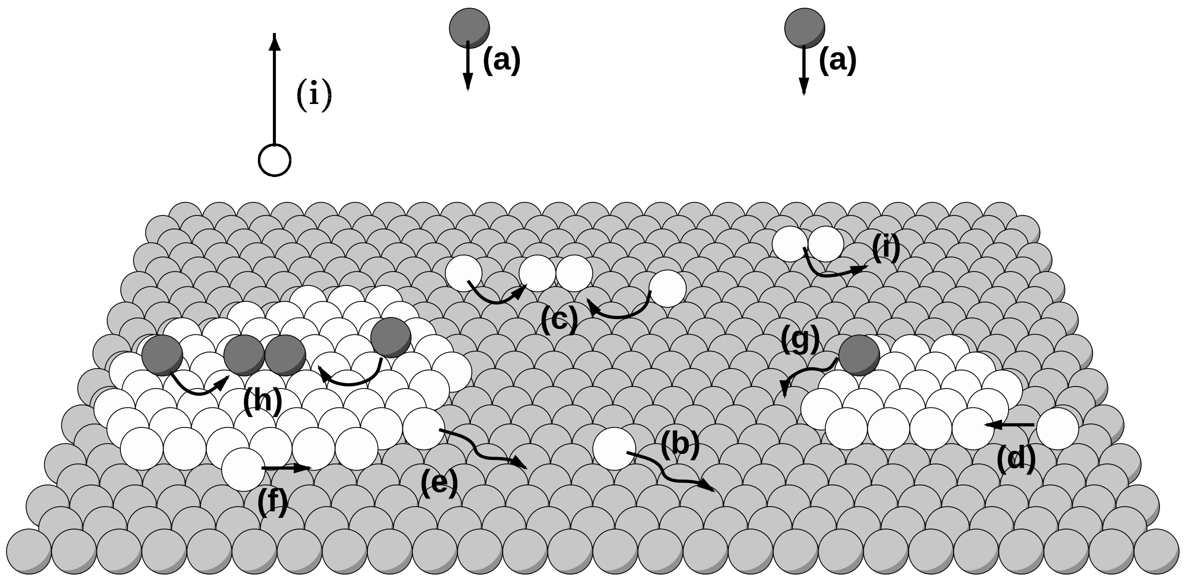
Strukturbildung und nichtlineare Dynamik auf kristallinen Oberflächen

Joachim Krug
Institut für Theoretische Physik, Universität zu Köln

- Selbstorganisierte Nanostrukturen an Kristalloberflächen
- Dynamik fern vom Gleichgewicht:
  Wachstum, Sublimation, Elektromigration
- Beispiele:
  1. Bergbildung durch Stufenrandbarrieren
  2. Stufenbündeln (step bunching)
  3. Elektromigration von zweidimensionalen Inseln

Atomare Prozesse an Kristalloberflächen



1. Bergbildung

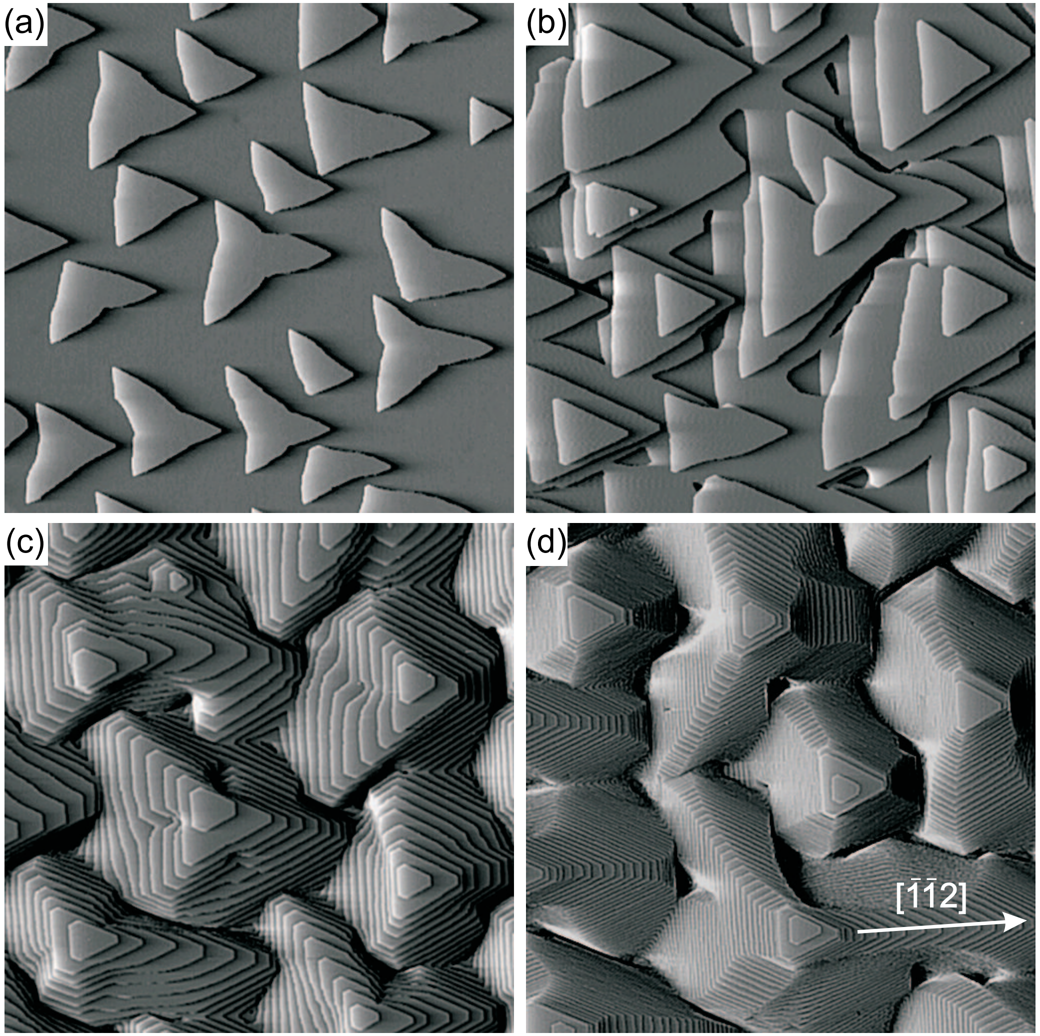
Bergbildung auf Pt(111) bei 440 K

0.35 ML

3 ML

12 ML

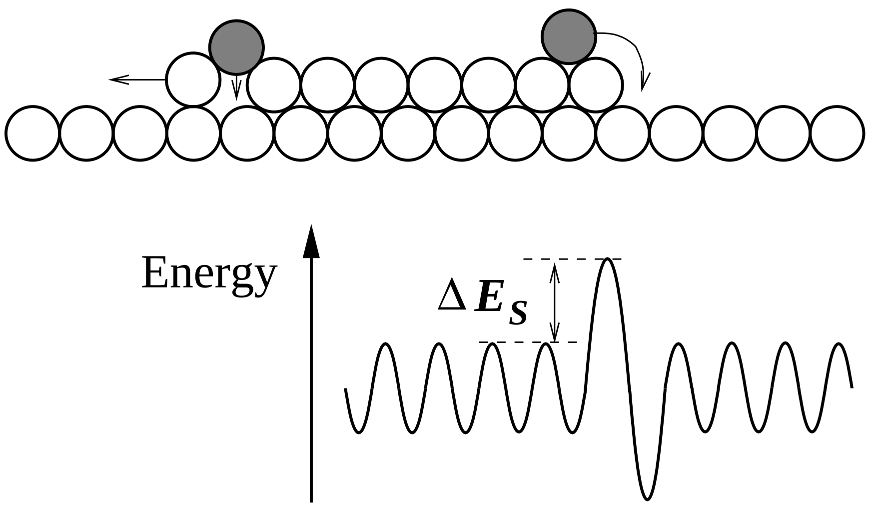
90 ML



Th. Michely, JK: Islands, Mounds and Atoms (Springer, 2004)

Der Ehrlich-Schwoebel-Effekt

[G. Ehrlich, F. Hudda (1966); R.L. Schwoebel, E.J. Shipsey (1966)]



D: Diffusion innerhalb einer Lage

D': Transport zwischen den Lagen

$D'/D = \exp[-\Delta E_S/k_B T] < 1$

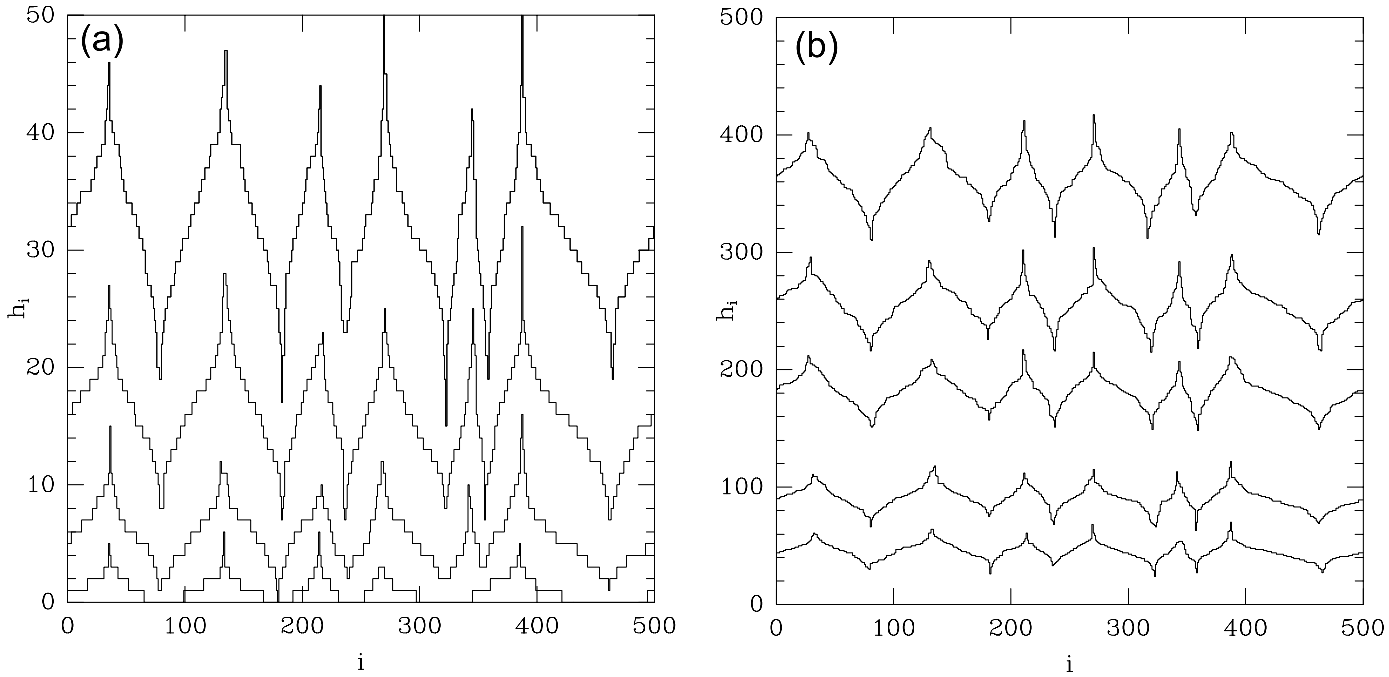
- Interlagen-Transport durch Sprünge oder Austauschprozesse wird von der Stufenrandbarriere ΔE_S behindert

