

# **WACHSTUMSANALYSE AMORPHER DICKER SCHICHTEN UND SCHICHTSYSTEME**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von  
**Christoph Streng**  
aus Wien

Göttingen 2004

D7

Referent: Prof. Dr. S.G. Mayr

Koreferent: Prof. Dr. K. Samwer

Tag der mündlichen Prüfung: 18.05.2004

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Charakterisierungsmethoden .....</b>	<b>4</b>
2.1	Schichtherstellung metallischer Schichten .....	4
2.2	Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES).....	6
2.3	Röntgenreflektometrie .....	7
2.4	Diffuse Röntgenreflektometrie.....	9
2.5	Röntgendiffraktometrie .....	10
2.6	Rastersondenmikroskopie.....	13
2.6.1	Rastertunnelmikroskopie.....	13
2.6.2	Rasterkraftmikroskopie .....	15
<b>3</b>	<b>Das Kontinuumsmodell.....</b>	<b>18</b>
3.1	Grundlagen.....	18
3.2	Optimierung der Integrationsroutinen .....	20
3.3	Der Rauschterm .....	22
<b>4</b>	<b>Mathematische Methoden.....</b>	<b>25</b>
4.1	Berechnung der Powerspektren und Autokorrelationen .....	25
4.2	Auswertung der Powerspektren und Autokorrelationen.....	28
4.3	Auswertungen der diffusen Röntgenstreuung .....	30
<b>5</b>	<b>Wachstum dicker amorpher Schichten .....</b>	<b>32</b>
5.1	Schichtcharakterisierung.....	32
5.2	Oberflächenanalyse .....	33

5.3	Auswertung und Vergleich.....	37
5.4	Diskussion.....	38
6	<b>Rauigkeitsmodifikation durch Systemvariation .....</b>	<b>40</b>
6.1	Herstellung und Präparation.....	40
6.2	Auger-Messungen .....	41
6.3	STM-Messungen .....	43
6.4	Quantitative Auswertung .....	46
6.5	Simulationen durch das Kontinuumsmodell .....	50
6.6	Molekulardynamiksimulationen .....	54
6.7	Diskussion.....	57
7	<b>Oxidische Schichten.....</b>	<b>61</b>
7.1	Präparation der oxidischen Systeme .....	61
7.2	Rasterkraftmikroskopie und quantitative Auswertung.....	62
7.3	Diskussion und Vergleich der oxidischen Systeme .....	66
8	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>68</b>
9	<b>Anhang A: Spitzenätzen .....</b>	<b>72</b>
10	<b>Anhang B: Rauigkeitsmodelle.....</b>	<b>74</b>
10.1	Das Wachstum einer Monolage .....	74
10.2	Mittlere Oberflächenkrümmung und Grenzwinkel .....	77
11	<b>Anhang C: Rauigkeitsmodifikation durch Spitzengeometrie</b>	<b>80</b>
11.1	Tatsächliche Rauigkeit .....	81
11.2	Rauigkeit durch STM-Messung.....	82

11.3	Folgerung .....	82
12	Anhang D: UHV-Bedingungen.....	84
12.1	Druckabhängige Bedeckungsdauer.....	84
12.2	Mittlere freie Weglänge .....	85
13	Anhang E: Software .....	87
14	Literaturverzeichnis .....	90
	Danksagung .....	95

# 1 EINLEITUNG

Die weiter zunehmende Miniaturisierung von elektronischen Bauteilen vor allem in der Halbleiterindustrie erfordert einen immer höheren Gütegrad an atomar glatten oder vorgegeben strukturierten Grenz- und Oberflächen. Dabei kommt es aufgrund der schwieriger werdenden Nanostrukturierung durch z.B. lithographische Verfahren zu einem erhöhten Interesse an selbstorganisierter Oberflächenstrukturierung. Diese erfordert jedoch nicht nur ein qualitatives Verständnis der Bildung und des Wachstums von Oberflächen, sondern ebenso quantitative Beschreibungsmöglichkeiten, die dann zur Optimierung der gewünschten Morphologie herangezogen werden können. Zur Durchführung entsprechender Simulationen und Modellierungen ist jedoch ein grundlegendes Verständnis der strukturbildenden Einzelprozesse und deren Kooperativität nötig.

Als historische Grundlage der kinetischen Betrachtung von Wachstumsvorgängen können die Skalengesetze zum Sinterverhalten von Herring [Her50] und Mullins [Mul57,Mul59] angesehen werden. Ausgehend von extremen Nichtgleichgewichtszuständen werden mit entsprechenden Relaxationsvorgängen Gleichgewichtsbedingungen für stabile Oberflächenstrukturen geschaffen [Bar95]. Die Entwicklung und die Anwendung stochastischer KPZ<sup>1</sup>-Gleichungen erlaubt die Modellierung statistischer Partikeldeposition, wie sie zum Beispiel in Aufdampfprozessen zu finden ist [Kar86]. Die Evolution der Oberflächenmorphologie ist dabei gekennzeichnet durch das Zusammen- und Gegeneinanderspiel aufrauender und glättender Mechanismen wie Oberflächendiffusion bzw. geometrische Abschattungseffekte. Atomare und molekulare Einzelprozesse bilden so eine mesoskopische Struktur aus. Die detaillierte mathematische Beschreibung wird in Form einer partiellen Differentialgleichung

$$\frac{dH}{dt} = F(H(\bar{x}, t)) + \eta(\bar{x}, t) + I(t) \quad (1.1)$$

als Kontinuumsmodell angesetzt [Vil91, Kru97]. Hierbei steht  $\eta$  für das zeitlich und räumlich unkorrelierte Depositionsrauschen und  $I(t)$  für die zumindest ortsunabhängige Depositionsrate. Zur Beschreibung der mesoskopischen Oberflächenstruktur muss die Form des die Oberflächenrelaxationsprozesse beinhaltenden Funktionals  $F$  den Wachstumsbedingungen angepasst werden. Neben dem eigentlichen Depositionsprozess (Sputterdeposition, Elektronenstrahlverdampfen) gehen sowohl physikalische als auch chemische Größen

---

<sup>1</sup> Kardar-Parisi-Zhang

(Substrattemperatur, Zusammensetzung der Schicht) indirekt über die Wachstumsparameter in die mathematische Beschreibung ein.

Als Modellsysteme zur Untersuchung der Kontinuumsbeschreibung sind Oberflächen von amorphen metallischen Legierungen als ideal anzusehen. Aufgrund einer fehlenden langreichweitigen Kristallstruktur bilden sich isotrope, d.h. richtungsunabhängige Oberflächen aus. Bereits Buckel und Hilsch konnten 1954 zeigen, dass sowohl reine Metalle als auch Legierungen in der amorphen, d.h. atomaren ungeordneten Struktur aufwachsen können [Buc54]. Möglich wurde dies zunächst durch das rasche Kondensieren von Metaldämpfen an heliumgekühlten Substraten. Für verschiedene Legierungssysteme reicht es jedoch aus, diese durch Kokondensation aus der Gasphase auf normal temperierte Substrate (z.B. Silizium-Wafer bei Raumtemperatur, 300K) abzuscheiden. Hier zeichnet sich das ternäre System  $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$  durch eine erhöhte Stabilität gegenüber homogener Keimbildung und Kristallisation im Bereich der unterkühlten Schmelze aus [Ino91]. Dieser erstreckt sich zwischen Glasübergangs- und Kristallisationstemperatur über einen Bereich von etwa 80K [Ino94].

Durch Vergleiche zwischen rastertunnelmikroskopischen Daten und den im Rahmen des Kontinuumsmodell simulierten Oberflächenmorphologien konnten die verantwortlichen Prozesse beim Wachstum amorpher dünner Schichten identifiziert werden [Rai00]. Mit dem so angepassten Funktional ist eine quantitative Modellierung im Schichtdickenbereich von 10 bis 360nm mit Hilfe der stochastischen partiellen Differentialgleichung möglich. Aufgrund dieses Erfolges wurden die mathematischen Berechnungen zu größeren Schichtdicken hin (bis 5000nm) ausgedehnt [Rai01], ohne dass entsprechende experimentelle Vergleichsmöglichkeiten vorhanden waren. Diese sollen als Teil dieser Arbeit in Kapitel 5 vorgestellt und den modellierten Ergebnissen gegenübergestellt werden [Str02]. Da Erweiterungen der Untersuchungen zu nichtmetallischen Ober- und Grenzflächen von Interesse sind, sollen hier auch Ergebnisse aus diffusen Röntgenstreuexperimenten präsentiert werden. Bereits von Salditt wurden Messungen an Synchrotronquellen durchgeführt, wobei Unterschiede in den lateralen Strukturabmessungen im Vergleich zu rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen zu beobachten waren [Sal95]. Um die diffuse Röntgenstreuung auch *in-house* an kommerziellen Röntgendiffraktometern messen zu können, wurden sowohl der Aufbau eines Flächendetektors als auch erste Experimente und Auswertungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.

Der Einfluss geometrischer Faktoren auf die Beschreibung durch das Kontinuumsmodell wurde in der experimentell betreuten Arbeit von Vauth untersucht [Vau03]. Hierzu wurden die Bedingungen durch Verkippung der Substrate gegen die Depositionsrichtung variiert und die Rauigkeitsentwicklung hinsichtlich variabler Depositionswinkel bei konstanter effektiver

Schichtdicke sowie für eine Schichtdickenserie bei festem Verkippungswinkel bestimmt. Es zeigte sich, dass es dabei zu quantitativen Abweichungen zwischen den experimentellen Daten und den Ergebnissen aus der Kontinuumsmodellierung kommt. Diese treten auch für eine um sogenannte Steering-Effekte erweiterte Beschreibung vor allem bei geringen Schichtdicken ( $<80\text{nm}$  bei  $55^\circ$  Verkippung) oder starken Verkippungen ( $>45^\circ$  bei  $100\text{nm}$  Schichtdicke) auf. Mit guter quantitativer Übereinstimmung durchgeführte Monte-Carlo-Simulationen legen die Vermutung nahe, dass hier der Teilchencharakter der Atome zu einer Rauigkeitsentwicklung führt, die vor allem in den Frühstadien nicht mit dem Kontinuumsansatz zu modellieren ist. Die Arbeit von Hachenberg an Polymerschichten [Hac04] lässt aufgrund der deutlich größeren Einzelteilchen (Polymerketten) einen Übergang zwischen mikroskopischem Teilchenregime und mesoskopischem Kontinuumsregime erkennen. Eine damit in Zusammenhang stehende mathematische Modellbeschreibung zum Wachstum einer Monolage und deren Rauigkeitsentwicklung ist im Anhang zu finden.

Zur Variabilität des Kontinuumsmodells hinsichtlich der zugrunde liegenden Schichtsysteme sollen in Kapitel 6 Untersuchungen an Doppellagen mit veränderter chemischer Zusammensetzung vorgestellt werden. Dabei kommt sowohl das ternäre Modellsystem  $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$  als auch das um den Kupferanteil reduzierte binäre System  $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{35}$  zum Einsatz. Auch hier steht die Entwicklung der Oberflächenrauigkeit im Vordergrund: Ist es möglich, eine bereits vorhandene Oberfläche durch Systemvariation zu glätten und wie wird die auf den Systemwechsel folgende Morphologieevolution beeinflusst?

Zur Sicherstellung einer selbstkonsistenten Auswertung werden die mathematischen Auswertungen den aus der Literatur bekannten Modellbeschreibungen [Vil91, Rai00, May01] angepasst und in Kapitel 4 ausführlich behandelt. Soweit die Modelle und mathematischen Beschreibungen nicht zum direkten Verständnis erforderlich sind, wurden diese in den Anhang gestellt. Dort ist außerdem eine kurze Zusammenfassung der zur Auswertung und Simulation selbst erstellten Software zu finden.

## 2 CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN

Im Folgenden sollen die wesentlichen Apparaturen und Messmethoden vorgestellt werden, die zur Charakterisierung und Analyse der hergestellten Proben verwendet wurden. Auf weitere Prozesse und besondere Vorgehensweisen wird im jeweiligen Zusammenhang verwiesen.

### 2.1 Schichtherstellung metallischer Schichten

Zur Herstellung der metallischen Einfach- und Mehrschichten wurde eine Varian<sup>2</sup> Ultrahochvakuum (UHV) Anlage verwendet [Sür91, Gom95, Rei96]:

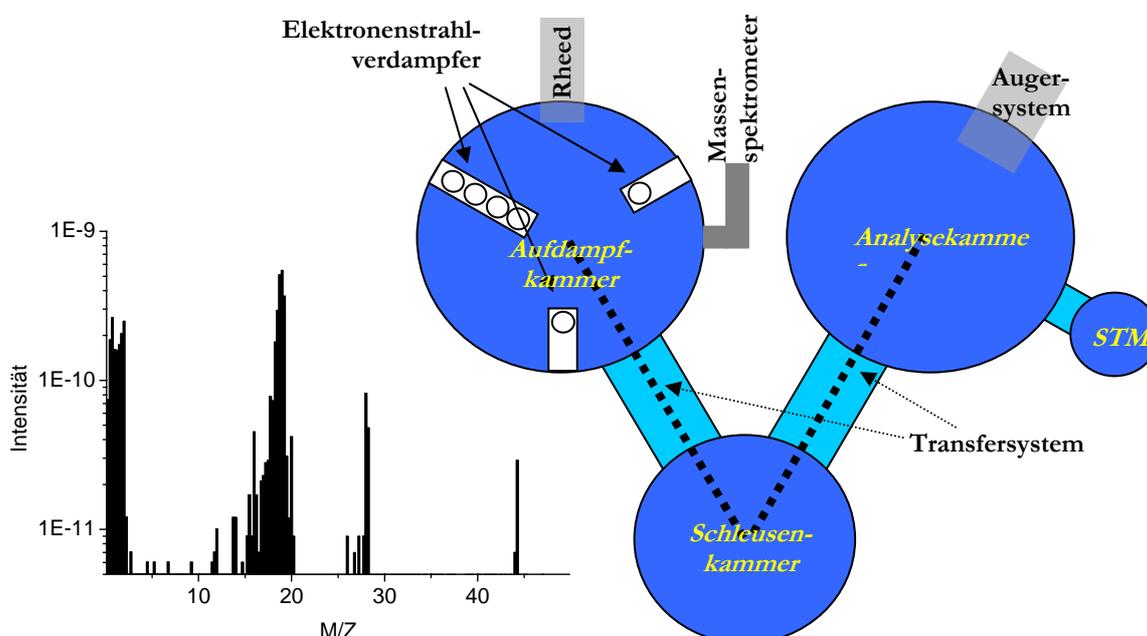


Abb. 2.1 Aufbau der UHV-Anlage mit typischem Restgasspektrum. Als wesentliche Restbestandteile sind neben dem typische Wasserstoffgas auch Wasser bzw. Fluor ( $Z=18$  od.  $19$ ) auszumachen. Ersteres ist typisch für mit Turbomolekularpumpen evakuierte UHV-Anlagen, letzteres auf ausgasende Vitondichtungen zurückzuführen (s. Text).

Diese besteht aus einer Evaporationskammer zur Schichtcharakterisierung und einer Analysekammer. Um einen schnellen und sicheren Proben transfer unter UHV-Bedingungen zu gewährleisten sind die Kammern über eine Schleusenkammer miteinander verbunden. Bei Bedarf können die dazwischen befindlichen Plattenventile geöffnet und die Proben mit einem System aus Transferstangen transportiert werden. Das Vakuumsystem wird von einer

<sup>2</sup> www.varianinc.com

Turbomolekularpumpe sowie einer davor geschalteten Rotationspumpe auf einen Druck von ca.  $10^{-8}$  mbar evakuiert. Evaporations- und Analysekommer werden im abgekoppelten Zustand von Ionen- und Ti-Getterpumpen auf einem Enddruck von ca.  $10^{-10}$  mbar gehalten. Die Druckmessungen erfolgen im Bereich  $>10^{-3}$  mbar über Messungen der Wärmeleitfähigkeit (Pirani) und im Hoch- und Ultrahochvakuumbereich über Ionisationsleitfähigkeit (Bayard-Alpert)<sup>3</sup>. Hierzu wird auch der Ionisationsstrom der Ionen-Getter-Pumpen als Messsonde herangezogen. Ein an der Evaporationskommer angebrachtes Massenspektrometer<sup>4</sup> dient der Restgasanalyse (Abb. 2.1). Auffällig sind hierbei lediglich zwei Bereiche:

- 1) Massezahlen<sup>5</sup>  $M < 3$ , d.h. Wasserstoffrestgas. Dieses kann aufgrund der geringen Masse und damit hoher Geschwindigkeit bei gegebener kinetischer Energie nur schlecht von Turbomolekularpumpen abgepumpt werden.
- 2) Der Bereich um  $M=18$  kann sowohl Wasser- als ggf. auch Fluorresten ( $M=19$ ) zugeordnet werden. Erstere sind aufgrund des geringen Dampfdruckes von Wasser bei Raumtemperatur kaum zu vermeiden und bereits durch Ausheizen der Apparatur bei bis zu  $150^{\circ}\text{C}$  auf ein Minimum reduziert. Die Fluorverunreinigungen sind auf ausgasenden Vitondichtungen der Plattenventile zurückzuführen.

Die Abscheidung der Schichten an den Substraten geschieht über Physical Vapour Deposition (PVD), wofür drei Elektronenstrahlverdampfer<sup>6</sup> eingesetzt werden. Dabei werden die Materialien in einem wassergekühlten Kupfer- oder Molybdäntiegel mit Hilfe eines Elektronenstrahls so stark erwärmt, dass es zu Verdampfung oder Sublimation kommt. Aufgrund der großen freien Weglänge unter UHV Bedingungen (etwa 1000m bei einem Druck von  $10^{-7}$  mbar, s. Anhang) können sich die Dampfteilchen ungehindert auf dem Substrat ablagern. Die hierbei erreichbaren hohen Abkühlraten beim Niederschlagen der Dampfteilchen auf dem kalten Substrat (Kondensation) erlauben die Herstellung amorpher Schichten [Buc54]. Um die Zusammensetzung der Schichten einzustellen, werden die drei Verdampfer einzeln geregelt. Dies geschieht über Schwingquarzwaagen, die lokal die momentan kondensierende Materialmenge für jeden Verdampfer messen können. Über Kalibrierung der Waagen und entsprechender Umrechnung in at%<sup>7</sup> kann damit die auf dem Substrat abzuscheidende Stöchiometrie gewählt werden. Die zur Kondensation verwendeten Materialien sind Stoffe höchster Reinheit<sup>8</sup> und möglichst geringen Gaseinschlüssen, da auch letztere eine Kontamination der Schichten beim Verdampfungsprozess zur Folge haben können. Schichten aus mehreren Komponenten

---

<sup>3</sup> <http://www.tectra.de/measure.htm>

<sup>4</sup> Quadrupol-Massenspektrometer, LH

<sup>5</sup>  $[M]=\text{g/mol}$

<sup>6</sup> Leybold-Heraeus ESV 4.4

<sup>7</sup> Atomprozent

<sup>8</sup> Zr: 99.8%, Al: 99.999%, Cu: 99.999%

(Legierungen) können durch sogenannte Kokondensation hergestellt werden. Dazu werden mehrere Verdampfer gleichzeitig betrieben. Um die Schichten bei anderen als Raumtemperaturen präparieren zu können, ist die Substrathalterung sowohl mit einem Thermoelement als auch mit einem Heizer versehen, welcher manuell oder per Computer gesteuert werden kann [MosP1]. Um zu gewährleisten, dass die Schichten homogen und in der gewünschten Dicke aufgebracht werden, wird das Substrat durch einen Shutter<sup>9</sup> von den Verdampfern abgeschattet. Das Öffnen und Schließen des Shutters kann sowohl manuell als auch automatisch durch Pneumatik erfolgen. Für kurze Depositionsprozesse wird aufgrund der Trägheit des Systems die manuelle Bedienung vorgezogen.

## 2.2 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Um die präparierten Schichten direkt nach der Herstellung *in situ*<sup>10</sup> auf deren chemische Zusammensetzung zu untersuchen, ist an der Analysekammer ein Auger-Elektronen-Spektrometer<sup>11</sup> angebracht. Die Auger-Elektronen-Spektroskopie kann elementspezifisch die Oberfläche eines Festkörpers bzw. einer dünnen Schicht analysieren. Man bedient sich dabei des Prinzips, dass Primärelektronen mit einer ausreichenden Energie die Atome in der zu untersuchenden Oberfläche ionisieren können. Das Atom ist dann in einem angeregten Zustand und kann aus diesem unter Aussendung von für das angeregte Atom charakteristischen Photonen oder durch den Auger-Prozess (Aussendung von Elektronen) wieder in den Grundzustand zurückkehren. Aus der energiespezifischen Analyse dieser Elektronen kann auf die Bindungsenergie, die ebenfalls charakteristisch für das jeweilige Element ist, und damit auf das angeregte Element geschlossen werden [Ert85, Wal89]. Die Intensität der Auger-Signale ist ein Maß für die Anzahl der angeregten Atome, d.h. es kann über eine geeignete Kalibrierung der Signalhöhen mit Referenzproben eine quantitative Element-Bestimmung vorgenommen werden [Dav72].

Um auch intensitätsschwache Auger-Elektronen-Signale deutlich vom Hintergrund aller gestreuten Elektronen zu trennen und um dicht beieinander liegende Signale voneinander zu unterscheiden, wird generell das differentielle Spektrum mit Hilfe eines Lock-In<sup>12</sup> Verstärkers ausgewertet. Hierbei wird dann nicht die eigentliche Zählrate  $N(E)$  als Funktion der Elektronenenergie  $E$ , sondern deren Ableitung  $dN/dE$  aufgetragen. Nach Konvention wird das Minimum des Signalauschlages im differentiellen Spektrum für die Definition der energetischen

---

<sup>9</sup> engl.: Schließmechanismus, Abschatter

<sup>10</sup> lat.: am Herstellungsort

<sup>11</sup> Varian, CMA (Cylindrical Mirror Analysator), Modell 981

<sup>12</sup> phasempfindlicher Detektor, s. z.B. <http://fp.physik.uni-konstanz.de/lockin.htm>

Lage des Signals benutzt [Bis89]. Als Maß für die Intensität eines Signals wird der gesamte Signalhub (peak-to-peak)<sup>13</sup> verwendet.

Aufgrund der energiespezifischen Analyse und des Energieverlustes der Elektronen beim Durchdringen der Schicht beschränkt sich die Ergebnistiefe auf wenige nm (typisch 4-10 Monolagen [Sea79]). Ein Überlapp der Auger-Signale verschiedener Elemente kann für die untersuchten Systeme durch das Vorhandensein mehrerer charakteristischer Linien ausgeglichen werden. Eine Veränderung des chemischen Bindungszustandes eines Elementes kann im Allgemeinen durch Energieverschiebung und Veränderung der Signalform beobachtet werden.

Für die Analyse wird mit einem Primärstrom von  $I_p=200\ \mu\text{A}$  und einer Beschleunigungsspannung von  $U_B=3\ \text{kV}$  gearbeitet. Die Auger-Elektronen werden in einem Energiefenster von  $E=20..1998\ \text{eV}$  mit Hilfe eines Cylindrical Mirror Analysator (CMA) und eines Elektronenvervielfachers (Channeltron) detektiert. Die laterale Ausdehnung der so ausgemessenen Probenoberfläche beträgt ca.  $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ . Damit lassen sich für die meisten Proben Aussagen über deren Zusammensetzung an der Oberfläche machen. Die Messgenauigkeit beträgt dabei  $\pm 5\ \text{at}\%$  absolut [Rei96, Pin02].

## 2.3 Röntgenreflektometrie

Zur Bestimmung der Schichtdicken und Rauigkeiten der hergestellten Proben, wie auch für die notwendigen Eichmessungen der Schwingquarzwaagen greift man üblicherweise auf Kleinwinkelröntgenmessungen zurück. Diese können in diesem Falle nur *ex situ*<sup>14</sup> erfolgen, was jedoch erfahrungsgemäß für die untersuchten Systeme keinen Einfluss auf die Messungen hat, da mögliche oberflächliche Oxidschichten im Allgemeinen dünn gegenüber der eigentlichen Schichtdicke sind.

Bei der eingesetzten Röntgenreflektometrie (XRR)<sup>15</sup> handelt es sich um eine - in der Regel - nicht-destruktive Methode zur Untersuchung von Oberflächen und dünnen Schichten. Man betrachte den Brechungsindex für Röntgenstrahlung

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (2.1)$$

Die Größen  $\delta$  bzw.  $\beta$  bezeichnen hierbei die Dispersion bzw. Absorption des Mediums. Beide sind positiv und von geringem Betrag. Der Brechungsindex ist also wenig kleiner als 1. Damit ist nur der sog. streifende Einfall nahe der Totalreflexion als günstig für XRR-Messungen

<sup>13</sup> Spitze zu Spitze, d.h. die Differenz zwischen höchstem und niedrigstem Wert.

<sup>14</sup> lat.: außerhalb des Herstellungsortes

<sup>15</sup> **X-Ray Reflectometry**

anzusehen. Aufgrund von Interferenzen zwischen der an Probenoberseite und der Grenzfläche Schicht-Substrat reflektierten Strahlung kommt es zur Ausbildung sog. „Kiessing-fringes“ [Kie31]. Nach dessen Formel kann aus den Abständen der bei konstruktiver Interferenz entstehenden Maxima im Intensitätsspektrum auf die Dicke  $d$  der untersuchten Schicht geschlossen werden:

$$\theta_m^2 = \theta_c^2 + \frac{\lambda^2}{4d^2} \cdot m^2, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnet  $\theta_m$  den Glanzwinkel (Einfallswinkel und Ausfallswinkel) des  $m$ -ten Maximums,  $\theta_c$  den Totalreflexionswinkel und  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten, idealerweise monochromatischen, Röntgenstrahlung. Der Winkel der totalen Reflexion kann zur Bestimmung der Dispersion und somit der elektronischen Dichte  $\rho$  herangezogen werden [Zor94]:

$$\theta_c = \sqrt{2 \cdot \delta} = \left( \frac{N_A \cdot r_0}{\pi} \cdot \frac{\rho(Z + f')}{A} \lambda^2 \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

Hier ist  $N_A$  die Avogadro-Konstante,  $r_0$  der klassische Elektronenradius,  $Z$  die Ordnungszahl,  $A$  die atomare Masse und  $f'$  die Dispersionskorrektur. Zur Auswertung von Vielfachschichten wird aufgrund der Komplexität des Formalismus auf Simulationen zurückgegriffen. Hier kommen sowohl die auf Kiessig [Kie31], Parratt [Par54] und Nevot [Nev80] basierenden Software Refsim<sup>16</sup> als auch Parrat32<sup>17</sup> zum Einsatz. Beide ermöglichen es, parallel Informationen über die Rauigkeit und die Dichte der entsprechenden Schicht zu erhalten [Zor94]. Limitiert werden die Messungen im Wesentlichen durch zwei Erscheinungen:

- 1) Sehr dicke Schichten bedingen einerseits zu kurze Oszillationsperioden, um mit dem Diffraktometer auflösbar zu sein. Andererseits verliert die Strahlung während des Durchganges durch die Schicht vor und nach der Reflexion an der unteren Grenzfläche erheblich an Intensität. Dies führt zu abgeschwächten Interferenzen.
- 2) Große Rauigkeiten führen aufgrund der diffusen Streuung an der Oberfläche zu einem schlechten Eindringen der Strahlung in die Schicht und damit zu einem raschen Abfall des Messsignals.

Bei der Bestimmung von Schichtdicken hängt der statistische Fehler wesentlich von der Anzahl der zu beobachtenden Maxima ab, ist gewöhnlich aber geringer als 1%. Bei der

<sup>16</sup> Version 2.0, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe

<sup>17</sup> Hahn-Meitner-Institut, Berlin

Bestimmung der Rauigkeit<sup>18</sup> ist für exakt Gaußsche Höhenverteilungen eine Auflösung  $<1\text{\AA}$  [Zor94] erreichbar. Da dieses Kriterium von den hier untersuchten Oberflächen im Allgemeinen erfüllt wird, können Fehler im Bereich bis ca. 10% (entsprechend  $2\text{\AA}$  bei  $2\text{nm}$  Rauigkeit) als realistisch angesehen werden.

## 2.4 Diffuse Röntgenreflektometrie

Im Gegensatz zu XRR Messungen werden hier Ein- und Ausfallswinkel der Röntgenstrahlung voneinander abweichend gewählt. Der Grund hierfür liegt in der Streugeometrie des Experimentes. Treffen Röntgenstrahlen unter Winkeln nahe der Totalreflexion auf Grenzflächen, so kommt es zur Ausbildung von Interferenzen. Diesen Erscheinungen liegen Streuprozesse der Röntgenstrahlen zu Grunde. Jedem Prozess ist hierbei ein sog. Streuvektor  $\vec{q}$  zuzuordnen, der sich in Kugelkoordinaten einfach als Differenz des aus- ( $\vec{k}'$ ) und einfallenden Röntgenstrahles  $\vec{k}$  ergibt:

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k} = k \cdot \begin{pmatrix} \cos \Omega \cdot \cos \chi - \cos \omega \\ \cos \Omega \cdot \sin \chi \\ \sin \Omega + \sin \omega \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

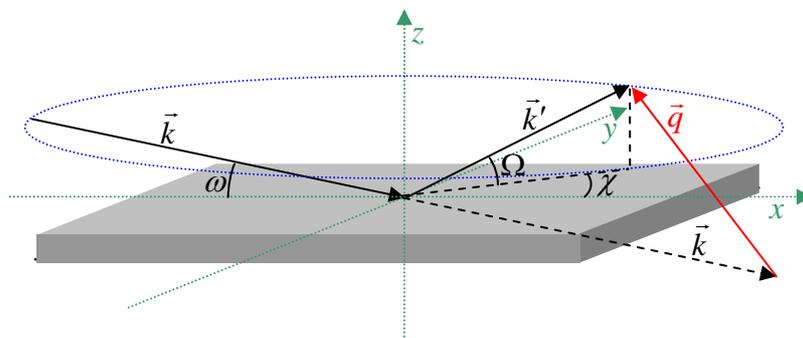


Abb. 2.2 Geometrie des Streuvektors in Kugelkoordinaten. Die z-Achse bezeichnet die Oberflächennormale der Probe. Die Richtung der x-Achse entspricht der Projektion des einfallenden Röntgenstrahles  $\vec{k}$  auf die Probenebene (xy).  $\vec{k}'$  bezeichnet den ausfallenden Röntgenstrahl. Da  $\vec{k}$  in der xz-Ebene liegt, reicht der Betrag  $k$  und die Elevation  $\omega$  für dessen Darstellung. Der gestreute Strahl  $\vec{k}'$  hat den gleichen Betrag  $k$ , jedoch die Elevation  $\Omega$  und zusätzlich den Azimut  $\chi$ . Der blaue Kreis dient nur als visuelle Hilfe der dreidimensionalen Darstellung.

Richtung und Länge des Streuvektors geben dabei diejenige Richtung und Periodizitätslänge an, für welche Informationen aus der bestrahlten Bereichen abgefragt werden. Die für diffuse Experimente im Allgemeinen relevante Größe ist die Projektion des Streuvektors in die Probenebene. Für isotrope Topographien ist wiederum nur deren Betrag

<sup>18</sup> Gemeint ist, wie auch weiterhin, die mittlere quadratische Rauigkeit (rms, root mean square)

$$q_{\parallel} := \sqrt{q_x^2 + q_y^2} \quad (2.5)$$

von Interesse. Dadurch ergibt sich ein Eindruck der abgefragten Längenskala in der Schichtebene. Für die in XRR Messungen verwendete so genannte spekuläre Röntgenstreuung (d.h. gleicher Ein- und Ausfallswinkel  $\omega$  bzw.  $\Omega$ , Abb. 2.2) steht der Streuvektor senkrecht auf der zu untersuchenden Probe. Es gilt daher  $q_{\parallel}=0$ ; Informationen ergeben sich also lediglich bezüglich der Probenormalen, wie z.B. Schichtdicken und relative Rauigkeiten. Letztere beschreiben sich dabei für jede Schicht aus der Korrelation ihrer oberen und unteren Grenzfläche. Eine gleichzeitige Variation der Strahlenwinkel ( $\omega = \Omega$ ) ermöglicht die Abfrage verschiedener Längenskalen, da sich nur der Betrag des Streuvektors, nicht aber dessen Richtung ändert.

Zur Untersuchung von Strukturmerkmalen in der Probenebene, d.h. z.B. Korrelationen parallel zur Probenoberfläche, muss der Streuvektor eine Komponente in dieser Richtung aufweisen (nicht-spekuläre oder diffuse Röntgenstreuung). Hierzu können verschiedene Messmethoden verwendet werden:

- 1) In der üblichen Bragg-Brentano-Geometrie [Kös02] können lediglich  $\omega$  und  $\Omega$  variiert werden. Statt der simultanen Variation (XRR) werden die Winkel hier einzeln verändert. Diese als Rocking- oder Detektorscan bekannten Messungen erlauben jedoch nur einen geringen Messbereich für  $q_{\parallel}$ , da sie auf die Einfallsebene der Röntgenstrahlung mit  $\chi = 0$  beschränkt sind, für die  $q_y=0$  gilt. Um möglichst keine Veränderung des  $q_z$  Betrages zu erhalten, sollten Gleichung (2.4) folgend Ein- und Ausfallswinkel ( $\omega$  und  $\Omega$ ) möglichst klein und deren Summe konstant sein (Rockingscan).
- 2) Durch Einsatz eines Flächendetektors (s. Kapitel 2.5) kann nicht nur der Strahlenwinkel in einer Ebene variiert werden, sondern auch senkrecht dazu (Abb. 2.2, Winkel  $\chi$ ). Hierbei ergeben sich vielfältige Variationsmöglichkeiten, da auch  $q_y$  variabel ist und die Einschränkung auf konstantes  $q_z$  bei alleiniger Variation von  $\chi$  erfüllt bleibt.

## 2.5 Röntgendiffraktometrie

Um neben Oberflächen und Grenzflächen auch die inneren Strukturen von Schichten untersuchen zu können, bedient man sich der Röntgendiffraktometrie (XRD)<sup>19</sup>. Diese ist in der

---

<sup>19</sup> X-Ray Diffraction

Lage, Informationen über Phasen, Gitterkonstanten, Korngrößen und Texturen der Schichten zu liefern. Ebenso erhält man Aufschluss über die Kristallinität.

Hierzu werden die zu untersuchenden Proben im Allgemeinen in der bereits erwähnten Bragg-Brentano Geometrie untersucht. Wie bei der Röntgenreflektometrie sind auch hier Einfallswinkel und Ausfallswinkel der Röntgenstrahlung identisch. Man erhält einen senkrecht auf der Probenoberfläche stehenden Streuvektor, und damit Informationen bezüglich dieser Achse. Für die hier zu untersuchenden Schichten stellt dies keine Einschränkung dar, da es sich im Wesentlichen um amorphe und damit isotrope Gefüge handelt. Um jedoch zu verhindern, dass neben Schichtinformationen auch solche aus dem darunter liegenden, i.d.R. einkristallinen, Substrat in die Messung eingehen, werden die Proben in diesen Fällen um  $4^\circ$  verkippt. Dadurch steht der Streuvektor nicht mehr in Richtung der Gitternormalen und es ergeben sich hieraus keine Messsignale mehr. Zur Analyse der erhaltenen Spektren wird die Bragg-Gleichung

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.6)$$

verwendet [Cul78]. Hierbei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $\theta$  der halbe Streuwinkel<sup>20</sup> und  $d_{hkl}$  der Netzebenenabstand mit der Millscherschen Indizierung (hkl). Mit Hilfe der Scherrerformel [Cul78]

$$\delta = \frac{0.9\lambda}{b \cos \theta} \quad (2.7)$$

errechnet sich aus der gemessenen Reflexbreite  $b$  (gemessen in Radiant<sup>21</sup>) eine Kohärenzlänge  $\delta$ , die als Abschätzung für die mittlere Korngröße herangezogen werden kann. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass neben der Probengeometrie auch die endliche Divergenz der Röntgenstrahlung sowie die apparative Auflösung als begrenzende Faktoren angesehen werden müssen. Dies ist jedoch vor allem bei schmalen Reflexen (also bei großen Körnern) relevant, welche aufgrund der amorphen Proben hier nicht in Betracht kommen.

