

## Τα αρχικά στάδια της επιταξιακής ανάπτυξης

Η κύριες διαφορές μεταξύ της ανάπτυξης από το τήγμα και της επιταξιακής ανάπτυξης προκύπτουν από την παρουσία του υποστρώματος και ειδικότερα τις εξής παραμέτρους:

- **Stress** λόγω της **πλεγματικής ασυμφωνίας** και των **διαφορών του συντελεστή θερμικής διαστολής** υποστρώματος-υμενίου (misfit and thermal stress)
- **Σημειακές & εκτεταμένες ατέλειες** δομής στη διεπιφάνεια
- **Χημικές αλληλεπιδράσεις** ανάμεσα στο υμένιο & το υπόστρωμα.

**Τα αρχικά στάδια της ανάπτυξης γίνονται με τους εξής τρόπους:**

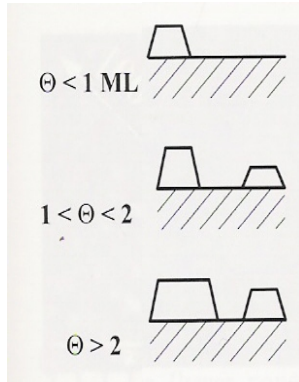
- ✚ Ανάπτυξη νησίδων (Island or Volmer-Weber growth mode)
- ✚ Ανάπτυξη κατά στοιβάδες (Layer-by-layer or Frank van der Merwe growth mode)
- ✚ Ανάπτυξη με συμμετοχή στοιβάδων & νησίδων (Layer and island or Stranski-Krastanov growth mode)
- ✚ Κιονοειδής ανάπτυξη (Columnar growth mode)
- ✚ Ανάπτυξη με συμμετοχή των προεξοχών στην επιφάνεια (Step flow growth mode)

**Ο μηχανισμός που λειτουργεί στα αρχικά στάδια της ανάπτυξης καθορίζεται από :**

- Τη διαφορά των πλεγματικών σταθερών ανάμεσα στο υμένιο & το υπόστρωμα
- Τον υπερκορεσμό της κρυσταλλικής φάσης

- Τη θερμοκρασία ανάπτυξης
- Την ενέργεια σύμφυσης (adhesion energy)

### Ανάπτυξη νησίδων (Volmer-Weber)

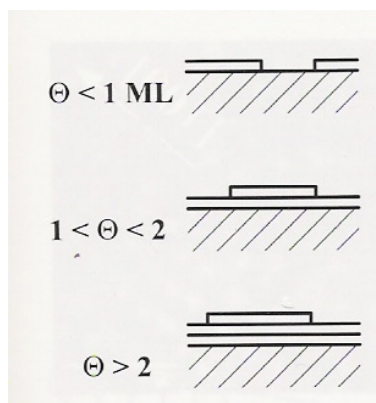


Οι υπερκρίσιμοι πυρήνες αναπτύσσονται στις τρεις διευθύνσεις και σχηματίζουν νησίδες.

Συμβαίνει όταν τα άτομα ή τα μόρια που αποτελούν το αναπτυσσόμενο υμένιο δεσμεύονται ισχυρότερα μεταξύ τους από ότι με το υπόστρωμα.

Απαντάται συχνά σε δομές ημιαγωγού/μονωτή, μετάλλου/μονωτή, σε φυλλόμορφα υλικά (π.χ. γραφίτης, mica κλπ)

### Ανάπτυξη κατά στοιβάδες (Layer by layer or Frank van der Merwe mode)



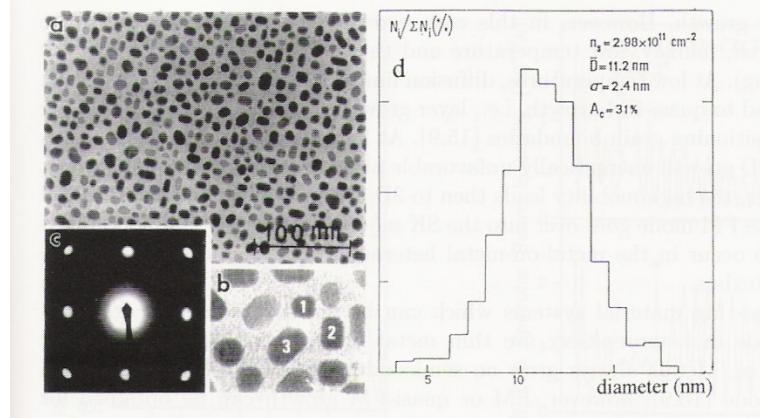
Οι κρίσιμοι πυρήνες αναπτύσσονται στις δύο διαστάσεις και σχηματίζουν επίπεδα και λεία υμένια.