- Längere Aufenthaltszeit auf den Inseln beschleunigt die Keimung der zweiten Lage und führt zur Bergbildung

- Versagen der klassischen Keimbildungstheorie in begrenzten Geometrien
  JK, P. Politi, Th. Michely, Phys. Rev. B 61, 14037 (2000)

Eindimensionale Wachstumssimulation mit $D' = 0$

JK, J. Stat. Phys. 87, 505 (1997)

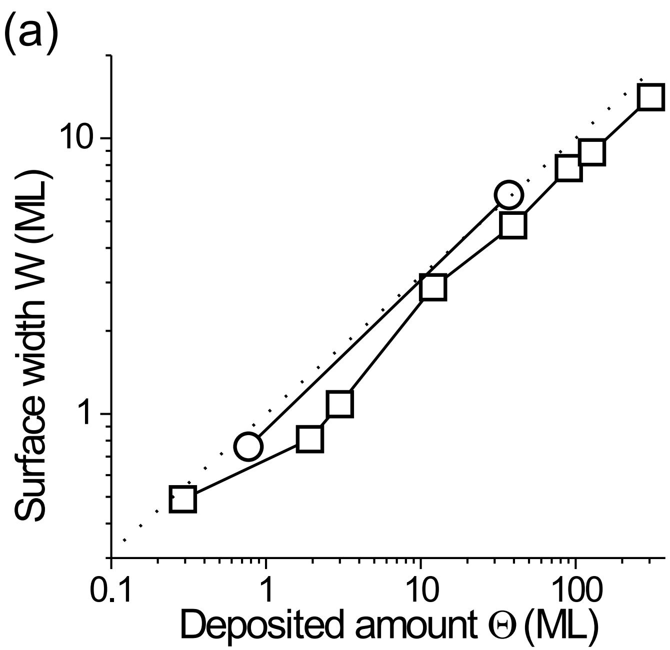


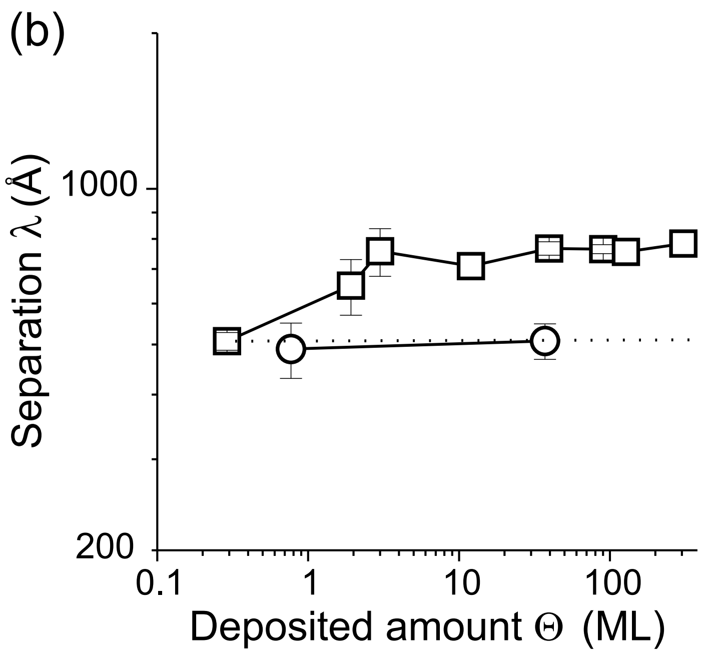
$\Theta = 1 - 32$ ML $\qquad\qquad$ $\Theta = 45 - 362$ ML

- Struktur mit fester lateraler Längenskala $\sim (D/F)^{1/4}$ $\quad F$: Depositionsfluss
- Rauhigkeit $W = \sqrt{\langle (h - \bar{h})^2 \rangle}$ wächst wie $\sqrt{\Theta}$

Quantitativer Test des Modells

Rauhigkeit: $W = \sqrt{\Theta}$ Breite der Berge: $\lambda = \text{const.}$





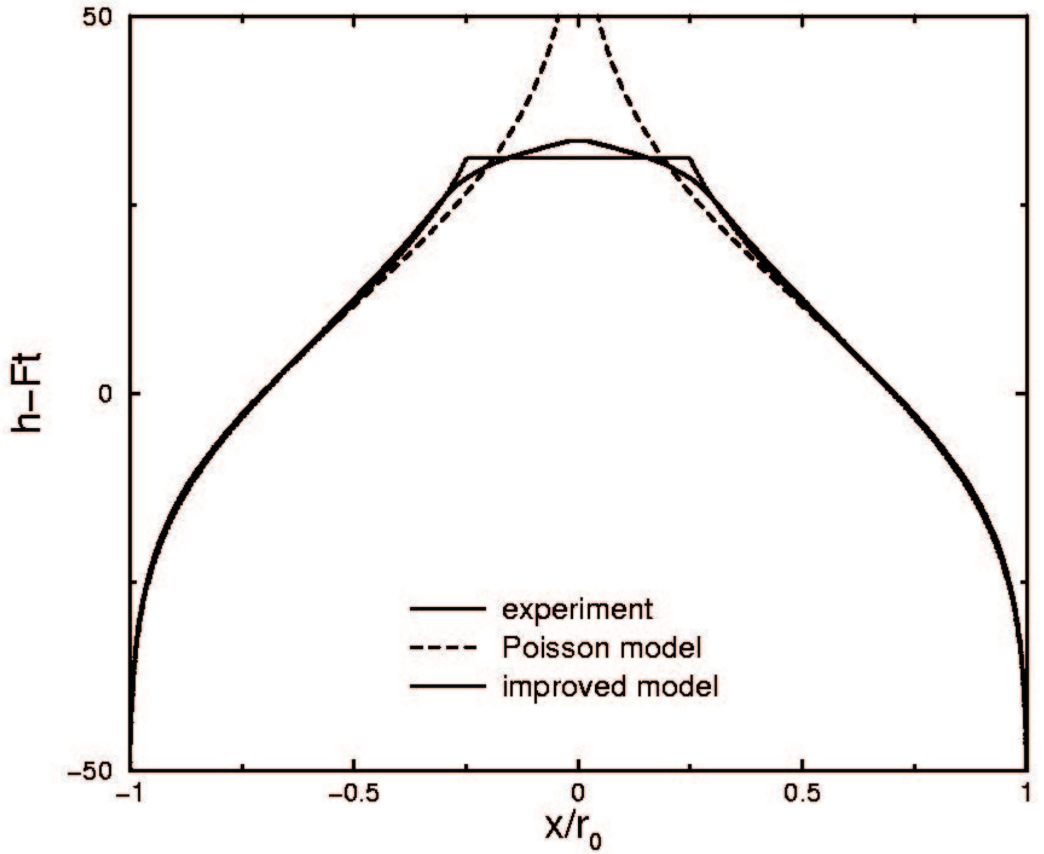
□: saubere Wachstumsbedingungen

O: Wachstum in Gegenwart von CO

Kalff et al., Surf. Sci. Lett. 426, L447 (1999)

Vergleich der Bergformen

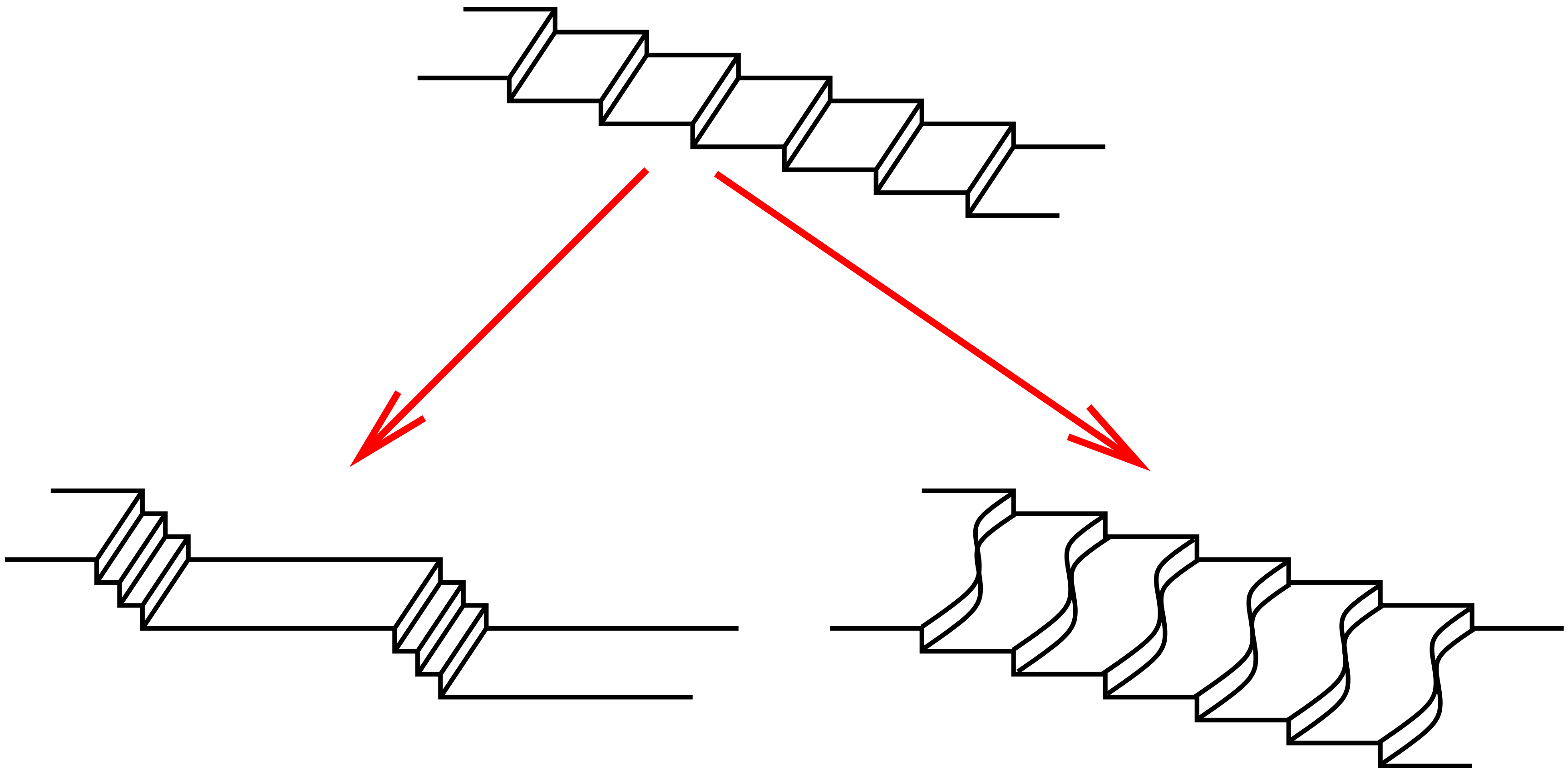
JK, P. Kuhn (2002)



