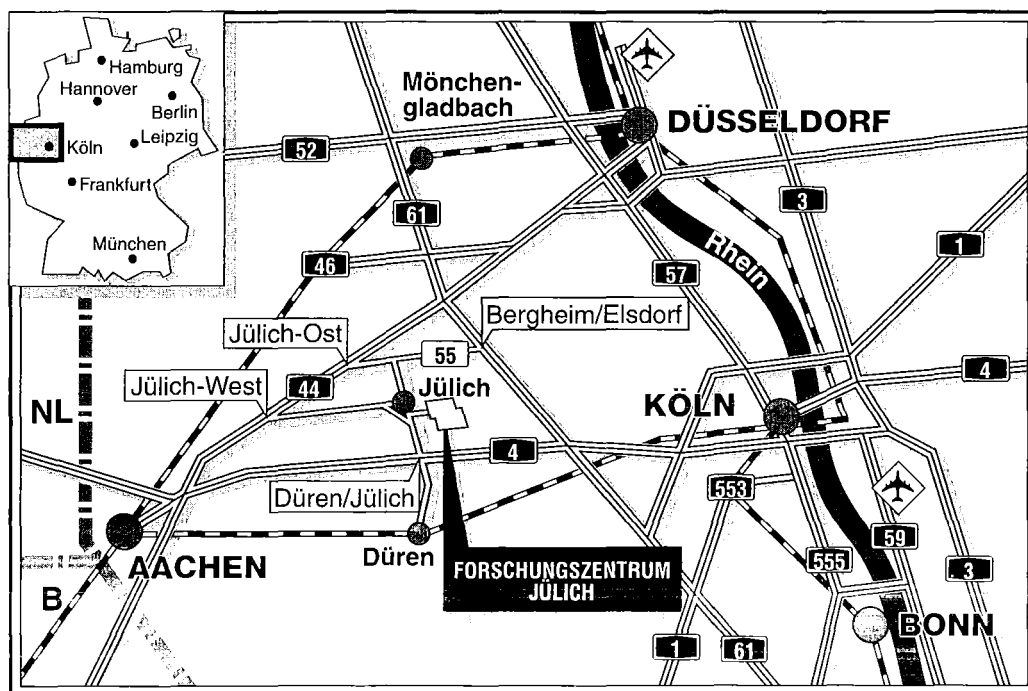


*Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik*

**Ultra-dünne Oxid- und Nitridschichten
auf den intermetallischen Verbindungen
NiAl und CoGa**

Peter Gaßmann



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3305

ISSN 0944-2952

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-3305

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon : 02461/61-61 02 · Telefax : 02461/61-61 03 · Telex : 833 556-70 kfa d

Ultra-dünne Oxid- und Nitridschichten auf den intermetallischen Verbindungen NiAl und CoGa

Peter Gaßmann

Abstract

The formation of oxide and nitride thin films on low indexed surfaces of the intermetallic alloys NiAl and CoGa has been studied. For this purpose, an ultra-high vacuum (UHV) apparatus which facilitates combined in situ investigations by means of scanning tunnelling microscopy (STM), electron energy loss spectroscopy (EELS), low-energy electron diffraction (LEED), Auger electron spectroscopy (AES) and thermal desorption spectroscopy (TDS) was developed. The design of the sample manipulator allows the quasi-simultaneous use of the techniques without changing the sample temperature. In addition, a second apparatus with a combination of the same methods except for STM was used.

After the introduction in chapter 1, a concise review of the theory underlying the various techniques (with emphasis on the dielectric theory) is given. Chapter 3 deals with technical aspects of the two UHV apparatuses in which the experiments were performed. The design of the combined STM/EELS apparatus is described in detail. In chapter 4 a synopsis provides the most important properties of the involved materials (aluminium and gallium oxides, III-V nitride semiconductors and the intermetallic alloys NiAl and CoGa). The experimental results and the discussions are presented from chapter 5 to chapter 8. The thesis ends with a summary and an outlook. The results of the investigations can be summarised as follows:

- NiAl(210), clean surface:
The clean NiAl(210) surface does not exhibit the ideal truncated bulk structure but is reconstructed. Based on the STM and LEED studies a model of the surface is deduced in agreement with the experimental data.
- Al₂O₃/NiAl(001) and Al₂O₃/NiAl(210):
The formation of thin oxide films on NiAl(001) and NiAl(210) (i.e. the

oxidation process) has been studied. The oxide films were prepared either by oxygen adsorption at 300 K and subsequent annealing or by oxidation at different temperatures up to 1500 K. Depending on the experimental conditions (adsorption and annealing temperature) different phases of Al_2O_3 have been found. Oxidation at 300 K leads to the formation of amorphous alumina films. Through annealing the oxygen covered surface to 1200 K well-ordered $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ films can be prepared. LEED pictures of the $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(001)$ film show a distinct (2×1) structure in two domains. EEL spectra exhibit strong Fuchs-Kliwer (FK) modes at 420, 605, 720 and 900 cm^{-1} . The observed energy losses are high-frequency branches ω_+ of the FK surface phonons. Calculated spectra based on the dielectric theory reproduce the measured spectra very well.

- $\text{AlN}/\text{NiAl}(001)$ and $\text{AlN}/\text{NiAl}(111)$:

Ammonia adsorption at 80 K on $\text{NiAl}(001)$ and $\text{NiAl}(111)$ and subsequent thermal decomposition at elevated temperatures leads to the formation of AlN thin films. The elemental steps of the decomposition and of the formation of the AlN films were elucidated by means of EELS and TDS. The influence of the different surface structures on the decomposition process is discussed. The crucial step in growing AlN films is the formation of atomic nitrogen which is adsorbed on the surface. On $\text{NiAl}(001)$ N_{ad} is found for $380 \leq T \leq 750\text{ K}$ while on $\text{NiAl}(111)$ N_{ad} is found between 600 and 750 K. At higher temperature the nitrogen atoms react with Al segregated from the bulk and the formation of AlN starts. On both surfaces the formation process of AlN is finished after annealing to 1250 K. Well-ordered AlN thin films can be prepared by several cycles of ammonia adsorption at 80 K and annealing to 1250 K. The films render LEED patterns with hexagonal ($\text{AlN}/\text{NiAl}(111)$) or pseudo-twelvefold ($\text{AlN}/\text{NiAl}(001)$) symmetry. The AlN films grow in (0001) direction on either surface. EEL-spectra of the AlN films show a FK mode at 865 cm^{-1} in agreement with theoretical spectra. The electronic gap is determined to be $E_g \approx 6.1\text{ eV}$. Gap states were found at around 1.1 and 5.1 eV.

- $\text{CoGa}(001)$, clean surface:

The clean $\text{CoGa}(001)$ surface exhibits a $c(2\times 4)$ reconstruction in agreement with STM and LEED data. The $c(2\times 4)$ domains are oriented in

[100] and [010] direction. In addition, regions with rectangular and square ($p(2\times 2)$) reconstructions were found.

- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{CoGa}(001)$:

The elemental mechanism of the oxidation process has been studied by means of STM and EELS. Oxygen doses up to 1 L leads to oxygen atoms which adsorb preferentially at defects. At higher exposures an amorphous Ga_2O_3 film is found. Well-ordered $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films were grown upon oxidation at 550 K. The $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films show FK modes at 305, 455, 645 and 785 cm^{-1} . Calculated spectra using the IR parameter of Ga_2O_3 reproduce the four losses quite well. The electronic gap of the Ga_2O_3 film is determined to be $E_g \approx 4.5\text{ eV}$, close to the bulk value. LEED and STM pictures exhibit a (2×1) structure in two domains rotated by 90° with respect to each other. The $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{CoGa}(001)$ system is isomorphic to $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(001)$. The STM pictures allow an atomic view of the oxidation process and the structure of the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

- $\text{GaN}/\text{CoGa}(001)$:

GaN thin films were prepared upon ammonia adsorption at 80 K and subsequent heating to elevated temperatures. Ordered films were grown by several cycles of adsorption and annealing to 650 K. These films render a complex LEED pattern. EEL spectra show a typical FK phonon mode at 695 cm^{-1} in good agreement with theoretical spectra. The electronic gap is determined to be $3.5 \pm 0.2\text{ eV}$, close to the bulk value.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Grundlegende Aspekte der Methoden	5
2.1	Elektronenenergieverlustspektroskopie	5
2.1.1	Die Dielektrische Theorie der Dipolstreuung	6
2.2	Rastertunnelmikroskopie	9
2.3	Auger-Elektronenspektroskopie	10
2.4	Beugung niederenergetischer Elektronen	11
2.5	Thermische Desorptionsspektroskopie	13
3	Beschreibung der UHV-Apparaturen	15
3.1	Die STM/EELS-Apparatur	15
3.1.1	Der Rezipient	16
3.1.2	Das Rastertunnelmikroskop und der Probenaufbau . . .	18
3.1.3	Das EEL-Spektrometer	20
3.2	Apparatur II	24
4	Übersicht über die Materialgruppen	27
4.1	Die Oxide des Al und des Ga	27
4.2	III-V-Nitrid-Halbleiter	32
4.3	Die intermetallischen Verbindungen NiAl und CoGa	33
5	Das Oxidationsverhalten von NiAl(001) und NiAl(210)	37
5.1	Die reine NiAl(210)-Fläche	38
5.2	Ultra-dünne Al ₂ O ₃ -Filme auf NiAl(001) und NiAl(210)	46
5.2.1	Al ₂ O ₃ /NiAl(001)	46
5.2.2	Al ₂ O ₃ /NiAl(001)	55

6	AlN-Filme auf NiAl(001) und NiAl(111)	59
6.1	Adsorption von NH_3 bei 80 K	60
6.2	Zersetzungsmechanismus von Ammoniak auf NiAl(001)	62
6.3	Zersetzungsmechanismus von Ammoniak auf NiAl(111)	67
6.4	Einfluß der Struktur der Oberfläche	73
6.5	Charakterisierung der AlN-Filme	76
7	Das Oxidationsverhalten von CoGa(001)	87
7.1	Die reine CoGa(001)-Fläche	88
7.2	Adsorption von Sauerstoff auf CoGa(001) bei 300 K	98
7.3	Charakterisierung des Systems $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{CoGa}(001)$	107
8	GaN-Schichten auf CoGa(001)	121
8.1	Thermische Zersetzung von NH_3 auf CoGa(001)	121
8.2	Präparation und Charakterisierung der GaN-Filme auf CoGa(001)	127
9	Zusammenfassung und Ausblick	135

Abbildungsverzeichnis

2.1	Modell einer ionischen Schicht auf einem metallischen Substrat	7
3.1	Prinzipieller Aufbau der STM/EELS-Kombinationsapparatur	16
3.2	Schematischer Aufbau des Rastertunnelmikroskops	18
3.3	Skizze des Probenhalters	20
3.4	Schematischer Aufbau des hochauflösenden EEL-Spektrometers	21
3.5	Bild der Kombinationsapparatur	23
3.6	Obere Meßebe, Apparatur II	24
3.7	Untere Meßebe, Apparatur II	25
4.1	Modell des O-fcc-Gitters und des θ -Al ₂ O ₃	31
4.2	Phasendiagramm des Systems Ni-Al	34
4.3	Phasendiagramm des Systems Co-Ca	35
4.4	Die idealen (001) und (111)-Oberflächen der CsCl-Struktur	36
5.1	Struktur der idealen NiAl(210)-Fläche	38
5.2	Auger-Spektrum der reinen NiAl(210)-Fläche	39
5.3	LEED-Bilder der reinen NiAl(210)-Fläche	40
5.4	STM-Bild der reinen NiAl(210)-Fläche, $5800 \times 5800 \text{ \AA}^2$	41
5.5	STM-Bild der reinen NiAl(210)-Fläche, $720 \times 720 \text{ \AA}^2$	42
5.6	STM-Bild der reinen NiAl(210)-Fläche, $360 \times 360 \text{ \AA}^2$	43
5.7	Strukturmodell der reinen NiAl(210)-Fläche	44
5.8	Simuliertes LEED-Bild für die reine (210)-Fläche	45
5.9	Bedeckungsprofil der Oxidation bei 300 und 1300K	47
5.10	Nieder- und hochenergetischer Bereich des Auger-Spektrums für die reine und die oxidierte Fläche	48
5.11	Amorphes Al ₂ O ₃ auf NiAl(001) und Vergleich mit Rechnung	49
5.12	LEED-Bild der NiAl(001)-Fläche nach Adsorption von 300 L O ₂ bei 300 K und Anlassen auf 1200 K und 1300 K	51

5.13	EEL-Spektrum eines θ -Al ₂ O ₃ -Films auf NiAl(001)	52
5.14	Realraummodell des θ -Al ₂ O ₃ -Films auf NiAl(001)	53
5.15	Berechnetes Spektrum einer γ -Ga ₂ O ₃ /NiAl-Schicht	54
5.16	EEL-Spektren der sauerstoffbedeckten NiAl(210)-Fläche als Funktion der Anlaßtemperatur	56
5.17	EEL-Spektrum eines θ -Al ₂ O ₃ -Films auf NiAl(210)	57
5.18	LEED-Bild der auf 1000 K angelassenen, sauerstoffbedeckten NiAl(210)-Fläche	58
6.1	EEL-Spektren von NH ₃ /NiAl(001)	60
6.2	EEL-Spektren von 1 L NH ₃ auf NiAl(001) als Funktion der Anlaßtemperatur	63
6.3	TD-Spektren von NH ₃ /NiAl(001)	64
6.4	EEL-Spektren von 2,1 L ¹⁵ NH ₃ auf NiAl(001) als Funktion der Anlaßtemperatur	66
6.5	EEL-Spektren von 1 L NH ₃ auf NiAl(111) als Funktion der Anlaßtemperatur	68
6.6	Temperaturabhängigkeit der I_0 für NH ₃ /NiAl(111) und NH ₃ /NiAl(001)	70
6.7	TD-Spektren von 1L NH ₃ /NiAl(111)	72
6.8	Änderung der p-to-p Verhältnisse beim Wachstum von AlN auf NiAl(001)	76
6.9	Augerspektren der reinen NiAl(001)-Fläche und des AlN/NiAl(001)-Films	77
6.10	EEL-Spektrum eines AlN/NiAl(111)-Films	78
6.11	Verlauf des Reflexionsvermögens von AlN	79
6.12	EEL-Spektren des AlN/NiAl(001)-Films und Vergleich mit Rechnung	80
6.13	EEL-Spektrum des AlN-Films auf NiAl(001) mit Bandlücke .	81
6.14	EEL-Spektrum der AlN/NiAl(111)-Struktur mit elektroni- schen Verlusten	82
6.15	LEED Bild von AlN/NiAl(001)	83
6.16	LEED-Bild und Schema der AlN/NiAl(111)-Schicht	84
7.1	Auger-Spektrum der reinen CoGa(001)-Fläche	89
7.2	LEED-Bilder der reinen CoGa(001)-Fläche	90
7.3	STM-Bilder der CoGa(001)-Fläche mit großem Bild-Ausschnitt	91
7.4	STM-Bild einer Doppelstufe der CoGa(001)-Fläche	92

7.5	Atomare Struktur der CoGa(001)-Fläche	94
7.6	STM-Bild mit den verschiedenen Rekonstruktionen der CoGa(001)-Fläche	96
7.7	Modell der reinen CoGa(001)-Fläche	97
7.8	Bedeckungsprofil der O ₂ -Adsorption auf CoGa(001)	99
7.9	EEL-Spektren der Sauerstoffadsorption auf CoGa(001)	100
7.10	STM-Bilder nach 0,01 und 0,04 L O ₂ /CoGa(001)	102
7.11	STM-Bilder nach 0,25 und 1,0 L O ₂ /CoGa(001)	104
7.12	STM-Bild nach 2 L O ₂ /CoGa(001)	105
7.13	STM-Bilder nach 3 und 25 L O ₂ /CoGa(001)	106
7.14	LEED-Bild der wohlgeordneten β -Ga ₂ O ₃ /CoGa(001)-Schicht .	108
7.15	Auger-Spektrum einer oxidierten CoGa(001)-Schicht	109
7.16	EEL-Spektrum der β -Ga ₂ O ₃ /CoGa(001)-Schicht	110
7.17	Berechnetes EEL-Spektrum einer β -Ga ₂ O ₃ /Me-Schicht	111
7.18	EEL-Spektrum der elektronischen Anregungen des β -Ga ₂ O ₃ - Films auf CoGa(001)	113
7.19	STM-Bilder der β -Ga ₂ O ₃ -Schicht mit großen Bildausschnitten	114
7.20	STM-Bild der β -Ga ₂ O ₃ -Schicht, $360 \times 360 \text{ \AA}^2$	115
7.21	Realraummodell der β -Ga ₂ O ₃ /CoGa(001)-Struktur	116
7.22	Atomare Struktur der β -Ga ₂ O ₃ -Schicht	118
7.23	Nicht ausgeheilte Stufen der CoGa(001)-Oberfläche	119
8.1	EEL-Spektren von 2 L NH ₃ auf CoGa(001)	122
8.2	TD-Spektren von ¹⁵ NH ₃ /CoGa(001)	125
8.3	Partialdruckverhältnisse des Isotopenmischexperiments	125
8.4	Änderung der p-to-p Verhältnisse beim Wachstum von GaN auf CoGa(001)	128
8.5	EEL-Spektrum der GaN/CoGa(001)-Schicht	129
8.6	EEL-Spektren der GaN-Schicht mit elektronischen Anregungen	131
8.7	LEED-Bilder des GaN-Films auf CoGa(001)	132

Tabellenverzeichnis

4.1	Kristallstrukturen einiger Aluminiumoxidmodifikationen	29
4.2	Übersicht über die III-V-Nitrid-HL	32
5.1	Oszillator-Parameter des am- Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 und NiAl	50
6.1	Vergleich der Schwingungsfrequenzen von NH_3 /NiAl(001) mit Literaturwerten	61
6.2	Vergleich von Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von NH auf NiAl(001) mit Literaturwerten	71
6.3	Vergleich der Zersetzungsmechanismen von Ammoniak auf NiAl(001) und NiAl(111)	75
6.4	Oszillator-Parameter von AlN	81
7.1	Oszillator-Parameter von Ga_2O_3	111
8.1	Oszillator-Parameter von GaN	130

Kapitel 1

Einführung

Auf Grund fortschreitender Kenntnisse des Festkörpers und dessen Oberfläche ist es heute möglich, die das Wachstum bestimmenden Prozesse auf atomarer Ebene zu steuern. Dadurch können Werkstoffe, die in der Natur nicht realisiert werden, präpariert und für spezielle Anforderungen „maßgeschneidert“ werden (material tailoring). Besonders die Untersuchung dünner Schichten stellt ein wichtiges Gebiet der Oberflächen- und Materialforschung dar. Die Bedeutung dünner Schichten ist in ihren breiten Anwendungsmöglichkeiten begründet. Als Beispiele seien hier die Beschichtung von Gläsern, magnetische Schichten in Speichermedien oder die Dünnschichttechnologie in modernen Halbleiterbauelementen genannt. Speziell die hier betrachteten Nitrid- bzw. Oxidschichten bilden eine Gruppe mit enormer technologischer Relevanz. So können auf Basis von Nitridlegierungen wie Galliumnitrid (GaN) Bauelemente mit neuartigen optoelektronischen Eigenschaften aufgebaut werden. Auch bei den allgegenwärtigen Prozessen Korrosion und Verschleiß spielen Oxid- und Nitridschichten eine entscheidende Rolle. Darüber hinaus sind Oxide das wichtigste Trägermaterial für katalytische Systeme. Ein genaues Verständnis des Wachstums und der Eigenschaften dieser Schichten ist aus den oben genannten Gründen nicht zuletzt auch aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten von großem Interesse. Die Klassifizierung der verschiedenen Wachstumsmodi (Frank-van der Merwe, Vollmer-Weber bzw. Stranski-Krastanov) an Hand der Energiebeiträge der einzelnen Oberflächen sowie der Grenzfläche erfolgt im allgemeinen unter Vernachlässigung der Interdiffusion zwischen Substrat und Adsorbat bzw. Adsicht. Gerade diese Vereinfachung ist jedoch bei der Betrachtung der Nitrid- und Oxidschichten unzureichend, da deren Bildung von Segregationsprozessen aus dem Substrat in

die Schichten begleitet ist. Die Erforschung dünner Oxid- bzw. Nitridschichten muß also notwendigerweise im Zusammenhang mit der Untersuchung der Material- und Oberflächeneigenschaften des Substrates erfolgen. Es sind daher die Dünnschichtsysteme, bestehend aus Substrat und dem dünnen Film zu betrachten. In der vorliegenden Arbeit werden Dünnschichtsysteme untersucht, die aus einer Nitrid- bzw. Oxidschicht und einer binären Legierung als Substrat bestehen. Im speziellen wurden Al_2O_3 - und AlN -Filme auf NiAl und Ga_2O_3 - und GaN -Filme auf CoGa präpariert und charakterisiert. Die Fragestellungen, die mit den Methoden der Oberflächenanalytik untersucht werden, sind komplex und berühren auch die Gebiete Katalyse, Materialforschung und Halbleiterphysik. Dabei wird der typische, gebietsübergreifende Charakter der Oberflächenwissenschaft deutlich.

Die Fragenkomplexe, die in dieser Arbeit behandelt werden, lassen sich in die folgenden Teilgebiete einordnen:

1. Ein wichtiger Teilaspekt stellt die Untersuchung der Substratoberflächen dar. Die behandelten intermetallischen Verbindungen gehören zu einer Gruppe von Legierungen, die auf Grund geeigneter Merkmale wie hoher Schmelzpunkt und große Korrosionsbeständigkeit als neue Hochleistungswerkstoffe in Betracht kommen. Diese Eigenschaften werden von der Zusammensetzung und der Struktur der Oberfläche, die wegen der Verringerung von Bindungspartnern und des Symmetriebruchs unter Umständen erheblich von der Volumenstruktur abweicht, mitbestimmt. Gleichzeitig bestimmt die Oberfläche des Substrates auch die Struktur der aufwachsenden dünnen Filme. Daher ist die Kenntnis der Zusammensetzung und der Struktur der Substratoberfläche eine grundlegende Voraussetzung für die Untersuchung der Schichtsysteme.
2. Eng mit dem ersten Punkt verknüpft ist die Untersuchung des Oxidationsverhaltens der intermetallischen Phasen. Das Oxidationsverhalten von Metallen gehört zu den wichtigsten und ältesten Gebieten der Oberflächenforschung. Dagegen ist die Untersuchung von Legierungsoberflächen noch ein recht junges Gebiet. Die Oberflächen der intermetallischen Verbindungen bieten sich wegen ihrer guten Ordnung als Modellsysteme der Oxidation von Legierungsflächen an. Dabei sollen die Teilprozesse der Oxidation, d. h. die Dissoziation des Sauerstoffmoleküls, die Bildung einer chemisorbierten Spezies, die Nukleation erster Oxidkeime und schließlich das eigentliche Oxidwachstum möglichst ge-

nau verfolgt werden.

3. Im Rahmen dieser Arbeit sollen wohlgeordnete, ultradünne Nitrid- und Oxidschichten präpariert werden. Ein Hauptproblem beim Wachstum der Nitridhalbleiter ist das Fehlen eines geeigneten Substrates. Durch Präparation einer passenden Pufferschicht könnte dieses Problem umgangen werden. Es hat sich gezeigt, daß sich auf den niedrigindizierten Oberflächen intermetallischer Phasen wohlgeordnete Schichten bilden lassen. Diese Schichtsysteme aus Legierungsoberfläche und dünner Adschicht sollten als Ausgangsmaterial für das Wachstum dickerer Schichten mit modernen Verfahren wie CVD, MBE etc. gut geeignet sein. Ein weiterer Aspekt der Präparation ultra-dünner Schichten ergibt sich aus den isolierenden Eigenschaften der betrachteten Oxid- und Nitridschichten. Diese behindern die Anwendung oberflächenempfindlicher Spektroskopien mit langsamen Elektronen sowie der Rastertunnelmikroskopie, die eine leitende Probe voraussetzen. Eine Möglichkeit, Aufladungsprobleme zu vermeiden, ist die Verwendung ultra-dünner Schichten der entsprechenden isolierenden Materialien. Diese Schichtsysteme erlauben dann eine Untersuchung und Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften.
4. Die gezeigten Nitridfilme werden durch eine thermische Zersetzung von Ammoniak präpariert. Dabei sollen die elementaren Schritte der Zersetzung des Ammoniaks und der Bildung der Nitridfilme betrachtet werden. Der Zersetzungsmechanismus ist wiederum abhängig von der Struktur und Zusammensetzung der Legierungsoberfläche. Die Fragestellungen, die sich in diesem Zusammenhang ergeben, sind eng verknüpft mit der Katalyse von Ammoniak auf Legierungsoberflächen.

Kapitel 2

Grundlegende Aspekte der Methoden

Um der Komplexität der Fragestellungen, die bei dem Wachstum dünner Schichten auf Legierungsoberflächen tangiert werden, gerecht zu werden, ist man auf den Einsatz vieler, sich ergänzender Methoden angewiesen. Im folgenden werden kurz die grundlegenden Aspekte der bei der vorliegenden Arbeit eingesetzten Methoden im Hinblick auf ihre Aussagefähigkeit erläutert.

2.1 Elektronenenergieverlustspektroskopie

Die Elektronenenergieverlustspektroskopie (electron energy loss spectroscopy, **EELS**) stellt eine der wichtigsten schwingungsspektroskopischen Methoden dar. Dabei wird ein monoenergetischer Elektronenstrahl auf die Oberfläche der Probe gerichtet und die Energieverteilung der reflektierten Elektronen bei variablem Streuwinkel gemessen. Verluststrukturen in dem so erhaltenen EEL-Spektrum zeigen spezifische Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe an. Erfolgt durch den Elektronenstrahl der Primärenergie E_0 eine Anregung mit der Energie E_l , so erscheint im EEL-Spektrum ein Verlust bei der Energie $E_s = E_0 - E_l$. Die Wechselwirkungsmechanismen reichen hierbei von Schwingungsanregungen bis zu elektronischen Übergängen, mit Energien weniger meV bis zu einigen eV. Der Anteil der inelastisch gestreuten Elektronen wird durch den Wirkungsquerschnitt bestimmt. Für diesen kann bis heute wegen der Stärke der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Festkörper kein geschlossener Ausdruck angegeben werden. Man

kann aber zur Vereinfachung zwei Grenzfälle unterscheiden:

- Streuung der Elektronen an langreichweitigen Coulombfeldern (Dipolstreuung),
- kurzreichweitige Wechselwirkung der Elektronen mit den Ionenrümpfen der Atome an der Oberfläche (Stoßstreuung).

Während bei der Dipolstreuung die Elektronen in einen engen Bereich um den Spiegelreflex, dem sogenannten „Dipolkegel“, gestreut werden (s. u.), ist die Winkelverteilung des Streuquerschnitts der Stoßstreuung eher diffus. Im folgenden sei kurz die theoretische Grundlage der für diese Arbeit wichtige Dipolstreuung vorgestellt.

2.1.1 Die Dielektrische Theorie der Dipolstreuung

Die dielektrische Theorie stellt eine Möglichkeit dar, die Wechselwirkung der Elektronen mit Dipolfeldern an der Oberfläche zu beschreiben. In diesem makroskopischen Ansatz wird das Elektron als klassisches Teilchen beschrieben. Die quantenmechanischen Eigenschaften der Anregungen müssen dann *ad hoc* eingeführt werden.

Das Feld des an der Oberfläche vorbeifliegenden Elektrons bewirkt im Festkörper elektrische Verschiebungen, die zu einer Verminderung der kinetischen Energie des Elektrons führen. Der Energieverlust pro Volumen läßt sich in fouriertransformierter Schreibweise darstellen durch [1]:

$$(2.1) \quad \text{Re} \left\{ 2\pi i \int_{-\infty}^{\infty} \omega E(\omega) D^*(\omega) d\omega \right\}.$$

Dabei ist E die elektrische Feldstärke und D die dielektrische Verschiebung.

Die klassische Streuwahrscheinlichkeit $P_{cl}(\mathbf{q}_{\parallel}, \hbar\omega)$ für ein einfallendes Elektron und einer Oberflächenanregung mit dem Wellenvektor $\mathbf{q}_{\parallel}$ und der Energie $\hbar\omega$ ist im wesentlichen gegeben durch

$$(2.2) \quad P_{cl}(\mathbf{q}_{\parallel}, \hbar\omega) \propto \int_D \frac{qv_{\perp}^2}{[(\mathbf{q} \cdot \mathbf{v}_{\parallel} - \omega)^2 + (qv_{\perp})^2]^2} \text{Im} \left\{ -\frac{1}{\epsilon(\omega) + 1} \right\} d\mathbf{q}_{\parallel}.$$

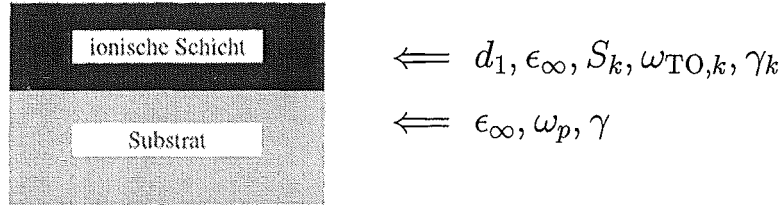


Abbildung 2.1: Modell einer dünnen ionischen Schicht auf einem metallischen Substrat.

Dabei wird über den Bereich D der Wellenvektoren integriert, die in Übereinstimmung mit der Energieerhaltung und Erhaltung der parallelen Impulskomponenten in die Akzeptanzwinkel des Analysators gestreut werden. Die Streuwahrscheinlichkeit setzt sich aus zwei Termen zusammen: dem kinematischen Vorfaktor und der Oberflächenverlustfunktion $\text{Im}\{-1/\epsilon(\omega) + 1\}$. Für streifenden Einfall ($v_\perp \ll v_\parallel$) zeigt der kinematische Vorfaktor ein scharfes Maximum, wenn die Phasengeschwindigkeit des Phononfeldes $\omega/q_\parallel$ gleich der parallelen Geschwindigkeitskomponente des Elektrons ist. Aus dieser Bedingung ergibt sich nach Einsetzen realistischer Werte eine Konzentration der gestreuten Elektronen um den Spiegelreflex. Das Maximum dieses sogenannten Dipolkegels ist auf Grund des Wellenvektorübertrages zu kleineren Winkeln verschoben. Mehrfachstreuungen und Energiegewinne (Phononvernichtungen) werden in die Beschreibung integriert, indem die Anregungen als Bose-Teilchen beschrieben werden.

Die dielektrischen Eigenschaften der Probe gehen in die klassische Streuwahrscheinlichkeit durch die Oberflächenverlustfunktion ein, dem zweiten Term in Gleichung (2.2). Diese lautet für einen semi-unendlichen, isotropen Kristall $\text{Im}[-1/(\epsilon(\omega) + 1)]$. Im allgemeinen Fall, d. h. für Schichtsysteme oder anisotrope Kristalle muß $\epsilon(\omega)$ durch die *effektive* dielektrische Funktion $\xi(\mathbf{q}, \omega)$ ersetzt werden [2]. Für den als Modell einer Oxid- bzw. Nitridschicht auf einem Metall dienenden Fall eines Dielektrikums ϵ_1 der Dicke d_1 auf einem Substrat ϵ_S (s. Abb. 2.1) ergibt sich der analytische Ausdruck

$$(2.3) \quad \xi(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_1 \frac{\epsilon_1 \tanh(\mathbf{q}d_1) + \epsilon_S}{\epsilon_S \tanh(\mathbf{q}d_1) + \epsilon_1}.$$

Die Frequenzabhängigkeit des ionischen Anteils der dielektrischen Funktionen ϵ_1 kann durch eine Summe von Lorentz-Termen

$$(2.4) \quad \epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{k=1}^n \frac{S_k \omega_{\text{TO}k}^2}{\omega_{\text{TO}k}^2 - \omega^2 - i\gamma_k \omega}$$

approximiert werden. Hierin sind $\omega_{\text{TO}k}$ die transversalen optischen (TO) Bulkphononfrequenzen mit den Oszillatorstärken S_k und den Dämpfungskonstanten γ_k (ϵ_∞ ist die dielektrische Konstante für $\omega \rightarrow \infty$). Für die Oszillatorstärken gilt der Zusammenhang:

$$(2.5) \quad \epsilon_0 = \epsilon_\infty + \sum_{k=1}^n S_k.$$

Quasifreie Ladungsträger, z.B. in Metallen oder Halbleitern, können durch einen Drude Term

$$(2.6) \quad \frac{-\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}$$

mit der Plasmafrequenz ω_p berücksichtigt werden. Von Lambin et al. [3] ist ein Programm vorgestellt worden, mit dem auf der Basis der dielektrischen Theorie EEL-Spektren beliebiger Schichtsysteme simuliert werden können. Die eingehenden Parameter können aus IR-Messungen der entsprechenden Materialien entnommen werden. Damit erlaubt der Vergleich von gemessenen und gerechneten EEL-Spektren eine Materialbestimmung.

Da die eingehenden Parameter ($\omega_{\text{TO}}, S_k, \epsilon_\infty, \gamma_k, \omega_p$) Bulk-Werte der entsprechenden Schicht sind, stellt sich die Frage nach der Grenze der Gültigkeit der Theorie bezüglich der Schichtdicken. Diese Frage ist von Senet et al. [4] durch Vergleich mit gitterdynamischen Rechnungen für NaF diskutiert worden. Er erhielt eine Übereinstimmung in der Vorhersage der Frequenzen für Schichten bis zu 20 Å, und der relativen Intensitäten der Verluste sogar für noch dünnere Schichten.

Die in dieser Arbeit vorgestellten EEL-Spektren der Nitrid- bzw. Oxidschichten zeigen die für ionische Proben typischen Fuchs-Kliwer-(FK) Moden. Für diese an der Oberfläche lokalisierten Lösungen der Maxwell- bzw. Materialgleichungen ist sowohl $\text{div}\mathbf{P} = 0$ als auch $\text{rot}\mathbf{P} = 0$ für $z \neq 0$ erfüllt. Für semi-unendliche Proben liegen die FK-Moden bei Frequenzen ω , die die Bedingung $\text{Re}\{\epsilon(\omega)\} = -1$ erfüllen, also zwischen dem Wert der TO- und

der LO-Mode des Bulks. Bei dünnen Schichten kommt es zu einer Interferenz der FK-Moden an der Ober- und an der Unterseite der Schicht. Dies führt zu einem Aufsplitten der Moden in einen höherfrequenten Ast ω_+ und einen niederfrequenten Ast ω_- . Geht die Schichtdicke gegen Null, so strebt der Wert von ω_+ gegen die Frequenz von ω_{LO} und der Wert von ω_- gegen ω_{TO} . Das dynamische Dipolmoment der hochfrequenten Mode ω_+ ist vornehmlich senkrecht zur Oberfläche, während die niederfrequente Mode ω_- ein Dipolmoment parallel zur Oberfläche hat [5]. Dies hat zur Folge, daß bei metallischen Substraten, wie in unserem Fall, nur der hochfrequente Ast dipolaktiv ist, während ω_- von den Spiegelladungen in der Unterlage kompensiert wird.

2.2 Rastertunnelmikroskopie

Seit ihrer Einführung von Binnig und Rohrer im Jahre 1982 [6] hat die Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM) eine enorme Verbreitung in der Oberflächenanalytik gefunden. Der Methode liegt der genuin quantenmechanische Tunnelprozeß zugrunde, bei dem ein Elektron durch eine klassisch unüberwindbare Barriere dank des Überlapps der Wellenfunktionen „tunneln“ kann. Der Tunnelstrom zwischen zwei Elektroden kann angegeben werden durch [7]:

$$(2.7) \quad I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu - eV)] \delta(E_\mu - E_\nu) |\mathbf{M}_{\mu\nu}|^2$$

mit dem Matrixelement

$$(2.8) \quad \mathbf{M}_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{S} (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*).$$

Dabei sind die $f(E_x)$, $x = \mu, \nu$ die Fermifunktionen der linken bzw. rechten Elektrode bei den Energien E_μ bzw. E_ν und V die angelegte Spannung. Die Integration erfolgt über alle Flächen der Tunnelregion. Die Lösung für den eindimensionalen Fall mit gleicher Austrittsarbeit ϕ in beiden Elektroden und rechteckigem Potential mit Abstand d lautet

$$(2.9) \quad \psi_\mu = \psi_\mu^0 \exp\{-\kappa z\} \quad \text{und} \quad \psi_\nu = \psi_\nu^0 \exp\{-\kappa(d - z)\}$$

mit

$$(2.10) \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}}.$$

Für eine typische Austrittsarbeit von $\phi = 4,5$ eV ergibt sich für κ ein Wert von $1,1 \text{ \AA}$. Hieraus resultiert die empfindliche Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms, mit Änderungen von einer Größenordnung pro $\text{\AA}$. Einsetzen von (2.9) in (2.8) ergibt

$$(2.11) \quad M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int dS \, 2\kappa (\psi_\mu^0)^* \psi_\nu^0 e^{-\kappa d}.$$

Daraus folgt für den Tunnelstrom

$$(2.12) \quad I \propto \rho_\mu \rho_\nu \exp \left\{ -2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \right\},$$

da $|\psi_\mu^0|^2$ und $|\psi_\nu^0|^2$ in diesem einfachen Bild die lokalen Zustandsdichten (LDOS) ρ_μ bzw. ρ_ν ergeben. Die LDOS sind i. allg. eng mit den Atompositionen verknüpft. Daher kann die durch das STM erhaltene Information über die elektronische Struktur mit der Realraumstruktur gleichgesetzt werden. Hat man jedoch, wie im Fall von Halbleitern, eine starke Veränderung der Zustandsdichten in Abhängigkeit der Energie, so muß diese explizit berücksichtigt werden. Durch Variation der Tunnelspannung können verschiedene Bilder mit weiteren Informationen aufgenommen werden. Die Tunnelspannung muß dann also explizit bei der Interpretation der Tunneldaten berücksichtigt werden.

2.3 Auger-Elektronenspektroskopie

Auger-Elektronen treten als Folgeprodukte der Emission von Elektronen aus einem Rumpfniveau auf: Das Rumpfloch wird mit einem Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt und die überschüssige Energie in Form eines Auger-Elektrons emittiert. Als Konkurrenzprozeß tritt auch die Abgabe der überschüssigen Energie in Form von Röntgenstrahlung auf. Die Anregung des

Atoms erfolgt durch Elektronen oder Photonen mit Energien von typischerweise 3-5 keV. An einem Auger-Elektronenprozeß sind drei Energieniveaus beteiligt: die Bindungsenergie E_A des Lochzustandes, die Bindungsenergie E_B des Elektrons, das dieses Loch auffüllt, und schließlich die effektive Bindungsenergie E_C des emittierten Auger-Elektrons. In erster Näherung haben die emittierten Auger-Elektronen eine, dem Quantenübergang entsprechende charakteristische Energie $E_{ABC} = E_A - E_B - E_C$. In einer genaueren Rechnung muß die Abweichung der Ionisierungsenergien des neutralen und ionisierten Atoms berücksichtigt werden. Der Augerübergang wird entsprechend den beteiligten Schalen als ABC-Übergang (z. B. KLL-Übergang) bezeichnet. Der Auger-Effekt verursacht in der Energieverteilung $N(E)$ der von der Probe emittierten Elektronen elementspezifische Maxima, die durch Vergleich mit Referenzspektren von Reinelementen [8] eine qualitative Analyse der Probenzusammensetzung ermöglichen. Wegen des hohen Untergrunds der inelastisch gestreuten Sekundärelektronen wird in der Praxis meist die differenzierte Energieverteilung $(dN(E)/dE)$ gemessen.

Während die qualitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Probe keine großen Schwierigkeiten bereitet, gibt es für die quantitative Auswertung der Augerdaten keinen universell anwendbaren Ansatz. Der Vergleich relativer Intensitäten ist mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet, da die Peakhöhen sowohl von der Auflösung, als auch von der zur Differentiation des Signals notwendigen Modulationsspannung abhängen. Der Intensitätsvergleich von Spektren, die mit verschiedenen Spektrometern aufgenommen wurden, ist also extrem fehlerhaft. Da die Auflösung empfindlich von der Probenposition abhängt, sind selbst Vergleiche verschiedener Spektren desselben Spektrometers bei nicht identischer Probenposition mit Fehlern behaftet [9]. Daher wurde bei den in der Arbeit gezeigten Bedeckungskurven, d. h. Änderung der Peakhöhen in Abhängigkeit der Adsorbatmenge, auf eine exakte Probenposition geachtet.

2.4 Beugung niederenergetischer Elektronen

Bei der Beugung niederenergetischer Elektronen (low energy electron diffraction, **LEED**) wird ein möglichst paralleler, monoenergetischer Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche gerichtet und die elastisch reflektierten Elektronen auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht. Die Energie der Elektronen variiert dabei zwischen 20 und 500 eV mit entsprechenden de Broglie-

Wellenlängen von 0,5 bis 3 Å, was im Bereich atomarer Abstände liegt. Die gebeugten Elektronen bilden bei einer geordneten Oberfläche ein Interferenzmuster, das die Projektion der Oberflächensymmetrie in den reziproken Raum darstellt. Die Intensität I der gebeugten Elektronen ist gegeben durch das Betragsquadrat der interferierenden Wellenfunktionen ψ . Für die Beugung an einem geordneten Gitter mit L verschiedenen Atomen in der Einheitszelle ergibt sich für I [10]

$$(2.13) \quad I = \left| \sum_{l=1}^L \psi_l \right|^2 \times \left| \sum_{n=1}^N \exp \{i \mathbf{K} \mathbf{R}_n\} \right|^2 = |F|^2 \times |G|^2.$$

Dabei ist der Streuvektor $\mathbf{K}$ gegeben durch die Differenz der Wellenvektoren der einfallenden und der gebeugten Welle $\mathbf{K} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ (elastische Streuung $\Rightarrow |\mathbf{k}_f| = |\mathbf{k}_i|$). $\mathbf{R}_n$ ist der Ortsvektor des Atoms n . Der erste Term ($|F|^2$), der *Strukturfaktor* umfaßt die Streuung am Einzelatom, Vielfachstreuungsprozesse, inelastische Streuung sowie die Zusammensetzung und die lokale Anordnung der verschiedenen Atome in der Einheitszelle. Der *Gitterfaktor* $|G|^2$ enthält nur Informationen identischer Einheiten, d. h. über die Periodizität der Oberfläche. Für eine streng geordnete Oberfläche mit $M_1 \times M_2$ Gitterpunkte und den Einheitsvektoren $\mathbf{a}_1$ und $\mathbf{a}_2$ ergibt sich für den Gitterfaktor die vom Strichgitter bekannte Interferenzfunktion

$$(2.14) \quad |G|^2 = \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} M_1 \mathbf{a}_1 \mathbf{K} \right]}{\sin^2 \left[\frac{1}{2} \mathbf{a}_1 \mathbf{K} \right]} \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} M_2 \mathbf{a}_2 \mathbf{K} \right]}{\sin^2 \left[\frac{1}{2} \mathbf{a}_2 \mathbf{K} \right]}.$$

Die Nullstellen des Nenners ergeben gerade die zweidimensionalen Laue-Bedingungen [11] (h_i ganzzahlig):

$$(2.15) \quad \mathbf{a}_m \mathbf{K} = 2\pi h_m \quad m = 1, 2.$$

Mit dem Ansatz $\mathbf{K} = h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^*$ ergibt sich eine Bedingung für $\mathbf{a}_1^*$ und $\mathbf{a}_2^*$, bei der die Gleichung (2.15) erfüllt ist:

$$(2.16) \quad \mathbf{a}_m \mathbf{a}_n^* = 2\pi \delta_{mn} \quad m, n = 1, 2.$$

Dies ist die Definitionsgleichung für das reziproke Gitter im zweidimensionalen Fall.

Um eine vollständige, quantitative Bestimmung der Position der Atome und der Lagenabstände zu erhalten, ist die Analyse der Intensitätsänderung der Beugungsreflexe in Abhängigkeit der Primärenergie, sogenannter I/V-Kurven, notwendig. Da Informationen über die Phasendifferenzen der interferierenden Elektronen durch das Absolutquadrat in Gl. (2.13) verloren gehen, müssen, von verschiedenen Strukturmodellen ausgehend, I/V-Kurven berechnet und mit gemessenen Kurven verglichen werden. Die Strukturparameter werden dann so lange variiert, bis die Differenz zwischen gemessener und berechneter I/V-Kurve minimal ist. Erst durch diese, numerisch sehr aufwendigen Rechnungen, ist eine vollständige Bestimmung der Struktur möglich [12, 13]. Durch eine Auswertung des Intensitätsprofils ($I(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)$) sind darüberhinaus auch Aussagen über Defektstrukturen, z. B. Stufenkanten, Facetten, Domänen etc. möglich [10].

2.5 Thermische Desorptionsspektroskopie

Bei der thermischen Desorptionsspektroskopie (thermal desorption spectroscopy, **TDS**) wird eine mit Adsorbat belegte Probe mit kontrollierter, möglichst linearer Heizrate erwärmt und die Menge der desorbierenden Teilchen quantitativ erfaßt. Dies erfolgt meist mit Hilfe eines Quadrupol-Massenspektrometers (QMS). Im Grenzfall einer unendlich hohen Pumpgeschwindigkeit ist der gemessene Partialdruck proportional zur Desorptionsrate, der zeitlichen Abnahme des Bedeckungsgrades Θ :

$$(2.17) \quad r = -\frac{d\Theta}{dt} \propto p.$$

Man unterscheidet die Desorptionsprozesse danach, ob die desorbierenden Spezies von einem Ort an der Oberfläche desorbieren (Prozeß erster Ordnung), oder ob vor der Desorption ein Rekombinationsprozeß erfolgt (Prozeß n -ter Ordnung). Im ersten Fall ist $r \propto \Theta$, während im zweiten Fall näherungsweise $r \propto \Theta^n$ gilt. Berücksichtigt man noch die Temperaturabhängigkeit der Desorptionsrate durch die Aktivierungsenergie E_d , so ergibt sich die bekannte Polanyi-Wigner-Gleichung [14]:

$$(2.18) \quad r = -\frac{d\Theta}{dt} = \Theta^n \nu \exp \left\{ \frac{-E_d}{RT} \right\}.$$

Dabei ist T die Proben temperatur und ν der Präexponentialfaktor, der als Versuchsfrequenz des desorbierenden Teilchens interpretiert werden kann. Im Rahmen einer sogenannten vollständigen Analyse ist es möglich, aus den Desorptionsspektren ν , e_d und n zu bestimmen. Dies setzt aber eine genaue Kenntnis über den Bedeckungsgrad Θ voraus. Da diese Bedingung bei den hier betrachteten Systemen nicht erfüllbar ist, werden in dieser Arbeit die TDS-Messungen ausschließlich qualitativ interpretiert.

Kapitel 3

Beschreibung der UHV-Apparaturen

Die in der Arbeit gezeigten Messungen wurden in zwei verschiedenen Apparaturen durchgeführt: Einer im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten STM/EELS-Kombinationsapparatur und einer bestehenden EELS-Apparatur (Apparatur II). Im folgenden wird die neu konzipierte und aufgebaute STM/EELS-Apparatur ausführlicher und anschließend kurz die Apparatur II beschrieben.

3.1 Die STM/EELS-Apparatur

Wie in Kap. 2 erläutert, ermöglicht es die Rastertunnelmikroskopie Aussagen über die Struktur der Oberfläche in atomarer Größenordnung zu treffen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß schon bei einfachen Adsorbat-Substrat Systemen die Ergänzung mit anderen Analysemethoden notwendig ist, um eine ausreichende Charakterisierung des Systems zu ermöglichen. So kann mit Hilfe des STM z. B. keine Aussage über die Chemie an der Oberfläche gemacht werden. Hier bietet sich idealerweise die Kombination mit EELS an, die als schwingungsspektroskopische Methode genau dies leistet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher eine Apparatur aufgebaut, in der sowohl STM als auch EELS mit hoher Performanz betrieben werden können. Um eine möglichst genaue Charakterisierung der untersuchten Schichtsysteme zu gewährleisten, wurden noch eine LEED-Optik, ein CMA-Auger-System und ein Massenspektrometer integriert. Diese Apparatur gestattet damit die Untersuchung von komplexen Systemen, da sie eine Vielzahl von Untersuchungsmethoden zur Verfügung

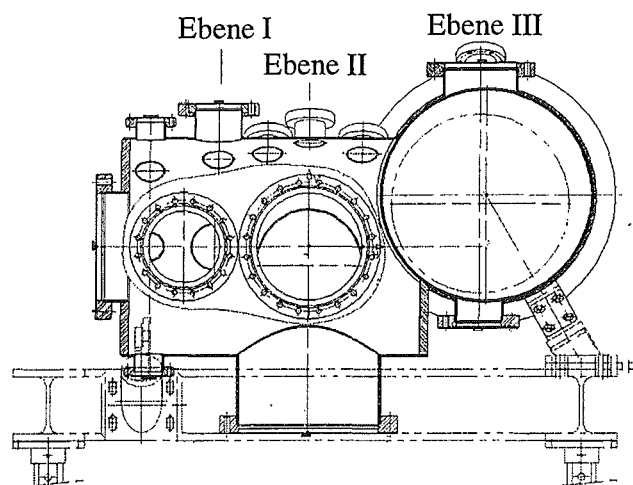


Abbildung 3.1: Zeichnung des prinzipiellen Aufbaus der STM-EELS-Kombinationsapparatur.

stellt.

Die Hauptschwierigkeit des Designs der Apparatur war, den sich zum Teil widersprechenden Anforderungen der einzelnen Methoden gerecht zu werden. So muß der Aufbau für die Rastertunnelmikroskopie extrem vibrationsarm sein. Dies führt tendenziell eher zu größeren Manipulator- bzw. Probenaufbauten. Dagegen ist jedoch für das integrierte EEL-Spektrometer der Serie HIB 1000 ein kompakter Aufbau notwendig, obwohl die Streukammer auf einen Durchmesser von 50 mm erweitert wurde. Um hier Lösungen zu finden, mußte eine neue Probenhalterung konzipiert werden. Darüber hinaus ist für das STM ein kurzer Manipulator mit hoher Resonanzfrequenz erforderlich. Um dies trotz der Vielzahl der integrierten Methoden zu erreichen, wurde ein enger, kompakter Rezipientenaufbau und ein Manipulator mit vier Freiheitsgrade gewählt (x, y, z, ϕ), was hohe Anforderungen an die Vibrationsisolierung stellt.

3.1.1 Der Rezipient

Abb. 3.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau der STM/EELS-Kombinationsapparatur. Die einzelnen Meßstationen sind radial um die zentrale Manipulatorachse in drei Hauptebenen (I, II und III) angeordnet. Das STM ist in Ebene I lokalisiert. Weiterhin liegen in der Ebene I noch Flansche für

eine Ionenkanone und einen Aufdampfofen. Die zur genauen Positionierung des STM auf der Probe benötigte Sicht wird durch drei Fenster ermöglicht. Ebene II enthält die 3-Gitter-LEED-Optik (FISONS RV900) und das CMA-Auger-System (OMICRON). Die LEED- und Auger-Systeme sind in einem Winkel von 170° angeordnet, so daß die Möglichkeit zu MEED-Messungen gegeben ist. Dabei wird die Elektronenkanone des Auger-Systems zur Erzeugung des Elektronenstrahls genutzt, dessen Beugungsbild nach streifendem Einfall auf die Probe mit dem Fluoreszenzschirm der LEED-Optik nachgewiesen werden kann. Ebene II enthält darüber hinaus noch das Quadrupolmassenspektrometer (FISONS Quartz) für die TDS-Messungen. Alle Systeme sind linear verschiebbar aufgebaut, so daß ein lichter Radius von ca. 50 mm um die Manipulatorachse zur Einfahrt des Manipulators in die Ebene III freibleiben kann. Symmetrisch vor und hinter Ebene II sind zwei Teilebenen IIa und IIb mit jeweils zwei 40cf Flanschen angeordnet. Diese dienen z. B. der Aufnahme von weiteren Aufdampfquellen. An Ebene IIb ist das mit einer kleinen Turbopumpe (Balzers) differentiell gepumpte Gaseinlaßsystem mit zur Zeit vier Dosierventilen angeschlossen. Die dritte Ebene enthält das EEL-Spektrometer in *vertikaler* Einbaulage. Hierbei handelt es sich um ein Spektrometer der Serie HIB 1000, das in geeigneter Weise modifiziert wurde (s. Kap. 3.1.3). Das Spektrometer ist in einem mit μ -Metall doppelt ausgekleidetem Edelstahlzylinder eingebaut, der mit dem Hauptzylinder eine T-Konfiguration bildet. Durch eine exzentrische Anordnung sowohl des EEL-Spektrometers relativ zum Zylinder als auch der Zylinder gegeneinander konnte der Abstand der Ebene I (STM) zur Ebene III (EELS) auf 390 mm minimiert werden. Ebene III enthält noch Fenster zur Einstrahlung von Licht in die EELS-Probenposition.

Unterhalb der eigentlichen Meßkammer ist die Pumpenkammer angebracht. Sie enthält eine Kaltwand (Eigenbau) mit Ti-Verdampferstab, eine durch einen Balgzugschieber abtrennbare Turbopumpe (Leybold TMP340) sowie eine Ionenzerstäuberpumpe (Leybold IZ270). Mit dieser Pumpenkonfiguration konnte standardmäßig ein Basisdruck von 4×10^{-11} mbar erreicht werden.