Συμβαίνει όταν τα άτομα δεσμεύονται ισχυρότερα στο υπόστρωμα από ότι μεταξύ τους. Οδηγεί σε σχηματισμό ατομικώς λείων επιφανειών.

Απαντάται σε προσροφημένα μόρια, ανάπτυξη δομών μετάλλου/μετάλλου, ημιαγωγού/ημιαγωγού.

**Παράδειγμα ανάπτυξης με τον μηχανισμό των νησίδων:**

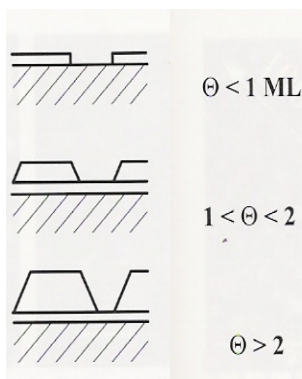
Ανάπτυξη Pd σε υπόστρωμα MgO στους 150-200°C (καταλύτης για προσρόφηση CO σε Pd)



- a) Απεικόνιση των νησίδων με TEM
- b) Η ίδια εικόνα υπό μεγαλύτερη μεγέθυνση. Φαίνονται τα διαφορετικά σχήματα των νησίδων και οι διευθύνσεις προτιμητέας ανάπτυξης .
- c) Εικόνα περίθλασης TEM που δείχνει τον προσανατολισμό των νησίδων.
- d) Ιστόγραμμα κατανομής μεγεθών και πυκνότητας νησίδων ( $d_m=11.2\text{nm}$ ,  $\sigma=2.4\text{nm}$ ,  $n=3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ).

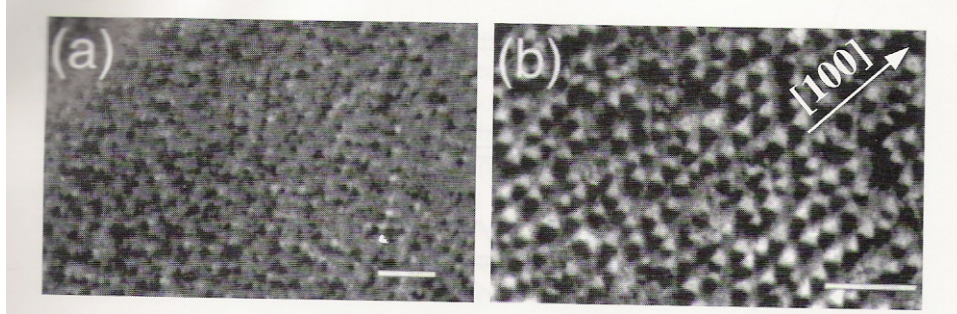
**Ανάπτυξη με συμμετοχή στοιβάδων & νησίδων (Layer & island or Stranski-Krastanov growth mode)**

Συνδυασμός των ανωτέρω δύο μηχανισμών ανάπτυξης. Μετά την ανάπτυξη 1-2 ατομικών επιπέδων υπερیشύει ο μηχανισμός των νησίδων.

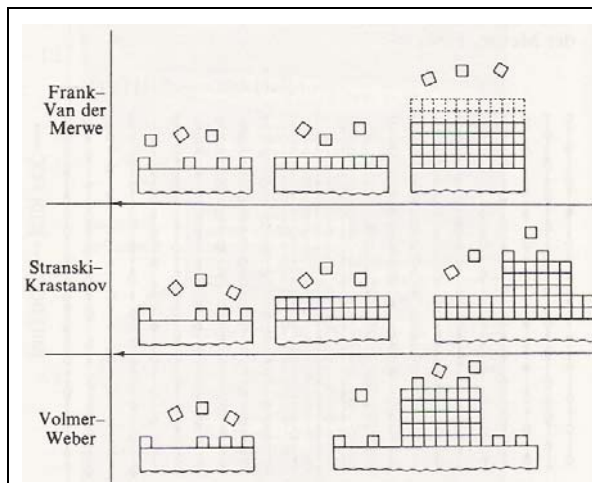


Συμβαίνει όταν η ενέργεια της διεπιφάνειας και το strain παίρνουν υψηλές τιμές.