- Abplattung der Spitzen wegen verzögerter Keimung auf der Gipfelterrasse
- Keimung findet statt bei Bedeckung $\theta_c \approx 0.22$ $\Rightarrow$ $\Delta E_S \approx 0.14$ eV

2. Stufenbündeln

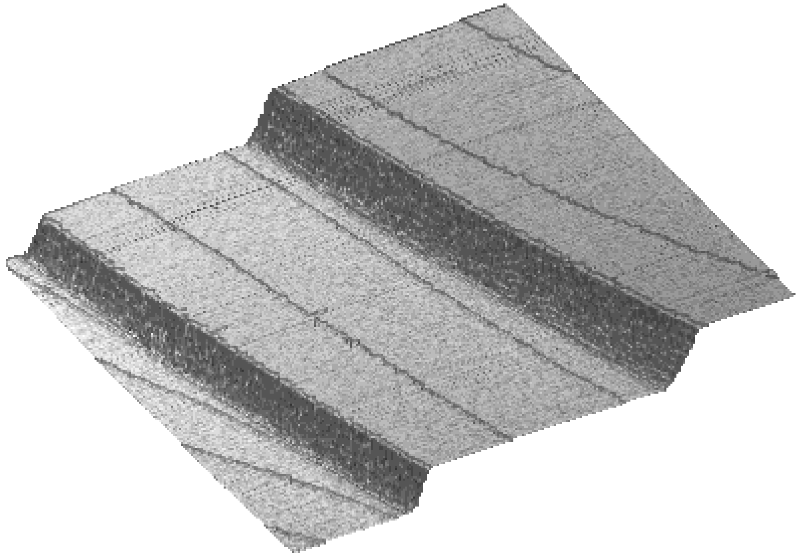
Strukturbildung auf gestuften Oberflächen



Stufenbündeln

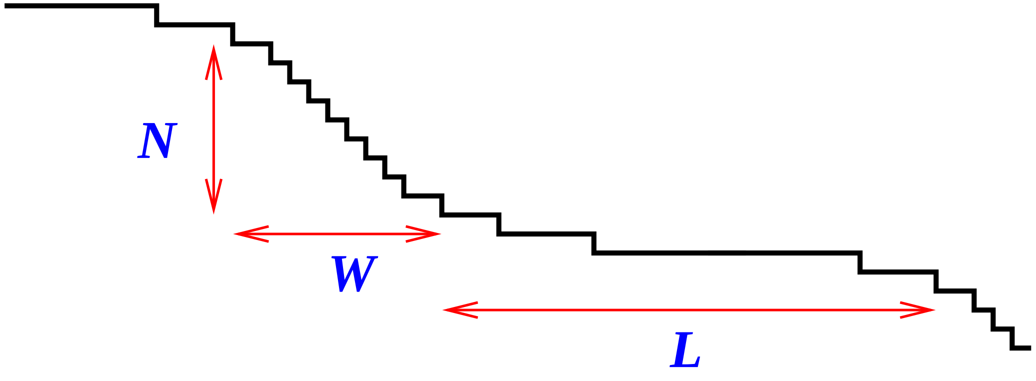
Stufenmäandern

Elektromigrations-induzierte Stufenbündel auf Si(111)



Ellen D. Williams, University of Maryland

Skaleneigenschaften der Stufenbündel



- Höhe, Breite, Abstand:
  $N \sim W^{\alpha}, \ \alpha > 1$
  $N \sim L \sim t^{\beta}$

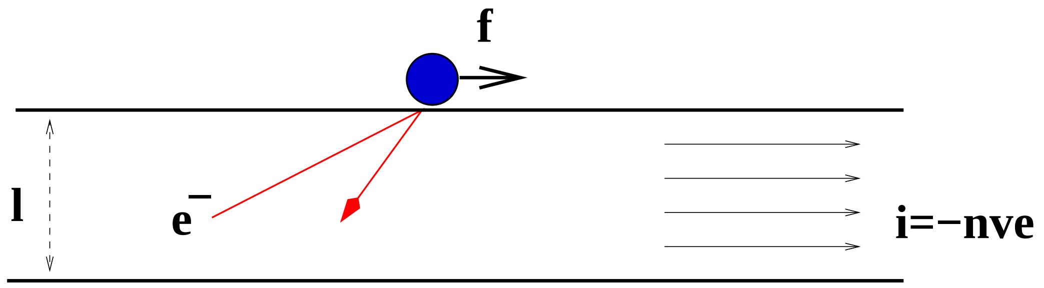
- minimale Terrassenbreite:
  $l_{\mathrm{min}} \sim N^{-\gamma} \sim W/N$
  $\Rightarrow \gamma = 1 - 1/\alpha$

- Die Form der Stufenbündel ist bestimmt durch den Wettbewerb von Instabilität und abstossender Stufenwechselwirkung

- **Ziel:** Konsistente Herleitung der Potenzgesetze und Vorfaktoren

- **Methode:** Herleitung und Analyse von Kontinuumsgleichungen

Elektromigration an Oberflächen



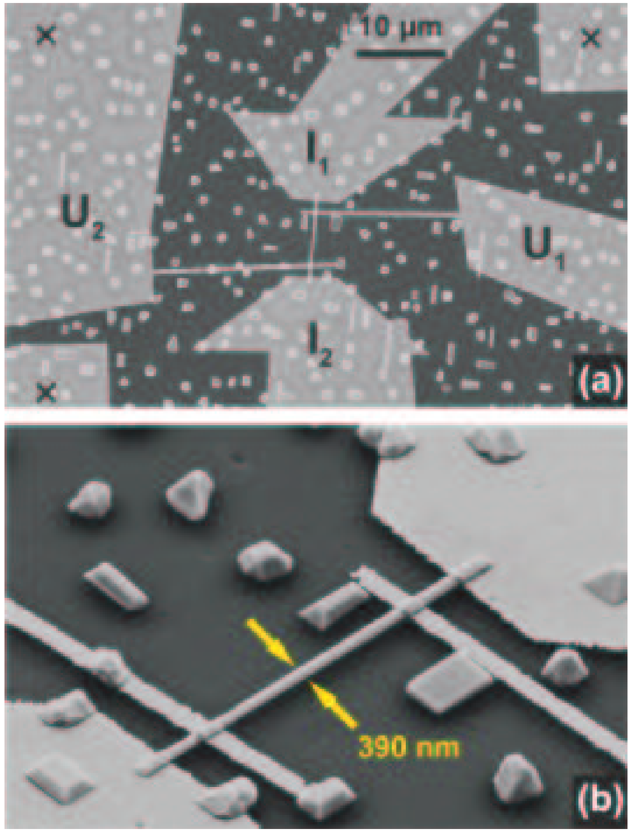
Elektromigrationskraft:
$f = eZ^*E$

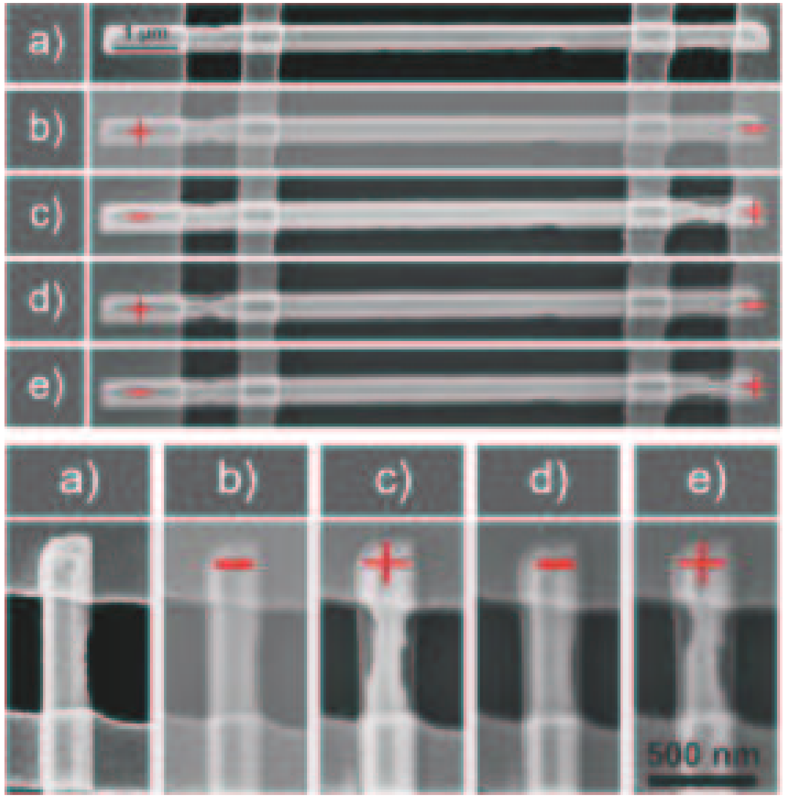
Z^*: Effektive Valenz

- Impulsübertrag der Leitungselektronen $\Rightarrow$ **Windkraft**
- Wichtigster Schädigungsmechanismus in integrierten Schaltungen

Elektromigration in Silber-Nanodrähten

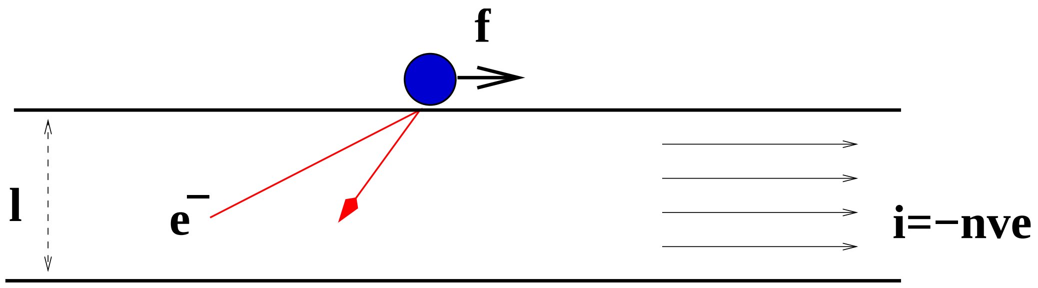
B. Stahlmecke et al., Appl. Phys. Lett. **88**, 053122 (2006)





⇒ Materialtransport **entgegen** der Windrichtung!