Zur Messung für die erwähnten Röntgenmessmethoden werden Anlagen in verschiedenen Aufbauten verwendet. XRR und XRD Messungen finden in der üblichen Bragg-Brentano-Geometrie mit Punktdetektoren<sup>22</sup> statt [Kös02]. Als kommerzielle Geräte kommen ein Siemens D5000 sowie ein Bruker AXS-D8 zum Einsatz. Die diffusen Röntgenstreuexperimente erfordern einen deutlich umfangreicheren Aufbau. Hierzu wurde das D8 mit einem HiStar Flächendetektor

<sup>20</sup> Streuwinkel:  $2\theta = \omega + \Omega$

<sup>21</sup>  $360^\circ$  (Winkelgrad) entsprechen  $2\pi$  (in Radiant)

<sup>22</sup> hier Halbleiter-Szintillationszähler

ausgestattet (Abb. 2.3). Dieser ist als Gas-Ionisationszähler ausgelegt und verfügt durch ein auf Hochspannung gehaltenes Drahtgitter über eine interne Auflösung von  $1024 \times 1024$  Messpunkten auf einer Fläche von ca.  $15\text{cm} \times 15\text{cm}$ . Neben den diffusen Experimenten ermöglicht der Flächendetektor auch schnelle Textur- und XRD-Messungen, jedoch keine hochwinkelauflösenden XRR-Messungen, wie für Schichtdickenmessungen nötig. Um eine hohe Strahlungsintensität und geringe -divergenz zu gewährleisten, ist primärstrahlseitig<sup>23</sup> ein Göbelspiegel mit gekreuzter Schlitzblende und Snout<sup>24</sup> integriert. Dem Gewinn an Intensität und Strahlparallelität steht aber auch hier ein gewisser Verlust an Winkelauflösung entgegen. Diese kann zwar durch eine vergrößerte Entfernung zwischen Quelle und Detektor verbessert werden, ist jedoch aufgrund von Luftstreuung begrenzt.

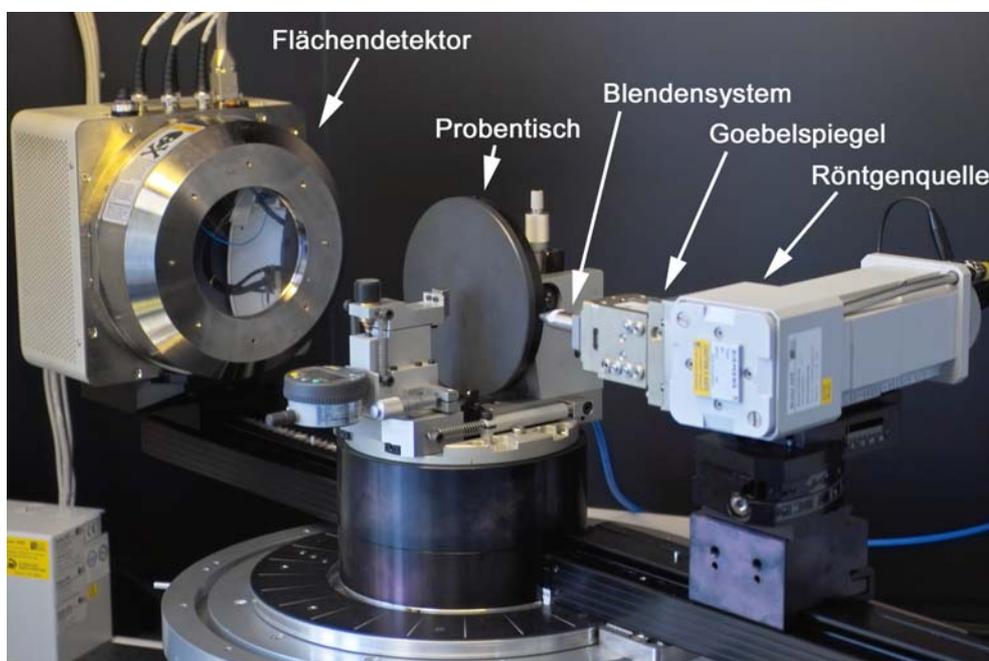


Abb. 2.3 Foto des Bruker-AXS D8 mit Flächendetektor (links), variablem Probentisch (mitte) und Röntgenquelle mit Göbelspiegel und Blendensystem (rechts)

<sup>23</sup> auf der Seite des einfallenden Strahles, direkt hinter der Röntgenquelle

<sup>24</sup> engl. Schnauze, hier feine Rundblende

## 2.6 Rastersondenmikroskopie

Die Bestimmung and Analyse von Oberflächentopographien kann mit sehr guter Genauigkeit durch Rastersondenmikroskopie (SPM<sup>25</sup>) erfolgen. Hierbei kommt sowohl die auch *in situ* durchführbare Rastertunnelmikroskopie (STM<sup>26</sup>) wie die Rasterkraftmikroskopie (AFM<sup>27</sup>) zum Einsatz. Obwohl beide Messmethoden auf unterschiedlichen physikalischen Vorgängen beruhen, bedingt die atomar auflösende Rastertechnik und die Messung der topographischen Daten einen nahezu identischen Aufbau.

### 2.6.1 Rastertunnelmikroskopie

Die STM basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt [Bin82]. Hierbei ist es Ladungsträgern mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit möglich, eine zwischen zwei leitenden Materialien befindlichen Potentialbarriere zu überwinden. Diese kann in Form eines Isolators oder z.B. durch einen Luft- oder Vakuumpalt realisiert sein (Abb. 2.4). In der klassischen Physik ist ein solcher Vorgang aus energetischen Gründen nicht möglich, er wird daher als quantenmechanisches Tunneln bezeichnet. Der messbare Tunnelstrom  $I_T$  hängt im Wesentlichen von den Parametern der Barriere (energetische Höhe  $\Phi$ , Breite  $d$ ) als auch von der zwischen den leitenden Flanken angelegten Spannung  $U_T$  ab [Ham91]:

$$I_T \propto U_T \cdot e^{-\frac{2\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}d} \quad (2.8)$$

Es bezeichnet  $\hbar$  das Planckschen Wirkungsquantum und  $m$  die Masse der tunnelnden Ladungsträger (Elektronen). Um einen Eindruck von der Topographie einer Oberfläche zu erhalten, wird das Tunnelexperiment durch die zu untersuchende leitende Oberfläche, eine möglichst atomar zusammenlaufende leitende Spitze und einem dazwischen befindlichen Luft- oder Vakuumpalt realisiert. Da für nicht zu große Tunnelspannungen der effektive Tunnelstrom praktisch nur durch Elektronen nahe der Fermikante  $W_F$  zustande kommt, gehen prinzipiell auch die Besetzungszustände von Spitze und Probe ein [Ter83, Ter85]. Für die Messung topographischer Daten sind diese aber als konstant anzusehen.

---

<sup>25</sup> Scanning Probe Microscopy

<sup>26</sup> Scanning Tunneling Microscopy

<sup>27</sup> Atomic Force Microscopy

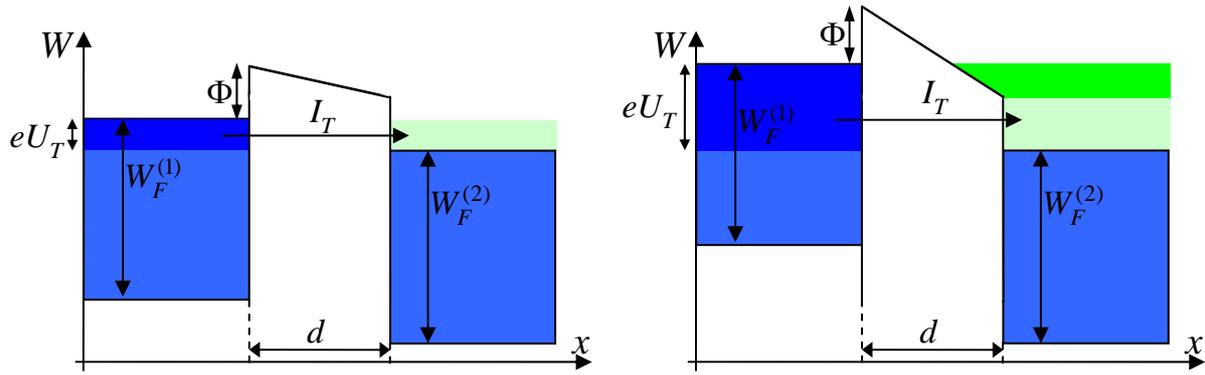


Abb. 2.4 Links: Schematischer Tunnelprozess bei einer Tunnelspannung mit  $eU_T < \Phi$ . Rechts: Fowler-Nordheim-Tunneln bei  $eU_T > \Phi$ .

Als weitere Bedingung für die Gültigkeit des einfachen Zusammenhangs nach Gleichung (2.8) ist zu beachten, dass die angelegte Tunnelspannung  $U_T$  nicht die Barrierenhöhe  $\Phi$  übersteigt. Anderenfalls ändert sich der physikalische Prozess, es kommt zur Feldemission; die Ladungsträger durchqueren nicht die gesamte Barrierenbreite  $d$  sondern nur noch einen Teil davon und treten bereits zwischen Spitze und Probe wieder auf. Hierdurch kommt es zu einem geänderten Formalismus, welcher als Fowler-Nordheim-Tunneln bezeichnet wird [Fow28, Ham91]:

$$I_T \propto \left( \frac{U_T^2}{d^2} \right) \cdot e^{-\frac{4\Phi\sqrt{2m\Phi}}{3\hbar eU} \cdot d} \quad (2.9)$$

Diese Mode erlaubt keine atomare Auflösung, da der Elektronen-Austritt von der Form der Spitze und der an der Spitze herrschenden elektrischen Feldverteilung abhängt. Die Trajektorien (Bahnkurven) austretender Elektronen werden dann weit mehr durch Spitzen-Eigenschaften als durch die atomare Struktur der der Spitze gegenüber stehenden Oberfläche bestimmt.

Die Aufnahme der topographischen Daten wird durch Abrastern der Probe realisiert. Im sogenannten Konstantstrom-Modus (constant current mode) wird hierbei die Entfernung  $d$  zwischen Spitze und Probe so geregelt, dass sich möglichst keine Schwankungen im gemessenen Tunnelstrom ergeben. Da es sich nach Gleichung (2.8) um eine exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstromes von dem Abstand  $d$  handelt, können mit Hilfe genauer Strommessungen im Nanoamperebereich Distanzen von weniger als  $1 \text{ \AA}$  ( $10^{-10} \text{ m}$ ) geregelt werden.

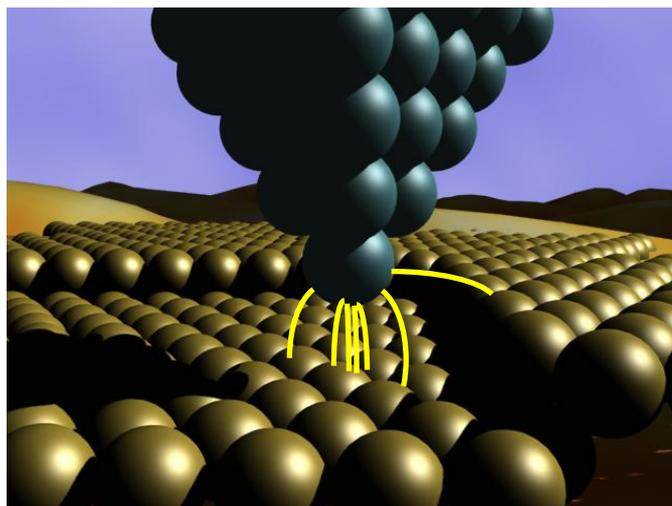


Abb. 2.5 Schematische Darstellung einer STM-Spitze über einer Probenoberfläche [Bec01]. Die gepunkteten Bereiche sollen die Elektronendichte darstellen. Der eigentliche Tunnelprozess findet nur in einem sehr schmalen Bereich zwischen Spitze und Probe statt [Gie02].

Die mechanische Regelung geschieht durch piezoelektrische Aktuatoren [Wei81]: Die rasternde Spitze wird je nach Bauweise des STMs entweder durch drei senkrecht aufeinander stehende Piezokristalle oder einen differentiell ansteuerbaren Röhrenpiezo gesteuert. Diese Steuerung kann neben der Rasterbewegung eine Hoch-Tief Bewegung (z-Richtung) durchführen und so die Distanz zur Probenoberfläche konstant halten. Die Werte der z-Komponente werden schließlich als Messdaten abgespeichert und als Farbinformationen in Bildern dargestellt. Tunnelspitzen werden in der Regel aus Wolframdraht<sup>28</sup> geätzt oder mechanisch aus PtIr-Draht<sup>29</sup> gezogen. Wolfram weist eine höhere Steifigkeit auf, oxidiert jedoch an Luft und ist daher für Messungen unter UHV i.A. besser geeignet. Um eine möglichst konstante Spitzengeometrie entsprechender Qualität zu erhalten, wird hier ein nasschemischer Ätzprozess zur Präparation der Wolframspitzen verwendet, wie er im Anhang beschrieben ist. Als Messgerät dient ein Omicron UHV-STM-1<sup>30</sup>, welches an der Analysenkammer der UHV-Anlage angebracht ist (Abb. 2.1).

## 2.6.2 Rasterkraftmikroskopie

Da das Rasterkraftmikroskopie ebenso wie die Rastertunnelmikroskopie ein weitläufiges Feld von Messmethoden zur Verfügung stellt, soll hier nur der für diese Arbeit wichtige Fall des Kontaktmodus behandelt werden. Hierbei wird die Probenoberfläche mit einer an einem Hebel (Cantilever) befestigten Spitze<sup>31</sup> abgerastert, wobei im Gegensatz zum berührungslosen Abrastern

<sup>28</sup> Ø 0.2mm, Bezugsquelle Fa. Alfa Aesar, Germany

<sup>29</sup> Pt<sub>80</sub>Ir<sub>20</sub>, Ø 0.25mm, Heraeus GmbH, Hanau

<sup>30</sup> Taunusstein, Germany, max. Scangröße 600nm×600nm, Auflösung bis 1024×1024Pixel oder 0.1Å/pixel

<sup>31</sup> Typischerweise aus SiN geätzte Spitze

des STMs ein ständiger Kontakt zwischen Probenoberfläche und Spitze besteht (Abb. 2.6). Dieser wird im Wesentlichen durch atomare Wechselwirkungen in Form von *van der Waals* Kräften bestimmt [Goo91]. Zur Messung der topographischen Daten wird die Rückseite des Cantilevers mit einem Laser bestrahlt und dessen Reflektion mit einem positionsempfindlichen Detektor (PSD<sup>32</sup>) aufgenommen. Da eine Änderung der Probenhöhe eine Durchbiegung des Cantilevers und damit einen geänderten Strahlengang zur Folge hätte, wird durch einen Regelkreis die Probenhöhe ständig so angepasst, dass sich der Auftreffpunkt des Lasers auf dem PSD nicht verändert. Um nicht die gesamte Mechanik der komplizierten Cantileverhalterung inklusive der Laser- und Detektoreinheit bewegen zu müssen, wird hier sowohl die Raster- als auch die Hoch-Tief-Bewegung an der im Allgemeinen deutlich weniger trägen Probe durchgeführt.

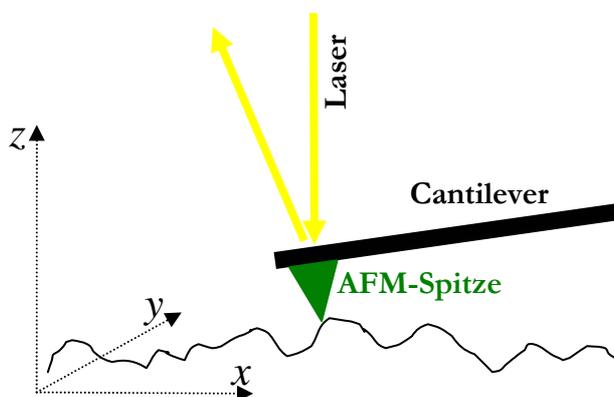


Abb. 2.6 Rasterkraftmikroskopie schematisch

Die  $z$ -Regeldaten werden ebenso wie beim STM aufgezeichnet und ergeben wiederum die topographischen Informationen. Aufgrund des ständigen Kontaktes zwischen der AFM-Spitze und der Probenoberfläche kann es hier bei empfindlichen Oberflächen zu topographischen Veränderungen durch die Messung kommen. Daher muss gewährleistet sein, dass die Krafteinwirkung möglichst gering gehalten wird. Außerdem sind wiederholende Messungen an gleichen Stellen erforderlich, um eventuelle Veränderungen der Oberfläche zu registrieren. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben konnten keine dahingehenden Einflüsse beobachtet werden. Die AFM-Messungen wurden an Luft mit einem Nanoscope II/III<sup>33</sup> durchgeführt, welches aufgrund der Messelektronik nur den Kontaktmodus beherrscht. Neuere Geräte können auch in berührungslosen Modi arbeiten. Im Unterschied zu dem Omicron UHV-

<sup>32</sup> Position Sensitive Detector

<sup>33</sup> Digital Instruments Inc., Santa Barbara, California, USA

STM lässt das Nanoscope Scanbereiche bis  $13\mu\text{m}\times 13\mu\text{m}$  zu. Die maximale Auflösung beträgt jedoch unabhängig von der Scangröße  $400\times 400$  Pixel.

Die Auswertung der aufgenommenen Daten geschieht mit Hilfe des im Rahmen dieser Arbeit selbst angefertigten Programmpaketes XOM. Auf Basis der Programmiersprache IDL<sup>34</sup> lässt es eine angepasste und deutlich umfassendere Analyse der gewonnenen Informationen zu als kommerzielle Produkte. Außerdem ist es für die Auswertung sowohl der kraft- als auch tunnelmikroskopischen Daten geeignet, die aufgrund der unterschiedlichen Herstellerfirmen der Apparaturen verschiedene Datenformate aufweisen. Ein eigenes objektbezogenes Format (.pdc) ermöglicht dabei die korrekte Konversion der Einheiten und Maßstäbe auch bei komplexen mathematischen Auswertungen (s. Kapitel 4). Dies wird durch die objektorientierte Programmierweise ermöglicht. Die Darstellung der Bilder erfolgt mittels eines Graphic User Interface (GUI) bzw. über in IDL implementierte Exportfilter zur Erzeugung der TIFF-Bilddateien. Eindimensionale Auswertungen sowie Lineplots können ebenfalls direkt über das Paket XOM dargestellt oder in ASCII-Datenformaten verarbeitet werden. Eine ausführlichere Darstellung der Software wird im Anhang gegeben.

---

<sup>34</sup> Interactive Data Language, Research Systems Inc., Version 5.x

### 3 DAS KONTINUUMSMODELL FÜR SCHICHTWACHSTUM

Das vorliegende Kapitel soll neben den wesentlichen Grundlagen des Kontinuumsmodells besonders die mathematischen Integrationsroutinen und Algorithmen behandeln, die in das selbst erstellte Programmpaket XSim<sup>35</sup> zur numerischen Berechnung implementiert wurden. Zum besseren Verständnis sei angemerkt, dass im Folgenden  $\langle \rangle$  das statistische Mittel über die jeweils indizierte Größe bedeutet. In der Regel handelt es sich dabei um den Ortsvektor  $\vec{x}$ .

#### 3.1 Grundlagen

Oberflächenmorphologien von amorphen dünnen Schichten und deren Entwicklung beim Wachstum können quantitativ beschrieben werden. Dies erfolgt durch Darstellung der Oberfläche mit Hilfe einer geeigneten skalaren Funktion

$$H : (\vec{x} \in \mathbb{R}^2, t \in \mathbb{R}) \rightarrow \mathbb{R}, \quad (3.1)$$

die jedem Ort einer zugrunde gelegten Ebene  $\vec{x} = (x, y)$  zu jedem Zeitpunkt  $t$  eindeutig eine Höheninformation  $H$  zuordnet [Bar95]. Dieses wird als Monge<sup>36</sup>-Parametrisierung bezeichnet. Die Evolution der Höheninformationen mit der Zeit ergibt sich durch eine geeignete mathematische Formulierung und kann im Falle amorpher dünner Schichten durch eine stochastische partielle Differentialgleichung beschrieben werden [Vil91, May00]:

$$\frac{\partial H(\vec{x}, t)}{\partial t} = G[H(\vec{x}, t)] + F(t) + \eta(\vec{x}, t) \quad (3.2)$$

$G$  beschreibt die dynamischen Vorgänge an der Oberfläche als Funktional,  $F$  die ortsunabhängige Depositionsrates und  $\eta$  das durch die Deposition verursachte statistische Rauschen (s.u.). Um die für die topographischen Oberflächeninformationen irrelevante absolute Höheninformation nicht mitführen zu müssen, wird hierauf durch die Schreibweise  $h(\vec{x}, t) := H(\vec{x}, t) - F(t)$  verzichtet. Da das Funktional  $G$  nur von den relativen Werten der Höhenfunktion abhängt, darf geschrieben werden:

<sup>35</sup> s. Kapitel 13

<sup>36</sup> Gaspard Monge, Frankreich 1746-1818

$$\frac{\partial h(\vec{x}, t)}{\partial t} = G[h(\vec{x}, t)] + \eta(\vec{x}, t) \quad (3.3)$$

Für das System  $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$  kann  $G$  bei kleinen bis mittleren Schichtdicken in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten dargestellt werden durch [Rai00]:

$$G[h(\vec{x}, t)] := a_1 \nabla^4 h + a_2 \nabla^2 h + a_3 \nabla^2 (\nabla h)^2 + a_4 (\nabla h)^2 \quad (3.4)$$

Abb. 3.1 gibt einen geometrischen Überblick über die durch das Funktional beschriebenen Prozesse.

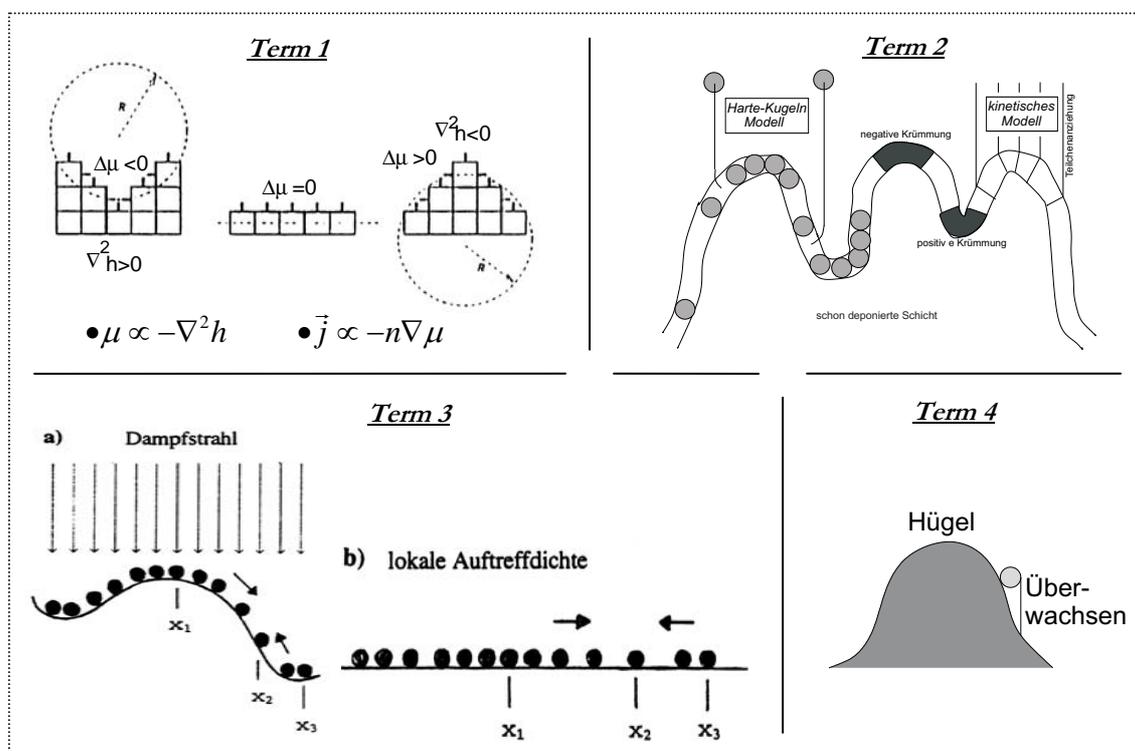


Abb. 3.1 Graphische Verdeutlichung der Funktionalterme [May00].

In der Reihenfolge der Indizierungen beschreiben die Terme:

- 1) Die *krümmungsinduzierte Oberflächendiffusion* beschreibt die Diffusionsvorgänge aufgrund der lokalen Krümmung der Oberfläche. Berge (negative Krümmung) stellen Quellen des Diffusionsstromes, Hügel (positive Krümmung) Senken dar. Damit wirkt dieser Term glättend. [Mul57, Wol90, Das91]

- 2) Aufgrund der endlichen Reichweite der interatomaren Kräfte ist der effektiv attraktiv wirkende Bereich von Bergen größer als derjenige von Tälern. Diese *Selbstabschattung* wirkt also aufrauend, da Berge stärker wachsen als Täler. [She73, Rai00a]
- 3) Eine Neigung der Oberfläche führt zu einer variierenden Auftreffrate von Teilchen: je mehr die Oberfläche lokal gegen die Ebene geneigt ist, desto geringer die lokale Auftreffrate. Dies induziert *Diffusion durch Adatomkonzentration*, wobei die Diffusionsströme von Bergen und Tälern zu den Flanken gerichtet sind. [Vil91, Mos97]
- 4) Ein an der Flanke auftreffendes Teilchen „belegt“ die gesamte in Depositionsrichtung unterhalb liegende Oberfläche. Es kommt zu einem *nichtlinearen Überwachsen* der Flanken. [Kar86]

### 3.2 Optimierung der Integrationsroutinen

Da die Differentialgleichung (3.3) nicht analytisch integriert werden kann, müssen numerische Integrationen durch Computersimulation erfolgen. Hierzu wird der Höhenfunktion  $h$  ein diskretes Raster  $\vec{x} := (x_i, y_j)$  mit typischer Auflösung von  $1\text{nm} \times 1\text{nm}$  zugrunde gelegt. Die Zeitschrittweite für die numerische Integration beträgt  $\delta t = 0.001\text{s}$  [Rai00]. Die bisher zur Verfügung stehenden Berechnungen anhand von C-Routinen erfolgten direkt der Wachstumsgleichung entsprechend:

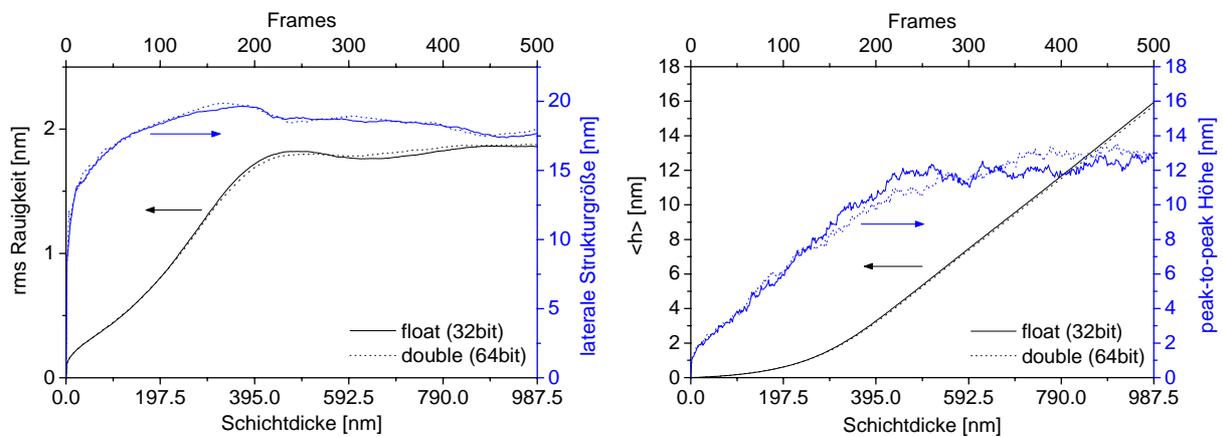
$$\begin{aligned}
 h(t + \delta t) &= h(t) + G_{\delta t}(h) + \eta_{\delta t} \\
 G_{\delta t}(h) &:= \left[ a_1 \nabla^4 h + a_2 \nabla^2 h + a_3 \nabla^2 (\nabla h)^2 + a_4 (\nabla h)^2 \right] \cdot \delta t
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Als einzige Vereinfachung wurden die Terme  $\nabla^2 h$  für  $a_1$  und  $a_2$  bzw.  $(\nabla h)^2$  für  $a_3$  und  $a_4$  jeweils nur einmal je Integrationsschritt berechnet. Sämtliche Multiplikationen, Additionen und weiterführende Ableitungen wurden einzeln ausgeführt. Durch geschicktes Umformen und das Zusammenlegen von Termen lassen sich jedoch einige Rechenoperationen vermeiden. Dies beschleunigt den Simulationsprozess deutlich, so dass auch Schichtdicken größer als  $1000\text{nm}$  in wenigen Stunden berechnet werden können. Hierzu muss das Funktional zunächst geeignet umgeformt werden:

$$\begin{aligned}
F_{\delta t}(h) &= \delta t \cdot (a_1 \nabla^2 + a_2) \nabla^2 h + \delta t \cdot (a_3 \nabla^2 + a_4) (\nabla h)^2 \\
&= \delta t \cdot (a_1 \nabla^2 + a_2) \cdot \left( \nabla^2 h + \frac{a_3}{a_1} (\nabla h)^2 \right) + \delta t \cdot \left( a_4 - \frac{a_2 a_3}{a_1} \right) (\nabla h)^2 \\
&= \hat{A} \cdot \left( \nabla^2 h + \frac{a_3}{a_1} (\nabla h)^2 \right) + A_0 \cdot (\nabla h)^2
\end{aligned} \tag{3.6}$$

In dieser Schreibweise wird also in jedem Integrationsschritt lediglich  $\nabla^2 h$  und  $(\nabla h)^2$  sowie der geklammerte Term neu berechnet. Der Operator  $\hat{A}$  und das Skalar  $A_0$  sind für den gesamten Durchlauf konstant. Die Anwendung des  $\hat{A}$ -Operators geschieht ebenso wie die Berechnung des Laplace- und Nabla-Operators mit Hilfe der in IDL bereits integrierten Convolution<sup>37</sup>-Funktion. Dabei ändert sich lediglich die Summationsreihenfolge der Terme, nicht jedoch deren numerische Auswertung. IDL erlaubt darüber hinaus das Rechnen mit Matrizen (Arrays), ohne auf einzelne Matrixelemente zugreifen zu müssen.

Weitere Untersuchungen wurden zur Genauigkeit der Berechnungen durchgeführt. Der Algorithmus wurde dazu sowohl für float-Werte<sup>38</sup> (32bit) als auch für double-Werte<sup>39</sup> (64bit) realisiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.2 dargestellt.



**Abb. 3.2** Vergleich der Berechnungen mit 32bit (float) und 64bit (double) Rechengenauigkeit. Gerechnet wurde auf einem Intel Pentium P4 2.4 GHz System für Bildgrößen von 400Pixel×400Pixel (400nm×400nm). Ein Frame entspricht 2500 Integrationsschritten (0.79pm/Schritt). Die für die quantitative Auswertung relevanten Größen der Rauigkeit und der lateralen Strukturgröße unterscheiden sich praktisch nicht (rechte Graphik). Lediglich die mittlere Höhe  $\langle h \rangle$  zeigt geringe Abweichungen (linke Graphik).

Da für 64bit Berechnungen sowohl doppelter Speicherbedarf als auch annähernd doppelte Prozessorleistung<sup>40</sup> anfällt, kann die Wahl der 32bit Rechengenauigkeit nochmals erhebliche

<sup>37</sup> math. Faltung

<sup>38</sup> Fließkommazahlen,  $\pm 10^{38}$ , 7 Dezimalstellen Genauigkeit

<sup>39</sup> Fließkommazahlen mit doppelter Genauigkeit,  $\pm 10^{308}$ , 14 Dezimalstellen Genauigkeit

<sup>40</sup> zumindest für herkömmliche 32bit Hard- und Software, Microsoft Windows bzw. Linux, IDL

Vorteile bezüglich der Rechenzeit mit sich bringen. Die Übereinstimmung der Berechnungen von IDL mit den früheren C basierten Algorithmen [May00] wird anhand der Simulationen in Kapitel 5 gezeigt. Sämtliche Berechnungen wurden auf AMD Athlon und Intel Pentium 4 Prozessoren basierenden Rechnern durchgeführt, die über die Betriebssysteme Microsoft Windows 2000 und Windows XP verfügen (s. Kapitel 13).

### 3.3 Der Rauschterm

Für die Umsetzung in eine numerische, diskrete Integration bedarf vor allem der Rauschterm  $\eta$  einer erweiterten mathematischen Darstellung. Den einfachen Fall angenommen, so ein Rauschterm ist ein Gaußsches weißes Rauschen

$$\langle \eta(\vec{x}, t) \rangle_{\vec{x}} = 0 \quad (3.7)$$

welches gänzlich unkorreliert in Raum und Zeit auftritt. Mathematisch lässt sich letzteres durch die Dirac-Deltafunktion  $\delta$  beschreiben:

$$\langle \eta(\vec{x}, t) \cdot \eta(\vec{x} + \vec{x}_0, t + t_0) \rangle_{\vec{x}} \equiv 2D \cdot \delta_{\vec{x}_0} \cdot \delta_{t_0} \quad (3.8)$$

Hierbei bezeichnet  $\langle \rangle_{\vec{x}}$  wieder die Mittelung über sämtliche Punkte  $\vec{x}$  des zu betrachtenden Simulationsgitters und  $D$  die Rauschstärke. Für die numerische Behandlung der Kontinuumsgleichungen ist die Angabe der zugehörigen Zeitschrittweite nötig, da der Rauschterm hiervon nicht unabhängig sein kann. Anders ausgedrückt muss die Rauschentwicklung für einen vorgegebenen Zeitraum  $t$  unabhängig von der schrittweisen Unterteilung sein. Zur Vereinfachung wird nur die zeitliche Entwicklung des Rauschens betrachtet. Daher gilt im Gegensatz zur Definition in (3.8) als Einheit  $[D] = \frac{nm^2}{s}$ . Hierzu sei zunächst die integrale Schreibweise eines rein durch Rauschen bestimmten Wachstums  $\partial h / \partial t = \eta$  betrachtet:

$$\langle h^2 \rangle = \left\langle \left( \int_0^t \eta dt \right)^2 \right\rangle = \langle \iint \eta(t) \eta(t') dt dt' \rangle = \iint 2D \delta_{(t-t')} dt dt' = 2Dt \quad (3.9)$$

In der diskreten Schreibweise soll nun der Rauschparameter zur Unterscheidung durch  $\eta_{\delta t}$  dargestellt werden:

$$\langle h^2 \rangle = \left\langle \left( \sum_1^n \eta_{\delta t} \cdot \delta t \right)^2 \right\rangle = \langle \sum \sum \eta_{\delta t} \eta'_{\delta t} \delta t^2 \rangle = 2D_{\delta t} n \delta t^2 \quad (3.10)$$

Unter der Verwendung von  $t = n\delta t$  erhält man sofort

$$D_{\delta t} = \frac{D}{\delta t} \quad (3.11)$$

In der Implementierung der Programmiersprache IDL ist ein Gaußsches weißes Rauschen mit Rauschstärke 1 vorgesehen, d.h.  $\langle \eta_{IDL}^2 \rangle = 1$ . Daher muss die Rauschstärke für die numerische

Integration lauten  $\eta_{\delta t} = \sqrt{2D_{\delta t}} \cdot \eta_{IDL} = \sqrt{\frac{2D}{\delta t}} \cdot \eta_{IDL}$ . Für das Kontinuumsmodell gilt also

$$\eta dt \rightarrow \sqrt{2D\delta t} \cdot \eta_{IDL} \quad (3.12)$$

Für einen Teilchenfluss der Rate  $R_T$  (deponierte Teilchen pro Zeit und Flächeneinheit) lassen sich nun Aussagen über  $D$  machen. Dies geschieht in Anlehnung an die Modellbeschreibung in Kapitel 10. Der kleinstmögliche Anstieg der Rauigkeit ist gegeben durch das Deponieren eines Teilchens auf die glatte Oberfläche. Die hierfür nötige Zeit beträgt  $\delta t = \frac{1}{R_T \cdot A}$ . Die Rauigkeit

der so bedeckten Fläche lässt sich näherungsweise schreiben durch (10.5):

$$\sigma^2 = d(\Delta - d) = \frac{\langle h \rangle_s}{N} \left( \Delta - \frac{\langle h \rangle_s}{N} \right) \approx \frac{\langle h \rangle_s}{N} \Delta \quad (3.13)$$

Betrachtet man außerdem nicht die Teilchenrate  $R_T$  sondern die Depositionsrates  $R$  (Schichtdicke pro Zeit), so erhält man mit  $R = R_T \frac{A \cdot \langle h \rangle_s}{N}$ :

$$\sigma^2 = \delta t \cdot R \cdot \Delta = 2D\delta t \quad (3.14)$$

---

Die rechte Seite ergibt sich dabei aus (3.11) und (3.10) für einen Zeitschritt  $\delta t = t$ , also  $n=1$ . Die Rauschstärke beträgt damit

$$2D = R\Delta \tag{3.15}$$

Anhand der in Kapitel 10 gemachten Erläuterungen für die Größe  $\Delta$  entspricht das Deponieren von (Halb-)Kugeln mit einem Durchmesser von  $1.2\text{\AA}$  auf einer Oberfläche bei einer Aufwachsrate von  $0.79\text{nm/s}$  einer Rauschstärke  $D=0.0174\text{nm}^2/\text{s}$ . Die numerische Integration des Funktionals in der Kontinuumsgleichung wird durch Multiplikation mit der Zeitschrittweite  $\delta t$  realisiert.