Απαντάται στην ανάπτυξη ετεροεπαφών μετάλλου-μέταλλο και μετάλλου-ημιαγωγού.



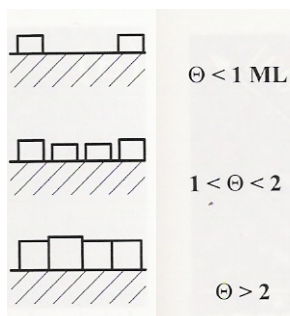
**Απεικόνιση με TEM κβαντικών τελειών InAs σε μήτρα GaAs.** Μέση διάσταση νησίδων : (a) 0.6μm, (b)1.2μm. Οι τελείες έχουν προτιμητέο προσανατολισμό παράλληλα με την διεύθυνση <100>. Η κλίμακα έχει μήκος 100nm.



### Σύνοψη

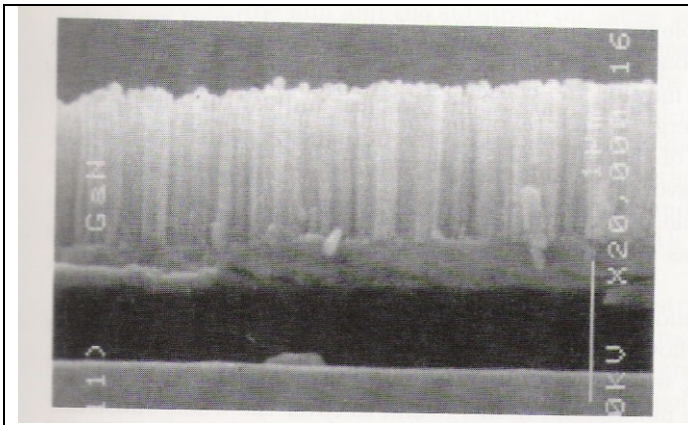
Η διάταξη των ατόμων στην επιφάνεια ανάλογα με τον μηχανισμό ανάπτυξης.

### Κιονοειδής ανάπτυξη (Columnar growth mode)



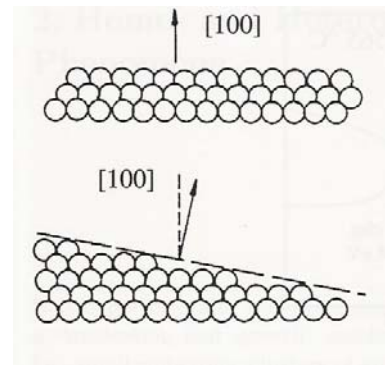
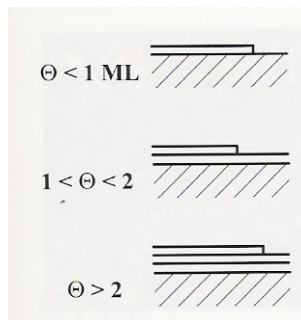
Όταν λειτουργούν οι μηχανισμοί SK and VW modes οι νησίδες συνενώνονται και καλύπτουν το υπόστρωμα. **Αντίθετα** κατά την κιονοειδή ανάπτυξη το πάχος του υμενίου αυξάνεται χωρίς οι νησίδες – κίονες να συνενωθούν.

**Συμβαίνει όταν** η ευκινησία των ατόμων/μορίων στην επιφάνεια του υποστρώματος είναι μικρή. Τα υμένια σπάζουν εύκολα και έχουν από πολύ μεγάλη συγκέντρωση ατελειών δομής.

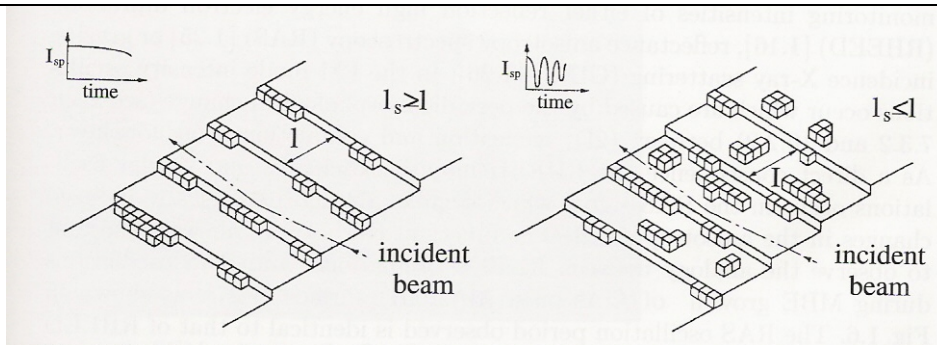


Μικρογράφημα SEM υμενίου GaN που αναπτύσσεται σε υπόστρωμα Si(111) με κινοειδή ανάπτυξη.