Elektromigration an Oberflächen



Elektromigrationskraft:
$f = eZ^*E$

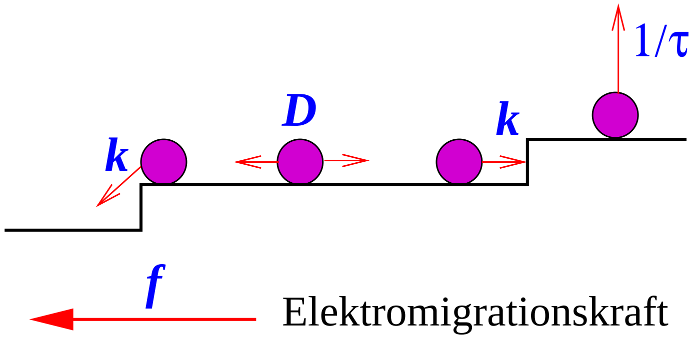
Z^*: Effektive Valenz

- Impulsübertrag der Leitungselektronen $\Rightarrow$ **Windkraft**
- Wichtigster Schädigungsmechanismus in integrierten Schaltungen

Modellsysteme für elektromigrations-induzierte Stufendynamik:

- Stufenbündeln auf Si(111) [A. Latyshev et al., 1989; S. Stoyanov, 1991]
- Elektromigration von zweidimensionalen Inseln
  [Pierre-Louis & Einstein, 2000; Biham et al., 2000]

Stufenbündeln durch Elektromigration



- Diffusion D und Desorption $1/\tau$
- Symmetrische Anlagerung mit Rate k
- Stufenpositionen x_i

- Stationäre Diffusionsgleichung für Adatomdichte $n(x)$ auf den Terrassen:

$$D\frac{d^2n}{dx^2} - \frac{Df}{k_\mathrm{B}T}\frac{dn}{dx} - \frac{n}{\tau} = 0 \qquad \text{b.c.:} \quad D\frac{dn}{dx} - \frac{Df}{k_\mathrm{B}T}n\,\Big|_{x=x_i} = \pm k[n - n_\mathrm{eq}]\Big|_{x=x_i}$$

- Abstossende Stufenwechselwirkungen: $n_\mathrm{eq}(x_i) = n^0_\mathrm{eq}\exp[\Delta\mu(x_i)/k_\mathrm{B}T]$ mit

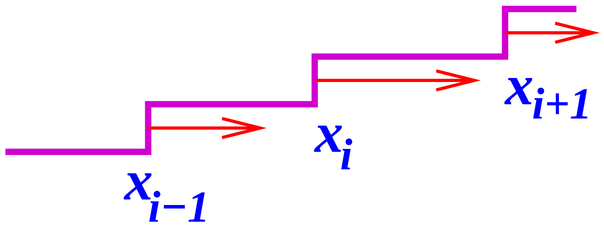
$$\frac{\Delta\mu(x_i)}{k_\mathrm{B}T} = -\left(\frac{l_0}{x_{i+1}-x_i}\right)^3 + \left(\frac{l_0}{x_i - x_{i-1}}\right)^3$$

$l_0 = (2g/k_\mathrm{B}T)^{1/3}$: Wechselwirkungslänge $\qquad$ g: Wechselwirkungsstärke

Diskrete Stufendynamik im anlagerungsbegrenzten Regime

- Dimensionslose Bewegungsgleichungen:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{1-b}{2}(x_{i+1}-x_i) + \frac{1+b}{2}(x_i - x_{i-1})$$



$$+U(2f_i - f_{i+1} - f_{i-1})$$

$$\text{mit} \quad f_i = \frac{1}{(x_i - x_{i-1})^3} - \frac{1}{(x_{i+1}-x_i)^3}$$

- Kontrollparameter:

$$b = \frac{k\tau f}{k_B T}, \qquad U = \frac{g\tau k}{k_B T}$$

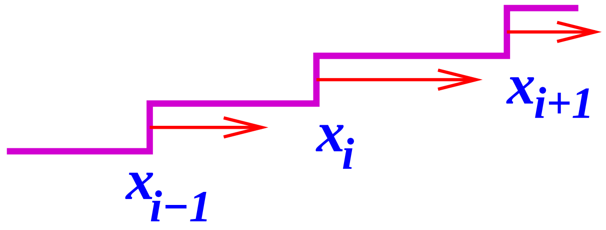
- Lineare Instabilität des homogenen Stufenzuges für

$$N > N^* = 2\pi \left[\arccos\left(1 - \frac{b}{12U}\right)\right]^{-1}$$

Von Lagrange zu Euler

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{1-b}{2}(x_{i+1}-x_i) + \frac{1+b}{2}(x_i - x_{i-1})$$

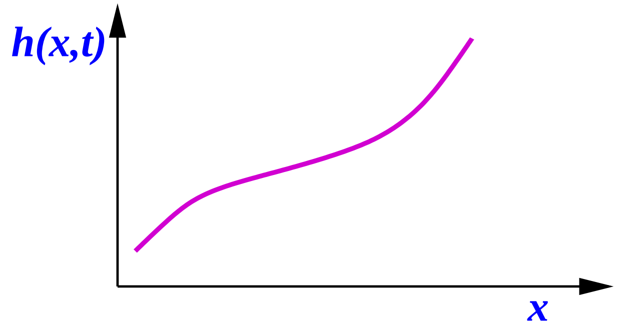
$$+U(2f_i - f_{i+1} - f_{i-1})$$



$$\Downarrow$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\left(-\frac{b}{2m} - \frac{1}{6m^3}\frac{\partial m}{\partial x} + \frac{3U}{2m}\frac{\partial^2 m^2}{\partial x^2}\right) = -1$$

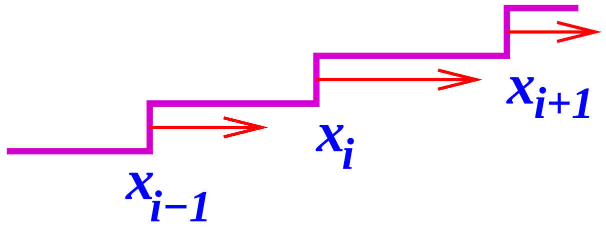
$$m = \frac{\partial h}{\partial x} > 0$$



Von Lagrange zu Euler

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{1-b}{2}(x_{i+1}-x_i) + \frac{1+b}{2}(x_i - x_{i-1})$$

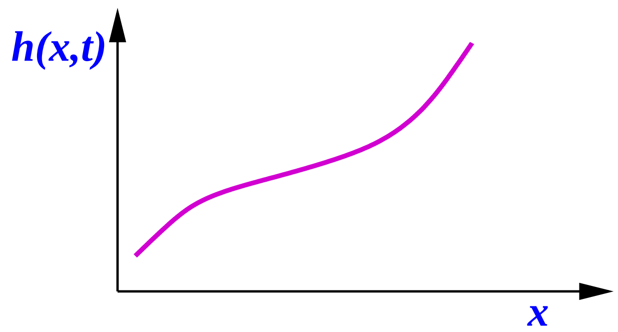
$$+U(2f_i - f_{i+1} - f_{i-1})$$



$$\Downarrow$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\left(-\frac{b}{2m} - \frac{1}{6m^3}\frac{\partial m}{\partial x} + \frac{3U}{2m}\frac{\partial^2 m^2}{\partial x^2}\right) = -1$$

$$m = \frac{\partial h}{\partial x} > 0$$

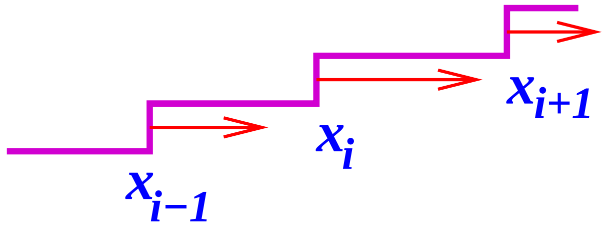


- stabilisierend

Von Lagrange zu Euler

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{1-b}{2}(x_{i+1} - x_i) + \frac{1+b}{2}(x_i - x_{i-1})$$

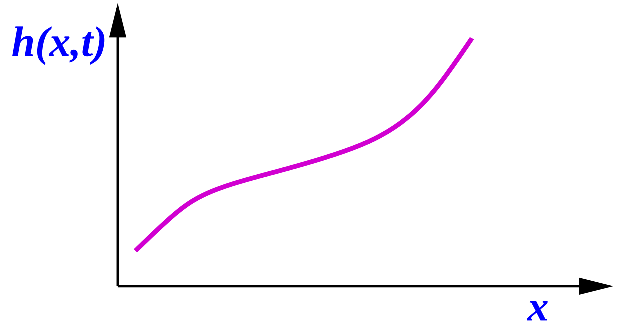
$$+U(2f_i - f_{i+1} - f_{i-1})$$



$$\Downarrow$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\left(-\frac{b}{2m} - \frac{1}{6m^3}\frac{\partial m}{\partial x} + \frac{3U}{2m}\frac{\partial^2 m^2}{\partial x^2}\right) = -1$$

$$m = \frac{\partial h}{\partial x} > 0$$

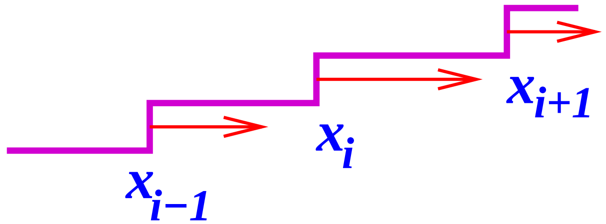


• stabilisierend • destabilisierend

Von Lagrange zu Euler

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{1-b}{2}(x_{i+1} - x_i) + \frac{1+b}{2}(x_i - x_{i-1})$$

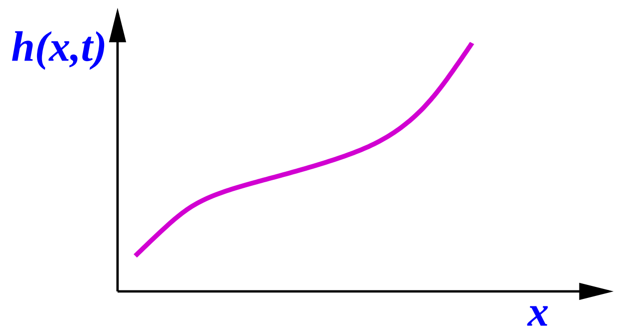
$$+U(2f_i - f_{i+1} - f_{i-1})$$



$$\Downarrow$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\left(-\frac{b}{2m} - \frac{1}{6m^3}\frac{\partial m}{\partial x} + \frac{3U}{2m}\frac{\partial^2 m^2}{\partial x^2}\right) = -1$$

$$m = \frac{\partial h}{\partial x} > 0$$



- stabilisierend
- destabilisierend
- symmetriebrechend

Stationäre und bewegte Stufenbündel

- Zeitunabhängige Lösungen der Bewegungsgleichung beschreiben Stufenbündel mit Pokrovsky-Talapov-Singularitäten $m(x) \sim (x - x_0)^{1/2}$ an den Rändern $\Rightarrow$ $l_{\min} \sim N^{-2/3}$, $W \sim N^{1/3}$.