## 4 MATHEMATISCHE METHODEN

Die Auswertungen der SPM-Bilder erfordert ebenso einen erheblichen mathematischen Aufwand wie die Umsetzung der Messergebnisse aus diffusen Röntgenstreuexperimenten. Um die theoretischen Modelle und mathematischen Beschreibungen konsistent mit den numerischen Berechnungen zu halten, soll im Folgenden auf die wesentlichen Vorgehensweisen eingegangen werden. Die verwendeten Algorithmen sind entweder in der Programmiersprache IDL enthalten oder wurden im Rahmen des Programmpaketes XOM (Kapitel 13) implementiert.

### 4.1 Berechnung der Powerspektren und Autokorrelationen

Aufgrund der prinzipiellen Unterscheidung zwischen der mathematischen Fouriertransformation (FT) und der entsprechenden numerischen, diskreten Fast-Fourier-Transformation (FFT) sollen hierzu einige Aspekte behandelt werden. Für den mathematischen Formalismus der FT sein an [Wüs95] verwiesen. In der folgenden Beschreibung wird für die FT die Tilde ( $\tilde{f}$ ) und für die FFT das Dach ( $\hat{f}$ ) als Symbol verwendet. Da es sich bei Fouriertransformationen um Berechnungen im komplexen Zahlenraum  $\mathbb{C}$  handelt, sei noch auf die komplexe Konjugation  $\bar{z}$  ( $z \in \mathbb{C}$ ) hingewiesen:

$$z \cdot \bar{z} = (a + ib) \cdot (a - ib) = a^2 + b^2 = |z|^2 \quad (4.1)$$

Für die allgemeine Form einer eindimensionalen FT gilt:

$$\tilde{f}(q) := \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^L f(x) e^{-iqx} dx \quad (4.2)$$

Da es sich bei den auszuwertenden SPM-Bilder jedoch um gerasterte Darstellungen handelt, muss von der diskreten FFT ausgegangen werden. Diese wird von den verwendeten Algorithmen<sup>41</sup> wie folgt berechnet:

$$\hat{f}(\hat{q}) := \frac{1}{N} \sum_{x=0}^{N-1} f(\hat{x}) e^{-i2\pi \frac{\hat{q}\hat{x}}{N}} \quad (4.3)$$

---

<sup>41</sup> in IDL implementiert

Für die Rücktransformation fällt der Vorfaktor  $1/N$  aus Gründen der Konsistenz weg. Es gilt weiterhin

$$x = \hat{x} \frac{L}{N}, \quad q = \hat{q} \frac{2\pi}{L}, \quad 0 \leq \hat{q}, \hat{x} \leq N-1, \quad \hat{q}, \hat{x} \in \mathbb{N} \quad (4.4)$$

wobei zu beachten ist, dass  $\hat{x}$  bzw.  $\hat{q}$  als Inkrement 1 haben (z.B. Pixelposition).  $L$  ist die Länge des Signals (z.B. Kantenlänge des Bildes) und  $N$  die Anzahl der Messpunkte. Entsprechend beträgt die Auflösung der FFT  $\frac{2\pi}{L}$  und hat ebenfalls  $N$  Punkte. Durch Einsetzen von (4.4) als Substitution in (4.2) und anschließender Diskretisierung des Integrals ergibt sich:

$$\tilde{f}\left(\frac{2\pi\hat{q}}{L}\right) := \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{L}{N} \int_0^N f(\hat{x}) e^{\frac{i2\pi\hat{q}\hat{x}}{N}} d\hat{x} = \frac{L}{\sqrt{2\pi}} \hat{f}(\hat{q}) \quad (4.5)$$

Hieraus ist ersichtlich, dass zur Berechnung der tatsächlichen FT aus der diskreten FFT noch ein dimensionsabhängiger Vorfaktor zu beachten ist. Für die hier zu betrachtenden zweidimensionalen Probleme lautet dieser dann  $\frac{L_x L_y}{2\pi}$ , wobei  $L_x$  bzw.  $L_y$  die jeweiligen Ausdehnungen in x- bzw. y-Richtung sind. Für die Berechnung der Autokorrelationsfunktion ist von deren Definition

$$C(\vec{r}) := \left\langle h(\vec{x} + \vec{r}) \cdot h(\vec{x}) \right\rangle_{\vec{x}} \quad (4.6)$$

auszugehen, wobei  $\langle \cdot \rangle_{\vec{x}}$  den integralen oder diskreten Mittelwert über die gesamte zweidimensionale Fläche bezeichnen kann. Obwohl die Berechnung auch direkt erfolgen könnte, ermöglicht die FT eine deutlich schnellere numerische Lösung. Für die Behandlung des Problems in einer Dimension lautet die Mittelung:

$$\langle f(x+r) f(x) \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L f(x+r) f(x) dx \quad (4.7)$$

Die rechte Seite beschreibt dabei eine mathematische Faltung, für die gilt [Wüs95]:

$$(g * f)(x) := \int_{\mathbb{R}^n} g(x-y)f(y)dy \quad x, y \in \mathbb{R}^n \quad (4.8)$$

$$FT(g * f) = (2\pi)^{\frac{n}{2}} \cdot FT(g) \cdot FT(f)$$

Zur vollständigen Beschreibung muss noch  $g(-x) := f(x)$  gewählt werden. Damit ist die Fourier-Transformierte von  $g$  gleich der komplex konjugierten Fourier-Transformierten von  $f$ . Es ergibt sich also für den eindimensionalen Fall:

$$\langle f(x+r)f(x) \rangle = \frac{\sqrt{2\pi}}{L} FT^{-1}\left(|FT(f)|^2\right) \quad (4.9)$$

Für den zweidimensionalen Fall ändert sich der Vorfaktor zu  $\frac{2\pi}{L_x L_y}$ .

Um die FT durch die FFT zu ersetzen, muss, wie oben gezeigt, der dimensionsabhängige Vorfaktor beachtet werden. Da die „Hin“ Transformation quadratisch eingeht, die Rücktransformation aber nur linear entfallen sämtliche Vorfaktoren bei der Berechnung der Autokorrelationsfunktion durch die FFT:

$$C(\vec{r}) = FFT^{-1}\left(|FFT(h(\vec{x}))|^2\right) \quad (4.10)$$

Für das Powerspektrum  $C(\vec{q})$ , wobei  $\vec{q}$  den Wellenvektor bezeichnet, gibt es in der Literatur verschiedene Herangehensweisen. Um die Berechnung konsistent mit den noch folgenden Auswertungen zu halten, wird die Definition in Anlehnung an die theoretischen Betrachtungen von Villain und Raible [Vil91, Rai00] gewählt

$$C(\vec{q}) := FT(C(\vec{r})) \quad (4.11)$$

Unter Berücksichtigung der Berechnungen der Autokorrelationsfunktion und des Vorfaktors aus (4.5) folgt für die Beschreibung des Powerspektrums:

$$C(\vec{q}) = \frac{L_x L_y}{2\pi} \cdot |FFT(h(\vec{x}))|^2 \quad (4.12)$$

Bei der Wahl der Höheneinheiten zu nm ergibt sich also als Einheit des Powerspektrums  $\text{nm}^4$ . Da die Kantenlängen der Bilder typischerweise 400nm betragen, sind die Werte der Powerspektren typischerweise im Bereich bis  $10^4 \text{ nm}^4$ . Die Einheit der Autokorrelationsfunktion ist  $\text{nm}^2$ . Für die azimuthalen Mittelungen  $C(r) := \langle C(\vec{r}) \rangle_{|\vec{r}|=r}$  und  $C(q) := \langle C(\vec{q}) \rangle_{|\vec{q}|=q}$  ergeben sich keine weiteren Einschränkungen.

## 4.2 Auswertung der Powerspektren und Autokorrelationen

Die Auswertung der Autokorrelationsfunktionen beinhaltet mehrere Aspekte. Anhand der zweidimensionalen Bilder kann ein guter Eindruck davon erhalten werden, inwiefern periodisch wiederkehrende Muster in den Topographien enthalten sind. Solche können neben charakteristischen Oberflächenstrukturen (z.B. atomare Anordnungen) ebenso durch Spitzenartefakte (z.B. Doppelspitze) bedingt sein. Anhand der Form des Maximums um  $\vec{r} = 0$  kann neben der typischen Hügelform ggf. auch die Form der Spitze beurteilt werden.

Die wesentlichen quantitativen Merkmale können aus der azimuthal gemittelten Autokorrelationsfunktion bestimmt werden. Neben der trivialen Rauigkeitsbestimmung

$$C(0) = \sigma^2 \quad (4.13)$$

können Informationen über laterale Strukturgrößen erhalten werden. Das Auftreten eines Maximums bei  $r = R_C \neq 0$  beschreibt eine isotrop wiederkehrende Periodizität, z.B. die korrelierte Anordnung von Hügeln. Als Korrelationslänge  $\zeta$  wird derjenige Verschiebungsradius  $r$  bezeichnet, an dem die Autokorrelationsfunktion auf  $1/e$  abgefallen ist [Ras81]. Zur genauen Bestimmung wird eine Gaußfunktion an den Abfall um  $r=0$  gefittet

$$C(r) = \sigma^2 \exp\left(-\frac{r^2}{\zeta^2}\right) \quad (4.14)$$

Um einen guten Vergleich zwischen verschiedenen Autokorrelationsfunktionen zu erhalten, wird häufig nur die relative Korrelationsstärke

$$C_0(r) := \frac{C(r)}{\sigma^2} \quad (4.15)$$

aufgetragen.

Die Auswertung der Powerspektren erfolgt im Wesentlichen nach zwei Gesichtspunkten. Zum einen kann eine vorherrschende Strukturierung durch das Vorhandensein eines Maximums angezeigt werden. Weiterhin kann die quantitative Auswertung des Verlaufes anhand der Beschreibung durch das Kontinuumsmodell erfolgen. Je nach vorherrschendem Oberflächenprozess folgt der Verlauf im mittleren Bereich der  $q$ -Werte einem  $q^{-n}$  Gesetz [Mul59]. Für  $n=4$  liegt Oberflächendiffusion vor,  $n=1$  beschreibt viskoses Fließen. Durch eine vollständige mathematische Betrachtung [Vil91] kann das Powerspektrum in der Form geschrieben werden:

$$C(q) = D \frac{1 - \exp(-2t \sum a_i q^i)}{\sum a_i q^i}, \quad i \in \mathbb{Z} \quad (4.16)$$

Für das Aufwachsen auf einer beliebigen schon vorhandenen Oberfläche mit Powerspektrum  $C_0(q)$  ergibt sich die leicht veränderte Form [May01]:

$$C(q) = C_0(q) e^{-2t \sum a_i q^i} + D \frac{1 - e^{-2t \sum a_i q^i}}{\sum a_i q^i} \quad (4.17)$$

Die wesentlichen Exponenten werden durch die zugehörigen Koeffizienten  $a_i$  gewichtet. Für den stationären Zustand (große Depositionszeiten) und große Frequenzen  $q$  vereinfachen sich die Gleichungen zu

$$C(q) \propto \frac{1}{\sum a_i q^i} \quad (4.18)$$

Um einen sinnvollen Fit<sup>42</sup> der gewonnenen Daten zu gewährleisten, muss Gleichung (4.16) geringfügig verändert werden, da sie bei freier Wahl der Parameter  $D$  und  $t$  überbestimmt ist. Dazu werden die Parameter  $p_B, p_{1..4}$  wie folgt eingeführt:  $p_i := 2t \cdot a_i$  und  $p_f := 2Dt$ . Die Fitfunktion für (4.16) lautet dann:

$$\tilde{C}(q) = p_f \frac{1 - \exp(-\sum p_i q^i)}{\sum p_i q^i} \quad (4.19)$$

Für den Fall kontinuierlicher Deposition verändert der dann fest zu wählende Zeitparameter  $t$  lediglich die ursprünglichen Parameter  $a_i$  ohne Auswirkungen auf den eigentlichen Fit. Die Güte der Anpassung wird durch die sogenannte Chi-Quadrat Funktion beschrieben:

---

<sup>42</sup> engl.: Anpassung; wird durchgeführt mit dem Programm Origin

$$\chi^2 := \frac{1}{n^{\text{eff}} - p} \sum_i w_i [y_i - f(x_i; p_1, p_2, \dots)]^2 \quad (4.20)$$

Hierbei ist  $y_i$  der gemessene Wert - hier  $C(q)$  - und  $f(x, \dots)$  der Funktionswert der Fitfunktion - hier  $\tilde{C}(q)$ . Als Vorfaktor geht dabei die Anzahl der Freiheitsgrade ein, repräsentiert durch die Differenz aus den effektiv anzupassenden Messpunkten  $n^{\text{eff}}$  und den Anzahl der eingesetzten Parameter  $p$ . Wichtig ist weiterhin die Größe  $w_i$ , welche die Gewichtung der einzelnen Messpunkte beschreibt. Um die über einige Zehnerpotenzen abfallende  $C(q)$ -Funktion hinreichend zu gewichten, wird der Fit an den logarithmierten Funktionswerten durchgeführt. Dann kann  $w_i=1$  gewählt werden.

### 4.3 Auswertungen der diffusen Röntgenstreuung

Mit Hilfe der diffusen oder nicht-spekulären Röntgenstreuung können laterale Strukturparameter wie Korrelationslänge und Rauigkeit bestimmt werden. Unter noch zu diskutierenden Bedingungen kann die Autokorrelationsfunktion  $C(r)$  der Oberfläche ermittelt werden [Sal95].

Im Rahmen der Distorted-Wave Born Approximation (DWBA) kann für glatte Oberflächen mit geringen Störungen (also kleinen Rauigkeiten) der differentielle Wirkungsquerschnitt angesetzt werden [Sin88]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = (L_x L_y) \frac{\pi^2}{\lambda^4} (1 - n^2)^2 |T(\vec{k})|^2 |T(\vec{k}')|^2 \tilde{S}(\vec{q}) \quad (4.21)$$

Hierbei ist  $L_x L_y$  der von der Röntgenstrahlung beleuchtete Bereich,  $T$  die Fresnelsche Transmissionsfunktion und  $\tilde{S}(\vec{q})$  der Strukturfaktor in Abhängigkeit des Streuvektors  $\vec{q}$ . In diffusen Spektren zeigt die Transmissionsfunktion  $T$  das Auftreten eines Maximums in Form der so genannten Yoneda-Wings<sup>43</sup>, sobald der Ein- oder Ausfallswinkel gleich dem Winkel  $\theta_c$  für Totalreflektion wird. Nur unter der Voraussetzung, dass die Transmissionsfunktionen als konstante Faktoren behandelt werden können (d.h. feste Ein- und Ausfallswinkel), ist der Streuquerschnitt damit allein vom Strukturfaktor abhängig [Sin88]:

$$\tilde{S}(\vec{q}) = \frac{e^{-\text{Re}(q_z)^2 \sigma^2}}{|q_z|^2} \int_0^\infty dr r \left( e^{|q_z|^2 C(r)} - 1 \right) J_0(q_{\parallel} r) \quad (4.22)$$

---

<sup>43</sup> wings: engl. Flügel

Durch Entwicklung des Exponenten in  $\Sigma := |q_z \sigma|^2$  kann gezeigt werden, dass unter nicht zu großen Rauigkeiten die Funktion

$$S(r) := e^{|q_z|^2 C(r)} - 1 \quad (4.23)$$

bis auf einen Vorfaktor als inverse Fourier-Transformation des Strukturfaktors  $\tilde{S}(\vec{q})$  gewonnen werden kann [Sal95]. Die normierte Autokorrelationsfunktion  $C_0(r)$  ergibt sich dann sofort zu

$$C_0(r) = \ln[S(r) + 1] / \Sigma \quad (4.24)$$

$S(r)$  kann vollständig entweder durch die triviale Annahme  $S(0) = e^\Sigma - 1$  unter Kenntnis der rms-Rauigkeit  $\sigma$  bestimmt werden oder durch mehrere Messungen mit voneinander abweichenden  $q_z$ -Werten.

## 5 WACHSTUM DICKER AMORPHER SCHICHTEN

Untersuchungen des Wachstums amorpher  $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$  Schichten haben gezeigt, dass die experimentell durch STM- und Röntgenuntersuchungen gefundenen Daten für die Entwicklung der Rauigkeit und der lateralen Strukturgröße sehr gut durch das Kontinuumsmodell beschrieben werden können [Rai00]. Die Identifikation der ursächlichen Wachstumsprozesse und eine damit zusammenhängende geeignete Parametrisierung liefern ein sowohl qualitatives als auch quantitatives Bild der vorliegenden Oberflächenmorphologien in frühen und mittleren Wachstumsstadien [May99], d.h. für Schichtdicken bis etwa 500nm. Bei großen Schichtdicken (1 - 5 $\mu$ m) standen den simulierten Daten jedoch bisher keine experimentellen Ergebnisse gegenüber. Die berechneten Oberflächenstrukturen basierten lediglich auf der Weiterführung der Simulationen von mittleren Schichtdicken [Rai01]. Aus den Rechnungen war zu erwarten, dass die Entwicklung der Oberflächenrauigkeit nach dem Übergang vom  $d^{-0.25}$ -Verhalten in den steileren Anstieg letztendlich zu einer Sättigung bei Schichtdicken oberhalb von etwa 1000nm tendiert. Ebenso wurde erwartet, dass die laterale Strukturgröße (entsprechend einer Korrelationslänge  $R_c$ ) ein Maximum in ihrer Entwicklung aufweist und schließlich sogar wieder abnimmt. Um dies nachzuweisen oder zu widerlegen wurden Proben oberhalb von 1000nm Schichtdicke präpariert.

### 5.1 Schichtcharakterisierung

Für die Herstellung der 1250nm dicken amorphen  $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$  Schichten kommt die beschriebene Kokondensation durch Elektronstrahlverdampfen zum Einsatz (Kapitel 2). Als Substrat diente ein thermisch oxidiertes Siliziumwafer<sup>44</sup>. Das Aufwachsen der Schicht erfolgte mit einer Gesamtrate von 7.9 Å/s bei einem Basisdruck  $<5 \cdot 10^{-10}$  mbar. Diese Wahl der Gesamtrate stellt sicher, dass die nur auf 0.1 Å/s genau einzustellenden Raten der einzelnen Verdampfer möglichst passende Werte ergeben<sup>45</sup>. Um Einflüsse durch ein eventuelles Aufheizen des Substrates zu verhindern, wurde der insgesamt ca. 25 Minuten dauernde Aufdampfprozess zweimal für etwa 10 Minuten bei Schichtdicken von 500 und 1000nm unterbrochen. Da keine signifikante Temperaturerhöhung an der Substrathalterung messbar war, kann davon ausgegangen werden, dass auch an der Probenoberfläche keine erhebliche Erwärmung auftritt. Frühere Untersuchungen haben bereits gezeigt, dass Unterbrechungen des Aufdampfprozesses

<sup>44</sup> Durchmesser 3 Zoll, Oxidschichtdicke 500nm

<sup>45</sup> Zr: 6.0(9)Å/s, Al: 0.5(0)Å/s, Cu: 1.3(1)Å/s

keine Auswirkungen auf die Evolution der Oberflächenmorphologie haben [Dic01]. Eine Verunreinigung und Oxidation der Oberfläche sind unter den herrschenden Druckbedingungen ebenfalls auszuschließen, da die mittlere Adsorptionszeit einer Monolage bei den herrschenden Bedingungen im Bereich von Stunden liegt. (s. Kapitel 12).

## 5.2 Oberflächenanalyse

Die strukturelle und morphologische Untersuchung der dicken Schicht erfolgte *ex situ* sowohl durch AFM als auch durch XRR-, XRD- und diffuse Röntgenmessungen an den oben beschriebenen Apparaturen. Hierbei dienen die Röntgenuntersuchungen zur Verifikation der Rauigkeitsmessungen (XRR), der Amorphizität (XRD) und der Bestimmung der lateralen Strukturgrößen (diffus).

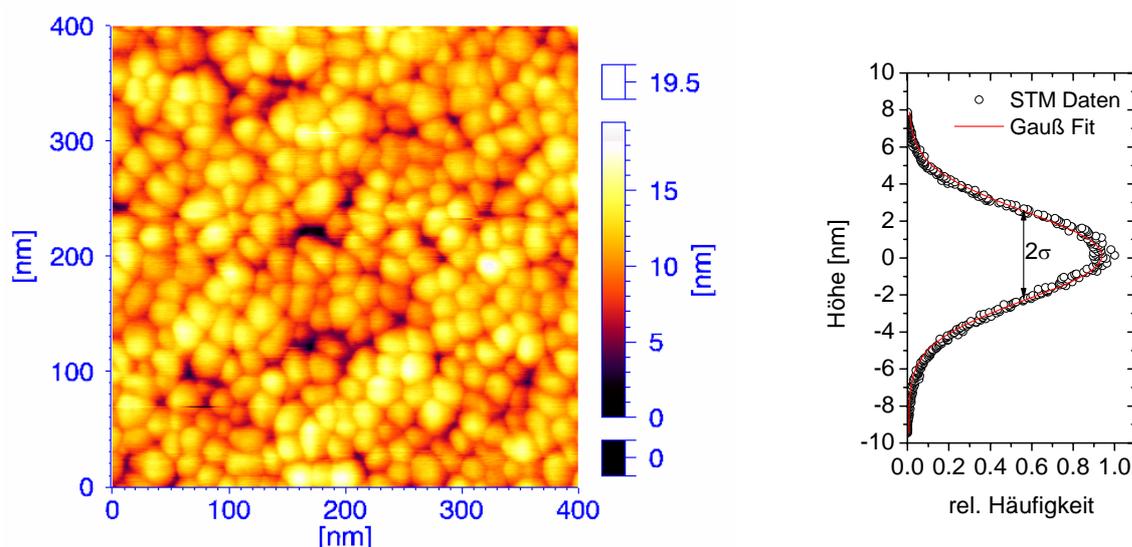
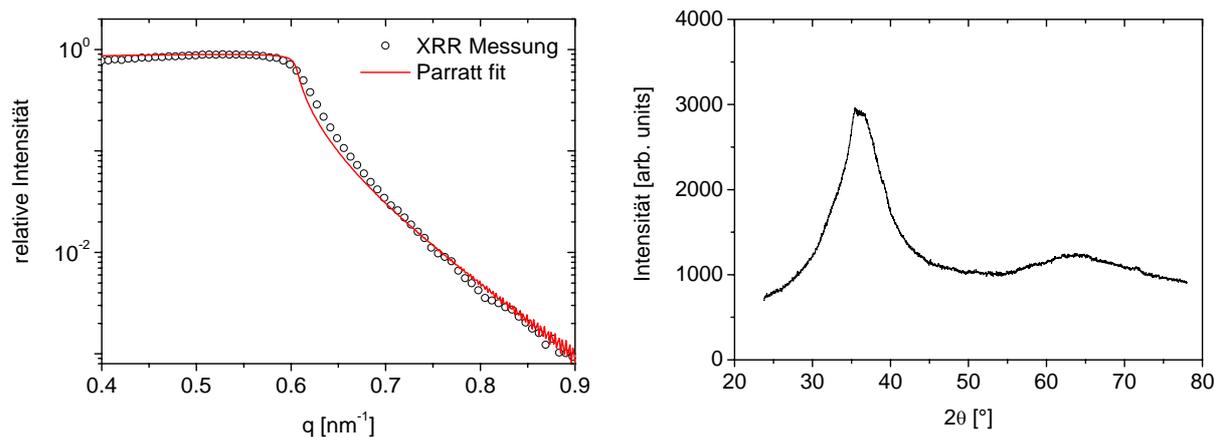


Abb. 5.1 Topographie und Histogramm der 1250nm dicken amorphen  $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$  Schicht, gemessen durch AFM. Das Bild zeigt einen Ausschnitt von 400nm×400nm bei einer Auflösung von 1nm/pixel. Neben den charakteristischen Hügelformen sind auch Agglomerate von Hügeln zu erkennen. Im Vergleich zu den dünnen Schichten sind sowohl die vertikale als auch die laterale Struktur vergrößert. Das Bild hat eine max. Höhendifferenz von 19.5nm und eine rms-Rauigkeit von  $\sigma=2.35$ nm. Die Histogrammdaten zeigen eine Gaußsche Höhenverteilung.

Abb. 5.1a zeigt die durch AFM gewonnene topographische Ansicht der 1250nm dicken ZrAlCu Schichtoberfläche. Der sichtbare Ausschnitt hat eine Seitenlänge von 400nm und eine Höhenskalierung von 19.5nm. Die Morphologie ist qualitativ gut vergleichbar mit der Hügelstruktur die schon bei geringeren Schichtdicken gefunden wurde [Rei97]. Dies bestätigt sich auch in der Gaußförmigen Höhenverteilung des Histogramms (Abb. 5.1b). Jedoch ist eine weitere Zunahme der Hügelhöhen und auch der lateralen Ausdehnung erkennbar. Die rms-

Rauigkeit der 1250nm Schichten errechnet sich durch Mittelung über verschiedene Oberflächenausschnitte zu 2.2nm. Zur Verifizierung wurden Röntgenreflektivitätsmessungen durchgeführt. Abb. 5.2a zeigt exemplarisch eine Messung. Zur Bestimmung der Rauigkeit wurden den gemessenen Röntgenintensitäten in Abhängigkeit der Streulänge  $q=q_z$  mit Hilfe der Programme Parratt32 und Refsim (Kapitel 2) Vergleichskurven angefügt.



**Abb. 5.2 XRR (links) und XRD (rechts) Messungen der 1250nm dicken ZrAlCu Schicht. Der Fit der Reflektivitätsmessung bestätigt den AFM-Rauigkeitswert zu 2.29nm. Die XRD Messung zeigt deutlich die Amorphizität der gemessenen Schicht.**

Die Rauigkeit ergibt sich dabei aus dem Abfall des Messsignals zu einem Wert von 2.3nm. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus den AFM-Daten. Zur Untersuchung der Amorphizität der Probe wurden auch XRD Messungen durchgeführt. Abb. 5.2b zeigt die typischen Ergebnisse. Mit Ausnahme der amorphen Maximums bei  $2\theta = 37^\circ$  und bei  $2\theta = 69^\circ$ <sup>(46)</sup> sind keine Strukturen zu erkennen. Messungen mit Hilfe des Flächendetektors zeigten ebenfalls, dass keine kristallinen Anteile in der Schicht enthalten sind.

Zur quantitativen Bestimmung der lateralen Strukturgröße wird aufgrund der isotropen Morphologie die azimuthal gemittelte Höhen-Höhen Korrelationsfunktion  $C_0(r)$  herangezogen (Kapitel 4). Durch die Anpassung mit einer Gauß-Funktion ergibt sich eine Korrelationslänge von  $\delta = 12\text{nm}$  (Abb. 5.3b). Zur Bestätigung dieses Wertes wurden darüber hinaus diffuse Röntgenmessungen durchgeführt. Hierzu wurde die Probe unter einem Einfallswinkel von  $\omega = 0.25^\circ$  gemessen. Für die Auswertung des zweidimensionalen Detektorbildes (Abb. 5.3a) wurde bei dem Ausfallswinkel von  $\Omega = 0.65^\circ$  die Intensität gegen den zugehörigen  $\chi$ -Wert

<sup>46</sup> Resultierend aus der amorphen SiO<sub>2</sub>-Auflage des Si-Substrates; der Si(004)-Peak tritt bei 69.129° auf.

aufgetragen. Um statistische Fehler zu verringern wurde über einen Bereich von  $\Delta\Omega = \pm 0.05^\circ$  - entsprechend einem Fehler  $\Delta q_{\parallel}/q_{\parallel} < 0.1\%$  (<sup>47</sup>) - integriert.

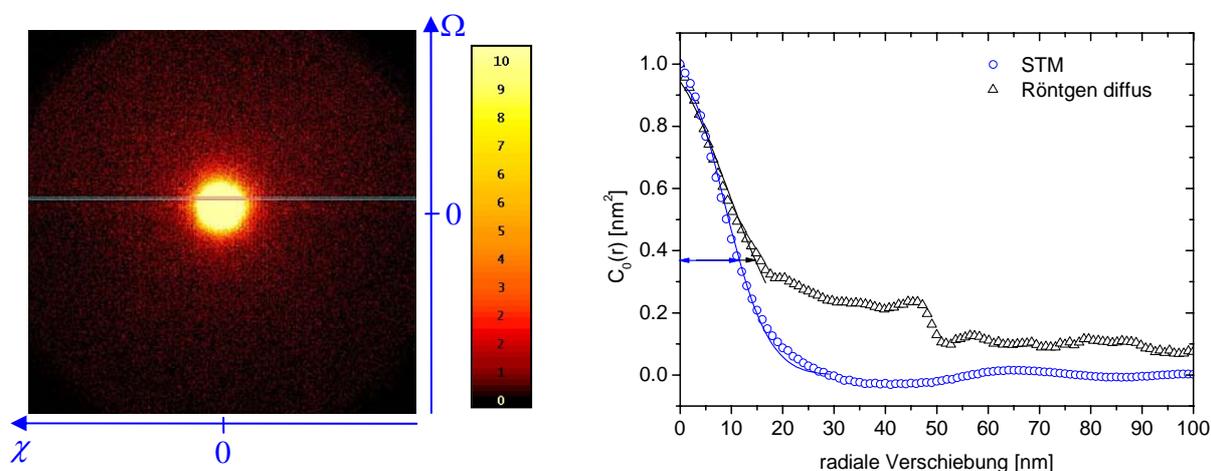


Abb. 5.3 Diffuse Röntgenreflektometrie. Links: Aufnahme des 2D-Detektors mit einer Auflösung von  $1020 \times 1020$  Messpunkten und einem Winkelbereich von  $\pm 9.5^\circ$  für  $\Omega$  und  $\chi$ . Die Farbskala zeigt die Intensität je Messpunkt. Der für die Messung interessante Bereich von  $\Omega = 0.65^\circ$  wurde markiert. Die rechte Seite zeigt den Vergleich der aus der diffusen Röntgenmessung gewonnenen Daten mit der STM-Autokorrelationsfunktion. Beiden Datensätzen wurden Gaußfunktionen angepasst. Die aus der diffusen Streuung zu berechnende Korrelationslänge ist mit 14 nm geringfügig größer als die durch STM gemessene von 12 nm.

Abb. 5.3a stellt die mit dem Flächendetektor gemessene Röntgenintensität in Abhängigkeit der Elevation  $\Omega$  und des Azimutwinkels  $\chi$  dar. Das Intensitätsmaximum in der Mitte zeigt im Wesentlichen den spekulären Streuanteil sowie den Anteil für  $\chi = 0$ . Durch Berechnung des Streuvektors für die gemessenen Punkte und anschließender Rücktransformation kann die Autokorrelationsfunktion der Oberfläche (Abb. 5.3b) bestimmt werden (s. Kapitel 4). Trotz der Abweichung vor allem zu großen Verschiebungsradien kann sowohl die Korrelationslänge mit 14 nm als auch das Auftreten eines ersten Maximums bei größeren Verschiebungsradien - hier ca. 50 nm - bestätigt werden. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus rasterkraftmikroskopischen Messungen lassen sich geringe Abweichungen beobachten. Dies kann dadurch begründet werden, dass die untersuchten Bereiche beider Methoden stark differieren. Während durch die Röntgenmessungen ein Bereich von ca.  $1 \text{ mm}^2$  beleuchtet wird, erlaubt das AFM nur eine Fläche von ca.  $1.6 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2$  abzurastern.

Zur Beschreibung der Vorgänge an der Oberfläche ist die Auswertung des Leistungs- oder Powerspektrums von Interesse. Abb. 5.4 zeigt dieses in doppeltlogarithmischer Auftragung (y-Werte bereits in logarithmischer Darstellung). Neben der charakteristischen Teilung in einen

<sup>47</sup> Lediglich für 5 Messpunkte (von 1020) im Bereich  $\chi \approx 0^\circ$  ergibt sich ein größerer Fehler.

Bereich mit  $q^{-1}$  und einen weiteren mit  $q^{-4}$  Verhalten zeigt das Spektrum auch den typischen Ausläufer bei großen  $q$ -Werten. Dieser ist durch die begrenzte Auflösung (Pixel) zu begründen. Die linke Begrenzung entspricht der endlichen Größe des betrachteten Bildausschnittes.

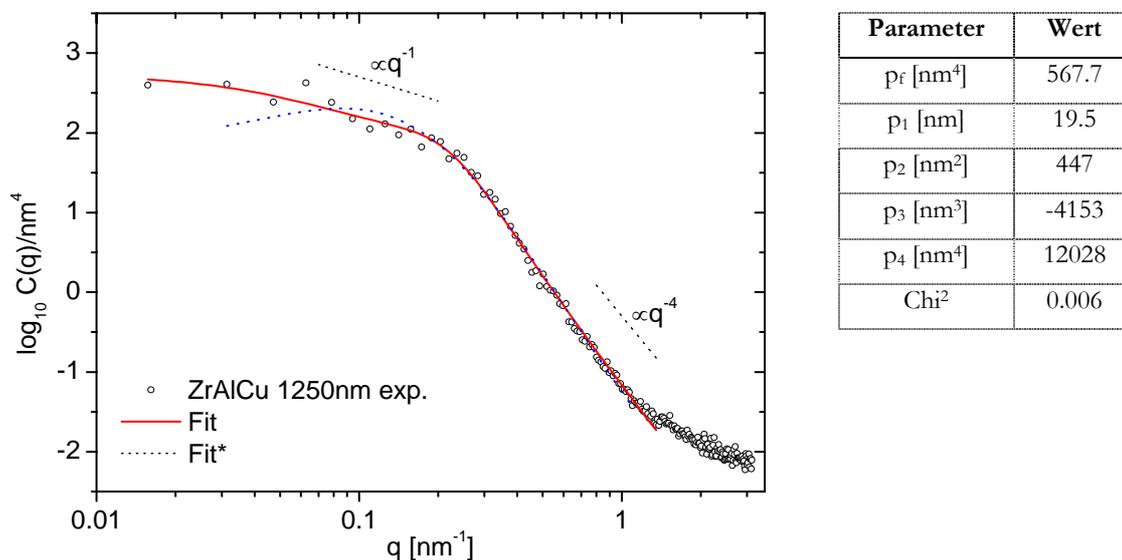


Abb. 5.4 Powerspektrum der 1250nm dicken ZrAlCu Schicht. Das Spektrum zeigt zwei charakteristische Bereiche: Um  $q \approx 0.1 \text{ nm}^{-1}$  tritt im Wesentlichen ein  $q^{-1}$  Verhalten auf, bei höheren Werten ein  $q^{-4}$  Verlauf. Der Fit des Spektrums mit der Funktion  $\bar{C}(q)$  (Kapitel 4) ist als rote Kurve eingetragen. Die entsprechenden Parameter sind in der rechten Tabelle zusammengefasst. Die blaue Kurve zeigt den Verlauf unter festem Parameter  $p_f = 55 \text{ nm}^4$ , entsprechend einer Rauschstärke  $D = 0.0174 \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Die Anpassung des Spektrums durch die entsprechende Fitfunktion (Kapitel 4) liefert einen Eindruck von den vorherrschenden Oberflächenprozessen. Würde lediglich der Term 4. Ordnung ( $p_4 \cdot q^{-4}$ ) berücksichtigt, so könnte nur der im Frequenzband höher liegende Anteil um  $q = 0.8 \text{ nm}^{-1}$  adäquat beschrieben werden. Durch das Hinzunehmen der weiteren Terme (Ordnungen 1 bis 3) wird der gesamte zu betrachtende Bereich zufrieden stellend angepasst (Abb. 5.4). Eine Umrechnung der Fitparameter liefert für die Schichtdicke von 1250nm bei einer Depositionsrate von  $0.79 \text{ nm/s}$  eine Rauschstärke von  $D = 0.174 \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Um die dem Kontinuumsmodell entsprechende Rauschstärke von  $D = 0.0174 \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$  darzustellen, wurde der Parameter  $p_f$  für den zweiten Fit (\*, blaue Kurve) bei einem Wert von  $55 \text{ nm}^4$  festgehalten. Der Verlauf zeigt bei mittleren bis hohen  $q$ -Werten eine gute Übereinstimmung, jedoch zeigt sich kein Abknicken des Spektrums sondern ein kontinuierlicher Verlauf mit einem Maximum.

### 5.3 Auswertung und Vergleich

Um einen Vergleich mit den Voraussagen des Kontinuumsmodells zu ermöglichen, wurden die bereits durchgeführten Simulationen zu großen Schichtdicken [Rai01] nochmals mit dem vorgestellten schnelleren Algorithmus berechnet (Kapitel 4). Hierzu wurde wie schon zuvor eine Schrittweite von  $dt = 0.001s$  gewählt, bei einer den Experimenten entsprechenden Wachstumsrate von  $0.79 \text{ nm/s}$ . Die Berechnung der Oberflächen wurde bis zu Schichtdicken von  $1975\text{nm}$ , entsprechend  $2.5 \cdot 10^6$  Rechenschritten, durchgeführt. Die Parameter für die Kontinuumsgleichung wurden so gewählt, wie sie bereits für dünne Schichten vorgeschlagen wurden [Rai00]:

$$a_1 = -0.319 \frac{\text{nm}^4}{s}, a_2 = -0.0826 \frac{\text{nm}^2}{s}, a_3 = -0.10 \frac{\text{nm}^3}{s}, a_4 = 0.055 \frac{\text{nm}}{s}, D = 0.0174 \frac{\text{nm}^2}{s}$$

Abb. 5.5b zeigt die topographische Aufsicht der simulierten Schicht bei nomineller Dicke von  $1250\text{nm}$ . Ein Vergleich mit den AFM Messungen (Abb. 5.5a) zeigt, dass die durch das Kontinuumsmodell berechnete Rauigkeitsentwicklung schwächer ausfällt, als sie sich durch die experimentellen Daten ergibt. Ebenso gilt für die laterale Struktur, dass diese in den Simulationen deutlich geringer ausfällt als durch das Experiment gezeigt.