Die gesamte Apparatur wird von einem stabilen Rahmen aus Doppel-T-Trägern aufgenommen. Dieser ist mit 1900 mm langen VA-Federn schwingend an der Decke aufgehängt. Dieses Dämpfungskonzept wurde schon mehrfach erfolgreich eingesetzt [15-18] um das STM-System von tieffrequenten Störungen wie Trittschall oder Gebäudeschwingungen zu entkoppeln. Erreicht wird

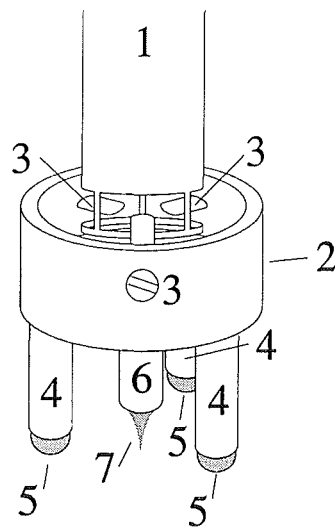


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Rastertunnelmikroskops (Erklärungen im Text).

dies durch die Verwendung von Federn hoher Güte bei gleichzeitig niedriger Resonanzfrequenz der Gesamtapparatur. Wird das STM nicht betrieben, kann der Rahmen auf vier am Boden verschraubten Füße abgesetzt und so fixiert werden.

3.1.2 Das Rastertunnelmikroskop und der Probenaufbau

Für das Rastertunnelmikroskop wurde weitgehend auf ein in [15, 18] beschriebenes Konzept zurückgegriffen. Es handelt sich hierbei um eine modifizierte, um 180° gedrehte Version [19] des von Besocke entwickelten „beetle“-Typs [20]. Statt, wie in der Originalversion, die Probe auf das STM abzulegen, wird hier das STM auf den Probenhalter abgesetzt. Dies gewährleistet eine ständige Temperaturkontrolle an der Probe auch während der STM-Messungen. Dieser Aufbau gestattet darüber hinaus eine einfache Bewegung der Probe zu anderen Meßstationen.

In Abb. 3.2 ist der Aufbau des Mikroskops gezeigt. Der eigentliche Mikroskopkörper ist ein kleiner Aluminiumzylinder (2). In diesen werden drei piezokeramische Röhren (4), am Ende mit einer Stahlkugel (5) versehen, und auf einem Kreis von 14 mm im Durchmesser an den Eckpunkten eines gleichseitigen Dreiecks eingeklebt. Diese Röhren fungieren als Rasterbeine

und als Stellelemente bei der Probenannäherung durch Rotation auf dem mit geneigten Rampen versehenen Probenhalter [19]. Ein viertes Röhrchen (6), das die Tunnelspitze (7) tragende Z-Piezo, ist zentral in den Aluminiumkörper eingeklebt. Die Röhrchen sind außen und innen mit Metallfilmen beschichtet, die die Außen- bzw. Innenelektroden bilden. Die Außenelektroden der Rasterbeine sind in vier Segmente unterteilt, an denen die für die erwünschte Auslenkung der Röhrchen erforderlichen Spannungen angelegt werden. Die Eichung des STM in lateraler und vertikaler Richtung erfolgte an einer Graphitprobe und an aufgedampften Gold-Schichten. Die Außenelektrode des zentralen Z-Piezos ist in acht Segmente geteilt, um sowohl die Variation der Spitzen-Proben Distanz als auch die Rasterung durchführen zu können. Das gesamte STM wird an drei M1,6 Schrauben (3) an ein Halterrohr (1) gehängt, das an die Drehdurchführung eines kleinen *xyz*-Manipulators (FISONS) angeschraubt ist. Bei Betrieb wird das STM auf die 120° Rampensegmente des Probenhalters abgesetzt. Es ist dann nur noch über die 60 μm dünnen Kapton-Zuleitungen der Elektroden mit dem Manipulator verbunden.

Wie oben erwähnt, verlangt die Kombination STM/EELS einen extrem vibrationsarmen und gleichzeitig sehr kompakten Aufbau des Probenhaltersystems. Der Probenmanipulator besteht aus einer $xy(\pm 25\text{mm})z(400\text{mm})$ -Verschiebeeinheit (FISONS OMNIAX 400) und einer differentiell gepumpten Drehdurchführung, die eine Rotation um 360° ermöglicht. An die Drehdurchführung ist ein stabiles Stützrohr aus VA angeschweißt, daß vorne im *xy*-Tisch gelagert ist. In das VA-Rohr ist ein in Vitonringen gehaltenes massives Kupferrohr angebracht. Neben der Federaufhängung der Apparatur stellt das in Viton gelagerte Cu-Rohr die zweite Stufe der Vibrationsisolierung dar. Durch eine relativ große Masse (ca. 5 kg) und durch die Dämpfungseigenschaften des Vitons werden hochfrequente Störungen, z. B. des Manipulatorsystems, ausgedämpft. Dies ermöglicht es, Tunnelbilder auch bei Gesprächen im Raum aufzunehmen. Zentral im Manipulator ist der durch mit Teflon versehene Schrauben fixierte Kryostat, vom Cu-Rohr entkoppelt, angeordnet. Das Cu-Rohr endet mit einer 2 cm dicken, abnehmbaren Kopfplatte. In diese sind zahlreiche Fräsungen und Löcher für Halterungen und Durchführungen angebracht. Der Probenhalter kann in die dafür vorgesehenen Fräsungen sehr stabil, aber elektrisch isolierend gehalten werden. Darüber hinaus werden hier auch die Befestigungsstangen des Filamentes, vom Probenhalter entkoppelt, befestigt.

Abb. 3.3 zeigt den Aufbau des Probenhalters. Er ist aus einem Mo-

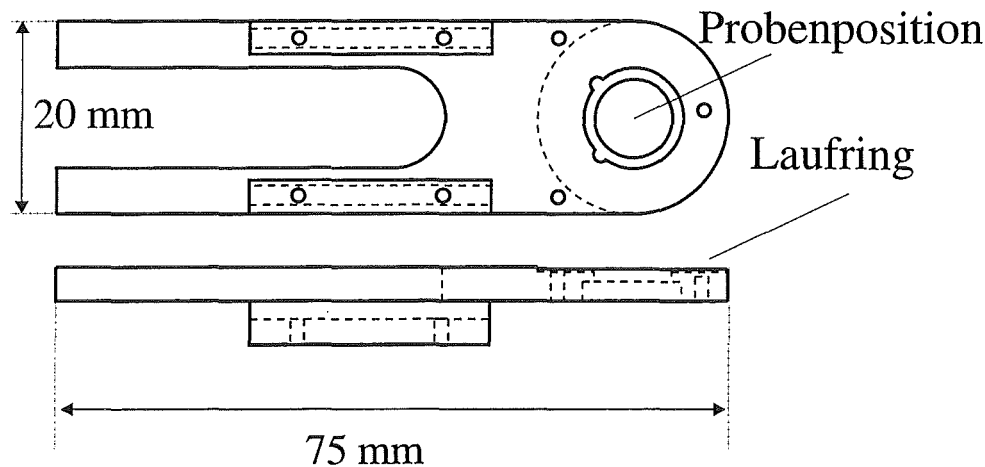


Abbildung 3.3: Skizze des Probenhalters der STM/EELS-Kombinationsapparatur.

lybdänblock gearbeitet. Die Rampensegmente sind Bestandteile dieses Blocks, was zu einem extrem vibrationsarmen Aufbau führt. Um eine Haftung der Metallkugeln der Rasterbeine des STM zu vermeiden, sind die Rampen mit einem TiAlN-Film beschichtet. Besonders hingewiesen sei auf die kompakten Abmessungen: Der Kopf des Probenhalters ist inklusive der Rampen nur 20×8 mm groß. In den zwei Haltebalken sind jeweils zwei 2 mm große Bohrungen angebracht, in die die Zuleitungen der Thermoelemente, elektrisch abgeschirmt, verlegt werden. Die Abschirmung ist notwendig für die EELS-Messungen, da jedes freiliegende isolierende Material eine Messung wegen der Aufladungen unmöglich machen würde. Die hutförmige Probe wird mit drei Wolframfedern von unten gegen eine entsprechende Halterung gedrückt. Diese Art der Probenhalterung hat gegenüber einer festen Verschraubung den Vorteil, daß sie auch nach zahlreichen Heiz- und Kühlvorgängen noch stabil ist [18]. Wolfram hat ein bis 1200 K von der Temperatur unabhängiges Elastizitätsmodul [21] und kann daher den Ausdehnungen der Probe elastisch folgen. Die Kühllankopplung zur Probe erfolgt über eine mechanisch weiche Kupferlitze.

3.1.3 Das EEL-Spektrometer

Bei dem EEL-Spektrometer handelt es sich um ein umgebautes Spektrometer der Serie HIB 1000. Für dieses Spektrometer sind alle elektronenoptischen Elemente auf Basis numerischer Simulationen optimiert worden. Eine ausführliche Funktionsbeschreibung des Spektrometers und der Rechnungen

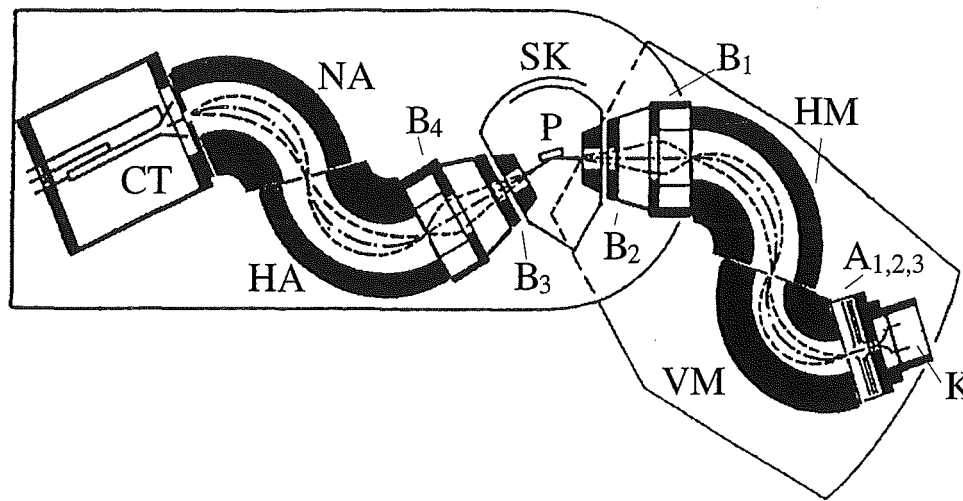


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des hochauflösenden EEL-Spektrometers. Die Funktion ist im Text beschrieben.

ist in [22] gegeben. Im folgenden sollen kurz der prinzipielle Aufbau und die für den Einbau in die Kombinationsapparatur notwendigen Umbauten erläutert werden. Abb. 3.4 zeigt schematisch den Aufbau des Spektrometers: Aus einer spitzenförmigen LaB_6 -Kathode werden thermisch Elektronen mit einer ca. 150 meV breiten Energieverteilung emittiert. Diese werden durch das Linsensystem A_1, A_2, A_3 auf den Eingangsspalt des Vormonochromators abgebildet. Als Vor- und Hauptmonochromator dienen Elemente auf Basis von 127° -Zylinderkondensatoren. Nach Durchlaufen der Monochromatoren werden die Elektronen durch die Linsen B_1 und B_2 auf die Probe fokussiert, nachdem sie auf die Primärenergie beschleunigt wurden. Die gestreuten Elektronen werden mit den Linsen B_3 und B_4 auf den Eintrittsspalt des Hauptmonochromators abgebildet und auf die Sollenergie abgebremst. Um eine hohe Energieauflösung zu gewährleisten, ist die Sollenergie der dispersiven Elemente sehr viel kleiner als die Primärenergie. Nachdem die Elektronen das letzte energiedispersive Element, den Nachanalysator, durchlaufen haben, werden sie mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (Channeltron), der im Zählmodus betrieben wird, einzeln nachgewiesen. Zum Nachweis der inelastisch gestreuten Elektronen werden alle analysatorseitigen Potentiale um den entsprechenden Betrag angehoben oder abgesenkt. Das EEL-Spektrum erhält man durch Auftragen der Zählrate des Channeltrons - d. h. die pro Zeiteinheit in die Akzeptanzwinkel des Spektrometers gestreuten Elektronen - gegen

die zur Nachbeschleunigung benötigten Potentiale. Das Ausgangssignal des Channeltrons wird in einen Computer eingelesen. Die Meßdaten können dann gespeichert und in EDV-Systemen mit entsprechenden Programmen weiterverarbeitet werden. Gleichzeitig können die analogen Spannungssignale über ein Ratemeter mit einem XY-Schreiber aufgezeichnet werden. Alle Werte für die eingestellten Potentiale werden von einer rechnergestützten Steuereinheit über A/D-Wandler erzeugt. Dies hat zum einen den Vorteil der leichten Reproduzierbarkeit der Einstellungen, zum anderen gewährleistet dies eine hohe Stabilität der Potentialwerte.

Um einen größeren Durchmesser der Streukammer zu erreichen, wurde das Spektrometer komplett zerlegt und in die Bodenplatten neue Bohrungen zur Aufnahme der Baugruppen angebracht. Wegen der vertikalen Einbaulage wurde eine belastbarere Durchführung für die Drehung der Monochromatorgruppe gegen die Analysatorgruppe verwendet. Außerdem wurden stabile Halterungen aus Amanox angebracht, die die Baugruppen gegen die Bodenplatte pressen, und sie so bei der vertikalen Einbaulage stabilisieren.

Zur Messung von dipolaktiven Vibrationsanregungen wurde das Spektrometer meist mit einer Primäranregung von $E_0 = 2 - 5$ eV betrieben. Mit dem Spektrometer wurden standardmäßig Auflösungen von 2 bis 3 meV bei einem Strom $> 1 \times 10^{-11}$ A erzielt. Um elektronische Übergänge zu messen, kann das Spektrometer in einem zweiten Modus betrieben werden. Dabei wurde ein Scan-Bereich bis zu 12 eV eingestellt, bei einer Primärenergie von ca. 20 eV. Die Intensität wurde auf Kosten der Auflösung maximiert, so daß die Spektren mit einer Auflösung von 8 - 11 meV aufgenommen wurden. Darüber hinaus wurden lange Integrationszeiten gewählt, um ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) zu erreichen. Während die Spektren im ersten Modus mit einer Scanweite von $3 - 5 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen wurden, betrug die Scanweite im zweiten Modus $50 - 100 \text{ cm}^{-1}$, um die Meßzeit begrenzen zu können.

In Abb. 3.5 auf Seite 23 ist ein Bild des Rezipienten, des EEL-Spektrometers, des STM und des Probenhalters gezeigt. Auf dem Photo des an den Federn (F) hängenden Rezipienten sind der Übersichtlichkeit wegen alle Komponenten entfernt. Das Bild des EEL-Spektrometer zeigt die vertikale Einbaulage. Die Abdeckplatten (AP) der Monochromator- bzw. Analysatorbaugruppen und die Streukammer (SK) sind deutlich zu sehen.

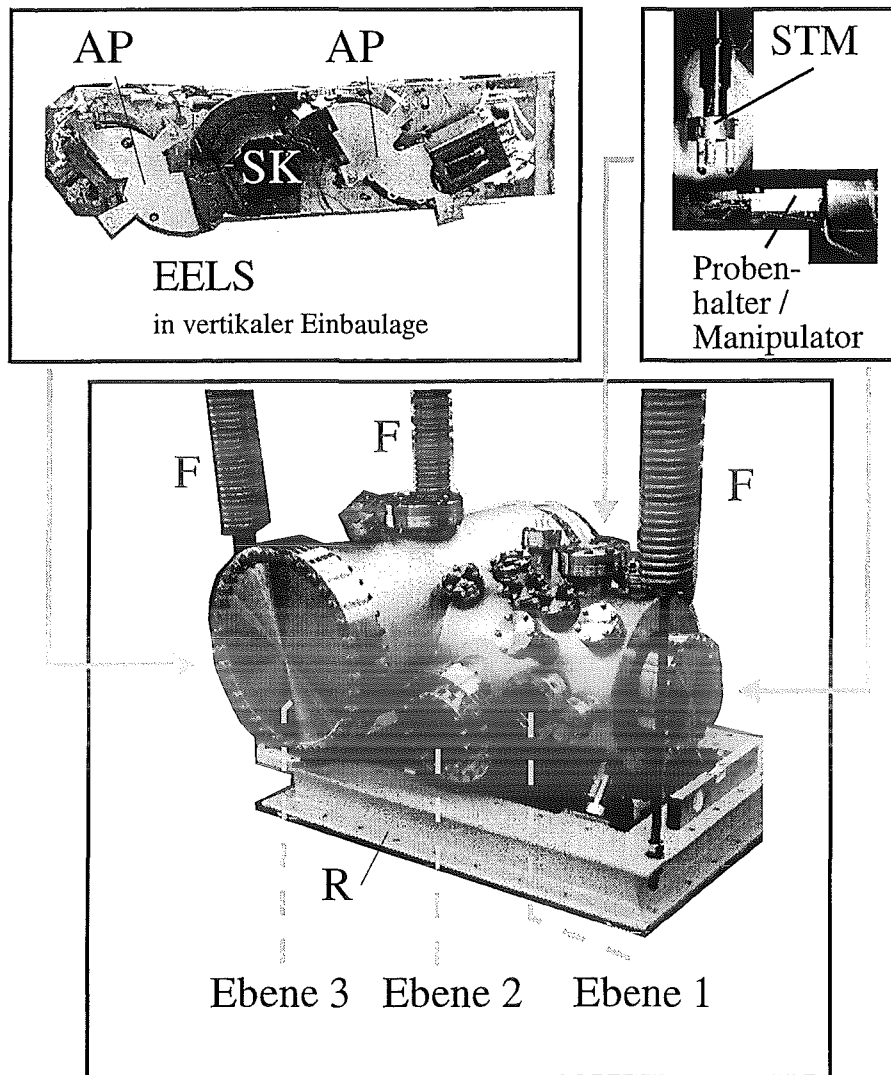


Abbildung 3.5: Bild der Kombinationsapparatur und der Hauptkomponenten STM und EEL-Spektrometer. (F: Federn, R: Rahmen, AP: Abdeckplatten der Monochromator- und Analysatorbaugruppen, SK: Streukammer).

3.2 Apparatur II

Die zweite UHV-Apparatur, an der im Rahmen dieser Arbeit Messungen vorgenommen wurden, ist eine in zwei Ebenen unterteilte EELS-Apparatur. In der oberen Meßebe (s. Abb. 3.6) befinden sich zur Probencharakterisierung ein CMA-Auger-System, eine LEED-Optik und ein QMS. Auch in dieser Kammer sind alle Komponenten linear verschiebbar angeordnet, so daß mit dem drehbaren *xyz*-Manipulator alle Meßstationen erreicht werden können. In der unteren, mit einem Doppelzylinder aus μ -Metall ausgekleideten Meßebe (Abb. 3.7) ist das EEL-Spektrometer lokalisiert. Die Probenhalterung in dieser Kammer erlaubt Messungen in einem weiten Temperaturbereich von ca. 10 K bis weit über 2000 K. Dies wird erreicht durch einen Verdampferkryostat, der sowohl mit flüssigem Helium als auch mit flüssigem Stickstoff betrieben werden kann. Die Probe wird durch zwei Schlingen aus Wolframdraht, die in die Nut der Probe eingepaßt werden, gehalten. Die Wolfram-Drähte wer-

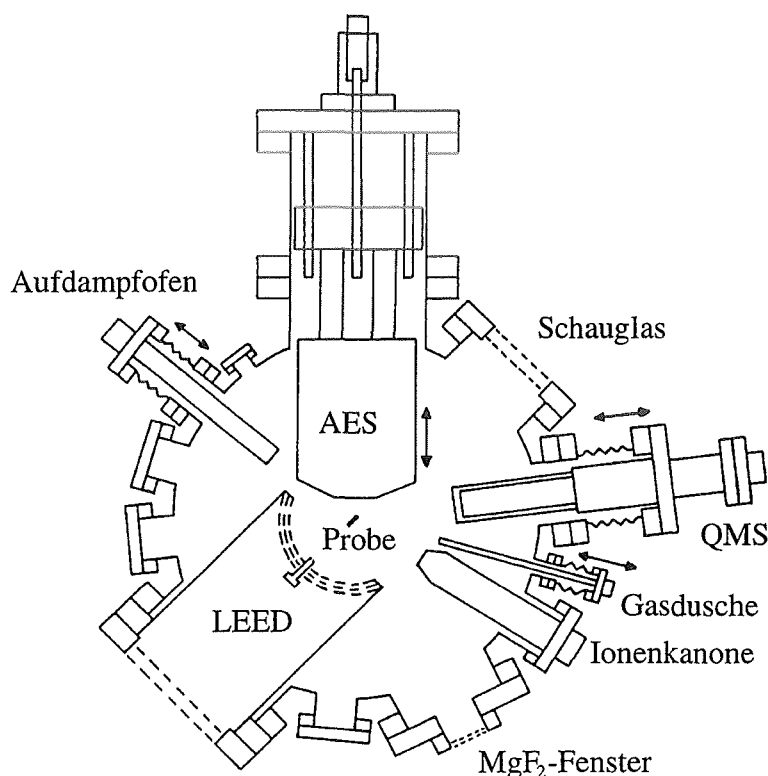


Abbildung 3.6: Die obere Meßebe der Apparatur II.

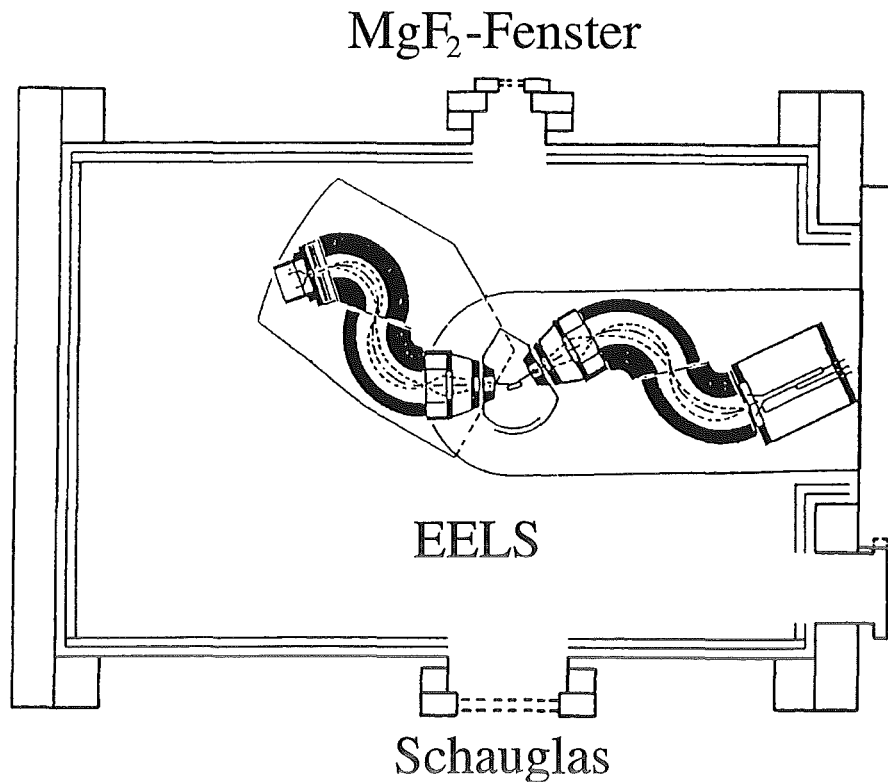


Abbildung 3.7: Die untere Meßebe der Apparatur II.

den an zwei Wolfram-Stäbe befestigt, die in einem durch eine Saphirscheibe vom Manipulator elektrisch isolierten Kupferblock angeschraubt werden. Zur Temperaturmessung wird auf der Rückseite ein Thermoelement des Typs W (WRe3%/WRe25%) oder des Typs K (NiCr/Ni) angepunktet. Die zum Teil notwendigen hohen Temperaturen der Probe können über eine Elektronenstoßheizung erreicht werden. Mit Hilfe einer auf dem PC implementierten Temperatursteuerung kann die Probe exakt linear erwärmt werden [23]. In Verbindung mit dem QMS dient dies zur Durchführung der TDS-Messungen.

Kapitel 4

Übersicht über die Materialgruppen

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Präparation und Charakterisierung ultra-dünner Oxid- bzw. Nitridschichten auf niedrigindizierten Oberflächen der intermetallischen Verbindungen NiAl und CoGa. Um die Diskussion der Schichtsysteme zu erleichtern, wird im folgenden ein Überblick über die für diese Arbeit wichtigen Materialgruppen gegeben. Die Zusammenstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Es werden vor allem diejenigen Eigenschaften vorgestellt, die mit den hier behandelten Fragestellungen in Zusammenhang stehen.

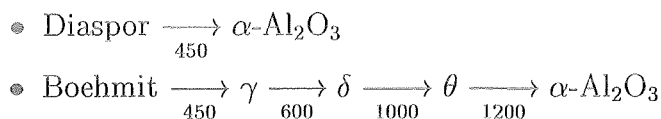
4.1 Die Oxide des Al und des Ga

Im Rahmen der Untersuchung des Oxidationsverhaltens von NiAl und CoGa sind Kenntnisse über das Aluminiumoxid bzw. Galliumoxid und deren Modifikationen unverzichtbar. Zunächst werden die relevanten Modifikationen des Al_2O_3 vorgestellt, anschließend folgt eine Beschreibung der Ga_2O_3 -Modifikationen. Für das Verständnis der in dieser Arbeit vorgestellten Strukturmodelle von Oxidfilmen auf NiAl bzw. CoGa sind insbesondere das θ - Al_2O_3 und das isomorphe β - Ga_2O_3 wichtig.

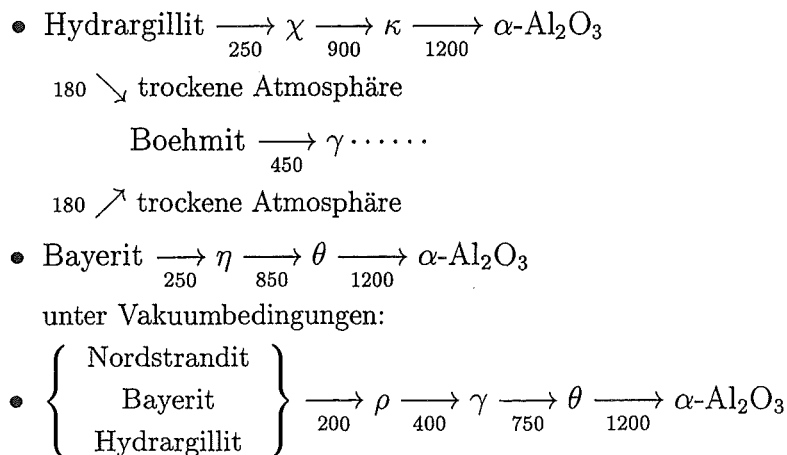
Aluminiumoxid gehört wegen seiner großen Bedeutung, z. B. in der Materialwissenschaft oder bei der Katalyse, zu den bestuntersuchten Materialien. Die Struktur des Al_2O_3 war wegen der Vielzahl der Modifikationen und deren zum Teil komplizierte Struktur lange Zeit Gegenstand zahlreicher

mineralogischer Untersuchungen. Schon 1798 wurde ein Mineral aus Indien mit der Komposition Al_2O_3 von Greville beschrieben und mit „corundum“ benannt [24]. Noch heute ist der Trivialname Korund für das stabilste Aluminiumoxid, das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, gebräuchlich. Dieses Oxid stellt auch das Endprodukt der thermischen Dehydratation der in der Natur vorkommenden Aluminiumhydroxide dar. Bei diesen unterscheidet man zwischen den Trihydroxiden $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Gibbsit/Hydrargillit, Bayerit, Nordstrandit) und den Aluminiumoxid-Hydroxiden $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Diaspor, Boehmit) [25]. Bei der Entwässerung dieser Hydroxide treten zahlreiche Modifikationen des Aluminiumoxids auf, die sich in ihrer Struktur, d. h. Kristallgitter, Gitterkonstanten etc. unterscheiden und mit griechischen Buchstaben gekennzeichnet werden. Weiter unten werden schematische Entwässerungsreihen der Hydroxide aufgeführt. Temperaturen und atmosphärische Bedingungen der Strukturumwandlungen sind eingetragen [26]. Die Angaben unter den Pfeilen entsprechen den Temperaturen in $^{\circ}\text{C}$.

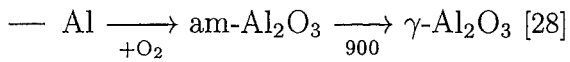
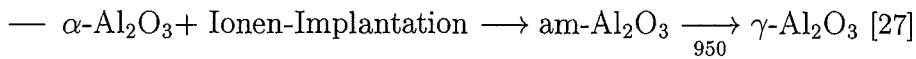
— Oxid-Hydroxide



— Trihydroxide



Daneben sollen hier noch zwei weitere Reihen genannt werden, die nicht mit einem Hydroxid beginnen, also keine Entwässerungsreihen darstellen (am = amorph):



In Tabelle 4.1 sind die Kristallstrukturen einiger Aluminiumoxide aufgelistet.

Bezeichnung	Raumgruppe	a,b,c [Å] β	Bemerkung
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	hexagonal D_{3d}^6	a=4,7589 c=12,991	„Korund“
$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$	hexagonal	a=9,71 c=17,86	
$\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$	kubisch	a=3,95	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	kubisch O_h^7	a=7,911	Spinell-Typ
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	tetragonal	a=7,96 c=11,70	verzerrter Spinell-Typ
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	monoklin C_{2h}^3	a=2,92 $\beta=103^\circ$ b=5,64 c=11,83	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Typ
$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	hexagonal	a=5,60 c=22,50	

Tabelle 4.1: Kristallstrukturen einiger Aluminiumoxidmodifikationen [29]

Alle Aluminiumoxidmodifikationen sind aus einem dichtgepackten Sauerstoffgrundgitter aufgebaut. In diesem Sauerstoffgrundgitter können die Al^{3+} -Ionen zwei unterschiedliche Lückenplätze mit Oktaeder- oder Tetraedersymmetrie besetzen. Je nach Abfolge der Sauerstoffsichten lassen sich prinzipiell drei Gruppen der Modifikationen unterscheiden:

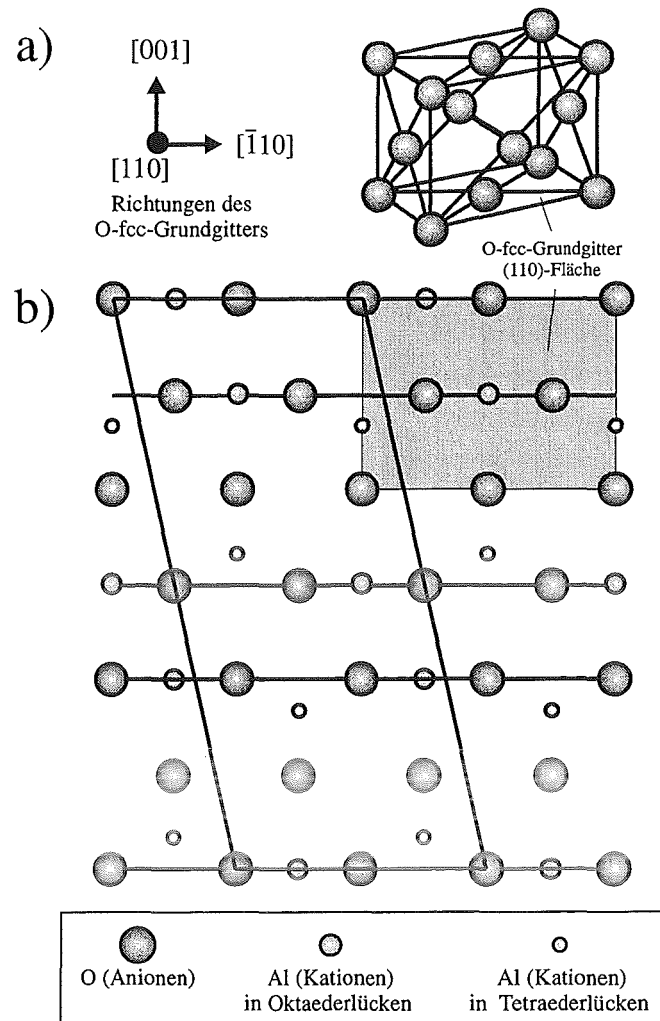
- ABAB...-Gruppe: Die Sauerstoffatome bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung. Der wichtigste Vertreter dieser Gruppe ist das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, bei dem die Al^{3+} -Ionen ausschließlich Oktaederplätze besetzen.
- ABCABC...-Gruppe: Bei dieser Gruppe wird von den Sauerstoffatomen ein fcc-Gitter gebildet, in dem sowohl Oktaeder- als auch Tetraederplätze besetzt werden. Zu dieser Gruppe zählen die Modifikationen γ -, δ - und $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

- ABAC...-Gruppe: In diese Gruppe werden alle Oxide eingeordnet, die weder eine hexagonal noch eine kubische Schichtfolge haben (z. B. β - Al_2O_3).

Die für die vorliegende Arbeit wichtigsten Oxide sind die der zweiten Gruppe, in der die Sauerstoffatome ein O-fcc-Grundgitter bilden. Zu dieser Gruppe zählen die γ , θ und δ -Modifikationen des Al_2O_3 . In Abb. 4.1 a) ist das O-fcc-Grundgitter zu sehen. Der Al-O Bindungsabstand beträgt in allen Fällen 1,93 bis 2,00 Å. Bei den genannten Modifikationen werden sowohl Oktaeder- als auch Tetraederplätze besetzt. Lediglich die Besetzungswahrscheinlichkeiten sind für die einzelnen Modifikationen verschieden, so daß es zur Ausbildung unterschiedlicher Einheitszellen kommt [30]. Das γ - Al_2O_3 bildet ein quadratisches Kristallgitter vom Spinell-Typ, in dem die Al^{3+} -Ionen vornehmlich in Oktaederbesetzung zu finden sind. Eng verwandt mit dem γ - Al_2O_3 ist das θ - Al_2O_3 , dessen komplizierte Kristallstruktur jedoch erst 1960 durch Vergleich mit dem isomorphen β - Ga_2O_3 geklärt wurde [30]. Bei Beibehaltung der kubischen Schichtfolge der Sauerstoffatome findet eine Lückenumbesetzung derart statt, daß ein monoklines Kristallgitter entsteht. Das Besetzungsverhältnis der Oktaeder- und Tetraederplätze ist 1:1 für θ - Al_2O_3 und zwischen 5:3 und 3:1 für γ - Al_2O_3 . Während also im γ - Al_2O_3 bevorzugt Oktaederplätze besetzt werden, sind in der θ -Modifikation Tetraeder- und Oktaederplätze gleich häufig besetzt. In Abb. 4.1 b) ist die Besetzung der Al-Atome im θ - Al_2O_3 skizziert. Der gezeigte Schnitt stellt die (110)-Fläche des fcc-O-Gitters dar. An der Zeichnung wird deutlich, daß die monokline Struktur des θ - Al_2O_3 nur durch die Besetzungswahrscheinlichkeit der Lückenplätze bestimmt wird. Das θ - Al_2O_3 hat die Gitterparameter $a = 2,92$ Å, $b = 5,46$ Å, $c = 11,83$ und $\beta = 103^\circ$.

Es soll noch kurz auf das amorphe Aluminiumoxid ($\text{am-Al}_2\text{O}_3$), das z. B. bei der Oxidation von Al-Einkristallen entsteht, eingegangen werden. Dieses läßt sich als lokal dichtgepackte Sauerstoffmatrix beschreiben, in dem die Al^{3+} -Ionen fast ausschließlich Tetraederlücken besetzen [31]. Obwohl das $\text{am-Al}_2\text{O}_3$ keine langreichweitige Ordnung aufweist, hat die lokale Anordnung der Al- bzw. O-Ionen eine geordnete Struktur. Daher bevorzugen einige Autoren statt des Begriffs amorph die Bezeichnung „glasartig“ (vitreous) [32].

Die Kristallstrukturen der Modifikationen des Galliumoxids sind denen des Al_2O_3 sehr ähnlich. Allerdings bildet das Ga_2O_3 nicht eine solche Vielzahl von Modifikationen. Die wichtigsten Modifikationen des Ga_2O_3 sind das α - Ga_2O_3 und das β - Ga_2O_3 . Das letztgenannte ist die stabile Ga_2O_3 -Phase.

Abbildung 4.1: Modell des O-fcc-Gitters und des θ - Al_2O_3

Es ist isomorph zum θ - Al_2O_3 und hat eine monokline Einheitszelle mit $a = 3,04 \text{ \AA}$, $b = 5,80 \text{ \AA}$, $c = 12,23 \text{ \AA}$ und $\beta = 103,7^\circ$ [33, 34]. Das α - Ga_2O_3 hat die α - Al_2O_3 Struktur und ist eine metastabile Phase des Ga_2O_3 . Das α - Ga_2O_3 hat die Gitterkonstanten $a = 4,98 \text{ \AA}$ und $c = 13,43 \text{ \AA}$ [29]. Es geht bei einer Temperatur von 650°C in die β -Phase über. Daneben sind noch die γ - und δ -Modifikationen bekannt, die isomorph zum γ - und δ - Al_2O_3 sind.

In jüngster Zeit besteht ein vermehrtes Interesse an Ga_2O_3 , da es als Sauerstoffsensor bei hohen Temperaturen geeignet zu sein scheint [35]. Ga_2O_3 entsteht außerdem bei der Oxidation von GaAs-Oberflächen [36, 37].

4.2 III-V-Nitrid-Halbleiter

Seit einiger Zeit wird der Herstellung von III-V-Nitrid Halbleitern (HL) eine große Aufmerksamkeit gewidmet [38, 39]. Die wichtigsten Vertreter dieser Halbleiterklasse sind Galliumnitrid (GaN), Aluminiumnitrid (AlN) und Indiumnitrid (InN). Diese HL weisen für die Herstellung opto-elektronischer Bauelemente interessante Eigenschaften auf. Während GaN eine Bandlücke von 3,4 eV (blauer Lichtbereich) hat, liegt die Bandlücke von AlN mit 6,2 eV im ultravioletten Bereich und die von InN mit 1,9 eV im roten Teil des sichtbaren Spektrums. Durch Herstellung von Mischlegierungen $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ geeigneter Zusammensetzung kann somit der ganze sichtbare Bereich bis weit in den UV-Bereich abgedeckt werden. Auf Basis eines $\text{In}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{N}/\text{In}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$ -Übergitters konnte eine Laserdiode gebaut werden, die Licht mit einer Wellenlänge von 410 nm ausstrahlt [40]. Alle genannten III-V-Nitrid-HL kristallisieren in Wurtzitstruktur. Daneben wurden noch Zink-Blende-Modifikationen beobachtet (s. Tabelle 4.2). AlN ist außerdem als Packungsmaterial in mikroelektronischen Bauelementen geeignet, da es eine hohe Wärmeleitfähigkeit ($\lambda = 100 - 230 \text{ W/mK}$ [41]) und einen Ausdehnungskoeffizienten hat, der den Koeffizienten von Si und GaAs sehr ähnlich ist [42].

Von den verschiedenen Verfahren zur Herstellung der III-V-Nitride seien nur die Molekularstrahl-Epitaxie (MBE) und die chemische Gasphasen-deposition (CVD) genannt. Mit Hilfe der CVD (HCl , Ga und NH_3) wurden erstmals 1969 dünne kristalline GaN-Filme abgeschieden [43]. Durch ein ähnliches Verfahren konnte AlN aus AlSe und N_2 hergestellt werden [44]. Mit Al- bzw. Ga-Molekularstrahlen und Ammoniak wurden mittels reaktiver

	Gitterparameter (Å)	Energielücke
AlN (Wurtzit)	$a = 3,112, c = 4,982$	$E_g = 6,2 \text{ eV}$
AlN (Zink-Blende)	$a = 4,33$	$E_g = 5,11 \text{ eV (ind.)}$
GaN (Wurtzit)	$a = 3,189, c = 5,185$	$E_g = 3,39 \text{ eV}$
GaN (Zink-Blende)	$a = 4,52 - 4,55$	$E_g = 3,2 - 3,45 \text{ eV}$
InN (Wurtzit)	$a = 3,548, c = 5,760$	$E_g = 1,89 \text{ eV}$
InN (Zink-Blende)	$a = 4,98$	$E_g = 2,2 \text{ eV}$

Tabelle 4.2: Übersicht über die Gitterparameter und die Bandlückenenergien der III-V-Nitrid-Halbleiter [38]

Molekularstrahl-Epitaxie (RMBE) AlN- [45] und GaN-Schichten [46] präpariert. Durch Plasmaanregung des Stickstoffs in MBE- und CVD-Verfahren wird versucht, das Entstehen von Stickstoffleerstellen zu vermeiden [47]. Die besten Ergebnisse wurden bisher durch Verwendung der metallorganischen Verbindungen Trimethylgallium (TMG), Trimethylaluminium (TMA) und Trimethylindium (TMI) und Ammoniak bei Substrattemperaturen von ca. 1000 °C erzielt [48].

Eine der Hauptschwierigkeiten beim Wachstum von III-V-Nitrid HL ist das Fehlen eines geeigneten Substrates. Um ein gutes, d.h. epitaktisches Schichtwachstum zu erreichen, müssen die Gitterkonstanten des Substrates mit denen der Nitridschicht gut übereinstimmen. Fehlpassungen führen zu Verspannungen und Defekten in der Schicht. Wegen des Fehlens geeigneter Substrate wurden die meisten GaN- bzw. AlN-Schichten auf Saphir gewachsen, obwohl die Gitterfehlpassung sehr groß ist. Ein vielversprechenderes Substrat ist Siliciumcarbid in der Modifikation 6H-SiC [49]. Eine Motivation zur Untersuchung des Wachstums von AlN auf NiAl bzw. GaN auf CoGa in dieser Arbeit ist die Möglichkeit, diese Schichten wohlgeordnet zu präparieren. Es konnte gezeigt werden, daß AlN auf NiAl(001) [50] und auf NiAl(111) [51] mit den gleichen Gitterkonstanten wie die Wurtzit-Modifikation des AlN aufwächst. Diese dünnen Filme sind deshalb als Substratmaterial zum weiteren Aufwachsen von dickeren Filmen gut geeignet.

4.3 Die intermetallischen Verbindungen NiAl und CoGa

Legierungen können grundsätzlich in zwei Gruppen eingeteilt werden:

- Legierungen, deren Atome nur eine schwache Wechselwirkung zeigen. Sie bilden „feste Lösungen“ ohne definierte stöchiometrische Verhältnisse.
- Legierungen, die eine definierte Kristallstruktur mit festgelegter Stöchiometrie bilden.

Zur zweiten Gruppe zählen die sogenannten intermetallischen Verbindungen. Dabei ist die Bindungsstärke zwischen ungleichen Atomspezies A-B größer

als zwischen den entsprechenden A-A bzw. B-B Bindungen [52]. Intermetallische Verbindungen zeichnen sich daher durch einen hohen Schmelzpunkt aus. In dieser Arbeit werden die beiden aus einem Übergangsmetall (TM) und einem Element der Gruppe III gebildeten Legierungen NiAl und CoGa betrachtet. In Abb. 4.2 ist das Phasendiagramm für das System Ni-Al wiedergegeben. Schon bei 1638 °C kristallisiert NiAl aus der Schmelze, wenn diese eine Zusammensetzung von jeweils 50 Atom-% Ni und Al hat. Damit liegt der Schmelzpunkt von NiAl über dem Schmelzpunkt von reinem Ni (1455 °C) und dem von reinem Al (660 °C). Neben NiAl gibt es noch vier weitere geordnete Phasen mit den Zusammensetzungen Al_3Ni , Al_3Ni_2 , Al_3Ni_5 und AlNi_3 . Am besten untersucht ist das nickelreiche AlNi_3 mit einem Schmelzpunkt von 1395 °C. NiAl gilt wegen des hohen Schmelzpunktes, doch vor allem wegen einer guten Korrosionsresistenz auch bei hohen Temperaturen als zukunftssträchtiger Werkstoff. Eine weitere wichtige Eigenschaft des NiAl ist seine relativ große Duktilität. Diese macht es möglich, aus NiAl Werkstücke für die Industrie zu fertigen. So werden z. B. Turbinenschaufeln für den Einsatz in Hochleistungsturbinen aus NiAl hergestellt. Ausführliche

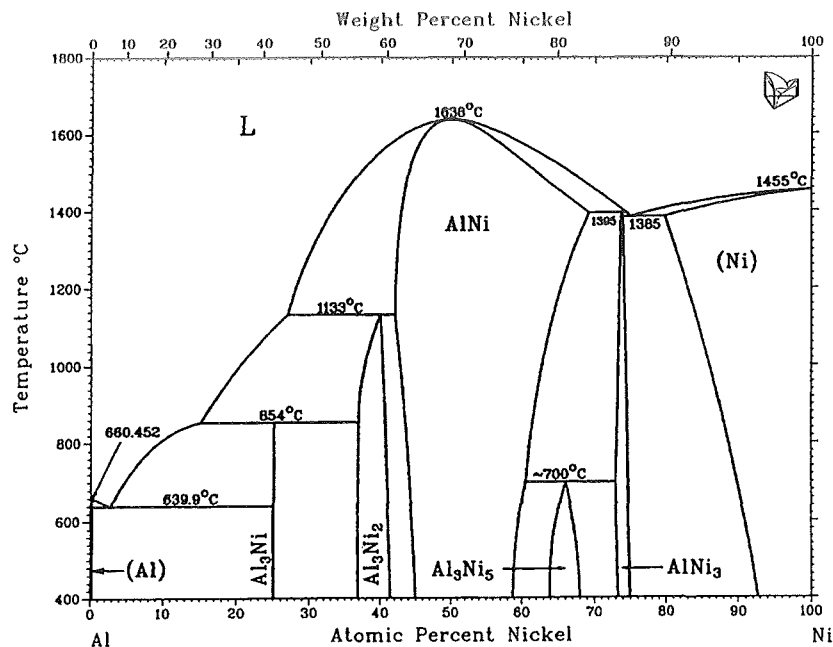


Abbildung 4.2: Phasendiagramm des Systems Ni-Al [53]

Übersichten über die Eigenschaften von NiAl sind in den Referenzen [54] und [55] gegeben. Die zweite in dieser Arbeit behandelte Legierung ist CoGa. Das entsprechende Phasendiagramm für das System Co-Ga ist in Abb. 4.3 gezeigt. Im Gegensatz zu NiAl ist CoGa sehr wenig untersucht worden. Wie dem Phasendiagramm zu entnehmen ist, ist der Schmelzpunkt der CoGa-Phase mit $\approx 1207^\circ\text{C}$ kleiner als der von reinem Cobalt ($T_m(\text{Co}) = 1495^\circ\text{C}$). Beim Erstarrungsprozeß bilden sich daher bei 1495°C Co-Kristallite. Erst bei 1207°C beginnen CoGa-Keime aus der Co-verarmten Schmelze zu erstarren. Die hierdurch entstehenden Defekte können jedoch durch langsames Abkühlen unter Ausnutzung der Interdiffusion ausgeheilt werden. CoGa erweist sich als wesentlich spröder als NiAl. Daher muß bei der Behandlung der Probe besondere Rücksicht genommen werden.

Beide Legierungen bilden eine CsCl-Struktur, bei der zwei einfach-kubische Gitter des Übergangsmetalls (Ni, Co) und des Elements der Gruppe III (Al, Ga) ineinander verschachtelt sind. Die Gitterkonstante von NiAl beträgt $a = 2,886 \text{ \AA}$ und von CoGa $a = 2,878 \text{ \AA}$ [56]. Eine Ansicht der für diese Arbeit wichtigen (001)- und (111)-Flächen ist in Abb. 4.4 gezeigt. Die ideale (001)-Fläche eines Kristalls mit CsCl-Struktur hat eine quadratische Ein-

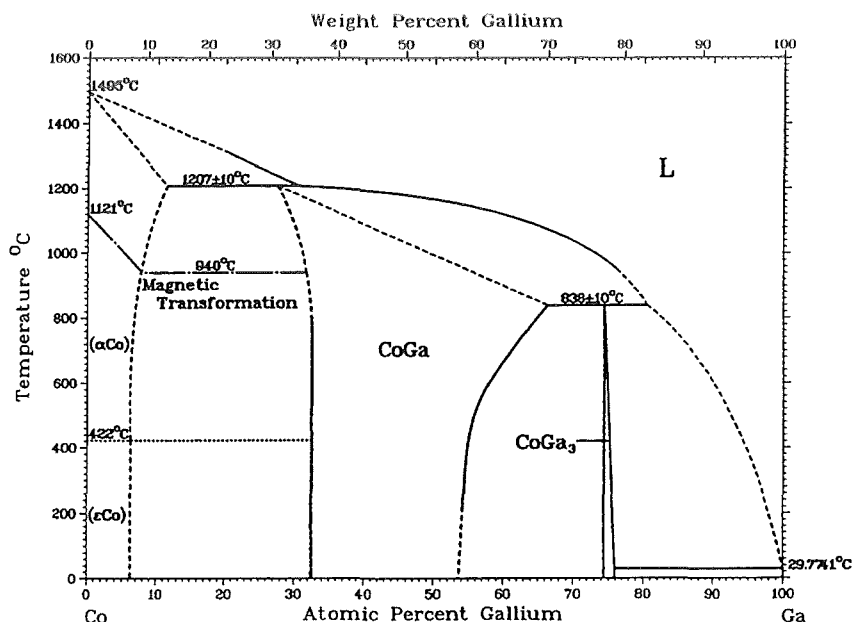
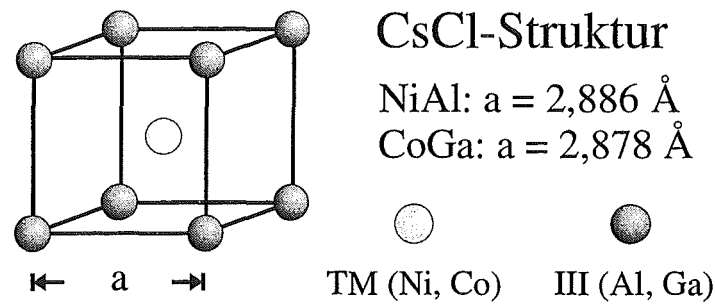
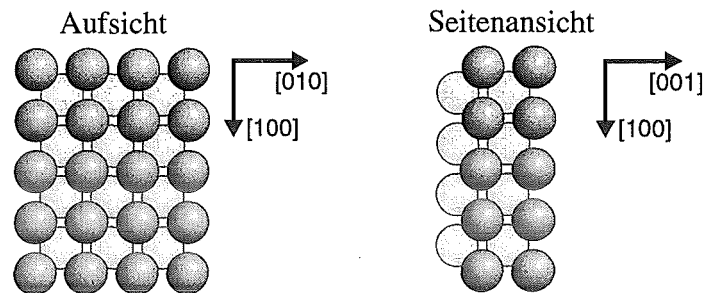


Abbildung 4.3: Phasendiagramm des Systems Co-Ga [53]



(001)-Fläche:



(111)-Fläche:

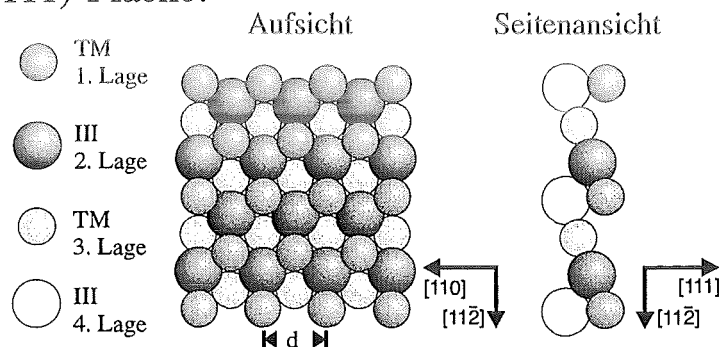


Abbildung 4.4: Die idealen (001) und (111)-Oberflächen der CsCl-Struktur.

heitszelle mit C_4 -Symmetrie und ist nur von einer Atomsorte terminiert. Die Lagen parallel zur (001)-Fläche haben eine ABAB... Stapelfolge mit einem Abstand zwischen den Schichten von $a/2$. Im Gegensatz zur (001)-Fläche hat die (111)-Fläche eine bis zur dritten Lage offene Struktur mit C_3 -Symmetrie. Die Gitterkonstante d der Einheitszelle der (111)-Fläche hat eine Länge von $\sqrt{2}a$.

Kapitel 5

Das Oxidationsverhalten von NiAl(001) und NiAl(210)

Die intermetallischen Verbindungen NiAl bzw. Ni₃Al erfahren seit einiger Zeit große Aufmerksamkeit sowohl in der Materialwissenschaft als auch in der Oberflächenphysik. Die Ursache ist in den im Kap. 4 beschriebenen Eigenschaften dieser Legierungssysteme zu suchen. Dabei spielt das Oxidationsverhalten, das zum großen Teil die technische Einsetzbarkeit der Legierungen bestimmt, eine besondere Rolle. NiAl weist eine große Korrosionsbeständigkeit auch bei hohen Temperaturen auf. Bei der Untersuchung der Sauerstoffadsorption auf NiAl(001), NiAl(110) und NiAl(111) [57-60] wurde gezeigt, daß sich auf den niedrigindizierten Flächen des NiAl-Kristalls ultradünne Aluminiumoxidfilme bilden. Diese Filme passivieren die Oberfläche und schützen das Material vor weiterer Korrosion. Die Al₂O₃-Filme treten in Abhängigkeit der Oxidations- bzw. Anlaßtemperatur in unterschiedlichen Phasen auf (s. Kap. 4). Bei höheren Temperaturen lassen sich auf den niedrigindizierten Flächen der Legierung NiAl wohlgeordnete Oxidfilme präparieren. Wegen des geringeren Schmelzpunktes ist dies auf Al-Proben nicht möglich, da die geordneten Al₂O₃-Phasen meist erst bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur von $T_m(\text{Al}) = 933 \text{ K}$ auftreten. Eine weitere Möglichkeit der Präparation von geordneten Aluminiumoxidfilmen ist das Aufdampfen einer dünnen Aluminiumschicht auf ein temperaturbeständiges Metall (z. B. Ru [61]) und der anschließenden Oxidation der Al-Schicht. Die Methode der Präparation von Al₂O₃-Schichten auf NiAl hat aber den Vorteil, daß sich durch Wahl der Substratfläche verschiedene Symmetrien der Oxidfilme realisieren lassen. Um den Einfluß der Substratsymmetrie auf die Morphologie

des Oxidfilms zu untersuchen, soll hier das Oxidationsverhalten der NiAl(001) und NiAl(210)-Fläche vorgestellt und mit den Ergebnissen der anderen niedrigindizierten NiAl-Flächen verglichen werden.