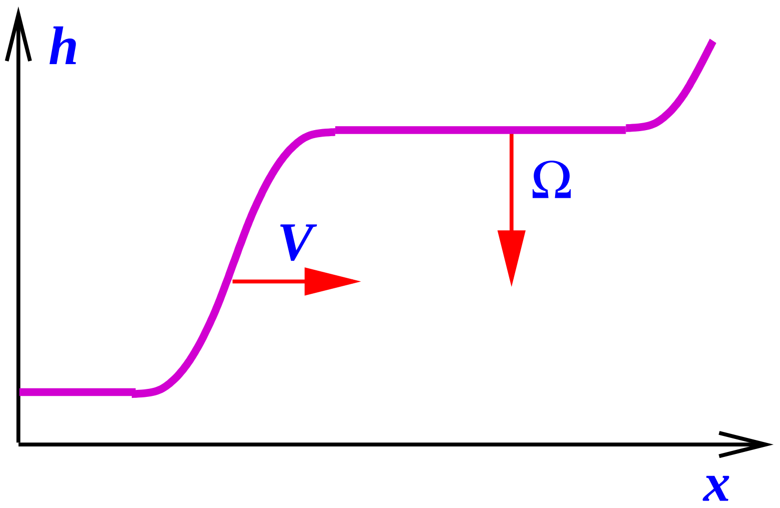
J.K., V. Tonchev, S. Stoyanov, A. Pimpinelli: Phys. Rev. B **71**, 045412 (2005)

- Ansatz für bewegte Stufenbündel:
  (S. Stoyanov)

$$h(x,t) = h(x - Vt) - \Omega t$$

- Summenregel (Massenerhaltung):

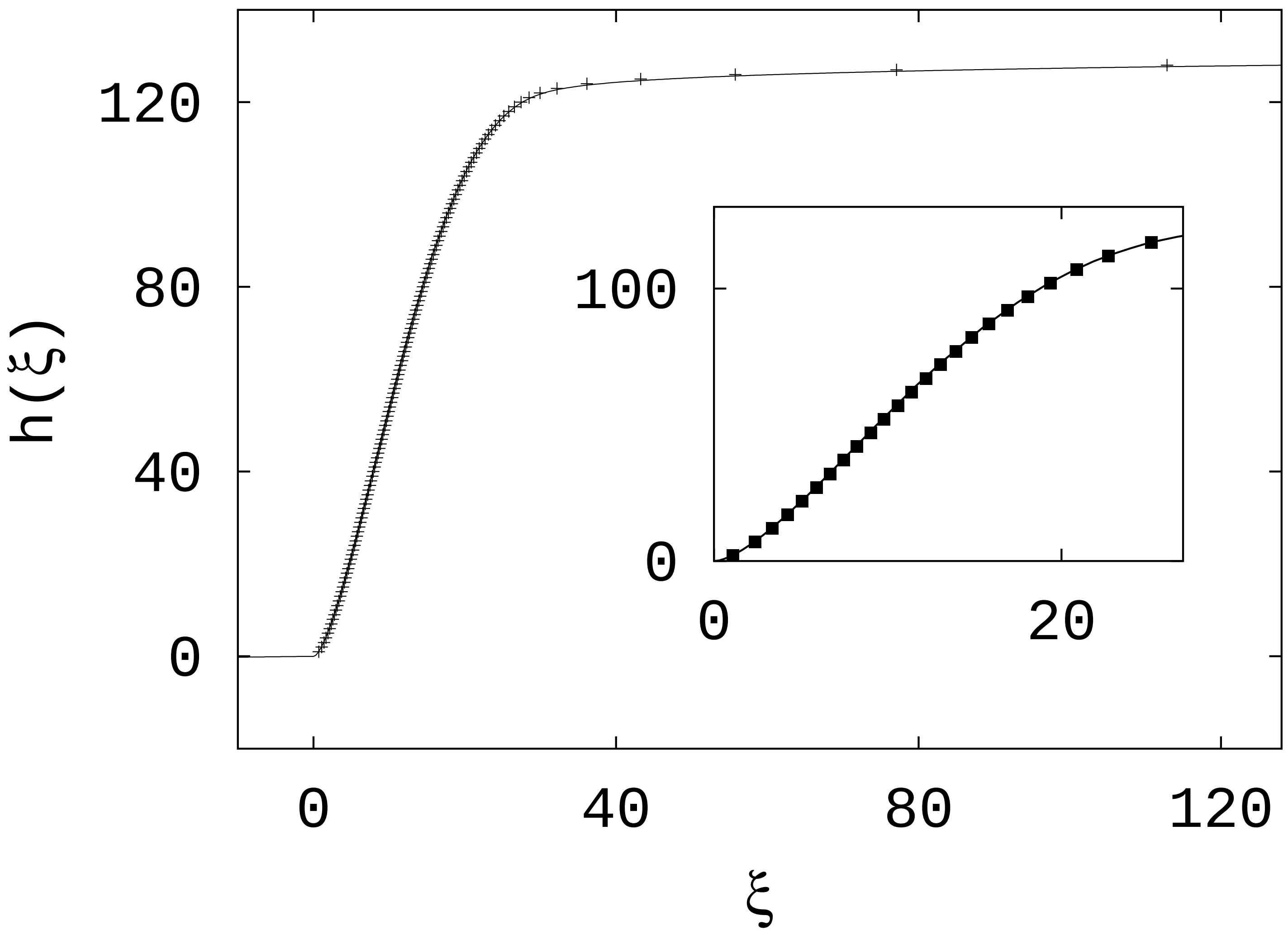
$$\Omega + V = 1$$



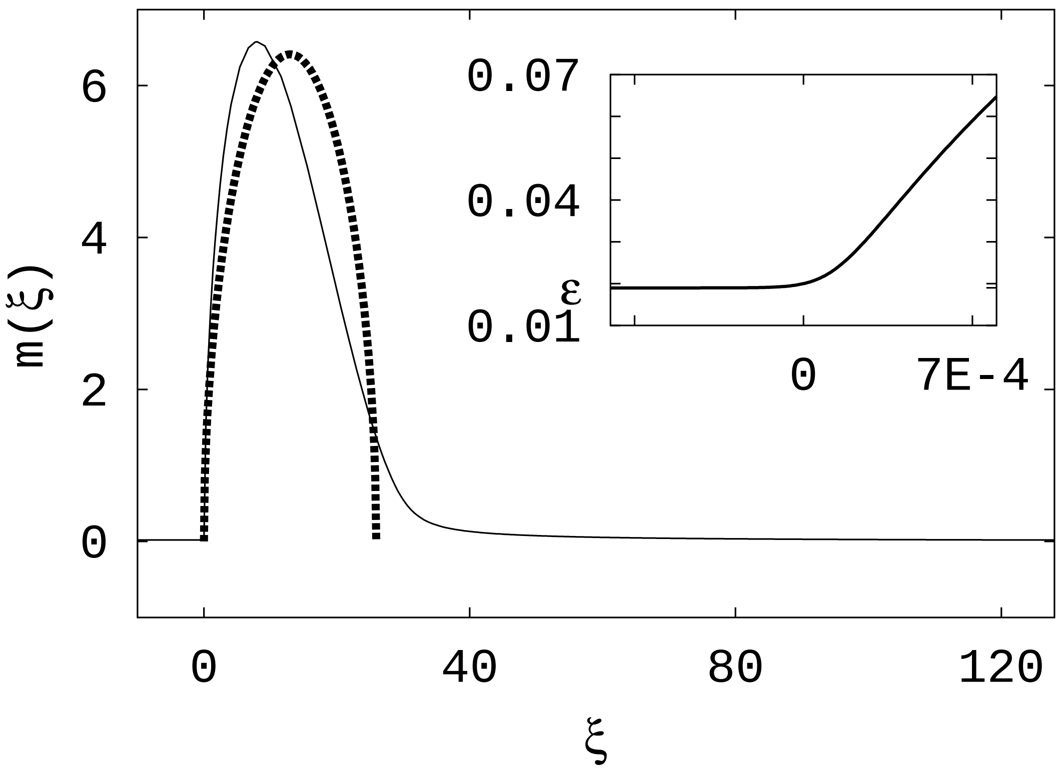
$$\Rightarrow \Omega(\xi + \xi_0 - h) + \frac{b}{2}\left(1 - \frac{1}{m}\right) - \frac{m'}{6m^3} + \frac{3U}{2m}(m^2)'' = 0, \quad \xi = x - Vt$$

V. Popkov, JK, Europhys. Lett. **72**, 1025 (2005)

Vergleich mit diskreter Stufendynamik ($b = 0.18$)



Stufendichten-Profile



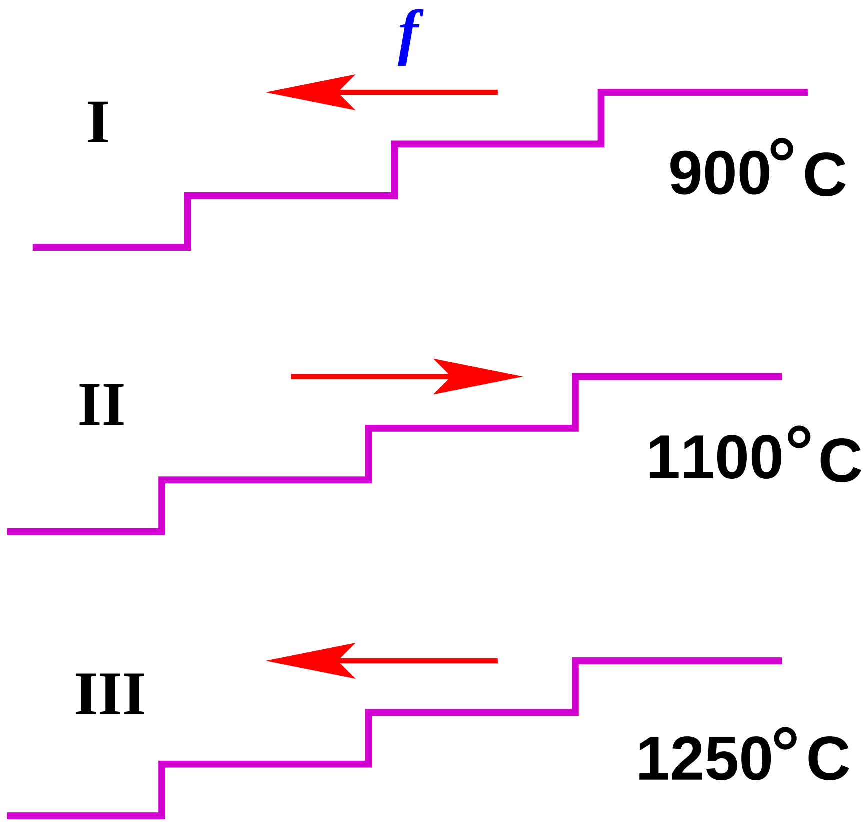
- Regularisierung der Randsingularitäten
- Ausflussregion: $m \sim 1/\xi$, $h \sim \ln \xi$
- Geschwindigkeit $V \sim 1/N$

- Skaleneigenschaften bestimmt durch minimale Steigung $\varepsilon = \min_\xi m(\xi)$:

$$l_1 = (6U\varepsilon)^{1/3}, \quad l_{\min} \approx (120Ub\varepsilon^2)^{1/3}$$

- Asymptotisch $\varepsilon \sim 1/N \Rightarrow$ Skalengesetze der stationären Lösung bleiben bestehen, aber mit veränderten Vorfaktoren und starken Korrekturen

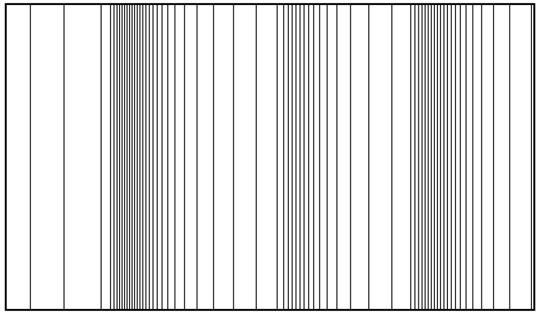
Temperaturabhängigkeit der instabilen Stromrichtung auf Si(111)



- Regime I: $b \approx 14$ Regime III: $b \approx 0.3$ Regime II: anderer Mechanismus
- Kontinuumstheorie erfordert langsam veränderliche Stufendichte $\Rightarrow b \to 0$
- Was passiert für grosse b?