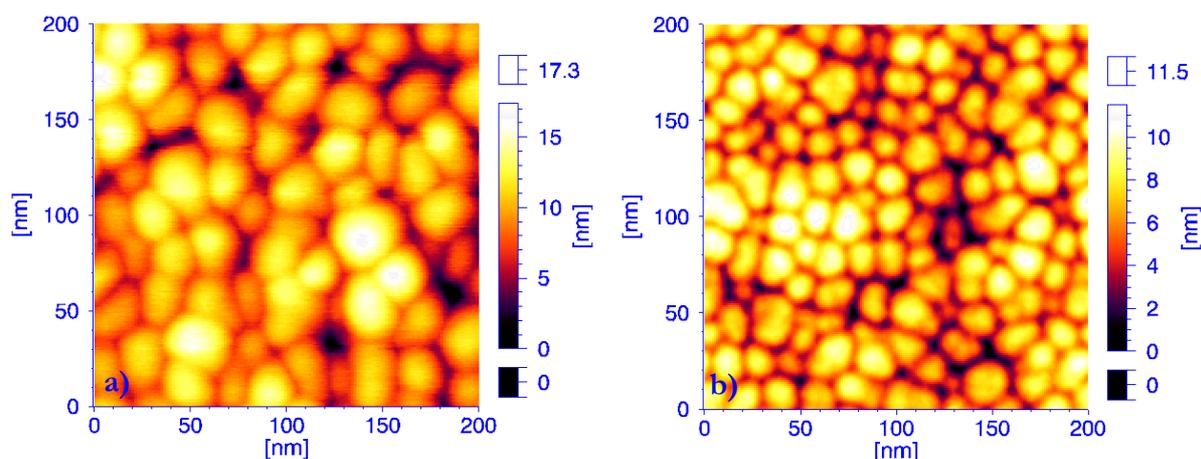


Abb. 5.5 Topographien von amorphen  $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$  Schichten der Dicke  $1250\text{nm}$  gemessen durch AFM (a) und errechnet durch das Kontinuumsmodell (b). Beide Bilder zeigen einen Ausschnitt von  $200\text{nm} \times 200\text{nm}$  bei einer Auflösung von  $1\text{nm}/\text{pixel}$ . Die aufgedampfte Schicht zeigt sowohl eine größere laterale als auch vertikale Struktur.

Um einen quantitativen Eindruck zu vermitteln, wurden die experimentellen und simulierten Rauigkeiten sowie lateralen Strukturgrößen in Abhängigkeit der Schichtdicke aufgetragen (Abb. 5.6). Hierbei ist zu bemerken, dass die, mit dem auf Rechenzeit optimierten Algorithmus durchgeführten Simulationen in Übereinstimmung mit den Berechnungen von Raible *et al.*

[Rai01] stehen und ebenfalls die Abnahme der lateralen Strukturgröße und die Sättigung der Rauigkeit zeigen.

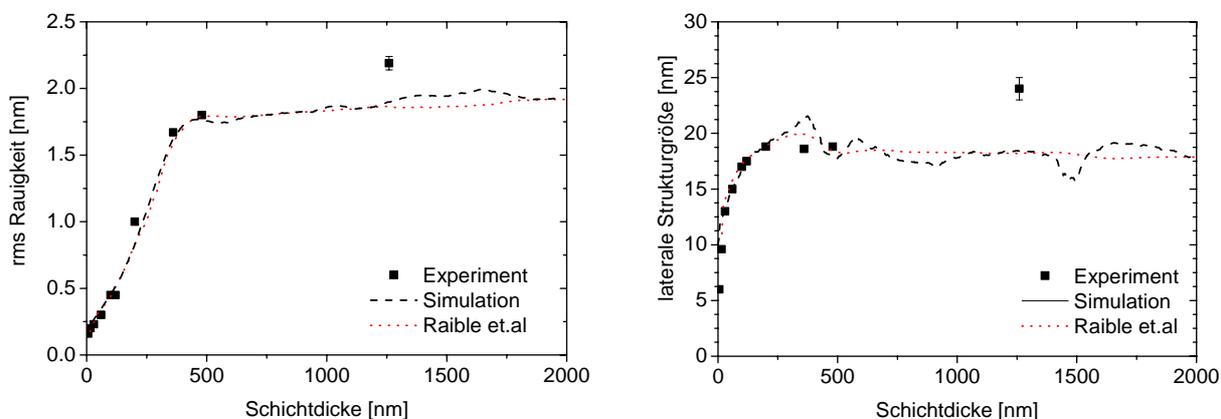


Abb. 5.6 Vergleich zwischen experimentellen Daten und Simulationsergebnissen. Der linke Graph zeigt aufgetragen die Rauigkeit gegen die Schichtdicke. Deutlich zu erkennen ist, dass die sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment bei geringen Schichtdicken für dicke Schichten nicht erhalten bleibt. Die rechte Graphik gibt einen Eindruck von der lateralen Strukturgröße. Auch hier ist zu erkennen, dass sich die laterale Struktur entgegen der Voraussage des Kontinuumsmodells weiter vergrößert.

Der Vergleich zwischen den experimentellen Ergebnissen und den Daten aus der Simulation zeigt für große Schichtdicken eine deutliche Diskrepanz sowohl für die Größe der Rauigkeit als auch der lateralen Struktur. Es soll darauf hingewiesen werden, dass die Strukturgröße bei den schon früher gemessenen dünnen Schichten durch Auswertung des ersten Maximums der Autokorrelationsfunktion bestimmt wurde. Für große Schichtdicken ist dies nicht möglich (s. Diskussion), daher wurde auf die Auswertung durch Bestimmung der Korrelationslänge nach Rasigni [Ras82] (s. Kapitel 4) zurückgegriffen. Hierbei muss beachtet werden, dass die Korrelationslänge im Wesentlichen den Radien der Hügel entspricht, die die Morphologie der Oberfläche bestimmen. Aufgrund fehlender Hügelzwischenräume (s. Abb. 5.1) kann jedoch die doppelte Korrelationslänge als mittlerer Abstand zweier Hügelmitten aufgefasst werden. Diese Größe entspricht dann der lateralen Strukturgröße wie sie von früheren Experimenten bekannt ist und ergibt hier einen Wert von  $R_C^* = 24 \text{ nm}$ .<sup>(48)</sup>

## 5.4 Diskussion

Obwohl der erfolgreiche Einsatz der Gleichung bei dünnen Schichten gezeigt hat, dass die wesentlichen verantwortlichen Prozesse gefunden wurden und durch den in Kapitel 4

<sup>48</sup> Der \*-Index soll andeuten, dass die hier errechnete Größe zwar der Strukturgröße  $R_C$  bei geringeren Schichtdicken entspricht aber nicht auf gleiche Weise bestimmt wurde.

aufgeführten mathematischen Ausdruck beschrieben werden, kann für Schichtdicken oberhalb von 500nm weder die Rauigkeitsentwicklung noch die Entwicklung lateralen Strukturgröße experimentell bestätigt werden. Der Vergleich der gewonnenen Ergebnisse mit früheren Untersuchungen an dünneren Schichten [Rei97] zeigt, dass sowohl die Rauigkeit  $\sigma$  als auch die laterale Strukturgröße entgegen der Voraussagen des Kontinuumsmodells mit großen Schichtdicken weiter ansteigt (Abb. 5.6). Die topographische Darstellung zeigt die weitere Entwicklung der Morphologie und die Ausbildung von Hügelagglomeraten. Die Anordnung der Agglomerate formt eine schwach ausgebildete Überstruktur, welche als erstes Maximum in der Autokorrelationsfunktion angezeigt wird. Zwischen diesem und der Ausformung des Maximums bei dünnen Schichten ist kein kontinuierlicher Übergang zu rechtfertigen, da die Morphologie der dünnen Schichten eine korrelierte Anordnung benachbarter Hügel aufweist. Für die dicke Schicht scheint diese Korrelation zugunsten der Korrelation der bereits erwähnten Überstruktur verloren zu gehen. Es kommt also zu dem Verschwinden der einen und dem Auftreten der anderen Strukturgröße.

Sowohl die deutlich vergrößerte laterale Struktur als auch der weitere Anstieg der Rauigkeit lassen schließen, dass die Modellierung für dünne Schichten nicht ohne weiteres auch für dicke Schichten hinreichend ist. Als Gründe für diese Diskrepanz kann vor allem die Vernachlässigung der Entwicklungen der nichtlinearen Terme zu höheren Ordnungen angeführt werden. Dies wurde auch im Rahmen der Diplomarbeit von Vauth [Vau03] für unter verschiedenen Aufdampfwinkeln deponierte Schichten gefunden. Lediglich ein weiterer Term der Form  $(\nabla^2 h)^2$  würde sowohl Ordnungs- als auch Symmetriebedingungen, d.h. Richtungsunabhängigkeit, erhalten. Da es sich hierbei jedoch um eine höhere Ordnung des bereits vorhandenen Abschattungsterms  $(a_2)$  handelt und keine direkte physikalische Grundlage zu deren Beschreibung vorliegt, bleibt der Term ohne Beachtung. Eine weitere, mehr substantielle Einschränkung liefert die schon erwähnte Monge-Parametrisierung (Kapitel 3), d.h. die Projektion der Oberfläche auf das feste zweidimensionale Rechengitter. Hier wird vorausgesetzt, dass die Steigungen an der Oberfläche hinreichend gering sind. Große Gradienten oder sogar Überhänge sind nicht parametrisierbar und führen zum Zusammenbruch der numerischen Integration der partiellen Differentialgleichung.

## 6 RAUIGKEITSMODIFIKATION DURCH SYSTEMVARIATION

Die Oberflächenentwicklung von amorphen Schichten wurde bis zu großen Schichtdicken untersucht und weist im Wesentlichen eine über alle Schichtdicken ansteigende Rauigkeit auf. Daher sollen weitere Experimente zeigen, inwiefern eine Variation in der Schichtzusammensetzung eine Modifikation dieser Rauigkeitsevolution zulässt. Ziel ist es, eine bereits bestehende raue Oberfläche durch Aufbringen einer weiteren Schicht mit veränderter Stöchiometrie zu glätten. Hierbei soll auch untersucht werden, inwiefern die Struktur der bereits vorhandenen Unterlage Einfluss auf die Oberfläche der neu aufgetragenen Schicht hat. Als experimentelle Methoden kommen wie schon zuvor das *in situ* STM wie auch das *in situ* Auger-System zum Einsatz. Um die experimentell gewonnenen Ergebnisse auch im Rahmen des Kontinuumsmodells (Kapitel 3) behandeln zu können, wird wieder auf die amorphe  $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ -Legierung als Basissystem zurückgegriffen. Dessen Wachstumsmechanismen sind nicht nur experimentell [Rei97], sondern auch durch Vergleich mit theoretischen Betrachtungen [May00, Rai00] und im Rahmen dieser Arbeit (Kapitel 5) untersucht worden.

### 6.1 Herstellung und Präparation

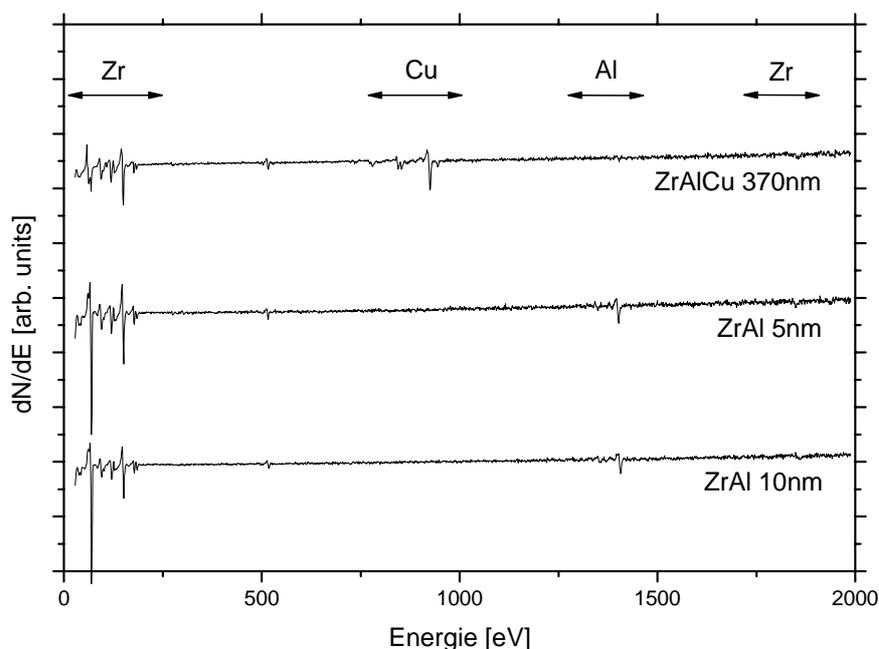
In der vorgestellten UHV Apparatur (Kapitel 2) wurde zunächst durch Kokondensation eine 370nm dicke  $\text{ZrAlCu}$ -Schicht mit der üblichen Wachstumsrate von  $7.9 \text{ \AA/s}$  als Basis präpariert. Die Wahl der Basisschichtdicke wird durch mehrere Faktoren bestimmt: Um Veränderungen der Oberflächenmorphologie zu erkennen, sollte die vorhandene Struktur gut ausgeprägt sein. Dies ist für das gewählte System ab ca. 300nm Schichtdicke der Fall [May97]. Das Basissystem zeigt bei ca. 430nm eine Änderung der Rauigkeitsevolution von starkem Anstieg zu beinahe konstanter Rauigkeit mit zunehmender Schichtdicke (Kapitel 5). Um das Verhalten eines darauf deponierten Systems beurteilen zu können, sollte die Basisschichtdicke nicht zu knapp unterhalb dieser Schichtdicke liegen.

Die entsprechend diesen Vorgaben präparierte Schicht wurde *in situ* mit Hilfe des STM auf Oberflächentopographie und durch Auger-Messung auf die oberflächennahe chemische Zusammensetzung hin untersucht. Für die danach folgenden Depositionsprozesse wurde statt des ternären Systems das um die Cu-Komponente reduzierte binäre System  $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{35}$  in mehreren Schritten auf die vorhandene Unterlage aufgedampft. Messungen an reinen  $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{35}$ -Schichten zeigen, dass deren Oberflächen deutlich geringere laterale Strukturen und verringerte Rauigkeiten bei gleichen Schichtdicken aufweisen (s.u.). Nach jeder Deposition wurde die Oberfläche wiederum auf Topographie und Zusammensetzung untersucht. Zur Beurteilung des Verhaltens

bei umgekehrter Reihenfolge wurde als Abschluss nochmals eine 100nm dicke  $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Deckschicht darauf kondensiert.

## 6.2 Auger-Messungen

Abb. 6.1 zeigt die Augermessungen der  $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Basisschicht sowie die Messungen bei 5nm und 10nm Gesamtschichtdicke der  $Zr_{65}Al_{35}$  Deckschicht. Die Auswertung der Spektren ergibt eine Zusammensetzung für das ternäre Grundsystem zu  $Zr_{61}Al_9Cu_{30}$ . Das Ergebnis liegt im Vergleich zur gewünschten Zusammensetzung im Rahmen der in Kapitel 2 diskutierten Messgenauigkeit für dieses Verfahren. Die Signalstärke für die Cu-Augerelektronen ist bereits bei 5nm fast vollständig (auf 1.5at%) zurückgegangen.



**Abb. 6.1** Auger Messung des ternären  $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$  Basissystems (370nm Schichtdicke) sowie der darauf deponierten  $Zr_{65}Al_{35}$  Schichten mit den angegebenen Gesamtaufgedicken. Deutlich zu erkennen ist der schnelle Rückgang des Cu-Signals bei einer Auflagedicke von nur 5nm. Der aus dem Hintergrundrauschen zu extrahierende Cu-Anteil liegt bei maximal 1.5at%. Bei 10nm Auflagedicke ist kein Augersignal aus Cu-Atomen mehr auszumachen.

Die Zusammensetzung der ZrAl-Deckschicht stellt sich entsprechend der Vorgabe auf  $Zr_{65}Al_{35}$  ein. Genauere Messungen zum Rückgang der Augersignale aus unteren Schichten wurden an diesem System nicht durchgeführt. Messungen am System ZrCu/ZrAl zeigten jedoch, dass schon bei Auflagedicken von lediglich 0.8nm (entsprechend einer Aufdampfzeit von 1 Sekunde) deutliche Signalverluste eintreten. Aufgrund der Herstellungsparameter und des Öffnungsmechanismus des Probenshutters (Kapitel 2) ist es jedoch nicht möglich noch dünnere

Deckschichten mit genauen Zusammensetzungen und zuverlässigen Schichtdicken herzustellen. Es ist also zu beachten, dass ein Rückschluss auf eventuelle teilweise Bedeckung oder Rückgang des Cu-Signals allein durch die darüber befindliche Schicht für solch geringe Auflagen nicht ohne weiteres möglich ist. Die Messung eines Auger-Tiefenprofil, wie durch Absputtern der Probenoberfläche im Allgemeinen möglich, ist hier aufgrund der sich durch den Sputterprozess verändernden Rauigkeit nicht sinnvoll.

In Abb. 6.2 ist zur Vollständigkeit die Messung für die 20nm dicke Auflage dargestellt. Der Bereich niedriger Energien (30 - 600eV) ist als Inset vergrößert. Neben den Zr-Peaks ist vor allem derjenige von Sauerstoff interessant. Aufgrund der Peakhöhe errechnet sich ein Sauerstoffanteil von ca. 8 at% (relativ zur Summe aller Komponenten). Dies ist durch die Legierungskomponenten Al und Zr zu erklären, die nicht nur nach dem Herstellungsprozess eine große Sauerstoffaffinität aufweisen (Transfer durch Schleusenkammer bei  $10^{-9}$ mbar), sondern schon in ihrer erhältlichen hochreinen Form nicht unerhebliche Sauerstoffanteile beinhalten können (Kapitel 2).

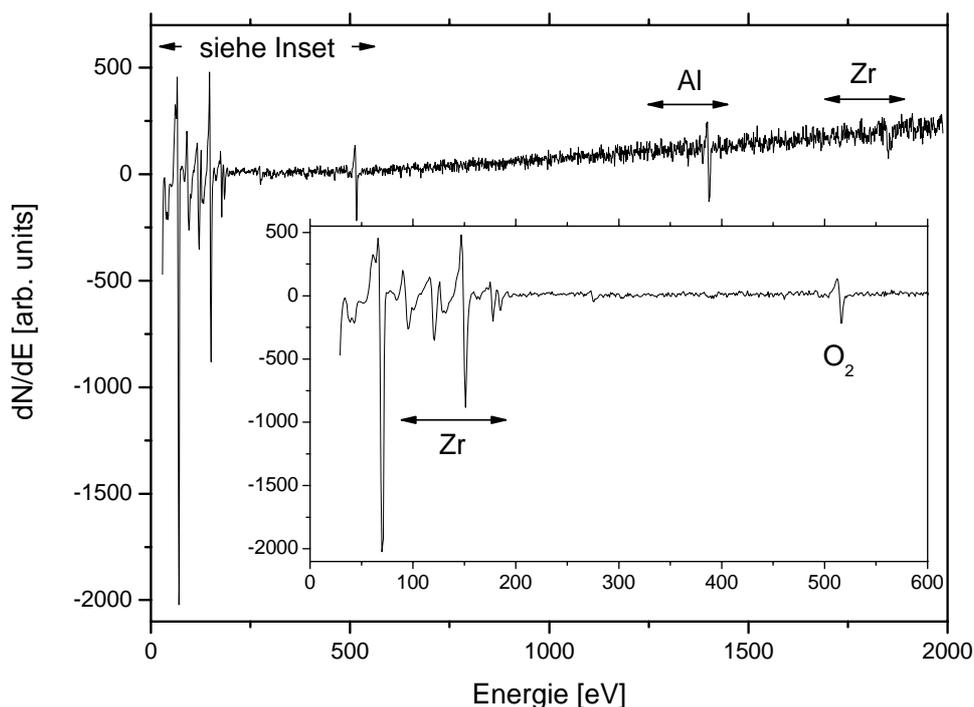


Abb. 6.2 Auger Messung bei 20nm Gesamtschichtdicke der  $Zr_{65}Al_{35}$  Auflage. Aufgetragen ist das differentielle Energiespektrum gegen die Rückstreuenergie der Auger-Elektronen. Der Bereich bis 600eV ist vergrößert als Inset dargestellt. Die oberflächennahe Zusammensetzung der Schicht errechnet sich zu  $Zr_{62}Al_{38}$  und liegt somit gut innerhalb des 5%-Fehlerbereiches der Messmethode (s. Kapitel 2).

### 6.3 STM-Messungen

Die topographische Darstellung der STM-Aufnahmen erfolgt zur visuellen Unterstützung auf zwei verschiedene Weisen. Zunächst soll die typische Darstellung der Höheninformationen durch Grauwertskalierung vor allem die qualitativen Veränderungen der Oberflächenmorphologie aufzeigen:

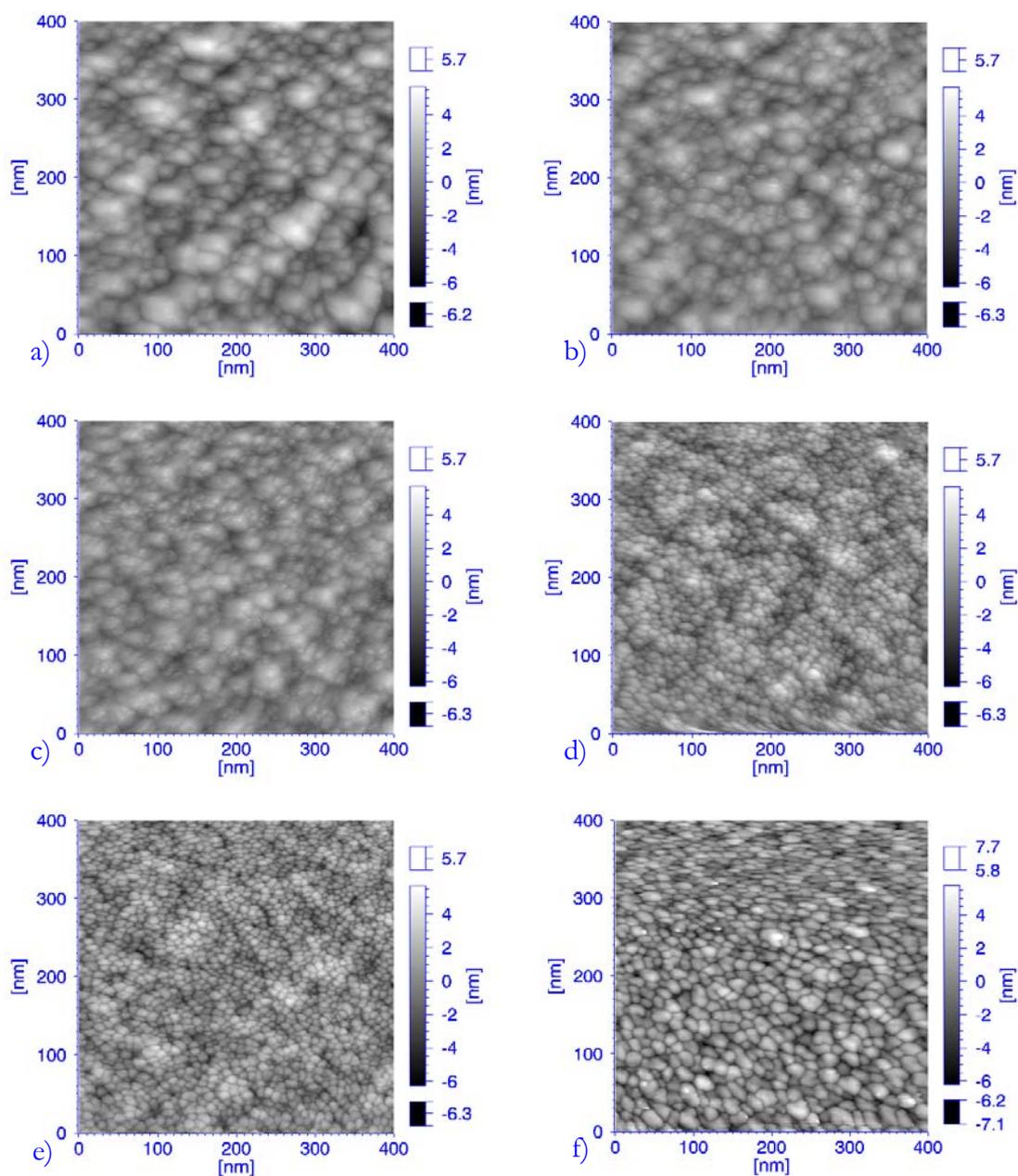


Abb. 6.3 ZrAl auf ZrAlCu (STM): a) Basisschicht ZrAlCu 370nm, b) +60nm ZrAl, c) +60nm ZrAl, d) +120nm ZrAl, e) +120nm ZrAl, f) +100nm ZrAlCu. Die Höhenskalierung wurde für alle Bilder identisch gewählt. Deutlich erkennbar ist die auftretende Glättung (a-c). Erst mit weiteren Depositionsprozessen wird der Morphologieübergang zu kleineren Hügeln sichtbar (c-e). Der Wechsel zurück zu der Zusammensetzung des Basissystem ZrAlCu zeigt wieder eine Zunahme der Rauigkeit (f, Drift im oberen Bereich). Auch die laterale Strukturgröße nimmt wieder zu, die Hügel vergrößern sich.

Abb. 6.3 zeigt die gemessenen Topographien der ZrAlCu-Basissschicht, der darauf deponierten ZrAl-Schichten und der letzten ZrAlCu-Deckschicht. Alle Bildausschnitte zeigen Bereiche von  $400\text{nm} \times 400\text{nm}$  bei einer Auflösung von  $800 \times 800$  Pixel. Die Höhenskalierungen wurden zum besseren Vergleich gleich gewählt und erstrecken sich über einen peak-to-peak Wert von  $12\text{nm}$ . Zu erkennen ist, wie mit den ersten beiden ZrAl-Depositionsschritten (Bilder b und c) eine Glättung der Oberfläche auftritt. Für die weiteren Schritte ist vor allem die Strukturänderung wesentlich (Bilder c-e). Die mittleren Hügelradien nehmen um einen Faktor von 2 bis 2.5 ab. Aussagen bezüglich der Rauigkeitsentwicklung für dieses Stadium können aus der topographischen Darstellung kaum getroffen werden. Hier wird erst die quantitative Auswertung Ergebnisse liefern. Mit dem Wechsel zurück zur Basiszusammensetzung ZrAlCu (Bild f) ist eine deutliche Aufrauung und Zunahme der lateralen Struktur erkennbar.

Für Feinheiten reicht die Dynamik der 8-bit Grauwertskala (256 Farbstufen)<sup>49</sup> in der ausgeprägten Höhenskalierung nicht aus. Um dennoch einen besseren qualitativen Eindruck von den Veränderungen der Morphologie zu erhalten, werden die Bilder zusätzlich anhand der Größen

$$\alpha_x(x, y) := \text{atan}\left(\frac{\partial}{\partial x}h(x, y)\right) \text{ oder } \alpha_y(x, y) := \text{atan}\left(\frac{\partial}{\partial y}h(x, y)\right) \quad (6.1)$$

in Grauwerte umgesetzt.  $\alpha_x$  bzw.  $\alpha_y$  geben dann die lokalen Neigungswinkel der Oberfläche gegen die Ebene in Richtung der x- bzw. y-Achse an [Gey92]. Orte gleicher Neigung erhalten also unabhängig von Ihrer Höhe die gleichen Grauwerte. Ansteigende Bereiche werden dabei hell dargestellt, abfallende dunkel. Solche Darstellungen vermitteln einen ähnlichen visuellen Eindruck wie seitlich beleuchtete Strukturen. Die Bildskalierung wird in Winkelgraden angegeben. Es ist zu beachten, dass aufgrund der relativen Höhenangabe  $h(x,y)$  die Differentiation keinen Verlust an Informationen bedeutet. Lediglich der visuelle Eindruck wird verändert und bedeutet hier den Gewinn eines dreidimensionalen Eindrucks.

Die Bilder der ZrAlCu/ZrAl Serie aus Abb. 6.3 wurden mit dem Programmpaket XOM (Kapitel 13) in diese Gradientendarstellung umgerechnet und sind in Abb. 6.4 dargestellt. Viel deutlicher ist neben der Glättung (a-c) auch die Veränderung der Oberflächenstruktur zu erkennen. Die Glättung ist dabei sowohl gekennzeichnet durch ein Abnehmen der Grabentiefe zwischen den einzelnen Hügeln wie auch durch das Abnehmen der Steigungen der Hügelflanken. Dabei ist im Unterschied zu der „normalen“ Darstellung aus Abb. 6.3 zu beobachten, wie es

<sup>49</sup> Die 8-bit Darstellung ist Standard für Farbpaletten wie sie Computerprogramme (z.B. IDL) verarbeiten. Die Farbanzahl ist dabei für Farb- oder Graustufen identisch.

bereits bei dem ersten Depositionsschritt (b) zur Ausbildung kleiner Formationen vor allem zwischen den großen Hügeln kommt. Auf Hügeln mit großen Durchmessern ist erst später die Entstehung der kleineren Strukturgröße erkennbar (c). Die Anzahl der kleinen Hügel nimmt stetig zu. Sie bilden schließlich den Morphologieübergang und eine neue Grundstruktur aus (d). Sie bilden schließlich den Morphologieübergang und eine neue Grundstruktur aus (d).

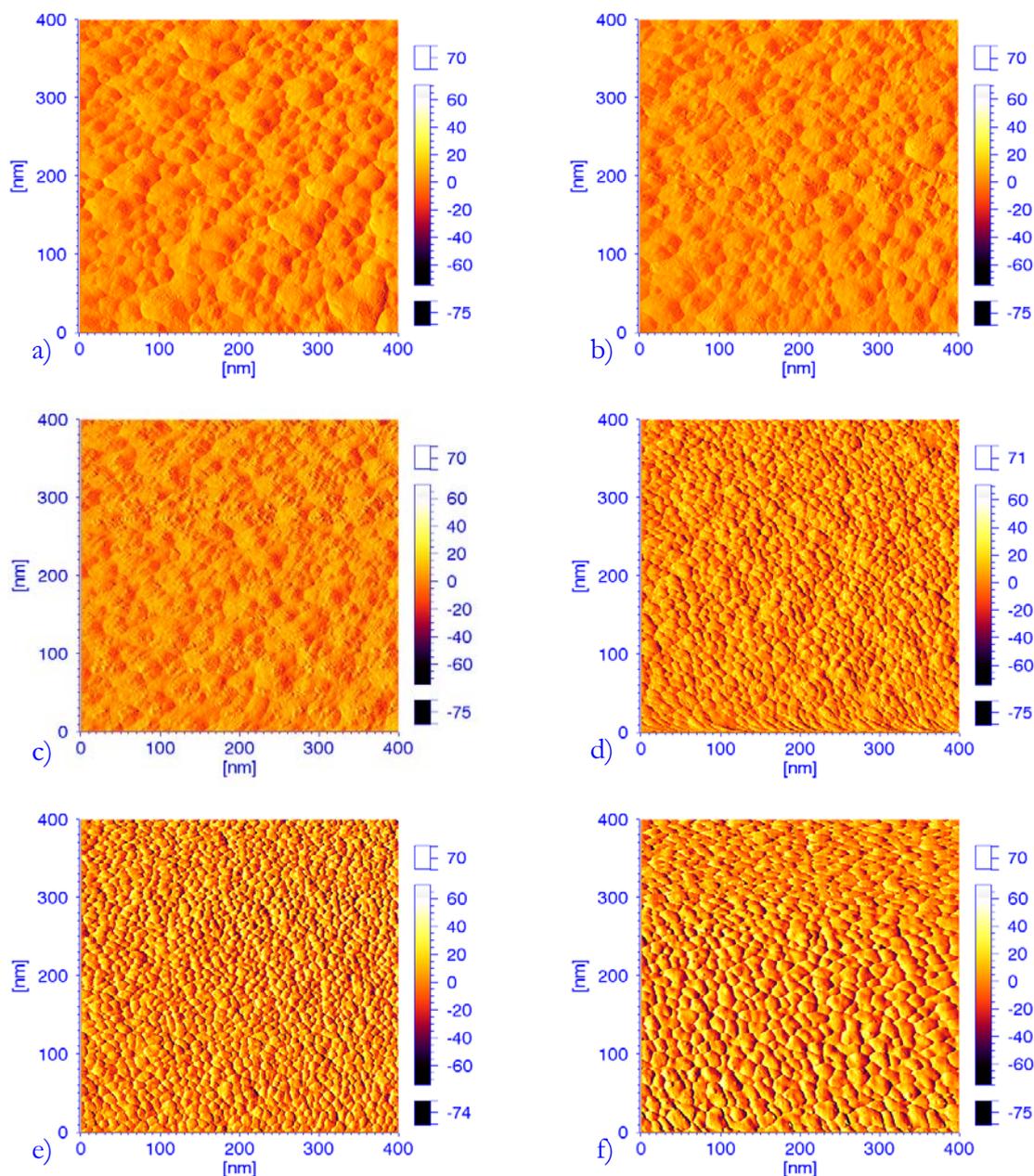


Abb. 6.4 Lokale Oberflächenneigung der Topographien aus Abb. 6.3 (gleiche Reihenfolge). Die Skalierung gibt die lokale Neigung in x-Richtung in Winkelgraden [°] an. Aufgrund des dreidimensionalen Eindrucks ist neben dem Glättungsprozess (a-c) auch das Einsetzen des Morphologieübergang sehr viel deutlicher zu beobachten. Bereits nach dem ersten Depositionsprozess (b) deutet sich die Bildung kleiner Hügel an, die sich dann weiter ausgeprägt (c). Die heterogene Morphologie homogenisiert sich zu einer Strukturgröße (d) und bildet eine deutlich feinere Struktur aus (e). Durch das Aufdampfen der Basiszusammensetzung kommt es wieder zur Vergrößerung und zu einem Anstieg der Rauigkeit (f).

Der nächste ZrAl-Depositionsprozess (e) zeigt, dass für das weitere Wachstum der Schicht das Vorhandensein der Basisstruktur keinen Einfluss ausübt. Die Struktur der neuen Zusammensetzung wird vollständig übernommen. Die Topographie der ZrAlCu-Deckschicht (Bild f) zeigt dann wieder den Übergang zu der deutlich vergrößerten Struktur.

## 6.4 Quantitative Auswertung

Die quantitative Auswertung der beschriebenen Vorgänge soll vor allem wieder an den Größen der Rauigkeit, der lateralen Strukturgröße und der Entwicklung der Powerspektren geschehen. Hierbei sollen vor allem letztere einen differenzierten Aufschluss bzgl. des Übergangs zwischen den Morphologien und bzgl. der Vorgänge an der Oberfläche liefern. Für die Auswertung der lateralen Strukturgröße muss beachtet werden, dass für den Übergangsbereich nicht ohne weiteres mit den direkt zu beobachtenden Strukturen verglichen werden kann. Der stark abweichenden Größe der neu hinzutretenden Struktur im Vergleich zu der Ursprünglichen wird durch die Mittelung der Autokorrelationsfunktion (Kapitel 4) nur bedingt Rechnung getragen.