Die reine NiAl(001)-Fläche zeigt im LEED eine (1×1) -Struktur [62]. Auf Grund von LEED I/V-Messungen wurde eine Al-Terminierung angenommen [63]. Nach jüngsten Ionenstreuungs- und SPALEED-Messungen kann in Abhängigkeit der Präparation der reinen Fläche sowohl eine Ni- als auch eine Al-Terminierung auftreten [64]. Im folgenden wird bei den hier verwendeten Präparationsbedingungen von einer Al-Terminierung ausgegangen. Der Ursprung einer weiteren Phase mit $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie ist nicht eindeutig geklärt. Es könnte sich hierbei um eine Al-Lage handeln, die zu einem Drittel an Al verarmt ist oder um eine durch Verunreinigung induzierte Rekonstruktion der ersten Al-Lage [64]. Im folgenden Unterkapitel wird die reine NiAl(210)-Fläche diskutiert, die in der Literatur noch nicht behandelt wurde.

5.1 Die reine NiAl(210)-Fläche

In Abb. 5.1 ist die Struktur der NiAl(210)-Fläche in der Aufsicht (a) und in der Seitenansicht (b) gezeigt. Die ideale Oberfläche setzt sich aus (110)-

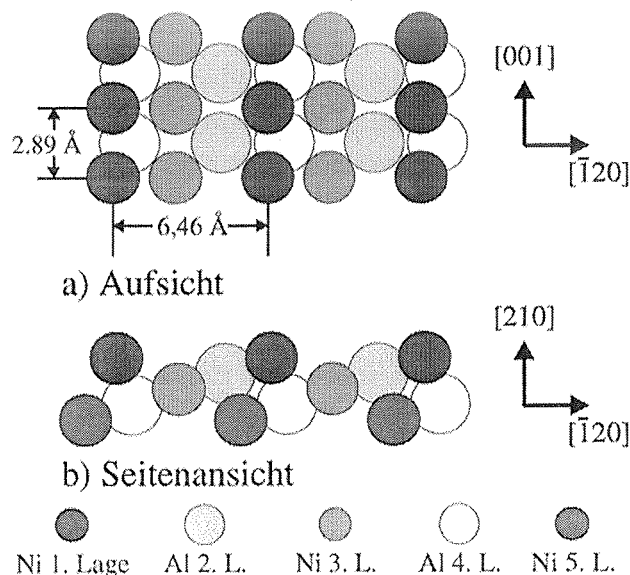


Abbildung 5.1: Struktur der idealen NiAl(210)-Fläche.

Terrassen zusammen, die gegenüber der Oberfläche geneigt sind. Die Fläche ist bis zur vierten Lage offen, wobei die Lagen abwechselnd mit Ni- und Al-Atomen besetzt sind. Die Frage der Terminierung ist nicht geklärt. Die NiAl(210)-Fläche hat eine rechteckige Einheitszelle mit den Gitterkonstanten $a_1 = 2,89 \text{ \AA}$ und $a_2 = 6,46 \text{ \AA}$. Im Abstand a_2 verlaufen auf der (210)-Fläche Gräben mit relativ großer Korrugation.

Die Reinigung der Probe erfolgte analog zur Reinigungsprozedur für die (001)- bzw. (111)-Flächen [57, 59]: Die nach dem Einbau ins UHV auftretenden Kohlenstoff- und Schwefelverunreinigungen können durch eine Sauerstoffbehandlung beseitigt werden. Dazu wird die Probe zunächst in Sauerstoffatmosphäre ($p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$) auf 1250 K geheizt. Anschließend wird die gebildete Oxidschicht bei höherer Temperatur (ca. 1450 K) desorbiert. Auf Grund dieser hohen Anlaßtemperatur segregiert Kohlenstoff an die Oberfläche. Durch mehrmaliges Wiederholen der Sauerstoffbehandlung kann eine an Kohlenstoff verarmte, oberflächennahe Zone im Kristall erzeugt werden. Die Reinigungsprozedur wurde mit AES, EELS und LEED kontrolliert.

In Abb. 5.2 ist ein Auger-Spektrum der reinen NiAl(210)-Fläche wiedergegeben. Es zeigt das für NiAl typische Spektrum mit dem für 3d-Übergangsme-

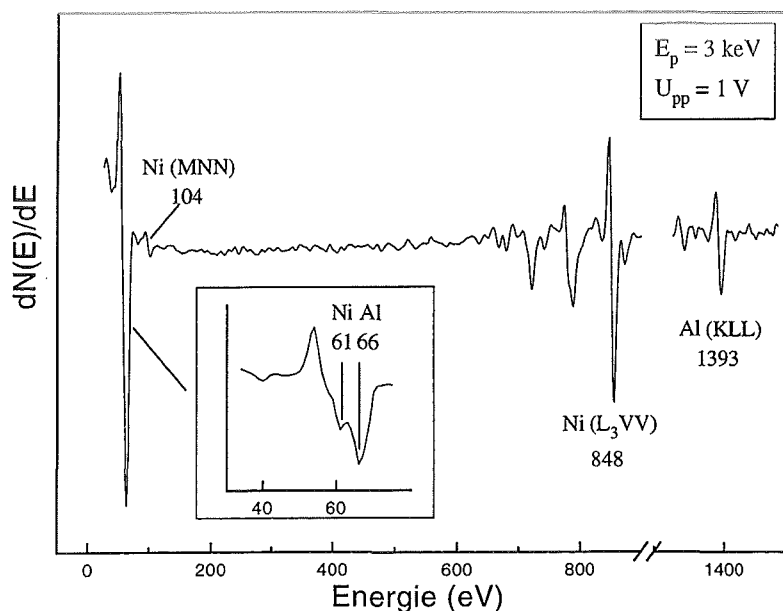


Abbildung 5.2: Auger-Spektrum der reinen NiAl(210)-Fläche. Im Insert sind die niederenergetischen Linien bei 61 eV (Ni) und 66 eV (Al) gezeigt.

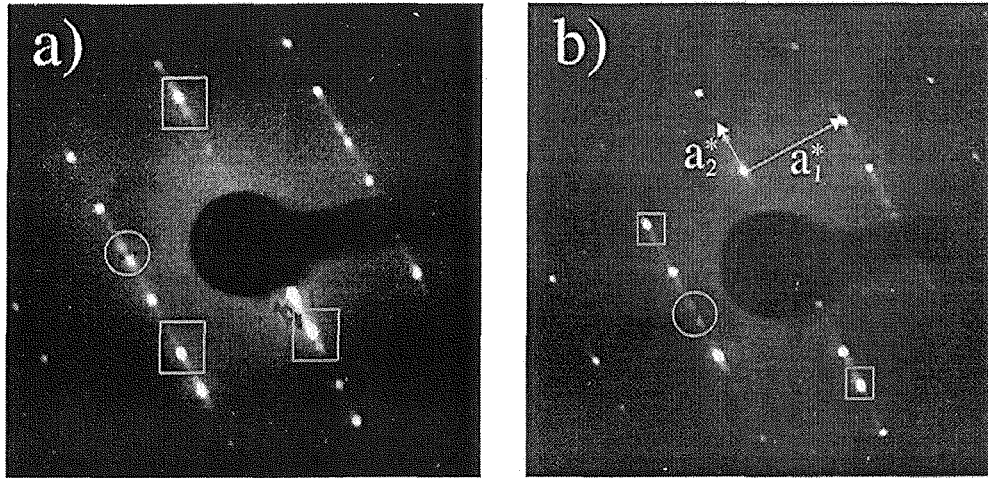


Abbildung 5.3: LEED-Bilder der reinen NiAl(210)-Fläche mit den Primärenergien $E_0 = 148$ eV (a) und $E_0 = 191$ eV (b).

talle charakteristischen LMM-Triplett des Nickels bei 848 eV (L_3 MM-Übergang) und den Al-KLL-Linien bei 1393 eV. Darüber hinaus sieht man die MNN-Übergänge des Nickel bei 61 und 104 eV und den Al-LMM-Übergang bei 66 eV. Im Insert der Abb. 5.2 ist der niederenergetische Teil zwischen 30 und 80 eV gezeigt. Es zeigt, daß sich die Übergänge bei 61 (Ni) und 66 (Al) auflösen ließen.

LEED-Bilder der NiAl(210)-Fläche zeigen nicht die wegen der σ_v -Symmetrie der (210)-Fläche erwartete rechteckige Struktur, die zum Beispiel für Fe(210) beobachtet wurde [65]. In Abb. 5.3 a) und b) sind LEED-Bilder mit Primärenergien von 148 und 191 eV wiedergegeben. Sie zeigen äquidistante Reflexreihen mit einer komplexen Reflexstruktur innerhalb der Reihen. Die Reflexreihen haben einen Abstand a_1^* , der dem reziproken Abstand in [001] Richtung, $a_1 = 2,89$ Å, entspricht. In Bild b) ist zur Orientierung das reziproke Gitter eingezeichnet. Man erkennt Doppelspots (s. Kreismarkierung) und streifige Intensitätsverteilungen (s. Rechteckmarkierung), die auf mehrfach aufgespaltene und verbreiterte Spots zurückzuführen sind. Die Abfolge der Reflexstrukturen gehorcht keiner einfachen, sofort zu erkennenden Gesetzmäßigkeit. Man erkennt jedoch, daß die Strukturen in einem Abstand von etwa a_2^* ($a_2 = 6,46$ Å) angeordnet sind. Die Intensität der Reflexe ist sehr unterschiedlich. Es fällt auf, daß sich das Spot- und Intensitätsprofil jede zweite Reihe wiederholt.

Um die Struktur durch eine Abbildung im Realraum zu klären, wurden

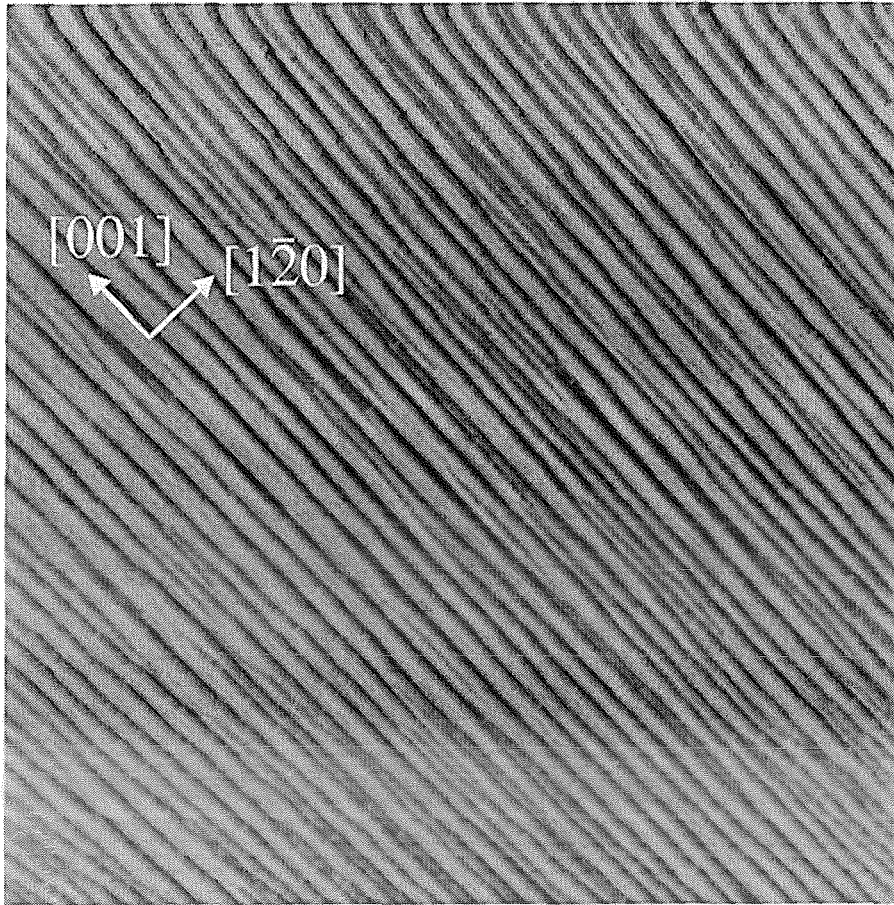


Abbildung 5.4: STM-Bild der reinen NiAl(210)-Fläche mit einem Bildausschnitt von $5800 \times 5800 \text{ \AA}^2$; $I_t = 2,1 \text{ nA}$, $U_t = 0,03 \text{ V}$.

STM-Messungen durchgeführt. Abb. 5.4 zeigt einen Ausschnitt von $5800 \times 5800 \text{ \AA}^2$. Das Bild zeigt eine stark gestufte Oberfläche mit schräg ansteigenden Ebenen, die entlang der $[001]$ -Richtung verlaufen. Die durchschnittliche Breite der Ebenen beträgt ca. $70 - 120 \text{ \AA}$. Sie werden jeweils auf einer Seite von einer mehrere Atomlagen hohen Stufe begrenzt. Einen kleineren Ausschnitt der Oberfläche zeigt Abb. 5.5 in dem 9 Ebenen zu sehen sind. Auf den Ebenen erkennt man $10 \text{ bis } 50 \text{ \AA}$ breite Terrassen, deren Stufen ebenfalls entlang der $[001]$ -Richtung verlaufen. Im Bild sind die Terrassenstufen mit TS und die hohen Stufen der Ebenen mit ES gekennzeichnet. Die Ausdehnung der Terrassen in $[001]$ -Richtung ist mehrere hundert $\text{\AA}$ groß.

Auf den Terrassen wiederum ist eine streifige Struktur zu erkennen.

Abb. 5.6 zeigt ein Bild mit einem Ausschnitt von $360 \times 360 \text{ \AA}$. Hieraus kann der Abstand dieser parallelen Streifen zu $6,4 \pm 0,3 \text{ \AA}$ bestimmt werden. Dies entspricht der Länge a_2 einer Einheitszelle in $[\bar{1}20]$ Richtung. Die Streifen stellen also die Abbildung der Grabenstruktur der offenen (210)-Fläche dar (s. Abb. 5.1). Die Streifen selber werden von langen atomaren Reihen gebildet, deren Atome in Abb. 5.1 als erste Lage bezeichnet sind. Diese konnten entlang der [001]-Richtung nicht atomar aufgelöst werden. Bei genauer Betrachtung erkennt man, daß die Reihen angrenzender Terrassen einen kleineren Abstand als a_2 haben. Dieser Abstand wurde zu $4,6 \pm 0,2 \text{ \AA}$ bestimmt. Aufbauend auf den STM-Messungen kann nun das in Abb. 5.7 gezeigte Modell der NiAl(210)-Fläche aufgestellt werden: Die (210) Fläche

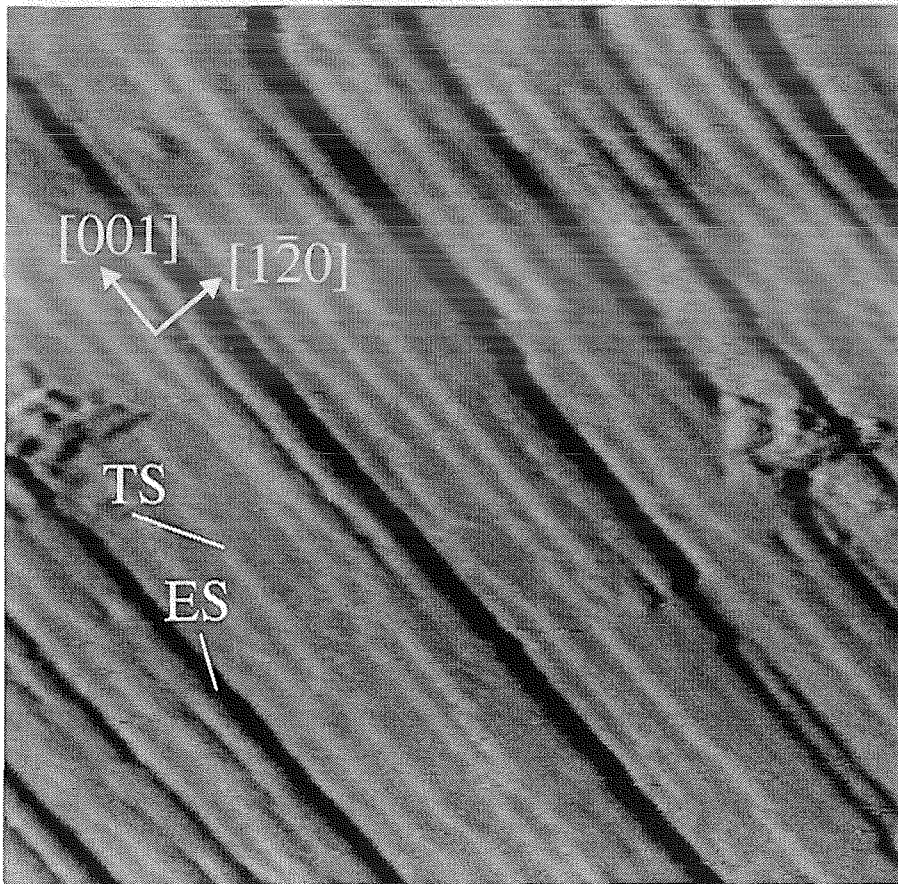


Abbildung 5.5: STM-Bild der reinen NiAl(210)-Fläche mit einem Bildausschnitt von $720 \times 720 \text{ \AA}^2$; $I_t = 12,0 \text{ nA}$, $U_t = 0,17 \text{ V}$.

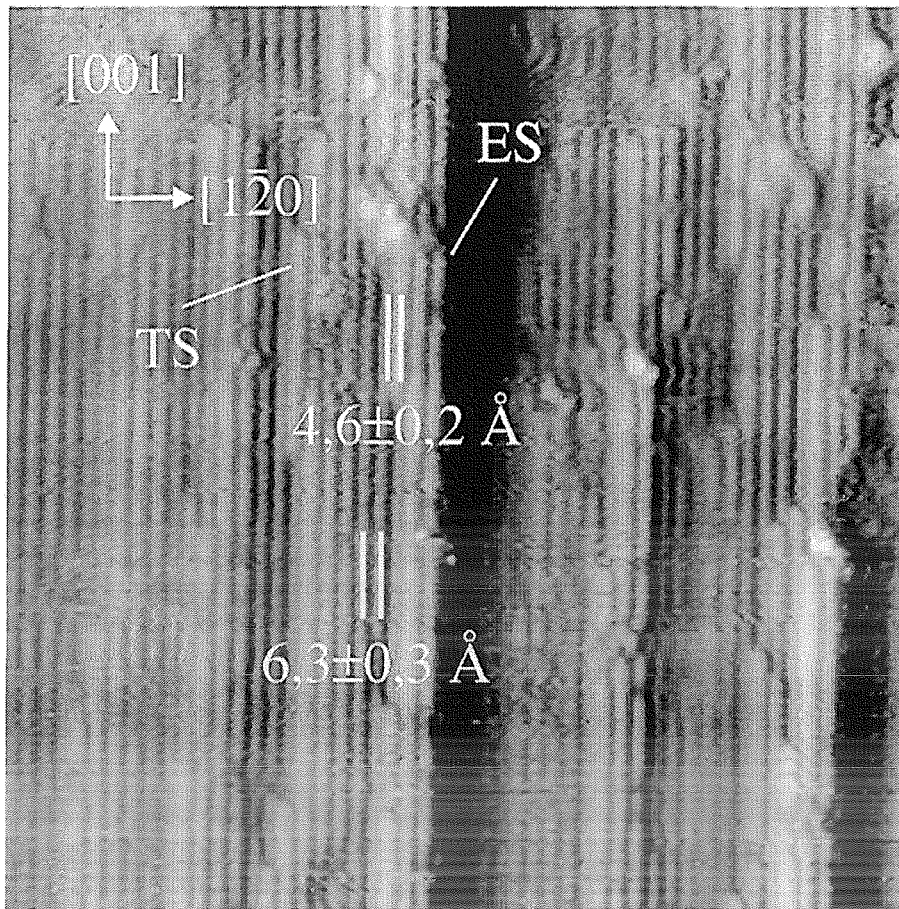


Abbildung 5.6: STM-Bild der reinen NiAl(210)-Fläche mit einem Bildausschnitt von $360 \times 360 \text{ Å}^2$; $I_t = 2,8 \text{ nA}$, $U_t = 0,90 \text{ V}$.

ist stark facettiert mit 70 bis 120 Å breiten Ebenen, die entlang der [001]-Richtung verlaufen. Die hohen Stufen der Ebenen, d.h. die Seitenfacetten werden vermutlich von dichtgepackten ($\bar{1}10$)-Flächen gebildet. Auch für die ebenfalls offene NiAl(111)-Fläche wurde eine facettierte Oberfläche gefunden, bei der sich (111)-Terrassen und (110)-Facetten abwechseln [59]. Die ansteigenden Ebenen bestehen aus aufeinanderliegenden Terrassen, die eine Breite von ca. 10 bis 50 Å haben. Die Terrassen selber werden von atomaren Reihen im Abstand $a_2 = 6,46 \text{ Å}$ gebildet, die im STM-Bild (Abb. 5.6) zu den beobachteten Streifen führen. An den Stufen der Terrassen haben die Streifen einen Abstand von $4,6 \pm 0,2 \text{ Å}$. Dies kann durch das Auftreten der nächsten Lage erklärt werden. Ein Abstand von $4,48 \text{ Å}$ ergibt sich dabei, wie im Mo-

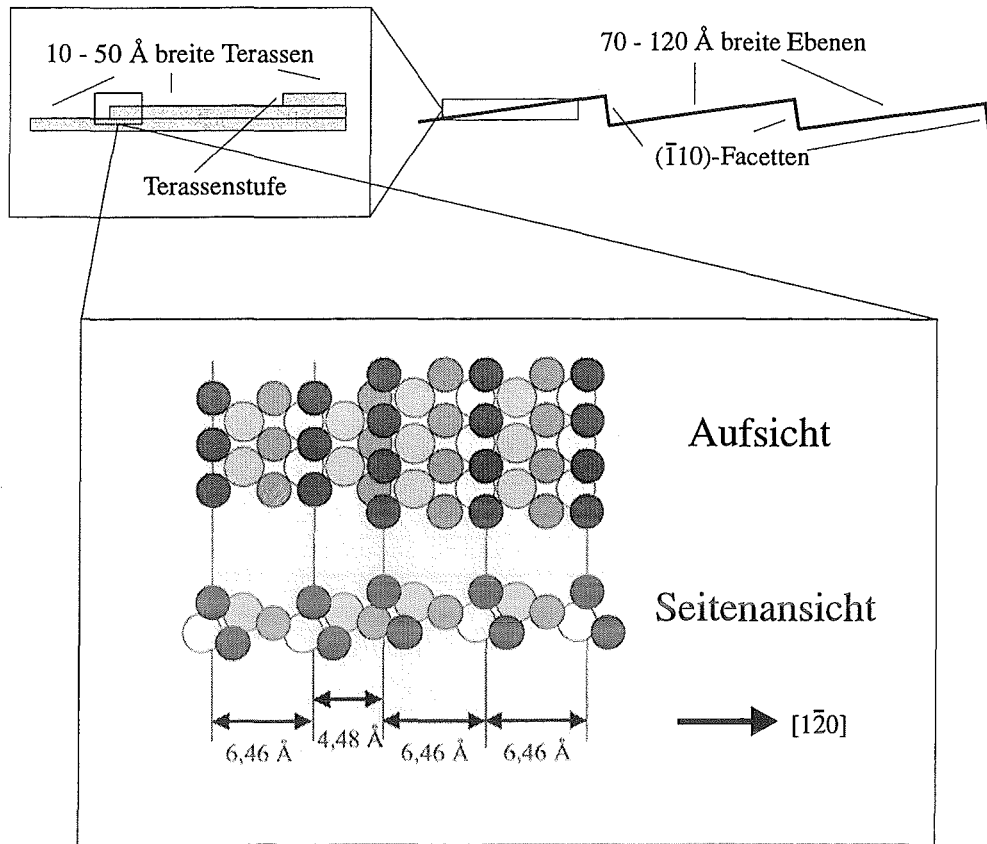


Abbildung 5.7: Strukturmodell der reinen NiAl(210)-Fläche.

dell gezeigt, aus der Stapelfolge des Kristalls in $[210]$ -Richtung, wenn die oberste Lage in den Gräben der darunterliegenden Schicht liegt. Dabei findet entweder ein Wechsel in der Terminierung statt, oder es kommt, wie im Modell dargestellt, zu Stapelfehlern an den Terrassenstufen. Die Atome der erste Lage der jeweils folgenden Terrasse besetzen dem Modell entsprechend bezüglich der vorherigen Terrasse Plätze, die um $1,45 \text{ Å} = 0,5 \cdot a_1$ und $4,48 \text{ Å} = 0,69 \cdot a_2$ verschoben sind. Die Terrassen können als Antiphasen-Domänen mit Verschiebungsvektor $\mathbf{l} = 0,5\mathbf{a}_1 + 0,69\mathbf{a}_2$ aufgefaßt werden.

Das oben beschriebene Modell wurde als Ausgangspunkt einer Simulation der LEED-Bilder genutzt. Hierzu wurde für ein gegebenes Realraummodell der Gitterfaktor als Überlagerung der gestreuten Wellen nach der Gleichung

$$\phi \propto \sum_j f_j(\mathbf{k}_0, \mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_j} \quad [11]$$

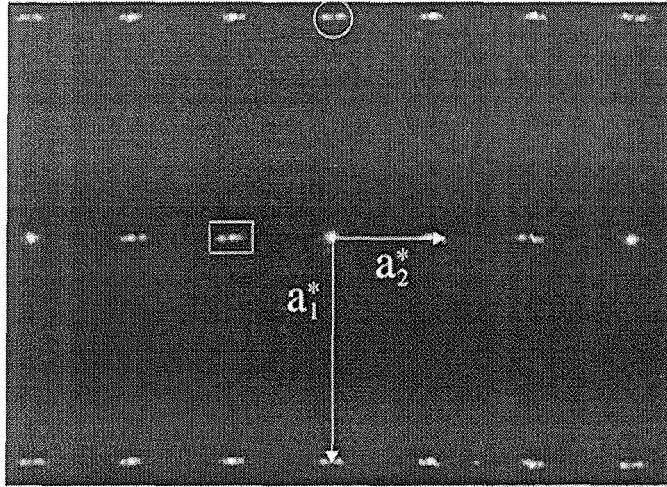


Abbildung 5.8: Simuliertes LEED-Bild für die reine (210)-Fläche bei einer Primärenergie von 190 eV.

berechnet. Dabei sind die $\mathbf{R}_j$ die Atompositionen, $\mathbf{k}$ bzw. $\mathbf{k}_0$ die Wellenvektoren der gestreuten bzw. der einfallenden Wellen für die einzelnen Atome und ϕ die gesamte gestreute Welle. Die Atomfaktoren f_j werden in erster Näherung zu eins gesetzt. Bild 5.8 zeigt das Ergebnis der Simulation. Für die Rechnungen wurde das folgende Ausgangsmodell angenommen: Es wurden 9 Domänen mit einer Breite zwischen einer und 5 Gitterkonstanten a_2 und einer Länge von $39 \times a_1 = 112,7 \text{ \AA}$ gewählt. Damit ist die Ausdehnung in $[001]$ -Richtung größer als die Transferweite der LEED-Optik, die etwa $100 \text{ \AA}$ beträgt. Um die Antiphasengrenzen zu simulieren, sind die Domänen um $\mathbf{l}$ gegeneinander verschoben. Das erhaltene simulierte Interferenzbild zeigt qualitativ eine sehr gute Übereinstimmung mit den LEED-Bildern in Abb. 5.3. Man erkennt sowohl Doppelspots (Kreismarkierung), als auch Mehrfachspots (Rechteckmarkierung), die im LEED-Bild zu den streifigen Strukturen führen. Das simulierte Interferenzbild zeigt auch die beobachtete starke Variation der Reflexintensitäten. Dabei ist wie im LEED-Bild jede zweite Reihe identisch. Dies ist in der Verschiebung der Domänen um $0,5\mathbf{a}_1$ begründet. Eine Simulation mit einem Verschiebungsvektor von $\mathbf{l} = 0\mathbf{a}_1 + 0,69\mathbf{a}_2$ zeigt dieses Verhalten nicht. Das in Abb. 5.7 gezeigte Modell der NiAl(210)-Fläche ist also in guter Übereinstimmung mit den STM- und LEED-Messungen.

5.2 Ultra-dünne Al₂O₃-Filme auf NiAl(001) und NiAl(210)

5.2.1 Al₂O₃/NiAl(001)

Das Oxidationsverhalten von NiAl(001) ist in [57] ausführlich beschrieben. Im folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse und einige Ergänzungen dargestellt. Anschließend wird die Oxidation der NiAl(210)-Fläche diskutiert, die ein der NiAl(001) sehr ähnliches Verhalten zeigt. Die Ergebnisse stellen außerdem eine Vergleichsgrundlage zum Oxidationsverhalten von CoGa(001) dar, das in Kap. 7 vorgestellt wird.

Zur Untersuchung der Sauerstoffadsorption wurden zunächst Bedeckungsprofile durch Auswertung der Peak-to-Peak (p-to-p) Verhältnisse der Sauerstoff-KLL-, der Nickel-LMM und Aluminium-KLL-Linien bei 503, 848 und 1396 eV aufgenommen. Der Partialdruck des Sauerstoffs betrug während der einzelnen Adsorptionsschritte ca. 5×10^{-7} mbar. Abb. 5.9 a) gibt die Bedeckungskurven für O₂/NiAl(001) bei 300 und 1300 K wieder. Aufgetragen sind die p-to-p-Verhältnisse des O-KLL-Übergangs bei 503 eV und des Ni-LMM-Übergangs bei 848 eV in Abhängigkeit der O₂-Begasung. Beide Kurven zeigen den gleichen Verlauf: Nach einer anfänglich sehr starken Sauerstoffaufnahme wird die Kurve immer flacher und strebt schließlich einem Sättigungswert zu. Dieses Verhalten ist typisch für das Wachstum dünner Oxidschichten im Bereich der Niedertemperaturoxidation. In diesem Bereich ist die thermische Anregung bei der Temperatur T nicht ausreichend, genügend Energie für die Ionenbewegung zu liefern. Die Energie wird vielmehr durch starke elektrische Felder geliefert, die über die ultra-dünne Oxidschicht abfallen. Nach Cabrera-Mott ist das Kriterium für die Tieftemperaturoxidation die Bedingung $qaE > kT$ [66]. Dabei ist q die Ionenladung, a die halbe Distanz zwischen zwei Gleichgewichtsplätzen für die Ionen im Oxid, E die elektrische Feldstärke und k die Boltzmannkonstante. Dieser Mechanismus wird auch feldunterstütztes Wachstum genannt. Für die Abhängigkeit der Schichtdicke x von der Zeit t ergibt sich ein invers-logarithmisches Wachstumsgesetz der Form [67]

$$\frac{x_1}{x} = K'' - \ln t \quad \text{mit } x_1, K'' = \text{const.}$$

Diese logarithmische Abhängigkeit ist in Abb. 5.9 b) gezeigt. Die thermische Energie liefert dennoch einen Beitrag zur Oxidation der NiAl-Oberflächen.

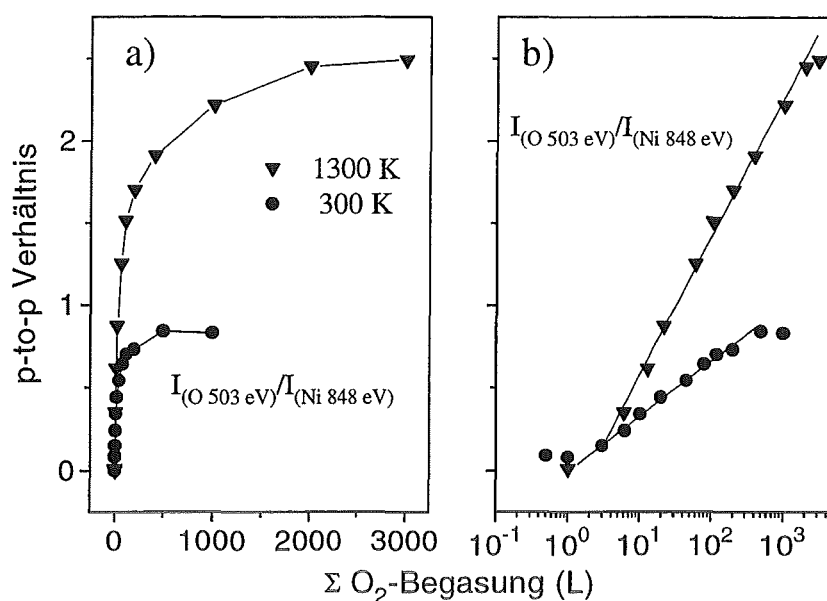


Abbildung 5.9: Bedeckungsprofil der Oxidation von $\text{NiAl}(001)$ bei 300 und 1300 K.

Während bei der Raumtemperaturoxidation eine Sättigung mit $I_{\text{O}}/I_{\text{Ni}} = 0,8$ nach 500 L erreicht wird, kann bei der Oxidation bei 1300 K kein eindeutiges Sättigungsniveau erkannt werden. Das p-to-p Verhältnis nach Begasung mit 3000 L O_2 beträgt $I_{\text{O}}/I_{\text{Ni}} = 2,5$. Bei höheren Temperaturen können also dickere Oxidfilme präpariert werden. Der für die Oxidationsrate bestimmende Schritt ist der Einbau der Kationen, meist von einer Halbkristallage der Metalloberfläche aus, in das Gitter des Oxids [32]. Die Struktur des Oxids und des Metalls beeinflussen das Oxidwachstum stark. Da ausschließlich Einkristalle und homogene Oxidschichten untersucht wurden, können Korngrenzen und andere leichte Kanäle der Diffusion außer Betracht gelassen werden. Unter den hier betrachteten Bedingungen, d. h. niedriger O_2 -Partialdruck und einkristalline Oberflächen, findet man für alle niedrigindizierten NiAl -Flächen ein logarithmisches Wachstumsgesetz.

Abb. 5.10 zeigt die Veränderungen im Auger-Spektrum der (001)-Fläche nach Adsorption von 500 L O_2 bei 1000 K im niederenergetischen (a, b) und im hochenergetischen (c, d) Bereich. Typisch für das Oxidspektrum (b) ist der im Vergleich zur reinen Fläche (a) deutliche Rückgang der Intensität der Al-Linie bei 66 eV, die mit metallischem Aluminium Al^0 verknüpft ist. Dagegen sieht man deutlich die charakteristischen Al^{3+} -Übergänge bei 40, 48

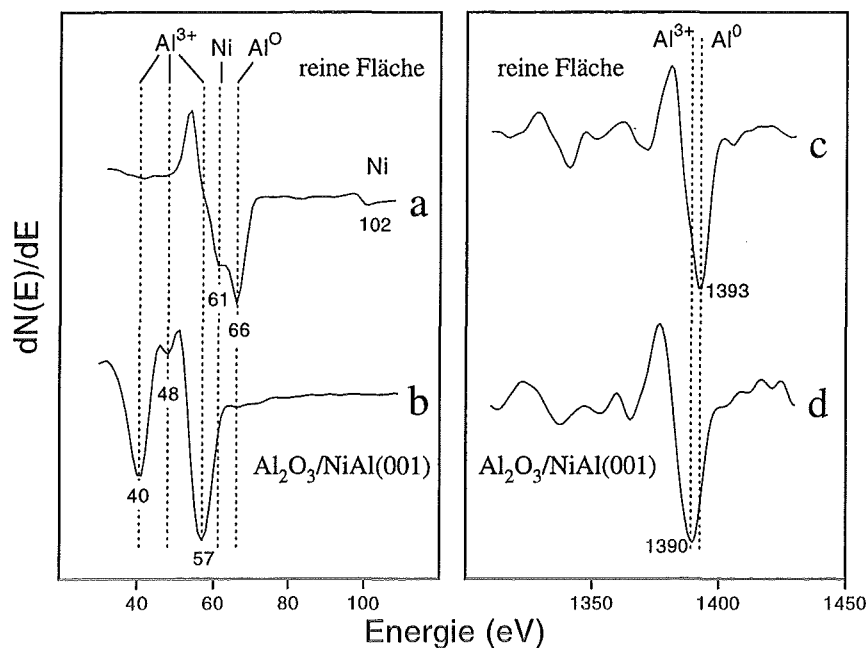


Abbildung 5.10: Nieder- und hochenergetischer Bereich des Auger-Spektrums für die reine (a, c) und die oxidierte Fläche (b, d).

und 57 eV. Auch im hochenergetischen Bereich konnte die Verschiebung der Al-Linie von 1393 eV (Spektrum c) auf 1390 eV (Spektrum d) nachgewiesen werden. Die Literaturwert für den $KL_{23}L_{23}$ -Übergang des Al im Metall beträgt 1393 und in Al_2O_3 1388 eV [9]. Die Intensität der Ni-Linien ist durch die gewachsene Oxidschicht abgeschwächt. Dies zeigt, daß nur die Al-Atome an dem Oxidationsprozeß beteiligt sind. Auch in XPS-Studien an NiAl(110) [58] und NiAl(111) [68] ist dieses Verhalten festgestellt worden. Der Grund dieser selektiven Oxidation ist der große Unterschied der Bildungsenthalpien von NiO mit $\Delta H_B^0(NiO) = 240,8 \text{ kJ/mol}$ und Al_2O_3 mit $\Delta H_B^0(Al_2O_3) = 1690,7 \text{ kJ/mol}$ [69].

Die Abschwächung des Ni- L_3MM -Übergangs bei 848 eV kann zu einer Abschätzung der Schichtdicken der Oxidfilme genutzt werden. Unter der Annahme eines homogenen Filmwachstums erhält man für die Dicke der Oxidschicht nach Adsorption von 300 L O_2 und anschließendem Anlassen auf 1200 K einen Wert von $8 \pm 2,5 \text{ \AA}$. Bis zu 20 $\text{\AA}$ dicke Filme konnten durch Oxidation bei 1300 K präpariert werden.

Die Oxidation der NiAl-Flächen bei Raumtemperatur führt zur Ausbildung amorpher Oxidfilme, die im LEED ein diffuses Bild zeigen. Ein typisches

EEL-Spektrum ist in Abb. 5.11 a) wiedergegeben. Es wurde an einer nach Oxidation der $\text{NiAl}(001)$ -Oberfläche mit 300 L O_2 bei 300 K aufgenommen. Das Spektrum zeigt zwei Verluste bei 630 und 850 cm^{-1} . Die große Halb-

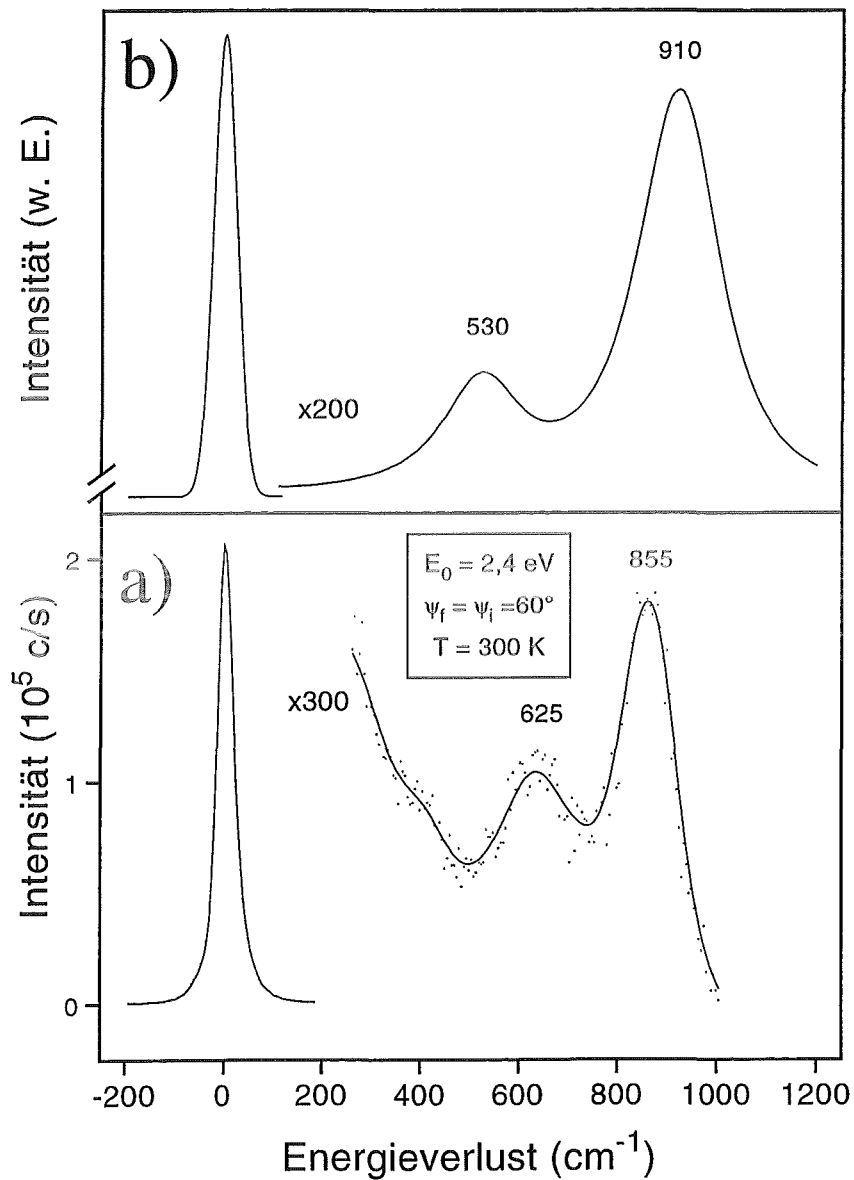


Abbildung 5.11: EEL-Spektrum einer amorphen Al_2O_3 -Schicht auf $\text{NiAl}(001)$ und Vergleich mit einem gerechneten Spektrum.

n	ω_{TO_n} (cm ⁻¹) TO-Phonon	S_n Oszillatorstärke	γ_n Dämpfung	ω_{LO_n} (cm ⁻¹) LO-Phonon
am-Al ₂ O ₃ [27]: $\epsilon_\infty = 2,8$				
1	422	3,75	0,402	537
2	721	1,46	0,245	959
γ -Al ₂ O ₃ [27]: $\epsilon_\infty = 2,9$				
1	357	2,52	0,202	403
2	536	2,38	0,189	669
3	744	0,34	0,076	783
4	807	0,17	0,054	917
NiAl [71]: $\hbar\omega_p = 7,4$ eV $\gamma = 0,03$				

Tabelle 5.1: Oszillator-Parameter des am-Al₂O₃, γ -Al₂O₃ und NiAl.

wertsbreite der Verluste deutet auf eine relative Unordnung mit einer großen Varianz der Bindungswinkel und -längen hin. Dennoch weist das amorphe Al₂O₃ lokal eine Ordnung auf, in denen die Al-Ionen in einer zufällig orientierten, dichtgepackten Matrix der Sauerstoffatome ausschließlich Tetraederplätze besetzen. In Übereinstimmung mit gruppentheoretischen Überlegungen werden für eine solche Anordnung zwei IR-aktive Moden erwartet [27]. Abb. 5.11 b) zeigt den Vergleich mit einem berechneten Spektrum auf der Basis der dielektrischen Theorie. Die entsprechenden Oszillatorparameter sind in Tabelle 5.1 gegeben. Die Spektren zeigen qualitativ eine gute Übereinstimmung, so daß die Annahme des amorphen Al₂O₃-Films bestätigt wird. Sowohl in dem gemessenen als auch im berechneten Spektrum sind zwei relativ breite Moden zu sehen. Die relative Intensität dieser Verluste stimmt sehr gut überein. Allerdings ist die Frequenz des hochfrequenten Verlustes im berechneten Spektrum zu höheren (+ 55 cm⁻¹), die Frequenz der niederfrequenten Mode zu tieferen Werten (- 95 cm⁻¹) verschoben. Ein ähnlicher Effekt wurde bei der Untersuchung der Raumtemperatur-Oxidation von Si(111) festgestellt [70]. Auf Grund kleinerer Bindungswinkel der Si-O-Si-Bindung in dem Oxidfilm auf der Si(111)-Oberfläche wurden gegenüber am – SiO₂ verschobene Frequenzwerte gemessen.

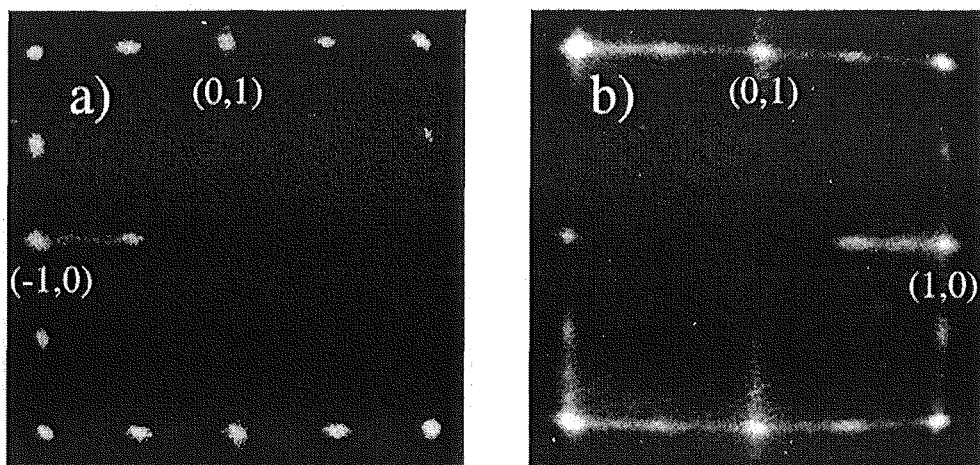


Abbildung 5.12: LEED-Bild der $\text{NiAl}(001)$ -Fläche nach Adsorption von 300 L O_2 bei 300 K und Anlassen auf 1200 K (a) und 1300 K (b). Die LEED-Bilder ($E_0 = 110$ eV) zeigen die (2×1) -Struktur in zwei Domänen. Nach Anlassen auf 1300 K erscheinen zusätzliche Streifen.

Wohlgeordnete Aluminiumoxidfilme lassen sich auf $\text{NiAl}(001)$ durch Anlassen der mit Sauerstoff bedeckten Probe auf höhere Temperaturen oder durch direktes Oxidieren bei höheren Temperaturen präparieren. Nach Adsorption von 300 L O_2 bei 300 K zeigt der LEED-Schirm wegen des Wachstums des oben erwähnten amorphen Oxids eine diffuse Ausleuchtung. Erst bei Anlasstemperaturen von 1200 K zeigt das LEED-Bild eine (2×1) -Struktur in zwei Domänen (Abb. 5.12). Im Bild a) der Abb. 5.12 sind die Substratreflexe und die Überstrukturreflexe eingezeichnet. Durch Anlassen der mit Sauerstoff bedeckten Probe auf 1200 K kann also eine wohlgeordnete Oxidschicht erzeugt werden, die bezüglich der Unterlage eine feste Orientierung besitzt. Die (2×1) -Struktur kann auch durch direktes Oxidieren bei 1200 K reproduziert werden. Die Überstrukturreflexe in Abb. 5.12 haben eine ovale Form. Diese asymmetrische Verbreiterung ist eine Folge von Domänen, die in einer Richtung eine Ausdehnung haben, die kleiner ist, als die Transferweite des LEED-Systems. Durch Auswertung der relativen Halbwertsbreite h_d/a^* der Extrareflexe bezüglich der Substratspots mit Abstand a^* kann mit Hilfe der Formel $h_d/a^* = a/d$ (a ist die Gitterkonstante) die durchschnittliche Domänenengröße d abgeschätzt werden. Dies ergab einen Wert von $d = 30 - 50$ Å. Nach Anlassen der Probe auf 1300 K zeigt das LEED-Bild eine Streifenstruktur entlang der $[100]$ - und $[010]$ -Richtungen (Bild b) in Abb. 5.12). Diese Streifenstruktur zeigt eine weitere Abnahme der Domänenengröße d an.

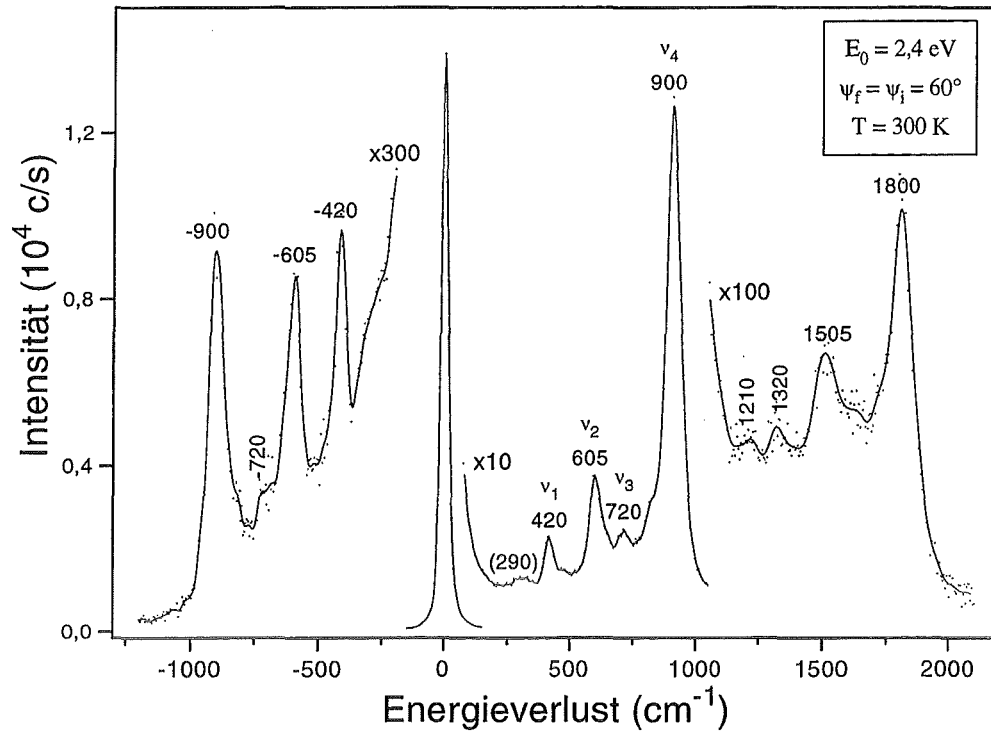
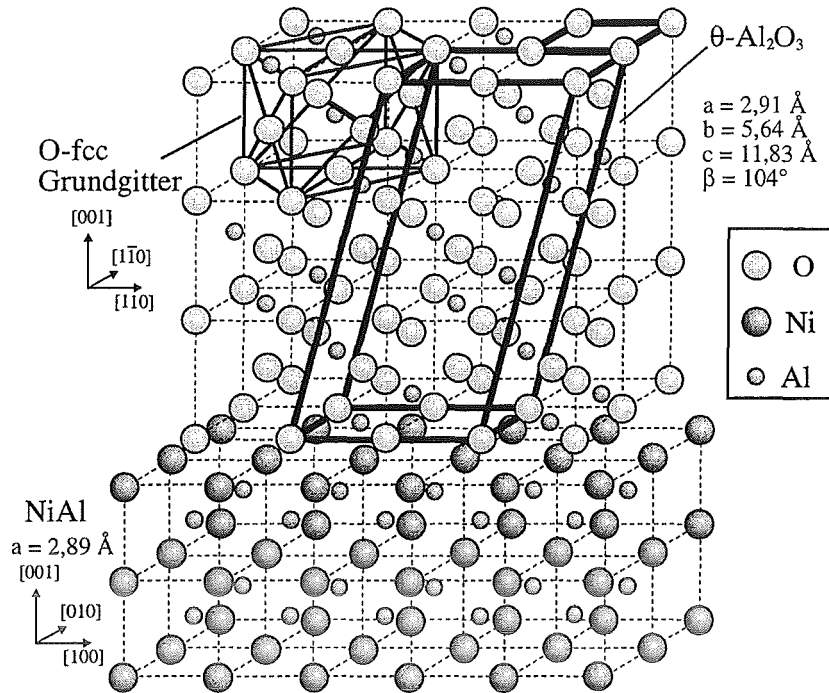


Abbildung 5.13: EEL-Spektrum eines θ - Al_2O_3 -Films auf NiAl(001) mit Gewinnpeaks und Mehrfachverlusten.

