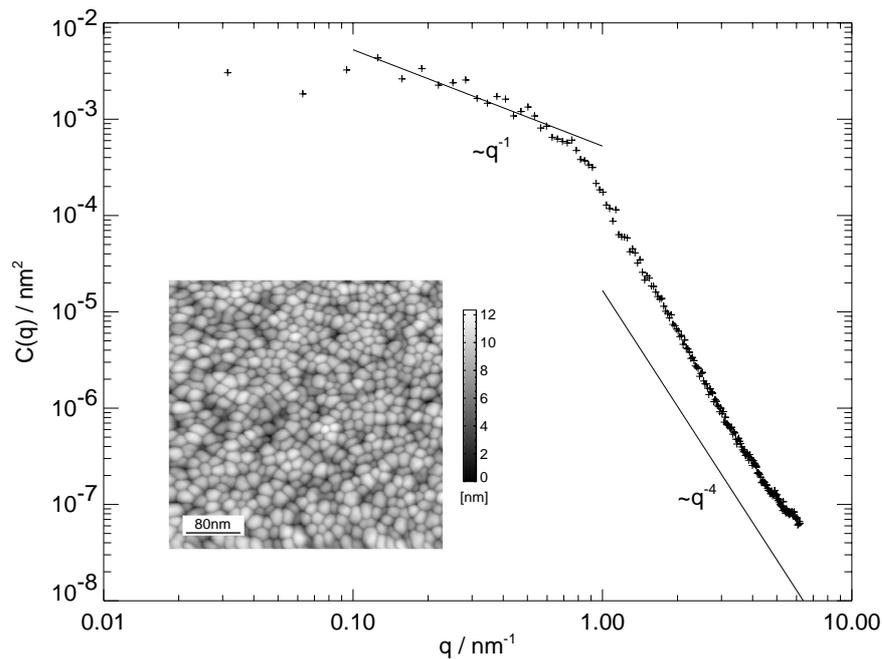


Abbildung 5.9.: In den Fourierspektren bei größeren Schichtdicken sind ein q^{-1} und ein q^{-4} -Verhalten charakteristisch.

voraus, bei dem die Stellen größter Steigung durch Zusammenwachsen zugunsten Stellen geringerer Steigung verschwinden, kann man diesen – an sich nichtlokalen – Prozeß im Ortsraum sicher in erster Näherung durch einen $(\nabla h)^2$ -Term approximieren, der zur vollständigen Modellierung des Schichtwachstums benötigt wird [Rai00]. Dies schließt daher direkt an das Koaleszenzmodell zum Spannungsaufbau in amorphen Schichten an und würde in Zukunft einen Zusammenhang zwischen der analytischen Gleichung auch auf dieser Skala mit den Spannungen erlauben.

5.2.4. Sind phasenstabilisierte amorphe FeZr-Schichten flüssigkeitsähnlich?

Bei reduzierter Dimensionalität könnte eine Reduktion der Glastemperatur – ähnlich dem Oberflächenschmelzen – erwartet werden. Dies könnte in flüssigkeitsähnlichen Filmen resultieren. Wird nun eine amorphe $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ -Schicht (hier für $x = 7$) wieder mit Zr bedampft (Kap. 3.2.6), so kann die unterkritische Schicht die vollen Wachstumsspannungen auf das Substrat übertragen, was gegen einen flüssigkeitsähnlichen Charakter spricht. Bei großen Zwischenschichtdicken geht offensichtlich die Information der Morphologie der darunterliegenden Zr-Schicht verloren (Kap. 3.2.6), was sich in erhöhten Spannungen beim Aufwachsen der Zr-Deckschicht äußert (ähnlich den Anfangsstadien von Zr auf SiO_2/Si).

5.3. Kristallisationsverhalten von amorphen Schichten

Die Kristallisation amorpher Schichten kann im Fall metastabiler amorpher Schichten durch Temperbehandlung, im Fall grenzflächenstabilisierter Systeme durch Dickenänderung herbeigeführt werden. Eine eindeutige Identifikation der Phase ist mit dem STM möglich.

5.3.1. Erhaltung der Oberflächenmorphologie unter Kristallisation

Trotz der fundamentalen Änderung in der atomaren Struktur zeigen dünne amorphe Schichten, die nicht den Bereich der unterkühlten Schmelze durchlaufen, eine Erhaltung der wesentlichen Oberflächencharakteristika bei kurzzeitiger Temperbehandlung, wobei die amorphen Hügel im wesentlichen zu einzelnen Kristalliten werden – Kap. 3.1.9. Im Gegensatz dazu sind in [Rei96] $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Schichten untersucht worden, die vor der Kristallisation im Bereich der unterkühlten Schmelze relaxieren. Bei den dünnen $\text{Zr}_{80}\text{Ni}_{20}$ -Schichten (Abb. 3.21) setzt der Kristallisationsvorgang schon teilweise bei 573K ein; es liegt nahe, die Stufen im nm-Bereich, die teilweise – diffus auf den einzelnen sonst anscheinend amorphen Hügeln angeordnet – im STM beobachtbar sind (Abb. 3.22) als Teil stabiler Keime oder kleiner Kristallite in einer sonst amorphen Matrix zu identifizieren. Sie wachsen beim Tempern bei 650K im wesentlichen auf die typische Hügelgröße an. Dies deutet vor allem darauf hin, daß nur kurzreichweitige atomare Umordnungen bzw. eine nur kurzreichweitige Diffusion stattfindet, da einzelne Hügel nahezu unkorreliert kristallisieren. Darüberhinaus ist offensichtlich die Ausbildung von Korngrenzen im Bereich der Täler energetisch begünstigt. Letzteres läßt sich auch qualitativ verstehen, bedenkt man, daß sich dadurch – zumindest im Oberflächenbereich – die Größe der Korngrenze im Vergleich z.B. zum Hügellinneren reduzieren läßt. Schon die Oberflächenrauigkeit, die sich während des gesamten Kristallisationsprozesses kaum ändert, ist ein Indiz dafür, daß kaum Oberflächenrelaxationsprozesse während der Kristallisation stattfinden; quantitativ kommt das dadurch zum Ausdruck, daß mit einer Analyse gemäß Kap. 5.2.2, insbesondere Gl. 5.21, kein dominanter Oberflächenmechanismus während des Temporns nachweisbar ist (d.h. beim Auftragen von $\ln(C(q))$ gegen q^n erhält man für kein $n = 1, 2, 3, 4$ eine Gerade im Bereich, in dem für amorphe Schichten der q^{-4} -Abfall von $C(q)$ erfolgt). In diesem Rahmen soll noch erwähnt werden, daß natürlich bei längerzeitiger Temperbehandlung, bei stark modifizierter Kristallisationskinetik (z.B. langreichweitiger Entmischung) bzw. auch bei stark erhöhten Temperaturen weitergehende Oberflächenrelaxationsprozesse im Kristallinen zu erwarten sind.

5.3.2. Dünne $\text{Zr}/\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ -Schichten – polymorphe Kristallisation im STM

Das Wachstum dünner $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ -Schichten auf Zr (Kap. 3.2.2) zeichnet sich im STM durch Inselwachstum aus (Abb. 3.25 bzw. 3.27), wobei sich – ähnlich wie aus Auger-Messungen – nicht zweifelsfrei entscheiden läßt, ob *Vollmer-Weber* oder *Stranski-Krastanov*-Wachstum [Rei86] vorliegt, jedoch scheint wegen der hohen negativen Mischungswärme Zr/Fe [Gär97] letzteres wahrscheinlicher. Beim Überschreiten der kritischen Schichtdicke setzt Kristallisation ein, wobei die einzelnen Hügel als Ganzes zu einzelnen Körnern kristallisieren, daß also ähnlich den ZrNi -Schichten in Kap. 3.1.9 die mesoskopische Morphologie erhalten bleibt. Hinsichtlich der Oberflächenkinetik und Struktur von unterkritischen und überkritischen Schichten ist mit Hilfe von Intensitätsverteilung im Fourierraum, Höhen-Höhen- und Höhendifferenzkorrelationsfunktion kein wesentlicher Unterschied erkennbar; dies ist jedoch auch wegen der großen Rauigkeit des Zr-Substrates erschwert. Die Höhenverteilung von kristallinen Zr und überkritischen (kristallinen) $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ -Schichten (hier exemplarisch für $x = 0$) ist im Vergleich zu unterkritischen (amorphen) $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ -Lagen fundamental verschieden (hierbei wurde durch Fourierfilterung eine Abtrennung der Substratrauigkeit erreicht) – Abb. 5.10. Die kristallinen Schichten zeigen bei der Analyse der Höhenverteilung eine lognormale Verteilung [Gra76, Fla95, Kur80, Zim00], während die dünnen amorphen Lagen eine gaußähnliche Verteilung aufweisen, ähnlich den früher untersuchten amorphen Aufdampfschichten [Rei96, May97]. Daß tatsächlich die lognormale Verteilung der (normalerweise lateralen, hier jedoch normalen) Kristallitgröße im Zusammenhang mit Keimbildungs- und Vergrößerungsprozessen im Kristallinen steht, wird in der Literatur ausführlich diskutiert (z.B. [Kur80, Gra76]); umgekehrt ist die Normalverteilung im Fall amorpher Schichten gerade ein Indiz für das Fehlen derartiger Prozesse.

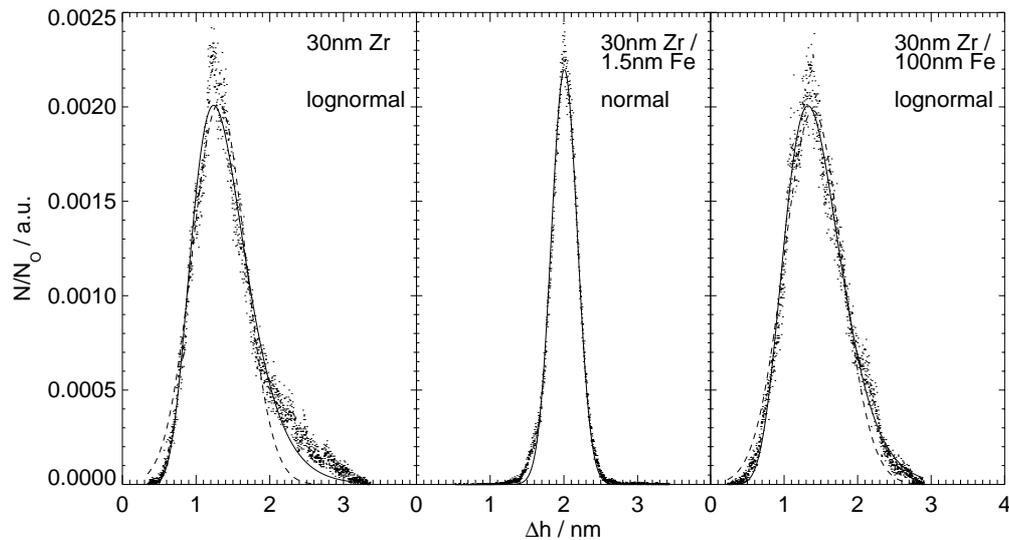


Abbildung 5.10.: Höhenverteilungen von Zr/Fe-Schichten und Fit von Gauß- bzw. lognormaler Verteilung. Die Höhen der kristallinen Schichten sind – im Gegensatz zu den amorphen – lognormalverteilt. Bei den lognormalen Fits sind zusätzlich zum Vergleich Gaußfits (gestrichelt) eingezeichnet.

5.4. Identifikation von Wachstumsprozessen unter stark modifizierten Depositionsbedingungen

Durch die Analyse des Schichtwachstums unter extremen Bedingungen wird es im folgenden möglich sein, selektiv die einzelnen relevanten Oberflächenprozesse zu identifizieren.

5.4.1. Frühstadien amorphen Schichtwachstums

Kenntnisse über die Frühstadien amorphen Schichtwachstums auf verschiedenen Substraten sind von fundamentaler Bedeutung für die Anwendbarkeit von Konzepten zur kinetischen Aufrauhung, wäre es doch sonst z.B. denkbar, daß es gerade die Anfangsstadien sind, die durch sukzessive Weiterentwicklung der Morphologie mit zunehmender Schichtdicke die Spätstadien des Schichtwachstums beeinflussen. Im Kristallinen sind derartige Phänomene durchaus bekannt, bei denen sich ausgehend von einzelnen Keimen auf der Oberfläche die Oberflächentopographie entwickelt. Hier bestimmt also gerade die Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat die Schichtentwicklung – und übrigens auch die Spannungsentwicklung (z.B. [Mai70]). Daher ist die Meßserie in Kap. 3.1.5, in der die Morphologien auf materialeigenem Substrat (Abb. 3.11 und 3.12), SiO_2 (Abb. 3.11) und – als Extremfall für schlechte Oberflächenbenetzung – HOPG (Abb. 3.12) voneinander im Rahmen der Meßwertestreuung ununterscheidbar sind, ein deutliches Indiz gegen eine derartige Wachstumskinetik im Amorphen. Dennoch gibt es deutliche experimentelle Indizien dafür, daß sich intrinsisch auf der amorphen Schicht durch die Wachstumskinetik auf atomarem Niveau eine Strukturbildung vollzieht. Dies zeigte sich selbst beim Bedampfen materialeigener Substrate (Kap. 5.1.2.5). In diesem Kontext ist die Serie zum Bedampfen von $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ auf Pd (Kap. 3.1.6) deswegen aufschlußreich, da die kristallinen Stufen offensichtlich gleichmäßig ohne jede Art von Strukturbildung mit einer amorphen dünnen Schicht bedeckt werden. Die Amorphizität wird über die STM-Messung begründet, in der keine atomaren Stufen auflösbar sind – Abb. 3.13. Die kinetische Strukturbildung auf atomarem Niveau existiert zwar, doch kann sie offensichtlich durch geeignete Wahl des Substrats verhindert

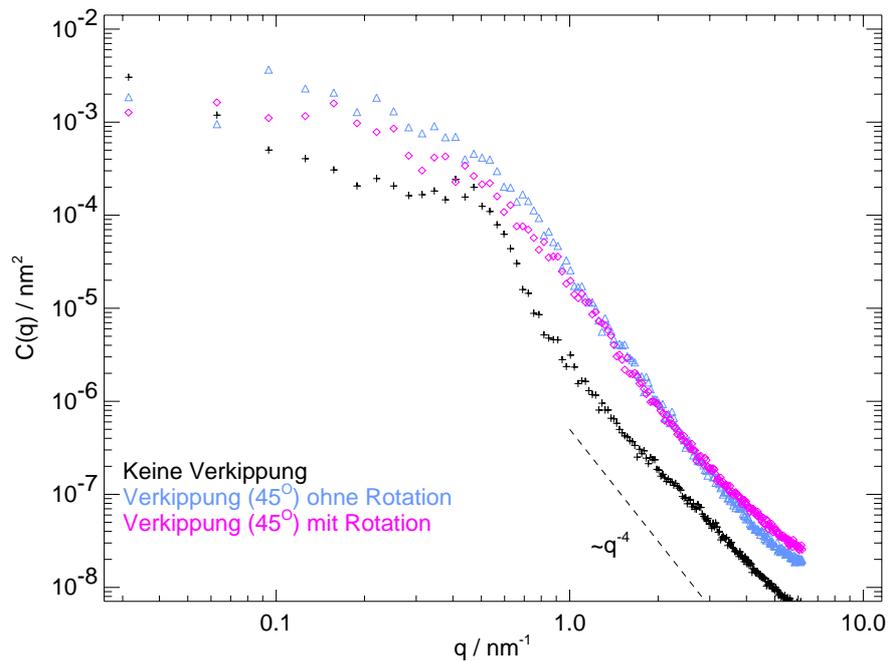


Abbildung 5.11.: Intensitäten im Fourierraum für schräges Bedampfen.

werden, wobei energetische Argumente im Sinne der „Standardmoden“ des Schichtwachstums auf Substraten (*Vollmer–Weber*, *Stranski–Krastranov* und *Frank–v.d. Merwe*, z.B. [Rei86]) hier die Benetzung bevorzugen (Abb. 3.14).