### Step flow mode



- Το υπόστρωμα κόβεται έτσι ώστε να αποκλίνει λίγες μοίρες από κύριο κρυσταλλογραφικό άξονα  $\Rightarrow$  στην επιφάνεια εμφανίζονται βαθμίδες (ledges) με ύψος ίσο προς ένα μονοατομικό επίπεδο ενώ τα πλατώ (terraces) έχουν σαφώς προσδιορισμένο προσανατολισμό.
- Τα αναπτυσσόμενα υμένια έχουν πολύ καλή κρυσταλλική ποιότητα.



- Όταν η θερμοκρασία ανάπτυξης είναι ικανοποιητικά υψηλή **ή**
- όταν η ροή των ατόμων/μορίων που φθάνουν στην επιφάνεια είναι μικρή ➡
- τα προσροφημένα άτομα/μόρια έχουν ικανή ευκινησία (σε σύγκριση με τη συχνότητα συνάντησής τους που μπορεί να οδηγήσει σε συσσωμάτωση) ώστε να **ενσωματώνονται στις υπάρχουσες βαθμίδες** (ledges). Η ανάπτυξη του υμενίου γίνεται με ανάπτυξη των βαθμίδων (ledges) κατά μήκος των πλατώ (terraces).
- **Πυρηνοποίηση στις 2 διαστάσεις** μπορεί να συμβεί στα πλατώ όταν η θερμοκρασία του υποστρώματος είναι χαμηλή **ή** η ροή των ατόμων/μορίων είναι υψηλή. Υπό αυτές τις συνθήκες δεν υπάρχει αρκετός χρόνος για να γίνει διάχυση των προσροφημένων ατόμων και το υμένιο αναπτύσσεται στα πλατώ με τους μηχανισμούς ανάπτυξης κατά στοιβάδες ή Stranski-Krastanov.

## Παράδειγμα ανάπτυξης υμενίου με τον μηχανισμό των νησίδων.

### Ανάπτυξη υμενίων Ag και Au σε υπόστρωμα NaCl (100)

- Η ενέργεια προσρόφησης των ατόμων είναι  $0.5-0.9\pm 0.1\text{eV}$
- Η ενέργεια ( $E_a$ ) σχηματισμού δεσμών Ag-Ag και Au-Au είναι  $1.65\pm 0.06\text{eV}$  and  $2.29\pm 0.02\text{eV}$ , αντίστοιχα  $\Rightarrow$  ευνοείται η ανάπτυξη νησίδων Ag και Au.
- Λόγω της χαμηλής ενέργειας προσρόφησης τα adatoms Ag or Au εκροφώνται εύκολα από την επιφάνεια σε θερμοκρασία  $T > 300\text{K}$ .

### Ετεροεπιταξιακή ανάπτυξη δυαδικών κραμάτων που αποτελούνται από Ag, Au και Pd σε υποστρώματα NaCl (100).

- Τα άτομα με την μεγαλύτερη ενέργεια προσρόφησης ( $E_a$ ) είναι Au σε κράμα AgAu και Pd σε κράματα PdAg και PdAu.
- Στα αρχικά στάδια της ανάπτυξης τα άτομα με την μεγαλύτερη  $E_a$  σχηματίζουν πυρήνες στην επιφάνεια του υποστρώματος και το αναπτυσσόμενο υμένιο αρχικά είναι εμπλουτισμένο στο στοιχείο με το μεγαλύτερο  $E_a$  (που είναι ισχυρότερα δεσμευμένο στο υπόστρωμα).
- Το υμένιο αναπτύσσεται με τον μηχανισμό των νησίδων επειδή οι ενέργειες προσρόφησης των στοιχείων που το αποτελούν είναι  $<$  αυτών ανάμεσα στα άτομα που σχηματίζουν τους επιταξιακούς πυρήνες.
- Προϊούσης της ανάπτυξης η χημική σύσταση του υμενίου μεταβάλλεται σταδιακά επειδή αλλάζει η ενέργεια προσρόφησης των ατόμων στο αναπτυσσόμενο υμένιο.