In einem Temperaturbereich zwischen 1200 und 1350 K findet man das in Abb. 5.13 wiedergegebene EEL-Spektrum mit vier Verlusten bei 420 (ν_1), 605 (ν_2), 720 (ν_3) und 900 (ν_4) cm^{-1} . Im Spektrum sind auch die Mehrfachverluste $\nu_4 + \nu_1$ (1320 cm^{-1}), $\nu_4 + \nu_2$ (1505 cm^{-1}) und $\nu_4 + \nu_4$ (1800 cm^{-1}) sowie Phononvernichtungen auf der Gewinnseite zu sehen. Die Schärfe und die Intensität der Moden zeigen an, daß es sich um eine gut geordnete Schicht handelt. Wie oben dargestellt, zeigt das LEED-Bild dieser Schicht eine (2×1) -Struktur in zwei Domänen. In dem Temperaturbereich zwischen 1200 und 1350 K kommt in den meisten Entwässerungsreihen der Aluminiumhydroxide die θ -Modifikation des Al_2O_3 vor (s. Kap. 4). Die Gitterkonstanten des θ - Al_2O_3 mit $a = 2,92$ Å und $b = 5,46$ Å sind sehr gut mit der (2×1) -Struktur vereinbar. In Abb. 5.14 ist ein Realraummodell der θ - Al_2O_3 -Struktur gezeigt. Die (2×1) -Struktur des θ -Oxids auf NiAl(001)-Fläche ist deutlich zu sehen. Die Gitterfehlpassung beträgt in einer Richtung -2,5 % ($b_{\theta\text{-Al}_2\text{O}_3} = 5,64$ Å; $2a_{\text{NiAl}} = 5,78$ Å) und in der anderen Richtung nur 1 %

Abbildung 5.14: Realraummodell des θ -Al₂O₃-Films auf NiAl(001).

($a_{\theta\text{-Al}_2\text{O}_3} = 2,91 \text{ \AA}$; $a_{\text{NiAl}} = 2,89 \text{ \AA}$). Aus dem Realraummodell wird deutlich, daß die (110)-Fläche des O-fcc-Grundgitters der Oxidschicht senkrecht zur NiAl(001)-Fläche und parallel zur NiAl[100]-Richtung (bzw. NiAl[010] für die zweite Domäne) aufwächst (siehe auch Abb. 5.14 auf Seite 53). Dies ist die bekannte Bain-Relation zwischen bcc- (NiAl) und fcc-Strukturen (Sauerstoffgrundgitter):

$$(001)_{\text{O-fcc-Gitter}} \parallel (001)_{\text{NiAl}} \quad \text{und} \quad [110]_{\text{O-fcc-Gitter}} \parallel \begin{cases} [100]_{\text{NiAl}} \text{ bzw.} \\ [010]_{\text{NiAl}} \end{cases}$$

Das in Kap. 7.3 diskutierte β -Ga₂O₃/CoGa(001)-Schichtsystem ist isomorph zu der θ -Al₂O₃/NiAl(001)-Struktur. Mit STM-Messungen am β -Ga₂O₃-Film auf CoGa(001) konnte das gezeigte Realraummodell bestätigt werden.

Um das Strukturmodell zu erhärten, wurden EEL-Spektren auf Basis der dielektrischen Theorie berechnet. Da vom θ -Al₂O₃ in der Literatur keine Parameter vorhanden waren, wurden die Rechnungen mit den in Tabelle 5.1 angegebenen IR-Parametern des γ -Al₂O₃ durchgeführt. θ -Al₂O₃ und γ -Al₂O₃ haben bezüglich der Bindungswinkel und Bindungslängen die gleiche Struktur [30]. Sie unterscheiden sich leicht im Hinblick auf Besetzungswahrscheinlich-

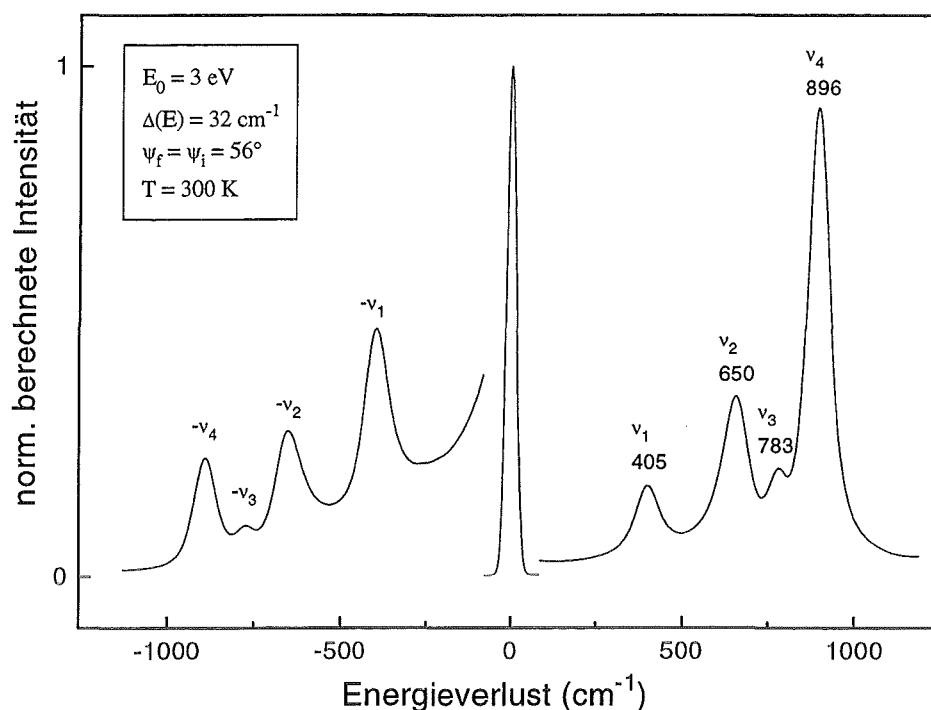


Abbildung 5.15: Berechnetes Spektrum eines Al_2O_3 -Films auf NiAl mit den in Tab. 5.1 angegebenen Parametern des γ -Oxids.

keiten der Al-Ionen im O-fcc-Grundgitter (s. Kap. 4). In Abb. 5.15 ist ein gerechnetes Spektrum einer 10 Å dicken γ - Al_2O_3 -Schicht auf NiAl wiedergegeben. Es zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum. Alle Moden werden bezüglich relativer Intensität und ν_1 und ν_4 auch hinsichtlich der Frequenz reproduziert. Bei ν_2 und ν_3 liegt die Abweichung bei nur ca. 60 cm^{-1} . Alle vier Verluste liegen bei den ω_{LO} -Werten der Bulk-Moden (s. Tabelle 5.1). Sie können also als ω_+ -Äste der FK-Phononen interpretiert werden.

Der Ursprung der Mode bei 290 cm^{-1} ist nicht eindeutig geklärt. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um tieffrequente, in den IR-Untersuchungen nicht gemessene Phononen des Al_2O_3 -Films. Für dem θ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(001)$ isomorphe β - $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{CoGa}(001)$ -Filme wurden ähnliche EEL-Spektren gefunden (s. Abb. 7.16, S. 110). Alle Moden zeigen eine Frequenzverschiebung zu tieferen Werten auf Grund der höheren Masse des Ga im Vergleich zum Al. Die Spektren der β - Ga_2O_3 -Schicht zeigen eine tieffrequente Mode bei 220 cm^{-1} . Die beobachtete Frequenzverschiebung von -90 cm^{-1} ist vergleichbar mit den

Werten der anderen Oxidmoden. Daher kann angenommen werden, daß auch die tieffrequente Mode eine Oxidmode darstellt. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß an der Oberfläche kleine, nicht mit Oxid bedeckte Bereiche der reinen Fläche vorliegen. Für eine Al-terminierte $\text{NiAl}(001)$ -Fläche wurde in gitterdynamischen Rechnungen ein Oberflächenphonon bei 290 cm^{-1} gefunden [72].

Die Bandlücke der $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Filme wurde zu $7,4\text{ eV}$ bestimmt [73]. Sie ist damit kleiner als der Literaturwert [74].

$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist eine metastabile Al_2O_3 -Phase, die bei höheren Temperaturen in das stabile $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ übergeht. Dieser Phasenübergang findet auf der (001) -Fläche bei ca. 1400 K statt. Auf der $\text{NiAl}(111)$ -Fläche fand man typische EEL-Spektren des α -Oxids schon bei Temperaturen ab 1100 K [59]. Die EEL-Spektren der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}$ -Schichtsysteme zeigen zwei Verluste bei ca. 630 und 915 cm^{-1} . Dies ist in guter Übereinstimmung mit IR-Daten an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Einkristallen [75]. LEED-Bilder der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Filme auf $\text{NiAl}(001)$ [57] zeigen streifige Pattern. Die Filme wachsen nur noch mit einer 1D-Ordnung auf.

Durch Anlassen der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(001)$ -Systeme auf Temperaturen $T > 1500\text{ K}$ kann die Oxidschicht entfernt und die reine NiAl -Oberfläche wiederhergestellt werden. Die Desorptionstemperatur wird durch die Adhäsionsenergie $W_{ad} = \gamma_m + \gamma_c - \gamma_{mc}$ [76] bestimmt. Dabei sind γ_m und γ_c die Oberflächenenergien des Metalls bzw. des Oxids, und γ_{mc} ist die Metall/Oxid Grenzflächenenergie. Separation der Oxidschicht und des Metalls tritt dann ein, wenn $\gamma_m + \gamma_c - \gamma_{mc} \leq W_{ad}$ gilt. Die entsprechende Temperatur liegt offenbar weit unter der Schmelztemperatur des Oxids ($T_m(\text{Al}_2\text{O}_3) \approx 2345\text{ K}$).

5.2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(210)$

Die Untersuchung der einzelnen Phasen des Oxidfilms erfolgte auch auf der $\text{NiAl}(210)$ -Fläche. Dabei zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie auf der $\text{NiAl}(001)$ -Fläche. Abb. 5.16 zeigt EEL-Spektren der $\text{NiAl}(210)$ -Probe nach Adsorption von 500 L O_2 bei 300 K (Spektrum a) und nach Anlassen auf 800 K (Spektrum b) und 1000 K (Spektrum c). Spektrum a zeigt die für amorphes Al_2O_3 typische breite Verluststruktur mit zwei deutlichen Verlusten bei 635 und 850 cm^{-1} und eine schwache Verluststruktur bei 410 cm^{-1} . Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, können die Moden bei 635 und 850 cm^{-1} einer am- Al_2O_3 -Schicht zugewiesen werden. Nach Anlassen der sauer-

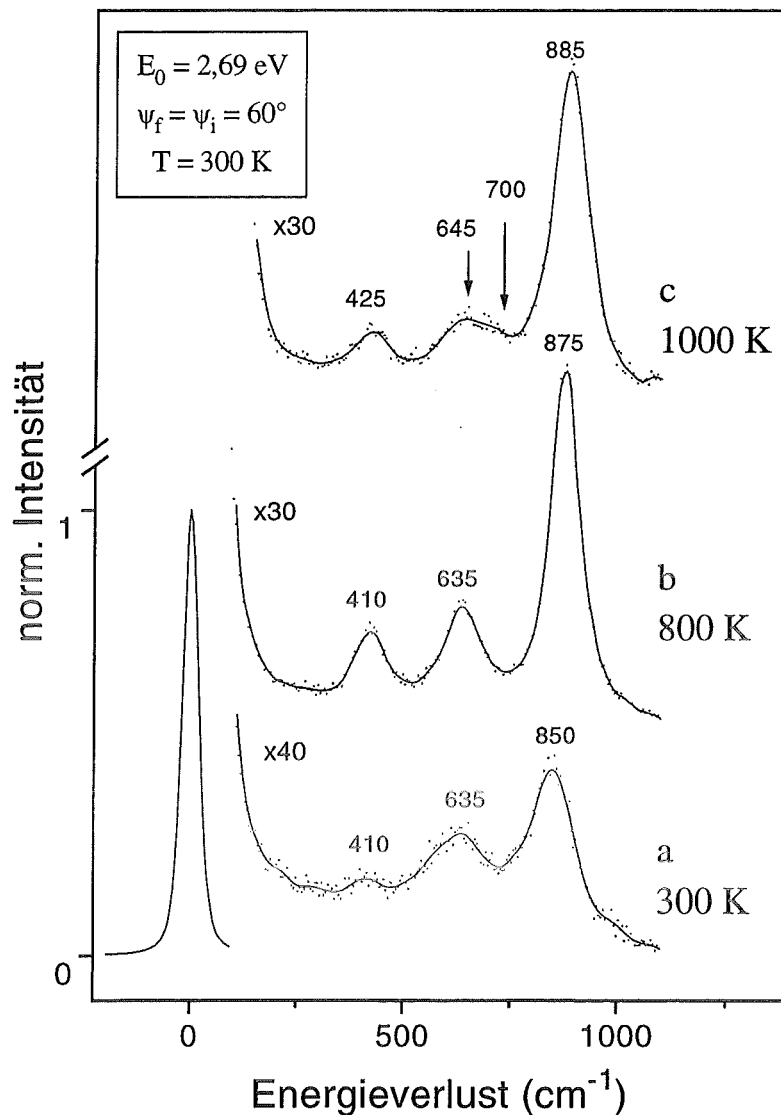
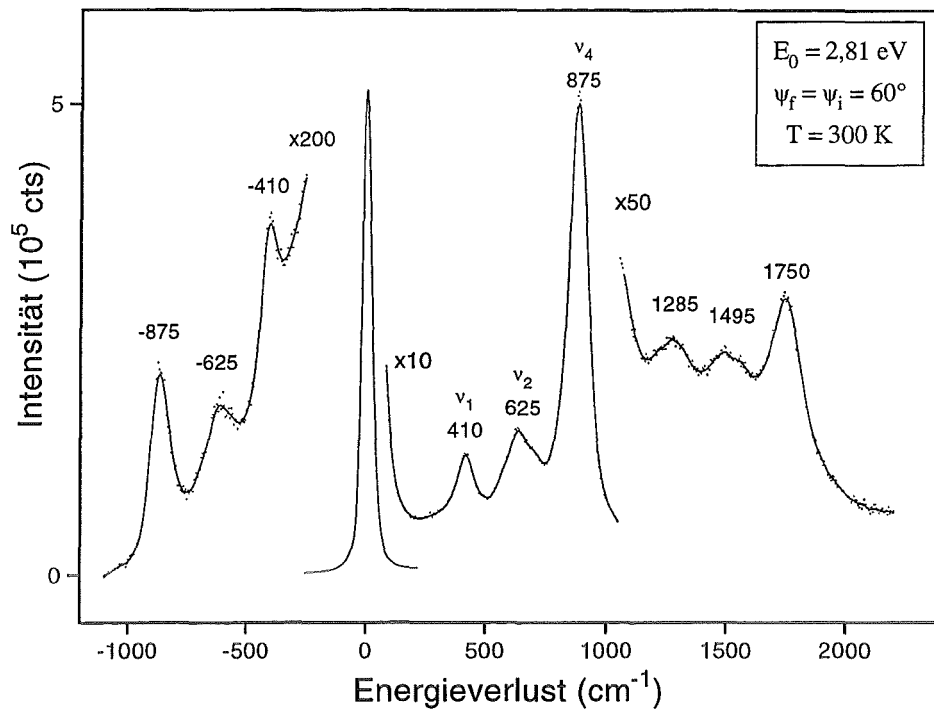


Abbildung 5.16: EEL-Spektren der sauerstoffbedeckten NiAl(210)-Fläche als Funktion der Anlaßtemperatur.

stoffbedeckten Fläche auf 800 K zeigt das EEL-Spektrum (b) drei Verluste bei 410, 635 und 875 cm^{-1} . In diesem Temperaturbereich ist die γ -Phase des Al_2O_3 die am häufigsten auftretende Modifikation. LEED-Bilder der auf 800 K angelassenen NiAl(210)-Fläche zeigen eine diffuse Ausleuchtung. Die Schicht hat also keine langreichweitige Ordnung. Gegenüber der bei 300 K oxidierten Probe hat die lokale Ordnung jedoch deutlich zugenommen, wie an

Abbildung 5.17: EEL-Spektrum eines θ - Al_2O_3 -Films auf $\text{NiAl}(210)$.

den schmälere Verlusten zu erkennen ist. Es ist bekannt, daß das γ - Al_2O_3 lokal eine Spinellstruktur aufweist, insgesamt aber ungeordnete und dispersive Filme bildet [26]. Es wird daher angenommen, daß die Al_2O_3 -Schicht auf $\text{NiAl}(210)$ nach Anlassen auf 800 K eine dem γ - Al_2O_3 ähnliche Modifikation hat. Schon bei 300 K ist im EEL-Spektrum (a) ein schwacher Verlust bei 410 cm^{-1} zu sehen. Wahrscheinlich bilden sich auf der $\text{NiAl}(210)$ -Fläche schon bei der Oxidation bei Raumtemperatur kleine Bereiche mit einer γ -Modifikation aus. Nach Anlassen der Probe auf 1000 K erhält man die in Spektrum c gezeigte Verluststruktur, die der Verluststruktur des θ - Al_2O_3 -Films auf $\text{NiAl}(001)$ sehr ähnlich ist. Spektrum c zeigt ebenfalls vier Verluste mit der gleichen relativen Verlustintensität. Die Moden liegen bei 410 (ν_1), 625 (ν_2), 700 (ν_3) 885 cm^{-1} (ν_4). Wegen der schlechteren Auflösung konnte die Mode bei 700 cm^{-1} jedoch nicht aufgelöst werden. In Abb. 5.17 ist das gleiche Spektrum nochmals mit Mehrfachverlusten und Phononvernichtungen auf der Gewinnseite wiedergegeben. Auf Grund der guten Übereinstimmung der Spektren in Abb. 5.17 und 5.13 kann geschlossen werden, daß die Oxidschicht auf der $\text{NiAl}(210)$ -Fläche eine θ - Al_2O_3 -ähnliche Modifikation hat. Das

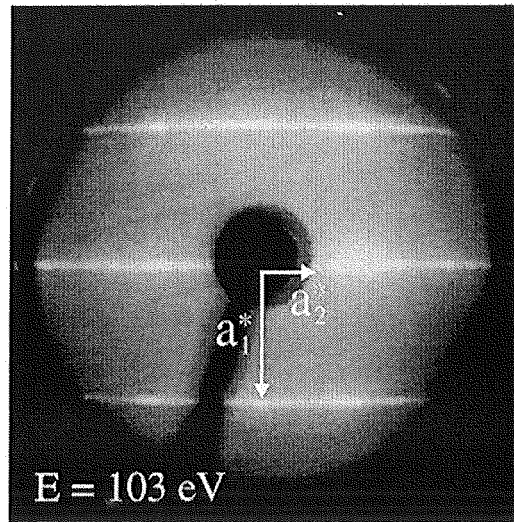


Abbildung 5.18: LEED-Bild der auf 1000 K angelassenen, sauerstoffbedeckten NiAl(210)-Fläche; $E_0 = 103$ eV.

LEED-Bild dieser θ -Al₂O₃/NiAl(210)-Schicht (Abb. 5.18) zeigt jedoch eine stark streifige Struktur. Die Streifen verlaufen entlang der $[\bar{1}20]$ -Richtung im Abstand von a_1^* . Dies deutet auf eine eindimensionale Ordnung hin. Entlang der $[100]$ -Richtung des Substrates weist die Struktur eine gute Ordnung auf. Die Gitterkonstante $a(\theta - \text{Al}_2\text{O}_3) = 2,91$ Å des θ -Al₂O₃-Film paßt gut mit der Gitterkonstante $a_1(\text{NiAl}(210)) = 2,89$ Å zusammen. In $[\bar{1}20]$ -Richtung ist die Gitterfehlpassung mit -18% $b(\theta - \text{Al}_2\text{O}_3) = 5,64$ Å; $a_2(\text{NiAl}(210)) = 6,46$ Å zu groß, als das die Schicht gut geordnet aufwachsen kann. Auf Grund der C_4 -Symmetrie des Substrates findet man für θ -Al₂O₃/NiAl(001) vier um 90° gegeneinander rotierte Domänen, von denen jeweils zwei ununterscheidbar sind. Dagegen zeigt die θ -Al₂O₃-Schicht auf NiAl(210) mit einer C_2 -Symmetrie in der ersten Lage die Ausbildung von zwei ununterscheidbaren, um 180° gedrehte Domänen. Dies zeigt den Einfluß der Symmetrie der Substratoberfläche auf die Struktur des aufgewachsenen Oxidfilms.

Wie bei der NiAl(001)-Fläche kann auch der auf der NiAl(210)-Fläche gewachsene Oxidfilm durch Heizen auf 1500 K entfernt und die reine Oberfläche wiederhergestellt werden.

Kapitel 6

AlN-Filme auf NiAl(001) und NiAl(111)

Dieses Kapitel behandelt die Präparation ultra-dünner, wohlgeordneter AlN-Schichten auf den (001) und (111)-Flächen der intermetallischen Verbindung NiAl. Dabei standen zwei Zielsetzungen im Mittelpunkt:

- AlN weist eine Bandlücke von 6,2 eV auf und zeigt daher isolatorische Eigenschaften (s. Kap. 4). Um die Eigenschaften von AlN mit oberflächenempfindlichen Methoden messen zu können, sollen ultra-dünne Filme präpariert werden, die keine Aufladungserscheinungen zeigen.
- Wie in Kap. 4 erwähnt, fehlt für das epitaktische Wachstum von III-V-Nitrid-Halbleitern noch ein geeignetes und günstiges Substrat. Es hat sich gezeigt, daß die intermetallische Verbindung NiAl ein ideales Substrat zur Präparation von ultra-dünnen, wohlgeordneten Aluminiumoxidschichten darstellt (s. Kap. 5). Hierdurch wurde der Versuch motiviert, auf NiAl wohlgeordnete Aluminiumnitridfilme zu wachsen, die als Ausgangsbasis für weiteres Schichtwachstum dienen könnten. Auf der Suche nach einer geeigneten Stickstoffquelle wurde Ammoniak gefunden, das bei tiefen Temperaturen adsorbiert und anschließend auf der Oberfläche thermisch zersetzt wird.

Im folgenden werden die elementaren Schritte dieses Verfahrens zur Präparation von AlN-Filmen auf NiAl, sowie die Charakterisierung der so erzeugten Dünnschichtsysteme vorgestellt.

6.1 Adsorption von NH_3 bei 80 K

Abb. 6.1 zeigt EEL-Spektren der Adsorption von Ammoniak auf NiAl(001) bei $T = 80 \text{ K}$ als Funktion der Begasung. Nach Adsorption von 0,43 L (Spektrum a) sind 6 Verluste bei 365, 550, 1130, 1610, 3260 und 3390 cm^{-1} zu sehen. Aus Vergleich mit Literaturwerten können die Verluste einer Multilage Ammoniak zugeordnet werden (s. Tab. 6.1): Die tieffrequente, breite

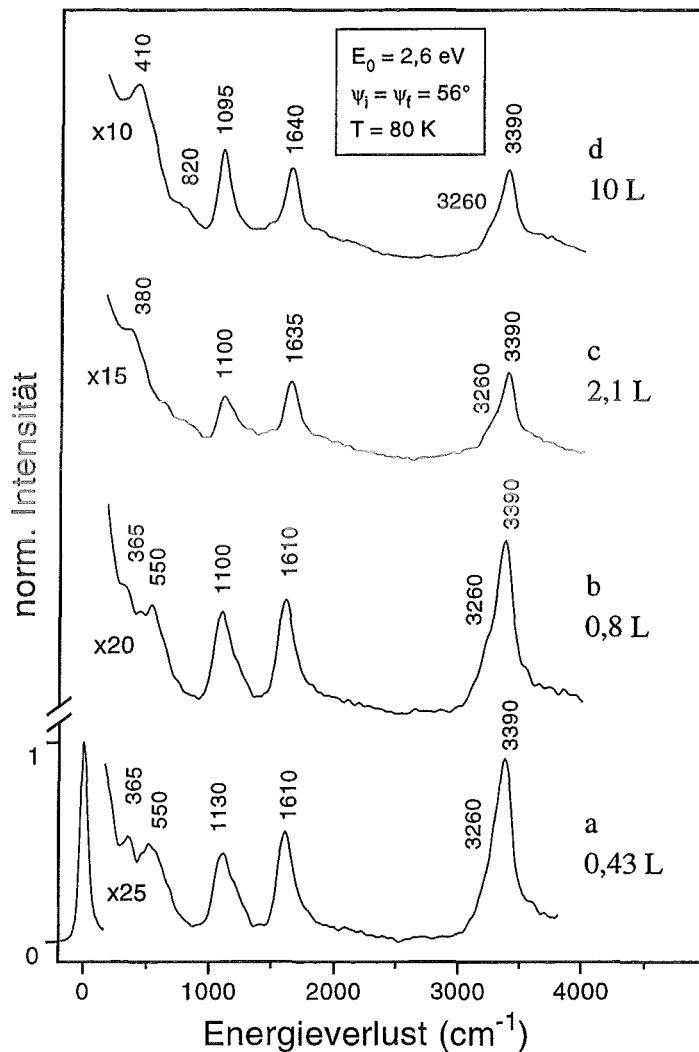


Abbildung 6.1: EEL-Spektren der Adsorption von NH_3 auf NiAl(001) als Funktion der Begasung.

Mode	NH ₃ /NiAl(001)	NH ₃ /Ag(110) [78]	NH ₃ /Fe(110) [77]	NH ₃ [79]
	(10 L)	(Multilage)	(kondensierte Phase)	(Festkörper)
ν_t	Schulter			141
ν_l	410	400	410	360
$2\nu_l$	820	800	820	
$\nu_{(\text{Me-N})}$	(520)			
δ_s	1095	1070	1095	1060
δ_{as}	1640	1630	1640	1646
ν_s	3260	3320	3270	3223
ν_{as}	3390	3380	3430	3378

Tabelle 6.1: Vergleich von Schwingungsfrequenzen (in cm⁻¹) von NH₃ /NiAl(001) bei 80 K mit Literaturwerten.

Verluststruktur bis ca. 380 cm⁻¹ setzt sich aus der verhinderten Translation ν_t und der Librationsmode ν_l zusammen. Die Mode bei 550 cm⁻¹ entspricht der Schwingung des Ammoniakmoleküls gegen die Unterlage $\nu_{(\text{NiAl-N})}$. Die restlichen vier Moden sind die symmetrische und asymmetrische Deformationsmode δ_s und δ_{as} bei 1130 bzw. 1610 cm⁻¹, sowie die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung ν_s und ν_{as} bei 3260 bzw. 3390 cm⁻¹. Die hohe Intensität der Struktur um 365 cm⁻¹ deutet auf eine ungeordnete Kondensation der 0,43 L NH₃ auf NiAl(001) bei 80 K hin. Dies stimmt überein mit der beobachteten starken Abnahme der elastischen Intensität. Würden ausschließlich Hochsymmetrieplätze besetzt, würde man weniger dipolaktive Moden erwarten. Für eine C_{2v}-Adsorptionssymmetrie erhält man z. B. nur drei Moden, wie dies für 0,05 L NH₃ /Fe(110) [77] gefunden wurde. Mit zunehmender Bedeckung nimmt die Intensität der tieffrequenten Verluststruktur zu. Nach Adsorption von 10 L (Spektrum d) ist sie die intensivste Mode. Sie weist außerdem eine Frequenzverschiebung nach 410 cm⁻¹ auf. In Spektrum d ist auch der Zweifachverlust $2\nu_l$ bei 820 cm⁻¹ zu sehen. Die Mode $\nu_{(\text{NiAl-N})}$ bei 550 cm⁻¹ wird mit zunehmender Bedeckung von der Schulter der Verluststruktur bei 410 cm⁻¹ verdeckt. Während die hochfrequenten Streckschwingungen keine Frequenzverschiebungen aufweisen, zeigen die Biegeschwingungen einen Shift von etwa 30 cm⁻¹. Mit zunehmender Bedeckung zeigt die symmetrische Mode δ_s eine Rotverschiebung von 1130 cm⁻¹ bei 0,43 L zu 1095 cm⁻¹ bei 10 L. Darüber hinaus ist die Mode bei kleinen Bedeckun-

gen unsymmetrisch mit einer Schulter zu höheren Frequenzen. Wie weiter unten erläutert wird, handelt es sich um einen Verlust bei ca. 1240 cm^{-1} , der der δ_s -Mode einer Monolage zugeordnet werden kann. Der Wert der δ_s -Mode für eine Bedeckung von 10 L liegt bei dem Wert, der dem von kondensiertem Ammoniak entspricht. Eine ähnliche Frequenzverschiebung wurde auch für $\text{NH}_3/\text{Fe}(110)$ [77] gefunden. Die asymmetrische Mode δ_{as} zeigt einen Blau-shift von 1610 cm^{-1} bei 0,43 L nach 1640 cm^{-1} bei 10 L. Für die Adsorption von Ammoniak auf NiAl(111) wurden ähnliche Spektren mit etwas verschobenen Verlusten (s. Tabelle 6.3) gefunden. Bei 80 K findet man also für die NH_3 -Adsorption auf NiAl(001) und NiAl(111) eine ungeordnete Multilagenadsorption.

6.2 Zersetzungsmechanismus von Ammoniak auf NiAl(001)

In diesem und im folgenden Unterkapitel werden die elementaren Schritte der Zersetzung des Ammoniak und der Bildung der AlN-Filme auf NiAl(001) bzw. NiAl(111) diskutiert. Um Readsorptionsprobleme zu minimieren, wurden gezielt kleine Mengen NH_3 adsorbiert. Die mit NH_3 belegte Oberfläche wurde dann schrittweise auf erhöhte Temperaturen angelassen, wobei die Probe für eine Minute auf den angegebenen Temperaturen gehalten wurde und anschließend wieder abgekühlte. Die EELS Messungen erfolgten dann im abgekühlten Zustand bei 80 K. Abb. 6.2 zeigt EEL-Spektren nach Adsorption von 1 L NH_3 auf NiAl(001) als Funktion der Anlaßtemperatur. Im untersten Spektrum, nach der Adsorption bei 80 K, sind sechs Verluste zu sehen, die eine Multilage Ammoniak anzeigen. Die Zuordnung der Verluste erfolgt analog zu den Spektren in Abb. 6.1. Nach Anlassen der mit Ammoniak bedeckten Probe auf 150 K findet man nur noch vier Verluste bei 630, 1245, 1530 und 3330 cm^{-1} (Spektrum b). Das Verschwinden der tieffrequenten Mode bei 365 cm^{-1} deutet auf die Desorption der Multilage hin. Die Mode bei 630 cm^{-1} wird der Streckschwingung von NH_3 gegen die Unterlage $\nu_{(\text{NiAl}-\text{N})}$ zugeordnet. Die symmetrische und asymmetrische Deformationsmode δ_s und δ_{as} liegen bei 1245 und 1530 cm^{-1} . Beide Moden weisen gegenüber Spektrum a eine Frequenzverschiebung auf, die auch schon in Abb. 6.1 mit abnehmender Bedeckung zu sehen war. Die relativ breite hochfrequente Struktur bei 3330 cm^{-1} enthält die Streckschwingungen ν_s und ν_{as} . Die hochfrequente

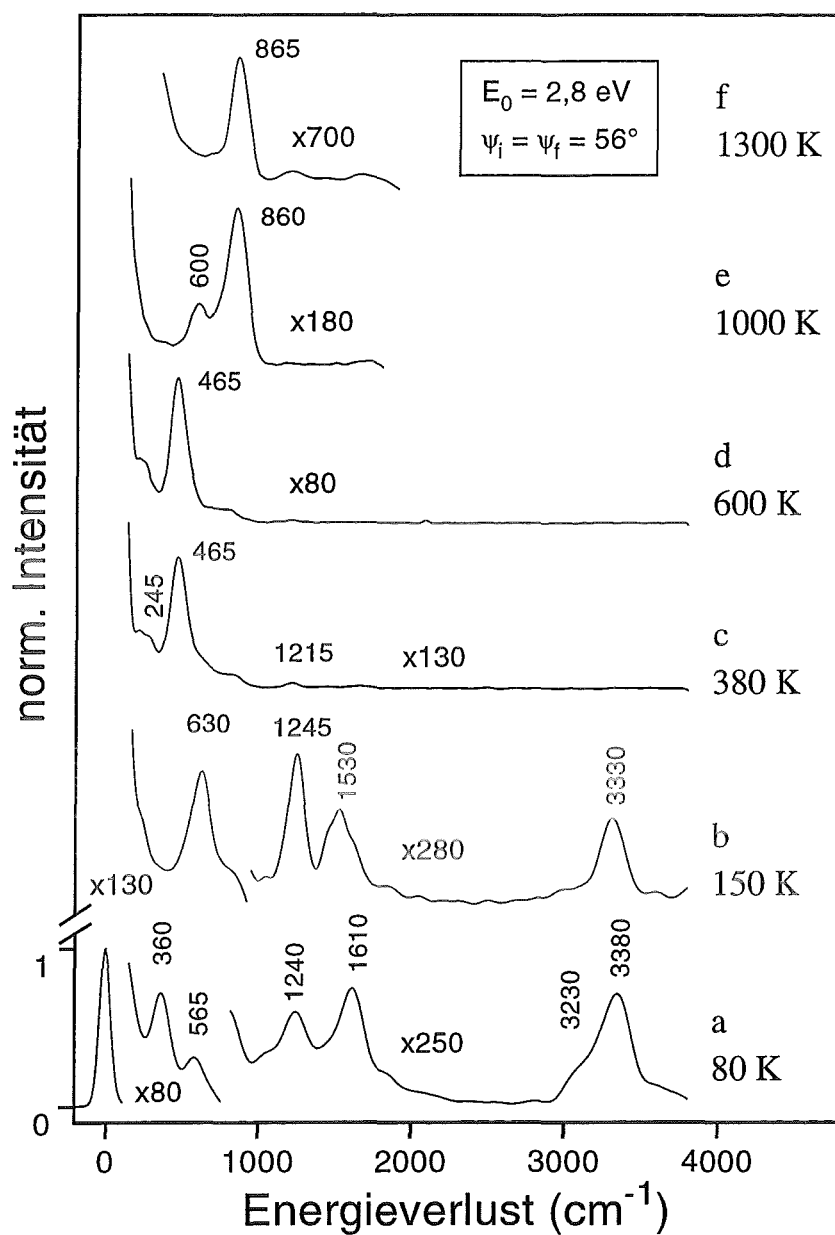


Abbildung 6.2: EEL-Spektren von 1 L NH_3 auf NiAl(001) als Funktion der Anlaßtemperatur.

Struktur ist im Vergleich zu Spektrum a jedoch symmetrischer geworden, so daß nicht ausgeschlossen werden kann, daß an der Oberfläche neben NH_3 noch NH_{ad} vorliegt. Zwischen 80 und 150 K hat also vermutlich der erste

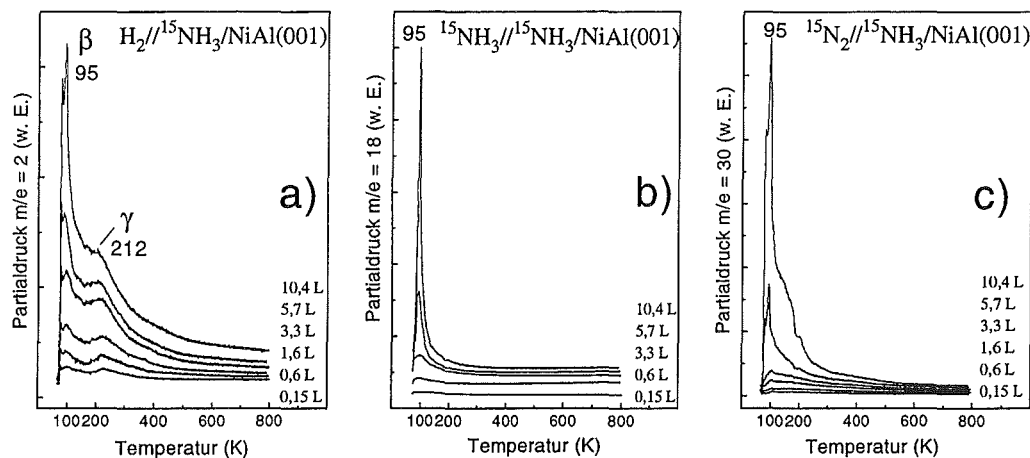


Abbildung 6.3: TD-Spektren von $^{15}\text{NH}_3/\text{NiAl}(001)$ für H_2 (a), $^{15}\text{NH}_3$ (b) und $^{15}\text{N}_2$ (c).

Zersetzungsschritt von NH_3 zu NH stattgefunden. Anlassen auf 380 K führt zu einer weiteren Reduktion der Anzahl der Verluste. Spektrum c zeigt nur noch drei Moden bei 245, 465 und 1215 cm^{-1} . Es sind keine hochfrequenten Streckschwingungen ν_s bzw. ν_{as} von adsorbierten NH_x -Spezies mehr zu sehen. Dies deutet auf eine komplette Zersetzung des Ammoniaks hin. Um dieses Modell der Zersetzung zu stützen, wurden TDS-Messungen am System $^{15}\text{NH}_3/\text{NiAl}(001)$ durchgeführt. Die Spektren a - c der Abb. 6.3 zeigen die Desorptionsspektren der Masse 2 (H_2), 18 ($^{15}\text{NH}_3$) und 30 ($^{15}\text{N}_2$). Die Heizrate betrug bei allen Messungen 2 K/s. Spektrum a zeigt das H_2 -Signal nach NH_3 -Adsorption verschiedener Bedeckungen. Man erkennt zwei Desorptionspeaks bei 95 (β) und 212 K (γ). Dem β -Peak werden zwei Ursachen zugeordnet: der Zersetzung von NH_3 zu $\text{NH} + \text{H}_2$, und Wasserstoff als Crackingprodukt der desorbierten Multilage des Ammoniaks. Der γ -Peak zeigt die weitere Zersetzung der noch adsorbierten Monolage des NH_3 sowie des NH_{ad} zu N an. Das Signal der Masse 18 zeigt nur einen Peak bei 95 K, der mit der Multilagensdesorption von $^{15}\text{N}_2$ verknüpft ist. Auch in den Desorptionsspektren der Masse 30 $^{15}\text{N}_2$ findet man im wesentlichen nur einen Peak bei 95 K, der ebenfalls ein Crackingprodukt der desorbierten NH_3 -Multilage darstellt. Die TDS-Messungen unterstützen die Annahme, daß der bei 80 K adsorbierte Ammoniak in zwei Schritten zersetzt wird. Bei ca. 95 K findet außerdem die Multilagensdesorption statt.

Nachdem oben die Zersetzung des NH_3 diskutiert wurde, soll jetzt der weitere Prozeß der Bildung des AlN verfolgt werden. Der intensivste und schärfste

Verlust in Spektrum c der Abb. 6.2 ist die Mode bei 465 cm^{-1} . Diese Mode kann der Streckschwingung NiAl-N von atomar adsorbiertem Stickstoff zugeordnet werden. Der gefundene Wert von 465 cm^{-1} ist in guter Übereinstimmung mit den Frequenzen, die für andere Substrate gefunden wurden (z. B. N/Fe(111): 465 cm^{-1} [80], N/Cu(110): 427 cm^{-1} [81], N/Ni(111): 490 cm^{-1} [82]). Der niederenergetische Verlust bei 245 cm^{-1} wird einem Al-Oberflächenphonon des Substrats zugeordnet. Für die reine NiAl(111) Fläche wurde eine Al-Mode bei 240 cm^{-1} gefunden [83]. Die Adsorption des atomaren Stickstoffs führt zu einer Verstärkung dieser Mode, die bei der reinen NiAl(001)-Fläche nicht gefunden wurde [57]. Der schwache Verlust bei 1215 cm^{-1} wird atomar adsorbiertem Wasserstoff zugeordnet. In einem Isotopenaustauschexperiment mit $^{15}\text{NH}_3$ (s. u.) wurde gefunden, daß diese Mode, im Gegensatz zu den Schwingungen mit Stickstoffbeteiligung, keine Verschiebung aufweist. Für die Streckschwingung des Wasserstoffs gegen die Unterlage $\nu_{(\text{Me}-\text{H})}$ auf niedrigindizierten Wolframflächen wurden Werte zwischen 1260 und 1290 cm^{-1} gefunden [84]. Da in den TD-Spektren der Masse 2 für Temperaturen $T > 300\text{ K}$ kein Peak mehr zu sehen ist, wird angenommen, daß der auf der Oberfläche adsorbierte Restwasserstoff in die entstehende Nitridschicht eingebaut wird. Spektrum d nach Anlassen auf 600 K zeigt keine wesentlichen Veränderungen im Vergleich zu Spektrum c. Nach Anlassen der Probe auf 1000 K (Spektrum e) findet man zwei Verluste bei 600 und 865 cm^{-1} . Die Mode des atomaren Stickstoffs ist komplett verschwunden. Die Mode bei 865 cm^{-1} kann, wie in Kap. 6.5 gezeigt wird, der Bildung von AlN zugeordnet werden. Der Stickstoff hat mit dem Aluminium aus dem Substrat unter Bildung von AlN reagiert. Die Mode bei 600 cm^{-1} wird der Bildung einer intermediären AlN-Phase zugeordnet. Die Mode rührt von Al-N Schwingungen in einer ungeordneten Matrix her. Da die LEED-Bilder für Anlaßtemperaturen unterhalb von 1250 K diffus sind (s. u.), ist das AlN wahrscheinlich in einem amorphen Zustand. Nach Anlassen auf 1300 K (Spektrum f) findet man nur den Verlust des AlN bei 865 cm^{-1} . Die Zersetzung des Ammoniaks und die Bildung von AlN auf NiAl(001) wurde auch mit dem Isotop $^{15}\text{NH}_3$ verfolgt. Abb. 6.4 zeigt EEL-Spektren nach Adsorption von $2,1\text{ L } ^{15}\text{NH}_3$ auf NiAl(001) bei 80 K (Spektrum a) und anschließendem Anlassen auf die angegebenen Temperaturen (Spektren b-f). Spektrum a zeigt die bekannte Verluststruktur einer Multilage Ammoniak. Hier ist die oben erwähnte Aufspaltung der Deformationsmode δ_s deutlich zu sehen. Man erkennt zwei Verluste bei 1075 und 1265 cm^{-1} . Der Verlust bei 1075 cm^{-1}

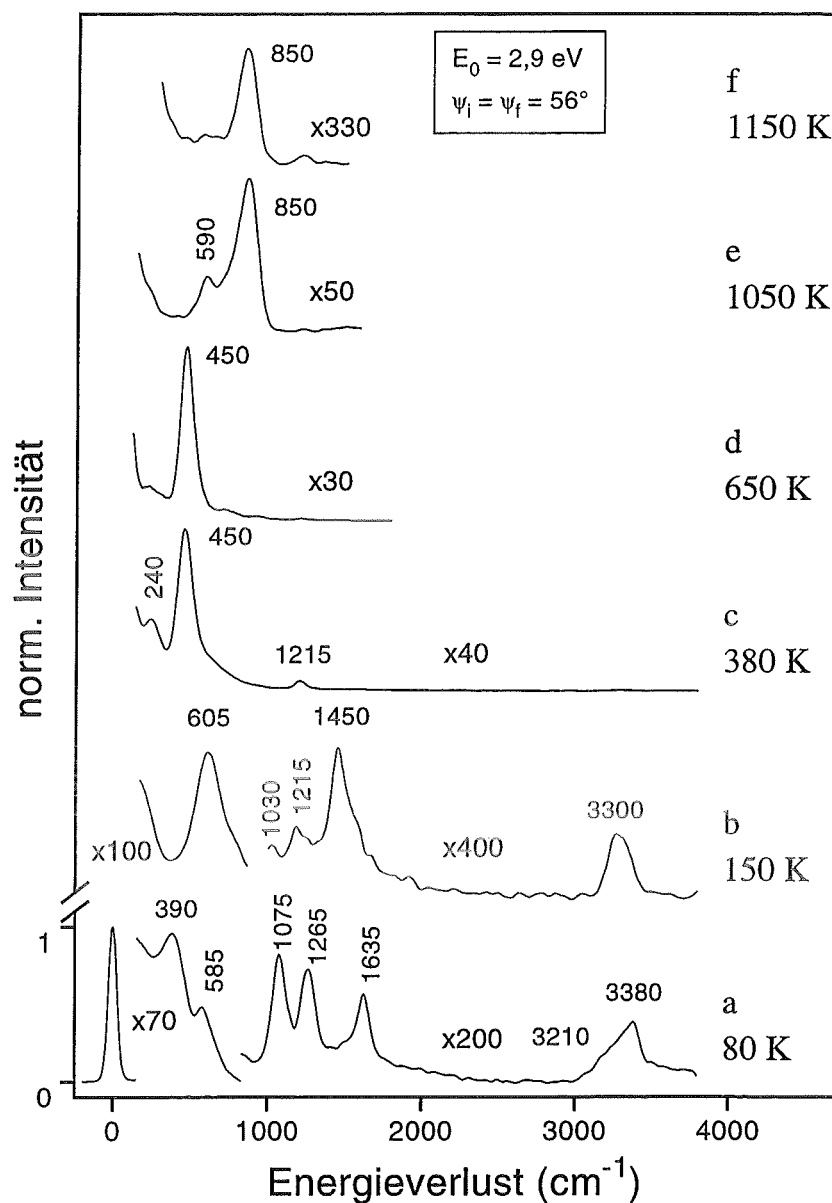


Abbildung 6.4: EEL-Spektren von 2,1 L $^{15}\text{NH}_3$ auf NiAl(001) als Funktion der Anlaßtemperatur.

liegt nahe bei dem Wert für kondensiertes NH_3 , so daß er der Multilage zugeordnet werden kann. Für den höherfrequenten Verlust bei 1265 cm^{-1} ist ein zweiter Adsorptionszustand bei kleinen Bedeckungen verantwortlich. Die Aufspaltung der δ_s -Mode in einen Multi- und einen Monolagenbeitrag wurde

auch schon für $\text{NH}_3/\text{Pt}(111)$ beobachtet [85]. Nach Anlassen auf 150 K findet man für die symmetrischen Deformationsmoden eine Rotverschiebung. Die Intensität der δ_s -Mode der Multilage ist außerdem stark zurückgegangen, der Monolagenbeitrag ist nun intensiver. Auch die asymmetrische Deformationsschwingung weist einen für die Monolage typischen Rotshift zu 1450 cm^{-1} auf. Darüberhinaus fällt, wie im Spektrum b der Abb. 6.2, das Verschwinden der niederenergetischen Librationsmode ν_l und eine symmetrischere hochfrequente Verluststruktur bei 3300 cm^{-1} , in der ν_s und ν_{as} verborgen sind, auf. Spektrum a und b können also, wie bei $^{14}\text{NH}_3/\text{NiAl}(001)$, der Multilage bzw. der Monolage von adsorbiertem Ammoniak zugeordnet werden. Wie oben gezeigt wird, kann auf Grund der TDS-Messungen ein Beitrag von adsorbiertem NH zu Spektrum b angenommen werden. Nach Anlassen der Probe auf 380 K (Spektrum c) ist der Ammoniak zersetzt und man findet atomar adsorbierten Stickstoff. Die Rotverschiebung von 15 cm^{-1} im Vergleich zu ^{14}N ist in guter Übereinstimmung mit einer Abschätzung, nach der die Frequenz des Isotops um die Wurzel der Massenverhältnisse der ausgetauschten Atome reduziert ist. Dies liefert einen Wert von $465\text{ cm}^{-1} \times 0,966 = 449,23\text{ cm}^{-1}$. Die tieffrequente Mode bei 240 cm^{-1} wird der Al-Mode des Substrats zugeordnet. Spektrum c zeigt außerdem noch die schon in Abb. 6.2 erwähnte Mode bei 1215 cm^{-1} . Da diese keine Verschiebung aufweist, bestätigt sich die Zuordnung dieses Verlustes als Streckschwingung $\nu_{(\text{NiAl}-\text{H})}$ des adsorbierten Wasserstoffs. Der weitere Bildungsprozeß des Aluminiumnitrids verläuft analog zu Abb. 6.2. Nach Anlassen auf 1050 K findet man Al^{15}N in einer intermediären Phase, die durch die Schwingungen bei 590 und 850 cm^{-1} gekennzeichnet ist. Die Bildung des AlN ist erst abgeschlossen, nachdem die Probe auf Temperaturen über 1250 K geheizt wurde. Man findet dann nur noch die für geordnetes Al^{15}N typische Mode bei 850 cm^{-1} . Auch die Verschiebung dieser Mode (865 cm^{-1} für Al^{14}N und 850 cm^{-1} für Al^{15}N) stimmt mit einer Abschätzung unter Benutzung der reduzierten Masse der beteiligten Atome Al und N gut überein.

6.3 Zersetzungsmechanismus von Ammoniak auf NiAl(111)

Auch für die (111)-Fläche von NiAl wurde der Zersetzungsprozeß von Ammoniak nach Adsorption bei 80 K und anschließendem schrittweisen Anlassen

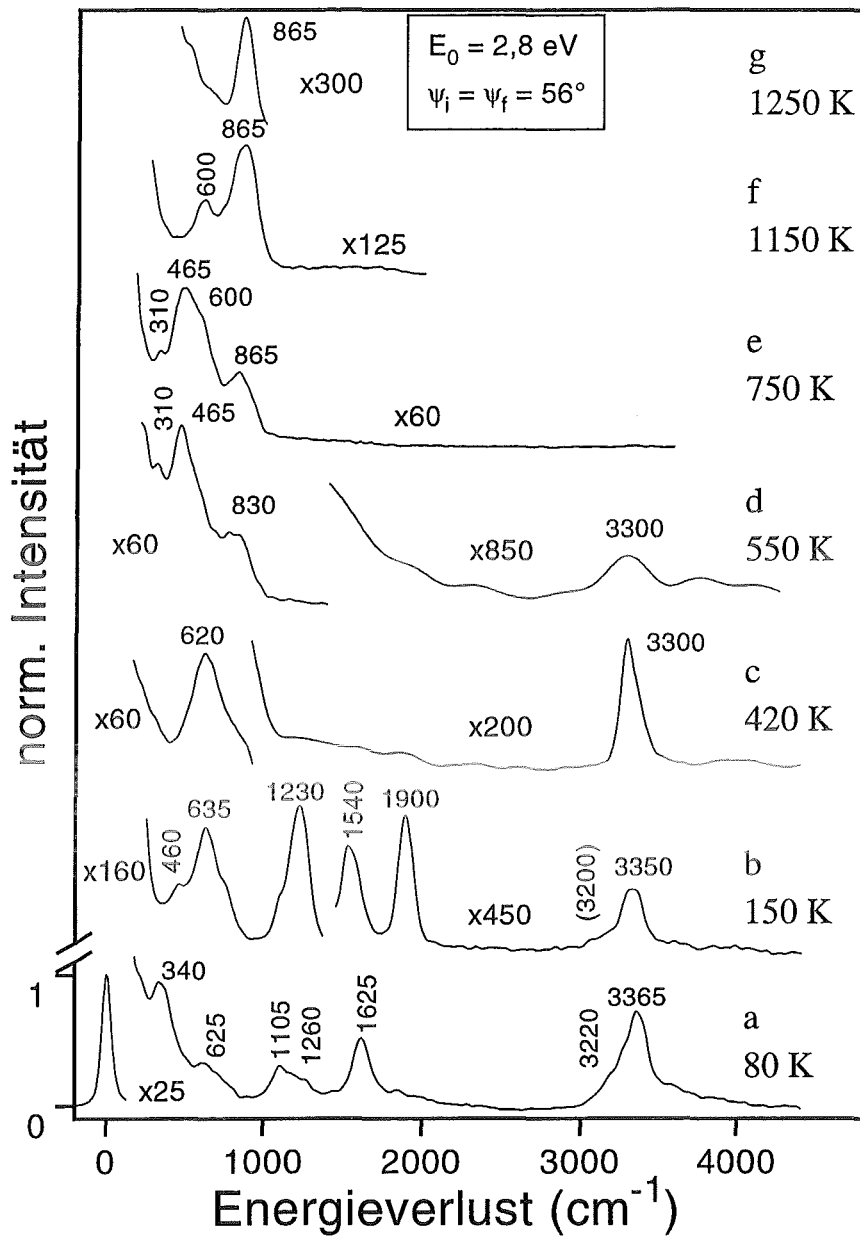


Abbildung 6.5: EEL-Spektren von 1 L NH_3 auf NiAl(111) als Funktion der Anlaßtemperatur.

der bedeckten Probe untersucht. Dabei wird ein anderes Verhalten als bei der (001)-Fläche gefunden. Abb. 6.5 zeigt eine Serie von EEL-Spektren der Adsorption von NH_3 und anschließendem Heizen als Funktion der Anlaßtempera-

tur. Spektrum a wurde nach der Adsorption von NH_3 bei 80 K aufgenommen. Es zeigt, ähnlich dem Spektrum der (001)-Fläche, die Verluste einer Multilage Ammoniak, die analog zur Diskussion in Kap. 6.1 zugeordnet werden: Die tieffrequenten Moden bei 340 und 625 cm^{-1} sind die Librationsmode ν_l und Streckschwingung des Ammoniakmoleküls $\nu_{\text{NiAl-N}}$ gegen das Substrat. Die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung (ν_s, ν_{as}) liegen bei 3220 und 3365 cm^{-1} . Für die asymmetrische Deformationsmode δ_{as} wird ein Wert von 1625 cm^{-1} gefunden. Die symmetrische Deformationsmode δ_s ist deutlich in zwei Verluste bei 1105 und 1260 cm^{-1} aufgespalten. Wie oben diskutiert, ist die niederfrequente Mode mit der Multilage, der Verlust bei 1260 cm^{-1} mit der Monolage des NH_3 verknüpft. Nach Anlassen auf 150 K findet man sechs Verluste bei 460, 645, 1230, 1540, 1900 und 3350 cm^{-1} . Die Verluste bei 460 und 1900 cm^{-1} können als Streckschwingungen $\nu(\text{CO})$ und $\nu_{(\text{NiAl-C})}$ von aus dem Restgas koadsorbiertem CO identifiziert werden. Die Werte stimmen mit denjenigen überein, die für 1 L CO/NiAl(111) gefunden wurden [86]. Die verbleibenden vier Verluste werden, wie bei der (001)-Fläche, den Moden ($\nu_{\text{NiAl-N}}, \delta_s, \delta_{as}$ und ν_{as} bzw. ν_s) einer Monolage NH_3 zugeordnet. Es zeigt sich jedoch ein Unterschied in der elastischen Intensität. Abb. 6.6 zeigt die elastischen Intensitäten der EEL-Spektren nach Adsorption von Ammoniak auf den (001)- und (111)-Flächen in Abhängigkeit der Anlaßtemperatur. Der Verlauf der elastischen Intensität weist für die Spektren der (111)-Fläche, die nach dem Heizschritt auf 150 K aufgenommen wurden, ein deutliches Maximum auf. Sie ist gegenüber den Spektren bei 80 K bzw. 300 bis 800 K um mehr als das zehnfache verstärkt. Dies deutet auf eine langreichweitige Ordnung auf der Oberfläche hin. Auf der (111)-Fläche liegt also nach Adsorption von 1 L bzw. 2,1 L NH_3 und Anlassen auf 150 K eine geordnete Monolage des Ammoniaks vor. Die Ursache könnte in der Koadsorption des Kohlenmonoxids liegen. Ein ähnliches Verhalten wurde für die Koadsorption von CO und C_2H_4 auf Rh(111) für Temperaturen zwischen 220 und 400 K gefunden [87]. Für die (001)-Fläche, auf der keine CO Adsorption stattfindet, wird ein geordneter Zustand der NH_3 Monolage bei 150 K nicht gefunden. Die elastische Intensität weist daher bei 150 K kein Maximum auf (s. Abb. 6.6).