5.4.2. Strukturbildung bei verkipptem Substrat – Spitzenproblematik

Die experimentellen Ergebnisse aus Kap. 3.1.3 ergeben zusammen mit den Kontinuumsmodellen in Kap. 4.5 und den Monte–Carlo–Simulationen einschließlich der STM–Spitzensimulation in Kap. 4.3 folgendes Szenario hinsichtlich der Oberflächenstrukturbildung: Für alle Substratverkippfungswinkel mit und ohne Substratrotation kann mit Hilfe einer doppellogarithmischen Auftragung der Höhen–Höhen–Korrelationsfunktion im Fourierraum (in Abb. 5.11 exemplarisch für eine 45°–Verkipfung) durch den q^{-4} –Abfall im Bereich hoher Frequenzen das Vorhandensein krümmungsinduzierter Oberflächendiffusion und die Präsenz einer Instabilität, die im unverkippten Fall als Selbstabschattung identifiziert werden kann (Kap. 4.5), nachgewiesen werden. Es wirken also grundsätzlich, unabhängig vom Verkippfungswinkel, dieselben Mechanismen auf der Oberfläche, wobei zusätzliche Effekte mit zunehmendem Winkel an Bedeutung gewinnen werden. In Kap. 4.5 konnte gerade unter der Annahme der oben genannten atomaren Mechanismen und zusätzlicher Effekte höherer Ordnung (diffusiver Adatomkonzentrationsausgleich und verstärktes Wachstum der Hügelflanken) die winkelabhängige Entwicklung der Oberflächenmorphologien ohne Rotation simuliert werden. Bei kleinen Winkeln $\leq 20^\circ$ wird in Übereinstimmung mit den Experimenten ein Hügelwachstum *in* Depositionsrichtung beobachtet (Abb. 4.25) mit quantitativ übereinstimmender Entwicklung der Oberflächenrauigkeit mit der Schichtdicke (vgl. [Rei96, May97, Rai00]). Eine derartige Modellierung der Oberfläche ist übrigens erst durch die Substratunabhängigkeit der Morphologie bei größeren Dicken (Kap. 3.1.5) gerechtfertigt. Das Zustandekommen dieses charakteristischen „Furchenmusters“ kann man – wie in Abb. 5.12 angedeutet – verstehen, indem ankommende Atome seitlich an die Hügel abgelenkt werden, und die Hügel mit einer höheren lateralen Geschwindigkeit in Depositionsrichtung

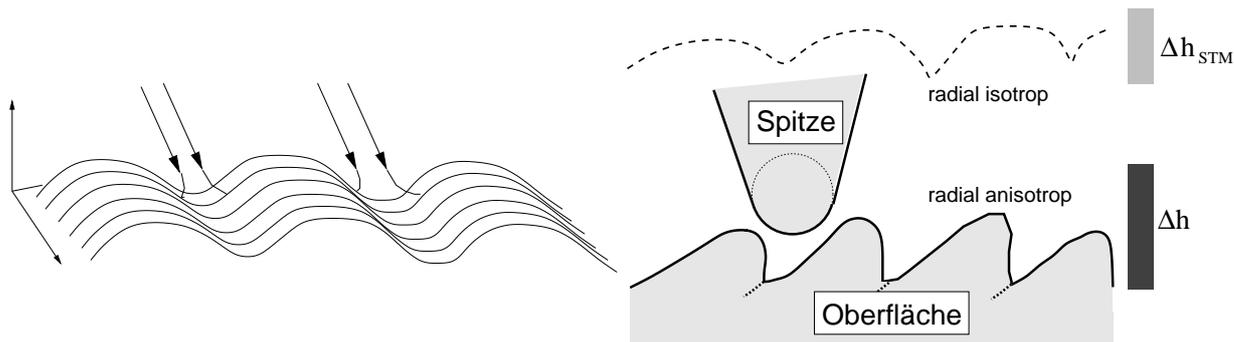


Abbildung 5.12.: Selbstabschattung bei schräger Bedampfung ohne Rotation (links) und Spitzeneffekte bei Überhängen (rechts).

wachsen. Deutliche Abweichungen von den Experimenten ergeben sich qualitativ aus dem Vergleich der Graudarstellungen der Oberflächenmorphologien (Abb. 3.5 bzw. 4.26) für größere Winkel; insbesondere nimmt im Gegensatz zu den Experimenten mit zunehmendem Winkel die Schichtrauigkeit ab und die Korrelationslänge in Depositionsrichtung deutlich zu (Abb. 3.7, 3.8 und 4.26). Der Schlüssel zur Erklärung dieser Diskrepanzen liegt in der Serie zur Schichtverkipfung mit Rotation (Abb. 3.6), bei der man – modelliert man genauso, wie oben – stets dieselbe Morphologie (skaliert mit $\cos \alpha$) erwarten würde, was eindeutig nicht der Fall ist. Offensichtlich spielen nichtlokale Abschattungseffekte bei größeren Winkeln zusätzlich eine bedeutende Rolle, die insbesondere für die deutliche Zunahme der Rauigkeiten (mit und ohne Rotation) verantwortlich sind. Diese Abschattungseffekte werden gerade im MC-Modell in Kap. 4.3 qualitativ berücksichtigt. Es entstehen hierbei bei verkippten Substraten stets Morphologien mit tiefen Gräben, die ohne Rotation in Depositionsrichtung orientiert und sonst radial isotrop sind. Der Mechanismus basiert auf der Tatsache, daß in den Gräben nur noch beschränkt die Deposition von Teilchen möglich ist. Auch experimentell wird man bei Verkipfungswinkeln $\geq 45^\circ$ derartige Morphologien erwarten, die jedoch mit dem STM nicht mehr auflösbar sind, wie die Spitzensimulation in Kap. 4.5 zeigt. Die starke Spitzenabhängigkeit der entsprechenden Bilder und die scheinbare radiale Isotropie der Strukturen in Abb. 3.5 sind ein deutliches Indiz dafür. Der Grund ist in tiefen Gräben, an denen die Spitze seitlich „anstößt“ und schneewehenartigen Strukturen mit Überhängen (Abb. 5.12) zu sehen. Experimentell wird diese Problematik selbst ohne Verkipfung im Vergleich von einer SEM-Messung einer 480nm dicken Schicht (Abb. 3.4) mit dem entsprechenden STM-Bild (Abb. 3.12) deutlich, bei dem die STM-Oberflächenstrukturen deutlich rundere Hügel aufweisen. Hierbei wird deren Form im wesentlichen durch den STM-Spitzen-Krümmungsradius beeinflusst sein.

5.4.3. Experimentelle Hinweise für geometrische Abschattung

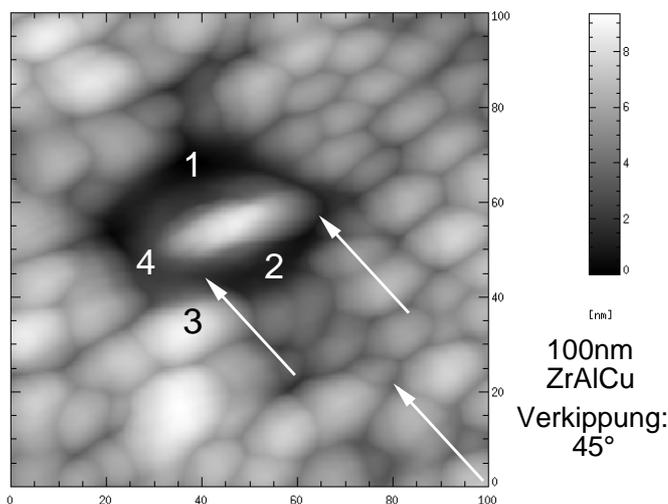


Abbildung 5.13.: Abschattungseffekte rund um eine Schichtinhomogenität.

stark modifiziertes Wachstum vorliegt, wie in Abb. 5.13, in der ein überdurchschnittlich großer Hügel mitten in der Schicht wächst. Die Richtung des Partikelstrahls ist durch die Pfeile dargestellt. Es ist die Partikelanlagerung sowohl „im Schatten“ des großen Hügels (1), als auch in dem Bereich der restlichen Schicht (2) erschwert, so daß dort Gräben entstehen. Auch lokal höhere Hügel (3) erzeugen einen Schatten (4), der Partikelanlagerung verhindert.

Die Rauigkeitszunahme der Oberflächenmorphologien im Fall großer Verkippungswinkel, die Problematik, die Oberfläche bei großen Winkeln mit dem STM abzubilden (Kap. 3.1.3) und die Schwierigkeit, unter der Annahme vernachlässigbarer Überhänge bei großen Verkippungswinkeln die Oberfläche mit Kontinuumswachstumsmodellen zu simulieren (Kap. 4.5) sind lediglich indirekte Indizien für eine große Bedeutung von Abschattungseffekten in diesem Winkelbereich. Direkt können Abschattungseffekte im Bereich von Stellen auf der amorphen Oberfläche beobachtet werden, an denen z.B. durch Substratverunreinigungen oder -inhomogenitäten ein

5.4.4. Morphologien bei stark unterschiedlicher Aufdampftrate

Schichten, die mit stark unterschiedlicher Aufdampftrate hergestellt wurden, unterscheiden sich minimal in der Rauigkeit, Kap. 3.1.4, wobei sich Schichten, die mit erhöhter Aufdampftrate hergestellt wurden durch eine etwas höhere Rauigkeit auszeichnen. Es liegt die Vermutung nahe, daß eine reduzierte Oberflächendiffusion die Ursache ist, da ein geringer Teil der Atome durch später deponierte „begraben“ wird oder gleichzeitig diffundierende Partikel sich z.B. zu Dimeren vereinigen. Nachgewiesen werden kann dies, indem im Bereich hoher Frequenzen, in dem die Intensitätsverteilung im Fourierraum dem einfachen Potenzgesetz (mit einer Konstante K)

$$C(q) \propto \frac{1}{K q^4} \quad (5.22)$$

gehört, folgender Quotient betrachtet wird:

$$\frac{C_1(q)}{C_2(q)} = \frac{K_2}{K_1} \quad (5.23)$$

wobei K_i proportional zur Diffusionskonstante ist. Man erhält hier für die Schicht, die mit 0.04nm/sec hergestellt wurde, eine um den Faktor 1.03 erhöhte Diffusionskonstante; der Effekt ist also nahezu vernachlässigbar. Folglich sind die Depositionsereignisse in guter Näherung sequentielle Einzelprozesse, bestehend aus der Partikelanlagerung und direkt darauf folgender Oberflächendiffusion.

5.4.5. Einfluß der Depositionsenergie auf die Strukturbildung, Selbst- und Multiaffinität im Fall von Aufdampf- und Sputterschichten

Die experimentelle Tatsache, daß Oberflächenmorphologien von gesputterten Schichten mit abnehmendem Druck des Sputtergases und im Vergleich zu Aufdampfschichten sich durch geringere Rauigkeit und reduzierte Strukturbildung auszeichnen (Kap. 3.1.8 und 3.1.7), kommt in Abb. 5.14 zum Ausdruck (hinsichtlich der Strukturbildung siehe auch Abb. 3.18 und Abb. 3.19). Hier zeigen die Korrelationsfunktionen im Orts- und Fourierraum im Fall von Sputterschichten kein charakteristisches Maximum bzw. Minimum bei einer typischen Strukturgröße; es läßt sich daher auch lediglich die Korrelationslänge ξ definieren (Kap. 2.4).

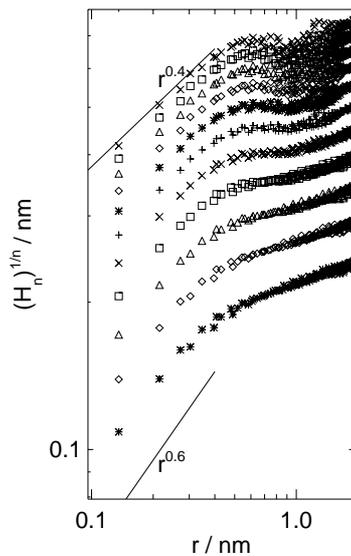


Abbildung 5.15.: Korrelationsfunktion höherer Ordnung einer 480nm dicken gesputterten $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schicht (für $n = 1$ bis 10 von unten nach oben).

Diese variiert bei konstantem Ar-Gasdruck im Rahmen der Streuung der Meßwerte nicht sehr stark: (7.2 ± 1.0) nm mit der Schichtdicke, Abb. 3.19. Da eine breite Winkelverteilung der Geschwindigkeiten der Partikel im Fall von Sputtern zu verstärkter Rauigkeit führt (vgl. Verkippung des Substrates bei Rotation – Kap. 3.1.3), kann die Energie der Atome als wesentliche Ursache für die Modifikation der Oberflächenkinetik identifiziert werden. Sowohl die Korrelationsfunktionen im Orts- wie im Fourierraum zeigen hinsichtlich ihres Skalenverhaltens für alle betrachteten Schichtherstellungsbedingungen ein vergleichbares Verhalten für Aufdampf- und Sputterschichten (vgl. auch Abb. 3.19). Dies gilt auch für das Skalenverhalten der Rauigkeit in den Frühstadien des Schichtwachstums; hier wird in Übereinstimmung mit den Aufdampfschichten [Rei96, May97] ein Wachstumsexponent $\beta \approx 0.25 \pm 0.05$ bestimmt. Dabei weisen Sputterschichten eine bei 100nm Schichtdicke mit der Dicke sättigende Rauigkeit auf im Gegensatz zum Aufrauungsverhalten der Aufdampfschichten (Abb. 3.16). Dies ist ein deutliches Indiz für die Tatsache, daß im Sinne einer Kontinuumsmodellierung der Oberfläche (Kap. 4.4) in guter Näherung gleiche funktionale Abhängigkeiten der Oberflächenrelaxationsterme vorhanden sind, jedoch sich die Koeffizienten durch den Energieübertrag der deponierten Atome deutlich verändern. Diese Parametermodifikation kann offensichtlich so stark sein, daß sogar die lineare Instabilität, die im Fall der Aufdampfschichten nachgewiesen werden konnte [May97] (und zur deutlichen Aufrauung mit der Schichtdicke führt) zumindest deutlich reduziert wird, wenn sie nicht vollständig verschwindet.

Im Rahmen der Kontinuumsmodellierung (Kap. 4.7) des Schichtwachstums *kristalliner* Si-Schichten in Abhängigkeit von der Depositionsenergie wird gerade eine erhöhte atomare Kinetik auf der Oberfläche durch einen einfachen atomaren „Herausschlagmechanismus“ modelliert. Er wirkt der vorhandenen Instabilität „Ehrlich-Schwoebel-Barriere“ entgegen, indem durch Energieübertrag auf Oberflächenatome eine Glättung erreicht wird. Im Fall amorpher Sputterschichten sollte ein derartiger Effekt ebenso zu erwarten sein, wobei zusätzlich mit zunehmender Partikelenergie eine Reduktion der Selbstabschattung, die hier zu der genannten linearen Instabilität führt, stattfinden wird (Kap. 4.5, 4.7 und C). Insbesondere erscheinen sowohl in den Simulationen (Abb. 4.32), als auch in den Experimenten die Schichtmorphologien bei energetischer Deposition aufgrund ihres Skalenverhaltens und des Fehlens deutlicher Strukturbildung in guter Näherung selbstaffin zu sein. Zur detaillierteren Untersuchung sind in Abb. 5.15 die

Abbildung 5.15: Korrelationsfunktion höherer Ordnung einer 480nm dicken gesputterten $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schicht (für $n = 1$ bis 10 von unten nach oben).