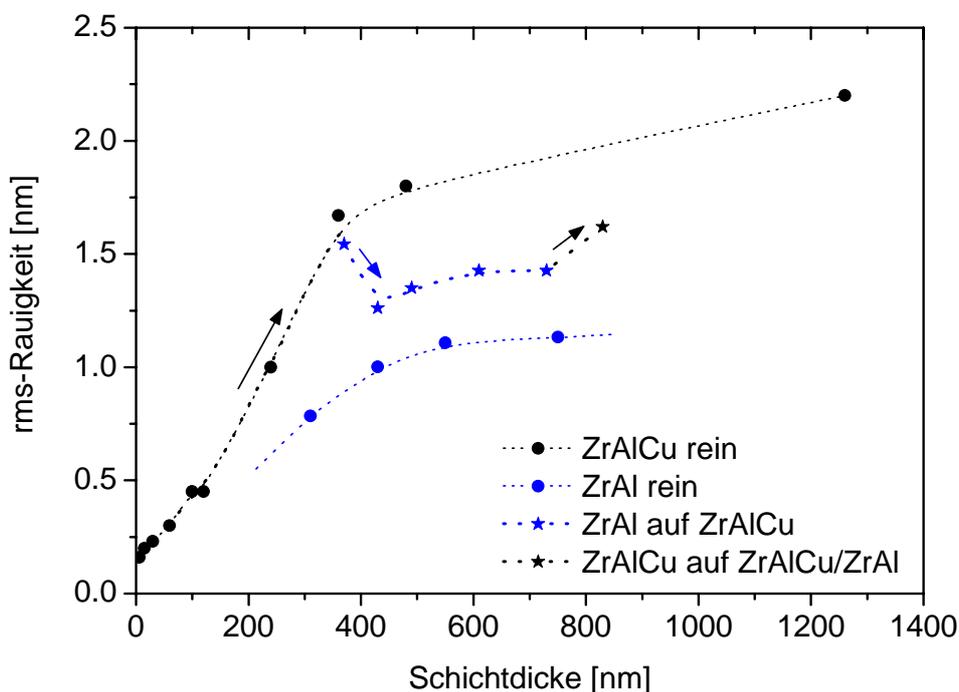
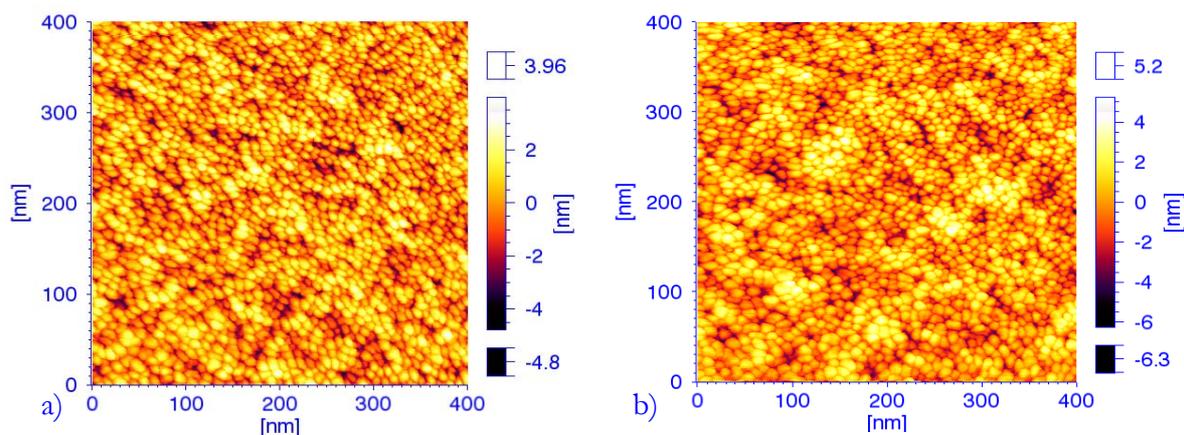


Abb. 6.5 Entwicklung der Rauigkeit mit zunehmender Schichtdicke sowohl des ZrAlCu/ZrAl Systems ( $\star, \star$ ) als auch der reinen ZrAl ( $\bullet$ ) und ZrAlCu ( $\bullet$ ) Systeme. Die Verbindungslinien geben hierbei nicht den exakten Verlauf wieder, sondern sollen lediglich den Zusammenhang der Messpunkte verdeutlichen. Der Übergang der Rauigkeitsentwicklung für den Wechsel zwischen ZrAlCu und ZrAl ist deutlich zu erkennen. Dabei zeigt sich, dass trotz nicht vollständiger Anpassung der Rauigkeit an die jeweils reine Schicht deren qualitative Rauigkeitsentwicklung übernommen wird. Auch für den Wechsel zurück zur ursprünglichen Zusammensetzung findet wieder ein deutlicher Übergang statt.

Abb. 6.5 zeigt die Entwicklung der Oberflächenrauigkeit sowohl für die untersuchten Doppellagen (ZrAlCu/ZrAl/ZrAlCu) als auch für die jeweiligen Einfachsysteme (ZrAlCu bzw. ZrAl). Wie schon in der qualitativen Auswertung sichtbar, ergibt sich eine deutliche Abnahme der Rauigkeit bei dem ersten ZrAl Depositionsschritt. Ein Vergleich der weiteren Rauigkeitsentwicklung der Doppellage mit der reinen  $Zr_{65}Al_{35}$  Schicht zeigt eine qualitative Übereinstimmung wenngleich die Rauigkeiten erhöht sind. Dies wird auch durch die Gegenüberstellung der Topographien der reinen ZrAl Schicht mit der Doppellage für eine Gesamtschichtdicke von 750nm bzw. 730nm deutlich (Abb. 6.6).



**Abb. 6.6** Vergleich der Topographien der reinen ZrAl-Schicht (a) mit der auf 370nm ZrAlCu gewachsenen (b). Die Gesamtschichtdicken betragen 750nm für die reine und 730nm für die Doppelschicht. Der Unterschied in den Rauigkeiten von 1.12nm (a) und 1.36nm (b) wird durch die Höhenskalierung widerspiegelt. Beide Oberflächen zeigen gut übereinstimmende Morphologien mit Korrelationslängen von 4.5nm (a) bzw. 5.4nm (b).

Beide Bilder zeigen wieder Ausschnitte von 400nm×400nm bei 800×800Pixel Auflösung. Der visuelle Vergleich zeigt die gute Übereinstimmung der Oberflächen sowohl hinsichtlich der Morphologie als auch hinsichtlich der Korrelationslängen, die mit  $\zeta=4.5\text{nm}$  für die reine Schicht und  $\zeta=5.4\text{nm}$  für die Doppellage nur gering differieren. Die Rauigkeit des ZrAlCu/ZrAl Systems ist mit  $\sigma=1.36\text{nm}$  gegenüber der ZrAl Einfachschicht mit  $\sigma=1.2\text{nm}$  erhöht, wie auch an der Höhenskalierung ersichtlich. Außerdem weist die Doppellage eine geringfügige zusätzliche Struktur auf, die wie die Bildung von Agglomeraten wirkt. Diese können aber aufgrund der unten erhaltenen Ergebnisse im Rahmen der Kontinuumsmodellierung mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Reststrukturanteile der Basisschicht zurückgeführt werden.

Um einen Eindruck von den relevanten Prozessen an der Oberfläche zu erhalten, wurden die Powerspektren  $C(q)$  der Topographien untersucht (Abb. 6.7). Wie schon in Kapitel 5 ist auch hier die Auftragung doppeltlogarithmisch, da die mathematische Beschreibung im Wesentlichen auf den exponentiellen Abfall des Spektrums mit zunehmender Wellenzahl  $q$  eingeht. Zur

Übersichtlichkeit der Auftragung wurden die Spektren mit Ausnahme des Spektrums der Basisschicht gleichmäßig in y-Richtung versetzt (sog. Wasserfall-Darstellung). Daher sind nur relative Werte relevant und die Absolutwerte nicht eingezeichnet. Die Hauptunterteilung der Achsen sind 10er-Potenzen.

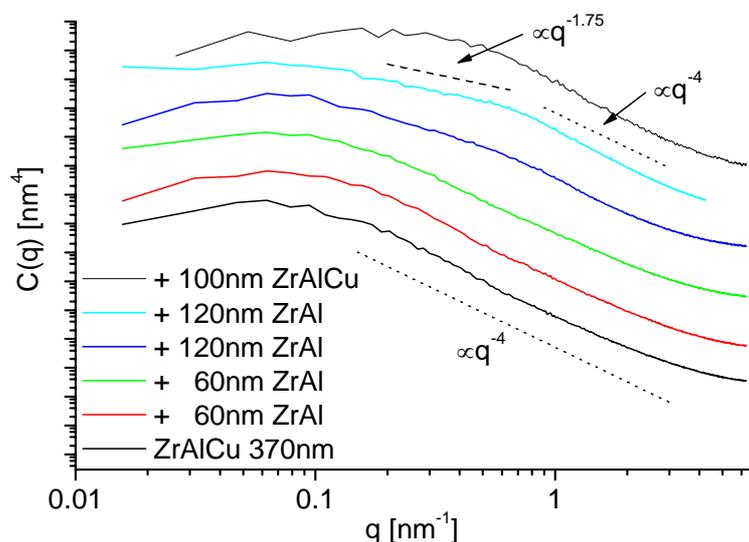


Abb. 6.7 Entwicklung der Powerspektren mit zunehmender Auflagendicke. Deutlich erkennbar ist der Übergang von dem reinen  $q^{-4}$  Verhalten (Oberflächendiffusion) mit deutlicher Strukturgröße (Maximum) zu einem Verhalten mit nur schwach ausgeprägtem Maximum und geteiltem Abklingverhalten. Der Übergang zu der Basiszusammensetzung ZrAlCu zeigt wieder einen  $q^{-4}$ -Abfall.

Für die ZrAlCu-Basisschicht zeigt das Spektrum einen kontinuierlichen  $q^{-4}$ -Verlauf im Bereich mittlerer Wellenzahlen. Die ist in guter Übereinstimmung mit bereits früher durchgeführten Messungen an diesem System [May97]. Die Kontinuität bleibt mit den ersten Auftragschichten erhalten, jedoch zeigt sich bei 120nm Gesamtauftragendicke des ZrAl ein geringfügig schwächeres Abklingen. Bei den letzten beiden Depositionsschritten ist die Teilung des Spektrums in zwei Bereiche zu erkennen. Für Wellenzahlen  $q > 0.7 \text{ nm}^{-1}$  ist weiterhin die Oberflächendiffusion mit dem  $q^{-4}$  Verhalten dominierend. Im Bereich  $q < 0.7 \text{ nm}^{-1}$  tritt ein  $q^{-1.75}$  Verhalten in den Vordergrund, wobei eine deutliche Abgrenzung erkennbar ist. Den Modellbeschreibungen von Villain [Vil91] und Mayr [May01] folgend, sollte es sich hierbei um Überlagerungen aus dem Spektrum der Unterlage handeln. Daher wurden den Spektren zur genaueren Untersuchung die in Kapitel 4.2 vorgestellten Fitfunktionen angepasst. Abb. 6.8 zeigt beispielhaft den Fit an das Spektrum der letzten ZrAl-Auflage (360nm). Hierzu wurde zunächst die Basisschicht angefitet und aus den sich daraus ergebenden Parametern die Grundfunktion  $C_0(q)$  für die folgenden Anpassungen dargestellt. Da die Parameter  $p_f$  und  $p_{1,4}$  noch explizit die Depositionszeit  $t$  enthalten, wurde diese durch  $d=R \cdot t$  eliminiert. Hierbei ist  $R=0.79 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  die Depositionsrate und  $d$  die Schichtdicke (der ZrAl-Auflage). Die sich aus den Anpassungen ergebenden Werte für die

Rauschstärke (Parameter  $D$ ) und den Koeffizienten des  $q^{-4}$  Terms ( $a_4$ ) sind in Abb. 6.8 tabellarisch zusammengefasst.

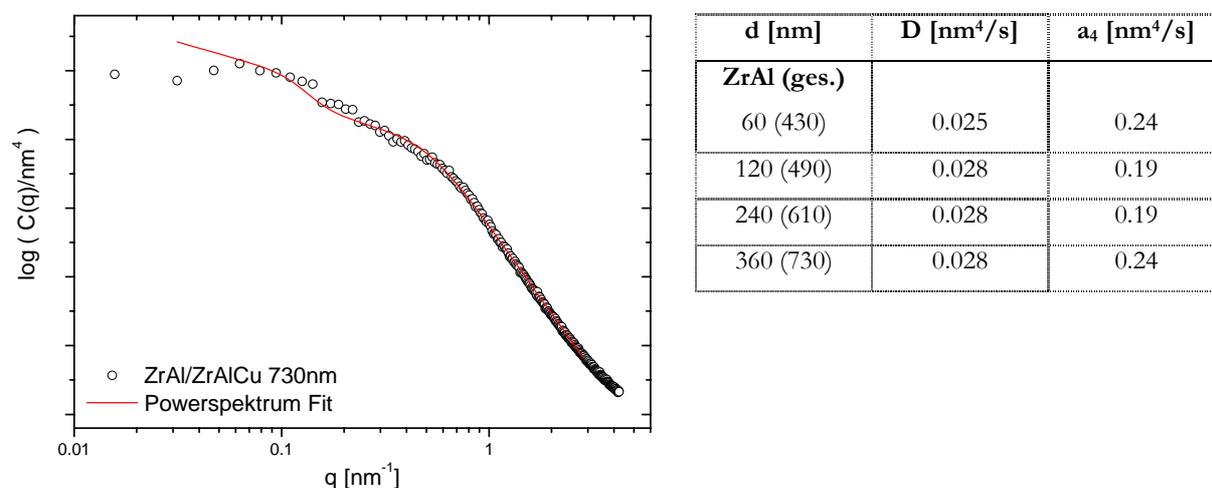


Abb. 6.8 Fit des Powerspektrums der Doppelschicht mit 730nm Gesamtschichtdicke (360nm ZrAl). Rechts die sich aus den Fits ergebenden Parameter für Rauschstärke und  $q^{-4}$ -Koeffizient. Die Schichtdicke in Klammern gibt die Gesamtschichtdicke wider.

Als Vergleich wurden die Powerspektren der reinen ZrAl-Serie ebenfalls angefitet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle von Abb. 6.9 neben der graphischen Darstellung eingetragen. Abweichungen für sehr kleine  $q$ -Werte sind durch den begrenzten Bildausschnitt zu erklären. In den wesentlichen Bereichen zeigt sich auch quantitativ eine gute Übereinstimmung mit dem Spektrum der Doppellage (Abb. 6.8). Beide Spektren werden durch die jeweiligen Fits sehr gut beschrieben, der  $\chi^2$ -Test ergibt Werte unterhalb von 0.01.

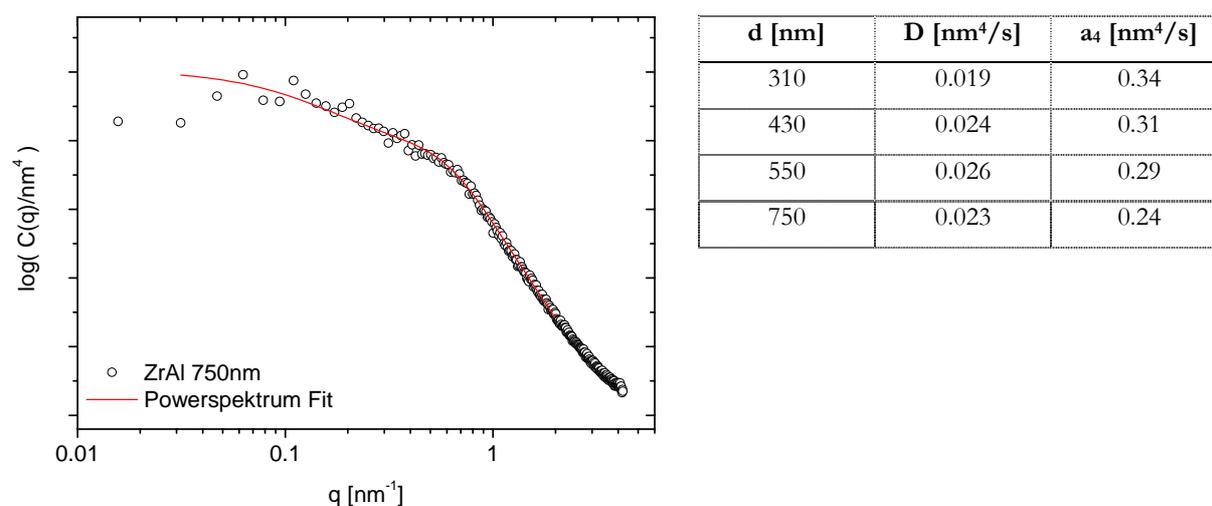


Abb. 6.9 Fit des Powerspektrums der ZrAl Einzelschicht mit 750nm Gesamtschichtdicke. Rechts die sich aus den Fits ergebenden Parameter für Rauschstärke und  $q^{-4}$ -Koeffizient.

## 6.5 Simulationen durch das Kontinuumsmodell

Das Wachstum des ZrAlCu/ZrAl-Schichtsystems wurde durch das Kontinuumsmodell modelliert. Als Einstiegspunkt wurde eine simulierte ZrAlCu-Schicht mit 370nm Schichtdicke gewählt (Abb. 6.10a), welche aus der Simulationsserie bis 1975nm (Kapitel 5) stammt.

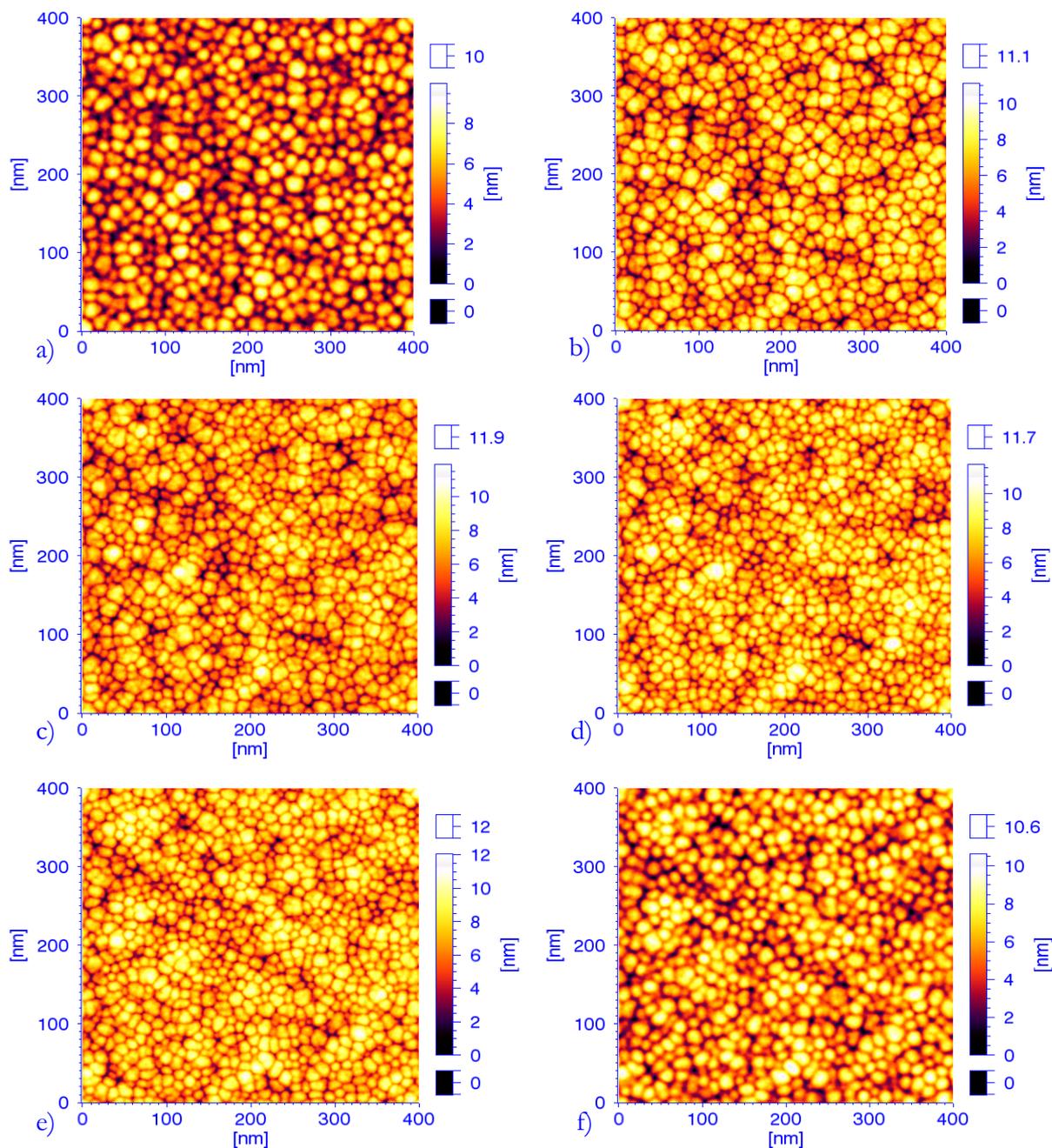


Abb. 6.10 Simulation des ZrAl/ZrAlCu Schichtwachstums. Die Serie zeigt die Bilder analog zu Abb. 6.3 und Abb. 6.4. a) 370nm ZrAlCu, b) +60nm ZrAl, c) +60nm ZrAl, d) +120nm ZrAl, e) +120nm ZrAl, f) +100nm ZrAlCu.

Um die Simulationen mit veränderten Wachstumsparametern weiterführen zu können, ist in das Programmpaket XSim<sup>50</sup> die Möglichkeit implementiert worden, eine beliebige Topographie als Startpunkt der Berechnungen zu wählen. Aufgrund der Beobachtungen an den STM-Bildern wurde für die hinzukommende ZrAl-Auflage eine verringerte Oberflächendiffusion angesetzt. Dies drückt sich in den Wachstumsparametern durch einen halbierten Wert für die krümmungsinduzierte Oberflächendiffusion ( $a_1$ ) aus und bedingt damit eine um den Faktor  $\sqrt{2}$  reduzierte laterale Strukturgröße, da die Periodenlänge der Oberflächenstruktur gegen einen Wert von  $2\pi\sqrt{a_1/a_2}$  konvergiert [Rai00]. Obwohl die veränderte Diffusion auch in die durch Adatomkonzentration induzierte Oberflächendiffusion ( $a_3$ ) eingeht, liefern entsprechende Simulationen lediglich einen Rauigkeitsanstieg. Es zeigt sich, dass die alleinige Variation des Parameters  $a_1$  die qualitativ beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefert.

$$a_1 = -0.159 \frac{\text{nm}^4}{\text{s}}, a_2 = -0.0826 \frac{\text{nm}^2}{\text{s}}, a_3 = -0.10 \frac{\text{nm}^3}{\text{s}}, a_4 = 0.055 \frac{\text{nm}}{\text{s}}, D = 0.0174 \frac{\text{nm}^2}{\text{s}}$$

Die topographischen Darstellungen der simulierten Oberflächen (Abb. 6.10) beschreiben somit qualitativ die schon im Experiment zu beobachtenden Vorgänge. Wie dort wurden auch hier Bildausschnitte mit  $400\text{nm} \times 400\text{nm}$  gewählt, allerdings bei der geringeren Auflösung von nur  $1\text{nm}/\text{Pixel}$  ( $0.5\text{nm}/\text{Pixel}$  bei den STM-Bildern). Die Höhenskalierungen sind anders als bei den Abb. 6.3 und Abb. 6.4 nicht identisch gewählt, sondern den jeweiligen Bildern angepasst. Die grobe Struktur der Unterlage bleibt auch bei dickeren Auflagenschichten erhalten, d.h. tiefer und höher gelegene Bereiche sind auch in allen folgenden Depositionsschritten wieder erkennbar. Im Unterschied zu den STM-Aufnahmen ist vor allem bei den Bildern b und c zu erkennen, wie sich die Räume zwischen den Hügeln für die ersten ZrAl-Auflagen verengen. Die vergrößerte Höhenskalierung lässt darauf schließen, dass die Grabentiefe zumindest nicht abnimmt. Um einen Eindruck von der Veränderung der Grabentiefe und des Öffnungswinkels der Gräben (s. Anhang) zu erhalten wurden neben der Querschnittsdarstellung (Abb. 6.11) auch das Verhältnis zwischen Rauigkeit und messbarem Hügelradius (dargestellt durch die Korrelationslänge) bestimmt. Hieraus lässt sich nach dem im Anhang beschriebenen Modell der Öffnungswinkel der Gräben bzw. der Grenzwinkel zwischen Hügelflanken und Probenebene abschätzen (Abb. 6.12).

Zur Darstellung der Querschnittslinien wurde jeweils die unterste Kante eines topographischen Bildes gewählt. Die horizontale Ausdehnung geht über den gesamten Bildausschnitt von  $400\text{nm}$

---

<sup>50</sup> ab Version 2.0

(Maßstab  $1\text{mm} \hat{=} 5.7\text{nm}$ ). Die vertikale Achse ist um einen Faktor von 3.5 vergrößert dargestellt ( $1\text{mm} \hat{=} 1.6\text{nm}$ ).

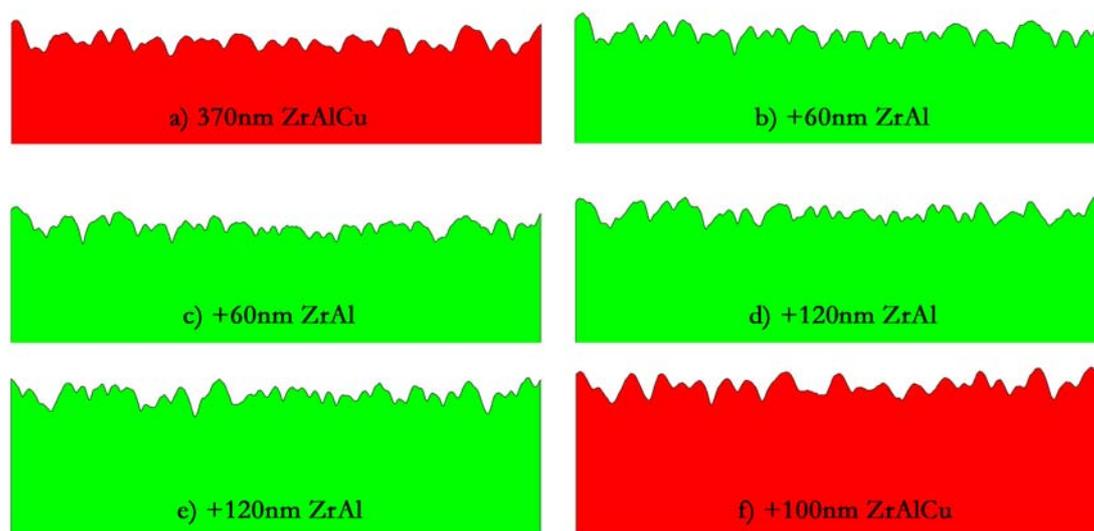


Abb. 6.11 Querschnitte (horizontal: 400nm) durch die mit dem Kontinuumsmodell berechneten Schichten. Die Abfolge stimmt wieder mit denen aus Abb. 6.3, Abb. 6.4 und Abb. 6.10 überein. Die vertikale Struktur ist um einen Faktor von 3.5 vergrößert dargestellt. Die Anzahl der Gräben beträgt a) 24, b) 25, c) 28, d) 28, e) 32, f) 22.

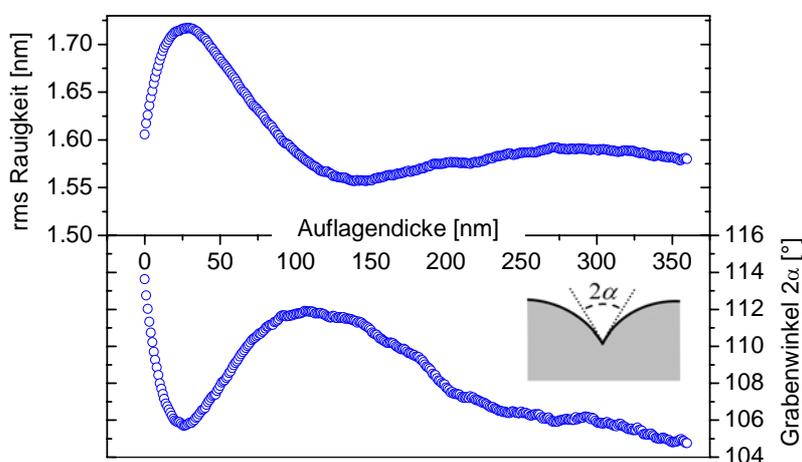


Abb. 6.12 Abhängigkeit des Grabenöffnungswinkels von der Gesamtschichtdicke der ZrAl-Auflage und Vergleich mit der Rauigkeitsentwicklung.

Der Querschnitt in Abb. 6.11b zeigt, dass sich durch das Aufbringen der ZrAl-Schicht die Gräben verschmälern ohne dabei an Tiefe zu verlieren. Erst im nächsten Schritt kommt es gleichzeitig zu einer Abnahme der Tiefe sowie einer Verkleinerung der lateralen Struktur – realisiert durch die Teilung von großen Hügeln zu kleineren. Dieser Prozess bleibt bis zu der letzten ZrAl-Deposition erhalten. Die Deposition der ZrAlCu-Deckschicht kehrt die Verhältnisse

wieder um. Die kleinen Gräben verschwinden, es kommt wieder zu einem Zusammenwachsen der Hügel. Dieses Verhalten wird auch durch die Hügelanzahl (bzw. Anzahl der Gräben) bestätigt. Nach Abb. 6.11 steigt die Zahl zunächst von 24 bis 32 mit der ZrAl-Deposition an um mit der ZrAlCu-Schicht wieder auf 22 abzusinken. Die Abschätzung des Grabenwinkels in Abhängigkeit der ZrAl-Schichtdicke ist in Abb. 6.12 gezeigt. Ein Wert von Null bedeutet hierbei, dass die Hügelflanken senkrecht auf die Unterlage treffen – wie aneinander gelegte Halbkugeln. Neben der generellen Abnahme des Grabenwinkels, d.h. steiler werdende Gräben, ist zu bemerken, dass sich mit beginnender ZrAl-Auflage die Gräben zunächst verengen um danach wieder fast auf den ursprünglichen Wert anzusteigen (bei ca. 120nm Auflagedicke). Dieses Verhalten soll in der Diskussion dargestellt werden. Um einen weiteren Vergleich zu erhalten, sind in Abb. 6.13 für die letzte ZrAl-Auflage sowie die ZrAlCu-Deckschicht die experimentellen und simulierten Daten gegenübergestellt.

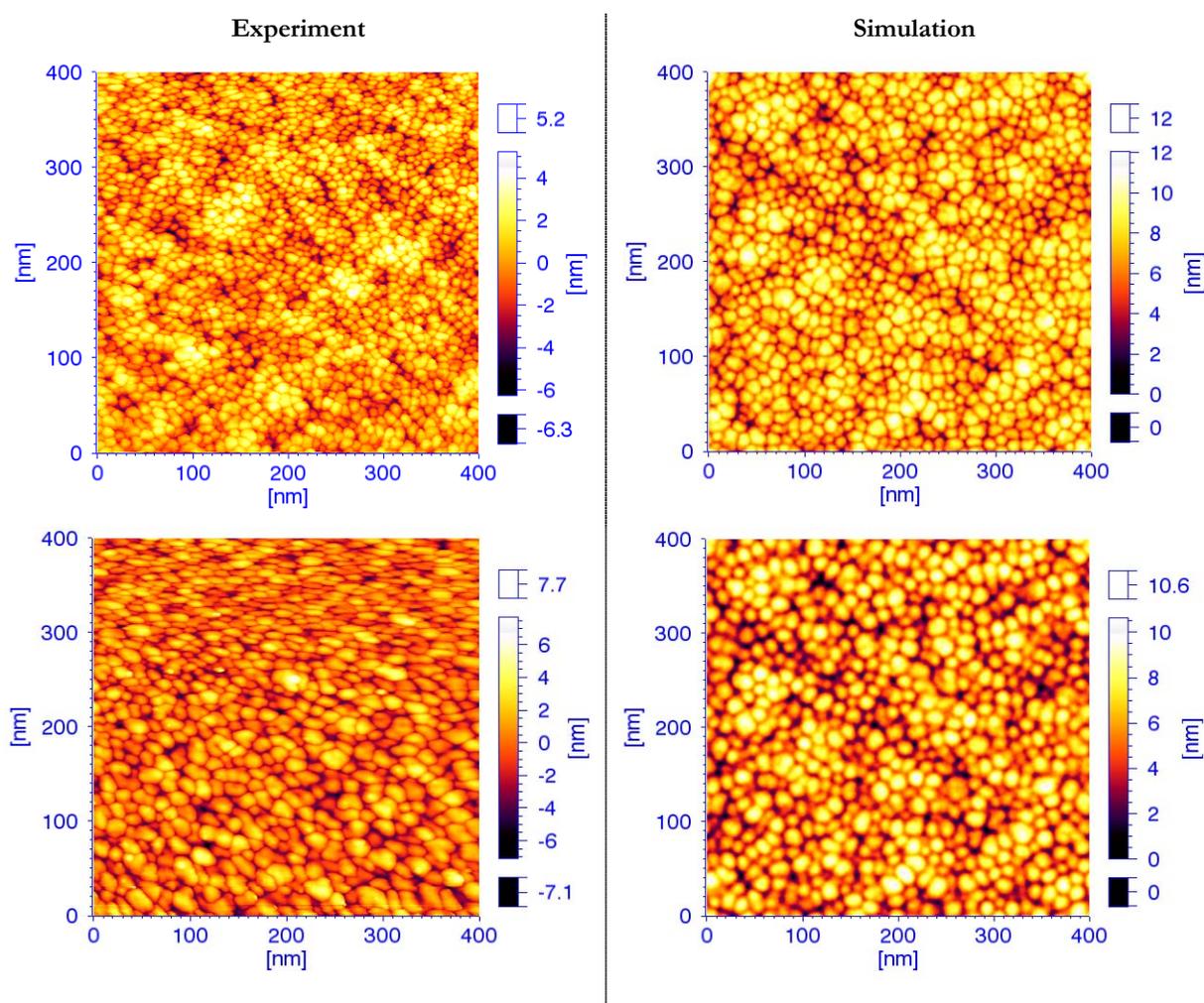


Abb. 6.13 Vergleich der experimentellen (links) und simulierten Schichten (rechts) für die 360nm ZrAl-Auflage (oben) und die darauf deponierte 100nm ZrAlCu-Deckschicht (unten). Der Übergang in der Morphologie ist für die simulierten Schichten deutlich schwächer als für die experimentellen.

Deutlich zu erkennen ist, dass der Morphologieübergang für die experimentellen Schichten stärker ausfällt als für die Simulationen. Dennoch zeigt sich auch für die ZrAlCu-Deckschicht wieder eine gute qualitative Übereinstimmung der Oberflächen. Anhand des Modells lassen sich für die simulierten Schichten die mittleren Öffnungswinkel der Gräben zu  $105^\circ$  (ZrAl) und  $112^\circ$  (ZrAlCu) abschätzen. Die Evolution der Rauigkeitswerte wird in der Diskussion vergleichend behandelt.

## 6.6 Molekulardynamiksimulationen

Im Rahmen einer Kooperation wurden von Prof. H. Ikeda<sup>51</sup> MD<sup>52</sup>-Simulationen zum Wachstum der experimentell untersuchten Schichten durchgeführt. Für die wesentlichen Merkmale der Simulationstechnik und deren Durchführung sei an *Rapaport* [Rap97] verwiesen. Da MD-Simulationen alle Wechselwirkungen zwischen Teilchen für jeden Simulationsschritt berücksichtigen, können nur begrenzte Anzahlen von Teilchen und geringe Zeitspannen bis in den Nanosekundenbereich gerechnet werden. Typische Zeitskalen für einen Rechenschritt sind hierbei im Bereich von 0.5 fs anzusetzen, wobei Debye-Frequenzen von  $10^{13}$  Hz angenommen werden dürfen. Um Wachstumsprozesse auf diesen Zeitskalen zu untersuchen, müssen die entsprechenden Depositionsraten um Größenordnungen angehoben werden. Für die hier gezeigten Simulationen mit 500 Rechenschritte je Atom und einer Kantenlänge von 150 Atomen für die Simulationszelle ergeben sich Wachstumsraten im Bereich von  $10^{10}$  nm/s. Dies bedeutet eine um etwa  $10^{10}$  höhere Rate als für den experimentellen Fall und würde damit nicht genügend Zeit für realistische Oberflächendiffusion erlauben. Diesem Umstand wird Rechnung getragen, indem die Substrattemperatur um einen Faktor von zwei bis drei erhöht wird. Der Zusammenhang zwischen der mittleren Diffusionslänge  $d$  und der Temperatur  $T$  ist exponentiell, während die Rate über die zugehörige Zeitskala  $t$  nur als Quadratwurzel eingeht:

$$d = \sqrt{4Dt}, \quad D = D_0 e^{-\frac{\Delta H}{kT}} \quad (6.2)$$

Im vorliegenden Fall kann mit Aktivierungsenergien von  $\Delta H = 0.5 - 1.0 \text{ eV}$  [Rei96] für Oberflächendiffusion und experimentelle Substrattemperaturen von  $T=300\text{K}$  gerechnet werden. Zur Beschreibung der interatomaren Kräfte wird ein Lennard-Jones-Potential eingesetzt [Len24]:

<sup>51</sup> Department of Mechanical Engineering, Kagoshima National College of Technology, Kagoshima, Japan

<sup>52</sup> Molecular Dynamics

$$U(r) := \varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (6.3)$$

Hierbei beschreibt  $\sigma$  die Bindungslänge unter Gleichgewichtsbedingungen und  $\varepsilon$  die energetische Tiefe des Potentialwalles. Den unterschiedlichen Atomarten wurde hierbei durch abweichende Bindungsenergien Rechnung getragen (Abb. 6.14).