Nach Heizen auf 420 K findet man das Spektrum c mit zwei Moden bei 620 und 3300 cm^{-1} . Die hochfrequente Mode ist nun schmal und symmetrisch und man findet keine Deformationsmoden. Das Spektrum läßt sich gut mit der Annahme von adsorbiertem Imid NH erklären. Für NH wird nur eine hochfrequente Streckschwingung und eine sehr schwache, bei aufrechter Ad-

sorptionsgeometrie dipolverbotene, Deformationsmode erwartet. Die Mode bei 3300 cm^{-1} stellt also die $\nu(\text{NH})$ -Mode und der niederenergetische Verlust bei 620 cm^{-1} die $\nu_{(\text{NiAl-N})}$ -Schwingung von adsorbiertem NH dar. Wie der Tabelle 6.2 entnommen werden kann, stimmen die gefundenen Werte gut mit Literaturdaten für NH/Ni(111), NH/Ni(110) und anderen Imidgruppen überein.

Atomar adsorbierten Stickstoff findet man auf der NiAl(111) Fläche erst nach Heizen der ammoniakbedeckten Probe auf 550 K. In Spektrum d ist das entsprechende EEL-Spektrum gezeigt. Der Stickstoff kann eindeutig an Hand des Verlustes bei 465 cm^{-1} identifiziert werden. Die gleiche Mode ist für N/NiAl(001) gefunden worden (s. o.). Weitere Verluste in Spektrum c liegen bei 310, 830 und 3300 cm^{-1} , wobei letzterer extrem schwach ist. Der hochfrequente Verlust deutet auf eine geringe Menge von adsorbiertem NH hin. Die Mode bei 310 cm^{-1} kann einem Al-Phonon des Substrats zugeordnet werden. Für die reine (111)-Fläche wurde eine Substratmode bei 240 cm^{-1} gefunden

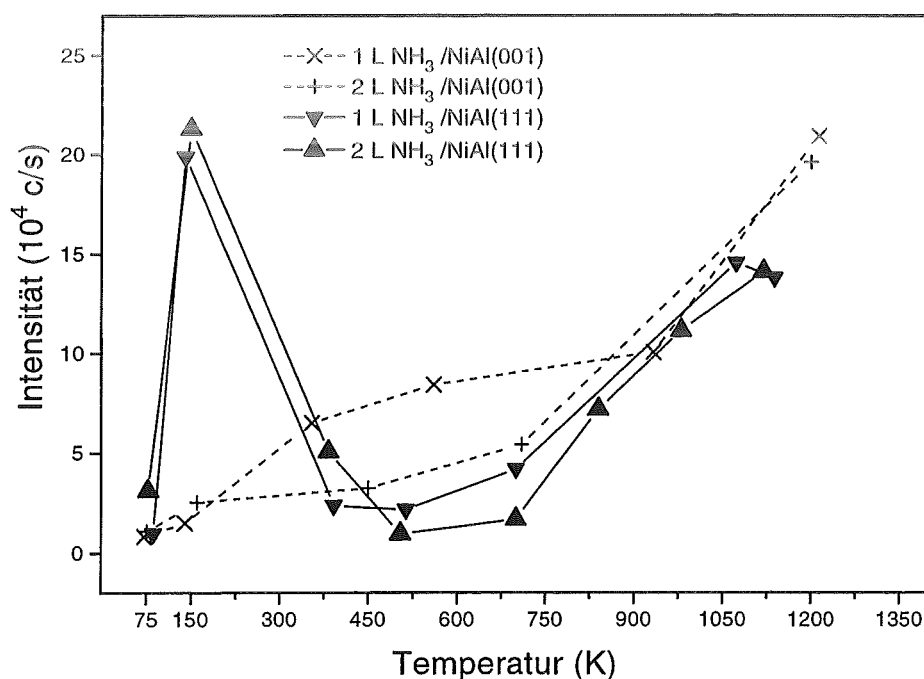


Abbildung 6.6: Abhängigkeit der elastischen Intensitäten für EEL-Spektren der Ammoniakadsorption auf den NiAl(111) und NiAl(001)-Flächen als Funktion der Anlaßtemperatur.

Mode	NH/NiAl(111)	NH/Ni(111) [89]	NH/Ni(110) [82]	Imide [88]
				H C-N-C
$\nu_{(\text{Me-N})}$	620	620		
$\delta(\text{NH})$		1270 (schwach)		1200-1420
$\nu(\text{NH})$	3300	3340	3240	3150-3430

Tabelle 6.2: Vergleich von Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von NH auf NiAl(001) mit Literaturwerten.

[72]. Die Frequenz ist vermutlich durch die Gegenwart des adsorbierten Stickstoffs zu höheren Werten verschoben. Durch den Verlust bei 830 cm^{-1} deutet sich schon die Bildung von Aluminiumnitrid an. AlN ist durch eine Mode bei 865 cm^{-1} charakterisiert. Sie erscheint in Spektrum d durch die intensive Mode des Stickstoffs bei 465 cm^{-1} zu kleineren Frequenzen verschoben. Auch für $\text{NH}_3/\text{NiAl}(111)$ wurden TDS-Messungen durchgeführt. Abb. 6.7 zeigt TD-Spektren der Massen 2 (H_2), 17 (NH_3), 28 (N_2) und 14 (N) nach Adsorption von 1 L NH_3 bei 80 K. Im Wasserstoffspektrum (Spektrum a) sind drei Peaks bei ca. 260, 466 und 596 K zu beobachten, die mit β , γ_1 und γ_2 gekennzeichnet sind. Der breite Peak des β -Zustands setzt sich aus zwei Prozessen zusammen: Der Zersetzung von NH_3 zu NH in Übereinstimmung mit den EELS-Daten und der Desorption von adsorbiertem Wasserstoff. Auch für das System $\text{H}/\text{NiAl}(110)$ wurde eine Wasserstoffdesorption bei $\approx 270 \text{ K}$ gefunden [90]. Wie Spektrum c zeigt, desorbiert bei 134 K eine relativ große Menge Stickstoff. Die symmetrische Linienform läßt auf eine rekombinative Desorption atomar adsorbierten Stickstoffs schließen. Dies zeigt, daß schon bei dieser Temperatur Ammoniak teilweise dissoziiert vorliegt. Während der dabei entstehende Stickstoff bei 134 K desorbiert, wird der Wasserstoff erst bei ca. 270 K von der Oberfläche gelöst. Die γ_1 - und γ_2 - Zustände werden der weiteren Zersetzung des adsorbierten NH zugeschrieben. Dabei scheint das NH zwei verschiedene Adsorptionsplätze mit unterschiedlichen Dissoziationsenergien zu besetzen. Das Spektrum der Masse 17 (NH_3) zeigt nur einen Peak bei 275 K. Der Ammoniak wird vermutlich auf der Oberfläche aus atomar adsorbiertem Stickstoff und Wasserstoff gebildet (s. Kap. 6.4). TD-Spektren des Ammoniaks zeigten bei größeren Bedeckungen noch eine Multilagendesorp-

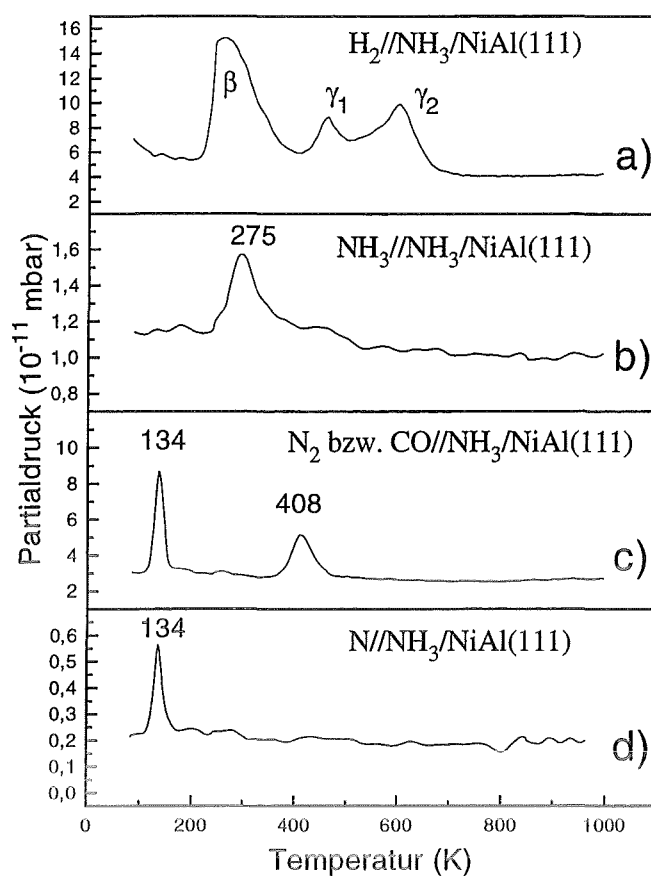
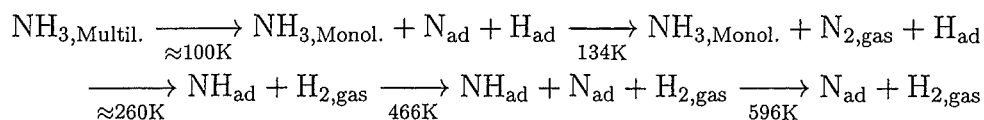


Abbildung 6.7: TD-Spektren von 1L $NH_3/NiAl(111)$. Gezeigt sind die Spektren für H_2 (a), NH_3 (b), N_2 bzw. CO (c) und N (d).

tion bei ca. 100 K. Dies stimmt gut mit den EEL-Spektren a und b der Abb. 6.5 überein, die bei 80 K eine Multilage und bei 150 K eine Monolage NH_3 anzeigen. Der Peak bei 408 K in Spektrum c kann durch Vergleich mit dem Spektrum der Masse 14 (Spektrum d) der Desorption von Kohlenmonoxid zugeordnet werden, da in dem Stickstoffsignal kein Peak bei 408 K zu finden ist. Das in Spektrum b der Abb. 6.5 gefundene CO desorbiert also bei 408 K. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den EEL-Spektren, die bei 150 K Moden von adsorbiertem CO bei 1900 und 460 cm^{-1} (s. Spektrum b in Abb. 6.5) zeigten. Auf Grund der TDS-Messungen kann in Übereinstimmung mit den EELS-Ergebnissen folgender Zersetzungsmechanismus für

$\text{NH}_3/\text{NiAl}(111)$ angegeben werden:



Nach Anlassen auf 750 K (Spektrum e) in Abb. 6.5 kann keine hochfrequente $\nu(\text{NH})$ Streckschwingung mehr detektiert werden. Das adsorbierte NH ist komplett zersetzt. Die Bildung des AlN verläuft nun auf der (111)-Fläche analog zu (001)-Fläche. Der atomare Stickstoff reagiert bei höheren Temperaturen sukzessive mit den Al-Atomen der Unterlage unter Bildung von AlN. Dabei wird in einem Temperaturbereich zwischen 750 und 1200 K eine intermediäre, amorphe Phase gefunden. Diese zeigt sich in den EEL-Spektren e und f an der Mode bei 600 cm^{-1} . Nach Anlassen auf 1250 K (Spektrum g) erscheint nur noch die AlN-Mode bei 865 cm^{-1} .

6.4 Einfluß der Struktur der Oberfläche

Wie in den vorangegangenen Unterkapiteln gezeigt, findet man für $\text{NiAl}(001)$ und $\text{NiAl}(111)$ verschieden Zersetzungsmechanismen des Ammoniaks. Die thermische Dekomposition läuft auf der $\text{NiAl}(001)$ -Fläche bei tieferen Temperaturen ab, als auf der (111)-Fläche. Während z. B. auf der $\text{NiAl}(001)$ der Zersetzungsprozeß des NH_3 zu atomarem Stickstoff schon bei 380 K abgeschlossen war, findet man auf der (111)-Fläche noch bei 420 K adsorbiertes NH. Erst bei Temperaturen größer als 600 K sind keine NH-Streckschwingungen mehr zu sehen. Tabelle 6.3 auf Seite 75 gibt eine Übersicht über den Zersetzungsverlauf von Ammoniak auf $\text{NiAl}(001)$ und $\text{NiAl}(111)$. Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten ist in der verschiedenen Terminierung der Flächen zu suchen. Die (001)-Fläche ist nur von einer Atomsorte, dem Aluminium terminiert (s. Kap. 5). Dagegen weist die $\text{NiAl}(111)$ -Fläche eine bis zur dritten Lage offene Struktur auf (s. Abb. 4.4, S. 36). Mit Hilfe von STM- und Ionenstreuexperimenten konnte bestimmt werden, daß die $\text{NiAl}(111)$ -Fläche von Ni-Atomen terminiert wird [91]. Die zweite Lage wird von Al-Atomen gebildet. Die Anwesenheit der Ni-Atome beeinflusst das Verhalten der $\text{NiAl}(111)$ -Fläche. So kann z. B. die Desorption von NH_3 von der $\text{NiAl}(111)$ -Fläche bei 275 K der Hydrogenisierungseigenschaft der Ni-Atome zugeschrieben werden. Auf der Al-terminierten (001)-Fläche erhält man dagegen nur einen Peak der Multilagendesorption bei 95 K. Bei der Zersetzung von Methanol auf

NiAl(001) bzw. NiAl(111) wurden ähnliche Unterschiede festgestellt [92]. Für H_2O [93] und H_2 [90] auf der ebenfalls mit Ni terminierten NiAl(110)-Fläche wurden, wie bei der (111)-Fläche, Desorptionsmaxima des Wasserstoffs bei ca. 260 K - 300 K gefunden. Der Wasserstoff ist dabei über die s-Elektronen an die d-Zustände des Nickels gebunden [90]. Auf der NiAl(001) stehen keine Ni-Atome zur Verfügung.

Die Bildung von atomarem Stickstoff ist der entscheidende Schritt bei dem Wachstum der AlN-Filme. Die Unterschiede in der Terminierung der beiden Flächen treten bei Temperaturen über 600 K nicht mehr in Erscheinung. Auf beiden Flächen reagiert der Stickstoff mit den Al-Atomen aus der Unterlage. Die Ursache hierfür ist, daß die Bildungswärme des AlN mit $\Delta H_B^0(\text{AlN}) = -320,0 \text{ kJ/mol}$ größer als die von NiAl ($\Delta H_B^0(\text{NiAl}) = -59,0 \text{ kJ/mol}$) ist. Der Wert für $\Delta H_B^0(\text{AlN})$ ist außerdem 400 mal so groß wie die Bildungswärme des Nickelnitrids mit $\Delta H_B^0(\text{Ni}_3\text{N}) = -0,8 \text{ kJ/mol}$ [94]. Daher reagiert der Stickstoff sehr selektiv mit den Al-Atomen unter Aufbrechen der Al-Ni-Bindungen.

Temperatur	NiAl(001)	NiAl(111)
80 K	Adsorption von NH_3 in einer Multilage EELS: 360, 565, 1240, 1610, 3230 und 3380 cm^{-1}	Adsorption von NH_3 in einer Multilage EELS: 340, 625, 1105, (1260), 1625, 3220 und 3365 cm^{-1}
90 - 150 K	Desorption der Multilage und teilweise Dekomposition des NH_3 zu NH TDS: NH_3 - und H_2 -Peak bei 95 K	Desorption der Multilage und teilweise Dekomposition des NH_3 zu $\text{N} + 2\text{H}$ TDS: NH_3 -Peak bei ca. 100 K, N_2 -Peak bei 134 K
150 K	Monolage $\text{NH}_3 + \text{NH}$ EELS: 630, 1245, 1530 und 3330 cm^{-1}	geordnete Monolage NH_3 und ko-ads. CO EELS: 460 (CO), 635, 1230, 1540, 1900 (CO) und 3350 cm^{-1}
210 - 250 K	Zersetzung des NH_3 und des NH zu N_{ad} TDS: H_2 -Peak bei 212 K	Zersetzung der Monolage NH_3 zu NH TDS: H_2 und NH_3 -Peak bei 270 K
380 K	atomar adsorbierter Stickstoff N_{ad} EELS: 465 cm^{-1}	
420 K		NH_{ad} EELS: 620 und 3300 cm^{-1}
420 - 600 K		Zersetzung des NH in zwei Zuständen zu N_{ad} TDS: H_2 Peaks bei ca. 460 und 590 K
600 K		atomar adsorbierter Stickstoff N_{ad} EELS: 465 cm^{-1}
650 - 1200 K	Reaktion des N_{ad} mit dem Al des Substrats unter Bildung von AlN in einer intermediären Phase EELS: 600 und 865 cm^{-1}	
1250 K	geordnete AlN -Inseln EELS: 865 cm^{-1}	

Tabelle 6.3: Vergleich der Zersetzungsmechanismen von NH_3 auf NiAl(001) und NiAl(111).

6.5 Charakterisierung der AlN-Filme

Wie oben gezeigt, führt Anlassen der mit Ammoniak bedeckten NiAl(001)- und NiAl(111)-Oberflächen auf Temperaturen über 1200 K zu EEL-Spektren mit einem Verlust bei 865 cm^{-1} . Die Verlustintensität dieser Moden ist jedoch sehr schwach (s. Abb. 6.2 und Abb. 6.5), was auf eine sehr kleine Menge gebildeten AlN schließen läßt. Um homogene, dickere Filme zu wachsen, müssen mehrere Zyklen der NH_3 Adsorption bei 80 K und anschließendem Anlassen auf $T > 1200\text{ K}$ durchgeführt werden. Abb. 6.8 zeigt die Änderungen der Auger peak-to-peak (p-to-p) Verhältnisse des N KLL Übergangs (379 eV), des Ni LVV Übergangs (848 eV) und des Al KLL Übergangs (1393 eV) während des Filmwachstums. Die Meßpunkte wurden nach Adsorption von 15 L Ammoniak und Anlassen auf 1250 K aufgenommen. Die integrierte Menge an adsorbiertem Ammoniak betrug 90 L. Die Kurven zeigen mit

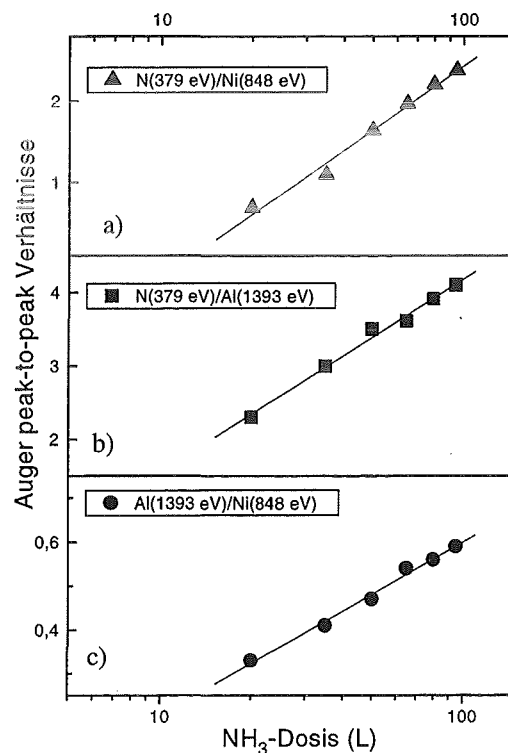


Abbildung 6.8: Änderung der Auger p-to-p Verhältnisse beim Wachstum von AlN auf NiAl(001).

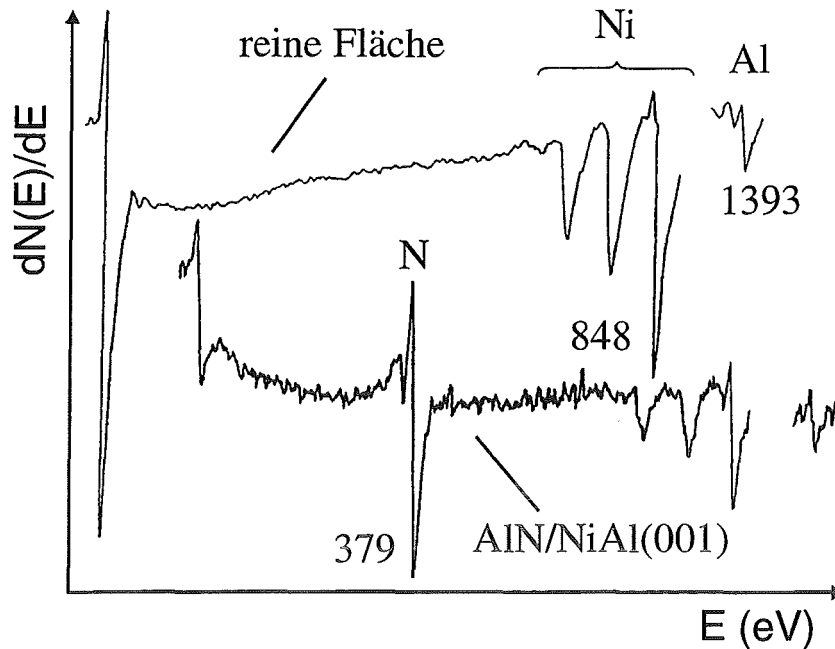


Abbildung 6.9: Augerspektren der reinen NiAl(001)-Fläche und des AlN/NiAl(001)-Films.

steigender integrierter Bedeckung einen Anstieg der N/Ni und N/Al Verhältnisse. Auch das Al/Ni p-to-p Verhältnis (Kurve c) steigt von 0,25 für die reine Fläche auf einen Wert von 0,43 für den AlN-Film. Dies reflektiert die Aufnahme des Stickstoffs unter Bildung eines AlN-Films. Dabei ist das Wachstum des AlN-Films von einer Umordnung der Atome in oberflächennahen Schichten begleitet. Al-Ionen werden erzeugt, wandern zur Oberfläche und bilden mit dem atomar adsorbierten Stickstoff AlN. Die Kurven in Abb. 6.8 zeigen ein logarithmisches Wachstums-Verhalten. Für das Wachstum der AlN-Filme scheint also ein Mechanismus analog zur Tieftemperaturoxidation vorzuliegen (s. Kap. 5.2.1). Dabei ist die thermische Anregung nicht ausreichend, die Energie zur Al-Ionen-Erzeugung und Ionendiffusion zu liefern. Die Annahme anderer treibender Kräfte, z. B. elektrische Felder, führen zu langsamen Wachstumsraten mit logarithmischem Verhalten [66]. Durch die hohen Anlaßtemperaturen ist der Beitrag der thermischen Energie aber dennoch sehr groß. Dies könnte erklären, warum in Abb. 6.8 keine Sättigung zu sehen ist. Unter

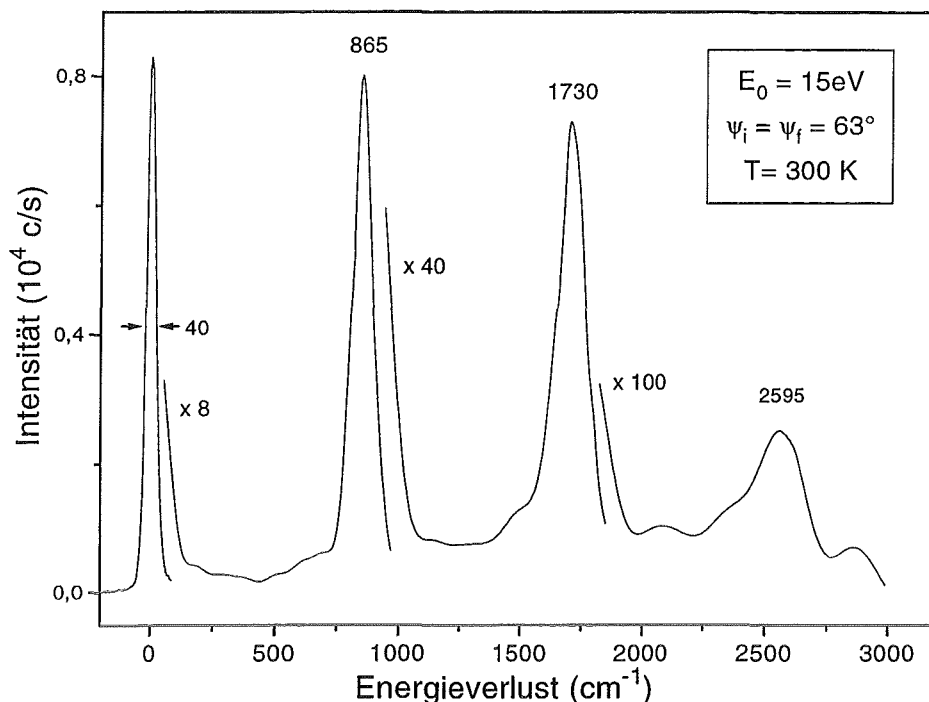


Abbildung 6.10: EEL-Spektrum einer AlN/NiAl(111)-Schicht. Das Spektrum zeigt die intensive FK-Mode bei 865 cm^{-1} (ν_{FK}) und den ersten und zweiten Mehrfachverlust.

der Annahme des Wachstums homogener Schichten, kann die Abschwächung des Ni-Signals zu einer Abschätzung der Schichtdicke genutzt werden. Nach der einfachen Formel (für senkrechten Einfall) $I_{\text{Ni}} = I_{\text{Ni}}^{\infty} \exp[-d_{\text{AlN}}/\lambda_{\text{AlN}}(E_{\text{Ni}})]$ mit $\lambda_{\text{AlN}} = 19,6 \text{ \AA}$ [9] ergibt sich für die Dicke des Films nach einer Dosis von 90 L der Wert von $15 \pm 3 \text{ \AA}$. Die Schichtdicken variieren aber stark in Abhängigkeit der Präparationsweise.

Spektrum b in Abb. 6.9 zeigt ein Augerspektrum einer AlN/NiAl(001) Struktur. Zum Vergleich ist noch ein Spektrum der reinen Fläche (a) gezeigt. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß keine Auger-Signale der Elemente Sauerstoff und Kohlenstoff zu sehen sind. AlN weist eine hohe Affinität gegenüber Sauerstoff auf. Es bildet sich leicht Aluminiumoxid oder ein Aluminiumoxinitrid. Die Abwesenheit der entsprechenden Auger-Signale in Spektrum b demonstriert im Rahmen des AES-Meßgenauigkeit die Möglichkeit der Präparation von verunreinigungsfreien AlN-Filmen auf NiAl(001) bzw. (111).

In Abb. 6.10 ist ein EEL-Spektrum eines AlN-Films auf NiAl(111) dargestellt. Das Spektrum zeigt einen intensiven Verlust bei 865 cm^{-1} (ν_{FK}). Darüberhinaus sind noch Mehrfachverluste bei 1730 cm^{-1} ($2\nu_{\text{FK}}$) und 2595 cm^{-1} ($3\nu_{\text{FK}}$) zu sehen. Abb. 6.11 zeigt ein Reflexionsspektrum von AlN [95], mit einem scharfen Reflexionsmaximum zwischen $11,5$ und $15,1\text{ }\mu\text{m}$ (entsprechend 865 und 660 cm^{-1}). Die Kurve hat den typischen Verlauf des Reflexionsvermögens für einen einfachen Ionenkristall. Es steigt mit Annäherung an den Wert ω_{TO} stetig an. Zwischen ω_{TO} und ω_{LO} ist das Reflexionsvermögen maximal mit einem Wert nahe 1, da die Lichtwelle in diesem Bereich nicht in das Dielektrikum eindringen kann. Oberhalb von ω_{LO} fällt das Reflexionsvermögen steil auf Null ab, um dann langsam dem Grenzwert $(\sqrt{\epsilon_{\infty}} - 1)^2 / (\sqrt{\epsilon_{\infty}} + 1)^2$ entgegen zu streben. Wie in Kapitel 2.1.1 erläutert, wird für die dünne AlN-Schicht auf dem metallischen Substrat eine FK-Mode bei dem Wert des longitudinal optischen Phonons ω_{LO} erwartet. Der aus Abb. 6.11 abgeleitete Wert für ω_{LO} von 865 cm^{-1} ($11,5\text{ }\mu\text{m}$) stimmt gut mit dem Wert des FK-Phonons in Abb. 6.10 überein. Die durchgezogene Linie in Abb. 6.11 stellt das Ergebnis einer Anpassung auf der Basis von Lorentz-Oszillatoren dar. Diese können als Parametersatz für eine Simulation des

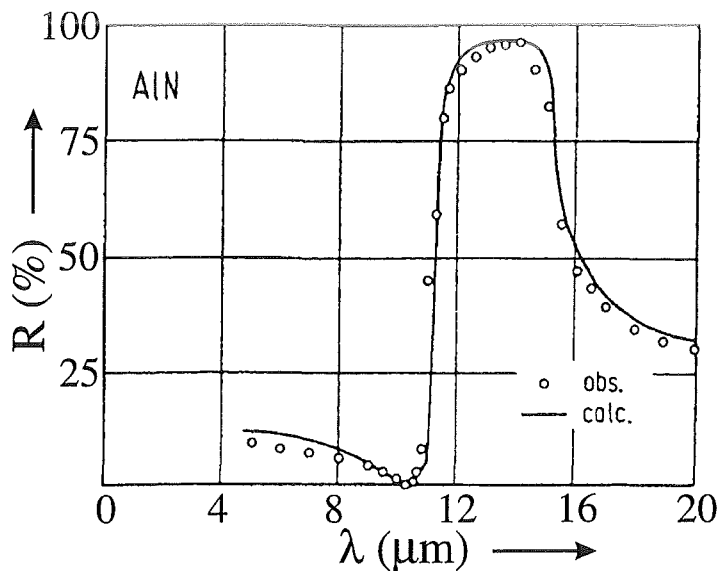


Abbildung 6.11: Verlauf des Reflexionsvermögens für AlN [95].

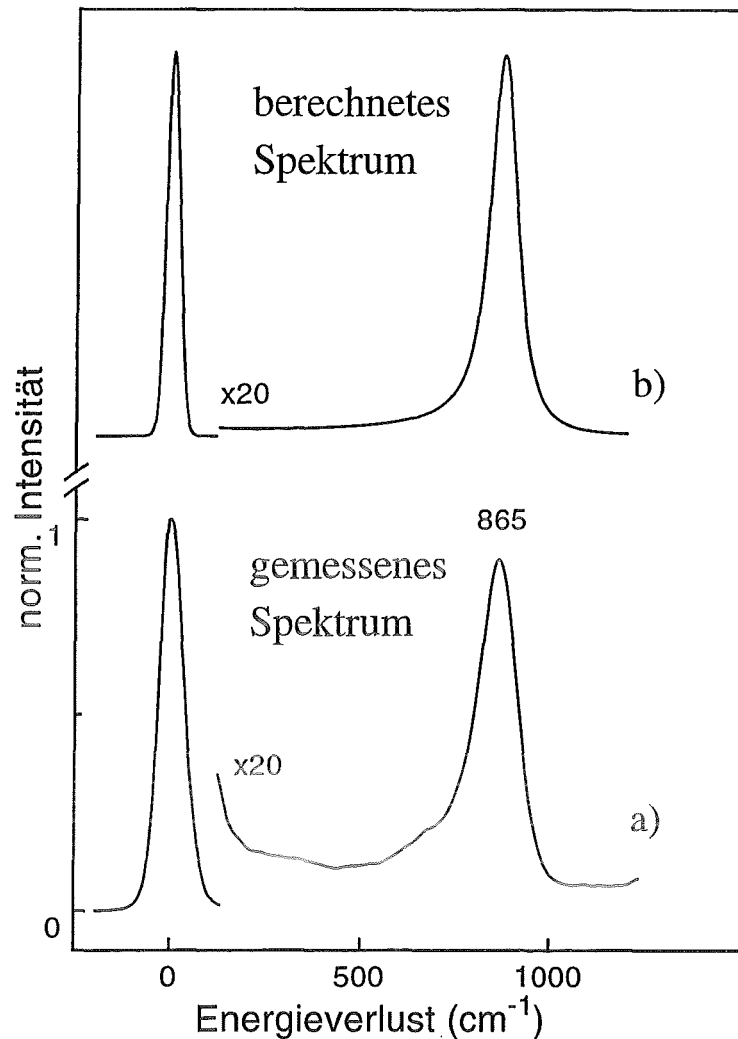


Abbildung 6.12: EEL-Spektren des AlN/NiAl(001)-Films und Vergleich mit Rechnung.

EEL-Spektrums der AlN/NiAl Struktur mit Hilfe der dielektrischen Theorie benutzt werden. Abb. 6.12 zeigt ein EEL-Spektrum einer AlN-Schicht auf NiAl(001) (Spektrum a) und das Ergebnis der Simulation (Spektrum b). Für die Schichtdicke wurde ein Wert von 20 Å eingesetzt. Die entsprechenden Werte der Oszillator-Parameter sind in Tabelle 6.4 gegeben. Die gute Übereinstimmung zwischen dem gerechneten und dem gemessenen Spektrum zeigt eindeutig, daß es sich bei dem gewachsenen Film um AlN handelt.

	AlN/NiAl	[95]	[96]	[97]
ω_{TO}	660 cm^{-1}	665 cm^{-1}	690 cm^{-1}	660 cm^{-1}
ϵ_0	8,81	8,5	8,84	—
ϵ_∞	4,81	4,68	4,84	—
γ	0,1	0,01	0,29	—
NiAl: $\omega_p = 7,4 \text{ eV}$, $\gamma = 0,03$ [71]				

Tabelle 6.4: Oszillator-Parameter von AlN, die in die Berechnung des Spektrum b Abb. 6.12 eingingen und Vergleich mit Literaturwerten.

Um die Bandlücke der AlN-Filme auf NiAl zu untersuchen, wurden EEL-Spektren mit dem in Kap. 3.1.3 erwähnten Modus in einem Bereich bis zu 10 eV aufgenommen. Die Abbildungen 6.13 und 6.14 zeigen die entsprechenden EEL-Spektren von AlN/NiAl(001) und AlN/NiAl(111). Beide Spektren zeigen im niederenergetischen Bereich die FK-Moden (ν_{FK}) bei 865 cm^{-1} mit den entsprechenden Mehrfachverlusten. Im Bereich ab ca. 6,0 eV findet man eine breite Verluststruktur. Diese kann Übergängen von Elektronen aus dem

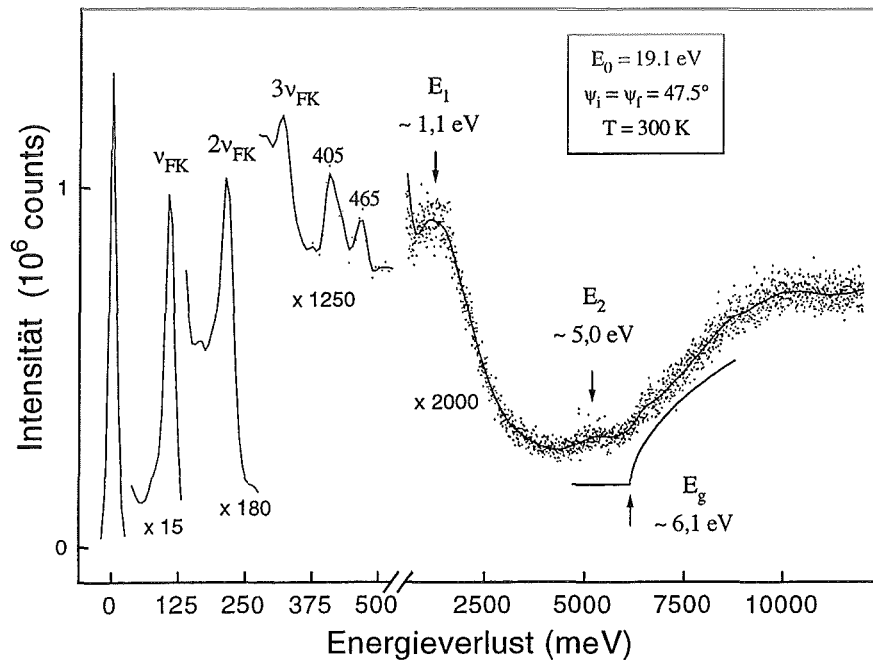


Abbildung 6.13: EEL-Spektrum des AlN-Films auf NiAl(001) mit Bandlücke.

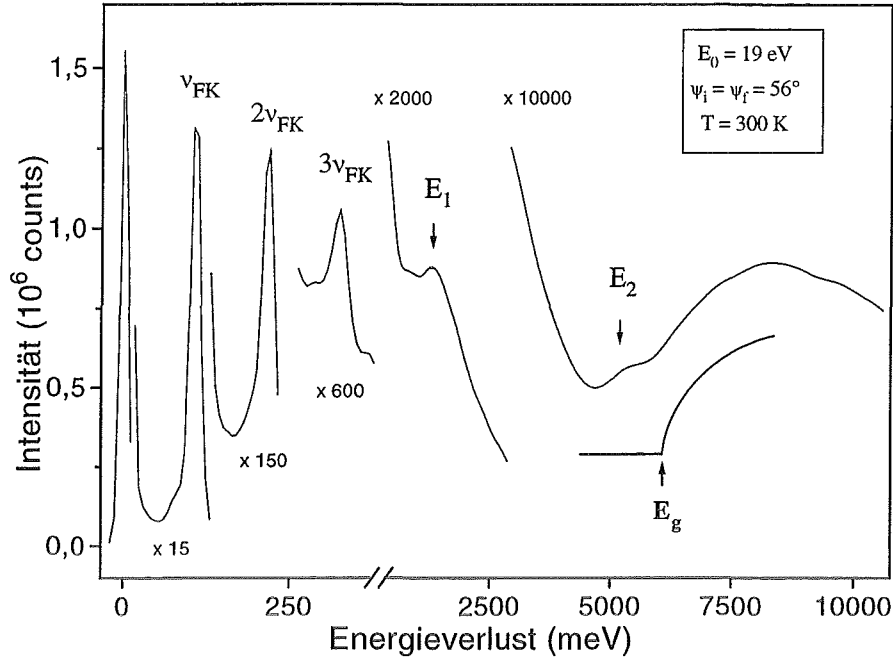


Abbildung 6.14: EEL-Spektrum der AlN/NiAl(111)-Struktur mit elektronischen Verlusten.

Valenz- ins Leitungsband innerhalb der AlN-Schicht zugeordnet werden. Der Beginn dieser Verluststruktur fällt damit mit dem Wert der Bandlücke E_g der AlN-Filme zusammen. Unter Vernachlässigung der Berechnung der Matrixelemente ist die Verlustwahrscheinlichkeit, d. h. die gemessene Intensität, bestimmt durch die kombinierten Zustandsdichte des Valenz- und Leitungsbandes. Mit der Näherung parabolischer Bänder in der Nähe der Bandkante ist die kombinierte Zustandsdichte für $\hbar\omega \geq E_g$ proportional zu $\sqrt{\hbar\omega - E_g}$. Zur Bestimmung der Bandlücken in Abb. 6.13 und 6.14 wurde ein Funktion der Form $\Theta(\hbar\omega - E_g)\sqrt{(\hbar\omega - E_g)}$ (mit der Heavysideschen Stufenfunktion $\Theta(x)$) an die experimentellen Daten angepaßt. Dies liefert für die Bandlücke der AlN/NiAl(001)-Struktur einen Wert von $E_g = 6,1 \pm 0,1$ eV. Für den AlN-Film auf NiAl(111) ergibt sich $E_g = 6,0 \pm 0,2$ eV. Beide Werte stimmen gut mit dem Literaturwert für die Bandlücke der Wurtzitphase von AlN-Kristallen [38] überein.

Sowohl in Abb. 6.13 als auch in Abb. 6.14 sind weitere Verluststrukturen innerhalb der Bandlücke bei ca. 1,1 eV (E_1) und 5,0 eV (E_2) zu sehen. Der Ursprung dieser Bandlückenzustände könnten tiefe Störstellen,

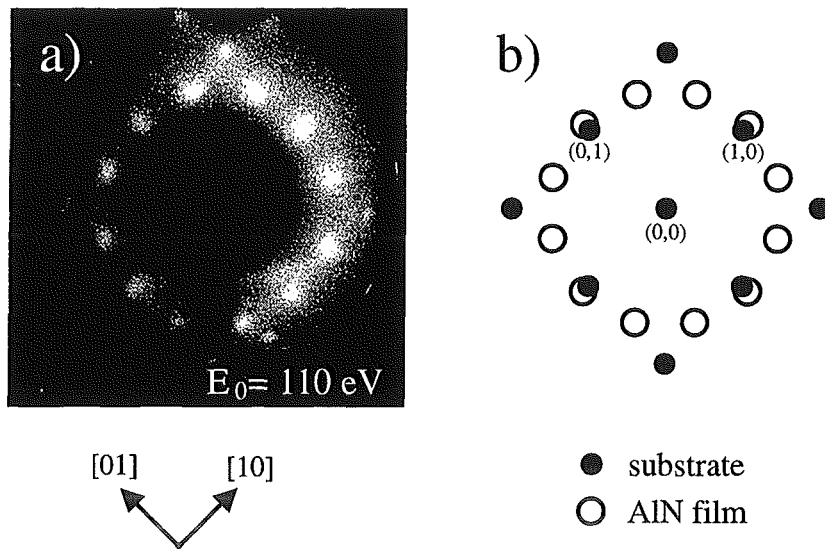


Abbildung 6.15: LEED Bild von AlN/NiAl(001) bei $E_0 = 110 \text{ eV}$. Ein Schema der Reflexe ist in b) gezeigt.

z. B. vom Übergangsmetall Ni aus dem Substrat, sein. Yang et al. fanden $\text{Ni}^{2+/1+}$ -Zustände in GaP bei 0,8 eV unterhalb des Leitungsbandes [98]. In IR-Photolumineszenz-(PL) Messungen von durch Übergangsmetalle verursachte Störstellen in GaN und AlN(polykristallin) [99] wurden Linien bei ca. 1,2 eV gefunden, die als Cr^{4+} -Verunreinigungen interpretiert wurden. Allerdings ist damit nicht eindeutig das Entstehen von zwei Bandzuständen geklärt. Eine weitere Möglichkeit wäre eine Interpretation als Zustände an der Grenzfläche zwischen dem AlN-Film und dem metallischen Substrat. Diese als metal-induced-gap-states (MIGS) bezeichneten Zustände sind mit der Schottky-Barriere des Halbleiter/Metall-Kontakts verknüpft. Für epitaktische NiAl/n-GaAs(001)-Kontakte wurden Barrierenhöhen zwischen 0,9 und 1,1 eV gefunden [100]. Weiterhin können Oberflächenzustände des AlN-Films als Ursache der Bandlückenzustände nicht ausgeschlossen werden.

Die relativ kleinen Halbwertsbreiten der FK-Phononen in den EEL-Spektren der AlN-Schichten auf NiAl(001) und NiAl(111) deuten an, daß die Schichten als geordnete Filme vorliegen. Die Struktur der AlN ist mittels LEED untersucht worden. Um die AlN-Filme auf NiAl(001) und NiAl(111) orientiert und wohlgeordnet zu präparieren, müssen mehrere Zyklen der NH_3 Adsorption und Anlassen auf 1250 K wiederholt werden (s.o.). Bei Anlasstemperaturen unterhalb von 1250 K sind die LEED-Bilder diffus, d. h. die

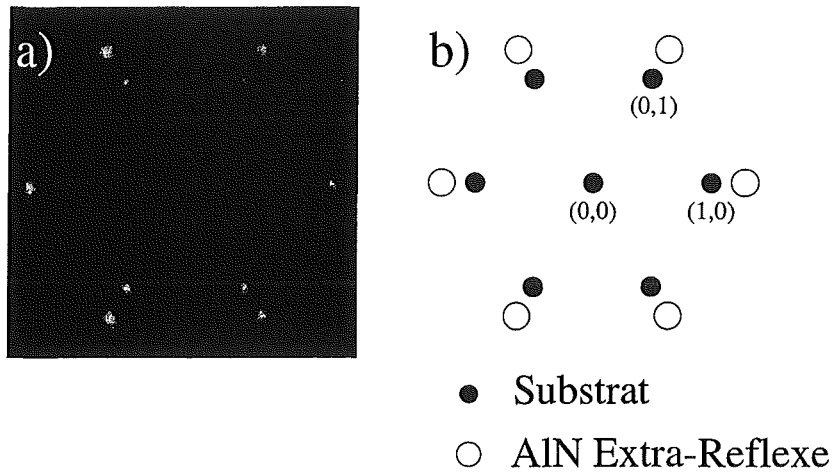


Abbildung 6.16: LEED-Bild der AlN-Schicht auf NiAl(111) bei $E_0 = 56$ eV (a) und das Schema der Reflexe (b).

Filme weisen keine langreichweitige Ordnung auf. Die Abbildungen 6.15 und 6.16 zeigen die LEED-Bilder der wohlgeordneten AlN-Filme auf NiAl(001) bzw. (111) bei verschiedenen Primärenergien. In den LEED-Bildern sind sowohl die Reflexe der AlN-Filme als auch die des NiAl-Substrats zu sehen. Das Bild der AlN/NiAl(001)-Struktur (Abb. 6.15) zeigt eine pseudo-12fach Symmetrie. Diese wird verursacht durch die Bildung von hexagonalen Domänen, die gegeneinander um $n \times 30^\circ$ (n ungerade) rotiert sind. Auf Grund der C_4 -Symmetrie des Substrates wird ein Rotationswinkel von 90° angenommen. Aus den LEED-Bildern läßt sich die Gitterkonstante des AlN zu $3,12 \pm 0,04$ Å bestimmen. Dies stimmt mit der Gitterkonstante für den Wurtzittypus des AlN überein. Hieraus ergibt sich die folgende Beziehung der Orientierungen des AlN-Films auf NiAl(001):

$$(001)_{\text{NiAl}} \parallel (0001)_{\text{AlN}} \quad \text{und} \quad \langle 100 \rangle_{\text{NiAl}} \text{ bzw. } \langle 100 \rangle_{\text{NiAl}} \parallel \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\text{AlN}}.$$

Auch auf der NiAl(111) Fläche wächst der Film mit der c-Achse senkrecht zum Substrat auf. Aus dem LEED Bild in Abb. 6.16 kann die Gitterkonstante zu $3,13 \pm 0,03$ Å bestimmt werden. Für den AlN-Film auf NiAl(111) kann also folgende Orientierung angegeben werden:

$$(111)_{\text{NiAl}} \parallel (0001)_{\text{AlN}} \quad \text{und} \quad \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{NiAl}} \parallel \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\text{AlN}}.$$

Es werden wegen der C_3 -Symmetrie der (111)-Fläche drei um 120° gegeneinander gedrehte Domänen angenommen. Auf den LEED-Bildern sind die

Substratspots noch sichtbar. Daraus folgt, daß die AlN-Filme nicht die ganze Oberfläche bedecken. Sie bilden vielmehr Domänen, deren durchschnittliche Größen von der Präparation abhängen. Für die LEED-Bilder der Abb. 6.15 und 6.16 kann die Größe der Domänen aus der relativen Spotbreite der Extrareflexe zu 30 - 50 Å abgeschätzt werden. Dickere, homogene Filme wiesen nur die für AlN-charakteristischen Bragg-Reflexe auf. Bei Überschreiten einer gewissen Schichtdicke (> 30 Å) erhielt man Aufladungseffekte, die die Untersuchung mit niederenergetischen Elektronen verhinderte.

Kapitel 7

Das Oxidationsverhalten von CoGa(001)

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen an der intermetallischen Verbindung CoGa vorgestellt. Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, eignet sich die Legierung NiAl gut als Substrat zur Präparation von wohlgeordneten Aluminiumnitrid- bzw. Aluminiumoxidschichten. In Analogie zu den Experimenten mit NiAl wurde nach einer geeigneten Legierung zur Präparation von Galliumnitrid- und Galliumoxidschichten gesucht. Auf Grund der geeignet erscheinenden Eigenschaften (z. B. hoher Schmelzpunkt und geeignete Gitterparameter; s. Kap. 4) wurde dazu die Legierung CoGa gewählt. Da dies die erste Arbeit ist, in der das System CoGa mit oberflächenanalytischen Methoden untersucht wurde, ist die Charakterisierung der reinen Flächen von besonderer Bedeutung und nimmt daher größeren Raum ein. Im ersten Abschnitt wird die reine CoGa(001)-Fläche vorgestellt. In den darauf folgenden Abschnitten wird das Oxidationsverhalten der CoGa(001)-Fläche bei Raumtemperatur und die Präparation und Struktur des gebildeten Oxidfilms diskutiert. Es zeigt sich, daß CoGa ein ideales Modellsystem für die Untersuchung der elementaren Schritte bei der Oxidation von intermetallischen Verbindungen darstellt. Auf der CoGa(001)-Fläche bildet sich ein sehr gut geordneter β -Ga₂O₃-Film, der isomorph zum im Kapitel 5.2 vorgestellten θ -Al₂O₃/NiAl(001) System ist. Sowohl der Oxidationsprozeß bei Raumtemperatur, als auch der geordnete Oxidfilm konnten auf CoGa(001) mit dem STM atomar abgebildet werden. Während zahlreiche Metallsysteme mit dem STM untersucht wurden, gibt es relativ wenige Arbeiten zur Charakterisierung von Legierungsoberflächen. Es zeigt sich, daß sich die Eigenschaften

der intermetallischen Verbindung CoGa stark von den für Metalloberflächen gefundenen Merkmalen unterscheiden.

7.1 Die reine CoGa(001)-Fläche

Nach dem Einbau ins UHV zeigte die CoGa(001)-Probe zunächst starke Verunreinigungen mit Schwefel, Kohlenstoff und Sauerstoff. Diese Kontaminationen konnten zunächst durch eine Sauerstoffbehandlung reduziert werden. Dazu wurde die Probe auf Temperaturen von etwa 800 K in Sauerstoffatmosphäre mit $p = 5 \times 10^{-7}$ mbar für 3 min geheizt und anschließend auf höhere Temperaturen ($T \approx 1070$ K) angelassen. Im ersten Schritt werden der Schwefel und der Kohlenstoff oxidiert und das gebildete Oxid anschließend im zweiten Schritt desorbiert. Nach Durchführung einiger Heizzyklen segregierte allerdings massiv Kohlenstoff aus dem Inneren des Kristalls an die Oberfläche. Die Form der Kohlenstofflinie zeigte an, daß der Kohlenstoff in der graphitischen Modifikation vorlag. Um diese Graphitschicht, die die Oberfläche passivierte, zu beseitigen, wurden schrittweise die Temperatur und der Sauerstoffpartialdruck gesteigert. Bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-6}$ mbar, einer Temperatur von 1070 K und einer Heizdauer von 5 min konnte die Fläche trotz Graphitschicht oxidiert werden. Die gebildete Oxidschicht wurde dann durch weiteres Heizen bei gleicher Temperatur ($T = 1070$ K) ohne Sauerstoffeinlaß ($p_{\text{O}_2} < 1 \times 10^{-14}$ mbar) entfernt. Durch mehrfaches Wiederholen der Sauerstoffbehandlung konnte eine an Kohlenstoff verarmte Zone nahe der Oberfläche hergestellt werden.

Abb. 7.1 zeigt ein Augerspektrum der reinen Fläche. Die Kobalt LMM-Übergänge liegen zwischen 606 und 789 eV. Die drei für d-Übergangsmetalle typischen intensiven Übergänge sind bei 656, 716 und 775 eV zu sehen. Die LMM-Anregungen des Gallium reichen von 813 bis 1097 eV, mit dem intensivsten Übergang bei 1070 eV. Darüberhinaus sind im niederenergetischen Bereich die NMM-Übergänge von Co und Ga mit den intensiven, nicht aufgelösten Linien bei 53 (Co) und 55 eV (Ga). Weitere MNN-Übergänge befinden sich bei 81 (Ga), 95 (Co) und 108 eV (Ga). In Abb. 7.1 sind keine Signale von Verunreinigungen zu sehen. Die Reinheit der Probe wurde auch mit der EEL-Spektroskopie geprüft. Auch hier fanden sich keine Verluste, die auf Verunreinigungen schließen ließen.