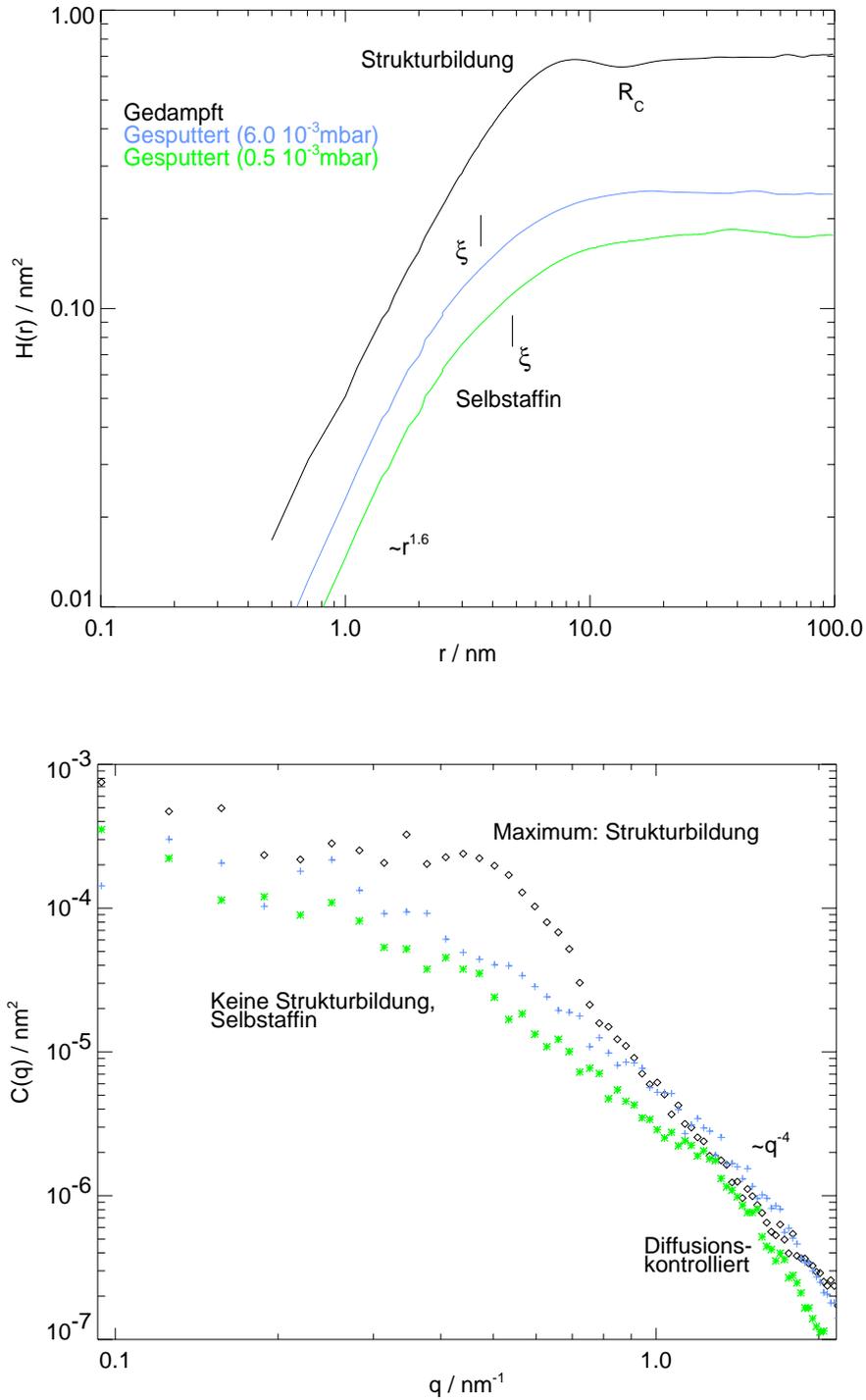


Abbildung 5.14.: Höhendifferenzkorrelationsfunktion $H(r)$ (oben) und Intensitätsverteilung im Fourierraum $C(q)$ für 100nm dicke $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Schichten, die durch Aufdampfen und Sputtern hergestellt wurden – Abb. 3.20. Nur im Fall von Bedampfung ist deutliche Strukturbildung erkennbar.

Höhendifferenzkorrelationsfunktionen $H_n(r)$ höherer Ordnung $n = 1, 2, \dots$

$$H_n(r) = \left\langle |h(\vec{R}) - h(\vec{x} + \vec{R})|^n \right\rangle_{\vec{R}, |\vec{x}|=r} \quad (5.24)$$

für eine experimentelle 480nm dicke Sputterschicht, die bei einem Ar-Druck von $2.0 \cdot 10^{-3}$ mbar hergestellt wurde, aufgetragen. Ihr Skalenverhalten mit dem Rauigkeitsexponenten α_n kann als Kriterium für das Vorhandensein von Selbstaffinität ($\alpha_n = \alpha \quad \forall n$) oder Multiaffinität (im allgemeinen $\alpha_n \neq \alpha$ – die Oberfläche ist durch eine Vielzahl von Rauigkeitsexponenten zu beschreiben) benutzt werden. Da sich die Rauigkeitsexponenten α_n nicht sehr stark für sehr unterschiedliche n unterscheiden, kann also in relativ guter Näherung noch von annähernd selbstaffinen Morphologien ausgegangen werden. Insbesondere im Vergleich zu Aufdampfschichten, bei denen sie um nahezu eine Größenordnung [May97] differieren, ist die Diskrepanz vernachlässigbar klein. Ein Indiz dafür ist auch, daß sich bei der Auswertung unterschiedlich großer STM-Bildausschnitte durch Berechnung der Höhendifferenzkorrelationsfunktion der Rauigkeitsexponent α nicht sehr ändert. Dennoch ist natürlich dem Konzept der Selbstaffinität nach unten hin durch die endliche Atomgröße und die Auflösung des STMs eine Grenze gesetzt, bei der große Abweichungen bei einer entsprechenden Auswertung auftreten.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Wachstum und die Spannungsentwicklung amorpher und kristallisierter Schichten unter gewöhnlichen und extremen Bedingungen untersucht, wobei unter dem Begriff „extrem“ die gezielte Variation von Depositionsparametern – wie die Verkippung des Substrats bei der Schichtherstellung (mit und ohne Rotation um die Substratnormale), die Variation der Aufdampftrate, der Art des Substrates und der Depositionsenergie – zur Identifikation ihres Einflusses auf die Morphologie – verstanden wird. Durch eine Temperaturbehandlung und das Herstellen grenzflächenphasenstabiler amorpher Schichten war es möglich, insbesondere durch STM- und Widerstandsmessungen, Aspekte des Schichtwachstums unter hohem Grenzflächenmisfit, der Kristallisationskinetik, sowie des Wachstums und der Spannungsentwicklung vor, während und nach der Kristallisation zu analysieren.

Molekulardynamiksimulationen, kinetische Monte-Carlo-Simulationen, sowie Kontinuumsmodelle zum Wachstums- und Schichtrelaxationsverhalten dienen dazu, wesentliche Mechanismen des experimentellen Schichtwachstums zu identifizieren, wobei zusätzlich der Einfluß der Meßmethode selbst auf das Meßergebnis simuliert wurde.

Das Wachstum und die Spannungsentwicklung amorpher $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schichten unter thermischer Schichtdeposition senkrecht zum Substrat ist gekennzeichnet durch eine Wachstumsinstabilität, die durch ein Zusammenspiel von krümmungsinduzierter Oberflächendiffusion und Selbstabschattung zustandekommt. Bei größeren Oberflächenrauigkeiten werden weitere nicht-lineare Effekte wichtig, die auf einem Adatomkonzentrationsausgleich und der Ausbildung von Überhängen an den Hügel flanken basieren. Ab dem Zeitpunkt der Dominanz der Oberflächeninstabilitäten kommt es zu dreidimensionalem Wachstum aufgrund von Anziehungs-, Koaleszenz- und Relaxationseffekten zwischen den einzelnen Hügeln, die für starke Zugspannungen in den Wachstumsspätstadien verantwortlich sind. Diese neuartige Interpretation der Meßergebnisse ergibt sich aus einem Vergleich von Molekulardynamik-Simulationen und experimentellen Ergebnissen und wird hier erstmalig vorgeschlagen. Die Druckspannungen während der Frühstadien lassen sich durch Veränderung der Oberflächenpackungsdichte durch das Zusammenspiel von Oberflächenspannung und Oberflächenenergie erklären. Das Wachstumsverhalten könnte sich auch nach Schichtherstellung z.B. im Bruchverhalten der Schichten widerspiegeln.

Bei Substratverkippung wirken grundsätzlich dieselben Mechanismen auf der amorphen Oberfläche, nur spielen zusätzlich mit zunehmendem Verkippungswinkel die geometrische Abschattung in den Hügeltälern und das Ausbilden von Überhängen eine größere Rolle, wie indirekt durch Vergleich von Simulationen und Experimenten gezeigt werden konnte. Eine Abbildung der Oberflächenmorphologie im STM ist wegen der Ausbildung der schneewehenartigen Strukturen nur noch bedingt möglich.

Erst durch einen Nachweis der Substrat- bzw. Ratenunabhängigkeit der Oberflächenmorphologie und Spannungen in weiten Bereichen ist eine Rechtfertigung erbracht für die Modellierung des Wachstums mit Kontinuumswachstumsmodellen vom *Langevin*-Typ. Hier wird nur das Depositionsrauschen im Zusammenspiel mit Oberflächenprozessen für das Schichtwachstum verantwortlich gemacht. Die experimentell nachgewiesene Ratenunabhängigkeit in weiten Bereichen erlaubt auch den Bezug zu MD-Simulationen, in denen sehr hohe Aufdampfraten verwendet werden, die erstmals mechanische Spannungen zeigen mit gleichen Abhängigkeiten, wie experimentell beobachtet werden.

Sowohl Sputterexperimente von amorphem $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$, als auch die Modellierung von MBE-Wachstumsprozessen von Si mit Kontinuumswachstumsmodellen, zeigen die Rolle der Depositionsenergie hinsichtlich einer Erhöhung der Kinetik auf der Schichtoberfläche, die zu relativ glatten Oberflächenstrukturen führt. Sputterexperimente an $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ und Daten aus der Literatur für gesputterte Si-Schichten belegen im Vergleich mit Simulationen die gute Anwendbarkeit der Modellgleichungen auch auf solche Schichten. Das zeigt schon in ersten Tests die Universalität des hier vorgeschlagenen Modells.

Die Oberflächenstrukturen von anfänglich amorphen Schichten unter Kristallisation hängen empfindlich von den Eigenschaften des betrachteten Systems ab, insbesondere, inwieweit der Bereich der unterkühlten Schmelze durchlaufen wird. Ist das nicht der Fall, bleiben die Oberflächenstrukturen im wesentlichen erhalten, wobei natürlich Details der Kristallisationskinetik eine Rolle spielen. Widerstandsmessungen sowohl bei aufgedampften, wie gesputterten *unrelaxierten* amorphen $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Schichten zeigen bei erstmaligem Tempern im Bereich der unterkühlten Schmelze ein Relaxationsverhalten, das sich im Rahmen irreversibler Relaxationsprozesse in Übereinstimmung mit Untersuchungen an Massivgläsern deuten läßt. Daß dabei an der Oberfläche tatsächlich Fließen und nicht Diffusion (beide sind im Bereich der unterkühlten Schmelze deutlich erhöht) die entscheidende Rolle spielt, kann durch numerische Analyse von STM-Daten gezeigt und auch simuliert werden.

Die Frühstadien des Wachstums grenzflächenstabilisierter amorpher $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ -Schichten auf Zr sind inselartig, wobei mit zunehmender Schichtdicke aus den Inseln zusammenhängende Oberflächenstrukturen mit einzelnen Hügeln werden. Beim Überschreiten der kritischen Schichtdicke werden diese einzelnen Hügel im wesentlichen zu einzelnen Kristalliten. Darauf weisen STM-Messungen hin, mit denen sich die polymorphe Kristallisation durch das Entstehen von Terrassen auf den Hügeln eindeutig nachweisen läßt, in Übereinstimmung mit RHEED und Röntgenmessungen. Spannungsmessungen im Bereich der polymorphen Kristallisation zeigen ein schwaches Signal eines Zugspannungsaufbaus im Sinne einer Volumenreduktion beim Übergang amorph \rightarrow kristallin. Mit zunehmender Schichtdicke kann man mit STM-Messungen ausgeprägtes dreidimensionales Wachstum nachweisen, so daß in Analogie zum amorphen Schichtwachstum im Rahmen von Relaxationsmodellen die auftretenden starken Zugspannungen erklärt werden können.

Mit zunehmender Substrattemperatur kann beim Aufdampfen von $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ -Schichten auf Zr ein deutlicher Druckspannungseffekt nachgewiesen werden, wobei als Erklärungsvorschlag die Eindiffusion von Fe in das Zr-Substrat als wesentlicher Mechanismus angegeben wird, da Augermessungen auf eine Anreicherung mit Zr bei gleicher nomineller Schichtzusammensetzung hinweisen, und die temperaturabhängigen Druckspannungen deutlich größer sind, als in vergleichbaren Messungen auf anderen Substraten, die in der Literatur genannt werden.

Generell zeigt sich sowohl im Fall amorpher, wie auch polykristalliner Schichten die Bedeutung der Wachstumsinstabilitäten für die Struktur- und Spannungsentwicklung, da unter den gegebenen Aufdampfbedingungen stets im Fall von dreidimensionalem Schichtwachstum Zugspannungen beobachtbar sind, die sich auf die Koaleszenz von Hügeln zurückführen lassen.

Durch systematische experimentelle Parametervariation, numerische Analyse der Daten und Modellierung mit Kontinuumswachstumsmodellen – teils in quantitativer Übereinstimmung mit den Experimenten –, kinetischen Monte-Carlo-Modellen und Molekulardynamikmodellen konnten die wesentlichen atomaren Mechanismen, die zu den mesoskopischen Eigenschaften der Schichten, wie Oberflächenstruktur- und mechanischen Spannungen, führen, identifiziert werden. Das Ziel zukünftiger Untersuchungen sollte sein, unter Vorgabe von zusätzlichen Parametern, wie beispielweise einer externen mechanischen Spannung und der Verwendung vollständig anderer Systeme mit veränderter Oberflächenspannung und -energie (z.B. Halbleiter, Oxide), die Wachstums- und Relaxationsmodelle insbesondere auch im Zusammenhang mit den mechanischen Spannungen weiter zu überprüfen.

A. Einfluß der Substrat–Aufheizung während des Aufdampfens auf mechanische Spannungsmessungen

Nach den Untersuchungen in Kap. 2.1.5 ist die maximale Aufheiztemperatur, die während der Herstellung einer Schicht erreicht wird, im wesentlichen durch die Aufdampfzeit, nicht durch die Aufdampfrate bestimmt. Im folgenden soll exemplarisch für die Spannungsentwicklung während des Aufdampfens von 480nm $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ der Einfluß auf die Meßergebnisse abgeschätzt werden, wenn man davon ausgeht, daß jede „Lage“ der Schicht bei der jeweiligen Temperatur spannungsfrei aufwächst und sonst keine weiteren Mechanismen, die Spannung aufbauen, wirken. Geht man davon aus, daß die Substrateigenschaften und thermische Ankopplung bei den STM–Haltern und der Vorrichtung zur Einspannung der Substrate bei der mechanischen Spannungsmessung annähernd vergleichbar sind, und daß der Beitrag der anderen Verdampfer (nicht Zr) bei der Kokondensation wegen der deutlich niedrigeren Schmelztemperatur als Zr und des *Stefan–Boltzmann–Gesetzes* für die Strahlungsleistung [Goe74] ($P \propto T^4$; T ist die Temperatur) vernachlässigbar ist, ist gemäß Abb. 2.6 eine typische Aufheiztemperatur von 70K realistisch für eine Schichtdicke von 500nm bei 0.8nm/sec; als „worst case“ wird im folgenden $\Delta T = 100\text{K}$ angenommen. Für die Temperaturerhöhung pro Schichtdicke bei dieser Rate $\kappa = \frac{\Delta T}{\Delta d}$ ergibt sich unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit $\kappa \approx 0.2 \frac{\text{K}}{\text{nm}}$ und damit für die mittlere Kraft pro Einheitsbreite in der Schicht \tilde{F} (nimmt man eine homogene Temperaturverteilung im Substrat–Schichtpaket an) mit den (konstanten) thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schicht bei Raumtemperatur $\alpha_F \approx 8.5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$ [Mül96] und des Substrates $\alpha_S \approx 2.5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$ [Ull86], sowie dem Biaxialmodul von $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ $B \approx 142\text{GPa}$ [Mül96]:

$$\tilde{F} = \langle \sigma \cdot d \rangle = B \int_0^d dd' \kappa (d - d') (\alpha_F - \alpha_S) \approx B (\alpha_F - \alpha_S) \kappa d^2 / 2 \approx 8.52 \cdot 10^{-5} \frac{\text{GPa}}{\text{nm}} d^2 \quad (\text{A.1})$$

Im Druckspannungsbereich (bis $\approx 200\text{nm}$) wäre also die maximale Steigung durch Temperatureffekte (in Abb. 3.2) 0.034GPa, im Zugspannungsbereich 0.082GPa, also im ungünstigsten Fall in etwa 20% der gemessenen Spannungen; dies ist also der typische Maximalfehler im Rahmen der durchgeführten Auswertungen (der tatsächliche Fehler ist bedeutend geringer, da Geraden z.B. bei $\leq 50\text{nm}$ angepaßt werden; dort ist der Fehler $\leq 10\%$). Maximalfehler ähnlicher Größenordnung sind auch im Fall der Zr/FeZr–Schichtsysteme abschätzbar.