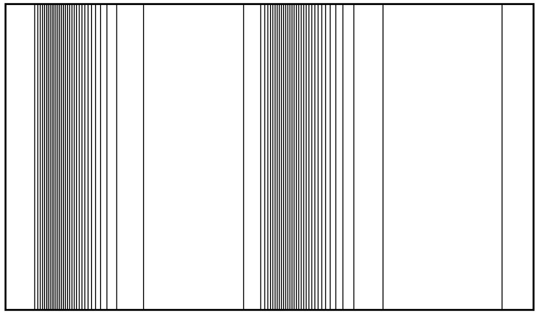
Phasenübergang bei $b = 1$

V. Popkov, JK, Phys. Rev. B **73**, 235430 (2006)



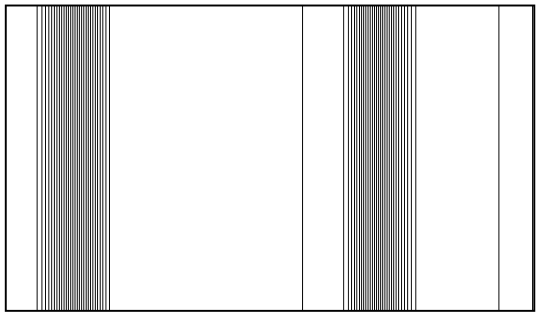
(a)

$b = 0.1$



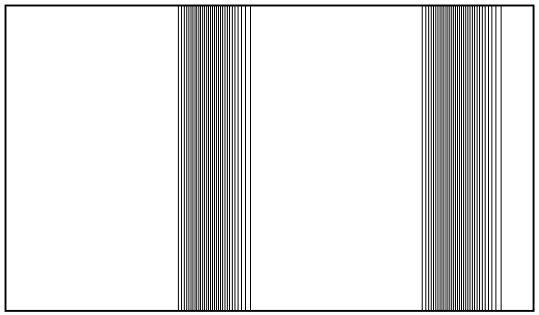
(b)

$b = 0.5$



(c)

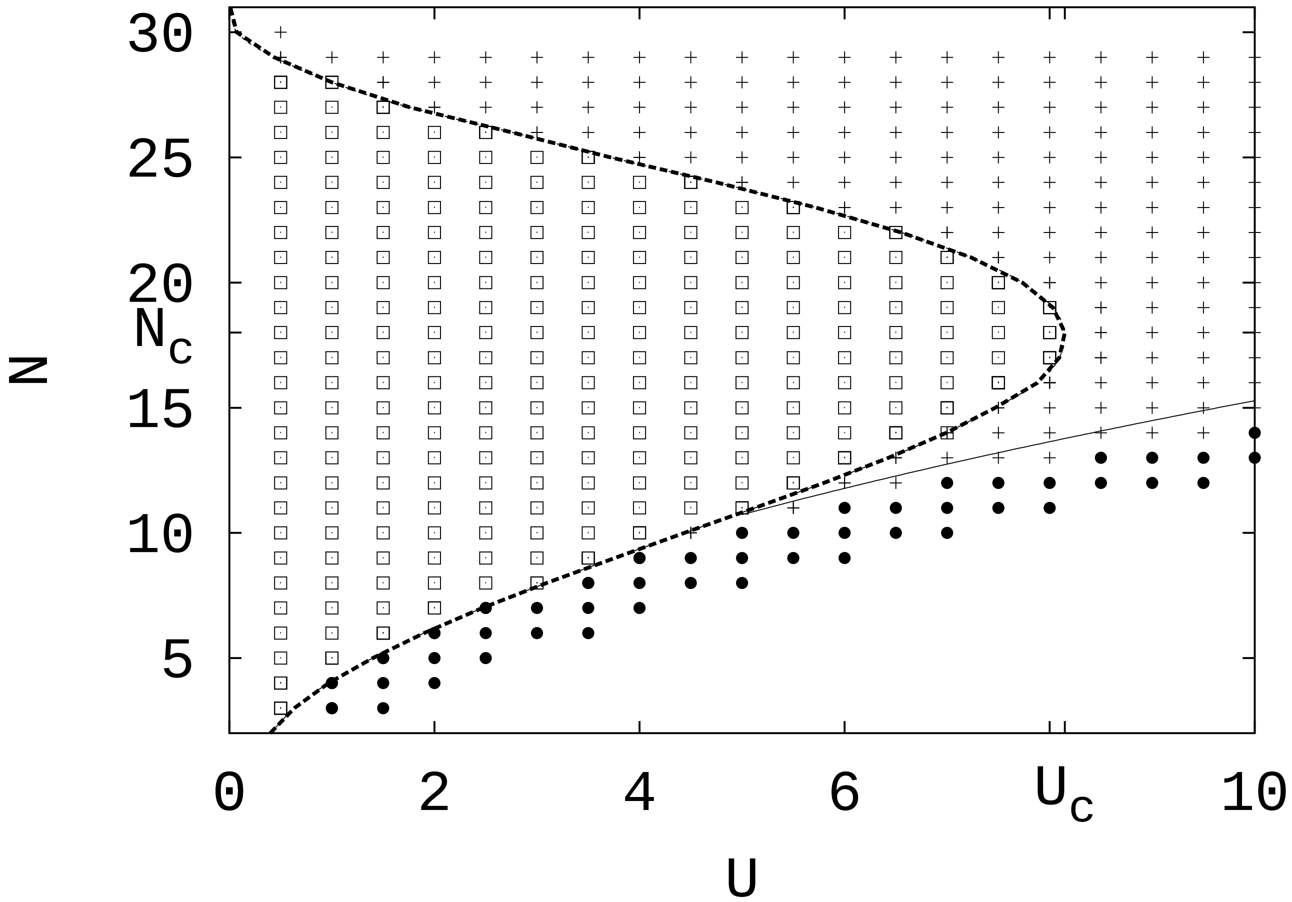
$b = 5$



(d)

$b = 20$

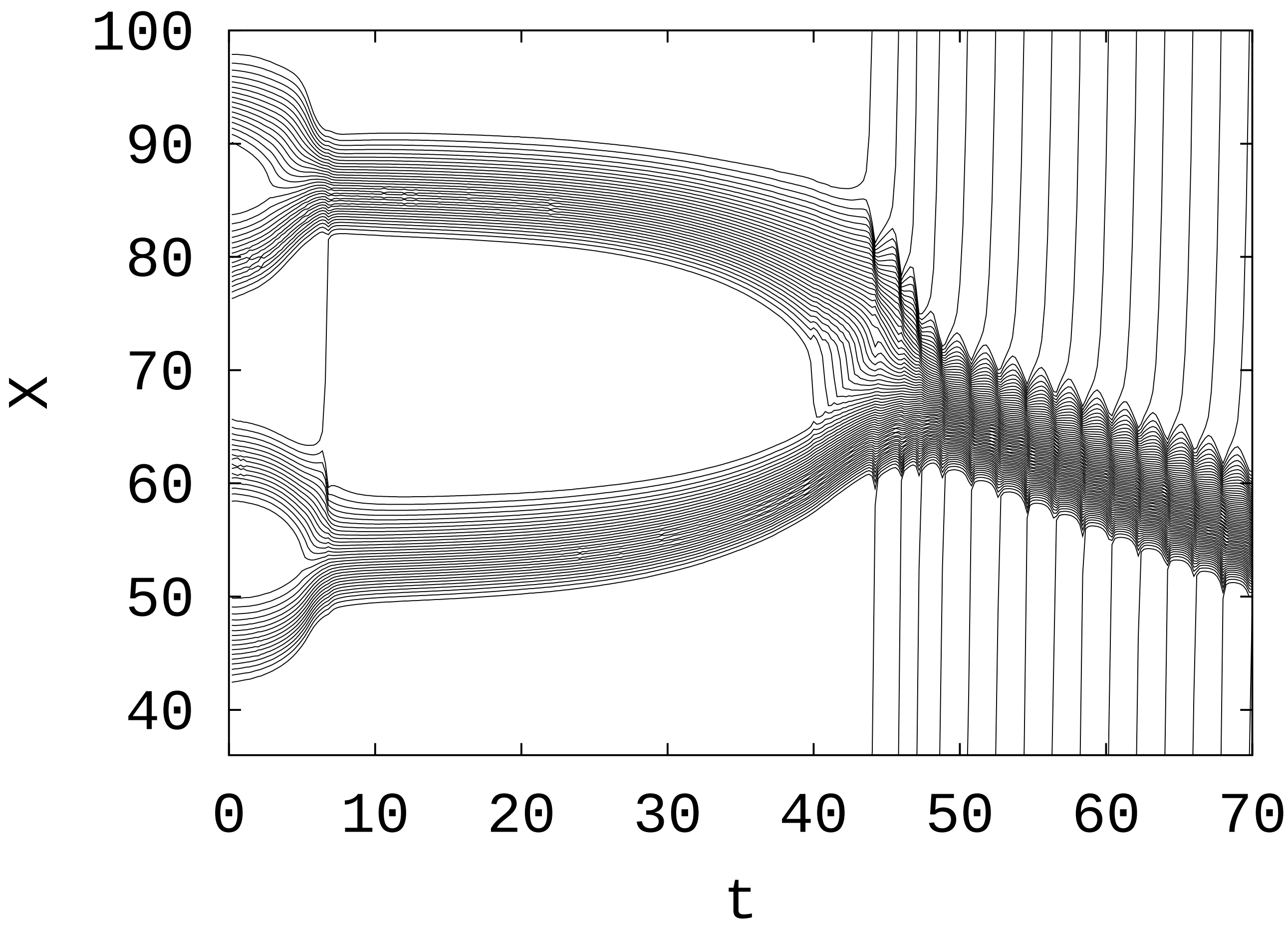
Phasendiagramm für $b = 10$



● linear stabil □ keine Stufenemission $+$ Stufenemission

Skalierung mit b: $U_c \sim b^3$, $N_c \sim b$

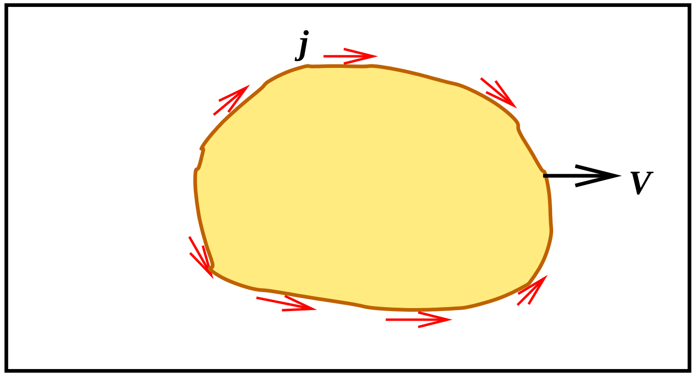
Vergröberungsregimes



$b = 20, U = 6, N = 64$

3. Elektromigration von Inseln

Kontinuumsmodell der Inselbewegung



- Inselrand als geschlossene Stufe
- Massentransport nur entlang des Inselrandes
- Kristallanisotropie