Abb. 7.2 a) bis c) zeigt LEED-Bilder der reinen CoGa(001)-Fläche. Bild a) wurde bei einer Primärenergie von 223 eV aufgenommen. Man erkennt als in-

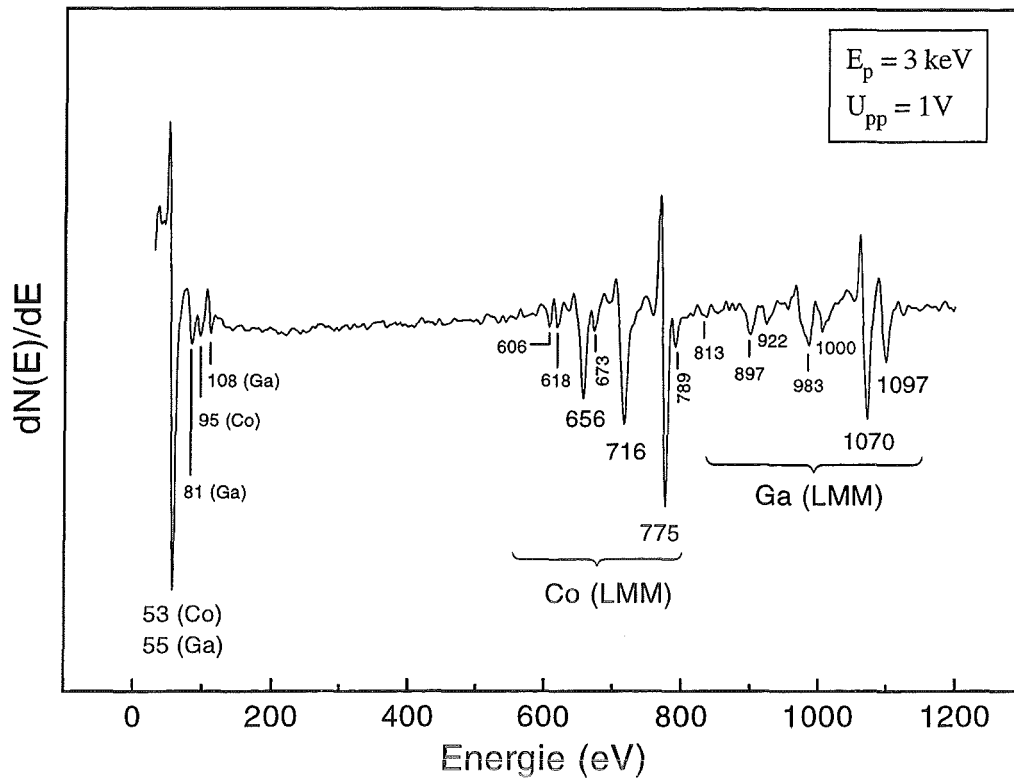


Abbildung 7.1: Auger-Spektrum der reinen CoGa(001)-Fläche mit Angabe der Energien der einzelnen Übergänge.

tensivste Reflexe die Hauptspots, d. h. $(0,1)$, $(1,0)$ und höhere Bragg-Reflexe. Bild b) zeigt die Reflexstruktur bei $E_p = 93 \text{ eV}$. Zusätzlich zu den Hauptreflexen sind zahlreiche Zusatzspots zu erkennen. Ein Schema der Haupt- ($\bullet$) und Zusatzreflexe ($\times$ bzw. $\circ$) ist in Abb. 7.2 d) gezeigt. Die Zusatzreflexe können in zwei Gruppen eingeteilt werden können. Eine Gruppe wird gebildet von Reflexen auf $(\frac{1}{2}, 0)$ und $(0, \frac{1}{2})$ Positionen, im Schema durch Kreuze angedeutet. Eine weitere Reflexgruppe, im folgenden Vierergruppe genannt, wird gebildet von Spots bei den Positionen $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{2}, \frac{3}{4})$, und $(\frac{3}{4}, \frac{1}{2})$. Im Schema sind diese Spots durch leere Kreise markiert. Die Intensität und Schärfe der Zusatzreflexe ist von der Probenpräparation, d. h. Anlaßtemperatur, Dauer der Heizzyklen und Abkühlrate, abhängig. Bei einigen LEED-Bildern sind die Reflexe der Vierergruppe entlang der $[100]$ bzw. $[010]$ Richtung verbreitert, was auf eine nicht perfekte Ordnung schließen läßt. Man findet auch eine Aufspaltung der Reflexe der Vierergruppe in zwei Doppelspots. Ein Bei-

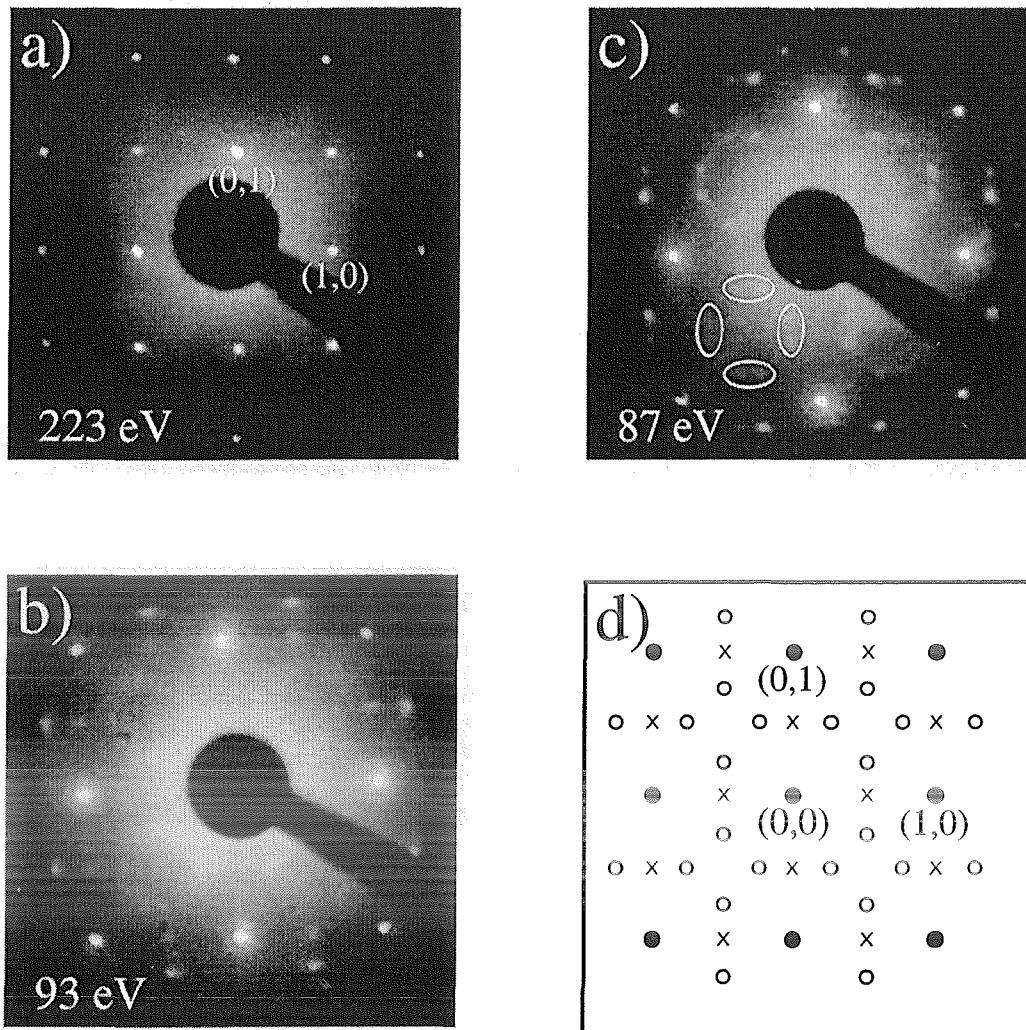


Abbildung 7.2: LEED-Bilder der reinen CoGa(001)-Fläche bei $E_0 = 223$ eV (a), 93 eV (b) und 87 eV (c). In Bild c) ist die Aufspaltung der Zusatzreflexe markiert. Bild d) zeigt ein Schema der Reflexe.

spiel hierfür ist in Bild c) ($E_p = 87$ eV) zu sehen. Die aufgespaltenen Reflexe einer Vierergruppe sind mit hellen Ellipsen markiert. Der Grund für diese Aufspaltung sind könnten kleinste Sauerstoffverunreinigungen sein, die nach der Sauerstoffbehandlung bei nicht ausreichender Anlaßtemperatur auf der Oberfläche zurückbleiben.

Das komplexe Aussehen der LEED-Bilder zeigt, daß die CoGa(001)-Fläche keine (1×1) -Struktur bildet, sondern rekonstruiert ist. Um ein Ausgangsmodell zur Klärung der Rekonstruktion zu erhalten, wurden STM-

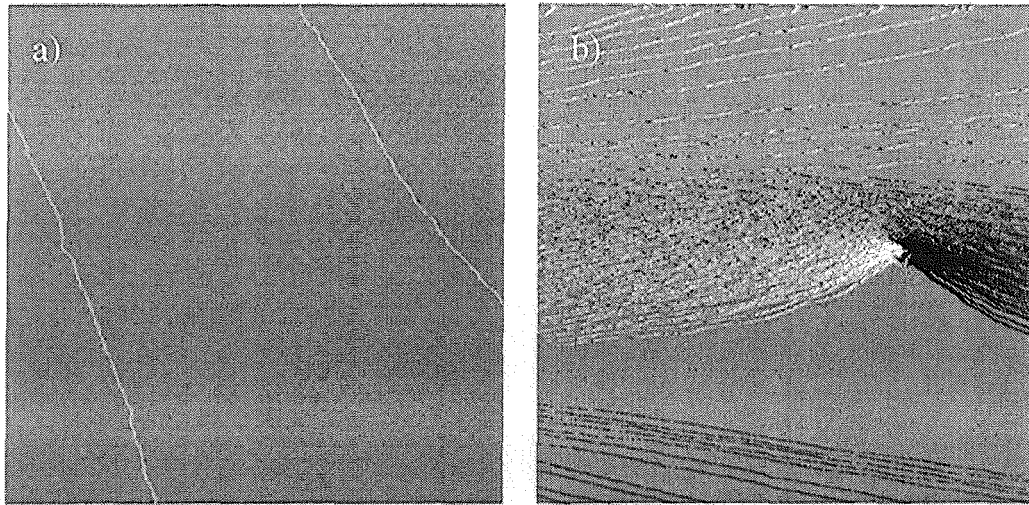


Abbildung 7.3: STM-Bilder von CoGa(001) mit einem Bild-Ausschnitt von $5800 \times 5800 \text{ \AA}^2$. Bild b) zeigt ein extremes Beispiel eines Pinningzentrums; $I_t = 2,7 \text{ nA}$, $U_t = 0,18 \text{ V}$.

Messungen an der reinen CoGa(001) durchgeführt. Abb. 7.3 zeigt zwei STM-Bilder der reinen CoGa(001)-Fläche mit einem großen Ausschnitt von $5800 \times 5800 \text{ \AA}^2$. Die gezeigten Tunnelbilder sind alle bei ähnlichen Tunnelbedingungen mit $I_t \approx 0,9 \text{ nA}$ und $U \approx 1,2 \text{ V}$ aufgenommen worden, da diese sich als die stabilsten erwiesen. In Bild a) sieht man zwei von oben nach unten verlaufende Stufenkanten und eine etwa $3000 \text{ \AA}$ große Terrasse. Man konnte aber auch deutlich größere Terrassen finden, so daß im Bild auch bei der größten Rasterweite keine Stufenkanten zu sehen waren. Dies zeigt die gute Orientierung der Probe und eine hohe Reinheit an. Extrem hohe Stufendichten wurden in der Nähe von Verunreinigungen und Defekten gefunden, die Pinningzentren darstellen. Ein Beispiel für ein solches Pinningzentrum ist in Abb. 7.3 b) gezeigt. Es zeigt zahlreiche Stufenkanten, die an einem Defekt gepinnt sind. Eine Höhenauswertung von Grauwertbildern ergab eine Stufenhöhe von ca. $3 \text{ \AA}$ oder Vielfachen davon. Dies stimmt gut mit der Höhe einer Einheitszelle des CoGa überein. Die Stufenkanten werden also von Doppelstufen gebildet, so daß die Terminierung erhalten bleibt. Mit den hier zur Verfügung stehenden Meßmethoden kann nicht entschieden werden, ob die oberste Lage von Ga- oder Co-Atomen gebildet wird. In Analogie zur NiAl(001)-Fläche, für die eine Al-Terminierung angenommen wurde, wird von einer Ga-Terminierung ausgegangen.

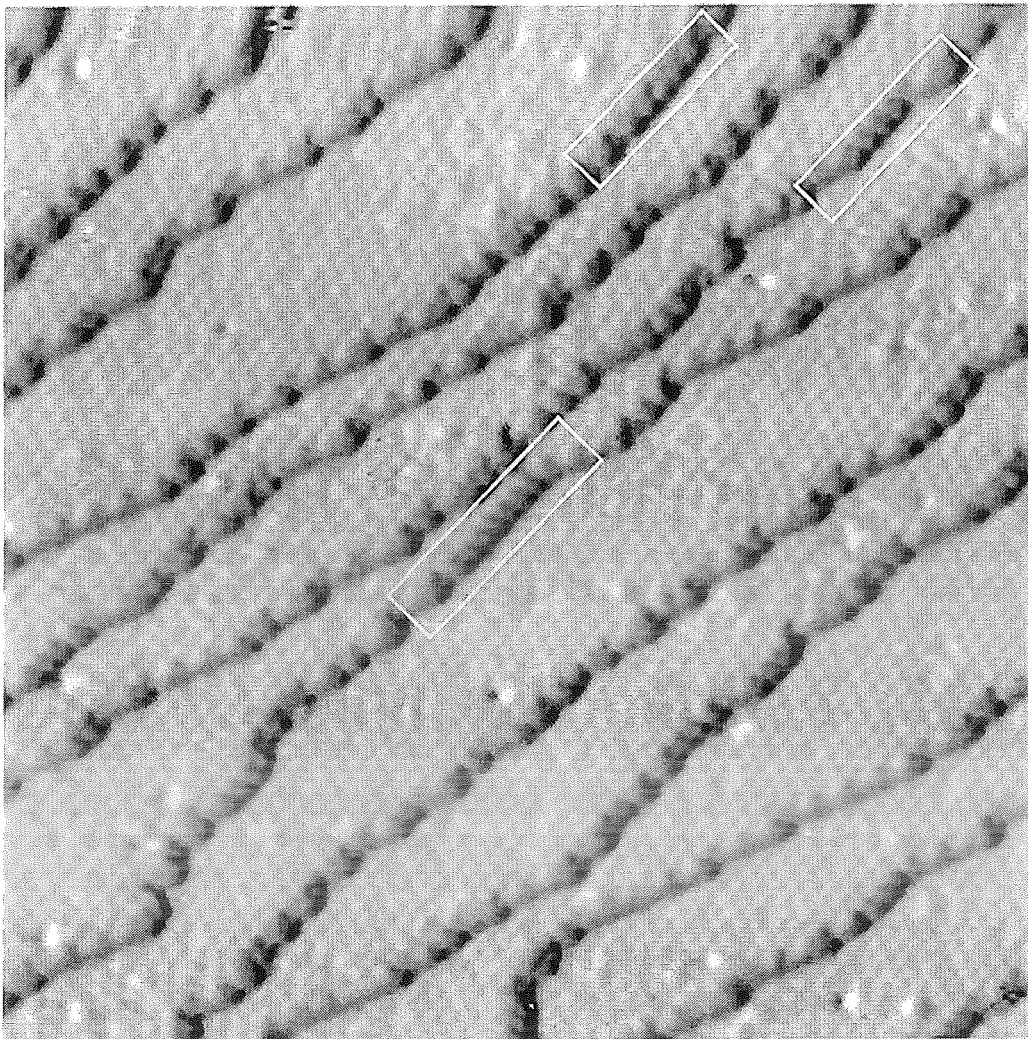


Abbildung 7.4: STM-Bild einer Doppelstufe der $\text{CoGa}(001)$ -Fläche. Das Bild zeigt einen Ausschnitt von $360 \times 360 \text{ \AA}^2$; $I_t = 0,9 \text{ nA}$, $U_t = 1,26 \text{ V}$.

Bei kleineren Rasterweiten konnte die atomare Struktur der Doppelstufen atomar aufgelöst werden. Abb. 7.4 zeigt ein STM-Bild an einer Stelle mit erhöhter Stufendichte. Das Bild zeigt deutlich die beiden Atomlagen, die die atomare Struktur der Stufen bilden. Die obere Lage sitzt dabei meist in der Mitte zwischen zwei Atomen der unteren Lage (s. Rechteckmarkierungen im Bild). Die obere Lage erscheint zudem zurückgesetzt, da beide Lagen abgebildet werden können. Dies ist in guter Übereinstimmung mit einer Stufe der CsCl -Struktur. Die Stufenkanten werden von (110) - bzw. (111) -Mikrofacetten gebildet. Die Tatsache, dass die atomare Struktur der Stufenkanten abgebildet

werden kann, ist bemerkenswert insofern, als bei Metalloberflächen die Diffusion bei Raumtemperatur hierfür in der Regel zu groß ist. Ein extremes Beispiel für Stufenkantenfluktuation stellt Kupfer dar. Tunnelbilder von Cu(110) [101] und von vizinalen Kupferoberflächen [102] zeigen bei Raumtemperatur eine raue, ausgefrante Struktur, die auf Stufenfluktuationen zurückzuführen sind. Die Stufenkanten der CoGa(001)-Fläche sind dagegen bei 300 K immobil.

Wie in Bild 7.4 zu sehen ist, konnten auch die Terrassen atomar abgebildet werden. Abb. 7.5 zeigt Tunnelbilder von größeren Terrassen, so daß die Struktur besser zu erkennen ist. In Bild a) ist ein Ausschnitt von $180 \times 180 \text{ \AA}^2$ und in Bild b) von $360 \times 360 \text{ \AA}^2$ gezeigt. Zunächst fällt auf, daß die Atome, in Übereinstimmung mit den LEED-Bildern, nicht die quadratische Anordnung einer unrekonstruierten CoGa(001)-Fläche zeigen. Vielmehr erkennt man große hexagonale Bereiche. Bei genauer Betrachtung der Tunnelbilder zeigt sich, daß die Hexagone keine ideale Symmetrie aufweisen, sondern in eine Richtung komprimiert sind. Die Struktur ist daher als pseudohexagonal zu bezeichnen. Durch Ausmessen an einer Vielzahl von Tunnelbildern wurde die pseudohexagonale Struktur als $c(2 \times 4)$ -Rekonstruktion identifiziert. Entsprechend der C_4 -Symmetrie der (001)-Oberfläche kommt die pseudohexagonale Struktur in zwei Domänen vor, die um 90° gegeneinander rotiert sind. (Eigentlich handelt es sich um vier um 90° gegeneinander rotierte Domänen, von denen aber jeweils zwei ununterscheidbar sind). Die Größe der Domänen beträgt 20 bis $200 \text{ \AA}$ und ist abhängig von der Präparation der Probe. Hierbei scheint vor allem die Abkühlrate nach der Sauerstoffbehandlung eine entscheidende Rolle zu spielen. Die Fläche scheint um so besser geordnet zu sein, je langsamer die Probe abgekühlt wurde. Die nicht primitiven Einheitszellen der zwei rotierten pseudohexagonalen Bereiche sind im Bild mit weißen Linien eingezeichnet und als I und II markiert. Durch die Verzerrung des Tunnelmikroskops erscheinen die Einheitszellen als Parallelogramme. Neben der $c(2 \times 4)$ Struktur fanden sich auch Domänen mit $c(2 \times 7)$, $c(2 \times 9)$ oder $c(2 \times 11)$ Strukturen. Die in Abb. 7.2 gezeigten LEED-Bilder lassen sich jedoch nur mit der Annahme eine $c(2 \times 4)$ Struktur in zwei Domänen exakt reproduzieren. Dagegen zeigen auf Basis der geometrischen Theorie simulierte LEED-Bilder mit $c(2 \times a)$ - ($a = 7, 9, 11, 13$) Rekonstruktionen keine Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten LEED-Bildern. Es kann daher geschlossen werden, daß die $c(2 \times 4)$ die vorherrschende Rekonstruktion auf der CoGa(001)-Fläche ist. Das Erscheinen der Hauptreflexe, d. h. die (0,1), (1,0)-Reflexe etc.

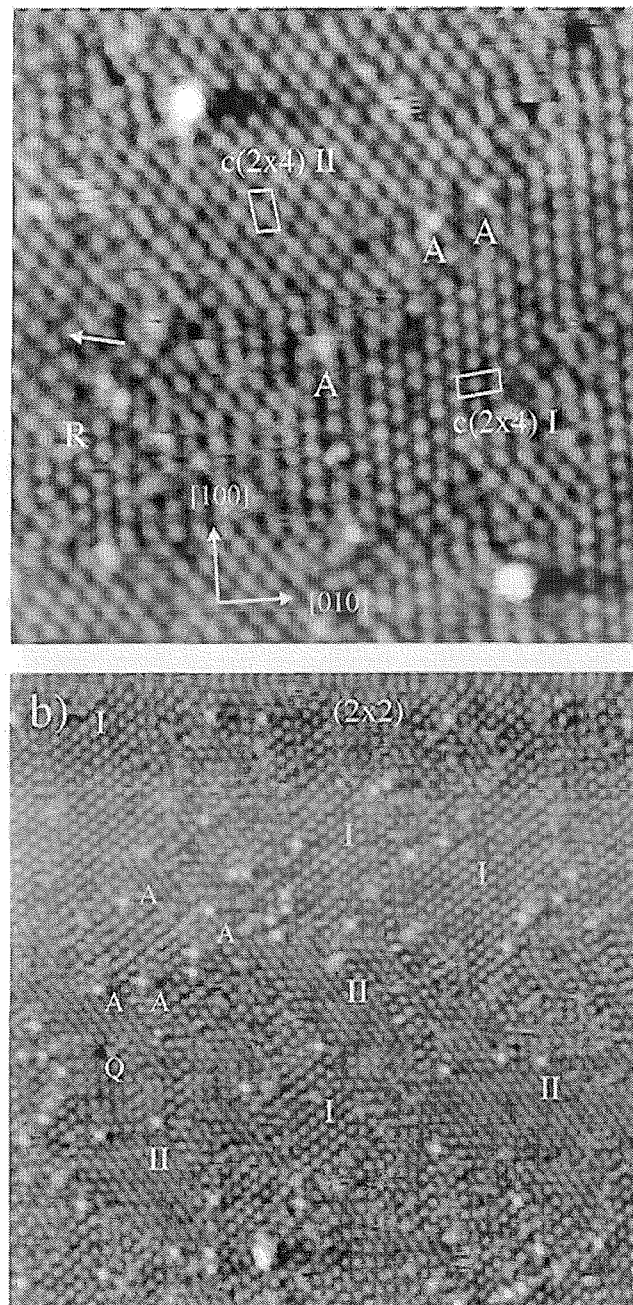


Abbildung 7.5: Atomare Struktur der Terrassen der $\text{CoGa}(001)$ -Fläche (a: $180 \times 180 \text{ \AA}^2$, b: $360 \times 360 \text{ \AA}^2$); $I_t = 0,9 \text{ nA}$, $U_t = 1,25 \text{ V}$.

im LEED-Bild, obwohl die gesamte Oberfläche rekonstruiert ist, hat den Ursprung in Wechselwirkungen der Elektronen mit der zweiten und tieferen

Lagen des Kristalls. Dies zeigt, daß die Rekonstruktion nur von der ersten Lage gebildet wird. Die darunterliegenden Schichten haben die perfekte CsCl-Kristallstruktur. Da die Abstände der Atome in der ersten Lage größer ist als die Gitterkonstante des CoGa, hat sie eine geringere Dichte als das Volumen. Die oberste Lage wird unter der Annahme einer Ga-Terminierung von einer verarmten Ga-Schicht gebildet. Unter bestimmten Präparationsbedingungen fand man für NiAl(001) eine $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion. Diese wird von einer Al-Lage gebildet, die zu etwa zweidrittel an Al verarmt ist [64]. Eine ähnliche Konstellation wird für die CoGa(001)-Fläche angenommen.

Die Atome der Oberfläche sind bei $T = 300$ K extrem immobil. Wurde mit dem STM der gleiche Bereich für mehrere Minuten abgebildet, so konnte keine Veränderung der Atompositionen festgestellt werden. Dies gilt auch für die Adatome, die in nahezu allen Tunnelbildern zu sehen waren. In Abb. 7.5 sind die A markierten Adatome sehr hell abgebildet. Die Dichte dieser hellen Erscheinungen ist mit ca. 3 - 5 % relativ groß. Wenn es sich um Verunreinigungen handeln würde, müßten diese sowohl mit AES als auch mit EELS meßbar sein. Da dies nicht der Fall war, handelt es sich vermutlich um Ga-Adatome. Wie in den Bildern zu sehen ist, ist die Position dieser Ga-Adatome meist ein Vierfach-Brückenplatz. Bei den Adatomen handelt es sich wahrscheinlich um Ga-Atome, die nicht in die Rekonstruktion der ersten Lage eingebaut werden konnten und als Adatome eingefroren sind. Die Adatome sind nicht homogen über die Oberfläche verteilt, sondern vorrangig an den Domänengrenzen zu finden.

Neben den quasihexagonalen Domänen findet man auf der (001)-Fläche auch rechteckige und quadratische Domänen (bei R bzw. Q). Das Seitenverhältnis der rechteckigen Strukturen konnte zu ca. 1,2 bestimmt werden. Um die Verzerrungen des STM auszugleichen, wurden mehrere Tunnelbilder mit verschiedenen Rasterweiten und -richtungen ausgewertet. Die rechteckigen Domänen sind in einem Winkel von ca. 30° bezüglich der [100] bzw. [010] Richtung angeordnet. Außerdem sind sie zum Teil stark verkippt (s. Pfeil in Bild a)). Die quadratischen Domänen werden von einer $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion gebildet. Die Domänen sind parallel zu den $c(2 \times 4)$ -Bereichen, d. h. entlang der [100]- und [010]-Richtung orientiert. In einzelnen Tunnelbildern fanden sich größere Domänen der rechteckigen und der quadratischen (2×2) -Rekonstruktion. Abb. 7.6 zeigt einen $720 \times 720 \text{ \AA}^2$ großen Ausschnitt, in dem alle oben erwähnten Strukturen zu erkennen sind. Auf der oberen Terrasse in der linken Bildhälfte sind pseudohexagonale $c(2 \times 4)$ Domänen in

beiden Orientierungen zu sehen. Sie sind im Bild mit I und II markiert. Auf der unteren Terrasse sind große Bereiche mit quadratischer (Q) und rechteckiger Symmetrie (R) zu erkennen. Die rechteckige Einheitszelle hat wie oben gegen die $[100]$ -Richtung einen Winkel von ca. 30° und weist ein Seitenverhältnis von $\approx 1,2$ auf. Die (2×2) Domänen sind entlang der $[100]$ bzw. $[010]$ -Richtungen orientiert. Abb. 7.7 zeigt ein Modell der (001) -Fläche, mit dem die beobachteten Rekonstruktionen erklärt werden können. Die $c(2 \times 4)$, die quadratische $p(2 \times 2)$ und die rechteckige Domäne sind für jeweils ei-

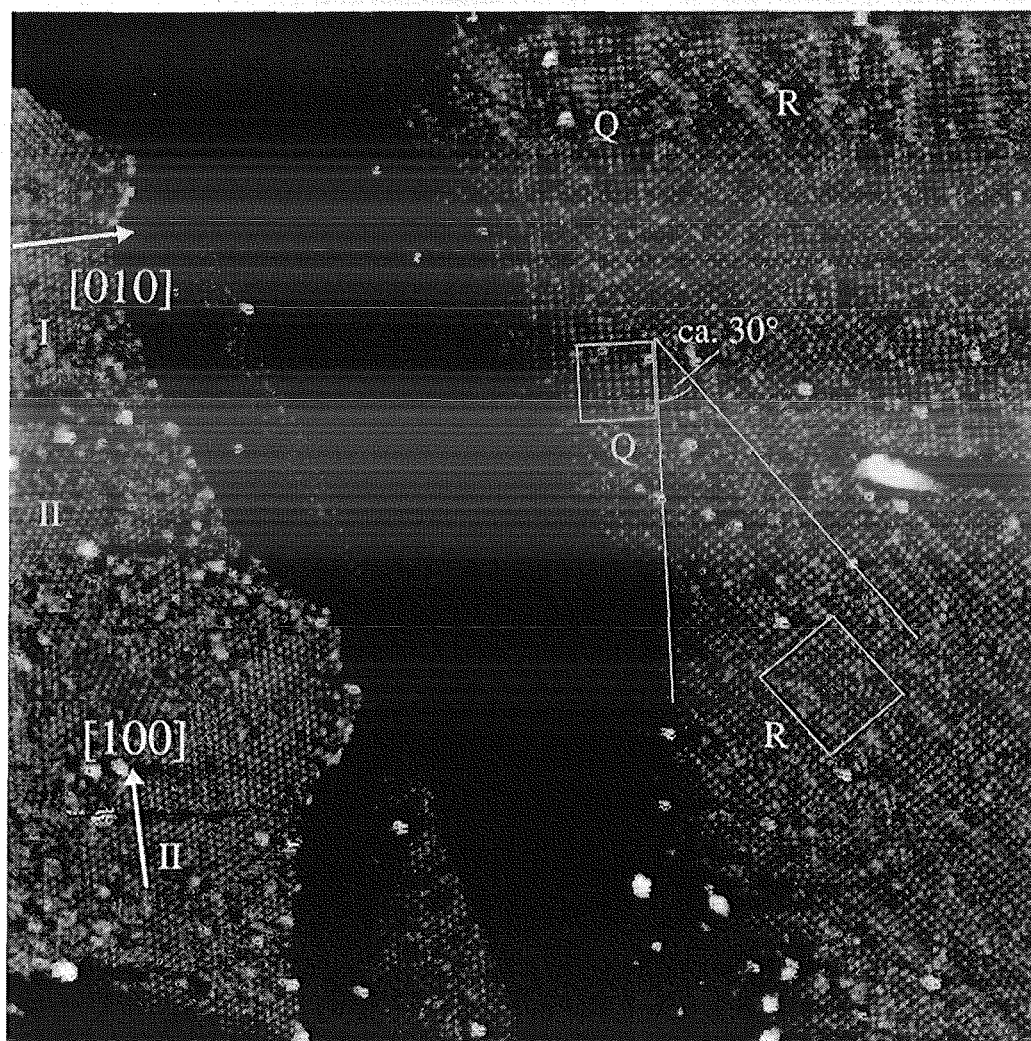


Abbildung 7.6: STM-Bild der verschiedenen Rekonstruktionen der $\text{CoGa}(001)$ -Fläche. Das Bild zeigt einen Ausschnitt von $720 \times 720 \text{ \AA}^2$; $I_t = 0,8 \text{ nA}$, $U_t = 1,25 \text{ V}$.

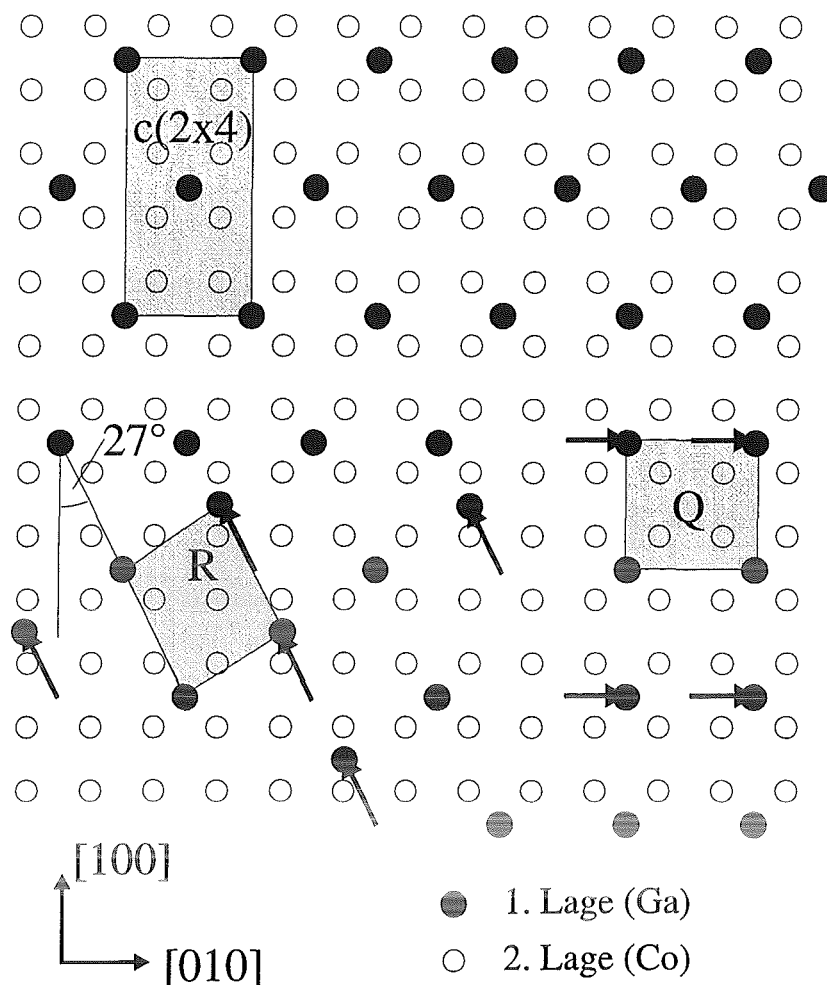


Abbildung 7.7: Modell der reinen CoGa(001)-Fläche.

ne Domänenrichtung eingezeichnet. Es wird angenommen, daß die oberste Lage entsprechend der CsCl-Struktur des CoGa Vierfach-Brückenplätze der darunterliegenden Atomlage besetzt. Das Auftreten quadratischer Domänen kann durch eine Versetzung jeder zweiten Reihe um eine Gitterkonstante in $[010]$ -Richtung erklärt werden. Das dabei entstehende Gitter hat wie beobachtet eine $p(2 \times 2)$ -Symmetrie und ist parallel zur $[100]$ bzw. $[010]$ -Richtung orientiert. Die rechteckige Struktur ergibt sich durch eine Verschiebung jeder zweiten Reihe in $[2\bar{1}0]$ -Richtung von einem Vierfach-Brückenplatz auf einen Zweifach-Brückenplatz. Das so entstandene Rechteckgitter ist leicht verzerrt. Das Seitenverhältnis von 1,2 stimmt gut mit den gemessenen Werten aus den STM-Bildern überein. Auch der in Tunnelbildern gemessene Winkel

von ca. 30° kann mit dem Modell gut reproduziert werden. Da die Atome auf der Fläche extrem immobil sind, bleiben auftretende Fehlanordnung einzelner Atome über relativ große Längen erhalten. Mit dem Auftreten einer Vielzahl von Rekonstruktionen und der stark gehemmten Diffusion zeigt die CoGa(001)-Fläche ein Verhalten, daß eher für Halbleiteroberflächen, als für Metalle typisch ist. Für Ge(111) fand man ebenfalls eine Koexistenz von verschiedenen zentrierten und quadratischen Rekonstruktionen [103].

7.2 Adsorption von Sauerstoff auf CoGa(001) bei 300 K

Nachdem in Abschnitt 7.1 die reine CoGa(001)-Fläche untersucht und diskutiert wurde, wird in den folgenden Abschnitten das Oxidationsverhalten von CoGa(001) vorgestellt. In diesem Abschnitt werden zunächst die einzelnen Prozesse der Oxidation, d. h. Dissoziation der O_2 -Moleküle, Bildung von O_{ad} und Nukleation der Oxidschicht diskutiert.

Zur Erstellung von Bedeckungskurven wurden Augermessungen in Abhängigkeit der Sauerstoffbegasung durchgeführt. Der Partialdruck des Sauerstoffs betrug während der Adsorptionsschritte 1×10^{-8} mbar. In Abb. 7.8 sind die Änderungen der Auger p-to-p Verhältnisse der Sauerstoff KLL- (503 eV) und der Co L_3MM -Übergänge (775 eV) dargestellt. Nach einer anfänglich hohen Adsorptionsrate wird bei ca. 250 L ein Sättigungsniveau erreicht. Das Intensitätsverhältnis bei Sättigung beträgt $I_O/I_{Co} \approx 1,1$. Im Insert ist der Bereich von 1 bis 10 L vergrößert dargestellt. Schon nach 2 L ist ca. ein Drittel der Sättigungsbelegung erreicht. Die Kurven zeigen, daß der Adsorptionskoeffizient für die reine CoGa(001)-Fläche sehr hoch ist, d. h. CoGa besitzt gegenüber Sauerstoff eine hohe Reaktivität.

Das LEED-Bild wird mit steigender Bedeckung, ausgehend von der in Abb. 7.2 auf Seite 90 gezeigten LEED-Struktur der reinen Fläche, immer diffuser. Bei einer Bedeckung von 25 L zeigt der LEED-Schirm nur noch eine diffuse Ausleuchtung. Dies zeigt, daß die Fläche in den obersten Atomlagen keine langreichweitige Ordnung mehr aufweist. Das gebildete Oxid liegt also in einer amorphen Modifikation vor.

Um den Sauerstoffadsorptions- und Oxidbildungsmechanismus genauer zu untersuchen, wurden EELS und STM-Messungen durchgeführt. Abb. 7.9 zeigt

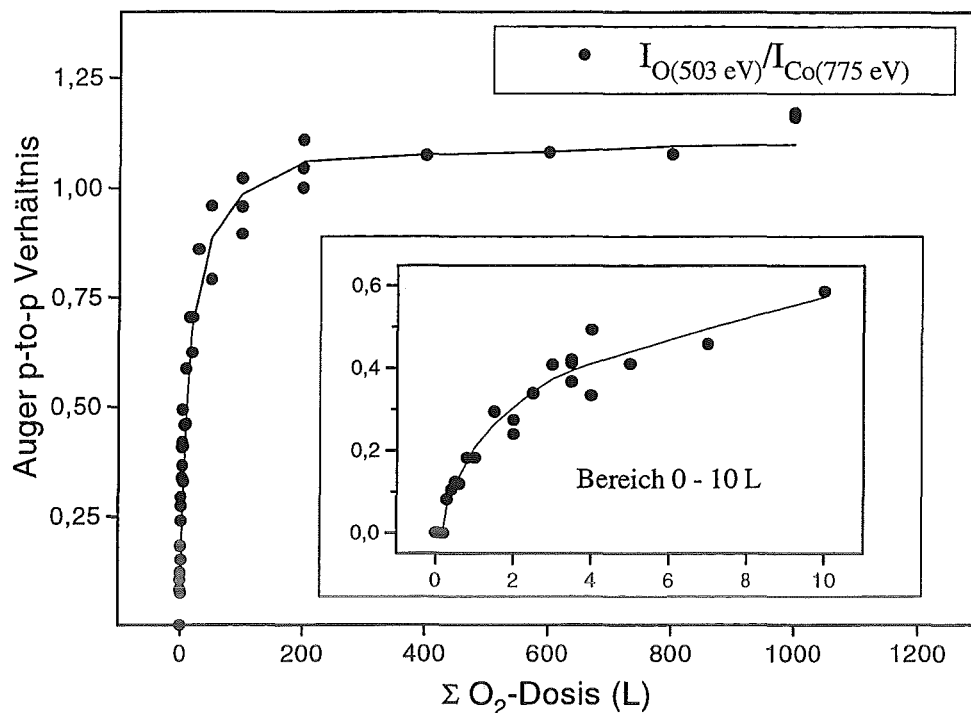


Abbildung 7.8: Bedeckungsprofil der Sauerstoff-Adsorption auf CoGa(001) bei 300 K.

EEL-Spektren als Funktion der Sauerstoffbedeckung. Spektrum a wurde nach Adsorption von 0,1 L Sauerstoff aufgenommen. Es zeigt eine Mode bei 690 cm^{-1} auf einem hohen Untergrund. Diese Mode wird etwas intensiver nach Begasung mit 0,3 L O_2 . In Spektrum c (0,7 L) ist zu sehen, daß aus der breiten Schulter des Untergrunds zwischen 250 und 600 cm^{-1} eine breite Verluststruktur im Bereich von $300 - 500\text{ cm}^{-1}$ mit einem Maximum bei 400 cm^{-1} herauswächst. Nach einer Dosis von 1,5 L Sauerstoff nimmt die relative Intensität der Mode bei 400 cm^{-1} im Vergleich zur Mode bei 690 cm^{-1} zu. Spektrum e zeigt die Verluststruktur nach einem Angebot von 25 L O_2 . Die Verluststruktur bei 400 cm^{-1} ist nun intensiver als die Mode bei 690 cm^{-1} . Die relative Verlustintensität ist gegenüber Spektrum d um den Faktor 3 gestiegen. Es stellt sich nun die Frage, wie die Struktur zugeordnet werden kann. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, bildet sich nach Anlassen der mit Sauerstoff belegten CoGa(001)-Oberfläche ein geordneter Ga_2O_3 -Film. Es ist nicht anzunehmen, daß bei Raumtemperatur ein Co-Oxid gebildet wird, das bei Erhitzen in ein Ga-Oxid übergeht. Die Bildung von Ga_2O_3 ist der Bil-

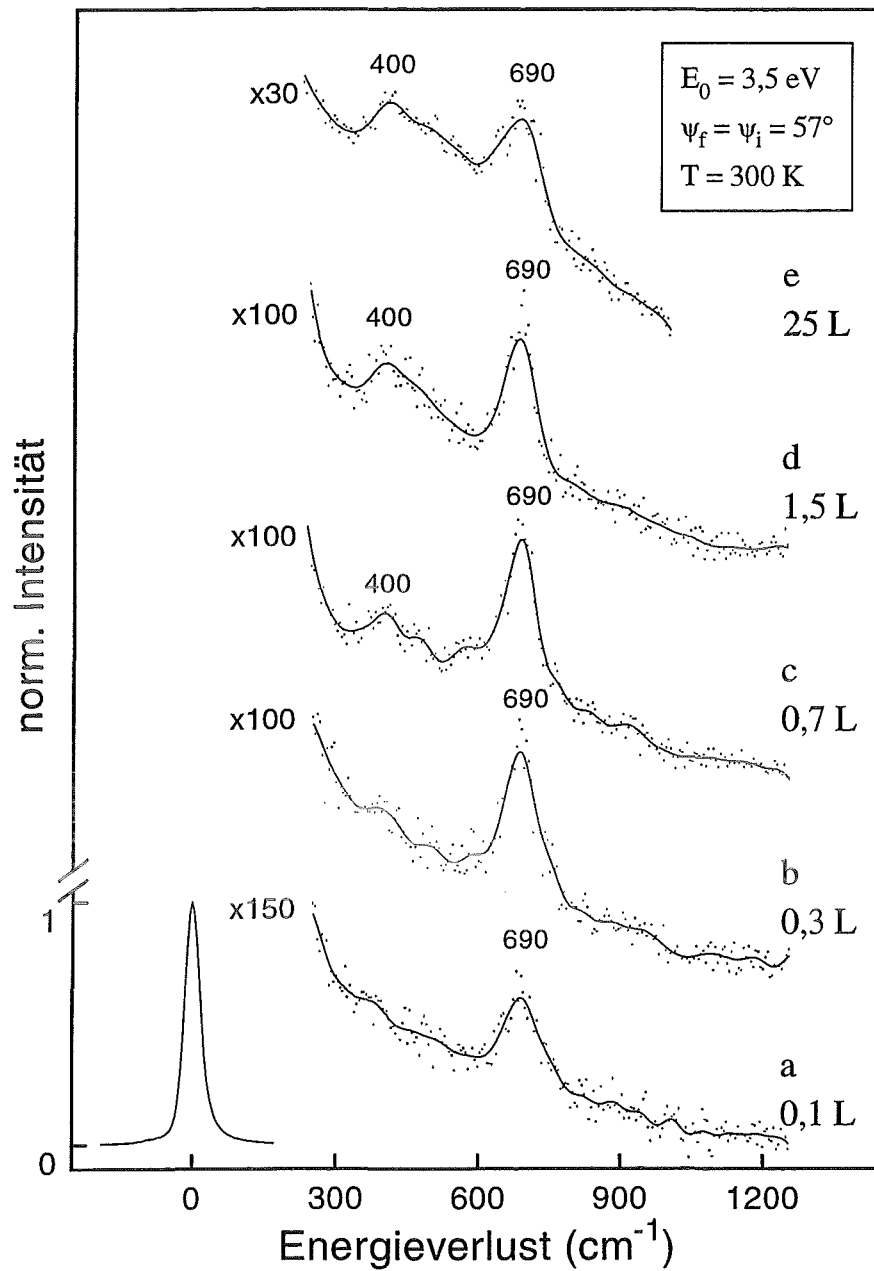


Abbildung 7.9: EEL-Spektren der Sauerstoffadsorption bei 300 K auf CoGa(001) als Funktion der Bedeckung.

dung von Co_3O_4 auch unter thermodynamischen Gesichtspunkten bevorzugt. Die freiwerdende Bildungswärme des Ga_2O_3 ist mit $\Delta H_f = -1080 \text{ kJ/mol}$ größer als die von Co_3O_4 mit $\Delta H_f = -845 \text{ kJ/mol}$. Spektrum e kann al-

so den FK-Moden einer amorphen Ga_2O_3 (am- Ga_2O_3) Schicht zugeordnet werden. Dies ist in Übereinstimmung mit dem beobachteten diffusen LEED-Bild. Die Spektren des am- Ga_2O_3 zeigen bei hohen Bedeckungen (> 25 L) die breite Verluststruktur bei 400 cm^{-1} und den Verlust bei 690 cm^{-1} . Die Verluststruktur wächst erst bei Bedeckungen $> 0,3$ L aus dem Untergrund heraus. Dagegen ist der Verlust bei 690 cm^{-1} schon bei kleinsten Bedeckungen deutlich zu sehen. Er kann deshalb Schwingungen von Sauerstoffatomen in einem chemisorbierten Zustand zugeordnet werden. Mit zunehmender Bedeckung werden die Sauerstoffatome in die Matrix des am- Ga_2O_3 eingebaut. Dies führt auf Grund der geänderten Bindungsverhältnisse zu der breiten Verluststruktur um 400 cm^{-1} . Da weiterhin die Mode bei 690 cm^{-1} zu sehen ist, besetzen einige Sauerstoffatome auch im Oxid die Bindungskonfiguration, die mit dieser Mode verknüpft ist.

Analog zu den EELS-Messungen wurde die Oxidation mit dem Rastertunnelmikroskop verfolgt. Dabei konnten die einzelnen Stadien der Oxidation mit dem STM in atomarer Auflösung aufgenommen werden. Die Bilder der Abbildungen 7.10 bis 7.13 auf den Seiten 102, 104, 105 und 106 zeigen STM-Aufnahmen der CoGa(001)-Fläche nach Sauerstoffbegasungen zwischen 0,01 und 25 L. Alle gezeigten Bilder haben einen Ausschnitt von $360 \times 360\text{ \AA}$. Zunächst wird Abb. 7.10 nach Adsorption von 0,01 und 0,04 L O_2 diskutiert. Bild a) (0,01 L O_2) zeigt drei Terrassen. Die Terrassen zeigen weitgehend die intakte CoGa(001)-Fläche, wie sie bei den Bildern des Abschnitts 7.1 gezeigt und diskutiert worden ist. Deutlich zu sehen sind die beiden $c(2 \times 4)$ Domänen (I und II) und die gestörte Ordnung an den Domänengrenzen. Die hellen Bereiche (A) werden von den Ga-Atomen gebildet. Als neue Erscheinungen sind schwarz abgebildete runde Bereiche (O) zu erkennen. Diese haben die Größe eines Atoms und scheinen Atompositionen der Fläche zu besetzen. Die Anzahl dieser schwarzen Punkte nimmt mit steigender Bedeckung zu. Nach Adsorption von 0,04 L Sauerstoff (Bild b)) hat sich ihre Zahl etwa verdoppelt. Die schwarzen Spots können, da ihre Zahl mit der angebotenen Sauerstoffmenge zunimmt, als adsorbierter Sauerstoff identifiziert werden. Von STM-Messungen der Adsorption von Sauerstoff auf Al [104] und Ni [105] ist bekannt, daß die Anfangsplätze des Sauerstoffs als Vertiefungen abgebildet werden. Aus den gemessenen Vertiefungen darf nicht auf die Adsorptionsgeometrie geschlossen werden. In Rechnungen für auf der ersten Lage einer Metalloberfläche adsorbierten Sauerstoff wurde gezeigt [106], daß dies zu einer Änderung der LDOS in der Nähe des Fermi-niveaus E_F führt. Wegen der

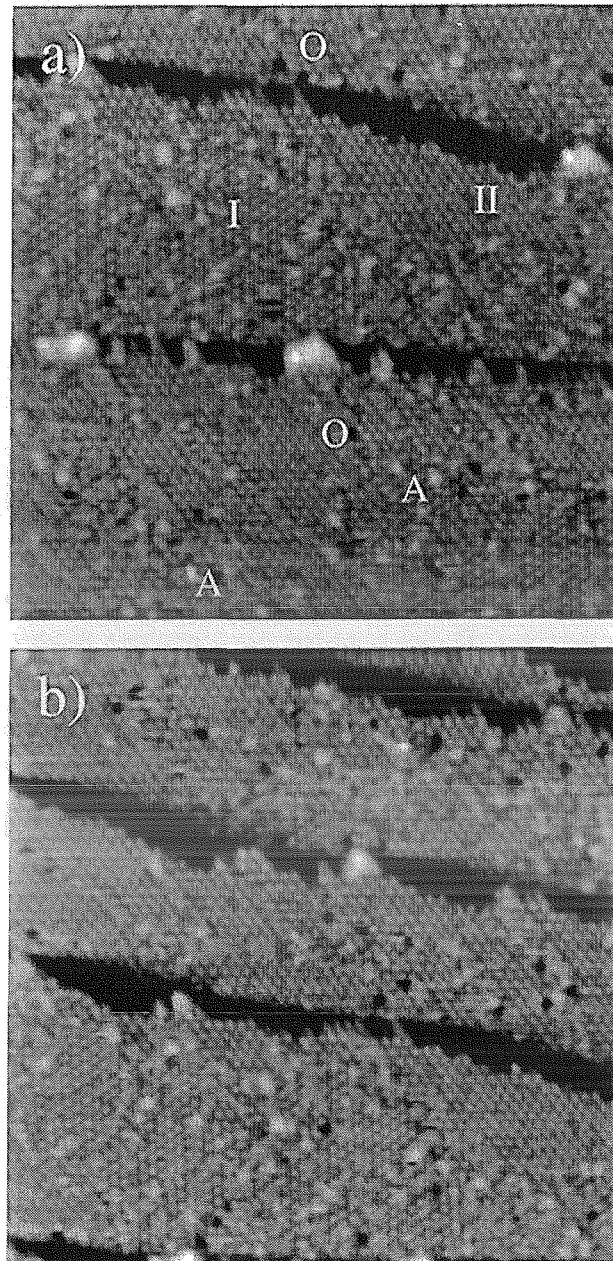


Abbildung 7.10: STM-Bilder nach 0,01 (a) und 0,04 L (b) O₂/CoGa(001) ($360 \times 360 \text{ \AA}^2$); $I_t = 0,7 \text{ nA}$, $U_t = 1,28 \text{ V}$.

starken Elektronegativität des O-Atoms wird Elektronenladung aus dem Metall in O(2p)-Zustände gezogen. Diese liegen etwa 7 eV unterhalb von E_F und liefern daher keinen Beitrag zum Tunnelstrom. Durch diese Ladungs-

umverteilung kommt es zu der negativen Spitzenbewegung an den Adsorptionsplätzen des Sauerstoffs. Diese werden daher als Vertiefungen abgebildet, obwohl sie *auf* der Metalloberfläche adsorbiert sind. Die Interpretation der STM-Bilder ist in Übereinstimmung mit der Zuordnung der Mode bei 690 cm^{-1} in Abb. 7.9, Spektrum a als Schwingung von chemisorbiertem Sauerstoff.

Bild a) der Abb. 7.11 zeigt die Oberfläche nach einer Dosis von 0,25 L O₂. Die Anzahl der adsorbierten Sauerstoffatome hat stark zugenommen. Da auf den Bildern einzelne Atome gezählt werden können, eröffnet dies die Möglichkeit der exakten Bestimmung der Bedeckung. Die Bedeckung nimmt danach von ca. 0,003 ML bei 0,01 L O₂ auf 0,03 ML bei 0,25 L zu. Die Haftwahrscheinlichkeit des Sauerstoffs für CoGa(001) ist also extrem hoch.

Bei einer Bedeckung von 3 % einer Monolage liegen die Sauerstoffatome als isolierte Adatome vor. Es gibt keine Anzeichen für eine Inselbildung. Dies deutet auf eine sehr geringe Diffusion des Sauerstoffs hin. Auch für O/Al(111) [104] wurde eine solche extrem geringe Adatomdiffusion gefunden. Im Gegensatz dazu hat man auf Oberflächen der Übergangsmetalle schon bei kleinsten Sauerstoffbedeckungen Inselbildung [107] gefunden. Auf der anderen Seite weisen die Adatome in den STM-Bildern keine Paarkorrelation auf. Dies würde man aber bei dissoziativer Adsorption und verminderter Diffusion erwarten. Dieser Widerspruch kann durch die Annahme einer kurzlebigen, mobilen Sauerstoffspezies, sogenannten „hot adatoms“, gelöst werden [104]. Ein Teil der bei der Adsorption der Sauerstoffatome freiwerdenden Energie wird als kinetische Energie auf die einzelnen Adatome übertragen [108, 109]. Für O/Al(111) wurde gefunden, daß die Sauerstoffatome jeweils eine Distanz von ca. 40 Å mit einer Geschwindigkeit von $6,5 \times 10^3\text{ m/s}$ zurücklegen, bevor sie thermalisiert sind und in den immobilen Zustand übergehen.