B. Dünne amorphe und kristalline Schichten im RHEED

Die Intensitätsverteilung im RHEED bei amorphen Schichten hängt empfindlich von den genauen Einstellungen von „Fokus“ und „Grid“ ab, weswegen die typische Intensitätsverteilung einer nachweislich röntgenamorphen 100nm dicken $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ -Schicht als Referenz untersucht wurde, Abb. B.1.

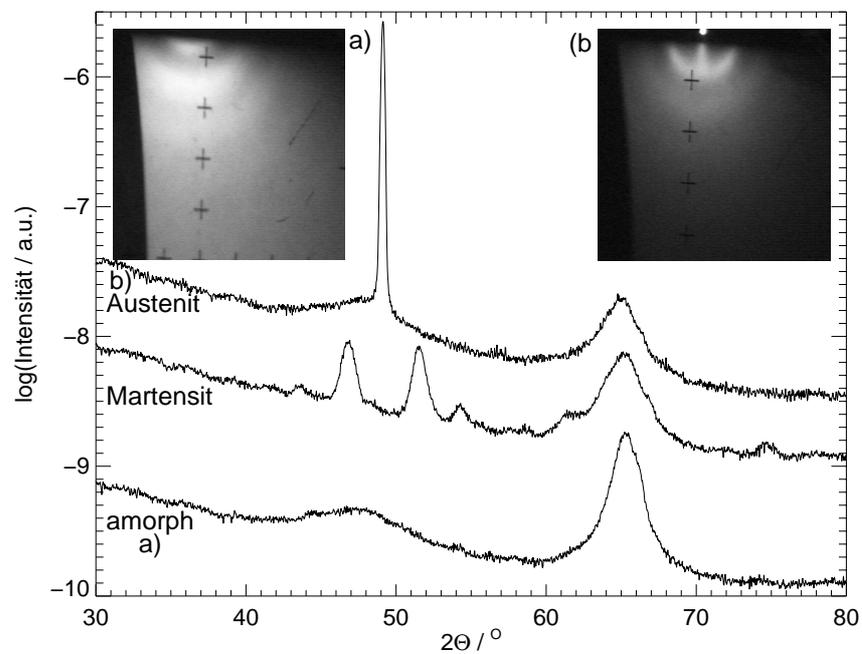


Abbildung B.1.: Intensitätsverteilung im RHEED einer röntgenamorphen und kristallinen $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ -Schicht (Co $K\alpha$).

C. Wachstumsgleichung unter schrägem Aufdampfen – Herleitung

Ausgehend von den Mechanismen auf der amorphen Oberfläche, die bereits früher identifiziert wurden [May97, Rai00], soll im folgenden eine Wachstumsgleichung für schräges Bedampfen (Verkipfung des Substrats um die y -Achse um den Winkel α) in der Kleingradientennäherung und Näherung ohne Überhänge hergeleitet werden. Grundlegend ist, daß die Adatomdichte durch die schräge Bedampfung modifiziert ist: Da der Partikelfluß auf die Oberfläche durch

$$\vec{I} = -I_0 \begin{pmatrix} \sin \alpha \\ 0 \\ \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (\text{C.1})$$

gegeben ist, ergibt sich mit dem Normalenvektor

$$\vec{n} = \frac{1}{\sqrt{(1 + (\nabla h(\vec{x}, t))^2)}} \begin{pmatrix} -\partial_x h \\ -\partial_y h \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{C.2})$$

die lokale Adatomdichte (identisch mit der normalen atomaren Auftreffrate)

$$n = -\vec{I} \cdot \vec{n} = \frac{1}{\sqrt{(1 + (\nabla h(\vec{x}, t))^2)}} (\cos \alpha - (\partial_x h) \sin \alpha) \approx (\cos \alpha - (\partial_x h) \sin \alpha) \quad (\text{C.3})$$

(Näherung kleiner Gradienten). Das hat nun Auswirkungen auf die verschiedenen Terme:

Krümmungsinduzierte Oberflächendiffusion: $\nabla^4 h$ -Term [Her50, Mul57, Mul59]

Hier gilt weiterhin mit dem chemischen Potential μ für den Diffusionsstrom auf der Oberfläche

$$\vec{j} \propto -n \nabla \mu \quad \text{mit} \quad \mu \propto -\nabla^2 h \quad (\text{C.4})$$

Durch Anwenden der Kontinuitätsgleichung $\partial_t h = -\nabla \cdot \vec{j}$ bekommen wir:

$$\partial_t h \propto -\cos \alpha \nabla^4 h + \sin \alpha (\partial_x h) \nabla^4 h + \sin \alpha \nabla (\partial_x h) \nabla^3 h \quad (\text{C.5})$$

Partikelstrom I und Selbstabschattung: $\nabla^2 h$ -Term [She73, Siv83, Lea80, Maz88, Sro88, May97]

Dieser Term ist durch die Flächendifferenz zwischen einer virtuellen Oberfläche (lokal normal zur tatsächlichen Oberfläche nach außen um ξ verschoben) bestimmt, die unabhängig vom Bedampfungswinkel ist (zur Definition von ξ siehe [May97]), daher bekommen wir nur einen Vorfaktor:

$$\partial_t h \propto \cos \alpha (1 - \xi \nabla^2 h) - (\partial_x h) \sin \alpha (1 - \xi \nabla^2 h) \quad (\text{C.6})$$

Überhänge / Dichteviation (senkrecht zum Substrat) an den Flanken: $(\nabla h)^2$ -Term
[Kar86, Wol99, Rai00]

Es wird angenommen, daß die Wahrscheinlichkeit dafür proportional zur lokalen Auftreffrate von Atomen ist; dann kann dies in linearisierter Approximation durch folgenden Term berücksichtigt werden:

$$\partial_t h \propto \cos \alpha \left(\frac{1}{2} (\nabla h)^2 \right) \quad (\text{C.7})$$

Adatomskonzentrationsinduzierte Oberflächendiffusion – $\nabla^2 (\nabla h)^2$ -Term
[Lai91, Kai97, Mos97]

Ist proportional zu $\nabla^2 n$ und daher (verwende obige Taylorentwicklung, nur Terme niedrigster Ordnung):

$$\partial_t h \propto -\frac{1}{2} \cos \alpha \nabla^2 (\nabla h)^2 - \sin \alpha \nabla^2 \partial_x h \quad (\text{C.8})$$

So bekommt man insgesamt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial t} = & \cos \alpha \left(-a \nabla^4 h - b \nabla^2 h - c \nabla^2 (\nabla h)^2 + d (\nabla h)^2 + I \right) \\ & + \sin \alpha \left(a \nabla^4 h \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right) + b \nabla^2 h \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right) - 2c \frac{\partial}{\partial x} (\nabla^2 h) - I \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right) \right) \\ & + a \sin \alpha \left(\nabla^3 h \right) \frac{\partial}{\partial x} (\nabla h) + \sqrt{\cos \alpha} \eta \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Der $\sqrt{\cos \alpha}$ -Faktor vor dem Rauschen ist Folge der Tatsache, daß die Rauschintensität proportional zu \sqrt{I} ist. Für $\alpha \equiv 0$ ist diese Gleichung identisch mit der aus [Rai00]; wichtig ist, zu betonen, daß nur lokale Effekte berücksichtigt sind (insbesondere keine geometrische Abschätzung – schon aber die Selbstabschattung), was die Gültigkeit auf kleine Schichtdicken begrenzt – ähnlich wie die Kleingradientennäherung und die Voraussetzung der funktionalen Form $h(x, y, t)$ ohne Überhänge.

D. Numerische Verfahren zur Lösung von stochastischen partiellen Differentialgleichungen

Problemstellung

Ziel ist, ausgehend von bekannten Anfangsbedingungen (ebenes Substrat: $h(x, y, t = 0) = 0 \forall x, y$), und mit periodischen Randbedingungen eine Feldgleichung der Form

$$\frac{\partial h(\vec{x}, t)}{\partial t} = F[h(\vec{x}, t)] + \eta(\vec{x}, t) \quad (\text{D.1})$$

zu lösen (Zeitentwicklung), wobei $F[h(\vec{x}, t)]$ ein Funktional, d.h ein Term mit verschiedenen Ortsableitungen von h ist, und η Gauß'sches Rauschen mit Ensemblemittelwert $\langle \eta(\vec{x}, t) \rangle_{\text{Ensemble}} = 0$ ist, d.h.

$$\langle \eta(\vec{x}, t) \eta(\vec{x}', t') \rangle_{\text{Ensemble}} = 2D \delta(\vec{x} - \vec{x}') \delta(t - t') \quad (\text{D.2})$$

Ortsdiskretisierung

Zugrunde gelegt wird ein einfaches kubisches Gitter mit Gitterparameter Δx und periodischen Randbedingungen. Zur Ortsdiskretisierung wird das Standard-Finite-Differenzen-Schema [Vet89] verwendet, das einen Fehler der Ordnung $\mathcal{O}((\Delta x)^2)$ hat: Als Beispiel sollen die Diskretisierungen von $\frac{\partial h}{\partial x}$, $(\nabla h)^2$ und Δh (Laplace h) im folgenden gezeigt werden; Ableitungen höherer Ordnung werden entsprechend berechnet:

$$\frac{\partial h(x, y)}{\partial x} = \frac{h(x + \Delta x, y) - h(x - \Delta x, y)}{2\Delta x} \quad (\text{D.3})$$

$$(\nabla h(x, y))^2 = \left(\frac{\partial h(x, y)}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial h(x, y)}{\partial y}\right)^2 \quad (\text{D.4})$$

$$\Delta h(x, y) = \frac{h(x + \Delta x, y) + h(x - \Delta x, y) + h(x, y + \Delta x) + h(x, y - \Delta x) - 4h(x, y)}{(\Delta x)^2} \quad (\text{D.5})$$

Zeitdiskretisierung

Die stochastische Variante des Euler-Verfahrens [Gai95, Ama90, Mos91] (Integrationsverfahren 1. Ordnung in der Zeit) unterscheidet sich von der deterministischen durch Hinzunahme des diskretisierten Rauschterms Π ; Δt ist der Integrationszeitschritt:

$$h(\vec{x}, t + \Delta t) = h(\vec{x}, t) + \Delta t F[h(\vec{x}, t)] + \Pi_{\Delta x, \Delta t}(\vec{x}, t) \quad (\text{D.6})$$

$\Pi_{\Delta x, \Delta t}(\vec{x}, t)$ sind Gauß'sche Zufallszahlen mit:

$$\langle \Pi_{\Delta x, \Delta t}(\vec{x}, t) \rangle_{\text{Ensemble}} = 0 \quad (\text{D.7})$$

$$\langle (\Pi_{\Delta x, \Delta t}(\vec{x}, t))^2 \rangle_{\text{Ensemble}} = 2D \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \quad (\text{D.8})$$

Zur Erzeugung der Gauß'schen Zufallszahlen vorgegebener Standardabweichung müssen die gleichverteilten Zufallszahlen aus einem geeigneten Zufallsgenerator transformiert werden, wozu spezielle Verfahren entwickelt wurden, wie die „Box–Muller–Methode“ [Ama90] oder die „Polar–Marsaglia–Methode“ [Klo91], die hier verwendet wird.

Eine Verbesserung hinsichtlich der Stabilität bringt das Heun–Verfahren [Klo91] (Verfahren 2. Ordnung in der Zeit), das im folgenden kurz skizziert wird, wobei höhere Momente der Zufallszahlen wichtig werden:

$$\begin{aligned} k_0(\vec{x}, t) &= \Delta t F[h, \vec{x}] + \Pi_{\Delta x, \Delta t}(\vec{x}, t) \\ h_1(\vec{x}, t) &= h(\vec{x}, t) + k_0(\vec{x}, t) \\ k_1(\vec{x}, t) &= \Delta t F[h_1, \vec{x}] + \Pi_{\Delta x, \Delta t}(\vec{x}, t) \\ h(\vec{x}, t + \Delta t) &= h(\vec{x}, t) + (k_0(\vec{x}, t) + k_1(\vec{x}, t))/2 \end{aligned} \quad (\text{D.9})$$

Hierbei ist:

$$\langle \Pi_{\Delta x, \Delta t}(\vec{x}, t)^2 \rangle = \frac{2D \Delta t}{(\Delta x)^2} \quad (\text{D.10})$$

$$\langle \Pi_{\Delta x, \Delta t}(\vec{x}, t)^4 \rangle = 3 \left(\frac{2D \Delta t}{(\Delta x)^2} \right)^2 \quad (\text{D.11})$$

Derartige Zufallszahlen können aus den gleichverteilten Zufallszahlen $p \in [0, 1)$ des Zufallsgenerators erzeugt werden durch:

$$\Pi_{\Delta x, \Delta t}(\vec{x}, t) = \begin{cases} \sqrt{\frac{6D\Delta t}{(\Delta x)^2}} & : p \leq \frac{1}{6} \\ -\sqrt{\frac{6D\Delta t}{(\Delta x)^2}} & : p \geq \frac{5}{6} \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{D.12})$$

Qualität der Verfahren

Sowohl eigene Untersuchungen, wie auch die der Gruppe von *Prof. Dr. Hänggi* [Hän99] haben gezeigt, daß keine wesentlichen Unterschiede zwischen beiden Verfahren festzustellen sind. Neueste Vergleiche mit moderneren Integrationsverfahren (Spektral–Galerkin–Verfahren) aus der angewandten Mathematik (*Prof. Dr. R. H. W. Hoppe*) [Hop99] zeigen ebenfalls Übereinstimmung im deterministischen Fall.