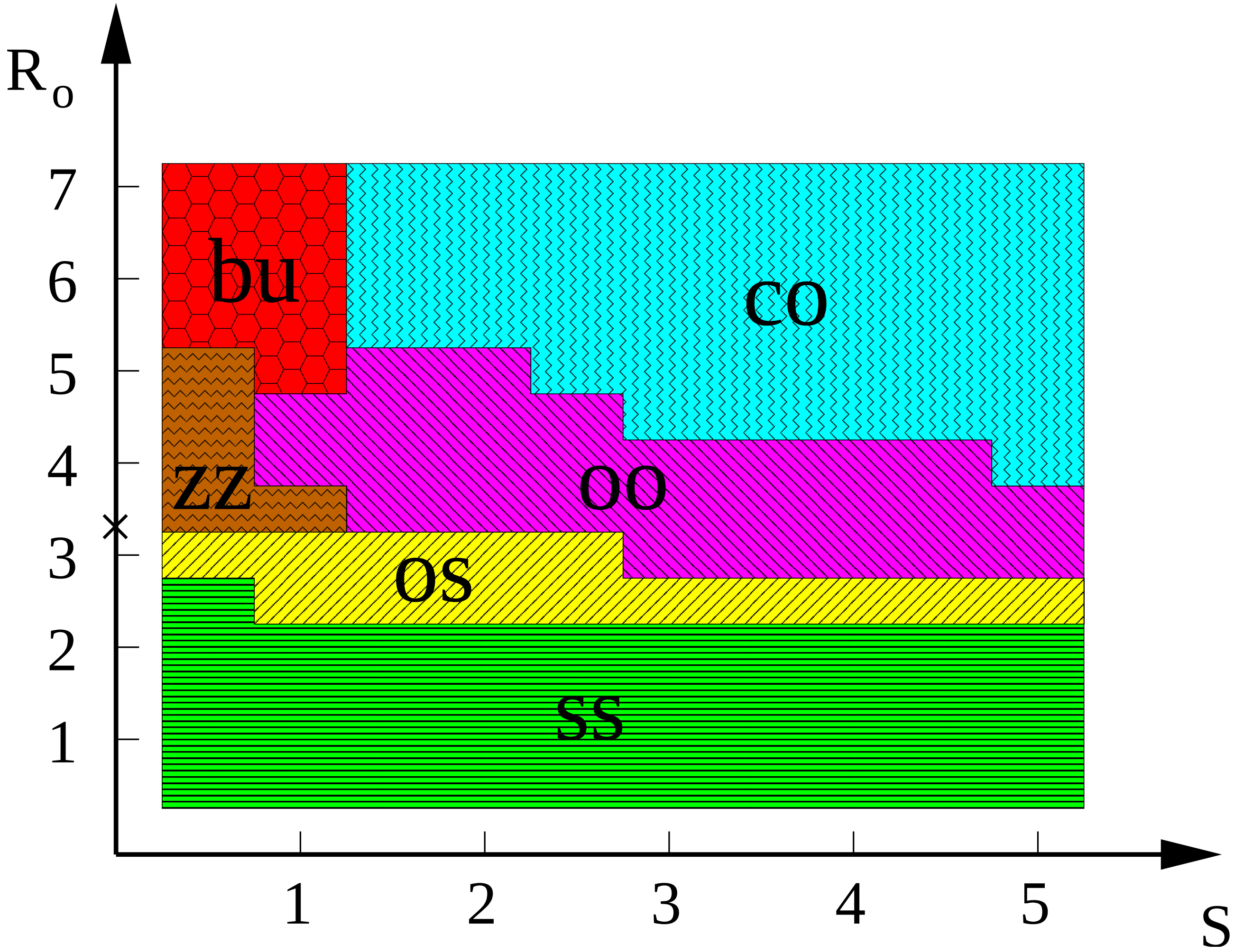
- Normalengeschwindigkeit v_n erfüllt

$$v_n + \frac{\partial j}{\partial s} = 0, \quad j = \sigma(\theta)\left[f_t - \frac{\partial}{\partial s}\tilde{\gamma}\kappa\right]$$

s: Bogenlänge	θ: Orientierung	κ: Krümmung
$\sigma(\theta)$: Beweglichkeit	$\tilde{\gamma}$: Steifigkeit	f_t: Tangentialkraft

- Elektromigration dominiert auf Längenskalen $\gg l_E = \sqrt{\tilde{\gamma}/|f|}$
- Kontrollparameter: Inselgrösse (R_0) und Stärke der Anisotropie (S)