Die adsorbierten Sauerstoffatome sind jedoch nicht zufällig auf der Oberfläche verteilt, wie das nach dem oben geschilderten Konzept der hot adatoms zu erwarten wäre. Stattdessen findet man Bereiche mit erhöhter Adatomdichte und relativ große Bereiche, auf denen noch die intakte, reine Fläche ohne Sauerstoffatome zu sehen ist. Noch deutlicher wird dies in Abb. 7.11, Bild b), nach Begasung mit 1 L O₂. Im Bild sind einige $c(2 \times 4)$ -Domänen in beiden Orientierungen (I, II) und einige hell-weiß abgebildete Ga-Adatome zu sehen. Die schwarz abgebildeten O_{ad}-Atome sind vorrangig an den Domänengrenzen und an Bereichen mit geringer Ordnung lokalisiert. Die Ursache ist in der Struktur der reinen CoGa(001)-Oberfläche zu suchen. Wie in Abschnitt 7.1

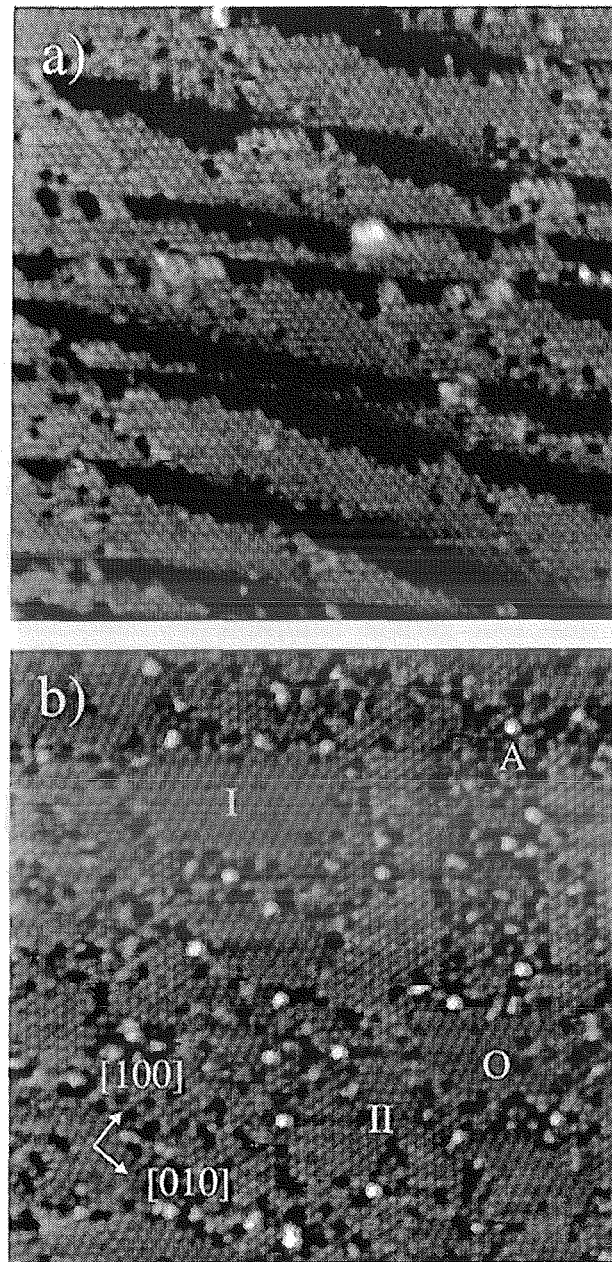


Abbildung 7.11: STM-Bilder nach 0,25 (a) und 1,0 L (b) $\text{O}_2/\text{CoGa}(001)$ ($360 \times 360 \text{ \AA}^2$); $I_t = 0,7 \text{ nA}$, $U_t = 1,28 \text{ V}$.

gezeigt, ist die reine Fläche stark rekonstruiert und im wesentlichen geordnete $c(2 \times 4)$ -Domänen. An den Domänengrenzen findet man eine hohe Defektdichte durch Fehlordnungen und Ga-Adatome. Diese Defekte stellen reaktive

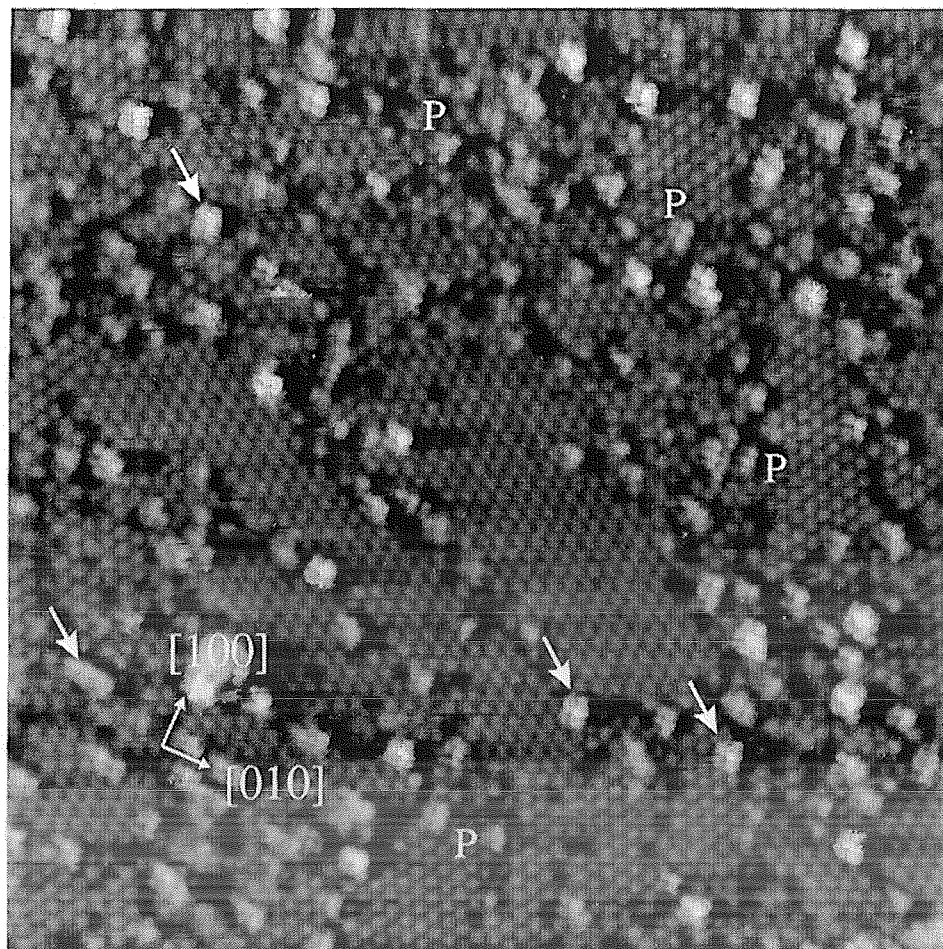


Abbildung 7.12: STM-Bild nach 2 L O₂/CoGa(001) ($360 \times 360 \text{ \AA}^2$); $I_t = 0,7 \text{ nA}$, $U_t = 1,28 \text{ V}$.

Zentren der Sauerstoffadsorption dar, da sie eine geringere Bindungsenergie haben, als die perfekt eingebauten Ga-Atome der $c(2 \times 4)$ -Struktur. Die Distanz der zwei nach der Adsorption auseinanderfliegenden O-Atome ist mit ca. $80 \text{ \AA}$ etwa gleich der Ausdehnung der Domänen. Daher ist die Wahrscheinlichkeit hoch, daß die Sauerstoffatome von den Defektstellen eingefangen werden können.

Nach einer Begasungsmenge von $\geq 1 \text{ L}$ Sauerstoff ändert sich das Aussehen der Tunnelbilder. Bild 7.12 (nach 2 L) zeigt neue Erscheinungen, bestehend aus hellgrau abgebildeten Spots, die meist paarweise auftreten (in den Bildern mit P markiert). Vereinzelt ist diese Struktur auch schon in

Abb. 7.11, Bild b) zu sehen. Da bei gleicher Bedeckung in den EEL-Spektren die Verluststruktur des amorphen Ga_2O_3 zu wachsen begann, kann die grau abgebildete Struktur den Nukleationskeimen des am- Ga_2O_3 zugeordnet werden. Eine Zuordnung der hellen Spots der Paare zu Ga- oder O-Atomen ist nicht möglich, da die elektronische Struktur von am- Ga_2O_3 nicht bekannt ist. Die Paare bilden z. T. auch vierer- oder sechser-Konfigurationen (s. Pfeilmar-

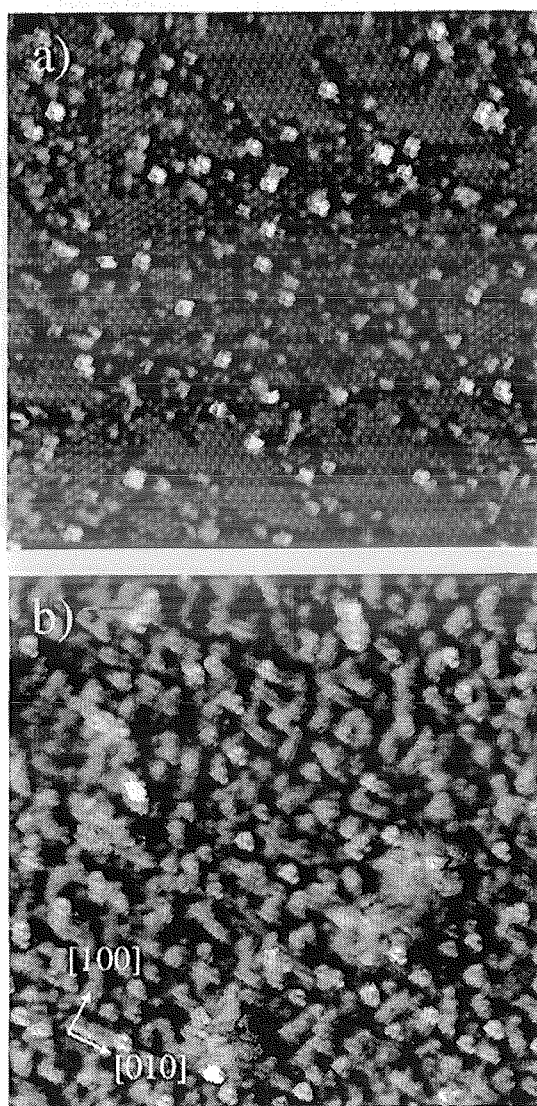


Abbildung 7.13: STM-Bilder nach 3 (a) und 25 L (b) $\text{O}_2/\text{CoGa}(001)$ ($360 \times 360 \text{ \AA}^2$); $I_t = 0,7 \text{ nA}$, $U_t = 1,28 \text{ V}$.

kierungen). Mit steigender Bedeckung nimmt die Zahl der grau abgebildeten Strukturen immer mehr zu. Bild a) in Abb. 7.13 zeigt die CoGa(001)-Fläche nach einer Begasungsmenge von 3 L O₂. Die intakten c(2 × 4)-Domänen werden von den Rändern ausgehend immer mehr zerstört. Ab einer Begasung von ca. 5 L werden auch tiefere Schichten der Oberfläche betroffen. Nach 25 L (Bild b) in Abb. 7.13) ist die Oberfläche völlig zerstört. Es ist kein Bereich der intakten Fläche mit c(2 × 4)-Domänen mehr zu sehen. Die Tunnelbilder bei höheren Bedeckungen zeigen das Ergebnis der massiven Umordnungen der Atome, die zur Bildung des am-Ga₂O₃ notwendig sind. Dabei werden Ga-Atome an die Oberfläche gezogen, um mit den chemisorbierten Sauerstoff-Adatomen das am-Ga₂O₃ zu bilden. Die Fläche weist keine langreichweitige Ordnung auf, in Übereinstimmung mit dem beobachteten diffusen LEED-Bild (s. o.). Allerdings ist deutlich eine lokale Anordnung der Oxidinseln zu sehen. Die Paarstrukturen sind entlang der [100] bzw. [010]-Richtung orientiert. Dies zeigt sich schon deutlich nach einer Begasung von 2 L in Abb. 7.12. Diese Vorzugsorientierung der Ga₂O₃-Nuklationskeime wird vom Substrat vorgegeben, da eine langreichweitige Wechselwirkung wegen der gehinderten Diffusion der am-Ga₂O₃-Keime ausgeschlossen werden kann.

7.3 Präparation und Charakterisierung des Systems β – Ga₂O₃/CoGa(001)

Wie in Abschnitt 5.2 gezeigt, bildet sich auf NiAl(001) nach Anlassen der mit Sauerstoff bedeckten Probe auf höhere Temperaturen ein wohlgeordneter Al₂O₃-Film. In diesem Abschnitt wird gezeigt, daß sich auch auf der CoGa(001)-Fläche wohlgeordnete Oxidfilme präparieren lassen. Es wird gezeigt, daß das System Ga₂O₃/CoGa(001) ein ideales Modellsystem für dünne Oxidfilme auf Metalle darstellt. Es war insbesondere möglich, an diesem System zahlreiche STM-Messungen durchzuführen. Es gibt nur sehr wenige Arbeiten mit STM-Untersuchungen an Oxiden oder anderen Isolatoren. Dabei ist die Hauptschwierigkeit, daß man zur Durchführung der STM-Messungen auf ein leitendes Substrat angewiesen ist. Um einen Tunnelstrom zu erhalten, sind ultra-dünne Filme der entsprechenden isolierenden Materialien verwendet worden. Auf diese Weise konnten STM-Messungen an den Systemen CaF₂/Si(111) [110], NiO/Ni(001) [111], Al₂O₃/NiAl(110) [112, 113], MgO/Mo(001) [114] und Cr₂O₃/Cr(110) [115] durchgeführt werden. Auf die

Frage der Interpretation der so erhaltenen Tunnelbilder wird weiter unten genauer eingegangen. Auch an Ga_2O_3 -Filmen wurden schon STM Messungen durchgeführt [116, 117]. Die dabei untersuchten Filme waren jedoch nicht geordnet, sondern es handelte sich um polykristallin abgeschiedene Ga_2O_3 -Schichten, die in den STM-Bildern bis zu ca. 300 Å hohe Korruptionen zeigten.

Bei Raumtemperatur bildet sich nach Oxidation auf der reinen CoGa(001)-Fläche ein amorpher Ga_2O_3 -Film, der im LEED ein diffuses Bild zeigt (Abschnitt 7.2). Die Probe wurde nun schrittweise auf höhere Temperaturen angelassen und jeweils das LEED-Bild beobachtet. Nach Heizen auf 550 K zeigt die Probe im LEED die in Abb. 7.14 a) gezeigte Reflexstruktur. Im Bild und im Schema der Reflexe (b) sind die Positionen der (1,0)- und (0,1)-Substratreflexe gekennzeichnet. Das Beugungsbild kann als (2×1) -Struktur in zwei Domänen identifiziert werden. Die Schärfe der Spots in Abb. 7.14 zeigt an, daß der gewachsene Film sehr gut geordnet ist und große Domänen aufweist. Die besten LEED-Bilder wurden erzielt, indem die Probe direkt bei 550 K mit ca. 500 L ($p_{\text{O}_2} \approx 1 \times 10^{-7}$ mbar) oxidiert wurde. In Abb. 7.15 ist ein Augerspektrum der so präparierten Schicht gezeigt. Neben den Co-

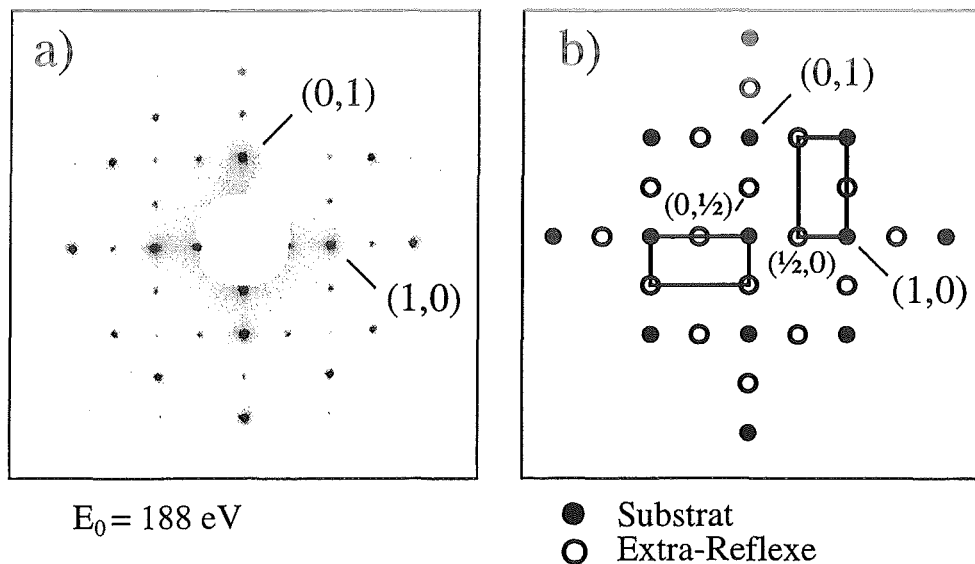


Abbildung 7.14: LEED-Bild der wohlgeordneten $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{CoGa}(001)$ -Schicht nach Anlassen der sauerstoffbedeckten Oberfläche auf 550 K (a) und Schema der Reflexe (b).

und Ga-Linien ist zusätzlich der O-KLL-Übergang bei 503 eV zu sehen. Die relative Intensität der Sauerstoff- zur Kobaltlinie beträgt $I_{\text{O}}/I_{\text{Co}} = 1,44$. Im Spektrum sind keine Signale von Verunreinigungen zu sehen.

Der Übergang von am-Ga₂O₃ zu der geordneten Phase wurde auch mit EELS verfolgt. Abb. 7.16 zeigt ein EEL-Spektrum nach Oxidation der Probe bei 550 K mit 500 L O₂ analog zu der bei den LEED-Messungen verwendeten Präparation. Die Schärfe der Verluste und das hohe Signal-zu-Rausch-Verhältnis zeigen wieder eine sehr gute Ordnung der Schicht an. Das Spektrum zeigt vier intensive Verluste bei 305 (ν_1), 455 (ν_2), 645 (ν_3) und 785 cm⁻¹ (ν_4). Auf der Gewinnseite sind Phononvernichtungsprozesse zu erkennen mit den entsprechenden Moden bei -785 ($-\nu_4$), -455 ($-\nu_3$) und -305 cm⁻¹ ($-\nu_1$). Außerdem sind Mehrfachverluste bei 1100 ($\nu_2 + \nu_3$), 1240 ($\nu_2 + \nu_4$) und 1570 cm⁻¹ ($\nu_4 + \nu_4$) zu sehen. Zusätzlich zu den erwähnten Moden zeigt das EEL-Spektrum noch einen Verlust bei 220 cm⁻¹. Dieser führt durch Kombination mit ν_4 zu dem Mehrfachverlust bei 905 cm⁻¹.

Wie in Kapitel 4 dargestellt wurde, bildet das Ga₂O₃ im wesentlichen eine metastabile α - und die stabile β -Modifikation. Von diesen beiden ist nur die β -Phase mit der im LEED beobachteten (2×1)-Struktur vereinbar.

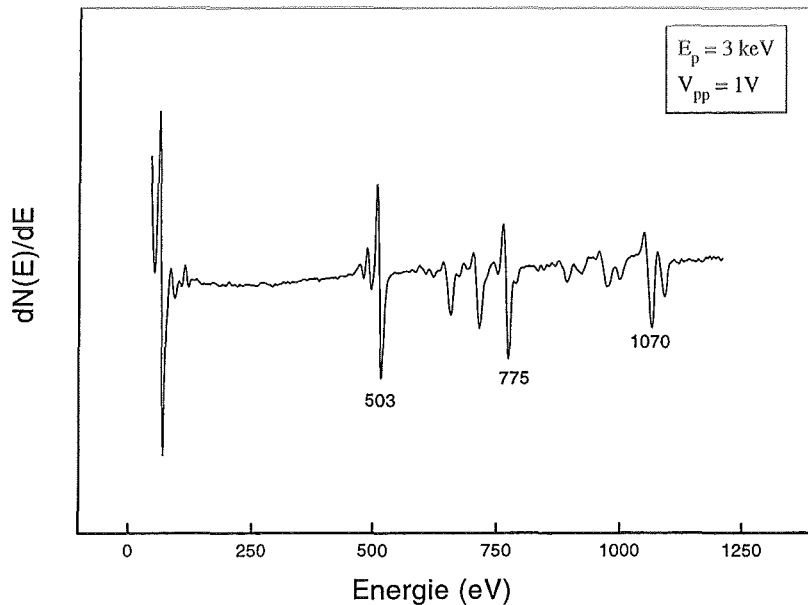


Abbildung 7.15: Auger-Spektrum einer mit 500 L O₂ bei 550 K und $p_{\text{O}_2} \approx 1 \times 10^{-7}$ mbar oxidierten CoGa(001)-Schicht.

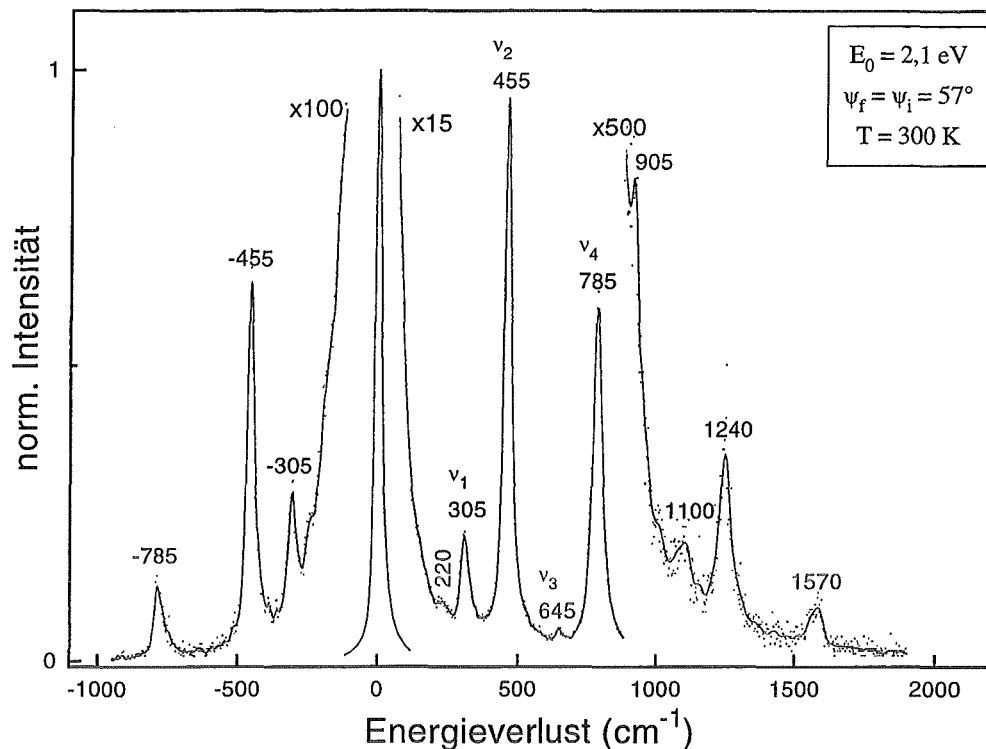
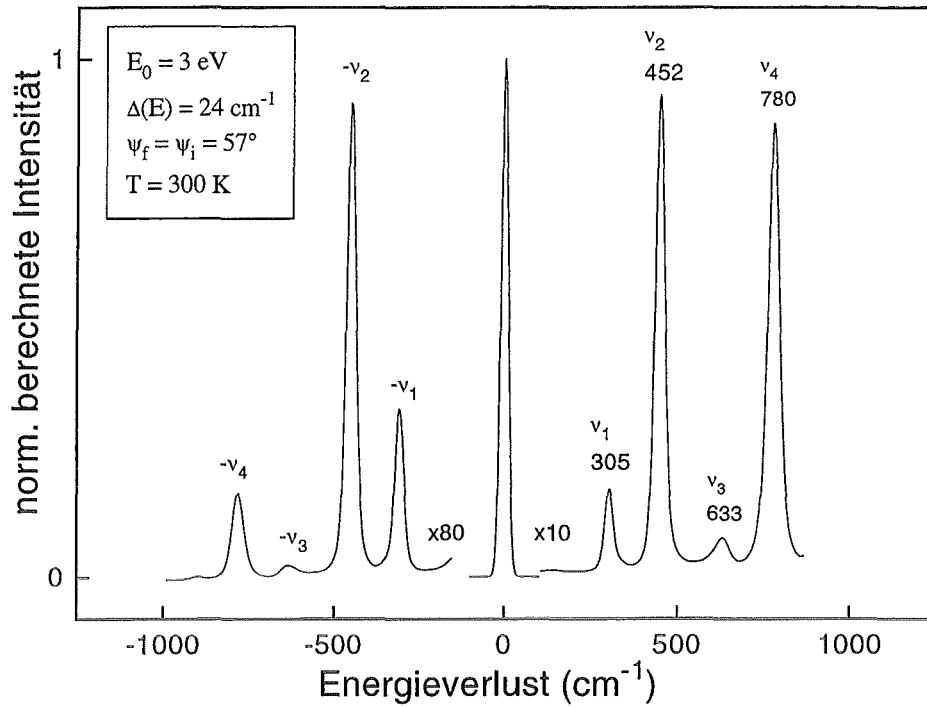


Abbildung 7.16: EEL-Spektrum der wohlgeordneten β -Ga₂O₃/CoGa(001)-Schicht.

Während α -Ga₂O₃ eine hexagonale Korund-Struktur hat, paßt das β -Ga₂O₃ hervorragend auf die Struktur der Unterlage. Die Fehlpassung beträgt entlang $a(\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3)$ 5 % ($a_{\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3} = 3,04 \text{ \AA}$; $a_{\text{CoGa}} = 2,88 \text{ \AA}$) und sogar nur 0,7 % entlang $b(\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3)$ ($b_{\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3} = 5,80 \text{ \AA}$; $2a_{\text{CoGa}} = 5,76 \text{ \AA}$). Um die Zuordnung der Oxidschicht als β -Ga₂O₃ zu unterstützen, wurden EEL-Spektren auf Basis der dielektrischen Theorie berechnet und mit dem gemessenen Spektrum verglichen. Für Ga₂O₃ fehlen einige IR-Parameter zur einfachen Durchführung der Simulationsrechnungen. Lediglich die Werte für die transversal-optischen Phononen [118], für ϵ_0 und für ϵ_∞ [119] sind aus der Literatur bekannt. Es wurde versucht, auf Basis dieser Angaben die Parameter an die gemessenen EEL-Spektren anzupassen. In Abb. 7.17 ist das Ergebnis einer Rechnung mit den in Tabelle 7.1 gegebenen Oszillatorparametern dargestellt. Dabei wurde eine Schichtdicke von 15 Å angenommen und als metallische Unterlage, wegen des Fehlens entsprechender Daten für CoGa, die Legierung NiAl eingesetzt. Das berechnete Spektrum zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den ge-



Abbildungung 7.17: Berechnetes EEL-Spektrum einer $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Me}$ -Schicht unter Verwendung der in Tab. 7.1 angegebenen Oszillatorparametern.

	$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Me}$	Ga_2O_3 [118]	Ga_2O_3 [119]
$\omega_{\text{TO},1}$	280 cm^{-1}	305 cm^{-1}	–
$\omega_{\text{TO},2}$	360 cm^{-1}	364 cm^{-1}	–
$\omega_{\text{TO},3}$	620 cm^{-1}	450 cm^{-1}	–
$\omega_{\text{TO},4}$	690 cm^{-1}	663 cm^{-1}	–
ϵ_0	9,57	–	9,93
ϵ_∞	3,6	–	3,61
Me: (NiAl): $\omega_p = 7,4 \text{ eV}$, $\gamma = 0,03$ [71]			

Tabelle 7.1: Oszillator-Parameter, die für das berechnete Spektrum (Abb. 7.17) einer $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schicht auf einer metallischen Unterlage benutzt wurden.

messenem Spektrum. Alle Moden werden hinsichtlich Frequenz und relativer Intensität gut reproduziert. Die eingesetzten Werte für die $\omega_{\text{TO},n}$, und für ϵ_0

bzw. ϵ_∞ stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Lediglich für ν_3 mußte eine höhere Frequenz angenommen werden. Dagegen konnte auf Basis der fünf für Co_3O_4 angegebenen Phononfrequenzen [118] das Spektrum der $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schicht auf CoGa (Abb. 7.16) nicht reproduziert werden. Das Spektrum der $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schicht zeigt eine sehr große Ähnlichkeit mit dem Spektrum der isomorphen $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(001)$ -Struktur (Abb. 5.13, S. 52). Beide Spektren zeigen vier intensive, für ionische Schichten typische FK-Moden. Die Frequenzen der Verluste der $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{CoGa}(001)$ -Schicht sind gegenüber den Frequenzen der $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(001)$ -Schicht um 55 bis 150 cm^{-1} zu tieferen Frequenzen verschoben: $\nu_1(\theta\text{-Al}_2\text{O}_3) = 420 \rightarrow \nu_1(\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3) = 305$, $\nu_2(\theta\text{-Al}_2\text{O}_3) = 605 \rightarrow \nu_2(\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3) = 455$, $\nu_3(\theta\text{-Al}_2\text{O}_3) = 720 \rightarrow \nu_3(\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3) = 645$ und $\nu_4(\theta\text{-Al}_2\text{O}_3) = 900 \rightarrow \nu_4(\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3) = 785\text{ cm}^{-1}$. Diese Frequenzverschiebung ergibt sich aus der größeren Masse des Ga (Masse 70) gegenüber der des Al (Masse 27). Eine einfache Frequenzabschätzung mittels reduzierter Massen unter Annahme kollektiver Ga-O bzw. Al-O-Schwingungen ergibt für die beiden hochfrequenten Verluste Werte von 632 und 790 cm^{-1} . Diese stimmen sehr gut mit den beobachteten Werten (645 bzw. 785 cm^{-1}) überein. Die berechneten Werte für die niederfrequenten Moden sind mit 368 und 531 cm^{-1} höher als die gemessenen Werte mit 305 und 455 cm^{-1} . Es kann daher angenommen werden, daß bei diesen Schwingungen eine größere Beteiligung der Ga-Atome vorliegt. Die Moden des $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Spektrums zeigen eine andere Verteilung der relativen Intensitäten als die Spektren der $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Filme. Während bei den $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Filmen die hochfrequente ν_4 -Mode die intensivste Mode ist, zeigt bei den $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Spektren die Mode bei 455 cm^{-1} (ν_2) die größte Intensität. Die relative Verlustintensität der übrigen Moden ist hingegen ähnlich. Eine mögliche Erklärung könnte auch in den unterschiedlichen Massenverhältnissen zu suchen sein, die bei den Phononenschwingungen zu geänderten Resonanzbedingungen führen. Für die Zuordnung der tieffrequenten Mode gilt die gleiche Argumentation, wie sie bei der Diskussion der Mode bei 290 cm^{-1} im Spektrum des $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf Seite 54 geführt wurde. Auf Grund des Vergleichs der Spektren des Al-Oxids und des Ga-Oxids kann die Mode einer vorher in IR-Messungen nicht beobachteten Schwingung der Oxidschichten zugeordnet werden.

Um die Bandlücke der $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{CoGa}(001)$ -Schicht zu bestimmen, wurden EELS Messungen mit einem Scan-Bereich bis 10 eV durchgeführt (Abb. 7.18). Die intensiven Moden im niederenergetischen Bereich sind die oben diskutierten, intensiven FK-Moden. Das Spektrum zeigt weiterhin eine

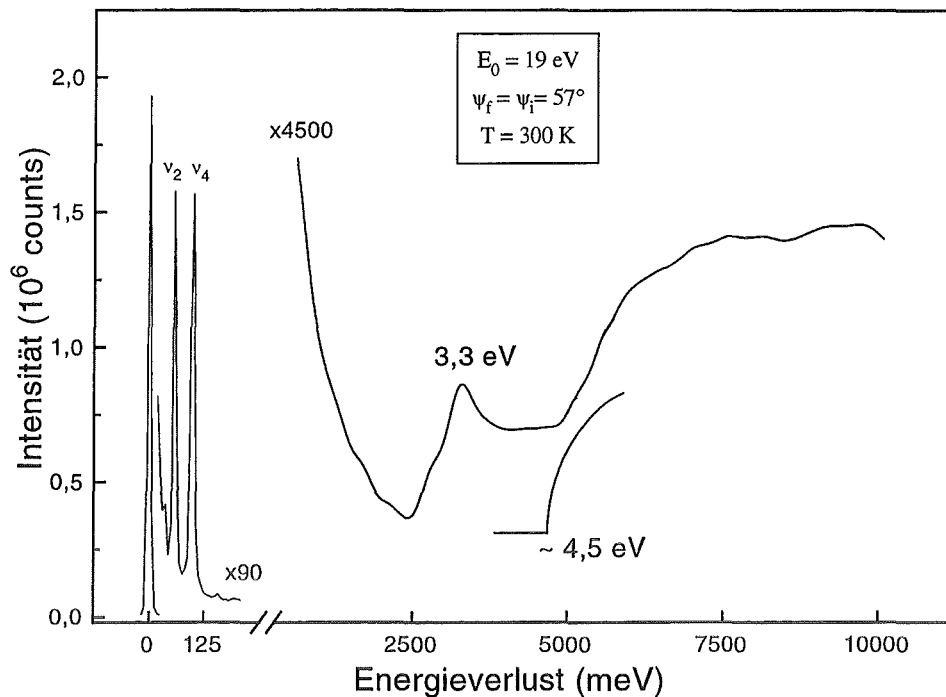


Abbildung 7.18: EEL-Spektrum der elektronischen Anregungen der $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{CoGa}(001)$ -Schicht. Die Bandlücke zeigt sich durch die breite Verluststruktur, die bei ca. 4,5 eV beginnt.

breite Verluststruktur, die bei ca. 4,5 eV beginnt. Die Struktur wird durch Elektronen verursacht, die vom Valenz- ins Leitungsband angeregt werden und kann als Energielücke des Ga_2O_3 -Films identifiziert werden. Der gemessene Wert für die Energielücke stimmt gut mit dem Literaturwert für kristallines Ga_2O_3 von $E_g = 4,4$ eV [120] überein. Im Spektrum der Abb. 7.18 sind außerdem noch Zustände innerhalb der Bandlücke zu sehen. Bei ca. 3,3 eV liegt ein relativ intensives Maximum mit einer breiten Schulter zu höheren Energien. Der starke Intensitätsabfall bis ca. 1,3 eV ist ein Indiz, daß sich auch in diesem Energiebereich Zustände befinden. Der Ursprung dieser Bandlückenzustände ist, ähnlich wie bei den für $\text{AlN}/\text{NiAl}(001)$ bzw. $\text{NiAl}(111)$ nicht eindeutig geklärt. Ursache könnten die auf Seite 82 erwähnten MIGS, tiefe Störstellen oder Oberflächenzustände sein.

Im folgenden werden STM-Messungen an den $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten vorgestellt. Diese bestätigen, daß die Schicht, wie aus den LEED- und EELS-Messungen erwartet, hervorragend geordnet ist. Die Bilder der Abb. 7.19

zeigen STM-Bilder von verschiedenen β -Ga₂O₃-Schichten mit einem Bild-Ausschnitt von $5800 \times 4500 \text{ \AA}^2$ (a)) bzw. $2900 \times 2900 \text{ \AA}^2$ (b,c)). Die Bilder zeigen mehrere Lagen des wohlgeordneten β -Ga₂O₃-Films. Die Filme sind sehr glatt, so daß in den Tunnelbildern höchsten drei bis vier Lagen des Oxids zu sehen waren. Die Stufenkanten des Oxids sind extrem scharf. Sie verlaufen ausschließlich entlang der [100]- bzw. [010]-Richtungen. Eine Höhenauswertung der Kanten ergab einen Wert für die Stufenhöhe von ca. 1,95

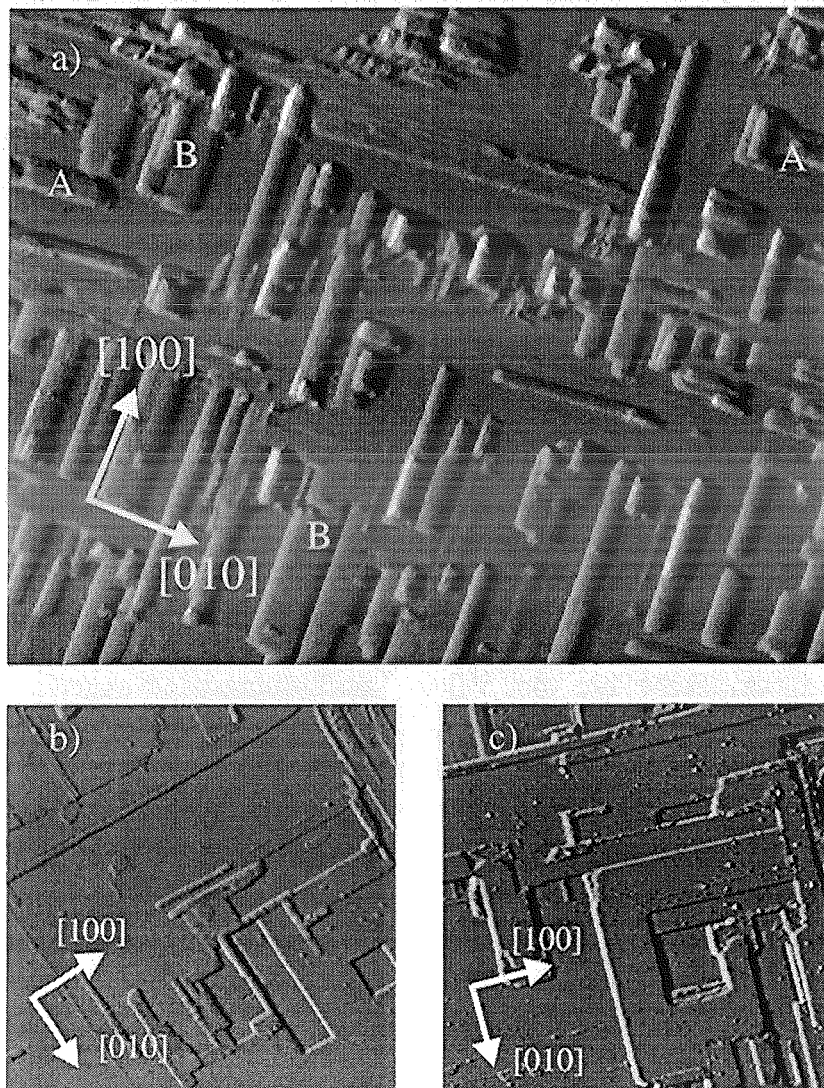


Abbildung 7.19: STM-Bilder der β -Ga₂O₃-Schicht mit großen Bild-Ausschnitten von $5800 \times 4500 \text{ \AA}^2$ (a)) bzw. $2900 \times 2900 \text{ \AA}^2$ (b,c)); $I_t = 2,9 \text{ nA}$, $U_t = 1,6 \text{ V}$.

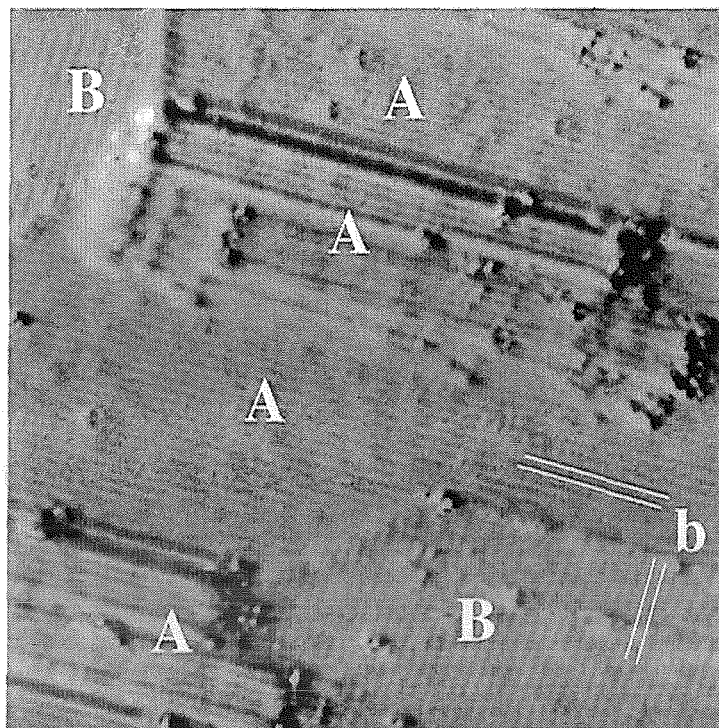
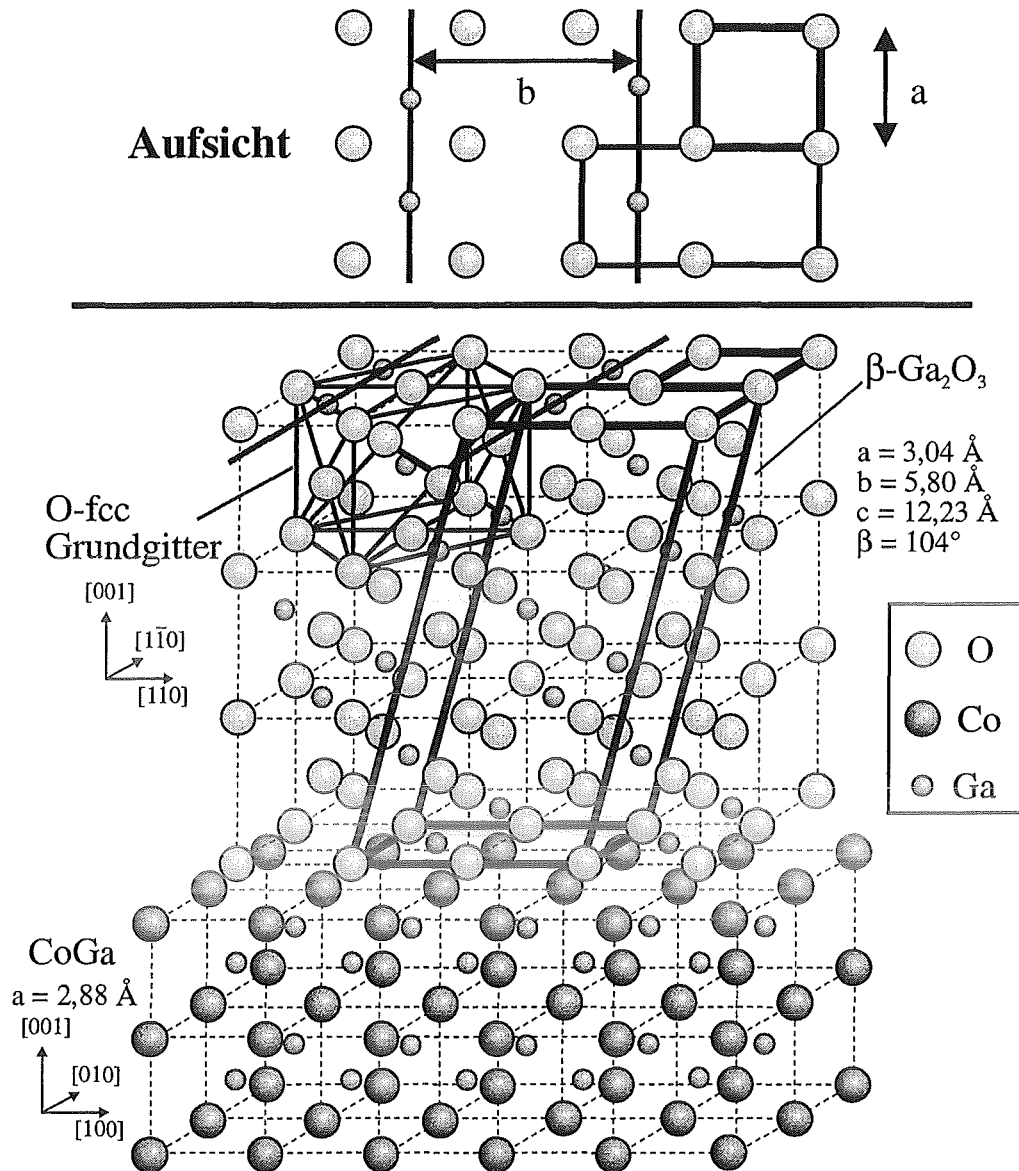


Abbildung 7.20: STM-Bild der $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schicht mit einem Bild-Ausschnitt von $360 \times 360 \text{ \AA}^2$; $I_t = 0,9 \text{ nA}$, $U_t = 1,3 \text{ V}$.

$\text{\AA}$, was dem Abstand der einzelnen Sauerstofflagen im Oxid entspricht. Die Terrassen haben meist eine rechteckige Form und sind bis zu $1000 \text{ \AA}$ groß. In Übereinstimmung mit der in den LEED-Bildern gefundenen (2×1) -Struktur in zwei Domänen findet man für die Terrassen die zwei Vorzugsrichtungen $[100]$ und $[010]$. Auf den Terrassen ist die Oberfläche atomar glatt. Abb. 7.20 zeigt ein Tunnelbild mit einem Ausschnitt von $360 \times 360 \text{ \AA}^2$. Auf den Terrassen kann man eine Streifenstruktur erkennen, der Abstand dieser Streifen beträgt $5,9 \pm 0,2 \text{ \AA}$. Dies stimmt sehr gut mit dem Gitterparameter b des $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ überein. Auf Grund der STM- und LEED-Ergebnisse kann nun das in Abb. 7.21 gezeigte Realraummodell der $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{CoGa}(001)$ -Struktur für eine Domänenrichtung aufgestellt werden. Das Modell zeigt eine Höheneinheit des $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ($= 12,23 \text{ \AA}$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Ga^{3+} -Ionen in Oktaederlückenbesetzung gezeigt. Die Atom- bzw. Ionenradien sind außerdem nicht maßstabsgerecht. Wie im Kap. 4 gezeigt, besteht die Struktur des $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ aus einem Sauerstoff-fcc-Grundgitter, in das

Abbildung 7.21: Realraummodell der $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{CoGa}(001)$ -Struktur.

die Ga^{3+} -Ionen Oktaeder- bzw. Tetraederplätze besetzen. Das Sauerstoff-fcc-Gitter ist oben links im Modell eingezeichnet. Die Besetzungswahrscheinlichkeit der einzelnen Plätze bestimmt dann die Kristallstruktur des Oxids. An dem Modell wird deutlich, daß das O-fcc-Grundgitter senkrecht zur Oberfläche, mit der $[110]$ -Richtung des fcc-Gitters entlang der $[100]$ -Richtung des CoGa (bzw. $[010]$ für die zweite Domäne) aufwächst. Die monokline Struktur

des Oxids ergibt sich ausschließlich durch die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Oktaeder- und Tetraederplätze. Die im Modell gezeigte Beziehung der Richtungen der Strukturen entspricht der bekannten Bain-Relation zwischen fcc- und bcc-Strukturen:

$$(001)_{\text{O-fcc-Gitter}} \parallel (001)_{\text{CoGa}} \quad \text{und} \quad [110]_{\text{O-fcc-Gitter}} \parallel \begin{cases} [100]_{\text{CoGa}} \text{ bzw.} \\ [010]_{\text{CoGa}} \end{cases}$$

Die $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schicht wächst epitaktisch auf der $\text{CoGa}(001)$ -Oberfläche auf. In der Aufsicht ist die (2×1) -Struktur zu erkennen, die durch die Einheitszelle des $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ gebildet wird. In den STM-Bildern zeigte sich, daß die gesamte Oberfläche von dem Oxid bedeckt wurde, und das CoGa -Substrat nicht mehr sichtbar war. Die (2×1) -Symmetrie könnte daher auch als (1×1) -Struktur des Oxids bezeichnet werden. Die Streifenstruktur in den STM-Bildern im Abstand von $b = 5,8 \text{ \AA}$ wird durch Ga-Atome verursacht, die in jeder Sauerstofflage Reihen mit einem Abstand von b bilden. Diese Reihen führen zu einer lokalen Änderung der Zustandsdichten an der Oberfläche und damit zu einer Variation des Tunnelstroms. Die einzelnen Sauerstofflagen haben einen Abstand von $1,52 \text{ \AA}$ und werden von einem quadratischen Gitter aus O-Atomen mit einer Gitterkonstante von $a_{\text{O-fcc}} = a(\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3) = 3,04 \text{ \AA}$ gebildet. An einigen Schichten ist es gelungen, diese Struktur atomar aufzulösen. Das Bild a), Abb. 7.22 zeigt einen Ausschnitt von $180 \times 180 \text{ \AA}^2$. Das quadratische Sauerstoffgitter ist deutlich zu erkennen. Weiterhin ist ein Stufenkante des Oxids zu sehen, die entlang der $[010]$ -Richtung verläuft. Im untenstehenden Bild b) ist die atomare Struktur des Oxids in einem Ausschnitt von $90 \times 22 \text{ \AA}^2$ gezeigt.

Es stellt sich die Frage, inwieweit die gezeigten Strukturen in den Tunnelbildern eindeutig dem Oxid zugewiesen werden können. In Untersuchungen an anderen Schichtsystemen mit großer Bandlücke wurde vermutet, daß die STM-Messungen eher eine Abbildung der Substrat-Film-Grenzschicht darstellen, als daß sie die Struktur der Film-Oberfläche wiedergeben [112, 113, 121, 122]. Dabei wird angenommen, daß die Elektronen durch den isolierenden Film in das metallische Substrat tunneln. Die isolierende Schicht führt lediglich zu einer Modulation des Tunnelstroms. Im Gegensatz dazu konnte die Oberfläche von MgO ($E_G = 7,9 \text{ eV}$) mit einer Tunnelspannung von 3 V [114] abgebildet werden. Unter der Annahme, daß das Fermi-Niveau in der Mitte der Bandlücke E_g liegt, müßte man, um in Zustände der isolierenden Schicht tunneln zu können, mindestens eine Spannung von $E_g/2$ anlegen. Die Bandlücke des $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ beträgt $\approx 4,4 \text{ eV}$, d. h.

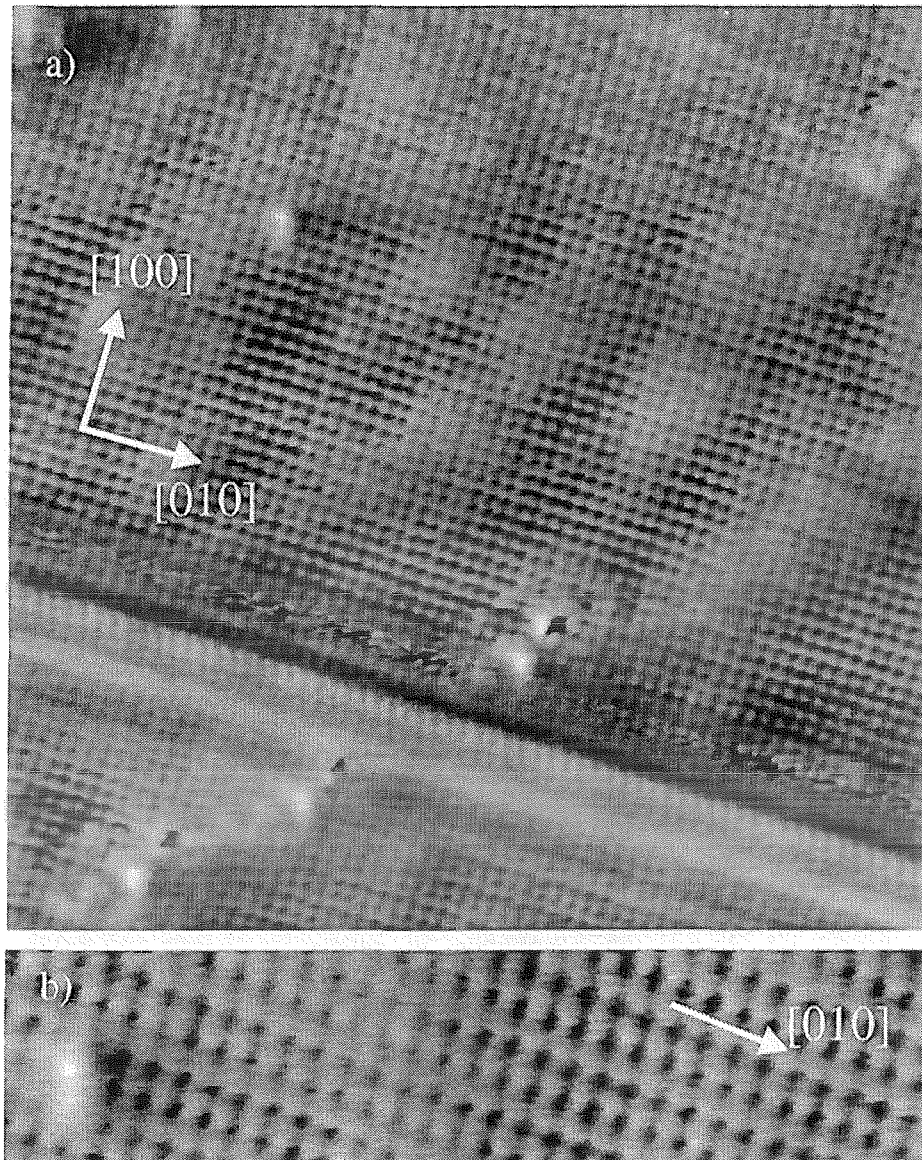


Abbildung 7.22: STM-Bilder der $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schicht mit atomarer Auflösung. Oben (a) ist ein Ausschnitt von $180 \times 180 \text{ \AA}^2$ und unten (b) ein Ausschnitt von $90 \times 22 \text{ \AA}^2$ gezeigt; $I_t = 0,8 \text{ nA}$, $U_t = 1,22 \text{ V}$.

man müßte mindestens mit einer Tunnelspannung von $2,2 \text{ eV}$ messen, um das Oxid abbilden zu können. Alle oben gezeigten Tunnelbilder wurden jedoch mit einer Spannung von $U = 1,2 - 1,6 \text{ V}$ und einem Strom von $I_t = 0,8 - 3,2 \text{ nA}$ aufgenommen, da sich bei diesen Werten die stabilsten Tunnelbedingungen

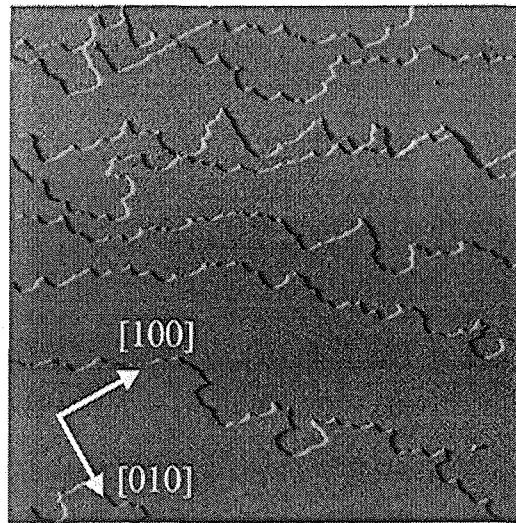


Abbildung 7.23: Nicht ausgeheilte Stufen der $\text{CoGa}(001)$ -Oberfläche nach der Desorption der Oxidschicht. $I_t = 0,8 \text{ nA}$, $U_t = 1,7 \text{ V}$.

ergaben. Dabei wurde an der Spitze eine positiver Spannung angelegt, d. h. es wurde aus besetzten Zuständen des Oxids in unbesetzte Zustände der Spitze getunnelt. In den EELS-Messungen der elektronischen Struktur (s. Abb. 7.18) wurden Zustände innerhalb der Bandlücke bei ca. $3,3 \text{ eV}$ gefunden. Unter der Annahme, daß diese Zustände $1,1 \text{ eV}$ über der Valenzbandkante liegen, ergäbe sich ein Abstand zum Fermi-niveau von etwa $1,1 \text{ eV}$. Dies stimmt gut überein mit den bei den STM-Messungen eingestellten Tunnelspannungen. Es kann also vermutet werden, daß die Bandlückenzustände dafür verantwortlich sind, daß auch bei Tunnelspannungen $U < E_g/2$ die Oxidschicht abgebildet werden kann.