E. Landau–Theorie zum Schichtwachstum und Spannungsaufbau

Die Beobachtung des Mechanismus des Zugspannungsaufbaus in den MD–Simulationen legt nahe, daß es sich um ein allgemeines Phänomen des Schichtwachstums aus der Dampfphase unter der Anwesenheit von Selbstabschattung handelt, weswegen ein von den speziellen Details des Systems unabhängiges Modell angemessen scheint. Da es sich um mesoskopische Eigenschaften wachsender Schichten handelt, bieten sich zur Modellierung der gesamten Morphologie der Schicht (Oberfläche *und* Schichtinneres) – ähnlich der Beschreibung der Oberflächenentwicklung [Mos97, May97] – Kontinuumsmodelle an. Erste Voraussetzung für die Modellierung des Spannungsaufbaus ist hierbei, daß Restriktionen, die sich aus der *Monge*–Parametrisierung der Oberfläche durch eine Funktion $h(x, y, t)$ auf dem zweidimensionalen Koordinatensystem in Schichtebene, ergeben, aufgehoben werden, und die Entwicklung des Schichtinneren mitmodelliert wird. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen ist, das Schichtwachstum als einen Phasenübergang erster Ordnung zwischen der Dampfphase und der Schicht (zwei „Atomsorten“: Leerstellen und richtige Atome) aufzufassen [Saf94, Keb94, Keb95, Keb96], zu dessen Beschreibung die Landau–Theorie (z.B. [Tol87, Kit89]) angewendet wird (hinsichtlich der Anwendung auf dünne Schichten siehe auch [Mül99]). Sei $\tilde{\rho}_0$ (der Buchstabe wird in Anlehnung an die Dichte gewählt) nun die mittlere Konzentration von Leerstellen in dem System. Dann kann man $f = \tilde{\rho} - \tilde{\rho}_0$ als Ordnungsparameter wählen, und – wie üblich [Tol87, Kit89] – die freie Energie entwickeln [Keb96]

$$F = \int d^3x \left(-\frac{f^2}{2} + \frac{f^4}{4} + \alpha (\nabla f)^2 \right) \quad (\text{E.1})$$

wobei die einzelnen Koeffizienten in der Entwicklung so gewählt werden, daß $f = \pm 1$ Gleichgewichtswerte sind; α beschreibt die Bedeutung des Grenzflächenbeitrags zur freien Energie. Setzt man eine partikelerhaltende Dynamik voraus, schreibt man für die zeitliche Entwicklung des Ordnungsparameters [Hoh77] (mit einer Konstante Γ)

$$\frac{\partial f(\vec{x}, t)}{\partial t} = \Gamma \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta f(\vec{x}, t)} + I \quad (\text{E.2})$$

Hier beschreibt I den Partikelfluß; Γ sei im folgenden $\equiv 1$. *Kebinski* hat nun gezeigt [Keb94, Keb95, Keb96] daß man die verschiedensten Arten von Schichtwachstum – beschrieben durch das Ordnungsparameterfeld f – unter Einbeziehung nichtlokaler Effekte beschreiben kann, indem man f über eine geeignete Wahl von I an ein zweites Feld g koppelt, wobei g den Partikelfluß beschreiben soll, und (durch geeignete Wahl von I) g in f umgewandelt wird. Im Fall von ballistischer Deposition bewährt sich [Keb95, Keb96]:

$$I = B (\nabla f)^2 g(\vec{x}, t) + C \sqrt{(\nabla f)^2} g(\vec{x}, t) \eta(\vec{x}, t) \quad (\text{E.3})$$

Für g nimmt man dann folgende Zeitentwicklung an:

$$\frac{\partial g(\vec{x}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\vec{A} g(\vec{x}, t) \right) - B (\nabla f)^2 g(\vec{x}, t) \quad (\text{E.4})$$

Dies ist nichts anderes als eine Diffusionsgleichung (vernachlässigbar kleine Diffusionskonstante im Dampf) in Anwesenheit der externen Kraft $\vec{A} \propto -\vec{e}_z$. Bei der Definition von I garantiert der ∇f -Faktor den Selbstabschattungseffekt in einem Bereich $\propto \sqrt{a}$ senkrecht zur lokalen Schicht (vgl. [Maz88]); der g -Faktor stellt sicher, daß das Wachstum nur im Fall $g > 0$ stattfindet. Gauß'sches Rauschen mit der lokalen Rauschstärke proportional zur lokalen Depositionsrate garantiert den statistischen Charakter des Schichtwachstumsprozesses. Wie in [Keb96] gezeigt, ist dieses Modell in der Lage, Schichtwachstum zu beschreiben, das im Grenzfall der Monge-Parametrisierung ($h(x, y, t)$) analog zu dem von der Gleichung von Golubovic und Karunasiri [Go91] ist, das in linearer Approximation mit dem Wachstumsmodell aus [May97, May99c] identisch ist. Man kann folglich in dieser Näherung davon ausgehen, daß das hier diskutierte Landau-Modell im Grenzfall dünner Schichten mit einer Oberflächenmorphologie mit geringen Steigungen, eine Oberfläche erzeugen kann, deren Zustandekommen und Gestalt sehr der ähnelt, die hier experimentell beobachtet wird, nur daß hier zusätzlich die Morphologie *in der Schicht* (d.h. die Dichte $\rho = (f+1)/2$ – in geeigneten Einheiten) zugänglich ist. Setzt man nun eine homogene Phase voraus, und schließt eingeschlossenes Volumen, z.B. Poren, aus, ist die tatsächliche mittlere Dichte $\langle \rho \rangle$ im Film im Vergleich zur Gleichgewichtsdichte ρ_0 ein Maß für den Druck und damit für die Spannung im Film, denn wenn man vom biaxialen Spannungsmodell mit Poisson-Zahl < 0.5 ausgeht (Komponente senkrecht zum Film $\sigma_{\perp} = 0$) gilt [Ull86]:

$$\langle \rho \rangle - \rho_0 \propto \sigma_{xx} \quad (\text{E.5})$$

Im folgenden soll nur mit qualitativem Anspruch untersucht werden, ob das so beschreibbare Schichtwachstum von Spannungsaufbau begleitet ist. Zur numerischen Lösung wird vorgegangen, wie von Rogers *et al.* [Rog87], beschrieben wurde, wobei numerische Stabilität durch wiederholte Durchläufe mit unterschiedlichen Integrationszeitschritten (hier: Eulerverfahren mit $\Delta t = 0.01$ auf kubischem 256×256 -Gitter mit $\Delta x = 1$) sichergestellt wurde. Beide Felder f und g haben parallel zur Wachstumsrichtung antiperiodische und in Schichtebene periodische Randbedingungen. Als Parameter wurden gewählt: $a = 0.5$, $A = -4 \vec{e}_z$, und $B = C = 13.5$. Abb. E.1 zeigt für zwei unterschiedliche Schichtdicken die Schichtmorphologie. Da die Entwicklung der Morphologie und der Rauigkeit bereits in [Keb96] ausführlich diskutiert wird – man beobachtet einen anfänglich schwachen Anstieg, dann ein starkes Anwachsen und schließlich eine Sättigung der Rauigkeit ähnlich den Experimenten – soll hier darauf nicht weiter eingegangen werden, sondern auf Schichtspannungseffekte. Wie man bereits in Abb. E.1 sieht, werden in die Schicht Bereiche geringerer Dichte eingebaut durch starke Rauigkeit und darauffolgendes Koaleszieren – analog zu den Beobachtungen in den MD-Simulationen, Kap. 4.1. Dies führt zu einer dauernden Dichtereduktion die mit Zugspannungen verknüpft ist, Abb. E.2. Mit der Tatsache, daß die Mechanismen, die in dieses Modell eingehen, eindeutig als Wachstumsmechanismen identifiziert werden konnten [May97, May99c, Rai00], und damit der Spannungsmechanismus erklärt werden kann, ist dies ein weiteres deutliches Indiz für dauernde Hügelkoaleszenz als Ursache der Zugspannungen.

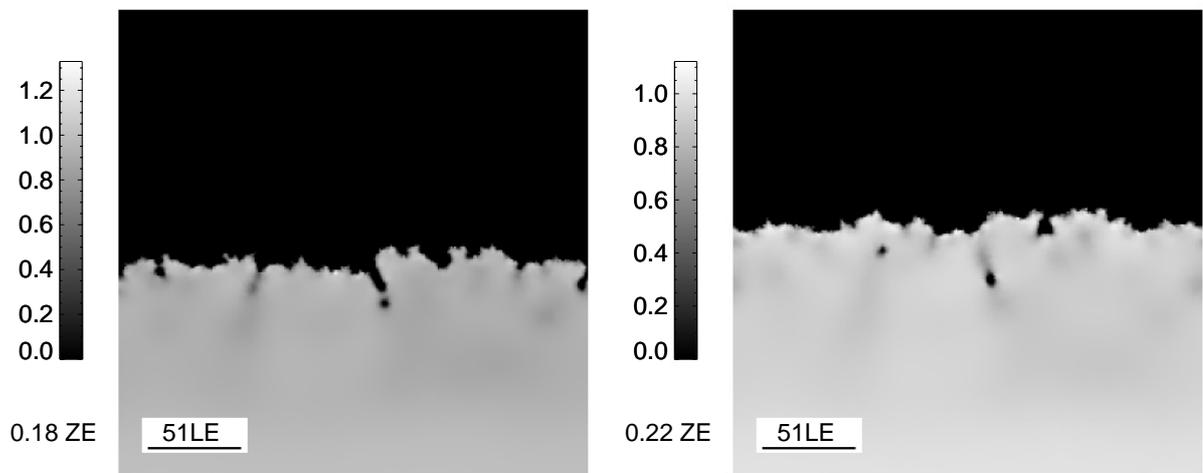


Abbildung E.1.: Zwei Beispiele zur numerischen Lösung des *Landau*-Modells bei verschiedenen Wachstumsstadien: Hell \Leftrightarrow große Dichte; Dunkel \Leftrightarrow geringe Dichte.

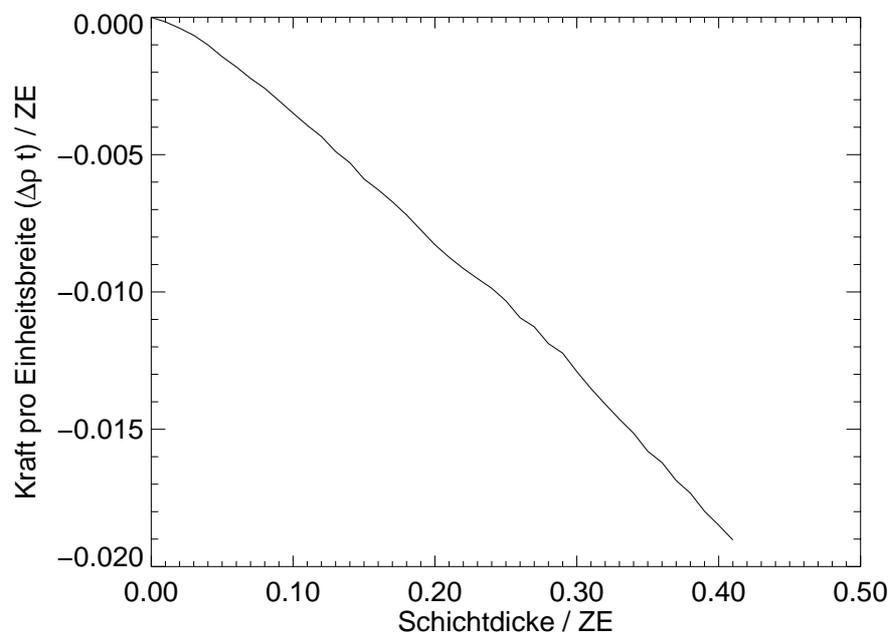


Abbildung E.2.: Spannungen, die unter den Modellannahmen aus dem *Landau*-Modell bestimmt wurden.

F. Energieabhängige Deposition – Zusammenstellung der Parameter

Im folgenden sind die Parameter zusammengestellt, die zur Simulation des Einflusses der Depositionsenergie und Pulsens auf die Oberflächenmorphologie verwendet wurden. ξ beschreibt dabei die Pulsrate des Lasers, D die Rauschstärke für Bedampfen (PVD) und gepulste Laserdeposition (PLD).

	D_D	l_S	l_D	C_K	D	$\langle I \rangle$	ξ/sec^{-1}
PVD (thermisch), 200°C	0.066	38.66	0.51	0	0.5	1	-
PVD (energetisch), 200°C	0.066	38.66	0.51	0.38	0.5	1	-
PLD_1 (thermisch), 200°C	0.066	38.66	0.51	0	0.5	1	5
PLD_1 (energetisch), 200°C	0.066	38.66	0.51	0.38	0.5	1	5
PLD_2 (thermisch), 200°C	0.066	38.66	0.51	0	0.5	1	0.5
PLD_2 (energetisch), 200°C	0.066	38.66	0.51	0.38	0.5	1	0.5
PVD (thermisch), 300°C	7.97	19.86	3.16	0	0.5	1	-
PVD (energetisch), 300°C	7.97	19.86	3.16	0.38	0.5	1	-
PLD_1 (thermisch), 300°C	7.97	19.86	3.16	0	0.5	1	5
PLD_1 (energetisch), 300°C	7.97	19.86	3.16	0.38	0.5	1	5
PLD_2 (thermisch), 300°C	7.97	19.86	3.16	0	0.5	1	0.5
PLD_2 (energetisch), 300°C	7.97	19.86	3.16	0.38	0.5	1	0.5
PVD (thermisch), 400°C	228.76	12.28	11.37	0	0.5	1	-
PVD (energetisch), 400°C	228.76	12.28	11.37	0.38	0.5	1	-
PLD_1 (thermisch), 400°C	228.76	12.28	11.37	0	0.5	1	5
PLD_1 (energetisch), 400°C	228.76	12.28	11.37	0.38	0.5	1	5
PLD_2 (thermisch), 400°C	228.76	12.28	11.37	0	0.5	1	0.5
PLD_2 (energetisch), 400°C	228.76	12.28	11.37	0.38	0.5	1	0.5
PVD (thermisch), 500°C	2722.7	8.51	29.35	0	0.5	1	-
PVD (energetisch), 500°C	2722.7	8.51	29.35	0.38	0.5	1	-
PLD_1 (thermisch), 500°C	2722.7	8.51	29.35	0	0.5	1	5
PLD_1 (energetisch), 500°C	2722.7	8.51	29.35	0.38	0.5	1	5
PLD_2 (thermisch), 500°C	2722.7	8.51	29.35	0	0.5	1	0.5
PLD_2 (energetisch), 500°C	2722.7	8.51	29.35	0.38	0.5	1	0.5

G. Die wichtigsten verwendeten Programme

Im folgenden sind die wichtigsten verwendeten Computerprogramme aufgelistet; alle Quellcodes sind grundsätzlich verfügbar:

G.1. Selbstgeschriebene Programme

G.1.1. Meßprogramme

1.	Aufdampfsteuerung für 3 Verdampfer gleichzeitig; optional Spannungen auslesen
2.	Auslesen der mechanischen Spannungen (2-Strahl-Methode) und der Temperatur
3.	Protokollierung der Temperatur während des Aufdampfens durch zwei Eurotherms
4.	Auslesen von Temperatur – Widerstand und Temperatursteuerung
5.	Temperatursteuerung CAR und Auslesen eines zusätzlichen Eurotherms

G.1.2. Auswerteprogramme

1.	Berechnung und Auswertung 2D Korrelationsfunktionen
2.	Neues Programm zur Darstellung der STM-Daten mit höherer Auflösung, Linienscans, Setzen von mehreren Markern, Hinzufügen von Text
3.	Optionales Setzen der Skalen: links oder rechts; Darstellung verschiedener Bilder mit derselben Skala
4.	Linienweiser Untergrundabzug als Option
5.	Bestimmung des Spitzenprofils und Entfaltung
6.	Skalenverhalten der Rauigkeit mit der Größe des Bildausschnittes
7.	2D Fourierraum und Phasendarstellung
8.	Fitprogramm für Fourierspektren
9.	Entfaltung von STM-Bildern
10.	Daneben wurden die Programme von <i>B. Reinker</i> für die Auswertung der numerischen Ergebnisse angepaßt

G.1.3. Simulation einfachster Schichtdeposition

1.	Random Deposition mit verschiedenen Winkeln – X11-Version
2.	Ballistische Deposition mit verschiedenen Winkeln – X11-Version

G.1.4. Monte-Carlo-Programme

1.	Simulation von schrägem Bedampfen
2.	Simulation Rotation des Substrats
3.	optional: Clusterung, Mehrteilcheneffekte, lokale Aufheiz- und Relaxationseffekte
4.	optional: Hexagonales statt kubischem Gitter
5.	optional: 2D oder 3D
6.	Testprogramm: Gitterlose 3D MC-Simulation mit Spannungsberechnung

G.1.5. Stochastische partielle Differentialgleichungen

1.	Lösung durch Euler-Verfahren und Gauß'schem Rauschen
2.	Modifiziertes Rauschen (nicht Gauß'sch)
3.	Lösung durch Heun-Verfahren mit Einbau von optionalem Pulsen (Deposition und Relaxation)
4.	optional 2D oder 3D
5.	Lösung von gekoppelten Feldgleichungen (Landau-Modell)

G.1.6. Molekulardynamikprogramme

MD-Programmpaket zur Simulation von

1.	Aufdampfen von bis zu 4 verschiedenen Atomsorten (2 und 3-dimensional)
2.	Tempern
3.	Berechnung von Spannungen, RDF, Spannungskorrelationen, Viskosität, Beweglichkeit
4.	Geeignete Routinen zum Abspeichern des aktuellen Programmstatus, POV-ray Dateiformat ...