Phasendiagramm



bu: island breakup

co: complex oscillatory

oo: oblique oscillatory

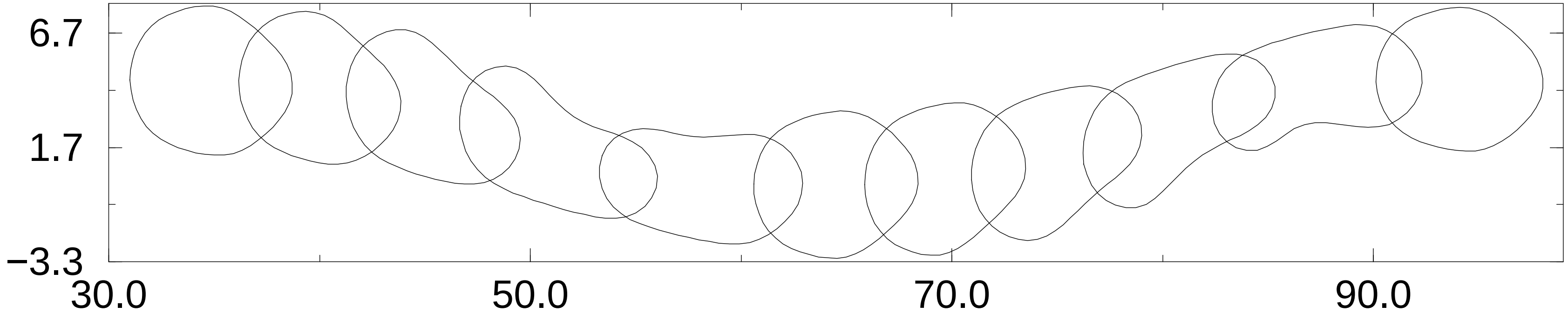
zz: zig-zag

os: oblique stationary

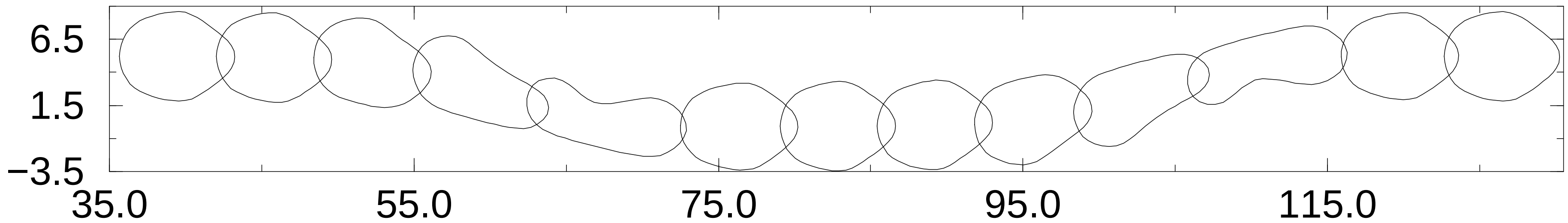
ss: straight stationary

P. Kuhn, JK, F. Hausser, A. Voigt, Phys. Rev. Lett. 94, 166105 (2005)

Zickzack-Bewegung

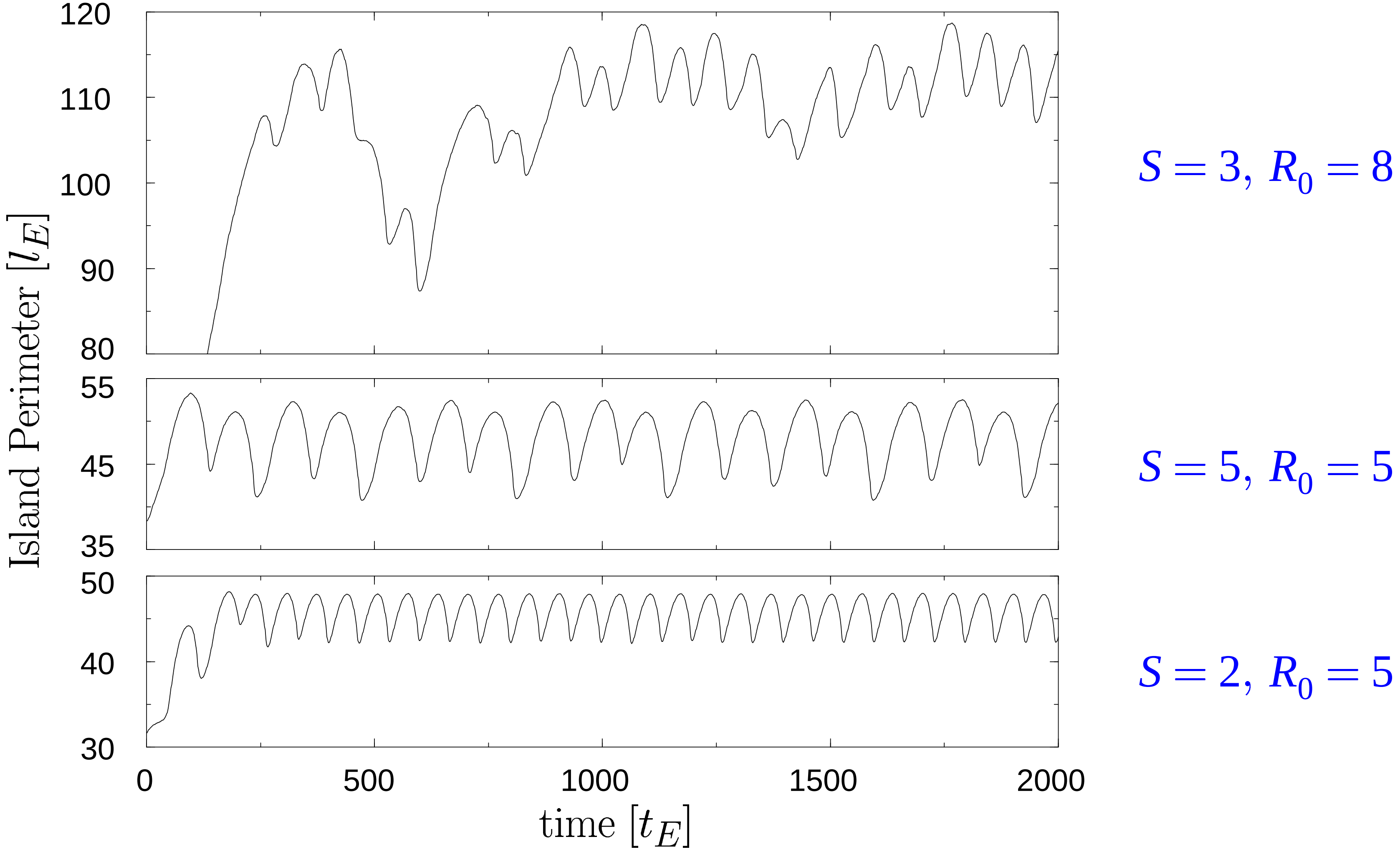


$R_0 = 3.5$, $S = 0.5$



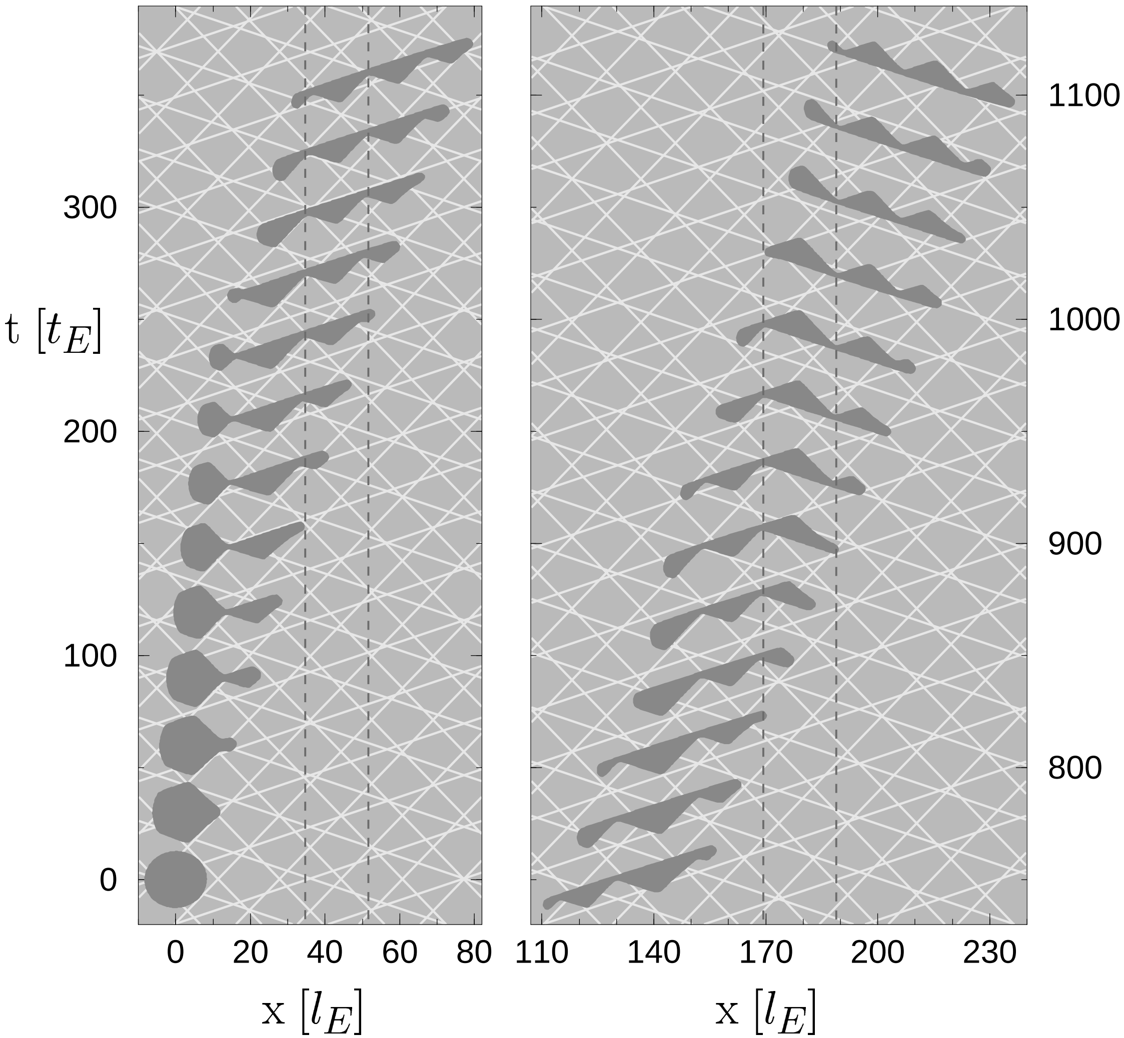
$R_0 = 3.5$, $S = 1$

Zeitreihe des Inselumfangs



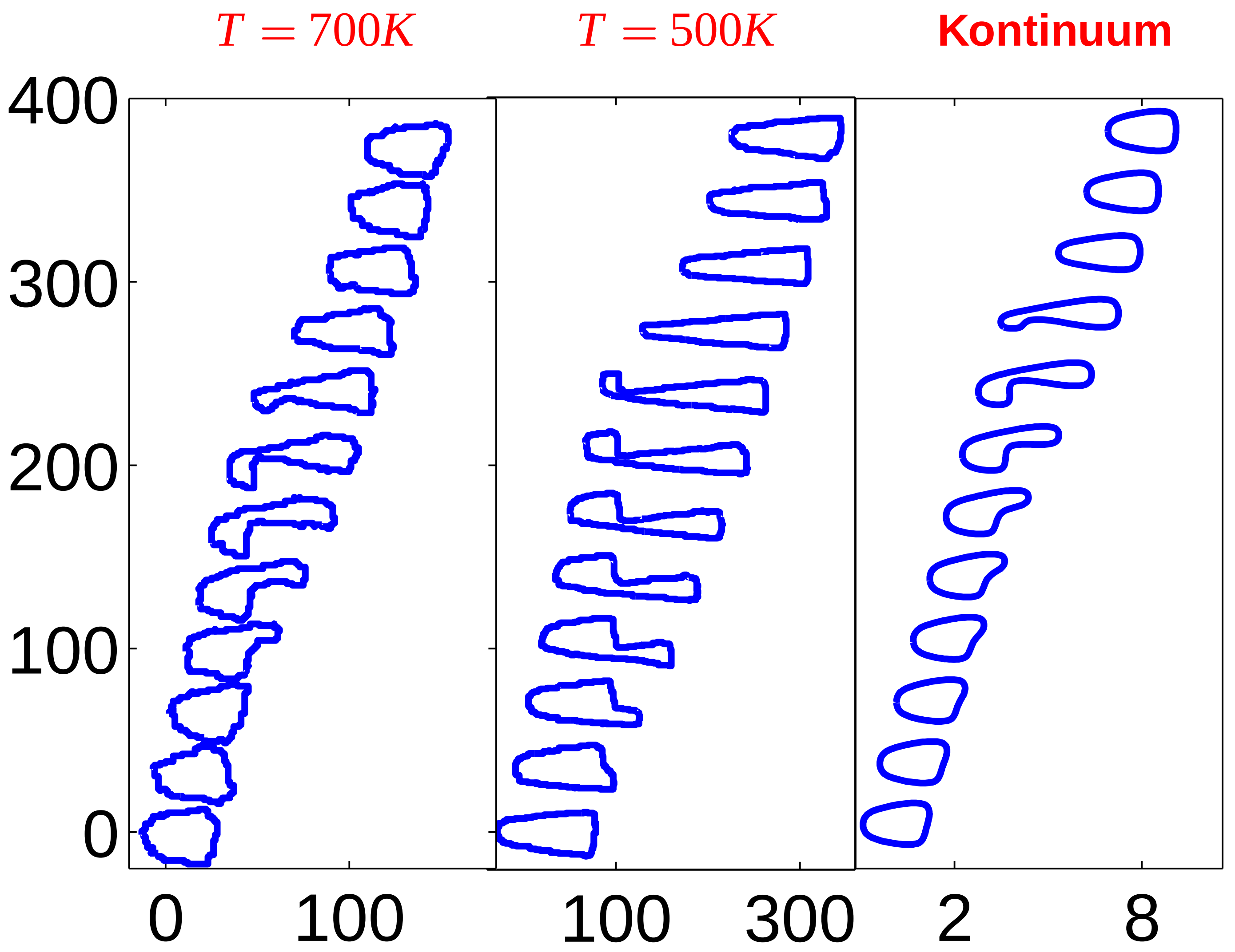
charakteristische Zeitskala: $t_E = l_E^4 / \sigma_{\max} \tilde{\gamma}$

Chaotische Inselbewegung



$S = 3, R_0 = 8$

Kinetische Monte Carlo Simulationen



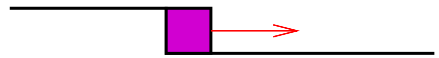
- Cu(100) mit Elektromigrationskraft $f \sim 10^{-3}$ eV/Gitterplatz (M. Rusanen)

KMC-Modell

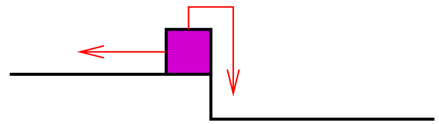
Heinonen et al., PRL **82**, 2733 (1999)

- Energiebarriere eines Stufenatoms: $E = E_s - 2\varepsilon \min[0, \Delta_{\mathrm{NN}}]$
  Δ_{NN}: Änderung der Bindungszahl
  $E_s = 0.26$ eV: Stufen-Diffusionsbarriere $\qquad \varepsilon = 0.13$ eV: Kinkenenergie

- Ablösung von Kink: $E_{\mathrm{det}} = 2\varepsilon + E_s = 0.52$ eV



- Umrundung eines Kinks: $E_{\mathrm{kr}} = 2\varepsilon = 0.26$ eV



Parameter des Kontinuumsmodells

- Steifigkeit: $\tilde{\gamma}(\theta) = k_{\mathrm{B}}T \dfrac{(1+m^2)^{3/2}}{m^2 + \sqrt{m^2 + 1/l_{\mathrm{th}}^2}}, \qquad m = \tan(\theta), \qquad l_{\mathrm{th}} = \dfrac{1}{2} e^{\varepsilon / k_{\mathrm{B}}T}$

- Beweglichkeit: $\sigma(\theta) = \dfrac{1}{2} e^{-E_{\mathrm{det}}/k_{\mathrm{B}}T} \dfrac{l_{\mathrm{eff}}(\theta)}{l_{\mathrm{eff}}(\theta) + 1/p_{\mathrm{kr}}}, \quad l_{\mathrm{eff}} = \tilde{\gamma}/k_{\mathrm{B}}T, \quad p_{\mathrm{kr}} = e^{-E_{\mathrm{kr}}/k_{\mathrm{B}}T}$

Zusammenfassung

- Kristalloberflächen fern vom Gleichgewicht zeigen ein reichhaltiges Spektrum von Strukturbildung und nichtlinearer Dynamik
$\Rightarrow$ **"Experimental statistical mechanics"** (E.D. Williams)

- Rastersondenmikroskopie bietet direkten Zugang zur Morphologie

- Mesoskopische Strukturen liefern quantitative Informationen über atomistische Elementarprozesse

- Potentielle Anwendungen:

  Selbstorganisierte Strukturierung auf der Nanometer-Skala

  Manipulation von Nanostrukturen durch äussere Felder

  Bessere Beherrschung von Elektromigrationsschäden

Dank an:

- P. Kuhn, V. Popkov (Köln)
- T. Michely (RWTH Aachen)
- F. Hausser, A. Voigt (caesar, Bonn)
- S. Stoyanov, V. Tonchev (IPC-BAS, Sofia)
- M. Rusanen, T. Ala-Nissilä (Helsinki University of Technology)
- DFG: SFB 237, SFB 616 & Normalverfahren