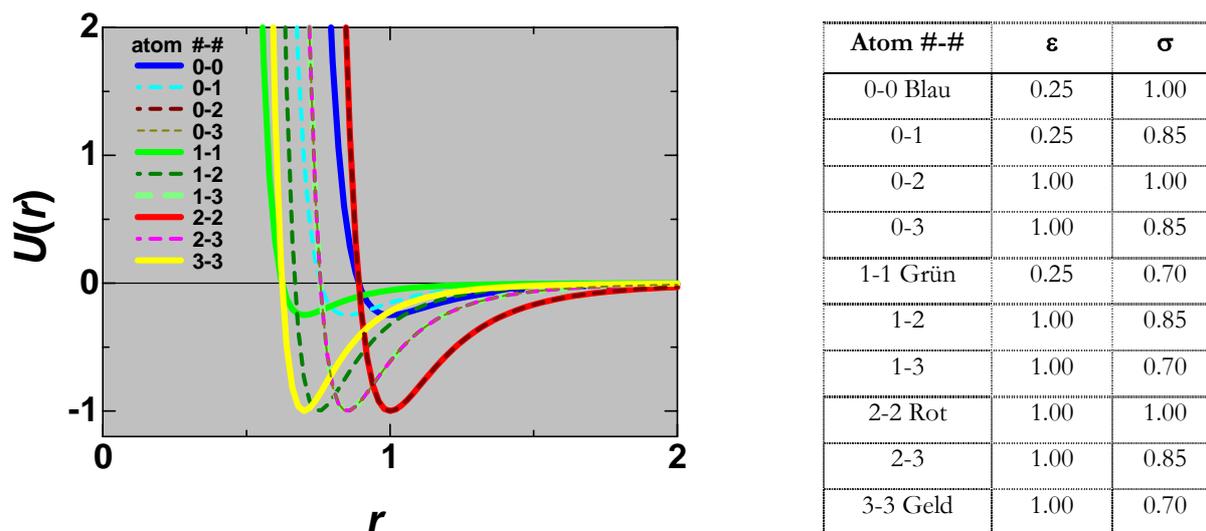


Abb. 6.14 Graphische Darstellung der Potentiale sowie tabellarische Zusammenfassung der verwendeten Parameter [Ike04].

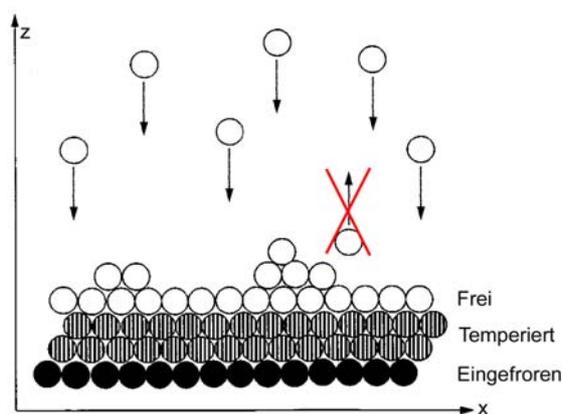


Abb. 6.15 Beispielhafte Darstellung einer Simulationszelle nach [Don96]. Die unteren Substratebenen sind eingefroren. Darüber befinden sich die temperierten Lagen, deren Anzahl mit zunehmender Schichtdicke vergrößert wird. Die obersten Ebenen werden keinen Zwängen unterworfen. Teilchen im Bereich oberhalb des Substrates mit abweichenden Geschwindigkeit werden aus der Simulation entfernt (s. Text).

Um die Bedingungen der begrenzten Simulationszellen und der hohen Depositionsraten den experimentellen Gegebenheiten anzupassen, müssen weitere Zwangsbedingungen eingeführt werden [Don96]. Die unteren Atomebenen des Substrates werden bei der Simulation eingefroren,

d.h. können sich nicht im Raum bewegen. Damit wird Unordnung oder Dissoziation durch den Impulseintrag der deponierten Teilchen vermieden. Die darüber liegenden Ebenen werden von außen durch den Simulationsalgorithmus temperiert, um die Substrattemperatur auf einen konstanten Wert zu halten. Zur Vermeidung der Erwärmung des Substrates durch den Energieeintrag der deponierten Teilchen wird die Anzahl der temperierten Lagen mit zunehmender Schichtdicke vergrößert. Die Atome der obersten Lagen sind frei, d.h. ihre Bewegungen werden allein durch die interatomaren Wechselwirkungen bestimmt. Abb. 6.15 zeigt diese Aufteilung schematisch.

Es bleibt weiterhin zu beachten, dass erhöhte Substrattemperaturen sowie ausgeprägte Oberflächenrauigkeiten zu geringeren Bindungsenergien an der Oberfläche führen. Bei entsprechend hohen kinetischen Energien der deponierten Atome kann es dann zu Desorption von der Schichtoberfläche kommen. Aufgrund der hohen Teilchendichte oberhalb des Substrates durch die immensen Wachstumsraten der Simulation sind Wechselwirkungen zwischen Teilchen mit unterschiedlichen Geschwindigkeitsvektoren viel wahrscheinlicher als unter experimentellen Bedingungen. Da es hierdurch zur Bildung von Clustern und damit zur Zerstörung des gerichteten und homoenergetischen Teilchenflusses kommt, werden Teilchen mit von den Ausgangswerten abweichenden Geschwindigkeitskomponenten aus der Simulation entfernt.

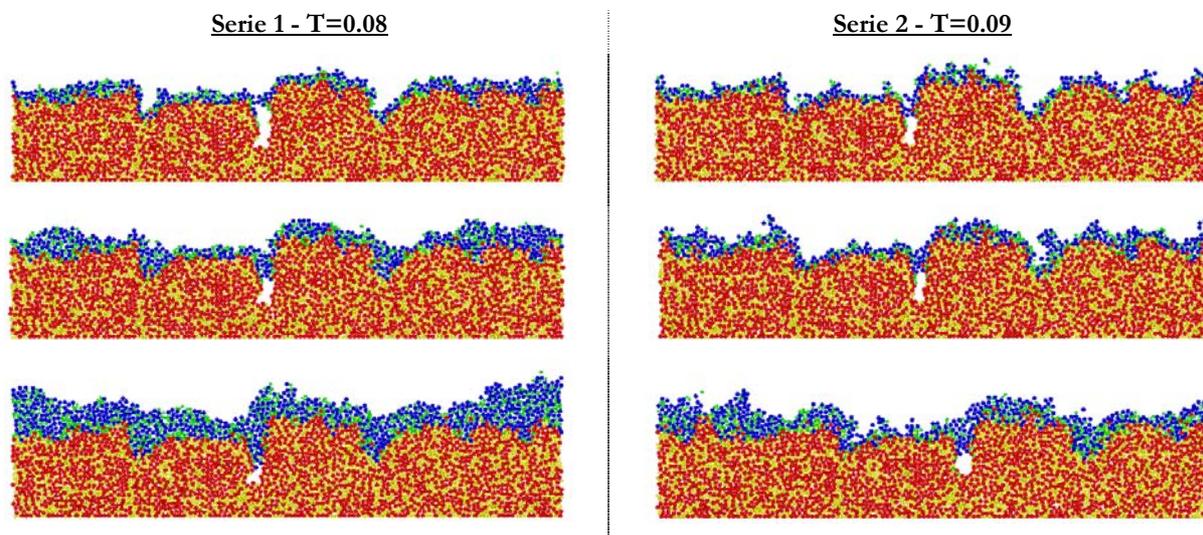


Abb. 6.16 MD-Simulationen der Doppellagen. Gezeigt sind zwei Serien bei verschiedenen Depositionstemperaturen  $T$ . Die Schichtdicke der Auflagenschicht wächst mit der Simulation (Bilderreihenfolge von oben nach unten). Vor allem die niedrigere Temperatur zeigt, wie zunächst eine dünne Auflage die vorhandene Struktur einhüllt und erst später eine eigenständige Struktur ausbildet.

Abb. 6.16 zeigt zwei Serien für Doppellagen bei verschiedenen Simulationstemperaturen  $T=0.08$  und  $T=0.09$ . Da Parameter für MD-Simulationen typischerweise ohne Einheiten bezeichnet werden, sind die Depositionstemperaturen in Einheiten von  $\varepsilon/k_B$  angegeben. Anhand der Bilder

ist zu erkennen, wie die Auflagenschicht zunächst die groben Unebenheiten der Basisschicht weglättet, indem sie sich wie eine Einhüllende darüber legt. Dies bedingt, dass der langwellige Strukturanteil der unteren Schicht im Wesentlichen vorhanden bleibt, obwohl ein deutlicher Rückgang der Rauigkeit eintritt. Mit wachsender Auflagendicke wird die alte Struktur immer weiter durch die neue Lage überdeckt. Es kommt zur Ausbildung der deutlich kurzwelligeren Struktur mit geringerer Hügelgröße.

## 6.7 Diskussion

Zunächst sollen die topographischen Daten aus Experiment und Kontinuumsmodellierung anhand der Entwicklung der Rauigkeit vergleichend diskutiert werden.

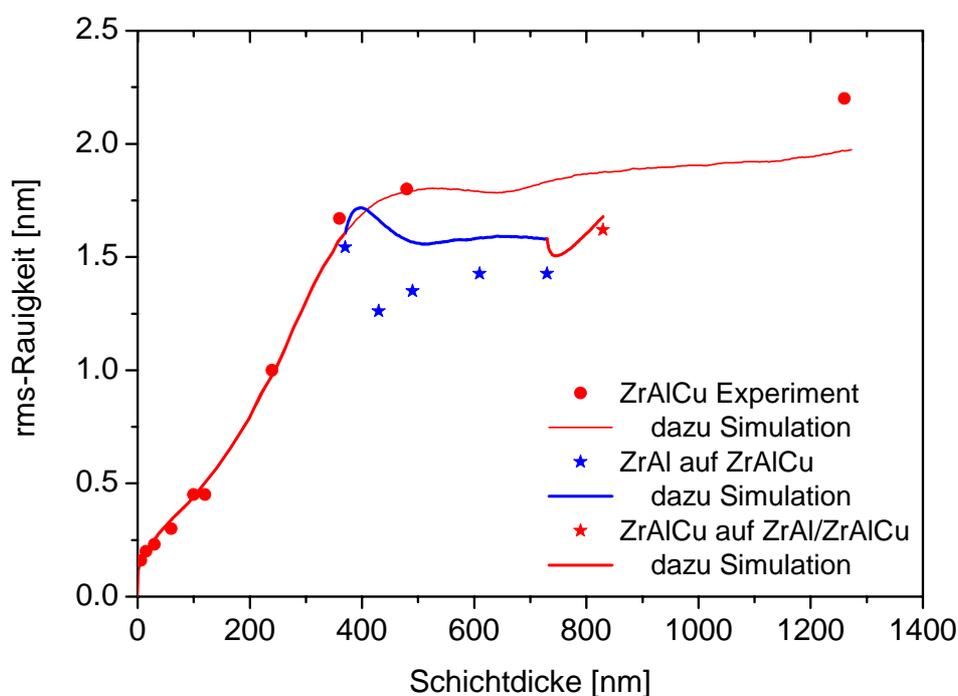


Abb. 6.17 Vergleich der experimentellen und durch das Kontinuumsmodell simulierten Schichten. Aufgetragen ist die Entwicklung der Rauigkeit mit zunehmender Schichtdicke sowohl des untersuchten Systems ZrAlCu/ZrAl/ZrAlCu als auch des reinen ZrAlCu [Rei97, Kapitel 5]. Zum Vergleich wurden außerdem die zugehörigen Simulationsdaten hinzugefügt (Kapitel 5).

Hierzu wurden in Abb. 6.17 die entsprechenden Daten gegen die gesamte Schichtdicke (incl. der ZrAlCu-Basisschicht) aufgetragen. Es zeigt sich, dass die ersten Depositionsschritte die für die Rauigkeitsmodifikation wichtigen Prozesse beinhalten. Der zu beobachtende Übergang der Morphologie mit der zugrunde liegenden Verkleinerung der Hügelgrößen ist hinsichtlich der Rauigkeitsentwicklung nur noch zweitrangig und beschreibt diejenige Schichtentwicklung, die auch eine komplett aufgewachsene Schicht aufzeigen würde (Abb. 6.5). Dieses Verhalten wird auch

durch die Fits der Powerspektren bestätigt. Die wesentlichen Parameter stimmen für die Auflage und die reine ZrAl-Schicht in guter Näherung überein. Dabei bleiben jedoch die langwelligen Strukturen des Basissystems, z.B. tiefer oder höher liegende Bereiche, erhalten. Anhand der Gleichung (4.17) ist abzulesen, dass durch die Exponentialfunktion der Abfall des Spektralanteils der Unterlage für kleine  $q$ -Werte (große Wellenlängen) langsamer stattfindet als für große  $q$ -Werte. Eine sich daraus ergebende vollständige Anpassung der Rauigkeit ist jedoch anhand der Messungen für Schichtdicken im Bereich einiger 100nm bis 1000nm nicht zu erwarten (s. Abb. 6.5). Als Grund hierfür sind nichtlineare Effekte anzusehen, die auch bei der theoretischen Behandlung der Powerspektren im Fourierraum unberücksichtigt bleiben. Diese Beiträge resultieren z.B. aus Wechselwirkungen benachbarter Hügelstrukturen, wie sie bei Koaleszenz auftreten. Die zugehörige Längenskala ist dabei deutlich oberhalb der typischen Diffusionslängen auf der Oberfläche anzusiedeln. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der dicken ZrAlCu-Schicht (Kapitel 5) zeigt, dass ein dadurch entstehender langwelliger Beitrag zur Oberflächenrauigkeit nur langsam mit der Gesamtschichtdicke zunimmt. Der Wechsel zu dem glatteren binären System mit deutlich geringerer Strukturgröße führt daher auch nur langsam zu einem Abbau der langwelligen Fluktuationen, die von dem darunter liegenden raueren ternären System gebildet wurden. Erst für Schichtdicken die deutlich oberhalb der Skala liegen, auf denen diese Fluktuationen entstanden sind, kann mit einem Zusammenlaufen der Rauigkeitswerte gerechnet werden. Auch Simulationen mit dem Kontinuumsmodell zeigen, dass es aufgrund der Berücksichtigung der nichtlinearen Terme zu solchen Effekten kommt.

Für das eigentliche Wachstum der Auflage ist es jedoch kaum relevant, inwiefern die Unterlage (Basisschicht) eine andere Zusammensetzung hatte oder nicht. Für die ZrAlCu Deckschicht reicht schon eine Auflagedicke von 100nm, um wieder die ursprünglichen Verhältnisse für die Powerspektren herzustellen. Damit können die aus den Computersimulationen gewonnenen Daten die Experimente qualitativ und bzgl. der Rauigkeitsentwicklung sowie der lateralen Struktur auch annähernd quantitativ belegen; dennoch ergeben sich hinsichtlich des Kontinuumsmodells zu diskutierende Abweichungen.

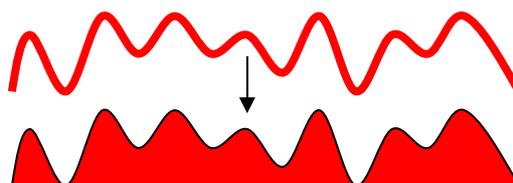
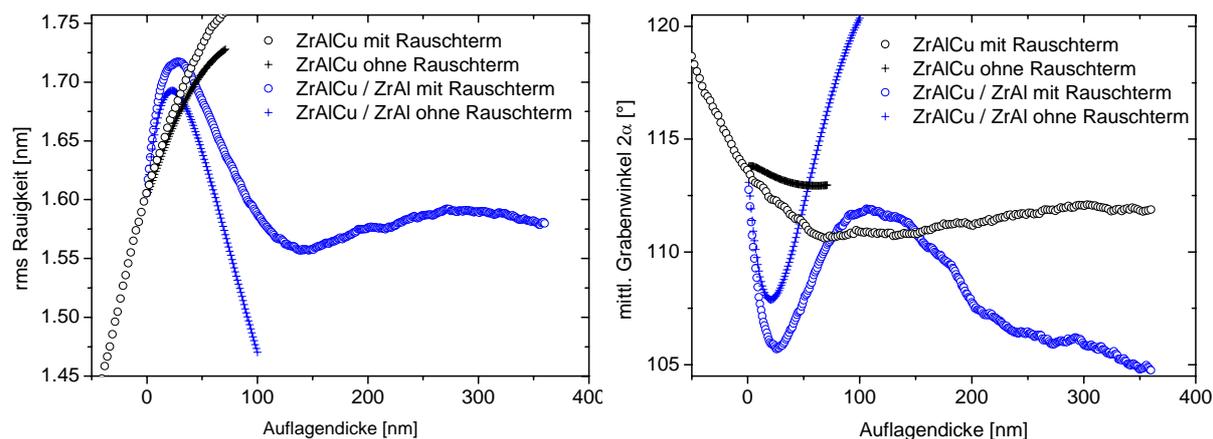


Abb. 6.18 Homogenes ganzflächiges Wachstum

Eine Betrachtung der Rauigkeitsänderung bei geringen Schichtdicken der ZrAl-Auflage zeigt zunächst ein ansteigendes Verhalten (Abb. 6.17). Um dieses klassifizieren zu können, wurden weitere Simulationen durchgeführt, wobei der Term des Depositionsrauschens zu Null gesetzt wurde ( $\eta=0$ ). Dies entspricht einer vollständig homogen aufwachsenden Schicht, ohne Variation der lokalen Depositionsstärke (Abb. 6.18). Die sich hieraus ergebenden Verläufe für Rauigkeit und Grabenwinkel sind in Abb. 6.19 den zuvor gewonnenen Ergebnissen gegenübergestellt.



**Abb. 6.19** Vergleich der Rauigkeiten und des Grabenöffnungswinkels für Kontinuumsmodellierung. Gezeigt sind die Verläufe für die reine ZrAlCu-Schicht ( $\circ, +$ ) und die Doppellage ( $\circ, +$ ) jeweils mit und ohne Hinzunahme des Rauschtermes  $\eta$  der Deposition.

Es zeigt sich, dass selbst für ein sonst nicht verändertes System (ZrAlCu auf ZrAlCu) die Rauigkeit ohne Berücksichtigung des Depositionsrauschens weiter ansteigt. Dies ist auf das Zusammenspiel der glättenden ( $a_1$ ) und aufrauenden Terme ( $a_2$ ) der Wachstumsgleichung (3.4) zurückzuführen. Dennoch ist zu erkennen, dass das System schneller in einen stationären Zustand übergeht als mit berücksichtigtem Rauschterm. Ein ähnliches Verhalten ist zu beobachten, wenn das Depositionssystem verändert wird (ZrAlCu/ZrAl bzw. umgekehrt). Sowohl mit als auch ohne Hinzunahme des Depositionsrauschens kommt es zunächst im Gegensatz zum Experiment zu einer ansteigenden Rauigkeit und einem abnehmenden Grabenöffnungswinkel. Es ist zu beachten, dass durch den Wechsel der Wachstumsparameter nicht nur die neu hinzukommende Auflage beeinflusst wird, sondern aufgrund der mathematisch kontinuierlichen Betrachtung auch die bereits vorhandene Unterlage. Die lokale Höhenform  $h(x,y)$  wird nicht neu initialisiert, sondern über die Schichtgrenze weiter geführt. Anderenfalls würde es sich lediglich um eine Superposition zweier Schichten handeln. Dies würde auch der Beschreibung im reziproken Raum (4.17) durch den exponentiellen Faktor widersprechen. Eine ggf. existierende Abweichung zwischen den Oberflächenenergien der variierten Systeme kann aber somit nicht ohne weiteres parametrisiert werden. Für den Zeitraum, in dem das bereits

vorhandene System noch nicht vollständig von dem neuen überdeckt ist, wäre vielmehr ein Ansatz mit dynamischen Wachstumsparametern denkbar. Bei vollständig rein aufwachsenden Schichten ist dieser Umstand auch für die Betrachtung der Frühstadien des Wachstums [May99] nicht erheblich, da hier von einer glatten Oberfläche ausgegangen wird, die einen Funktionalterm (3.4) von Null liefert.

Phänomenologisch lässt sich das Verhalten der Kontinuumsmodellierung wie folgt beschreiben: Durch die Verringerung des Koeffizienten für die krümmungsinduzierte Oberflächendiffusion ( $a_1$ ) wird die Bevorzugung der Täler gegenüber den Hügeln schwächer. Die im Vergleich zu diesem glättenden Mechanismus stärker gewordene Abschattung ( $a_2$ ) bedingt folglich zunächst eine ansteigende Rauigkeit. Erst hierdurch gewinnt die verringerte Oberflächendiffusion wieder an Gewicht, Glättung setzt ein. Die sich ändernden Stabilitätsbedingungen für den stationären Zustand der mathematischen Beschreibung bedingen diesen „Einschwingvorgang“, welcher durch einen „Überschwinger“ sowohl in der Rauigkeitsentwicklung als auch in der Entwicklung der Grabenwinkel erkennbar ist. Die Kurvenverläufe ohne Berücksichtigung des Depositionsrauschens zeigen den alleinigen Einfluss der Funktionalterme. Im Zusammenspiel mit dem Rauschterm kommt es nach dem Übergangsbereich zu dem auch experimentell zu beobachtenden Verlauf. Damit beschreibt die dann nachfolgende Deposition wieder qualitativ das experimentell gefundene Verhalten. Außerdem kann hiermit gezeigt werden, dass die Deposition in der Kontinuumsbeschreibung nicht ausgeschaltet werden kann. Lediglich ein ganzflächig homogenes Wachstum wird modelliert. Der gegenüber der reinen ZrAl-Schicht erhöhte Rauigkeitswert lässt sich anhand der simulierten Schicht besonders gut darstellen (Abb. 6.10). Aufgrund der festen Ortsposition sind die langwelligen Anteile der Basisschichtstruktur auch bei großen Auflagedicken noch deutlich erkennbar.

## 7 OXIDISCHE SCHICHTEN

Neben dem Interesse an metallischen Schichten und Schichtsystemen sind für den industriellen aber auch für den Forschungseinsatz Metalloxidschichten von großem Interesse. Vor allem in Halbleiterbereichen, z.B. Speichermedien wie FRAM<sup>53</sup> oder MRAM<sup>54</sup>, kommen Metalloxid-Schichten in verschiedenen Barrierenformen zum Einsatz. Zum einen dienen leitende Metalloxide (z.B. IrO<sub>2</sub>) als Sauerstoff-Diffusionsbarrieren [Pin02]. Weitere Metalloxide wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder YO<sub>x</sub> hingegen sind aufgrund ihrer isolierenden Eigenschaften als Tunnelbarrieren vor allem für TMR-Systeme<sup>55</sup> von Interesse [Dim01, Dim03, Luo01]. Vor allem bei dieser Anwendung sind die Anforderungen an Ober- und Grenzflächen enorm hoch. Morphologien mit möglichst geringen Rauigkeiten sind erforderlich, um die Ausbildung von so genannten Hotspots<sup>56</sup> zu vermeiden. Hierbei kommt es zu vermehrten oder sogar alleinig auftreten Tunnelprozessen an Punkten geringer Schichtdicke [Dim02]. Verantwortlich hierfür ist die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelprozesses von der Breite der eingesetzten Tunnelbarrieren (Kapitel 2). Zur Vermeidung solcher Punkteffekte oder Pinholes besteht also Bedarf am Verständnis der Wachstumsprozesse und einer mathematischen Beschreibung zur Vorhersage gewünschter Oberflächenmorphologien.

### 7.1 Präparation der oxidischen Systeme

Um einen ersten Eindruck von oxidischen Oberflächen zu erhalten, wurden zunächst gesputterte Yttrium-Oxid (YO<sub>x</sub>) Schichten untersucht. Daraus hergestellte Tunnelbarrieren können im Vergleich zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten deutlich dicker sein, da die effektive Energiebarrierehöhe für den Tunnelprozess deutlich geringer ist: ca. 1 eV für YO<sub>x</sub>, ca. 3-4 eV für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Dim03, Sat98, Kol03]. Nach Gleichung (Kapitel 2, I(U)) ergibt sich also ein gleicher Tunnelstrom bei größerer Barrierendicke  $d$ , da die Übertrittsarbeit  $\Phi$  geringer ist. Auch die Gefahr nicht zusammenhängender Schichten bei zu kleinen Schichtdicken, die einen elektrischen Kontakt ohne Tunnelprozess zuließen, wird dadurch deutlich verringert.

Die Präparation der Schichten erfolgte in zyklischer Vorgehensweise [Dim02]. Zunächst wird die reinmetallische Y-Schicht mit einer Schichtdicke von jeweils 2.5nm durch Sputterdeposition aufgebracht und anschließend im Sauerstoffplasma aufoxidiert. Der Wert für die

<sup>53</sup> **Ferroelectric Random Access Memory**, engl. ferroelektrischer Direktzugriffsspeicher

<sup>54</sup> **Magnetic Random Access Memory**, engl. magnetischer Direktzugriffsspeicher

<sup>55</sup> **Tunneling Magneto Resistance**, engl. Tunnelmagnetowiderstand

<sup>56</sup> engl. heißer Punkt

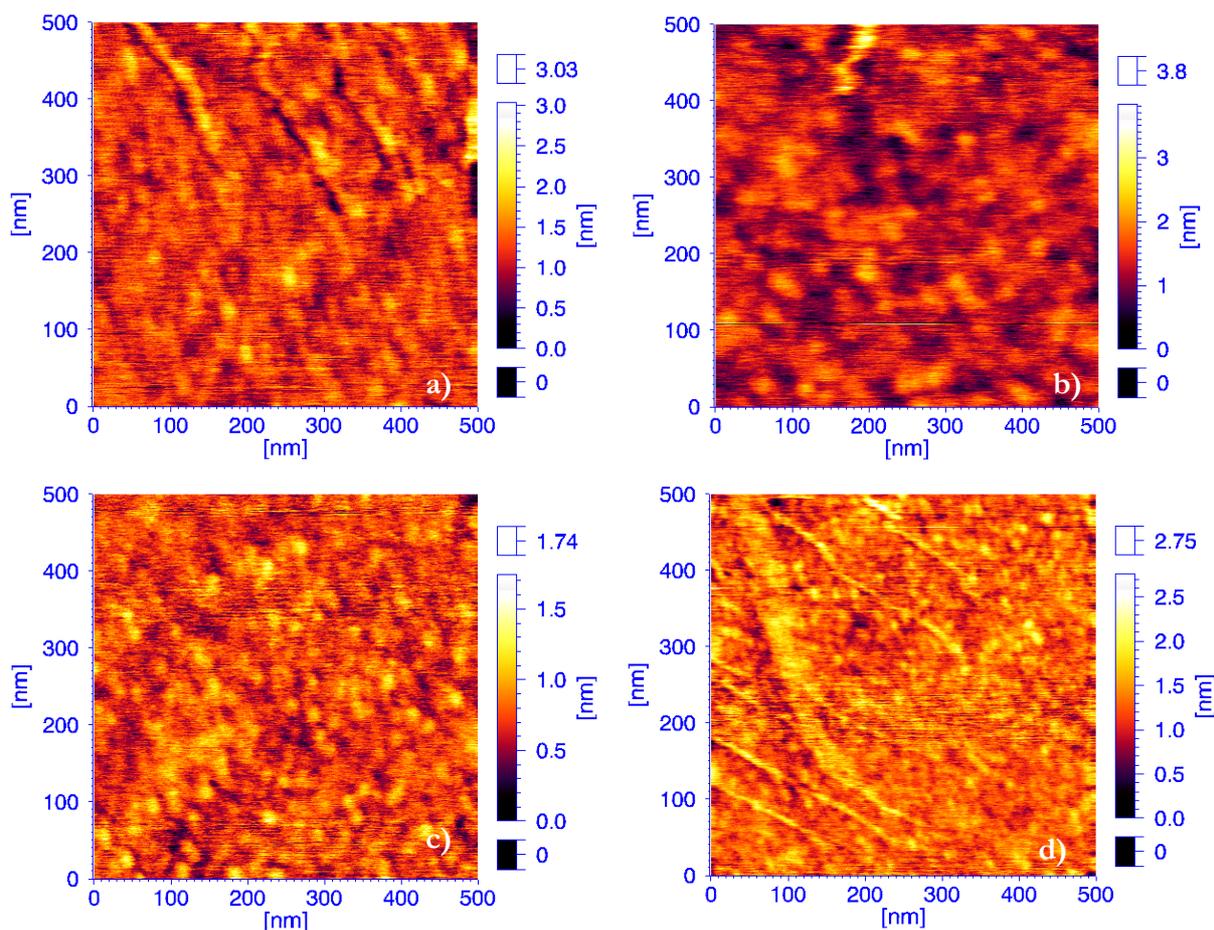
Einzelschichtdicke ist hierbei als optimal anzusehen. Je nach Anzahl der durchlaufenen Zyklen ergeben sich die Dicken der  $YO_x$ -Schichten als ganzzahlige Vielfache von 2.5nm. Die Herstellung der Schichten erfolgte durch Dr. T. Dimopoulos bei der Siemens AG, Erlangen.

Weitere Untersuchungen wurden am System  $Al_2O_3$  durchgeführt. Die Herstellung erfolgte in Göttingen in einer eigenen Sputteranlage [Luo01]. Wesentlicher Präparationsunterschied zu den  $YO_x$  Schichten ist, dass das  $Al_2O_3$ -System reaktiv aufgebracht wird. Dazu wird Aluminium in einer mit Sauerstoff angereicherten Argonatmosphäre aufgesputtert. Die Schichten unterliegen also, wie die metallischen Systeme, einem kontinuierlichen Wachstumsprozess. Die gefundenen Ergebnisse sollen im Weiteren mit schon früher durchgeführten Messungen am System  $IrO_2$  verglichen werden. Auch hier erfolgte die Herstellung durch reaktive Sputterdeposition [Pin02].  $IrO_2$  zeichnet sich dabei durch seine gute elektrische Leitfähigkeit in Gegensatz zu den isolierenden Systemen  $YO_x$  und  $Al_2O_3$  aus.

## 7.2 Rasterkraftmikroskopie und quantitative Auswertung

Die Aufnahmen der oxidischen Oberflächenmorphologien erfolgten hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften mit dem bereits vorgestellten Luft-AFM im Kontaktmodus. Wie schon bei den metallischen Schichten wurde auch hier zunächst durch Vergrößerung des Messausschnittes sichergestellt, dass die Messung keine Veränderungen an den Oberflächenmorphologien verursacht. Im Folgenden sollen zunächst die einzelnen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert werden. Mit Ausnahme der vergleichsmäßig dicken  $IrO_2$ -Schichten bedingen schon allein die geringen Schichtdicken der Oxide sehr schwach ausgebildete Strukturen und damit geringe Rauigkeiten. Trotz der teilweise schlechteren Bildqualitäten wird - wie auch bisher - aufgrund des schwer einzuschätzenden Signal-Rausch-Verhältnisses auf besondere Filterungen der Bilder, z.B. durch Hoch-, Tief- oder Bandpassfilter, verzichtet. Lediglich Linefits werden durchgeführt, um die vor allem bei AFM-Aufnahmen häufig linienweise auftretenden Ausreißer zu eliminieren. Dadurch ist gewährleistet, dass ein korrekter Eindruck der Morphologien vermittelt wird und keine Strukturdetails verloren gehen. Die quantitativen Analysen zur Ermittlung von Rauigkeit und Korrelationen können aber dennoch mit guter Qualität vorgenommen werden. Das als unkorreliert anzunehmende Rauschen hat bei der Berechnung der Autokorrelationsfunktion im Wesentlichen nur Einfluss bei Korrelationsradien in der Größenordnung der Pixelabstände. Bei nicht zu gering gewählter Auflösung, d.h. Strukturen die sich über eine Vielzahl von Pixeln ausdehnen, und moderater Rauschstärke können die Ergebnisse gut zur Auswertung herangezogen werden. Die Größe der Bildausschnitte wurde daher so gewählt, dass eine gute

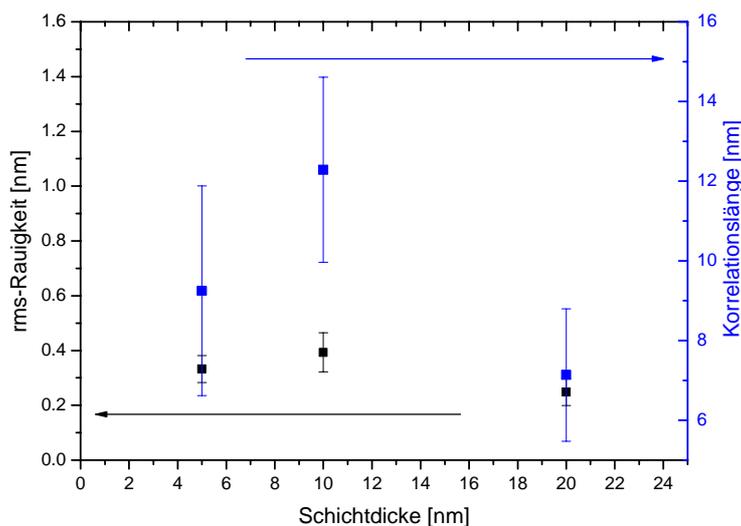
Auflösung aber auch eine gute Statistik bezüglich wiederkehrender Strukturen erreicht werden kann.



**Abb. 7.1** Oberflächentopographien von  $\text{YO}_x$ -Schichten, aufgenommen mit AFM. Als Bildausschnittsgröße wurden  $500\text{nm} \times 500\text{nm}$  gewählt. Die Bilder a)-c) zeigen Schichtdicken von 5nm, 10nm bzw. 20nm. Bild d) zeigt anhand einer weiteren Aufnahme der 20nm dicken Probe die schon teilweise in Bild a) zu erahrenden Hügelketten.

Abb. 7.1a-c zeigt eine repräsentative Auswahl der Aufnahmen von  $\text{YO}_x$  mit zunehmenden Schichtdicken. Als Bildausschnitte wurde Größen von  $500\text{nm} \times 500\text{nm}$  bei einer Auflösung von  $400 \times 400$  Pixel gewählt. Die Höhenskalierungen reichen von 1.75nm bis zu 3.8nm. Da die Bilder jedoch pixel- bzw. linienweise Störungen (Ausreißer) enthalten, ist diesen Werten nur begrenzt Bedeutung zuzumessen. Trotz der schwach ausgeprägten Struktur ist qualitativ erkennbar, dass es kaum zu schichtdickenabhängigen Veränderungen kommt. Bemerkenswert ist die auf der 20nm dicken Schicht (Abb. 7.1d) deutlich zu erkennende Hügelkette mit Ausläufern. Letztere treten auch auf der 5nm dicken Schicht (Bild a) auf und können damit als nicht allein schichtdickenabhängig eingestuft werden. Aufgrund ihrer in verschiedenen Formen auftretenden Ausbildungen sind sie ebenfalls nicht als Artefakt der Messung zu betrachten sondern als reale

Struktur. Um einen möglichst präzisen Aufschluss der Morphologie über die quantitative Analyse zu erlangen, wurden Bilder mit stark ausgeprägten Formationen von Ketten oder Kettenstücken aus den mathematischen Berechnungen ausgeschlossen. Damit ist gewährleistet, dass nur die zu beobachtende isotrope Grundstruktur analysiert wird. Der Einfluss der Hügelketten auf Autokorrelationsfunktion und Fouriertransformation ist aufgrund des lokalen Auftretens nicht mit überschaubarem Aufwand abzuschätzen.



**Abb. 7.2** rms-Rauigkeiten und Korrelationslängen für die untersuchten YO<sub>x</sub>-Schichten in Abhängigkeit der Schichtdicken. Das Verhältnis von Rauigkeit und Korrelationslänge von  $29.3 \pm 1.4$  bleibt für alle Dicken erhalten.

Abb. 7.2 zeigt aufgetragen die Rauigkeiten und Korrelationslängen der gemessenen YO<sub>x</sub> Schichten gegen deren Schichtdicke. Es ist zu beobachten, dass sich Rauigkeit und Korrelationslänge im Rahmen des Fehlers nur wenig verändern. Der große relative Fehler ist bedingt durch das schlechte Signal/Rausch Verhältnis der Messung. Die Betrachtung des relativen Verhältnisses zwischen Korrelationslänge und Rauigkeit variiert für die untersuchten Schichtdicken nur wenig und beträgt  $\zeta/\sigma = 29.2 \pm 1.4$ . Im Gegensatz zu dem für metallische Schichten zu beobachtenden Anstieg der Größen vor allem im Bereich geringer Schichtdicken, ist hier ein im Bereich des Fehlers konstantes Verhalten zu beobachten. Hierbei sind die absoluten Rauigkeitswerte mit Werten von 0.25nm bis 0.4nm unter Berücksichtigung des statistischen Fehlers gut in Übereinstimmung mit den Rauigkeiten der im Depositionsprozess darunter liegenden Schichten bzw. des Substrates<sup>57</sup>.

Die topographischen Aufnahmen der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten zeigen im Vergleich zu den YO<sub>x</sub>-Schichten nochmals verringerte Strukturmerkmale (Abb. 7.3). Auch die Morphologie zeigt eine

<sup>57</sup> Die rms-Rauigkeit der thermisch oxidierten Si-Wafer (SiO<sub>2</sub>) beträgt typischerweise 0.25nm [Hac03]

feinere Struktur, vor allem unter Berücksichtigung des schon kleiner gewählten Bildausschnittes von nur  $400\text{nm}\times 400\text{nm}$  im Vergleich zu  $500\text{nm}\times 500\text{nm}$  bei  $\text{YO}_x$ . Die vertikale Skalierung ist kaum unterschiedlich, allerdings ist eine Anpassung der maximalen Höhen aufgrund einzelner Ausreißer von Nöten. Dies ist an den von Null verschiedenen Spannweiten der Maximalbereiche der Höhenskalierung erkennbar.