G.1.7. Simulation der Spitze in der STM-Messung

1.	Simulation des Spitzeneinflusses auf die simulierten Schichten bei vorgegebenem Spitzenprofil
----	---

G.1.8. Hilfsprogramme

1.	Konvertierung und Darstellung der Augerdaten
2.	Konvertierung und Darstellung der Massenspektren
3.	Konvertierung, Untergrundabzug und Darstellung der Enraf-Daten
4.	Konvertierungsprogramm für binäre Daten zwischen PC und Workstation
5.	Konvertierung zwischen binären Daten: float, double, int; Skalierung ...

G.2. Zur Verfügung gestellte Programme**G.2.1. STM-Auswerteprogramme von B. Reinker**

1.	Einlesen, Untergrundabzug
2.	Profil
3.	Korrelationsfunktionen im Orts- und Fourierraum
4.	Höhenverteilung

G.2.2. Programme von *H. Geisler*

1.	Simulation zur Röntgenkleinwinkelstreuung
----	---

G.2.3. Programme von *M. Moske*

1.	Temperatursteuerung CAR
----	-------------------------

G.2.4. Programme von *U. Herr*

1.	Auslesen des Augerspektrums
----	-----------------------------

Literaturverzeichnis

- [Abe84] R. ABERMANN AND H. P. MARTINZ, Internal stress and structure of evaporated chromium and MgF₂ films and their dependence on substrate temperature, *Thin solid films* **115** (1984), 185.
- [Abe85] R. ABERMANN AND R. KOCH, The internal stress in thin silver, copper and gold films, *Thin solid films* **129** (1985), 71.
- [Abe86] R. ABERMANN AND R. KOCH, In situ study of thin film growth by internal stress measurement under ultrahigh vacuum conditions: silver and copper under the influence of oxygen, *Thin solid films* **142** (1986), 71.
- [Agu98] K. AGUENAOU, J. MÜLLER AND M. GRANT, Quasidentritic growth due to elastic fields, *Phil. Mag. B* **78** (1998), 103.
- [Ama90] J. G. AMAR, F. FAMILY, Numerical solution of a continuum equation for interface growth in 2+1 dimensions, *Phys. Rev. A* **41** (1990), 3399.
- [And99] P. ANDERSEN, M. MOSKE, K. DYRBYE AND J. BÖTTIGER, Stress formation and relaxation in amorphous Ta–Cr films, *Thin Solid Films* **340** (1999), 205.
- [Asa72] R. J. ASARO, W. A. TILLER, Interface morphology development during stress corrosion cracking. I. Via surface diffusion, *Metallurgical Transactions A* **3** (1972), 1789.
- [Asa88] N. ASAHI, A. MIYASHITA, Crystallisation of amorphous Zr-20 at% Ni alloy, *J. J. Appl. Phys.* **27** (1988), 875.
- [Bac97] C.E. BACH, M. GIESEN, H. IBACH AND T.L. EINSTEIN, Stress relief in reconstruction, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997), 4225.
- [Bar95] A.–L. BARABASI, H. E. STANLEY, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press, 1995.
- [Bau68a] H. J. BAUER, W. BUCKEL, Development of homogeneous mechanical stresses in evaporated films, *Helvetica Physica Acta* **41** (1968), 674.
- [Bau68b] H. J. BAUER, W. BUCKEL, Homogeneous mechanical stresses in amorphous and crystalline gallium films, *Z. Phys. A* **216** (1968), 507.
- [Böd99a] B. BÖDECKER, *Dissertation*, Göttingen, 1999.
- [Böd99b] B. BÖDECKER AND H. TEICHLER, Dynamics near free surfaces of molecular dynamics simulated Ni_{0.5}Zr_{0.5} metallic glass films, *Phy. Rev. E* **59** (1999), 1948.
- [Ber84] H. J. C. BERENDSEN, J. P. M. POSTMA, W. F. VAN GUNSTEREN, A. DINOLA AND J. R. HAAK, Molecular dynamics with coupling to an external bath, *J. Chem. Phys.* **81** (1984), 3684.

- [Ber92] J. BERREHAR, C. CAROLI, C. LAPERSONNE-MEYER AND M. SCHOTT, Surface patterns on single-crystal films under uniaxial stress: Experimental evidence for the Grinfeld instability, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 13487.
- [Böh94] R. BÖHMER AND C. A. ANGELL, *Disorder effects on relaxational processes.*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [Bic98] M. BICKER, U. VON HÜLSEN, U. LAUDAHN, A. PUNDT AND U. GEYER, Optical deflection setup for stress measurements in thin films, *Rev. Sci. Instr.* **69** (1998), 460.
- [Bin82] G. BINNIG, H. ROHRER, CH. GERBER, E. WEIBEL, Surface studies by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982), 57.
- [Bog95] R. BOGUSLAWSKI, M. ZHANG, Z. ZHANG, C. ROLAND AND J. BERNHOLC, Ab initio studies of single-height Si(001) steps, *Mat. Sci. Eng.* **30** (1995), 167.
- [Bra73] W. A. BRANTLEY, Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices, *J. Appl. Phys.* **44** (1973), 534.
- [Buc54] W. BUCKEL, R. HILSCH, Einfluß der Kondensation bei tiefsten Temperaturen auf den elektrischen Widerstand und die Supraleitung für verschiedene Metalle, *Z. Phys.* **138** (1954), 109.
- [Cah80] J. W. CAHN, Surface stress and the chemical equilibrium of small crystals – I. The case of the isotropic surface, *Acta Metallurgica* **1333** (1980), 1333.
- [Cam89] R. C. CAMMARATA AND K. SIERADZKI, Surface stress effects on the critical film thickness for epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989), 1197.
- [Cam92a] R. C. CAMMARATA, Continuum model for surface reconstructions in (111) and (100) oriented surfaces of fcc metals, *Surf. Sci.* **279** (1992), 341.
- [Cam92b] R. C. CAMMARATA, Thermodynamic model for surface reconstruction based on surface stress effects, *Surf. Sci. Lett.* **273** (1992), L399.
- [Cam94] R. C. CAMMARATA, Stress effects in thin films, *Prog. Surf. Sci.* **46** (1994), 1.
- [Cam00] R. C. CAMMARATA, K. SIERADZKI, F. SPAEPEN, Simple model for interface stresses with application to misfit dislocation generation in epitaxial thin films, *J. Appl. Phys.* **78** (2000), 1227.
- [Che88] S.-P. CHEN, T. EGAMI AND V. VITEK, Local fluctuations and ordering in liquid and amorphous metals, *Phys. Rev. B* **37** (1988), 2440.
- [Chi89] C. L. CHIEN, S. H. LIOU AND G. XIAO, in: *Metallic multilayers and epitaxy* (M. Hong, D. G. Gubser and S. A. Wolf, ed.), TMS, Warrendale, 1989, p. 245.
- [Chi93] CH. CHIU AND H. GAO, Stress singularities along a cycloid rough surface, *International Journal of Solids and Structures* **30** (1993), 2983.
- [Cle88] B. M. CLEMENS, Crystal-to-glass-transition induced elastic anomaly of cerium-iron multilayer films and texture-related mechanical properties after hydrogenation, *J. Less-Comm. Metals* **140** (1988), 57.
- [Dah00] K. DAHMEN, S. LEHWALD, H. IBACH, Bending of crystalline plates under the influence of surface stress – a finite element analysis, *Surf. Sci.* **446** (2000), 161.

- [Dav72] L. E. DAVIS, N. C. MACDONALD, P. W. PALMBERG, G. E. RIACH, R. E. WEBER, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics, Eden Paririe, 1972.
- [Din92] S. DINA, U. GEYER AND G. V. MINNIGERODE, Investigations of macroscopic intrinsic stress in amorphous binary–alloy films, *Ann. Phys.* **1** (1992), 164.
- [Din95] S. DINA, U. GEYER AND G. V. MINNIGERODE, Macroscopic intrinsic stress formation in amorphous cuti films, *Ann. Phys.* **1** (1995), 623.
- [Dir77] A. G. DIRKS, H. J. LEAMY, Columnar microstructure in vapor-deposited thin films., *Thin solid films* **47** (1977), 219.
- [Doe88] M. F. DOERNER AND W. D. NIX, Stresses and deformation processes in thin films on substrates, *CRC Critical Revies in Solid State and Materials Sciences* **14** (1988), 225.
- [Dol72] F. A. DOLJACK AND R. W. HOFFMAN, The origins of stress in thin nickel films, *Thin solid films* **12** (1972), 71.
- [Don96] L. DONG, R. W. SMITH AND D. J. SROLOVITZ, A two–dimensional molecuar dynamics simulation of thin film growth by oblique deposition, *J. Appl. Phys.* **80** (1996), 5682.
- [Don98] L. DONG, H. SCHNITKER AND D. J. SROLOVITZ, Stress relaxation and misfit dislocation nucleation in the growth of misfitting films: A molecular dynamics simulation study, *Appl. Phys. Lett.* **83** (1998), 217.
- [Dro00] B. DROSSEL AND M. KARDAR, Phase ordering and roughening on growing films, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000), 614.
- [Eag90] D. J. EAGLESHAM, H.–J. GOSSMANN AND M. CERULLO, Limiting thickness for epitaxial growth and room–temperature Si growth on Si (100), *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990), 1227.
- [Ebe91] J. P. EBERHART, *Structural and Chemical Analysis of Materials*, John Wiley & Sons, Chinchester, 1991.
- [Ebe97] PH. EBERT, Rastertunnelmikroskopie, in: *Komplexe Systeme zwischen Atom und Festkörper, 25. IFF–Ferienkurs*, KFA Jülich, 1997.
- [Ehr66] G. EHRLICH AND F. G. HUDDA, *J. Chem. Phys.* **44** (1966), 1039.
- [Elk94] I. ELKINANI AND J. VILLAIN, Growth roughness and instabilities due to the Schwoebel effect: a one–dimensional model, *J. Phys. I* **4** (1994), 949.
- [Ell90] S. R. ELLIOT, *Physics of Amorphous Materials*, Longman Scientific & Technical, 1990.
- [Eus98] N. EUSTATHOPOULOS, B. DREVETAND E. RICCI, Temperature coefficient of surface tension for pure liquid metals, *J. Cryst. Growth* **191** (1998), 268.
- [Fam90] F. FAMILY, Dynamic scaling and phase transitions in interface growth, *Physica A* **168** (1990), 561.
- [Fam91] F. FAMILY, T. VICSEK, Dynamic scaling of growing surfaces, (*F. Family, T. Vicsek*, eds.), World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1991.
- [Fan93] C. C. FANG, F. JONES AND V. PRASAD, Effect of gas impurity and ion bomardment on stresses in sputter–deposited thin films: A molecular dynamics approach, *J. Appl. Phys.* **74** (1993), 4472.

- [Fla95] R.C. FLAGAN, M. M. LUNDEN, Particle structure control in nanoparticle synthesis from the vapor phase, *Mat. Sci. Eng. A* **A204** (1995), 113.
- [Fuc89] H. FUCHS, Strukturen — Farben — Kräfte: Wanderjahre der Raster-Tunnelmikroskopie, *Phys. Bl.* **45** (1989), 103.
- [Gai95] J. GAINES, Numerical experiments with S(P)DE's, in: *Stochastic partial differential equations* (Alison Etheridge, ed.), Cambridge University Press, 1995.
- [Gao99] H. GAO AND W. D. NIX, Surface roughening of heteroepitaxial thin films, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29** (1999), 173.
- [Gei96] H. GEISLER, *Dissertation*, Augsburg, 1996.
- [Gey98] U. GEYER, U. VON HUELSEN AND H. KOPF, Internal interfaces and intrinsic stress in thin amorphous Cu-Ti and Co-Tb films, *J. Appl. Phys.* **83** (1998), 3065.
- [Goe74] H. GOEBRECHT, *Bergmann-Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band I, 9. Auflage*, W. De Gruyter, Berlin, 1974.
- [Gol91] L. GOLUBOVIC AND R. P. U. KARUNASIRI, Spinodal decomposition of the interface in nonlinear Edwards-Wilkinson model, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991), 3156.
- [Gom93] J. M. GOMEZ-RODRIGUEZ, A. ASENJO, A. M. BARO, Study of self-affine fractal surfaces with STM, in: *Growth Patterns in Physical Sciences and Biology* (J. M. Garcia-Ruiz et al., eds.), Plenum Press, New York, 1993.
- [Gom95] S. E. GOMMERT, *Diplomarbeit*, Augsburg, 1995.
- [Gär97] F. GÄRTNER, C. MICHAELSEN AND R. BORMANN, Phase separation in amorphous Zr-Co and Zr-Fe alloys, *Phil. Mag. B* **76** (1997), 511.
- [Gra76] C.G. GRANQVIST AND R.A. BUHRMAN, Ultrafine metal particles, *J. Appl. Phys.* **47** (1976), 2200.
- [Gri20] A. A. GRIFFITH, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* **221 A** (1920), 163.
- [Gri86] M. A. GRINFELD, Instability of the separation boundary between a nonhydrostatically stressed elastic body and a melt, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **290** (1986), 1358.
- [Gro99] A. GROB, *Diplomarbeit*, Augsburg, 1999.
- [Han87] P. K. HANSMA, J. TERSOFF, Scanning tunneling microscopy, *J. Appl. Phys.* **61** (1987), R1.
- [Han93] S. HANDSCHUH, H. LANDES, U. KÖBLER, CH. SAUER, G. KISERS, A. FUSS, W. ZINN, Magnetic properties of amorphous Fe in Fe/Y layered structures, *J. Magn. Magn. Mat.* **119** (1993), 254.
- [Has95] R. HASSDORF, M. AREND AND W. FELSCH, Crystal-to-glass-transition induced elastic anomaly of cerium-iron multilayer films and texture-related mechanical properties after hydrogenation, *Phys. Rev. B* **51** (1995), 8715.
- [Hel91] F. HELLMAN, Vapor-deposition-induced magnetic anisotropy in amorphous RE-TM alloys, *J. Appl. Phys.* **70** (1991), 5780.

- [Hel94] F. HELLMAN, M.C. ROBSON, M.T. MESSER, Growth and subsequent relaxation of the anisotropic structure of amorphous TbFe, *J. Appl. Phys.* **75** (1994), 6870.
- [Her50] C. HERRING, Effect of change of scale on sintering phenomena, *J. Appl. Phys.* **21** (1950), 301.
- [Her98] U. HERR, *Habilitationsschrift*, Augsburg, 1998.
- [Her99] U. HERR, H. GEISLER, H. IPPACH AND K. SAMWER, Polymorphic crystallization of interface stabilized amorphous Fe-Zr thin films under variable driving force, *Phys. Rev. B* **59** (1999), 13719.
- [Her00] U. HERR, Metastable phases in interface controlled materials, *Cont. Phys.* **41** (2000), 93.
- [Hän99] P. HÄNGGI, S. J. LINZ UND M. RAIBLE, *persönliches Gespräch*, 1999.
- [Hof66] R. W. HOFFMAN, The mechanical properties of thin cocondensed films, in: *Physics of thin films – advances in research and development*, Academic Press, New York and London, 1966, p. 211.
- [Hof76] R. W. HOFFMAN, Stresses in thin films: The relevance of grain boundaries and impurities, *Thin solid films* **34** (1976), 185.
- [Hoh77] P. C. HOHENBERG AND B. I. HALPERIN, Theory of dynamic critical phenomena, *Rev. Mod. Phys.* **49** (1977), 435.
- [Hol90] M.A. HOLLANDERS AND B.J. THIJSSSE, Simultaneous amorphization at interfaces and grain boundaries in an Ni/Ti multilayer, *J. Non-Cryst. Sol.* **117** (1990), 696.
- [Hoo95] R. HOOGEVEEN, *Diplomarbeit*, Augsburg, 1995.
- [Hop99] R. H. W. HOPPE, E. NASH, *persönliches Gespräch*, 1999.
- [How97] J.M. HOWE, *Interfaces in Materials*, John Wiley and Sons, Inc., 1997.
- [Iba97] H. IBACH, The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures, *Surf. Sci. Rep.* **29** (1997), 193.
- [Iba99] H. IBACH, Erratum to: The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures, *Surf. Sci. Rep.* **35** (1999), 71.
- [Ike99] H. IKEDA, Y. QI, T. CAGIN, K. SAMWER, W. L. JOHNSON AND W. A. GODDARD III, Strain rate induced amorphization in metallic nanowires, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999), 2900.
- [Ing13] C. E. INGLIS, *Trans. Inst. Naval Architects (London)* **53** (1913), 219.
- [Ino91] A. INOUE, T. ZHANG, T. MASUMOTO, New amorphous alloys with significant supercooled liquid region and large reduced glass transition temperature, *Mater. Sci. Eng. A* **134** (1991), 1125.
- [Ino92] A. INOUE, T. ZHANG, T. MASUMOTO, The structural relaxation and glass transition of La–Al–Ni and Zr–Al–Cu amorphous alloys with significant supercooled liquid region, *J. Non-Cryst. Solids* **150** (1992), 396.

- [Ino94] A. INOUE, D. KAWASE, A. P. TSAI, T. ZHANG, T. MASUMOTO, Stability and transformation to crystalline phases of amorphous Zr–Al–Cu alloys with significant supercooled liquid region, *Mater. Sci. Eng. A* **178** (1994), 255.
- [Jam92] A.M. JAMES AND M.P. LORD, *Macmillan's Chemical and Physical Data*, Macmillan, London, 1992.
- [JCP88] JCPDS INTERNATIONAL CENTER OF DIFFRACTION DATA, *Powder Diffraction File, Inorganic and Organic 1–38*, JCPDS, Swarthmore, Pennsylvania, 1974–1988.
- [Jen99] P. JENSEN, Growth of nanostructures by cluster deposition: Experiments and simple models, *Rev. Mod. Phys.* **71** (1999), 1695.
- [Jes93] D. E. JESSON, S. J. PENNYCOOK, J.–M. BARIBEAU AND D. C. HOUGHTON, Direct imaging of surface cusp evolution during strained-layer epitaxy and implications for strain relaxation, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993), 1744.
- [Joh94] M. D. JOHNSON, C. ORME, A. W. HUNT, D. GRAFF, J. SUDIJONO, L. M. SANDER, B. G. ORR, Stable and unstable growth in molecular beam epitaxy, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994), 116.
- [Kal97] H. KALLABIS, L. BRENDEL, J. KRUG, AND D.E WOLF, Damping of oscillations in layer-by-layer growth, *Int. J. Mod. Phys. B* **11** (1997), 3621.
- [Kar86] M. KARDAR, G. PARISI, Y.–C. ZHANG, Dynamic scaling of growing interfaces, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986), 889.
- [Kar92] H. KARL AND B. STRITZKER, Reflection high-energy electron diffraction oscillations modulated by laser-pulse deposited YBaCuO, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992), 2939.
- [Kar93] H. KARL, *Dissertation*, Augsburg, 1993.
- [Keb94] P. KEBLINSKI, A. MARITAN, F. TOIGO, J. KOPLIK AND J. R. BANAVAR, Dynamics of rough surfaces with an arbitrary topology, *Phys. Rev. E* **49** (1994), R937.
- [Keb95] P. KEBLINSKI, A. MARITAN, F. TOIGO AND J. R. BANAVAR, Morphology and scaling in continuum ballistic deposition, *Phys. Rev. Lett* **74** (1995), 1783.
- [Keb96] P. KEBLINSKI, A. MARITAN, F. TOIGO, R. MESSIER AND J. R. BANAVAR, Continuum model for the growth of interfaces, *Phys. Rev. E* **53** (1996), 759.
- [Kel97] C. L. KELCHNER, A.E. DEPRISTO, Molecular dynamics simulations of multilayer homoepitaxial thin film growth in the diffusion-limited regime, *Surface Science* **393** (1997), 72.
- [Kie31] H. KIESSIG, Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten, *Ann. Phys.* **10** (1931), 51.
- [Kit89] CH. KITTEL, H. KRÖMER, *Physik der Wärme*, Oldenbourg, 1989.
- [Klo91] P. E. KLOEDEN, E. PLATEN, H. SCHURZ, *Numerical Solution of SDE Through Computer Experiments*, Springer–Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1991.
- [Koc94] R. KOCH, The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films, *J. Phys.: Condens. Matter* **6** (1994), 9519.

- [Koh54] R. KOHLRAUSCH, Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche, *Ann. Phys.* **91** (1854), 56.
- [Kru97a] J. KRUG, On the shape of wedding cakes, *J. Stat. Phys.* **87** (1997), 505.
- [Kru97b] J. KRUG, Theoretische Konzepte der Molekularstrahlepitaxie, in: *Dynamik und Strukturbildung in kondensierter Materie*, 28. IFF-Ferienkurs, KFA Jülich, 1997.
- [Käu97] A. KÄUFLER, *Diplomarbeit*, Augsburg, 1997.
- [Kur80] S.K. KURTZ, Microstructure and normal grain growth in metals and ceramics, Part I, theory, *J. Appl. Phys.* **51** (1980), 5725.
- [Lai91] Z.-W. LAI AND S. DASARMA, Kinetic growth with surface relaxation: Continuum versus atomistic models, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991), 2348.
- [Lan65] L.D. LANDAU, E.M. LIFSCHITZ, *Elastizitätstheorie*, Akademie-Verlag, Berlin, 1965.
- [Lan66] L.D. LANDAU, E.M. LIFSCHITZ, *Hydrodynamik*, Akademie-Verlag, Berlin, 1966.
- [Lan96] C. J. LANCZYCKI AND S. DASARMA, Dynamical scaling and phase separation in growth models with a diffusion bias, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996), 780.
- [Lea80] H. J. LEAMY, G. H. GILMER, A. G. DIRKS, The microstructure of vapor deposited thin films, in: *Current Topics in Materials Science, Volume 6* (E. Kaldis, ed.), North-Holland Publishing Company, 1980.
- [Li,93] M. LI, W.L. JOHNSON, Instability of metastable solid solutions and crystal to glass transition, *Europhys. Lett.* **70** (1993), 1120.
- [Li94] M. LI, *Dissertation*, Caltech, Pasadena, 1994.
- [Loo91] O.B. LOOPSTRA, E.R. VAN SNEK, T. H. DE KEIJSER AND E.J. MITTEMEIJER, Model for stress and volume changes of a thin film on a substrate upon annealing: Application to amorphous Mo/Si multilayers, *Phys. Rev. B* **44** (1991), 13519.
- [Lor93] G. DE LORENZI, G. EHRLICH, Energy transfer in atom condensation on a crystal, *Surf. Sci. Lett.* **293** (1993), L900.
- [Lor97] T. LORENZ, *Dissertation*, Augsburg, 1997.
- [Lue89] W. D. LUEDTKE AND U. LANDMAN, Molecular dynamics studies of the growth mode and structure of amorphous silicon films via atom deposition, *Phys. Rev. B* **40** (1989), 11733.
- [Mai70] L.I. MAISSEL AND R. GLANG, *Handbook of thin film technology*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970.
- [Mak88] P. A. MAKSYM, Fast Monte-Carlo simulation of MBE growth, *Semicond. Sci. Technol.* **3** (1988), 594.
- [Mar90] R.E. MARTINEZ, W.M. AUGUSTYNIAK AND J. A. GOLOVCHENKO, Direct measurement of crystal surface stress, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990), 1035.
- [Mar96] M. MARSILI, A. MARITAN, F. TOIGO, J. R. BANAVAR, Stochastic growth equations and reparametrization invariance, *Rev. Mod. Phys.* **68** (1996), 963.

- [May68] C. W. MAYS, J. S. VERMAAK AND D. KUHLMANN–WILSDORF, On surface stress and surface tension II. Determination of the surface stress of gold, *Surf. Sci.* **12** (1968), 134.
- [May97] S. G. MAYR, *Diplomarbeit*, Augsburg, 1997.
- [May98] S. G. MAYR, M. MOSKE UND K. SAMWER, Early stages in amorphous ZrAlCu film growth on HOPG, *Phys. Rev. B* **44** (1998), 465.
- [May99a] S. G. MAYR, M. MOSKE, K. SAMWER, M.E. TAYLOR UND H.A. ATWATER, The role of particle energy and pulsed particle flux in physical vapor deposition and pulsed-laser deposition, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999), 4091.
- [May99b] S. G. MAYR, M. MOSKE UND K. SAMWER, The growth of vapor deposited amorphous ZrAlCu-alloy films: Experiment and simulation, in: *Lectures on Applied Mathematics, Proceedings of the symposium organized by the Sonderforschungsbereich 438 – Mathematical Modelling, Simulation and Intelligent Systems – on the occasion of Karl-Heinz Hoffmanns 60th birthday, Munich, June 30 - July 1, 1999* (H.-J. Bungartz, R.H.W. Hoppe und C. Zenger, ed.), Springer Verlag, Berlin, 1999.
- [May99c] S. G. MAYR, M. MOSKE UND K. SAMWER, Identification of key parameters by comparing experimental and simulated growth of vapor-deposited amorphous ZrAlCu films, *Phys. Rev. B* **60** (1999), 16950.
- [May00] S. G. MAYR, M. MOSKE UND K. SAMWER, Identification of key surface processes for vapor deposited amorphous metallic film growth, *Journal of metastable and noncrystalline materials* **8** (2000), 221.
- [Maz88] A. MAZOR, D. J. SROLOVITZ, P. S. HAGAN, B. G. BUKIET, Columnar growth in thin films, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988), 424.
- [Met53] N. METROPOLIS, A. W. ROSENBLUTH, M. N. ROSENBLUTH, A. H. TELLER, E. TELLER, Equation of state calculations by fast computing machines, *J. Chem. Phys.* **21(6)** (1953), 1087.
- [Mit93] S. MITANI, A. KIDA AND M. MATSUI, Magnetic properties of fcc-Fe artificial superlattices, *J. Mag. Mag. Mat.* **126** (1993), 76.
- [Mül96] O. MÜLLER, *Diplomarbeit*, Augsburg, 1996.
- [Mül99] J. MÜLLER AND M. GRANT, Model of surface instabilities induced by stress, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999), 1736.
- [Mo,91] Y. W. MO, J. KLEINER, M. B. WEBB AND M. G. LAGALLY, Activation energy for surface diffusion of Si on Si (001): A scanning–tunneling–microscopy study, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991), 1998.
- [Mos88a] M. MOSKE, *Dissertation*, Göttingen, 1988.
- [Mos88b] M. MOSKE AND K. SAMWER, New UHV dilatometer for precise measurement of internal stresses in thin binary–alloy films from 20 to 750K, *Rev. Sci. Instrum.* **59** (1988), 2012.
- [Mos89] M. MOSKE AND K. SAMWER, The origin of internal stresses in amorphous transition metal alloy films, *Z. Phys. B* **77** (1989), 3.

- [Mos91] K. MOSER, J. KERTESZ, D. E. WOLF, Numerical solution of the Kardar–Parisi–Zhang–equation in one, two and three dimensions, *Physica A* **178** (1991), 215.
- [Mos95] M. MOSKE AND K. SAMWER, Mechanical stresses during solid state amorphization of zrcu–multilayers, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **356** (1995), 27.
- [Mos97] M. MOSKE, *Habilitationsschrift*, Augsburg, 1997.
- [Mul57] W. W. MULLINS, Theory of thermal grooving, *J. Appl. Phys.* **28** (1957), 333.
- [Mul59] W. W. MULLINS, Flattening of a nearly plane solid surface due to capillarity, *J. Appl. Phys.* **30** (1959), 77.
- [Mur53] H. P. MURBACH AND H. WILMAN, *Proc. Phy. Soc. (London)* **B66** (1953), 905.
- [Mur92] M. V. R. MURTY AND H. A. ATWATER, Defect generation and morphology of (001) Si surfaces during low–energy Ar–ion bombardment, *Phys. Rev. B* **45** (1992), 1507.
- [Nag98] C. NAGEL, K. RÄTZKE, E. SCHMIDTKE, J. WOLFF, U. GEYER AND F. FAUPEL, Free–volume changes in the bulk metallic glass $Zr_{46.7}Ti_{8.3}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ and the undercooled liquid, *Phys. Rev. B* **57** (1998), 10224.
- [Nix99] W. D. NIX AND B. M. CLEMENS, Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films, *J. Mater. Res.* **14** (1999), 3467.
- [Ort99] M. ORTIZ, E. A. REPETTO, H. SI, A continuum model of kinetic roughening and coarsening in thin films, *J. Mech. Phys. Sol.* **47** (1999), 697.
- [Ott91] T. OTTO, T. STOBIECKI, F. STOBIECKI AND K. ROLL, The influence of grain boundary diffusion on the amorphization of multilayered Fe/Zr films, *J. Magn. Magn. Mat.* **101** (1991), 207.
- [Pol96] P. POLITI AND J. VILLAIN, Ehrlich–Schwoebel instability in molecular-beam epitaxy: A minimal model, *Phys. Rev. B* **54** (1996), 5114.
- [Pol97] P. POLITI, Different regimes in the Ehrlich–Schwoebel instability, *J. Phys. I France* **7** (1997), 797.
- [Rai00] M. RAIBLE, S. G. MAYR, S. J. LINZ, M. MOSKE, P. HÄNGGI UND K. SAMWER, Amorphous thin film growth: theory compared with experiment, *Europhys. Lett.* **50** (2000), 61.
- [Ram85] P. RAMANLAL AND L. SANDER, Theory of ballistic aggregation, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985), 1828.
- [Ram96] R. RAMBOUSKY, M. MOSKE, K. SAMWER, Structural relaxation and vicious flow in amorphous ZrAlCu, *Z. Phys. B – Condensed Matter* **99** (1996), 386.
- [Rap95] D. C. RAPAPORT, *The art of molecular dynamics simulation*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [Ras83] G. RASIGNI, F. VARNIER, M. RASIGNI, J. P. PALMARI AND A. LLEBARIA, Roughness spectrum and surface plasmons for surfaces of silver, copper, gold, and magnesium deposits, *Phys. Rev. B* **27** (1983), 819.

- [Reg90] A. REGENBRECHT, G. VON MINNIGERODE, K. SAMWER, Formation region of amorphous thin CoZr and CuZr films prepared by cocondensation on hot substrates, *Z.Phys. B* **79** (1990), 25.
- [Rei86] K. REICHELT, Keimbildung und Wachstum von Schichten, in: *17. IFF-Ferienkurs: Dünne Schichten und Schichtsysteme*, KFA Jülich, 1986.
- [Rei96] B. M. REINKER, *Dissertation*, Augsburg, 1996.
- [Rei97] B. M. REINKER, M. MOSKE UND K. SAMWER, Kinetic roughening of amorphous ZrAlCu-films investigated in situ with scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B* **56** (1997), 9887.
- [Rhe89] G .E. RHEAD, Atomic mobility at solid surfaces, *Int. Mat. Rev.* **34** (1989), 261.
- [Rog87] T. M. ROGERS, K. R. ELDER, AND RASHMI C. DESAI, Numerical study of the late stages of spinodal decomposition, *Phys. Rev. B* **37** (1987), 9638.
- [Saf94] S. A. SAFRAN, *Statistical thermodynamics of surfaces, interfaces and membranes*, Addison-Weseley Publishing Company, 1994.
- [Sal94] T. SALDITT, T. H. METZGER AND J. PEISL, Kinetic roughness of amorphous multilayers studied by diffuse X-ray scattering, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994), 2228.
- [Sal95a] T. SALDITT, T. H. METZGER, CH. BRANDT, U. KLEMRADT AND J. PEISL, Determination of the static scaling exponent of self-affine interfaces by nonspecular X-ray scattering, *Phys. Rev. B* **51** (1995), 5617.
- [Sal95b] T. SALDITT, T. H. METZGER, J. PEISL, B. REINKER, M. MOSKE, K. SAMWER, Determination of the height-height correlation function of rough surfaces from diffuse X-ray scattering, *Europhys. Lett.* **32** (4) (1995), 331.
- [Sal96] T. SALDITT, D. LOTT, T. H. METZGER, J. PEISL, G. VIGNAUD, P. HOGHOJ, O. SCHÄRPF, P. HINZE AND R. LAUER, Interfacial roughness and related growth mechanism in sputtered W/Si multilayers, *Phys. Rev. B* **54** (1996), 5860.
- [Sam88a] K. SAMWER, Amorphisation in solid metallic systems, *Physics Reports* **161** (1988), 1.
- [Sam88b] K. SAMWER, Early and late stages of solid state amorphization reactions., *J. Less-Comm. Met.* **140** (1988), 25.
- [Sam94] K. SAMWER, H.J. FECHT AND W.L. JOHNSON, in: *Glassy Metals III* (H. Beck, H.-J. Güntherodt, eds.), Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [San89] H. SANKUR, W. J. GRUNNING, J. DENATALE AND F.J. FLINTOFF, High-quality optical and epitaxial Ge films formed by laser evaporation, *J. Appl. Phys.* **65** (1989), 2475.
- [San96] D. SANDER, R. SKOMSKI, C. SCHMIDTHALS, A. ENDERS AND J. KIRSCHNER, Film stress and domain wall pinning in sesquilayer iron films on W(110), *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996), 2566.
- [San98] D. SANDER, C. SCHMIDTHALS, A. ENDERS AND J. KIRSCHNER, Stress and structure of Ni monolayers on W(110): The importance of lattice mismatch, *Phys. Rev. B* **57** (1998), 1406.