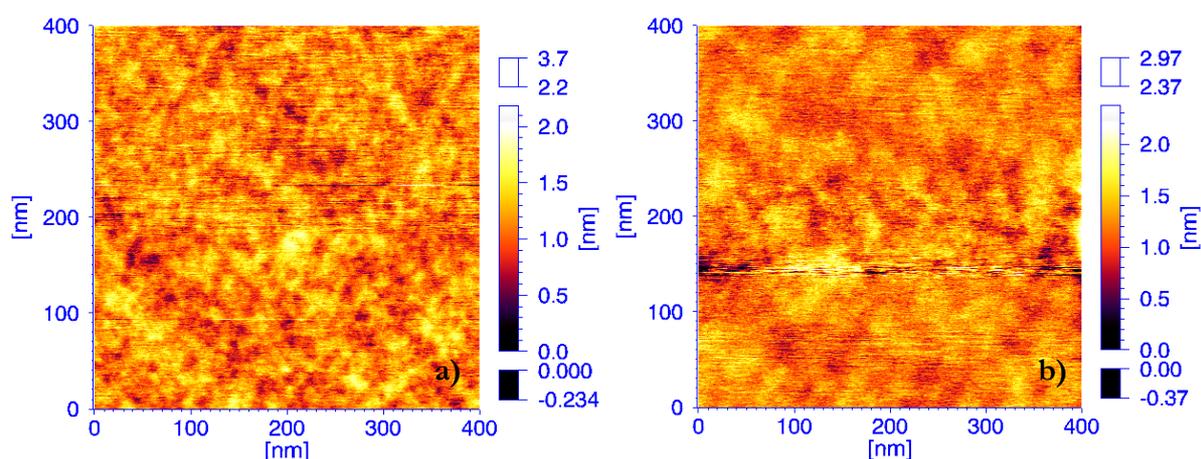


Abb. 7.3 Oberflächentopographien von reaktiv gesputterten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten mit Schichtdicken von 10 nm (a) und 16 nm (b). Die Bildausschnitte zeigen einen Bereich von  $400\text{nm}\times 400\text{nm}$ . Ein Vergleich mit den  $\text{YO}_x$ -Schichten zeigt ähnliche Rauigkeiten bei deutlich geringerer lateraler Strukturgröße (Achtung: Bildgröße dort  $500\text{nm}\times 500\text{nm}$ ). Darüber hinaus zeigen die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten weniger scharfe Strukturen. Die Ausbildung von hügelartigen Oberflächen ist trotz der deutlich größeren Schichtdicke noch nicht erfolgt.

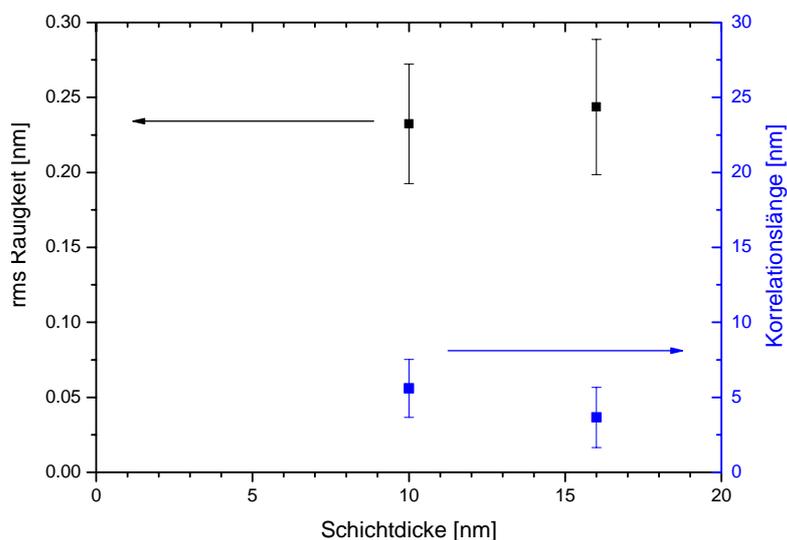


Abb. 7.4 rms-Rauigkeit und Korrelationslänge der untersuchten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten. Die Veränderungen der Rauigkeit sind aufgrund der Skalierung ( $0.00\text{nm}\dots 0.30\text{nm}$ ) und des Fehlers vernachlässigbar. Auch die Korrelationslängen sind kaum verändert.

Die über mehr als 15 Bilder und Probenpositionen gemittelten Werte für Rauigkeit und Korrelationslänge sind in Abb. 7.4 zusammengefasst. Es zeigt sich auch für dieses System, dass

eine nennenswerte Aufrauung nicht stattfindet. Auch die Änderungen der Korrelationslänge sollte aufgrund der sehr schwach ausgebildeten Struktur nicht allzu hoch bewertet werden.

Einen deutlichen Unterschied hierzu zeigen die bei Infineon<sup>58</sup> durch Sputterdeposition hergestellten IrO<sub>2</sub>-Schichten nicht allein wegen der deutlich vergrößerten Schichtdicke [Pin02]. Selbst im Vergleich zu metallischen Schichten ist hier bereits bei Schichtdicken von 90nm eine deutlichere Morphologie vorhanden.

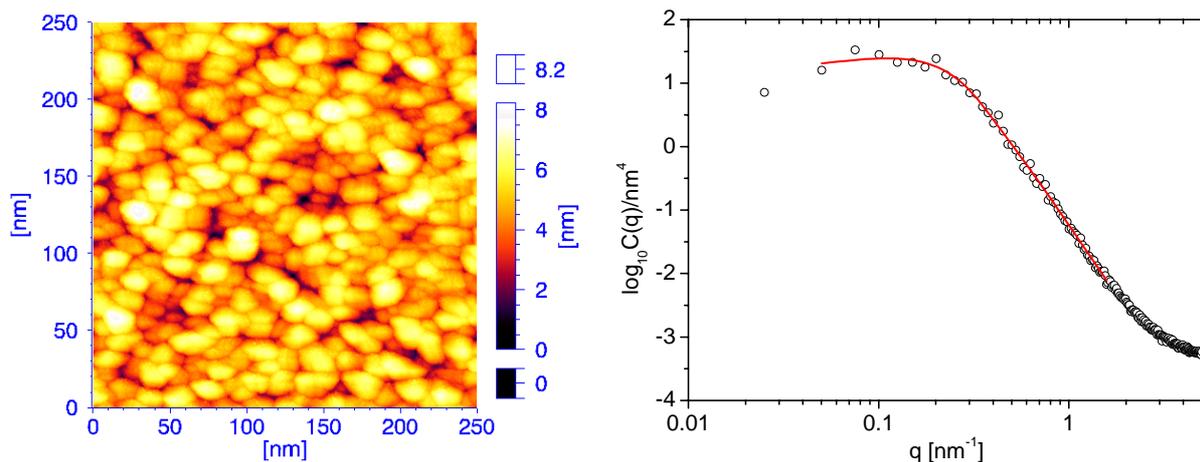


Abb. 7.5 Oberflächentopographie und Powerspektrum der 90nm dicken IrO<sub>2</sub>-Schicht. Die Rauigkeit beträgt 1.1nm, die Korrelationslänge ist 7.1nm. Der Fit an das Powerspektrum ergibt bei einer Wachstumsrate von 0.5nm/s Parameterwerte von  $D=0.036\text{nm}^2\text{s}^{-1}$  für die Rauschstärke und  $a_4=1.14\text{nm}^4\text{s}^{-1}$ ,  $\text{Chi}^2=0.004$

### 7.3 Diskussion und Vergleich der oxidischen Systeme

Die durch mehr kovalente Bindungen gekennzeichneten Oxide zeichnen sich vor allem durch einen präparationsbedingten Unterschied im Wachstumsverhalten aus. Dieser ist für die YO<sub>x</sub>-Schichten in der diskontinuierlichen Herstellung zu suchen. Im Gegensatz zu der metallischen Kokondensation, wird hier die Strukturierung an der Oberfläche durch verschiedene Prozesse erreicht. Damit kommt es nicht zu einer gleichmäßigen, nur durch zeitliche Unterbrechungen gekennzeichneten Oberflächenentwicklung. Das Zusammenspiel verschiedener glättender und/oder aufrauender Prozesse tritt nicht mehr nur zeitlich parallel sondern auch seriell auf. Nimmt man die zyklisch abwechselnden Präparationsschritte der YO<sub>x</sub>-Schichten als Anhaltspunkt, so kann dies schon Grund für eine kaum mit der Schichtdicke variierende Oberflächenmorphologie sein. Eine wachsende Rauigkeit tritt in dem betrachteten Bereich nicht auf, da die Strukturierung der Sputterdeposition durch den nachfolgenden Oxidationsschritt beeinflusst wird. Ist dieser derart, dass sich ausgebildete Strukturmerkmale gerade kompensieren, so werden die anfänglichen

<sup>58</sup> Infineon Technologies AG, Balanstr, München

Bedingungen für jeden Zyklus wieder übernommen. Damit könnten bei der Herstellung besonders glatter Schichten im Gegensatz zur kontinuierlichen reaktiven Sputterdeposition erhebliche Vorteile erlangt werden. Dass das Aluminiumoxidsystem hier eine glattere Oberfläche als die Yttriumoxidschichten aufweist mag auch an den geringen Schichtdicken liegen. Es ist zu beachten, dass die Rauigkeit der aufgebrauchten Schichten kaum von der des Substrats abweicht. Außerdem kommt es bei den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten nicht zu sichtbaren Aufwerfungen oder Korugationen (Riefen). Der Vergleich mit den ebenfalls reaktiv gesputterten, jedoch kristallinen Iridiumoxidschichten soll darauf hinweisen, dass oxidischen Systeme nicht zwangsläufig zu einer glatteren Oberflächenstruktur führen. Im Vergleich zu den metallischen amorphen ZrAlCu-Schichten zeigt sich bereits bei einer Schichtdicke von nur 90nm eine deutliche mesoskopische Strukturierung der Oberfläche. Für weitergehende Aussagen bezüglich der oxidischen Schichten müssten hier die entsprechenden Schichtdicken vergrößert werden.

## 8 ZUSAMMENFASSUNG

Das auf einer stochastischen Ratengleichung basierende Modell zum Wachstum amorpher Schichten und der daraus resultierenden Oberflächenmorphologie wurde zunächst auf dessen Geltungsbereich hin untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die Gültigkeit der Beschreibung durch die partielle Differentialgleichung eine obere Schichtdickengrenze aufweist. Diese befindet sich für die untersuchten amorphen ZrAlCu-Schichten im Bereich oberhalb von 500nm. Bei deutlich darüber liegenden Schichtdicken kommt es nicht zu dem erwarteten Sättigungsverhalten der Rauigkeit und der Strukturgröße, wie es die mathematisch-theoretische Modellierung voraussagt. Vielmehr konnte gezeigt werden, dass auch bei Schichtdicken oberhalb von 1000nm ein Hügelwachstum auftritt, das durch weitere Ausprägung der lateralen und vertikalen Struktur sowie gleichzeitiger Überstrukturbildung gekennzeichnet ist.

Der Zusammenbruch der Beschreibung durch das Kontinuumsmodell tritt auf, obgleich die Güte der Simulationen für kleine und mittlere Schichtdicken deutlich gezeigt hat, dass die wesentlichen Parameter zur Beschreibung gefunden wurden. Dabei ist der Satz von Funktionaltermen mit den zugehörigen Parametern als ebenso minimal wie physikalisch deutbar anzusehen. Erweiterungen der mathematischen Beschreibung ohne Rücksicht auf physikalische Deutbarkeit erlauben zwar unbegrenzte Anpassungsmöglichkeiten, andererseits erfordern ausgeprägte Oberflächenstrukturen aber auch die Wertung dreidimensionaler Effekte, wie Defekte, Überhänge und stärker ausgeprägte Steigungen. Letztere können dabei je nach Größenordnung nur durch eine entsprechende Erweiterung der Beschreibung zu höheren Ordnungen berücksichtigt werden. Um eine Oberfläche auch mit Überhängen und beliebigen Steigungen ohne das Auftreten von Infinitäten modellieren zu können, müsste deren Beschreibung vollständig in einem lokalen Koordinatensystem ohne Grundfläche, d.h. ohne Monge-Parametrisierung, erfolgen. Einschränkungen oder Artefakte aufgrund der gewählten Simulationszellengrößen können im Wesentlichen ausgeschlossen werden. Obwohl sich aufgrund der periodischen Randbedingungen Strukturdetails mit der kleinsten anzunehmenden Wellenlänge (entsprechend der Bildausschnittsgröße) zeigen, haben Ergebnisse an variierten Systemgrößen keine signifikanten Unterschiede im Rahmen der numerischen Integrationen geliefert.

Für die aus variierten Zusammensetzungen bestehenden Doppel- und Dreifachschichten können sowohl in Bezug auf das tatsächliche Wachstum aber auch hinsichtlich der Behandlung durch das Kontinuumsmodell neue Details beobachtet werden. Das Wachstum einer neuen oder

veränderten Schicht auf einer bereits strukturiert vorhandenen Unterlage ist wesentlich durch die vorgegebene Struktur geprägt, vor allem in den Frühstadien. Zunächst erfolgt eine Anpassung der Rauigkeit an die neuen Gegebenheiten. Mit zunehmender Bedeckung verschwinden dann zunächst hochfrequente und später niederfrequente Strukturmerkmale. Die Auswertung der Leistungsspektren der rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen bestätigt damit zunächst die Beschreibung von Villain für das Wachstum reiner Systeme im Fourierraum. Die daraus für Systeme mit variierter Gewichtung der Oberflächenprozesse abgeleitete Darstellung von Mayr et al. kann auf die hier untersuchte Systemvariation angewendet werden: Die Auflagenschicht gibt nicht lediglich Ihre eigene Struktur wieder, sondern zunächst auch die der bereits vorhandene Unterlage. Deren Einfluss wird mit zunehmender Dicke der Auflage verringert, wobei die mathematische Beschreibung ebenfalls darstellt, dass kurzwellige Strukturmerkmale (große  $q$ -Vektoren) schneller abklingen als langwellige. Der damit in Zusammenhang stehende Übergang führt schließlich zu einer der reinen Schicht entsprechenden Morphologie, wobei nichtlineare Effekte eine erhöhte Rauigkeit aufgrund der gegebenen Anfangsbedingungen (Struktur der Unterlage) hervorrufen. Die relative Weiterentwicklung der Rauigkeit entspricht dabei der einer vollständig rein aufgewachsenen Schicht, wobei nicht die Dicke der Auflageschicht sondern die gesamte Schichtdicke inklusive der Unterlage als relevante Größe anzusehen ist. Diese Eigenschaft ist vor allem für die Herstellung dicker Schichten und für durch zeitliche Pausen unterbrochene Deposition von Bedeutung. Ohne Variation der Zusammensetzung wird das Wachstum der Schicht hinsichtlich der Oberflächenmorphologie nach einer Unterbrechung also direkt weitergeführt. Diesbezüglich sind die Ergebnisse konform mit der Beschreibung der Wachstumsvorgänge im Fourierraum durch Mayr.

Für die Evolution der Morphologie in der mathematischen Beschreibung durch das Kontinuumsmodell müssen zwei Bereiche unterschieden werden: Das der Änderung der Wachstumsparameter folgende frühe Wachstumsstadium kann nicht allein durch physikalische Vorgänge beschrieben werden. Vielmehr kommt es zunächst zu einem mathematischen Artefakt der Modellbeschreibung aufgrund der plötzlich wechselnden Prozessgewichtung. Allgemein gilt, dass das Wachstum mit dem Bestreben des Systems erfolgt, ein möglichst stationäres Gleichgewicht zwischen allen Prozessen zu etablieren, die die Teilchendeposition modellieren. Aufgrund der kontinuierlichen Beschreibung bedeuten damit Veränderungen der Wachstumsparameter nicht nur neue Stabilitätskriterien für die neu hinzukommende Schicht sondern auch für die bereits mit den vorherigen Parametern modellierte Unterlage. Daher tritt selbst unter einer ganzflächig homogenen Wachstumsrate, entsprechend einer absolut gleichmäßigen Bedeckung, eine Evolution der Morphologie auf, wie anhand der Simulationen ohne Depositionsrauschen gezeigt wurde. Aufgrund der mathematischen Darstellungsweise ist

eine Superposition zwischen den reinen Oberflächenprozessen (Diffusion) und der eigentlichen Teilchendeponation nicht gegeben; die Vorgänge sind also nicht unabhängig voneinander behandelbar. Ein direkter Vergleich mit dem experimentellen Rauigkeitsübergang kann daher für die Frühstadien des Systemwechsels so nicht erfolgen.

Das Bestreben des Systems, einen räumlich stationären Zustand zu erreichen, erlaubt aber dennoch eine gute Modellierung der experimentell gefundenen Morphologieveränderung. Dies sowohl für den Übergang vom System ZrAlCu zum System ZrAl als auch in umgekehrter Reihenfolge. Die Veränderungen der lateralen Strukturgröße und der Rauigkeit können für die Spätstadien des Wachstums der neuen Schicht (ab ca. 120nm Schichtdicke der Auflage) modelliert werden. Hierbei ist insbesondere durch die ortsfeste Position der Simulation darstellbar, wie die verschiedenen Strukturgrößen der Basisschicht (ZrAlCu) unter der Auflage verschwinden. Wenngleich also die plötzliche Änderung der Wachstumsparameter Nichtgleichgewichtszustände hervorruft, kommt es dennoch zu einer Stabilisierung und den zu erwartenden Änderungen.

Die Betrachtung der oxidischen Schichten reiht sich an die Ergebnisse der metallischen Schichten an. Die Auswertungen der dünnen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten zeigen trotz äußerst geringer Strukturen einen leichten Anstieg der Rauigkeit mit der Schichtdicke. Die Herstellung der Schichten mittels reaktiven Sputterns kann als kontinuierlicher Prozess eingeordnet werden, entsprechend der Kokondensation durch Elektronenstrahlverdampfen. Diesbezüglich müssen die Auswertungen der  $\text{YO}_x$  Schichten eine gesonderte Stellung einnehmen. Die hier zu beobachtende Evolution ist kaum schichtdickenabhängig, was durch die unterschiedliche Präparationsmethode erklärt werden kann. Die Herstellung mit einer zyklischen aber diskreten Abfolge von Deposition und Oxidation ist für die Evolution der Oberflächenstruktur entscheidend. Das Wachstum des reinen Yttriums würde im Prinzip einen einzigen kontinuierlichen Prozess darstellen. Die Oberflächenstrukturierung erfolgt jedoch im Zusammenspiel mit der anschließenden Plasmaoxidation. Da dieser Prozess eine eigene Strukturbildung bedingt und nach jeder Yttrium-Deposition neu stattfindet, ändern sich die strukturellen Anfangsbedingungen für den nächsten Zyklus nicht bzw. nur in geringstem Maße. Um ein modellhaftes Verständnis für diese Bedingungen zu erlangen, müsste sowohl die reine Sputterdeposition als auch die Plasmaoxidation im Rahmen der kontinuierlichen Beschreibung parametrisiert werden. Im Gegensatz zu den Doppellagen ist es hierfür jedoch nicht ausreichend, für den Grenzfall dicker Auftragschichten befriedigende Ergebnisse zu erlangen. Vielmehr ist der detailgenaue Übergang zwischen den Depositions- und Oxidationsvorgängen von Interesse. Die modellhafte Beschreibung von Ionenstrahlexperimenten kann zu der Annahme führen, dass dabei der Übergang von der

Deposition zur Oxidation durch das Modell deutlich besser beschreibbar ist als der nachfolgende umgekehrte Vorgang. Die Oxidation kann als auf die bereits vorhandene Oberfläche wirkender Prozess angesehen werden, erlaubt also eine plötzliche Änderung der Wachstumsparameter. Wie schon bei den Doppellagen, ist dagegen die Deposition eines variierten Systems (hier reines Yttrium auf Yttriumoxid) im Wesentlichen ein neuer Wachstumsprozess mit Wechselwirkung zu der bereits vorhandenen Unterlage. Aufgrund der geringen Auflagedicken sind diese aber für eine Strukturbeschreibung als erheblich anzusehen. Der deutlich höhere Energieeintrag der Sputterdeposition im Vergleich zu thermisch verdampften Materialien kann jedoch eine stärkere Involvierung der Unterlage ggf. rechtfertigen.

Eine hinreichende Darstellung selbst komplexerer Wachstums- und Herstellungsbedingungen kann also je nach Anforderung im Rahmen einfacher Modelle erreicht werden. Zur Modellierung sehr detaillierter Vorgänge sind jedoch komplexere Modelle oder zumindest differenziertere mathematische Algorithmen bereitzustellen. Dennoch ist es möglich, eine gute Vorhersage der experimentell zu erwartenden Morphologien selbst für komplexe Multilagen über einen Schichtdickenbereich von mehr als drei Größenordnungen zu erreichen.

## 9 ANHANG A: SPITZENÄTZEN

Da der Herstellung von geeigneten STM-Spitzen ein hoher Stellenwert in der Güte der Messergebnisse zukommt, soll hier eigens auf die Prozessierung eingegangen werden. Für die im UHV-STM eingesetzten Wolframspitzen ist ein nasschemischer Prozess für unsere Bedingungen als ideal anzusehen. Hierbei werden aus Wolframdraht entsprechender Dicke mit Hilfe einer einmolaren KOH-Lösung unter 6V Wechselspannung<sup>59</sup> Spitzen geätzt. Der Fertigungsprozess entspricht in Grundzügen den Empfehlungen der Herstellerfirma des Tunnelmikroskopes [Omi98].

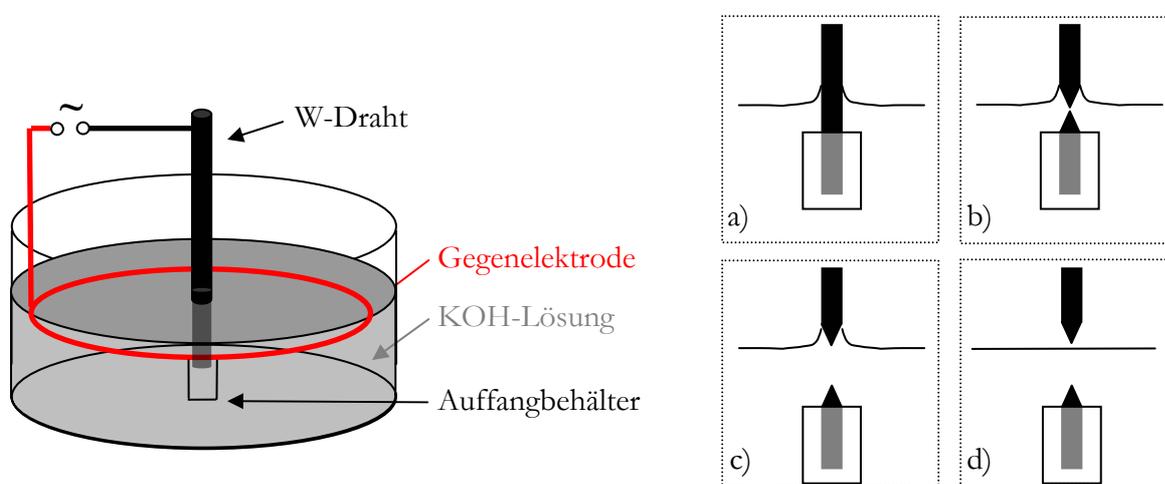


Abb. 9.1 Aufbau für das Ätzen von Wolframspitzen. a) Der Wolframdraht wird ca. 1mm oberhalb des Keramikröhrchens eingetaucht (a). Nur in dem freien Bereich findet der Ätzprozess statt, es bilden sich zwei Spitzen (b). Die untere Spitze reißt ab (c). Dort stoppt der Ätzprozess, da kein elektrischer Kontakt mehr vorhanden ist. An der oberen Spitze geht der Prozess so lange weiter, bis der Flüssigkeitsfilm abreißt (d).

Als Ätzelektrode wirkt neben dem Wolframdraht ein konzentrisch angeordneter Draht aus Edelstahl<sup>60</sup>. Zunächst wird der Wolframdraht auf einer Länge von ca. 15mm kurzzeitig oberflächlich geätzt, um Verunreinigungen zu entfernen und später einen optimalen elektrischen Kontakt zu gewährleisten. Das Drahtende von ca. 5mm Länge wird in ein mit Kerzenwachs gefülltes Keramikröhrchen eingeführt um hier ein Angreifen der Lösung zu verhindern. Für den eigentlichen Ätzprozess wird der Draht gerade soweit eingetaucht, dass sich oberhalb des Keramikröhrchens ca. 1mm freier Draht in der Lösung befindet. Mit Hilfe eines im Stromkreis befindlichen Messgerätes wird ein anfänglicher Ätzstrom von ca. 300mA als Referenz für die Eintauchtiefe festgestellt. Der Prozess erzeugt zwei Spitzen mit unterschiedlichen

<sup>59</sup> 50Hz

<sup>60</sup> V2a

Charakteristiken (Abb. 9.1 a-d). Diese werden vor dem Einbau in die für das STM vorgesehenen Spitzenhalterungen in heißem destilliertem Wasser gereinigt, um durch den Ätzprozess entstandene Verunreinigungen, wie z.B. Salzkristalle zu entfernen.

## 10 ANHANG B: RAUIGKEITSMODELLE

Im Folgenden sollen einfache Modelle zur Rauigkeitsentwicklung wie auch zur Ausformung von Hugelstrukturen vorgestellt werden.

### 10.1 Das Wachstum einer Monolage

Zum Verständnis des Schichtwachstums sollen die Frühstadien der Deposition kurz theoretisch auf Ihre Rauigkeitsentwicklung untersucht werden. Hierzu soll vereinfachend ein Lagenwachstum angenommen werden; jede Monolage bildet sich vollständig aus bevor die nächste begonnen wird. Ausgangspunkt der Betrachtung sei eine glatte Oberfläche, d.h. eine rms-Rauigkeit<sup>61</sup>  $\sigma = 0$ . Die Oberfläche sei so in  $N$  identische Teilflächen aufgeteilt, dass ein auftreffendes Teilchen genau eine Teilfläche besetzt. Mit voranschreitender Deposition werden also nach und nach alle Teile besetzt, bis es zur Ausbildung einer Monolage gekommen ist. Während der Deposition sei  $m$  die Anzahl der schon okkupierten Flächen,  $0 \leq m \leq N$ .

Für die Berechnung der mittleren Rauigkeit  $\sigma$  der Oberfläche wird nun angenommen, dass alle auftreffenden Teilchen die gleiche mittlere Höhe  $\langle h \rangle_s$  und die gleich mittlere quadratische Höhe  $\langle h^2 \rangle_s$  bezogen auf die effektive Grundfläche aufweisen<sup>62</sup>. Hierbei ist

$$\langle x \rangle := \frac{\int x dA}{\int dA} \quad (10.1)$$

Sollten Teilchen mit verschiedenen Eigenschaften vorhanden sein, so kann durch Bildung von virtuellen Pärchen oder Gruppen eine Teilchensorte mit identischen Eigenschaften gewonnen werden. Diese virtuellen „mittleren“ Teilchen genügen dann den Anforderungen. Die mittlere Höhe  $\langle h \rangle$  der gesamten Oberfläche sowie die mittlere quadratische Höhe  $\langle h^2 \rangle$  lassen sich also wie folgt ausdrücken:

$$\langle h \rangle = \frac{m}{N} \langle h \rangle_s \quad (10.2)$$

$$\langle h^2 \rangle = \frac{m}{N} \langle h^2 \rangle_s = \frac{\langle h \rangle}{\langle h \rangle_s} \langle h^2 \rangle_s \quad (10.3)$$

<sup>61</sup> rms: root mean square

<sup>62</sup> Der Index S steht hierbei für Single

Damit berechnet sich die rms-Rauigkeit zu:

$$\sigma^2 := \langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2 = \frac{\langle h^2 \rangle_s}{\langle h \rangle_s} \langle h \rangle - \langle h \rangle^2 \quad (10.4)$$

Um das Wachstum mit dem bekannten Parameter der Schichtdicke  $d$  zu beschreiben wird dieser trotz noch nicht vollständiger ausgebildeter Abdeckung durch die Definition  $d := \langle h \rangle$  gewonnen. Ebenso gut könnte die Depositionszeit  $t$  unter Annahme einer konstanten Depositionsrate als Parameter dienen, würde die Betrachtung jedoch lediglich komplizierter gestalten. Es ergibt sich also eine Rauigkeitsentwicklung

$$\sigma(d) = \sqrt{d(\Delta - d)} = \Delta \sqrt{\frac{d}{\Delta} \left(1 - \frac{d}{\Delta}\right)}, \quad 0 \leq d \leq \langle h \rangle_s \quad (10.5)$$

wobei  $\Delta := \frac{\langle h^2 \rangle_s}{\langle h \rangle_s}$ . Diese Größe ist von der Form der Teilchen aber nicht von deren effektiven

Oberflächenausnutzung abhängig, da sich diese nach (10.1) herauskürzt. Wohl aber hängt  $\langle h \rangle_s$  als eigenständige Größe von der Fläche ab.

Form	$\Delta$	$\langle h \rangle_s$
Quader (Höhe $R$ , volle Bedeckung)	$R$	$R$
Halbkugeln (Radius $R$ , quadratisch angeordnet)	$\frac{3}{4}R$	$\frac{\pi}{6}R$
Halbkugeln (Radius $R$ , dichtest gepackt)	$\frac{3}{4}R$	$\frac{\pi}{3\sqrt{3}}R$
Halbkugeln (Radius $R$ , vollständig umlagert)*	$\frac{3}{4}R$	$\frac{2}{3}R$

**Tabelle 10.1**  $\Delta$  und  $\langle h \rangle_s$  für ausgewählte Formen. \*) Hierbei handelt es sich um eine rein theoretische Berechnung für eine Fläche von Halbkugeln, deren jeweilig belegte Grundfläche  $\pi R^2$  ist.

Tabelle 10.1 soll als Übersicht dienen. Allgemein gilt wegen  $\sigma^2 \geq 0$  auch  $\Delta \geq \langle h \rangle_s$ . Im Frühstadium des Wachstums einer Monolage, also für  $d \ll \langle h \rangle_s$ , ergibt sich eine Rauigkeitsentwicklung

$$\sigma_{low} \propto d^{1/2} \quad (10.6)$$

d.h. der Rauigkeitsexponent ist  $\alpha = \frac{1}{2}$ . Aufgrund der von Gleichung (10.5) gegebenen Abhängigkeit erhält man sofort, dass unabhängig von  $\Delta$  die Krümmung des Graphen  $\sigma(d)$  kleiner gleich Null ist:  $\sigma''(d) \leq 0$ . Diese bedeutet, dass  $\alpha \leq \frac{1}{2}$  bleibt, da die Steigung nicht zunehmen kann.

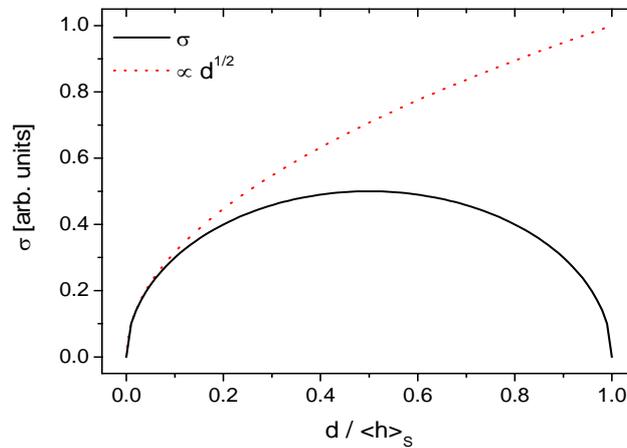


Abb. 10.1 Graphische Darstellung der Rauigkeitsentwicklung für den einfachsten Fall einer aus Quadrern der Kantenlänge 1 aufwachsenden Monolage.

Für  $d = \langle h \rangle_s$  erhält man als Grenzwert der Schichtraugigkeit den Rauigkeitswert des einzelnen Teilchens:

$$\sigma_{Monolage} = \sigma_s = \sqrt{\langle h^2 \rangle_s - \langle h \rangle_s^2} \quad (10.7)$$

Ein Maximum für den Rauigkeitswert  $\sigma(d)$  erhält man unter der Bedingung

$$2d = \Delta \quad (10.8)$$

Ist jedoch  $\Delta \geq 2\langle h \rangle_s$ , d.h. nach Definition  $\langle h^2 \rangle_s \geq 2\langle h \rangle_s^2$ , so kommt es nicht zum Auftreten eines Rauigkeitsmaximums während des Wachstums einer Monolage.

## 10.2 Mittlere Oberflächenkrümmung und Grenzwinkel

Ein weiteres Kriterium zu Beurteilung von Oberflächenmorphologien ist das Verhältnis des mittleren Krümmungsradius der Hügel zur gemessenen Korrelationslänge oder zu den in Mittel sichtbaren Hügelradien [Gey97]. Anhand von Berechnungen analog zu den Überlegungen von Kapitel 10.1 kann die Rauigkeit einer von gleichartigen Kugelsegmenten belegten Oberfläche berechnet werden. Die wesentlichen Größen sollen anhand einer Querschnittsdarstellung (Abb. 10.2) dargestellt werden. Zur Vereinfachung der Berechnung werden drehsymmetrische Kegelsegmente vorausgesetzt, die in alle Richtungen aneinandergrenzen. Obwohl eine solche Anordnung praktisch nicht möglich ist, kann damit eine gute Approximation erreicht werden.

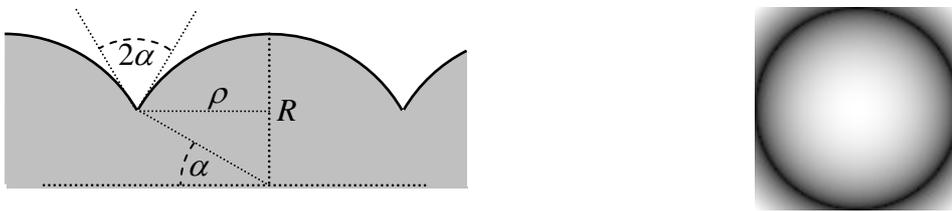


Abb. 10.2 Links: Geometrische Skizze zum Zusammenhang zwischen Rauigkeit  $\sigma$ , messbarem Hügelradius  $\zeta$  und Grenzwinkel  $\alpha$ . Rechts: Topographie (Ansicht von oben) des Modells.

Der Gleichung (10.1) folgend, können die Größen  $\langle h \rangle_s$  und  $\langle h^2 \rangle_s$  in Abhängigkeit des Winkels  $\alpha$  mit Hilfe von Kugelkoordinaten berechnet werden. Als zu betrachtende Grundfläche wird entsprechend  $A = \pi\rho^2 = \pi R^2 \cos^2 \alpha$  gewählt.

$$\Delta = \frac{3}{4} R \cdot \frac{1 - \sin^4 \alpha}{1 - \sin^3 \alpha}, \quad \langle h \rangle_s = \frac{2}{3} R \cdot \frac{1 - \sin^3 \alpha}{\cos^2 \alpha} \quad (10.9)$$

Für  $\alpha = 0^\circ$  ergeben sich daraus die in Tabelle 10.1\* eingetragenen Werte. Für eine vollständig bedeckte Oberfläche berechnet sich die Rauigkeit zu

$$\sigma^2 = \Delta \cdot \langle h \rangle_s - \langle h \rangle_s^2 \quad (10.10)$$

Hierdurch lässt sich zeigen, dass das Verhältnis von Rauigkeit zu messbarem Hügelradius beschreibbar ist durch

$$\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^2 = \frac{1 + \sin^2 \alpha}{2 \cos^2 \alpha} - \frac{4}{9} \cdot \frac{(1 - \sin^3 \alpha)^2}{\cos^6 \alpha} \quad (10.11)$$

Diese Abhängigkeit ist in Abb. 10.3 graphisch dargestellt. Für den Bereich bis  $\alpha=80^\circ$  lässt sich der Verlauf gut durch folgende Funktion darstellen:

$$\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^2 \approx b + \frac{a-b}{1 + \left(\frac{\alpha}{\alpha_0}\right)^p} \quad (10.12)$$

Die zugehörigen Parameter sind in der Tabelle von Abb. 10.3 eingetragen. Hierfür kann eine einfache Umkehrfunktion und damit der Grenzwinkel berechnet werden.

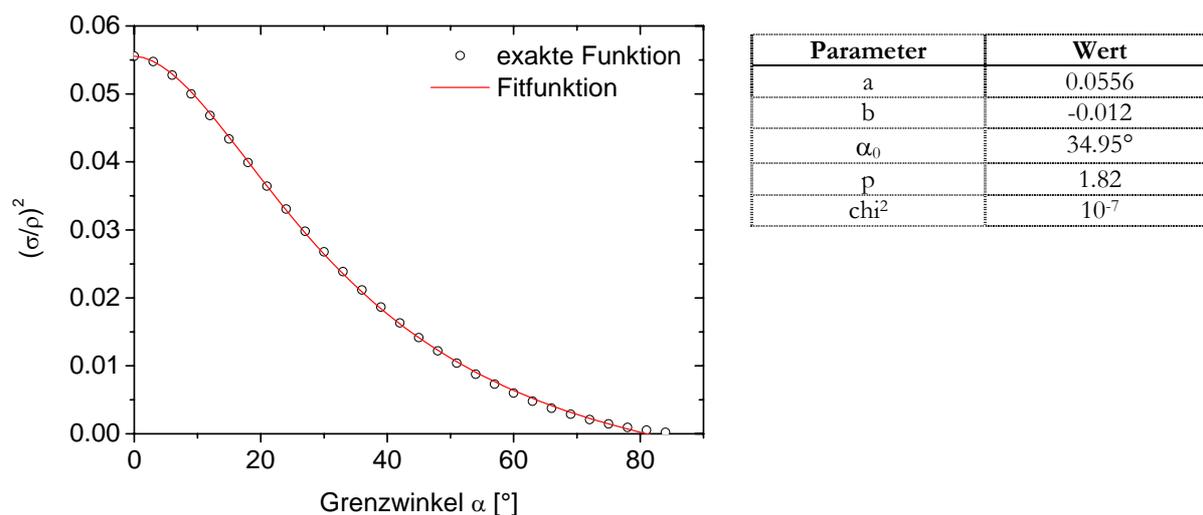


Abb. 10.3 Graphische Darstellung der Gleichung (10.11) und (10.12) mit den zugehörigen Parameterwerten.