- [San99a] D. SANDER, The correlation between mechanical stress and magnetic anisotropy in ultrathin films, *Rep. Prog. Phys.* **62** (1999), 809.
- [San99b] D. SANDER, A. ENDERS, C. SCHMIDTHALS, D. REUTER AND J. KIRSCHNER, Mechanical stress and magnetism of ferromagnetic monolayers, *Surf. Sci.* **402** (1999), 351.
- [Sch66] R. L. SCHWOEBEL AND E. J. SHIPSEY, *J. Appl. Phys.* **37** (1966), 1966.
- [Sch83] R.B. SCHWARZ AND W.L. JOHNSON, Formation of an amorphous alloy by solid-state reaction of the pure polycrystalline metals, *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983), 415.
- [Sch85] M. SCHNEIDER, A. RAHMAN AND I. K. SCHULLER, Role of relaxation in epitaxial growth: a molecular dynamics study, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985), 604.
- [Sch86] M. SCHNEIDER, A. RAHMAN AND I. K. SCHULLER, Vapor-phase growth of amorphous materials: A molecular-dynamics study, *Phys. Rev. B* **34** (1986), 1802.
- [Sch93] S. SCHNEIDER, R. BUSCH, W. BOLSE AND K. SAMWER, Analytical field ion microscopy of the early stages of the solid state amorphization reaction in vapour-deposited Zr/Co double layers, *J. Non-Cryst. Solids* **156** (1993), 498.
- [Sch94] J.-P. SCHLOMKA, M. TOLAN, L. SCHALOWSKY, O. H. SEECK, J. STETTNER, W. PRESS, X-ray diffraction from Si/Ge layers: Diffuse scattering in the region of total external reflection, *Phys. Rev. B* **51(4)** (1994), 2311.
- [Sch97] J. SCHNAKENBERG, Theorie und Simulation von Markov-Prozessen: Master-, Fokker-Planck- und Langevingleichungen, in: *Dynamik und Strukturbildung in kondensierter Materie, 28. IFF-Ferienkurs*, KFA Jülich, 1997.
- [Sch00] H. SCHUMACHER, *Dissertation*, Augsburg, 2000.
- [Seg73] A. SEGMÜLLER, Observation of X-ray interferences on thin films of amorphous silicon, *Thin solid films* **18** (1973), 287.
- [She73] N. J. SHEVCHIK, Growth instabilities in the deposition of amorphous films, *J. Non-Cryst. Solids* **12** (1973), 141.
- [Shu49] R. SHUTTLEWORTH, The surface tension of solids, *Proc. Phys. Soc. A* **63** (1949), 444.
- [Sin88] S. K. SINHA, E. B. SIROTA, S. GAROFF UND H. B. STANLEY, X-ray and neutron scattering from rough surfaces, *Phys. Rev. B* **38** (1988), 2297.
- [Siv83] G. I. SIVASHINSKY, On cellular instability in the solidification of a dilute binary alloy, *Physica D* **8** (1983), 243.
- [Smi96] R. W. SMITH AND D. J. SROLOVITZ, Void formation during film growth: A molecular dynamics study, *J. Appl. Phys.* **79** (1996), 1448.
- [Spa96] F. SPAEPEN, Substrate curvature resulting from the capillary forces of a liquid drop, *J. Mech. Phys. Solids* **44** (1996), 675.
- [Spi93] W. SPIKRL, Parameter fitting in grazing incidence X-ray reflectometry, *J. Appl. Phys.* **74(3)** (1993), 1776.
- [Sür91] CH. SÜRGENS, *Dissertation*, Karlsruhe, 1991.

- [Sro88] D. J. SROLOVITZ, A. MAZOR AND B. G. BUKIET, Analytical and numerical modeling of columnar evolution in thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (1988), 424.
- [Sto09] G. G. STONEY, The tension of metallic films deposited by electrolysis, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A82** (1909), 172.
- [Str00] C. STRENG, *private Mitteilung*, Göttingen, 2000.
- [Tay98a] M. E. TAYLOR, *Dissertation*, Caltech, Pasadena, 1998.
- [Tay98b] M. E. TAYLOR, H. A. ATWATER AND M. V. R. MURTY, Role of energetic flux in low temperature Si epitaxy on dihydride-terminated Si(001), *Thin Solid Films* **324** (1998), 85.
- [Tei00] H. TEICHLER, *private Mitteilung*, Göttingen, 2000.
- [Thi93] J. THILE, F. KLOSE, A. SCHURIAN, O. SCHULTE, W. FELSCH AND O. BREMERT, Magnetic and structural properties of cerium/iron multilayers, *J. Mag. Mag. Mat.* **119** (1993), 141.
- [Tho77] J. A. THORNTON, High rate thick film growth, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **7** (1977), 239.
- [Tho89] J. A. THORNTON AND D. W. HOFFMAN, Stress-related effects in thin films, *Thin solid films* **171** (1989), 5.
- [Tho99] C. V. THOMPSON, On the grain size and coalescence stress resulting from nucleation and growth processes during formation of polycrystalline thin films, *J. Mater. Res.* **14** (1999), 3164.
- [Thu90] G. THURNER AND R. ABERMANN, Internal stress and structure of ultrahigh vacuum evaporated chromium and iron films and their dependence on substrate temperature and oxygen partial pressure during deposition, *Thin solid films* **192** (1990), 277.
- [Tol87] J. C. TOLEANO AND P. TOLEANO, *The Landau theory of phase transitions*, World Scientific, 1987.
- [Ton94] W. M. TONG, R. S. WILLIAMS, Kinetics of surface growth: Phenomenology, scaling, and mechanisms of smoothing and roughening, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45** (1994), 401.
- [Tsa79] D. H. TSAI, The virial theorem and stress calculation in molecular dynamics, *J. Chem. Phys.* **70** (1979), 1375.
- [Ull86] H. ULLMAIER, Mechanische Spannungen in dünnen Filmen und deren Relaxation, in: *17. IFF-Ferienkurs: Dünne Schichten und Schichtsysteme*, KFA Jülich, 1986.
- [Vaf99] O. VAFEK AND M. O. ROBBINS, Molecular dynamics study of the stress singularity at a corner, *Phys. Rev. B* **60** (1999), 12002.
- [van99] S. VAN DIJKEN, L. C. JORRITSMA, AND B. POELSEMA, Steering-enhanced roughening during metal deposition at grazing incidence, *Phy. Rev. Lett.* **82** (1999), 4038.
- [Ver68] J. S. VERMAAK, C. W. MAYS AND D. KUHLMANN-WILSDORF, On surface stress and surface tension, *Surf. Sci.* **12** (1968), 128.
- [Vet89] W. T. VETTERLING, W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, V. P. FLANNERY, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, 1989.

- [vH98] U. v. HÜLSEN, *Dissertation*, Göttingen, 1998.
- [Vil91] J. VILLAIN, Continuum models of crystal growth from atomic beams with and without desorption, *J. Phys. I* **1** (1991), 19.
- [Vil94] J. S. VILLARRUBIA, Morphological estimation of tip geometry for scanned probe microscopy, *Surf. Sci.* **321** (1994), 287.
- [Vve93] D. D. VVEDENSKY, A. ZANGWILL, C. N. LUSE, M. R. WILBY, Stochastic equations of motion for epitaxial growth, *Phys. Rev. E* **48** (1993), 852.
- [Wei99a] C. WEISS, *Diplomarbeit*, Augsburg, 1999.
- [Wei99b] M. WEISS, *Dissertation*, Augsburg, 1999.
- [Wil96] P. M. WILLIAMS, K. M. SHAKESHEFF, M. C. DAVIES, D. E. JACKSON, C. J. ROBERTS, S. J. B. TENDLER, Blind reconstruction of scanning probe image data, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**(2) (1996), 1557.
- [Wol85] D.E. WOLF AND R.B. GRIFFITH, Surface tension and stress in solids: The rigid-planes model, *Phys. Rev. B* **32** (1985), 3194.
- [Wol99] D. E. WOLF, *private Diskussionen, vor allem von P. Hänggi, S. J. Linz und M. Raible*, 1999.
- [Yan93] W. H. YANG AND D. J. SROLOVITZ, Cracklike surface instabilities in stressed solids, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993), 1593.
- [Zar91] J. ZARZYCKI, *Glasses and the vitreous state*, Cambridge University Press, 1991.
- [Zhu00] H. ZHU AND R. S. AVERBACK, Sintering of γ -CuTi nanoparticles by viscous flow, *to be published* (2000).
- [Zim00] C. ZIMMERMANN, *Dissertation*, Augsburg, 2000.

Danksagung

Ganz besonders möchte ich mich bei *Herrn Prof. Dr. K. Samwer* bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben hat, im Rahmen meiner Promotion ein hochinteressantes und aktuelles Thema zu bearbeiten. Seine intensive wissenschaftliche Betreuung durch stetes Interesse an diesem Arbeitsgebiet, seine Diskussionsbereitschaft und zahlreiche Ratschläge und Hinweise haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Sehr möchte ich ihm auch danken für das Ermöglichen eines Aufenthaltes als Gast der Arbeitsgruppe von *Herrn Prof. Dr. H. A. Atwater* am CALTECH in Pasadena, California. Vor allem diese Kooperation hat mir völlig neue wissenschaftliche und auch private Horizonte eröffnet. Erwähnen möchte ich in diesem Rahmen vor allem auch die Unterstützung zum Austausch mit anderen Wissenschaftlern auf zahlreichen Tagungen und Veranstaltungen.

Frau Prof. Dr. A. Zippelius danke ich für die Bereitschaft, das Zweitgutachten zu erstellen.

Herrn Prof. Dr. H. A. Atwater und seiner Arbeitsgruppe – allen voran *Dr. Maggie Taylor* – bin ich sehr zu Dank verpflichtet für die freundliche Aufnahme am CALTECH, das Bereitstellen eigener Vorarbeiten und stete Diskussionsbereitschaft, Ideen und Hinweise.

Bei *Herrn P. D. Dr. M. Moske* bedanke ich mich herzlich für die Betreuung in der gemeinsamen Augsburgener Zeit, interessante Diskussionen und Hinweise.

Herrn Dr. B. Damaschke bin ich sehr zu Dank verpflichtet für zahlreiche interessante Diskussionen zum Thema „Rastertunnelmikroskopie“ und vielem mehr.

Sehr danke ich auch *Herrn Prof. Dr. U. Herr* für zahlreiche interessante Diskussionen und Anregungen, vor allem hinsichtlich der Simulationsmethoden, zum System FeZr und Modellen zum Spannungsaufbau.

Bei *Frau A. Käuffer*, *Herrn C. Weiss* und *Frau U. Bete* möchte ich mich für das Herstellen von gesputterten $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Schichten bedanken.

Mein Dank gilt weiterhin meinem „Vorgänger“, *Herrn Dr. B. Reinker*, dessen IDL-Programmpaket zur Bearbeitung der STM-Daten Ausgangspunkt war für die Auswertung und weitere Auswertprogramme, ebenso wie bei *Herrn Dr. H. Geisler* für das zur Zurverfügungstellen des Simulationsprogramms zur Röntgenkleinwinkelstreuung.

Herrn G. Weißman am Lehrstuhl für Experimentalphysik II, *Herrn T. Kraus* und *Herrn J. Gerlach* am Lehrstuhl für Experimentalphysik IV der Universität Augsburg danke ich für die Möglichkeit, Proben im SEM, AFM, STM und RBS zu messen, und die Einführung in die Besonderheiten der verwendeten Geräte und das RBS-Auswertprogramm *Rump*, *Herrn Prof. Dr. Horn* und *Herrn Prof. Dr. Stritzker* für die Möglichkeit, Messungen an ihren Lehrstühlen durchzuführen.

Herrn Prof. Dr. R. Tidecks und *Herrn Prof. Dr. F. Haider* danke ich für interessante Diskussionen – mit *Herrn Prof. Dr. R. Tidecks* häufig in der gemeinsamen „Nachtschicht“ am Institut für Physik in Augsburg – und für die Möglichkeit, auch als „Göttinger“ die Geräte und „Infrastruktur“ der Universität Augsburg zu benutzen.

Herrn Dr. M. Bicker und Herrn C. Streng danke ich herzlich für das Korrekturlesen der Arbeit, interessante Hinweise und Diskussionen.

Unseren Kooperationspartnern im SFB 438 München–Augsburg, im Teilprojekt A1 *Herrn Prof. Dr. Hänggi*, *Herrn P.D. Dr. S. J. Linz* und *Herrn Dr. M. Raible* verdanke ich Diskussionen zu einigen theoretischen Aspekten dieser Arbeit. In diesem Zusammenhang wird auch für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des SFBs gedankt.

Den technischen Mitarbeitern beider Institute in Göttingen und Augsburg – vor allem *Herrn C. Mahn* und *Herrn A. Spörhase* – danke ich für die Unterstützung in technischen Fragestellungen im Labor. Vor allem ihrem Einsatz, sowie den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt – vor allem *Herrn E. Gatzmeier* – ist ein problemloser zweimaliger Umzug (Augsburg Alt- → Neubau, Augsburg → Göttingen) der UHV–Anlage in – den Umständen entsprechend – kurzer Zeit ohne größere Probleme zu verdanken.

Allen Benutzern der UHV–Aufdampfanlage danke ich für die reibungslose Koordination.

Bei allen Mitgliedern des I. Physikalischen Instituts Göttingen bedanke ich mich ganz herzlich für die freundliche Aufnahme.

Alle Kolleginnen und Kollegen in Göttingen und Augsburg, vor allem meinen Zimmernachbarn im Augsburger Altbau *Dr V. Moshnyaga*, im Augsburger Neubau *J. Friedrich*, *E. Gommert*, *A. Käufler* und *A. Konrad*, und *J. Friedrich*, *U. Bete* und *K. Gehrke* in Göttingen, haben ein angenehmes und freundschaftliches Arbeitsklima geschaffen, und waren zu spontanen Diskussionen stets bereit, wofür ich dankbar bin.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die es mir ermöglicht haben, diesen Bildungsweg zu gehen und mich dabei stets unterstützt und begleitet haben.

Lebenslauf

Name:	<u>Stefan</u> Georg MAYR
Geburtsdatum:	8. April 1973
Geburtsort:	Augsburg
Sep. 1979 – Juli 1983	Pestalozzi-Grundschule Gersthofen
Sep. 1983 – Juli 1992	Paul-Klee-Gymnasium Gersthofen
08. Juli 1992	Abitur
Okt. 1992	Beginn des Physikstudiums am Institut für Physik, Universität Augsburg
03. Nov. 1994	Diplomvorprüfung im Fach Physik
Okt. 1996 – Nov. 1997	Diplomarbeit bei Prof. Dr. K. Samwer mit dem Thema: „Oberflächenrauigkeit von amorphen ZrAlCu-Schichten“
11. März 1998	Diplom in Physik
seit 01.04.1998	Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physik der Universität Augsburg im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 438 und am I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen. Anfertigen der vorliegenden Dissertation bei Prof. Dr. K. Samwer
Juli 1998 – Aug. 1998	Aufenthalt am CALTECH, Pasadena – Applied Physics, Prof. Dr. H. A. Atwater