Um eine Abschätzung über den Fehler aufgrund der Wahl der Grundfläche zu geben, wurde anhand der Gleichung (10.10) und der Werte aus Tabelle 10.1 ein Vergleich der Rauigkeit für die dichtest gepackte (D) und die vollständig umlagerte (V) Geometrie errechnet. Es ergibt sich:

$$\sigma_D = 0.296 R \text{ und } \sigma_V = 0.236 R \quad (10.13)$$

Es ergibt sich also ein relativer Fehler von 20% für  $\alpha=0^\circ$ . Da sich jedoch für  $\alpha=90^\circ$  unabhängig von der Geometrie eine Rauigkeit von Null berechnet, kann der Fehler als linear mit  $\alpha$  abnehmend betrachtet werden. Darüber hinaus muss auch der Zusammenhang zwischen der

Korrelationslänge  $\zeta$  und dem messbaren Hügelradius  $\rho$  neu betrachtet werden. Die Modellierung der Oberfläche durch in alle Richtungen aneinandergrenzende Halbkugeln, wie in Abb. 10.2 dargestellt, erfüllt nicht die Bedingung einer gaussförmigen Höhenverteilung nach Rassigni [Ras82]. Numerische Berechnungen zeigen, dass der messbare Hügelradius um einen Faktor von drei größer als die Korrelationslänge ist, die sich aus der Autokorrelationsfunktion bestimmt. Diesem Umstand kann also durch die Anpassung  $\rho = 3\zeta$  Rechnung getragen werden.

## 11 ANHANG C: RAUIGKEITSMODIFIKATION DURCH SPITZENGEOMETRIE

Im Allgemeinen ist bekannt, dass STM-Messungen nur eine begrenzte Darstellung der Oberfläche ermöglichen. Die damit verbundenen Fehler bei der Rauigkeitsbestimmung können aber nicht nur zu negativen, sondern auch zu positiven Abweichungen führen. Den Messungen zu Grunde gelegt wird ein planes zweidimensionales Raster  $(x,y)$ , wobei jedem Rasterpunkt eine Höhe  $z$  zugeordnet wird. Aufgrund der von oben herangeführten Spitze zählt dabei immer nur der höchste Wert der einem Rasterpunkt zugeordnet werden kann (Abb. 11.1).

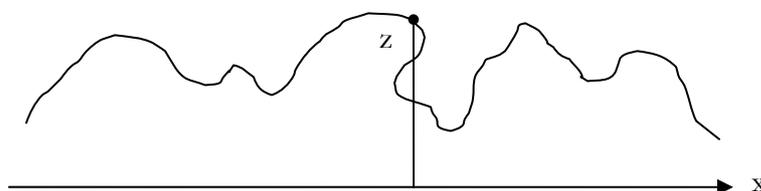


Abb. 11.1 Abtasten der Oberflächeninformation. Überhänge können nicht durch das STM dargestellt werden. Ebenso macht aber die Definition der rms-Rauigkeit nur Sinn, insofern ein planares Raster zugrunde gelegt werden kann.

Darüber hinaus bedingt der endliche Öffnungswinkel der Spitze (Abb. 11.2) im Allgemeinen eine zu gering gemessene Rauigkeit. Dies ergibt sich schon aus der Tatsache, dass z.B. Gräben nicht beliebig tief gemessen werden können, wenn deren Öffnungswinkel kleiner ist als derjenige der Spitze. Außerdem stellt sich durch den quantenmechanisch bestimmten Abstand zwischen Spitze und Oberfläche ein weiterer Verlust von kurzwelligigen Oberflächeninformationen ein. Dies würde ebenso eine geglättete Darstellung der Topographie hervorrufen. Vor allem für turmartige Strukturen jedoch kann sich unter gewissen Voraussetzungen eine durch die Messmethode erhöhte Rauigkeit berechnen lassen.

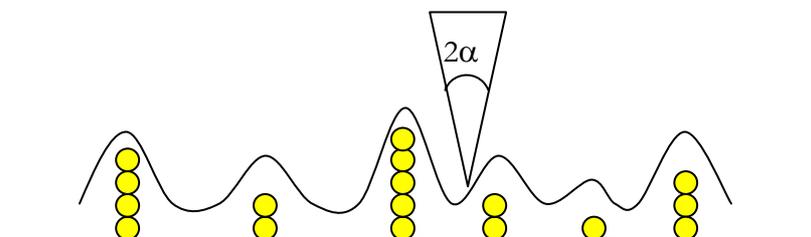


Abb. 11.2 Atomare Tower-Strukturen auf einer glatten Oberfläche. Das Abrastern geschieht mit einer Spitze vom Öffnungswinkel  $2\alpha$ . Die von der Spitze abgefahrene Rasterlinie soll nur schematische Darstellung dienen.

Um diesen Umstand genauer zu untersuchen, soll anhand einer einfachen eindimensionalen Struktur die tatsächliche Rauigkeit mit der durch STM-Messung gewonnenen verglichen werden. Hierzu stelle man sich eine periodische Struktur mit Periodenlänge  $L$  vor, die eine turmartige Erhöhung aufweist (Abb. 11.3). Durch das Abrastern mit der STM-Spitze kommt es nun an den Flanken der Erhöhung zur Ausbildung einer Rampe, deren Öffnungswinkel genau dem halben Öffnungswinkel der Spitze entspricht, insofern eine isotrope, dreiecksförmige Spitze vorausgesetzt wird. Daher wird eine Abweichung von der tatsächlichen Rauigkeit gemessen.

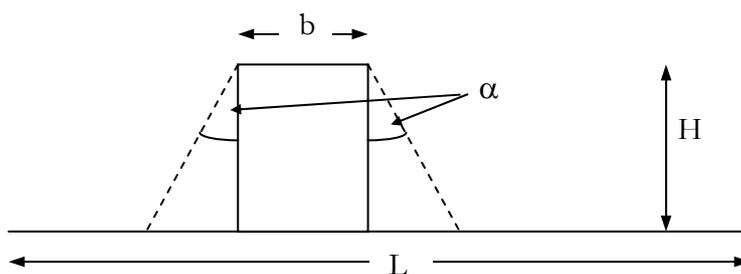


Abb. 11.3 Eine periodische Struktur der Länge  $L$  weist eine turmartige Erhöhung der Höhe  $H$  und Breite  $b$  auf. Aufgrund des endlichen Öffnungswinkels der Spitze (Abb. 11.2) kommt es zu seitlichen Abschattungseffekten. Diese können sowohl eine messtechnische Glättung als auch Aufrauung bringen.

Die weitere Beschreibung soll unter zu Hilfenahme des Bedeckungsgrades  $\chi$  und Abschattungsgrades  $\gamma$  dargestellt werden.

$$\chi := \frac{b}{L}, \quad \gamma := \frac{2H \tan \alpha}{L} \quad (11.1)$$

Hierbei ist zu beachten, dass  $0 < \chi \leq 1$  und  $0 < \gamma \leq 1$  gelten muss, da die Abschattung links und rechts von der Erhöhung zu finden ist. Außerdem soll gelten, dass sich Abschattungsbereiche nicht überschneiden, d.h.

$$\chi + \gamma \leq 1 \quad (11.2)$$

Diese Einschränkung ist allerdings nur für die Beschreibung der durch das STM gemessenen Rauigkeit von Bedeutung.

## 11.1 Tatsächliche Rauigkeit

Die tatsächliche (Reale) rms-Rauigkeit  $\sigma_r$  berechnet sich nach Definition zu:

$$\sigma_R^2 = \langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2$$

$$\langle h \rangle := \frac{1}{L} \int_0^L h \, dx, \quad \langle h^2 \rangle := \frac{1}{L} \int_0^L h^2 \, dx \quad (11.3)$$

Da die reale Höhe außerhalb der Erhöhung verschwindet, gilt:

$$\langle h \rangle = \frac{H \cdot b}{L} = \chi H, \quad \langle h^2 \rangle = \frac{H^2 \cdot b}{L} = \chi H^2 \quad (11.4)$$

Die Rauigkeit der Struktur beträgt also

$$\sigma_R = H \sqrt{\chi(1-\chi)} \quad (11.5)$$

## 11.2 Rauigkeit durch STM-Messung

Durch die seitlichen Flanken verändert sich hier die Berechnung der Integrale in (11.3). Führt man diese abschnittsweise und mittels einer Geradengleichung für  $h(x) = x/\tan \alpha$  durch, so erhält man:

$$\langle h \rangle = \frac{H \cdot b + H^2 \tan \alpha}{L} = H \left( \chi + \frac{\gamma}{2} \right)$$

$$\langle h^2 \rangle = \frac{1}{L} \left( H^2 \cdot b + \frac{2}{3} H^3 \tan \alpha \right) = H^2 \left( \chi + \frac{\gamma}{3} \right) \quad (11.6)$$

Die durch STM-Messung bestimmte rms-Rauigkeit  $\sigma_M$  beträgt damit

$$\sigma_M = H \sqrt{\chi(1-\chi) + \gamma \left( \frac{1}{3} - \chi - \frac{\gamma}{4} \right)} \quad (11.7)$$

## 11.3 Folgerung

Nach Gleichung (11.7) erhält man also unter gewissen Voraussetzungen eine messtechnische Aufrauung. Mathematisch beschreibt sich dies als Bedingung

$$\chi + \frac{\gamma}{4} < \frac{1}{3} \quad (11.8)$$

Hierzu muss jedoch der Bedeckungsgrad, unabhängig von der Abschattung, geringer sein als ein Drittel. Die sich damit theoretisch ergebende Obergrenze von  $\gamma$  ist irrelevant, da  $\gamma \leq 1$  als Voraussetzung angenommen war.

Um ein Gefühl für die tatsächlich relevante Abweichung zu erhalten, wurde der **relative** Fehler der Rauigkeitsmessung  $\Delta := \frac{\sigma_M - \sigma_R}{\sigma_R}$  im Vergleich zur tatsächlichen Rauigkeit mit Hilfe des

Programms MATHCAD<sup>63</sup> bestimmt (Abb. 11.4). Für  $\chi \rightarrow 0^+$  divergiert dieser jedoch, da die Rauigkeit  $\sigma_R$  gegen Null geht. Statt dessen kann leicht errechnet werden, dass der **absolute**

Fehler  $\delta := \frac{\sigma_M - \sigma_R}{H}$  maximal  $1/3$  wird genau bei  $\chi = 0$  und  $\gamma = 2/3$ . Zur Veranschaulichung

zeigt Abb. 11.4 nochmals aufgetragen den **relativen** Fehler als Funktion des Bedeckungs- und Abschattungsgrades. Hier zeigt sich deutlich die Abweichung zu größeren Rauigkeiten für kleine Bedeckungsgrade  $\chi$  und mittlere Abschattungen  $\gamma$ . Für ansteigende Werte erhält man den allgemeineren Fall der Abweichung zu geringeren Werten. Der Abbruch erfolgt aus rein mathematischen Gründen für Wert  $\chi + \gamma > 1$ , da hier eine deutlich komplexere Berechnung der Integrale für die Gleichungen (11.6) nötig wäre.

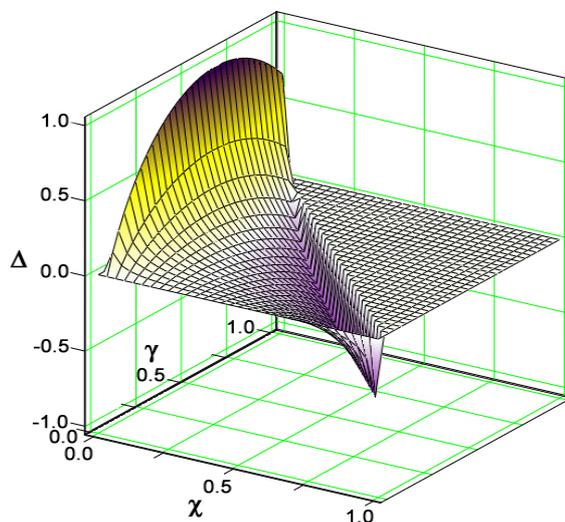


Abb. 11.4 Relative Rauigkeitsabweichung  $\Delta$  als Funktion des Bedeckungsgrades  $\chi$  und des Abschattungsgrades  $\gamma$ . Es ist zu beachten, dass  $\chi + \gamma \leq 1$  gilt und außerhalb dieses Bereiches die Abweichung aufgrund der gemachten Voraussetzungen zu Null gesetzt wurde.

<sup>63</sup> Mathcad Professional 2000

## 12 ANHANG D: UHV-BEDINGUNGEN

Für die Deposition und viele Messungen unter UHV Bedingungen ist es wichtig, sowohl Informationen über die mittlere freie Weglänge als auch darüber zu haben, wie lange eine Schicht zwischen Herstellung und Untersuchung verbleiben kann, bis sich etwaige Oxidationen oder die Bildung von Adsorbaten über die gesamte Oberfläche ausgebreitet haben. Obwohl vor allem die Berechnung der mittleren freien Weglänge in gängiger Physikkultur nachschlagbar ist, z.B. [Ger95], sollen diese Punkte anhand einfacher physikalischer Berechnungen bestimmt werden. Hierbei repräsentieren die Größen  $p$  den herrschenden Druck,  $T$  die Temperatur,  $r$  die mittlere Teilchengröße (Radius der Atome oder Moleküle) sowie  $m$  deren mittlere Masse.

### 12.1 Druckabhängige Bedeckungsdauer

Die Zeit  $\tau$ , die für eine vollständige monoatomare oder -molekulare Bedeckung mindestens benötigt wird, errechnet sich aus dem mittleren Teilchenfluss  $j$  und der Bedeckungsdichte  $\sigma$  der Oberfläche:

$$\tau = \frac{\sigma}{j} \quad (12.1)$$

Hierbei gibt der Teilchenfluss an, wie viele Teilchen pro Zeiteinheit auf eine Flächeneinheit treffen. Die Bedeckungsdichte beschreibt die maximale Anzahl von Teilchen je Oberfläche. Letztere lässt sich im Wesentlichen durch die Querschnittsfläche eines Teilchens ausdrücken:

$$\sigma = \frac{1}{\pi r^2} \text{ (kugelförmiges Teilchen vorausgesetzt)} \quad (12.2)$$

Die Berechnung des Teilchenflusses erfolgt über die Teilchenenergie und das ideale Gasgesetz:

$$j = n \cdot v = \frac{N}{V} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot W_{kin}}{m}} \quad (12.3)$$

Hierbei ist die Anzahldichte  $n$  der Teilchen gegeben durch das Verhältnis von Teilchenanzahl  $N$  und des dafür nötigen Volumens  $V$ . Die mittlere Geschwindigkeit  $v$  der Teilchen kann entweder aus der kinetischen Energie  $W_{kin}$  abgeschätzt werden oder aber direkt aus der Maxwell-

Geschwindigkeitsverteilung berechnet werden. Es ist zu beachten, dass sich aus der Energie nur die mittlere quadratische Geschwindigkeit ergibt, wobei die Differenz für die hier zu betrachtende Abschätzung als irrelevant anzusehen wäre:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \text{ bzw. } \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (12.4)$$

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes kann die Teilchenzahldichte umgerechnet werden:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T} \quad (12.5)$$

Aufgrund der Richtungsabhängigkeit darf nur ein Freiheitsgrad für die Berechnung der mittleren Geschwindigkeit angerechnet werden; außerdem hat nur eine Hälfte der Teilchen die entsprechende Flugrichtung. Hieraus folgt sofort für den Teilchenstrom

$$j = \frac{\sqrt{2} \cdot p}{\sqrt{3\pi m k_B T}} \quad (12.6)$$

Die sich aus diesen Überlegungen ergebende minimale Bedeckungszeit  $\tau$  ergibt sich also zu

$$\tau = \frac{\sqrt{3\pi m k_B T}}{\sqrt{2} \cdot \pi r^2 p} \quad (12.7)$$

## 12.2 Mittlere freie Weglänge

Die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  ist derjenige Weg, den ein Teilchen im Mittel zurücklegen kann, bis es auf ein anderes Teilchen trifft:

$$\lambda = v \cdot t \quad (12.8)$$

Ein Zusammentreffen zweier Teilchen findet genau dann statt, wenn diese sich berühren, d.h. ihre Mittelpunkte einen Abstand kleiner als  $2r$  haben. Die effektive Querschnittsfläche  $\Omega$  eines Teilchens beträgt somit

$$\Omega = \pi(2r)^2 = 4\pi r^2 \quad (12.9)$$

Bei einer Teilchenzahldichte wie in Gleichung (12.5) beschrieben steht jedem Teilchen im Mittel ein Volumen von  $1/n$  zur Verfügung. Für das Zurücklegen der mittlere freien Weglänge muss dies dem bei dem Flug durchsetzten Volumen entsprechen, d.h.:

$$V = \Omega \cdot \lambda = 4\pi r^2 \lambda = \frac{1}{n} \quad (12.10)$$

Die mittlere freie Weglänge errechnet sich also zu

$$\lambda = \frac{k_B T}{4\pi r^2 p} \quad (12.11)$$

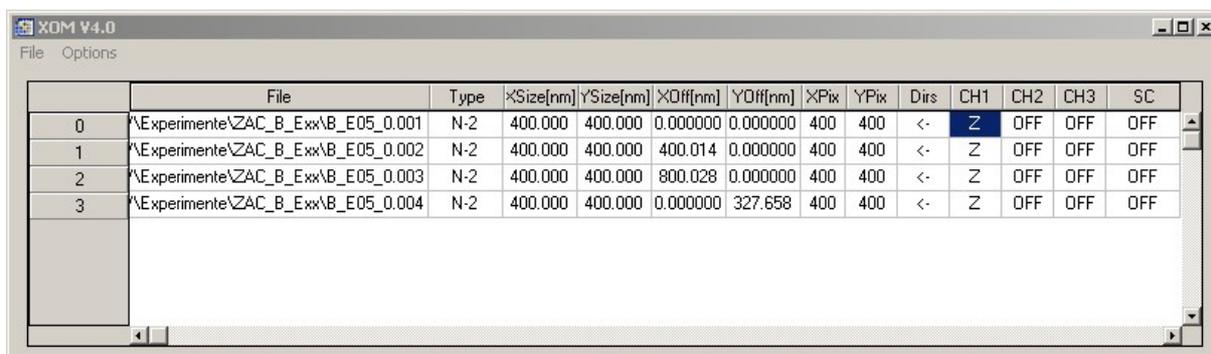
Dies gilt soweit, wie das betrachtete Teilchen in seiner Geschwindigkeit deutlich von derjenigen aller anderen abweicht. Ist dies nicht der Fall, so ergibt sich:

$$\lambda = \frac{k_B T}{4\sqrt{2}\pi r^2 p} \quad (12.12)$$

Für ein Rastgasspektrum mit einer luftähnlichen Zusammensetzung kann ein Teilchendurchmesser von etwa  $3.7\text{\AA}$  und ein Molekulargewicht von  $m=28\text{g}/6.022\cdot 10^{23}$  als Rechengrundlage verwendet werden. Unter UHV-Bedingungen ( $p=10^{-9}\text{mbar}$ ,  $T=300\text{K}$ ) ergibt sich eine mittlere freie Weglänge von ca.  $70\text{km}$  und eine minimale Bedeckungszeit von  $\tau=45\text{min}$ . Bereits nach dieser Zeit können oberflächennahe Vorgänge zu einem veränderten Messergebnis sowohl bei STM als auch bei Augermessungen führen.

## 13 ANHANG E: SOFTWARE

Da die Entwicklung und Programmierung der zur Auswertung der rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen nötigen Software nicht die physikalische Argumentation dieser Arbeit betrifft aber dennoch über die Auswertungen eingeht, sollen hier die wesentlichen Punkte behandelt werden. Um eine möglichst effiziente graphische Darstellung zu ermöglichen, wurde als Programmiersprache die weit entwickelte Interaktive Data Language (IDL) verwendet. Diese im wesentlichen an C orientierte Programmiersprache erlaubt neben objektorientierten Routinen auch die schnelle Umsetzung von mehrdimensionalen graphischen Darstellungen. Außerdem ist es möglich mit entsprechenden Kenntnissen ein Graphisches User Interface (GUI) zu erzeugen, welches den Umgang mit mehreren Datensätzen und Formaten erleichtert.



	File	Type	XSize[nm]	YSize[nm]	XOff[nm]	YOff[nm]	XPix	YPix	Dir	CH1	CH2	CH3	SC
0	\\Experimente\ZAC_B_Exx\B_E05_0.001	N-2	400.000	400.000	0.000000	0.000000	400	400	<-	Z	OFF	OFF	OFF
1	\\Experimente\ZAC_B_Exx\B_E05_0.002	N-2	400.000	400.000	400.014	0.000000	400	400	<-	Z	OFF	OFF	OFF
2	\\Experimente\ZAC_B_Exx\B_E05_0.003	N-2	400.000	400.000	800.028	0.000000	400	400	<-	Z	OFF	OFF	OFF
3	\\Experimente\ZAC_B_Exx\B_E05_0.004	N-2	400.000	400.000	0.000000	327.658	400	400	<-	Z	OFF	OFF	OFF

Abb. 13.1 Übersicht über die zur weiteren Darstellung ausgewählten Datensätze.

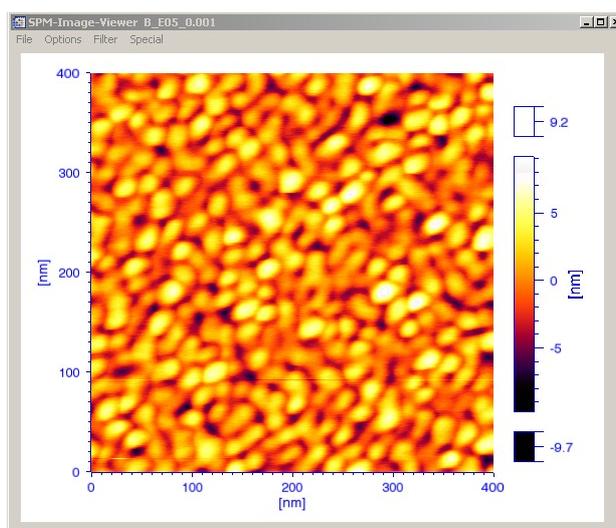
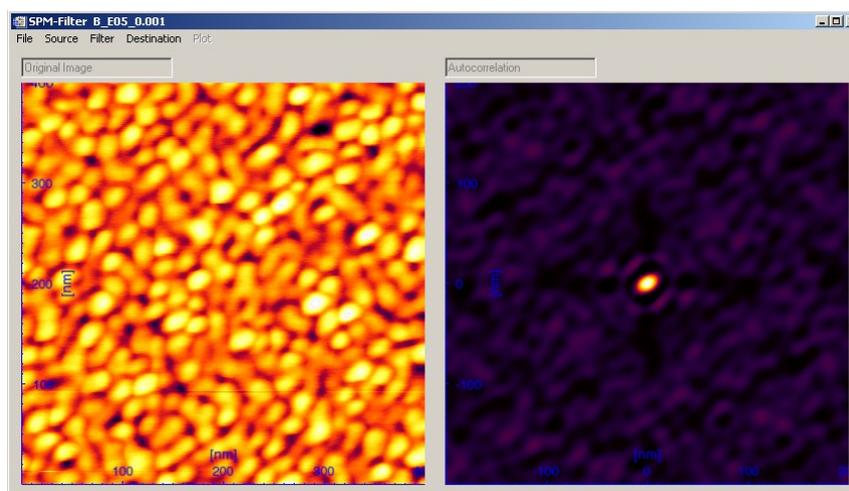


Abb. 13.2 Topographische Darstellung einer mit STM aufgenommenen Oberfläche in der gewählten Farbskalierung

Wesentlicher Bestandteil der Software ist ein eigenes Datenformat, welches die unterschiedlichen Parameter von verschiedenen rastermikroskopischen Messprogrammen verarbeiten und speichern soll. Die entsprechenden Importfilter sind zum jetzigen Zeitpunkt lediglich für Digital Instruments Nanoscope II und Omicron STM/PRG Formate vorhanden, jedoch beliebig erweiterbar. Insbesondere die aus den Kontinuumsmodellen stammenden Bilddaten können ausgewertet werden. Für die so greifbaren Daten sind neben der zweidimensionalen Darstellung verschiedenen Auswerterroutinen verfügbar. Hierzu gehören neben gängigen Plane- und Linefit-Algorithmmen auch die Berechnung von Richtungsableitungen und den dazugehörigen Darstellungen der lokalen Neigungswinkel sowie natürlich Rauigkeitsanalysen. Über Fast-Fourier-Transformationen (FFT) werden außerdem schnelle Berechnungen von Autokorrelationsfunktion oder Leistungsspektren möglich. Grundlegende Funktionen wie Profillinien, Zoom und Mittelungen (Smoothing) sind ebenfalls enthalten. Über ein erweitertes GUI können auch mehrere Datensätze auf einmal entsprechend umgerechnet und ausgewertet werden.



**Abb. 13.3** Erweiterte Filtermöglichkeiten, hier dargestellt die zweidimensionale Autokorrelationsfunktion

Für die Erstellung der numerischen Simulationen wurde ebenfalls ein objektorientierter Programmcode erzeugt und durch ein GUI erweitert. Hierbei ist es außerdem möglich, Simulationen in beliebiger Schrittweite durch das Abspeichern von Bilddaten (Frames) darzustellen. Dies ermöglicht es zusammen mit der universellen Datenstruktur auch in Bezug auf die Auswertung eine beliebige Grundstruktur als Startpunkt für neue Simulationen zu verwenden. Die Wachstumsparameter können dabei in Form von ini-Files übergeben werden, was einen Eingriff den Quellcode oder die Übergabe per Kommandozeile überflüssig macht. Zur Optimierung der numerischen Berechnung wurde Wert auf eine möglichst schnelle Verarbeitung gelegt und hierzu auch stellenweise eine speicherintensivere Programmierweise vorgezogen.

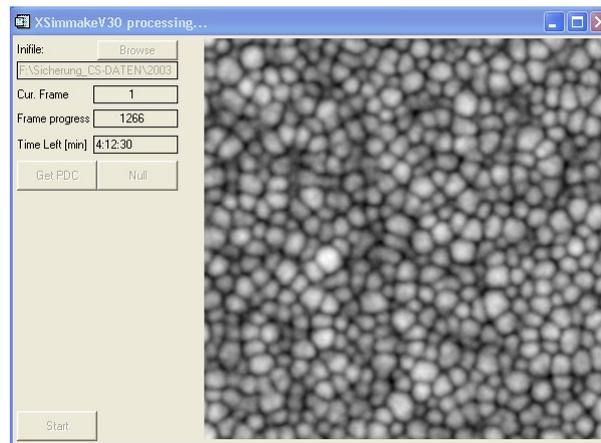


Abb. 13.4 GUI zum Erstellen der numerischen Simulation mit dem Kontinuumsmodell

Die Auswertung der simulierten Oberflächen evolution kann mit Hilfe eines eigenen GUI erfolgen, welches auch die Auswertung von langen Simulationsserien ermöglicht.



Abb. 13.5 Übersicht über eine bereits durchgeführte Simulation mit den einzelnen ausgewählten Bilddaten

---

## 14 LITERATURVERZEICHNIS

- [Ash76] Ashcroft, N.W., *Solid state physics*, Saunders College Publishing 1976
- [Bar95] A.-L. Barabasi, H.E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press 1995
- [Bec01] T. Becker, *Persönliche Mitteilung*, Göttingen 2001
- [Bec02] T. Becker, C. Streng, V. Moshnyaga, B. Damaschke, N. Shannon and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 237203-1 (2002)
- [Bin82] G. Binnig et al., *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982)
- [Bis89] H.E. Bishop, *Methods Of Surface Analysis*, Editor J.M. Walls, Cambridge University Press (1989)
- [Buc54] W. Buckel und R. Hilsch, *Z. Phys.* **138**, 109 (1954)
- [Cul78] B.D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction*, 2nd edition, Addison-Wesley, Reading, 84 (1978)
- [Das91] S. Das Sarma und P. Tamborenea, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 325 (1991)
- [Dav72] L.E. Davis et al., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics, Eden Prairie 1972
- [Dim01] T. Dimopoulos et al., *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3110 (2001)
- [Dim02] T. Dimopoulos, *persönliche Mitteilung*, Göttingen 2002
- [Dim03] T. Dimopoulos et al., *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3338 (2003)
- [Don96] L. Dong et al., *J. Appl. Phys.* **80**, 5682 (1996)

- 
- [Ert85] G. Ertl und J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985
- [Fow28] R.H. Fowler and L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. London, Series A* **119**, 173 (1928)
- [Ger95] C. Gerthsen, H. Vogel, *Physik*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1995
- [Gey92] U. Geyer, *Dissertation*, Göttingen 1992
- [Gey97] U. Geyer et al., *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1691 (1997)
- [Gic02] F.J. Giessibl, *Vortrag DPG Regensburg*, 2002
- [Gom95] S.E. Gommert, *Diplomarbeit*, Augsburg 1995
- [Goo91] F.O. Goodman and N. Garcia, *Phys. Rev. B* **43**, 4728 (91)
- [Hac04] J. Hachenberg, C. Streng, E. Süske, S. Vauth, S.G. Mayr, H.-U. Krebs and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.*, accepted
- [Hac03] J. Hachenberg, *Diplomarbeit*, Göttingen 2003
- [Ham91] C. Hamann, M. Hietschold, *Raster-Tunnel-Mikroskopie*, Berlin 1991
- [Her50] C. Herring, *J. Appl. Phys.* **21**, 301 (1950)
- [Ike02] H. Ikeda, *Persönliche Mitteilung*, 2002
- [Ike04] H. Ikeda, *Persönliche Mitteilung*, 2004
- [Ino91] A. Inoue et al., *Mater. Sci. Eng. A* **134**, 1125 (1991)
- [Ino94] A. Inoue et al., *Mater. Sci. Eng. A* **178**, 255 (1994)
- [Kar86] M. Kardar, G. Parisi and Y.C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 889 (1986)

- 
- [Kie31] H. Kiessig, *Annalen d. Physik* **10**(7), 769-788 (1931)
- [Kol03] P.H.P. Koller et al., *J. Appl. Phys.* **93**, 8549 (2003)
- [Kös02] S. Köster, *Diplomarbeit*, Göttingen 2002
- [Kru97] J. Krug, *J. Stat. Phys.* **87**, 508 (1997)
- [Len24] J.E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. London, Series A* **106**, 463 (1924)
- [Luo01] Y. Luo and K. Samwer, *J. Appl. Phys.* **89**, 6760 (2001)
- [May97] S.G. Mayr, *Diplomarbeit*, Augsburg 1997
- [May98] S.G. Mayr et al., *Europhys. Lett.* **44**, 465 (1998)
- [May99] S.G. Mayr et al., *Phys. Rev. B* **60**, 16950 (1999)
- [May99a] S.G. Mayr et al., *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4091 (1999)
- [May00] S.G. Mayr, *Dissertation*, Göttingen 2000
- [May01] S.G. Mayr and R.S. Averback, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 196106-1 (2001)
- [May02] S.G. Mayr and K. Samwer, *J. Appl. Phys.* **91**, 2779 (2002)
- [Mor29] P.M. Morse, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929)
- [Mos97] M. Moske, *Habilitationschrift*, Universität Augsburg 1997
- [MosP1] M. Moske, *Temperatursteuerung CAR*, Programmiersprache Basic
- [Mul57] W.W. Mullins, *J. Appl. Phys.* **28**, 333 (1957)
- [Mul59] W.W. Mullins, *J. Appl. Phys.* **30**, 77 (1959)

- 
- [Nev80] L. Nevot, P. Croce, *Rev. Phys. App.* **15**, 761-769 (1980)
- [Omi98] Omicron Handbuch VT-STM (1998)
- [Par54] L.G. Parratt, *Physical Review* **5**(2), 359-369 (1954)
- [Pin02] C.-U. Pinnow, *Dissertation*, Göttingen 2002
- [Rai00] M. Raible, S.G. Mayr, S.J. Linz, M. Moske, P. Hänggi und K. Samwer, *Europhys. Lett.* **50**, 61 (2000)
- [Rai00a] M. Raible, S.J. Linz und P. Hänggi, *Phys. Rev. E* **62**, 1691 (2000)
- [Rai01] M. Raible, S.J. Linz und P. Hänggi, *Phys. Rev. E* **64**, 31506 (2001)
- [Rap97] D.C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, ISBN: 0521599423
- [Ras82] G. Rasigni et al., *Phys. Rev. B* **25**, 2315 (1982)
- [Rei96] B. Reinker, *Dissertation*, Augsburg 1996
- [Rei97] B. Reinker et al., *Phys. Rev. B* **56**, 9887 (1997)
- [Sal95] T. Salditt et al., *Europhys. Lett.* **32**, 331 (1995)
- [Sat 98] M. Sato, H. Kikuchi and K. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* **83**, 6691 (1998)
- [Sea79] M.P. Seah and W.A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979)
- [She73] N.J. Shevchik, *J. Non-Cryst. Solids* **12**, 141 (1973)
- [Sin88] S.K. Sinha et al., *Phys. Rev. B* **38**, 2297 (1988)
- [Str02] C. Streng, S.G. Mayr und K. Samwer, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 5135 (2002)

- 
- [Sür91] Ch. Sürgers, *Dissertation*, Karlsruhe 1991
- [Ter83] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Physical Review Letters* **50**, 1998-2001 (1983)
- [Ter85] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Physical Review B* **31**, 805-813 (1985)
- [Vau03] S. Vauth, C. Streng, S.G. Mayr and K. Samwer, *Phys. Rev. B* **68**, 205425 (2003)
- [Vil91] J. Villain, *J. Phys. I (France)* **1**, 19 (1991)
- [Wal89] J.M. Walls, *Methods of Surface Analysis – Techniques and Applications*, Cambridge University Press 1989
- [Wei81] Ch. Weißmantel und C.Hamann, *Grundlagen der Festkörperphysik*, Berlin 1981
- [Wol90] D.E. Wolf und J. Villain, *Europhys. Lett.* **13**, 389 (1990)
- [Wüs95] R. Wüst, *Höhere Mathematik für Physiker*, Berlin 1995
- [Zor94] G.M. Zorn, *Analytical Application Note* **337**, Siemens AG (1994)

## DANKSAGUNG

Herrn *Prof. Dr. Stefan Mayr* danke ich für die Anregung, das Engagement und die Betreuung dieser Doktorarbeit. Eine Vielzahl von Diskussionen sowie physikalischen, programmiertechnischen und handwerklichen Anregungen haben wesentlich zu deren Gelingen beigetragen.

Für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und das stete Interesse am Fortgang dieser Arbeit danke ich Herrn *Prof. Dr. Konrad Samwer* ebenso wie für die Übernahme der Betreuung während des USA-Aufenthaltes von Herrn Mayr.

Den Herren *Thomas Becker* und *Dr. Cay-Uwe Pinnow* gilt mein besonderer Dank für unzählige fachliche Diskussionen aber vor allem für die unvergessliche Zeit.

Ein großen Teil des rastermikroskopischen Verständnisses verdanke ich den Gesprächen und Diskussionen mit Herrn *Dr. Bernd Damaschke*.

Herrn *Prof. Dr. Hideyuki Ikeda* danke ich für die Durchführung der MD-Simulationen.

Für die Unterstützung in klassischen Fragen der Physik sowie für geologische Exkursionen danke ich Herrn *Prof. Dr. Klaus Winzer* und *Prof. Dr. Wolfgang Felsch*.

Der feinmechanischen Werkstatt des I. Physikalischen Instituts, insbesondere Herrn *Elmar Gatzemeier* und Herrn *Axel Bruchmann* danke ich für die sonst nie zu bewerkstellenden Arbeiten.

Herrn *Carsten Mahn* danke ich für die kompetente und ständige Hilfsbereitschaft bei Hardware- und Netzwerkproblemen.

Ein Dankeschön auch an Frau *Uta Bete*, die nicht nur physikalisch-technische Fragen zu beantworten weiß, und an Frau *Katrin Gebrke* für so manche Zerstreuung ohne die keine Röntgenanlage den Neubau erlebt hätte...

Ganz besonders danke ich meinen Eltern für alle Unterstützung und die Möglichkeiten die ich erhalten habe und Stefanie Schwandt für das viele Verständnis.