Wird die Probe weiter auf höhere Temperaturen geheizt, so nimmt die Intensität des Verluststruktur im EELS ab. Anlassen der oxidbedeckten Probe auf $T > 900 \text{ K}$ führt zur Desorption der Oxidschicht und zur Wiederherstellung der reinen Fläche. Bei zu niedrigen Temperaturen, bzw. nicht ausreichenden Heizdauern findet man die in Abb. 7.23 gezeigten Stufenkantenform. Das Bild zeigt die reine Fläche nach einer Oxidation und anschließender Desorption der Oxidschicht. Die Stufenkanten zeigen nicht den glatten Verlauf der in Abb. 7.3 gezeigten Bilder. Stattdessen zeigen sie eine gezackte Struktur. Man erkennt eindeutig die Vorzugsrichtungen $[100]$ und $[010]$. Dies ist ein Ergebnis der präferentiellen Oxidation an den Stufenkanten entlang der $[100]$ bzw.

[010]-Richtungen. Durch längeres Heizen konnten die Stufenkanten ausgeheilt und eine glatte Kantenform erzielt werden.

Kapitel 8

GaN-Schichten auf CoGa(001)

Wie in Kapitel 4 beschrieben, zählt GaN zu den III-V-Nitrid-Halbleitern, die ein großes Anwendungspotential in optoelektronischen Bauelementen haben. Es ist daher von großem Interesse, die Bildungsmechanismen von GaN und dessen oberflächenspezifische Eigenschaften zu untersuchen. Wie in Kapitel 6 gezeigt, kann auf NiAl ein wohlgeordneter AlN-Film durch Adsorption von Ammoniak und anschließendem Anlassen der Probe präpariert werden. Durch die thermische Zersetzung des NH_3 wird auf der Oberfläche atomarer Stickstoff deponiert, der mit dem Al aus der Legierung zu AlN reagiert. CoGa besteht wie NiAl aus einem Übergangsmetall (Ni, Co) und einem Element der Gruppe III (Al, Ga). Es sollte daher möglich sein, durch Deposition von Stickstoff GaN zu bilden. In ähnlicher Vorgehensweise wie bei der Präparation der AlN-Schichten auf NiAl wurde versucht, durch Adsorption von Ammoniak und dessen thermischer Zersetzung, GaN-Schichten auf CoGa-Oberflächen zu präparieren. Im folgenden Kapitel werden Ergebnisse dieser Messungen für die CoGa(001)-Oberfläche präsentiert.

8.1 Thermische Zersetzung von NH_3 auf CoGa(001)

Analog zur Prozedur bei der Zersetzung von Ammoniak auf NiAl (s. Kap. 6) wurde zur Herstellung der GaN-Filme Ammoniak bei 80 K adsorbiert und anschließend thermisch zersetzt. In Abb. 8.1 ist eine Serie von EEL-Spektren nach Adsorption von Ammoniak bei 80 K (Spektrum a) und anschließendem schrittweisen Heizen der Probe auf die angegebenen Temperaturen (Spektren

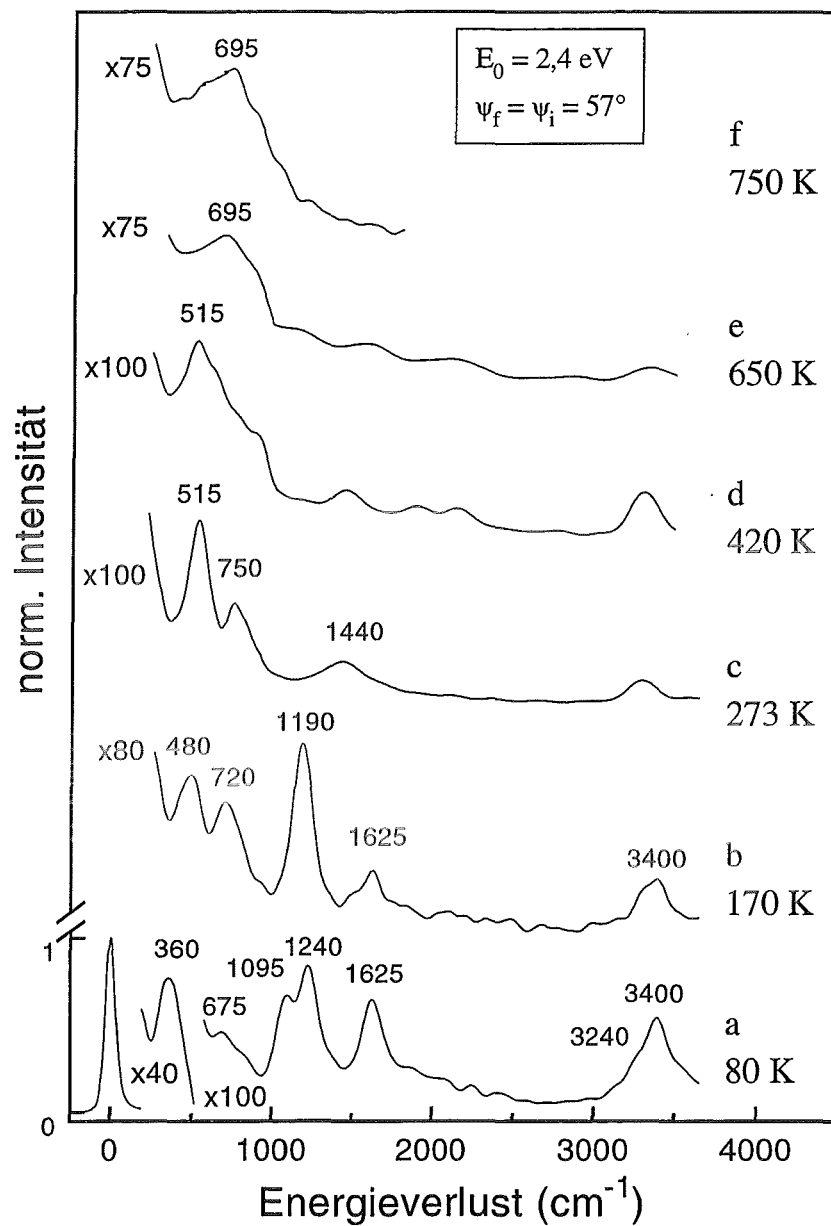


Abbildung 8.1: EEL-Spektren von 2 L NH_3 auf CoGa(001) als Funktion der Anlaßtemperatur.

b-f) wiedergegeben. Die Heizschritte dauerten jeweils eine Minute. Nachdem die Probe wieder auf 80 K abgekühlt war, erfolgten die EELS-Messungen im eingekühlten Zustand. Spektrum a zeigt das typische Spektrum einer Mul-

tilage Ammoniak. Die Zuordnung der Verluste ist analog zu den Spektren der Abb. 6.1 auf Seite 60: Die hochfrequente Struktur mit Verlusten bei 3400 und 3240 cm^{-1} wird von der asymmetrischen und symmetrischen Streck-schwingung ν_{as} bzw. ν_s verursacht. Die entsprechenden Deformationsmoden liegen bei 1625 cm^{-1} (δ_{as}) und 1095 bzw. 1240 cm^{-1} (δ_s). Die δ_s -Mode ist in einen Multilagen- und einen Monolagenbeitrag gespalten. Der Verlust bei 675 cm^{-1} wird der Rocking-Schwingung ρ_r zugeordnet. Ähnliche Frequenzen für ρ_r wurden für $\text{NH}_3/\text{Pt}(111)$ (720 cm^{-1} [85]) und $\text{NH}_3/\text{Cu}(110)$ (570 cm^{-1} [123]) beobachtet. Die Mode bei 360 cm^{-1} wird der Librationsschwingung ν_l zugeordnet. Nach Anlassen der Probe auf 170 K wird ein Verlustspektrum mit fünf Moden (Spektrum b) gefunden. Die Verluste bei 720 ($\nu_{(\text{CoGa-N})}$), 1190 (δ_s), 1625 (δ_{as}) und der breiten Struktur bei 3400 cm^{-1} (ν_s bzw. ν_{as}) zeigen die Adsorption einer Monolage Ammoniak an. Ähnliche Spektren wurden auch für $\text{NH}_3/\text{NiAl}(001)$ nach Heizen auf 150 K gefunden. Zusätzlich ist in Spektrum b ein Verlust bei 480 cm^{-1} zu sehen. Dieser wird der Streck-schwingung von atomarem Stickstoff zugeordnet. Ähnliche Frequenzen wurden auch für andere Substrate gefunden, z. B. $\text{N}/\text{NiAl}(001)$: 465 cm^{-1} [124], $\text{N}/\text{Ni}(111)$: 490 cm^{-1} [82], $\text{N}/\text{Fe}(111)$: 465 cm^{-1} [80]. Die N_{ad} -Mode bei 480 cm^{-1} zeigt, daß ein Teil des Ammoniaks schon bei 170 K zersetzt vorliegt. Spektrum c wurde nach Anlassen der Probe auf 273 K aufgenommen. Es sind vier Verluste bei 515, 750, 1440 und $\approx 3300\text{ cm}^{-1}$ zu sehen. Die intensivsten Verluste sind nun die tieffrequenten Moden bei 515 und 750 cm^{-1} . Die Mode bei 515 cm^{-1} wird einer Schwingung von atomarem Stickstoff zugeordnet, deren Frequenz im Vergleich zu Spektrum b um 35 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben ist. Die Ursache für diese Frequenzverschiebung könnte eine geänderte Adsorptionsgeometrie bzw. Ladungsdichteverteilung des N_{ad} - $\text{CoGa}(001)$ -Komplexes sein. Spektrum c zeigt eine deutliche Reduktion der mit NH_3 -verknüpften Moden. Die symmetrische Struktur der hochfrequenten Mode bei 3300 cm^{-1} ist ein Hinweis für die Adsorption von NH , für das man nur eine hochfrequente Streck-schwingung $\nu(\text{NH})$ erwartet. Die Mode bei 750 cm^{-1} kann der Schwingung vom NH gegen die Unterlage $\nu_{(\text{CoGa-N})}$ zugeordnet werden. Die Deformationsschwingung $\delta(\text{NH})$ ist in Spektrum c bei 1440 cm^{-1} zu sehen. Bei einer endständigen, senkrechten Bindungskonfiguration könnte $\delta(\text{NH})$ nicht beobachtet werden, da dann das Dipolmoment ausschließlich parallel zur Oberfläche orientiert ist. Es wird daher angenommen, daß das NH -Molekül in einer gekippten Adsorptionsgeometrie vorliegt. Die gemessenen Frequenzen für $\text{NH}/\text{CoGa}(001)$ stimmen gut mit den Werten

für NH/Ru(0001) überein: $\nu_{(Ru-N)} = 695$, $\delta(NH) = 1338$ und $\nu(NH) = 3306$ cm^{-1} [125]. Der Wert der Deformationsmode ist allerdings für NH/Ru(0001) um 100 cm^{-1} kleiner. Für $\delta(NH)$ in $(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ru} - \text{NH} - \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5^{5+}$ -Komplexe fand man jedoch auch Werte von 1412 cm^{-1} für $\delta(NH)$ [126]. Nach Heizen der Probe auf 420 K (Spektrum d) wächst zwischen den Moden bei 551 und 750 cm^{-1} eine weitere Mode bei ca. 690 cm^{-1} , so daß sich eine breite Verluststruktur zwischen 500 und 800 cm^{-1} ergibt. Wie in Abschnitt 8.2 dargestellt wird, zeigen GaN-Filme auf CoGa(001) bei 695 cm^{-1} eine typische FK-Mode. Die in Spektrum d neu hinzugekommene Mode bei $\approx 690 \text{ cm}^{-1}$ wird daher der Bildung von GaN zugeordnet. Nach Anlassen der Probe auf 650 K (Spektrum e) findet man im EEL-Spektrum nur noch eine breite Verluststruktur mit einem Maximum bei 695 cm^{-1} . Sowohl die Stickstoffmode bei 515 cm^{-1} als auch die mit adsorbiertem NH verbundenen Schwingungen sind nicht mehr zu sehen. Nach Heizen der ammoniakbedeckten CoGa(001)-Fläche auf 650 K sind alle NH-Spezies desorbiert oder zersetzt. Der atomar adsorbierte Stickstoff hat mit Ga-Atomen der Unterlage unter Bildung von GaN reagiert. Auch nach Heizen auf 750 K (Spektrum f) findet man eine breite Verluststruktur mit einem Maximum bei 695 cm^{-1} . Die breite Struktur in den Spektren e und f wird einem schlecht geordneten GaN-Film zugeordnet.

Um den Zersetzungsmechanismus des Ammoniaks genauer charakterisieren zu können, wurden am System $\text{NH}_3/\text{CoGa}(001)$ TDS-Messungen durchgeführt. Die Desorptionsspektren wurden in einem weiten Temperaturbereich zwischen 80 und 1100 K durchgeführt, was hohe Anforderungen an die Linearität der Heizrate stellt. Die TDS-Messungen wurden meist mit dem Isotop $^{15}\text{NH}_3$ durchgeführt. Abb. 8.2 a) zeigt das Signal der Masse 18 ($^{15}\text{NH}_3$) nach Begasung der CoGa(001)-Fläche mit 2 L $^{15}\text{NH}_3$ bei 80 K. Das Spektrum zeigt zwei Desorptionsspeaks bei 340 und 460 K. Dies steht im Widerspruch zu den EELS-Messungen, die schon im Spektrum c nach Heizen auf 273 K keine ausgeprägten NH_3 -Signale zeigten. Eine Erklärungsmöglichkeit wäre die Bildung von NH_3 auf der Oberfläche aus NH_{ad} und atomar adsorbiertem Wasserstoff. In einem Isotopen-Mischbegasungsexperiment konnte diese These bestätigt werden. Dazu wurden auf der CoGa(001)-Fläche sowohl ND_3 (0,3 L) als auch $^{15}\text{NH}_3$ (0,35 L) adsorbiert und anschließend TDS-Messungen durchgeführt. In Abb. 8.3 sind für die Massen 2 (H_2), 3 (HD), 4 (D_2), 17 (NH_3), 18 ($^{15}\text{NH}_3$ bzw. $^{14}\text{NDH}_2$), 20 (ND_3 bzw. $^{15}\text{NHD}_2$) und 21 ($^{15}\text{ND}_3$) die Partialdruckverhältnisse während der TDS-Messung wiedergegeben. Die Partialdrücke wurden jeweils im Maximum der Spektren gemessen. Das Diagramm zeigt,

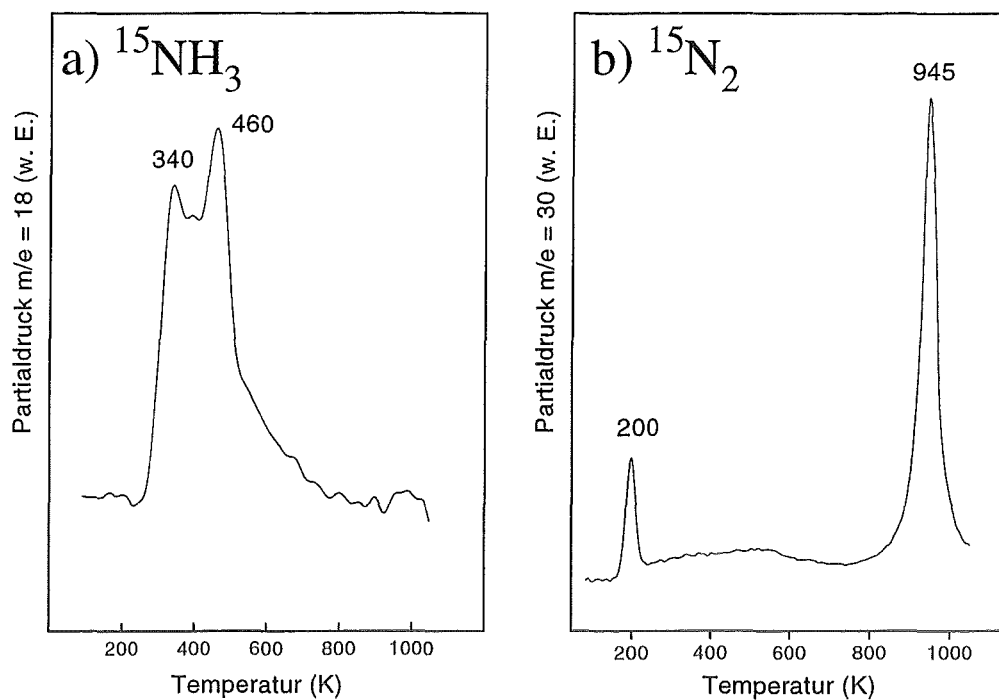


Abbildung 8.2: TD-Spektren von 2 L $^{15}\text{NH}_3/\text{CoGa}(001)$ für $^{15}\text{NH}_3$ (a) und $^{15}\text{N}_2$ (b).

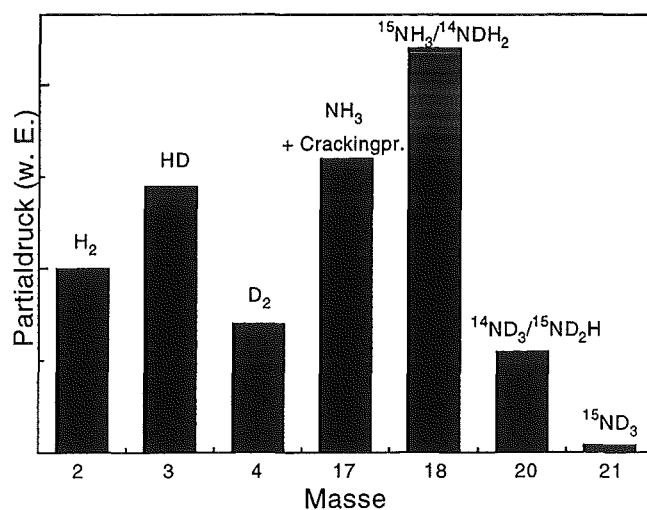
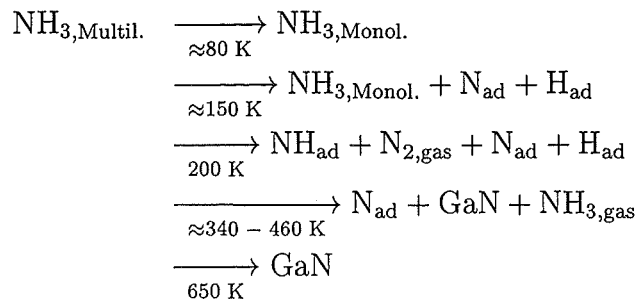


Abbildung 8.3: Partialdruckverhältnisse eines Isotopenmischexperiments nach Adsorption von 0,3 L ND_3 und 0,35 L $^{15}\text{NH}_3$.

daß eine erhebliche Menge der Masse 3, also der Masse des Moleküls HD von der Fläche desorbiert. Dies zeigt, daß die Wasserstoffdesorption rekombinativ aus atomar adsorbiertem Wasserstoff erfolgt, da das HD nur auf der Probe gebildet worden sein kann. Eine Referenzmessung der Partialdruckverhältnisse der zur Verfügung stehenden ND₃ und ¹⁵NH₃ Gasflaschen zeigte keine Signale der Masse 3. In Abb. 8.3 erkennt man außerdem, daß eine kleine Menge ¹⁵ND₃ der Masse 21 desorbiert. Auch diese Masse wurde in den Referenzmessungen nicht gefunden. Das Signal der Masse 21 von ¹⁵ND₃ zeigt eindeutig an, daß der desorbierende Ammoniak auf der Oberfläche rekombinativ aus atomar adsorbiertem Wasserstoff und NH gebildet wird. Dabei ist die Menge des gebildeten ¹⁵ND₃ sehr klein, da der Prozeß der Umverteilung von drei Deuteriumatomen aus dem ND₃ zu einem ¹⁵N-Atom des ¹⁵NH₃ eine kleine Wahrscheinlichkeit besitzt. Die Bildung von ¹⁴NH₃ hat die gleiche Bildungswahrscheinlichkeit. Wegen des Beitrags zahlreicher Crackingprodukte (¹⁵NH₂ und ¹⁴NDH) ist der Partialdruck der Masse 17 jedoch sehr viel höher als der der Masse 21. Auch zum Partialdruck der Masse 18 tragen Crackingpattern (¹⁴ND₂ und ¹⁵NDH) bei.

Das Vorliegen von zwei Desorptionsmaxima für NH₃ läßt sich durch die Annahme von zwei Adsorptionsplätzen des NH mit unterschiedlichen Bindungskonfigurationen erklären. TDS-Messungen an NH₃/CoGa(001) mit höheren Begasungen zeigten in Übereinstimmung mit den EELS-Daten eine Multilagendesorption des Ammoniaks bei ca. 100 K an. Die Spektren der Masse 2 H₂ zeigten eine bei 200 K beginnende, breite Desorptionsstruktur mit Maxima bei ca. 360 und 460 K. Die Desorptionsmaxima bei 340 und 460 K konnten als Crackingprodukt der oben beschriebenen Ammoniakdesorption zugeordnet werden. Der Anfang der breiten Struktur ab 200 K zeigt die Zersetzung der NH₃-Monolage an. Zusammenfassend kann für das System NH₃/CoGa(001) folgendes Zersetzungsschema angegeben werden:



Für die Adsorption und Reaktion von Ammoniak auf CoGa(001) findet

man also ein anderes Verhalten als für $\text{NH}_3/\text{NiAl}(001)$. Dort wurde in den TDS-Messungen für das Ammoniak nur die Multilagendesorption bei 95 K gemessen. Bei höheren Temperaturen findet man ausschließlich eine Wasserstoffdesorption bei 221 K (s. Abb. 6.3). Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten der CoGa(001)-Fläche ist in der offenen Struktur der ersten Lage zu suchen. Wie im vorherigen Kapitel diskutiert, ist die reine CoGa(001)-Fläche rekonstruiert und zeigt eine $c(2 \times 4)$ -Struktur der ersten Lage. Wegen ihrer geringen Größe können die Wasserstoffatome sich senkrecht zur Oberfläche bewegen und eine Bindung mit den Co-Atomen der zweiten Lage eingehen. Die Bindung wird dabei von d-Elektronen des Übergangsmetalls Co und den s-Elektronen des Wasserstoffs vermittelt [127]. Auch die Bildung des Ammoniaks auf der Oberfläche kann den Hydrogenisierungs-Eigenschaften des Co zugeschrieben werden.

Abb. 8.2 b) zeigt das Desorptionsspektrum von $^{15}\text{N}_2$ (Masse 30). Man sieht im wesentlichen zwei Maxima bei 200 und 935 K. Der Peak bei 200 K wird der rekombinativen Desorption von adsorbiertem Stickstoff zugewiesen, der aus dem Zerfallsprozeß des Ammoniaks stammt. Der Hochtemperaturpeak bei 950 K kann einem Stickstoffverlust einer GaN-Schicht zugeordnet werden. Wie in den EEL-Spektren e und f der Abb. 8.1 zu sehen war, wird nach Anlassen der ammoniakbedeckten Probe auf ca. 650 K GaN gebildet. Stickstoffdesorption wurde für GaN-Filme nach Erhitzen auf $T > 1070$ K gefunden [128]. Die Zersetzungstemperaturen sind jedoch stark von der Struktur des Filmes und dessen Präparationsbedingungen abhängig [129].

8.2 Präparation und Charakterisierung der GaN-Filme auf CoGa(001)

Wie im vorherigen Abschnitt diskutiert, wird Ammoniak auf CoGa nach Adsorption bei 80 K und anschließendem Anlassen der Probe zersetzt. Nach Adsorption von 2 L NH_3 und anschließendem Heizen auf 650 K erhielt man die im Spektrum e Abb. 8.1 gezeigte breite Verluststruktur bei 695 cm^{-1} . In Auger-Messungen wurde festgestellt, daß auf der Oberfläche Stickstoff vorlag. Dabei wurden der KLL-Übergang des Stickstoffs (379 eV) und der Co-MNN-Übergang bei 775 eV ausgewertet. Das Auger p-to-p Verhältnis $I_{\text{N}}/I_{\text{Co}}$ betrug nach Heizen der mit 2 L NH_3 belegten Probe auf 650 K ca. 0,1. Um zu einer höheren Stickstoffanreicherung zu kommen, wurden mehrere Zyklen der Ad-

sorption von 2 L NH_3 bei 80 K und Anlassen auf 650 K durchgeführt. Die Anlaßtemperatur wurde während des Heizschritts für eine Minute gehalten. Die Änderungen der relativen Auger-Verhältnisse des N KLL-Übergangs, des Co-LMM-Übergangs und Ga-LMM-Übergangs (1070 eV) sind in Abb. 8.4 gezeigt. Die Meßpunkte wurden für die reine Fläche und nach 10, 16 bzw. 21 Zyklen aufgenommen. Sowohl das Verhältnis $I_{\text{N}}/I_{\text{Co}}$ als auch $I_{\text{Ga}}/I_{\text{Co}}$ nimmt mit steigender integrierter Begasung zu. Nach einer Gesamtdosis von 42 L NH_3 beträgt das Verhältnis von Stickstoff zu Kobalt 1,52. $I_{\text{Ga}}/I_{\text{Co}}$ hat von 0,45 für die reine Fläche auf 0,67 zugenommen. Durch die mehrfache Wiederholung der Adsorptions-Heizzyklen konnte eine Stickstoffanreicherung in den oberflächennahen Schichten erreicht werden. Der Anstieg des Ga/Co-Verhältnisses zeigt, daß Gallium an die Oberfläche segregiert bzw. die Co-Konzentration oberflächennaher Schichten abnimmt. Dies legt die Vermutung nahe, daß sich an der Oberfläche GaN gebildet hat.

Um dies zu überprüfen, wurden EELS-Messungen an der Probe durchgeführt und die gemessenen Spektren mit berechneten Spektren einer GaN-

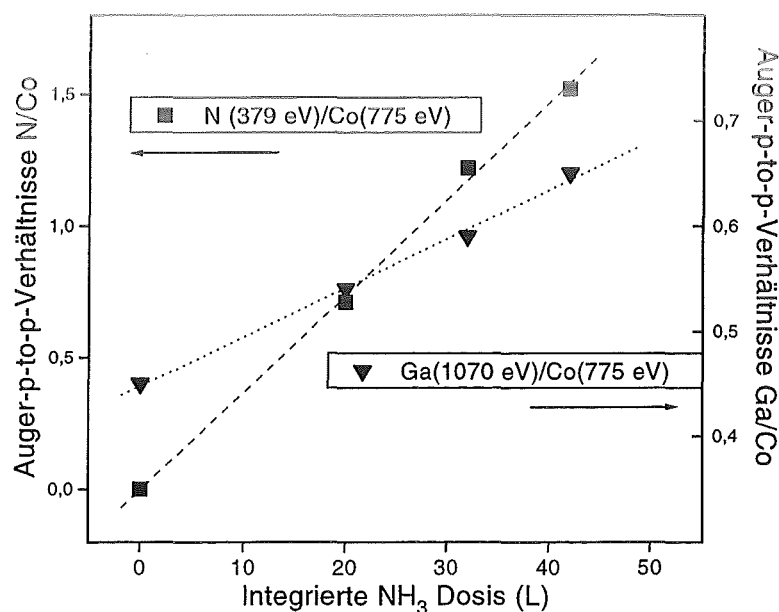


Abbildung 8.4: Änderung der p-to-p Verhältnisse beim Wachstum von GaN auf CoGa(001). Die Messpunkte wurden für die reine Fläche und nach 10, 16, und 21 Adsorptions-Heizzyklen aufgenommen.

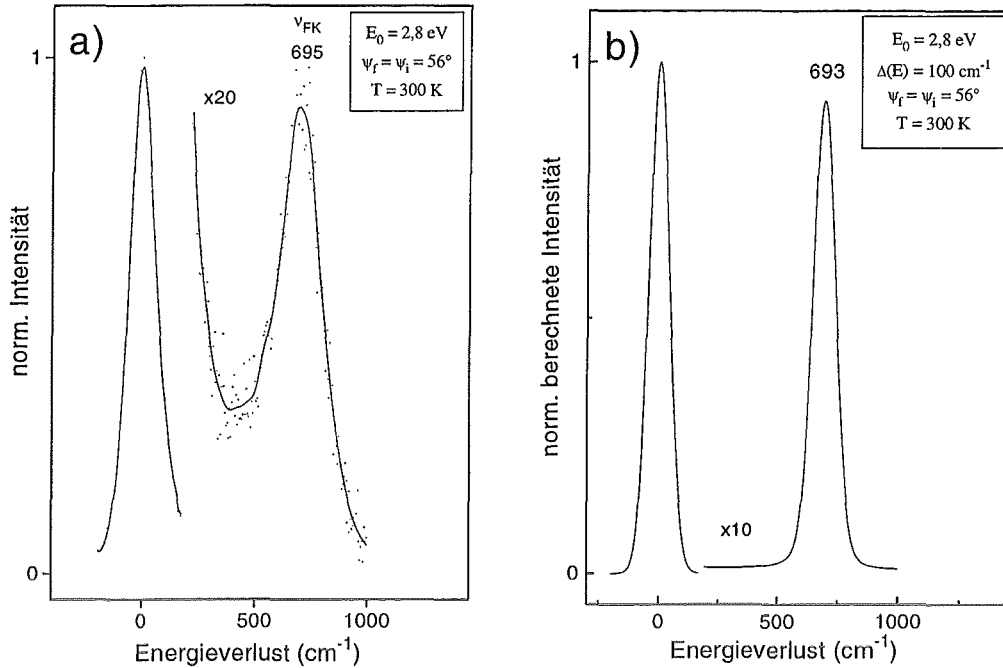


Abbildung 8.5: EEL-Spektrum der GaN/CoGa(001)-Schicht. a) gemessenes Spektrum mit FK-Mode, b) berechnetes Spektrum mit den in Tab. 8.1 angegebenen Parametern.

Schicht auf einer metallischen Unterlage verglichen. Abb. 8.5 a) zeigt ein EEL-Spektrum, daß nach den 21 Adsorptions-Heizzyklen und einem zusätzlichen Heizschritt auf 800 K aufgenommen wurde. Das Spektrum zeigt einen intensiven Verlust bei 695 cm^{-1} . Abb. 8.5 zeigt ein berechnetes Spektrum für GaN auf Basis von Parametern aus IR- und Raman-Messungen. Mit Raman-Spektroskopie an GaN wurde ein transversal-optisches Phonon bei 532 cm^{-1} ($A_1(\text{TO})$) [130] und ein longitudinal-optisches Phonon bei 710 cm^{-1} ($A_1(\text{LO})$) gemessen [131]. Weitere Moden wurden bei 560 cm^{-1} ($E_1(\text{TO})$) und 741 cm^{-1} ($E_1(\text{LO})$) gefunden. In IR-Messungen wurden für ω_{TO} Werte zwischen 540 und 580 cm^{-1} und für ω_{LO} zwischen 718 und 771 cm^{-1} bestimmt [132]. In Abb. 8.5 b) ist ein berechnetes Spektrum für GaN/Metall gezeigt. Da für CoGa keine IR-Messungen und daher keine Parameter vorlagen, wurde als Metall NiAl eingesetzt. Die entsprechenden Oszillatorparameter sind in Tabelle 8.1 angegeben. Da die Moden der GaN-Schicht nicht mit den Moden der metallischen Unterlage wechselwirken, haben die Parameter des Metalls keinen Einfluß auf das Spektrum der GaN-Schicht. Auf Grund der gu-

	GaN/Me	[130]	[132]
$\omega_{\text{TO}} (\text{cm}^{-1})$	532	532	540 - 580
$\omega_{\text{LO}} (\text{cm}^{-1})$			718 - 771
ϵ_0	9,45		9,45
ϵ_∞	5,35		5,35
γ	0,032		0,03
Me (NiAl): $\omega_p = 7,4 \text{ eV}$, $\gamma = 0,03$ [71]			

Tabelle 8.1: Oszillator-Parameter von GaN, die in die Berechnung des Spektrum b) Abb. 8.5 eingingen und Vergleich mit Literaturwerten.

ten Übereinstimmung des gerechneten mit dem gemessenen Spektrum kann die gewachsene Schicht eindeutig als GaN identifiziert werden. Wie erwartet, zeigt das gerechnete EEL-Spektrum der GaN-Schicht auf dem metallischen Substrat ein FK-Phonon bei dem Wert von ω_{LO} (s. Kap. 2.1.1).

Die Bildung von GaN ist der Bildung von CoN aus thermodynamischen Gründen bevorzugt. Stickstoff ist in Kobalt nur sehr wenig löslich. CoN hat sogar eine positive Bildungsenthalpie von $\Delta H^s = 18,7 \text{ kJ/mol}$ [133]. Dagegen hat GaN eine Bildungswärme von $\Delta H_f \approx -100 \text{ kJ/mol}$ [69]. Dieser Wert ist etwa doppelt so groß wie der Wert der Bildungsenthalpie von CoGa ($\Delta H^s \approx -42 \text{ kJ/mol}$ [134]). Daher führt die Adsorption des atomaren Stickstoffs zum Aufbrechen der CoGa-Bindung und zur Bildung von GaN.

Um die elektronischen Übergänge der GaN-Schicht zu untersuchen, wurden EEL-Spektren mit einem Energieverlustbereich bis 10 eV aufgenommen. Abb. 8.6 a) zeigt ein EEL-Spektrum an einer nach dem oben beschriebenen Verfahren präparierten GaN-Schicht. Im niederenergetischen Bereich ist bei 695 cm^{-1} das typische FK-Phonon zu sehen. Weiterhin sieht man eine breite Verluststruktur, die bei ca. 3,5 eV beginnt. Diese wird verursacht durch den Übergang von Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband. Unter der Annahme parabolischer Bänder in der Nähe der Bandkanten (s. S. 82) konnte die Bandlücke der Schicht zu $3,5 \pm 0,2 \text{ eV}$ bestimmt werden. Dies stimmt gut mit den Literaturwerten von $E_g(300\text{K}) = 3,39 \text{ eV}$ [43] bzw. $E_g(1,6\text{K}) = 3,5 \text{ eV}$ [135] für die Wurtzit-Modifikation des GaN überein. Für die Zinkblende-Phase des GaN wurden meist kleinere Werte für E_g von ca. 3,2 - 3,3 eV [47, 136] gefunden. Kleine Sauerstoffverunreinigungen führen zu einer Verschiebung der Bandlücke zu höheren Werten. Spektrum b in Abb. 8.6 zeigt

die elektronischen Anregungen einer GaN-Schicht mit einer Sauerstoffverunreinigung. Das Verhältnis des O-KLL-Übergangs zum Co-Übergang betrug $\approx 0,15$. Die Bandlücke der mit Sauerstoff verunreinigten Schicht wurde zu $3,8 \pm 0,2$ bestimmt. Dieser Wert liegt damit zwischen dem für Ga_2O_3 und GaN. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Materialien AlN, AlON (Aluminiumoxinitrid) und Al_2O_3 . Auch für das System $\text{AlN}_{(1-x)}\text{O}_x$ findet man mit steigendem Sauerstoffgehalt x größere Bandlückenenergien [73]. Dies zeigt, daß schon kleine Mengen von Sauerstoffverunreinigungen die elektronische Struktur des GaN-Films stark verändern. In Photolumineszenz-(PL)-Messungen an fast allen GaN-Proben werden Zustände bei 2,2 bis 2,5 eV gefunden, die sogenannte „gelbe Lumineszenz“. In den EEL-Spektren der Abb. 8.6 können diese Zustände nicht eindeutig gesehen werden. Es könnten jedoch Verluststrukturen in dem hohen Untergrund bis ca. 2,5 eV liegen. Der Ursprung der

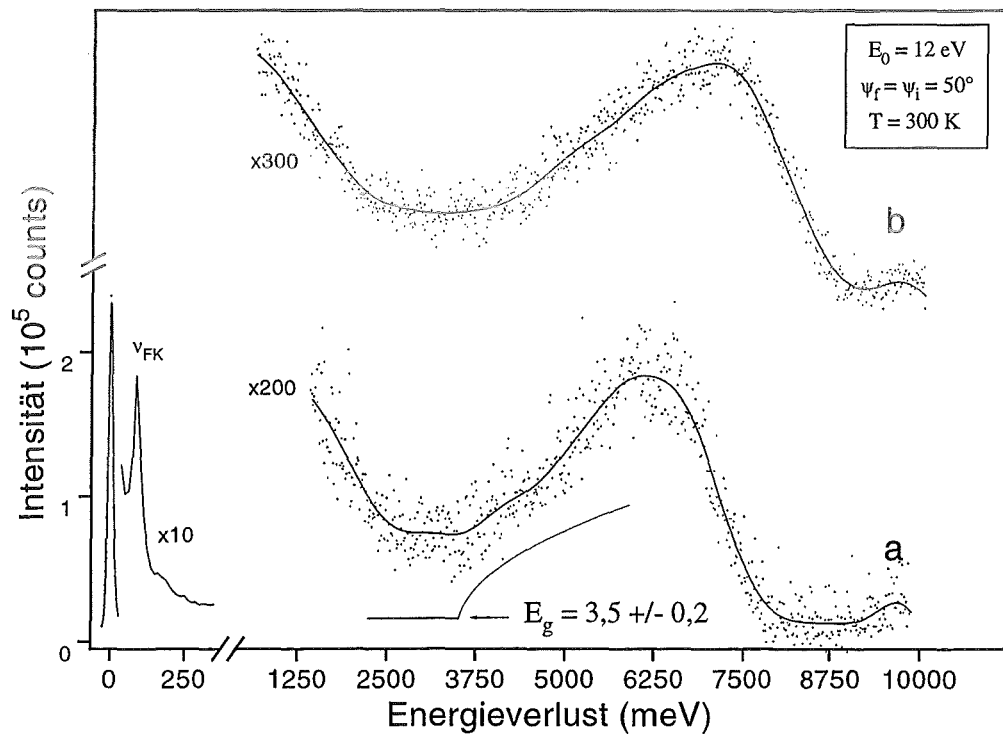


Abbildung 8.6: EEL-Spektren der GaN-Schicht auf CoGa(001) mit elektronischen Anregungen. Die Bandlücke für das untere Spektrum wurde zu $E_g = 3,5 \pm 0,2$ eV bestimmt. Das obere Spektrum zeigt eine größere Bandlücke auf Grund von Sauerstoffverunreinigungen.

Zustände bei 2,2 bis 2,5 eV ist in der Literatur umstritten. Es könnten sich dabei um N-Fehlstellen [137], Zustände auf Grund von Kohlenstoffverunreinigungen [138] oder um Rekombinationen von Elektronen eines flachen Donor- und eines tiefen Akzeptorzustandes [139] handeln.

Die schlechte Auflösung in Abb. 8.5 und die breite Struktur des Verlustes deuten auf eine schlecht geordnete GaN-Schicht hin. LEED-Bilder der Schicht zeigten ein recht diffuses Bild mit sehr schwachen Reflexen. Erst nach Anlassen auf 830 K wurde der Untergrund geringer und die in Abb. 8.7 wiedergegebenen Bilder konnten aufgenommen werden. Die Primärenergien der einzelnen Bilder in Abb. 8.7 betrugen 66 (a), 121 (b), 156 (c) und 177 eV (d). Die Beugungsbilder zeigen eine sehr komplexe Struktur. Neben

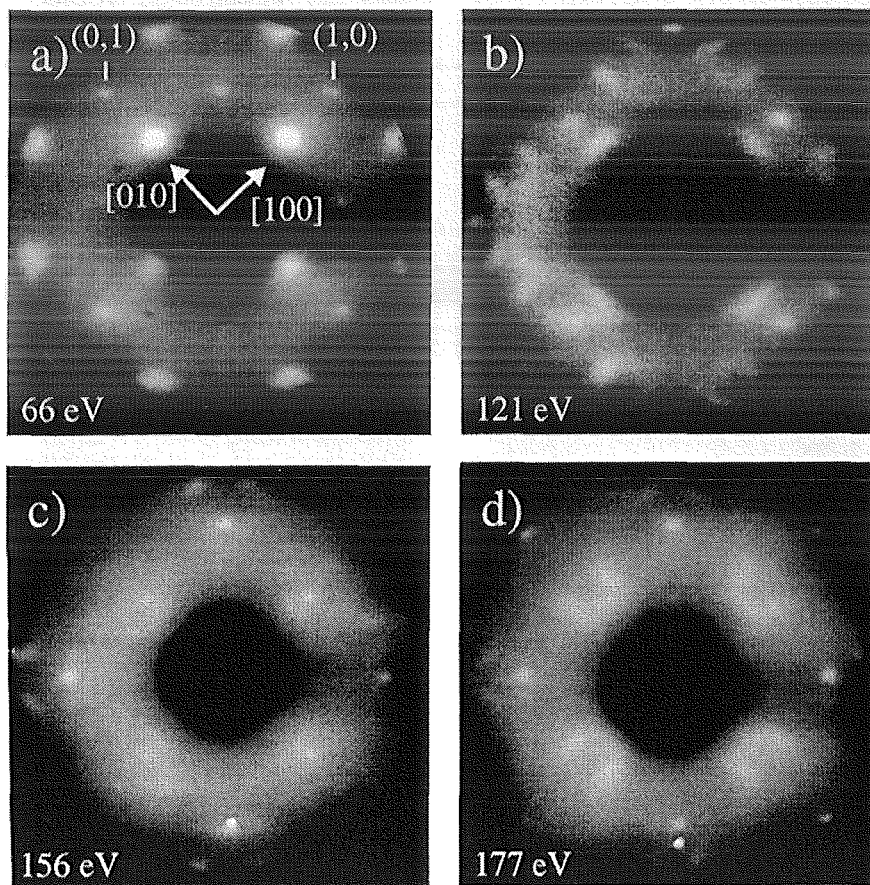


Abbildung 8.7: LEED-Bilder des GaN-Films auf CoGa(001). Die Primärenergien sind angegeben.

den Substratreflexen (in Bild a) sind der (1,0) und der (0,1)-Reflex eingezeichnet) findet man zahlreiche Überstruktureflexe. Die Intensität der Reflexe ist stark energieabhängig, einige Reflexe verändern mit Variation der Primärenergie ihre Position. Dies deutet auf eine stark facettierte Oberfläche hin. Die Struktur der LEED-Bilder ist noch nicht verstanden. Es handelt sich vermutlich um die Kombination von hexagonalen, verzerrten Domänen auf der Unterlage mit bcc-Struktur. Bilder mit ähnlichen Beugungsmustern sind von Fe-Filmen (10 ML) auf Cu(001) [140, 141] im Übergangsbereich von fcc zu bcc Fe bekannt. Zur Klärung der Struktur werden LEED-I/V-Analysen bzw. STM-Messungen vorgeschlagen. Sehr komplexe LEED-Bilder wurden auch an GaN(0001)-Schichten gefunden, die mit Hilfe der chemischen Gasphasen-Deposition (CVD) auf Saphir-Substrate abgeschieden wurden [142]. Da die Reflexe ebenfalls eine starke Energieabhängigkeit zeigten, wurde auch für diese Schichten die Bildung von Facetten angenommen. Die Beugungsbilder in Abb. 8.7 zeigen jedoch, daß die GaN-Schichten auf CoGa(001) eine langreichweitige Ordnung aufweisen. Wegen des hohen Untergrunds und der Breite der Reflexe kann auf die Bildung kleiner Domänen geschlossen werden.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Präparation und Charakterisierung von geordneten Nitrid- bzw. Oxidschichten auf niedrigindizierten Oberflächen der intermetallischen Verbindungen NiAl und CoGa. Dabei wurden die entsprechenden reinen Oberflächen der Legierungen, die elementaren Schritte der Bildung der Schichten und schließlich die gewachsenen Filme untersucht. Wegen der Komplexität der dabei auftretenden Fragestellungen ist man auf den Einsatz einer Vielzahl sich ergänzender Methoden angewiesen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Methoden Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS), Rastertunnelmikroskopie (STM), Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), Auger-Elektronenspektroskopie (AES) sowie die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) eingesetzt. Die Messungen an den Schichtsystemen erfolgte in zwei verschiedenen UHV-Apparaturen. Die reine NiAl(210)-Oberfläche, die reine CoGa(001)-Oberfläche und die Oxidation der CoGa(001)-Oberfläche wurden in einer Apparatur untersucht, in der STM, EELS, AES und LEED kombiniert sind. Diese Apparatur wurde im Rahmen dieser Dissertation entwickelt und aufgebaut. Die Al₂O₃-Schichten auf NiAl(001) bzw. NiAl(210) und die Nitridschichten auf NiAl(001) und NiAl(111) sowie auf CoGa(001) wurden in einer UHV-Apparatur präpariert und untersucht, die Tieftemperaturmessungen mittels EELS, AES, LEED und TDS erlaubte.

— Die reine NiAl(210)-Oberfläche:

An der reinen NiAl(210)-Fläche wurde mit STM- und LEED-Messungen gezeigt, daß diese eine rekonstruierte Oberfläche hat. Dabei konnte ein Modell der Oberfläche angegeben werden, das sowohl mit den STM- als auch mit den

LEED-Ergebnissen vereinbar ist.

— **$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(001)$ und $\text{NiAl}(210)$:**

Für $\text{NiAl}(001)$ und $\text{NiAl}(210)$ wurde das Oxidationsverhalten untersucht. Nach Oxidation bei Raumtemperatur bilden sich amorphe Aluminiumoxid-Schichten. Wohlgeordnete Al_2O_3 -Schichten können auf $\text{NiAl}(001)$ durch Anlassen der mit Sauerstoff bedeckten Probe auf 1200 K präpariert werden. Das Oxid liegt dabei in der θ -Modifikation vor. EEL-Spektren der θ - Al_2O_3 -Schicht zeigen FK-Moden bei 420, 605, 720 und 900 cm^{-1} . In den LEED-Bildern wird eine (2×1) -Struktur in zwei Domänen beobachtet. Auch auf der (210) -Oberfläche bildet sich nach Anlassen auf 1200 K ein θ - Al_2O_3 -Film. Dieser wächst auf Grund der Struktur der $\text{NiAl}(210)$ -Fläche nicht in der gleichen Güte wie der θ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(001)$ -Film.

— **$\text{AlN}/\text{NiAl}(001)$ und $\text{NiAl}(111)$:**

Durch Adsorption von Ammoniak und anschließendem Anlassen auf 1250 K können auf $\text{NiAl}(001)$ und $\text{NiAl}(111)$ geordnete AlN-Filme gebildet werden. Die elementaren Schritte der Ammoniak-Zersetzung und der Bildung der AlN-Filme konnten mit EELS- und TDS-Messungen aufgeklärt werden. Für die $\text{NiAl}(111)$ -Fläche wird dabei ein anderer Zersetzungsmechanismus als für die $\text{NiAl}(001)$ -Fläche gefunden. Dies zeigt den Einfluß der Zusammensetzung und der Struktur der Legierungsoberfläche. In Übereinstimmung mit IR-Daten zeigen die AlN-Filme ein FK-Phonon bei 865 cm^{-1} . Die Bandlücke wurde zu ca. 6,1 eV bestimmt. Die AlN-Schichten wachsen mit der (0001) -Fläche parallel zur Oberfläche auf und sind geeignet, als Substratsysteme für weiteres Schichtwachstum zu dienen.

— **Die reine $\text{CoGa}(001)$ -Oberfläche:**

STM- und LEED-Messungen an der reinen $\text{CoGa}(001)$ -Oberfläche zeigen eine $c(2 \times 4)$ -Rekonstruktion der Oberfläche an. Ein Modell der Rekonstruktion wird vorgeschlagen.

— **$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{CoGa}(001)$:**

Die Teilschritte der Oxidation bei Raumtemperatur konnten mit STM und EELS verfolgt werden. Dabei findet man bei O_2 -Begasungen bis zu ca. 1 L an Defekten adsorbierte Sauerstoffatome. Bei höherem Sauerstoffangebot bildet sich eine amorphe Ga_2O_3 -Phase. Die Oxidation bei 550 K mit 500 L O_2 führt zur Ausbildung dünner, kristalliner β - Ga_2O_3 -Filme. Diese sind charakterisiert

durch FK-Moden bei 305, 455, 645 und 785 cm^{-1} und eine Bandlücke von ca. 4,5 eV. LEED- und STM-Bilder zeigen die Ausbildung einer (2×1) -Struktur in zwei Domänen, die um 90° gegeneinander rotiert sind. Die Oberfläche des $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ konnte mit dem STM atomar abgebildet werden.

— **GaN/CoGa(001):**

Dünne GaN-Schichten konnten auf CoGa(001) durch Adsorption von Ammoniak und anschließendem Anlassen auf 650 K präpariert werden. Diese Schichten zeigen in EELS-Messungen ein typisches FK-Phonon bei 695 cm^{-1} . Die Bandlücke wurde in Übereinstimmung mit dem Volumenwert zu $3,5 \pm 0,2$ eV bestimmt.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zeigen die Möglichkeit, durch die Kombination geeigneter Methoden neuartige Schichtsysteme umfassend zu charakterisieren. Die Fortführung der Untersuchungen ist daher, auch im Hinblick auf die technologische Relevanz, wünschenswert. So sollten, um genauere Aussagen zu den Wachstumsmodi der Nitridschichten machen zu können, STM-Messungen an diesen Systemen auch bei tiefen Temperaturen erfolgen. Zusätzliche Informationen bezüglich der dreidimensionalen Struktur der Oxid- und Nitridfilme könnten mit Hilfe der oberflächenempfindlichen Röntgenbeugung erhalten werden.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik—Einführung in die Grundlagen*, 2. Ausg. (Springer, Berlin, 1988).
- [2] Ph. Lambin, J.-P. Vigneron, und A. A. Lucas, Phys. Rev. B **32**, 8203 (1985).
- [3] Ph. Lambin, J.-P. Vigneron, und A. A. Lucas, Comp. Phys. Comm. **60**, 351 (1990).
- [4] P. Senet, Ph. Lambin, J.-P. Vigneron, I. Derycke, und A. A. Lucas, Surf. Sci. **226**, 307 (1990).
- [5] K. L. Kliewer und R. Fuchs, Adv. Chem. Ph. **27**, 355 (1974).
- [6] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, und E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **40**, 57 (1982).
- [7] R. M. Feenstra, in *Interaction of Atoms and Molecules with Solid Surfaces*, hrsg. v. V. Bortolani, N. H. March, und M. P. Tosi (Plenum Press, New York, 1990), S. 357.
- [8] *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Industries, 1976.
- [9] D. Briggs und M. P. Seah, *Practical Surface Analysis* (Wiley, New York, 1983).
- [10] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers* (Teubner, Stuttgart, 1991).
- [11] G. Ertl und J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry* (VCH, Weinheim, 1985).

- [12] E. Zanazzi und F. Jona, Surf. Sci. **62**, 61 (1977).
- [13] J. B. Pendry, J. Phys. C **13**, 937 (1980).
- [14] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solids* (Springer, Berlin, 1993).
- [15] Th. Michely, Dissertation, Universität Bonn, 1991.
- [16] J. Frohn, Dissertation, RWTH Aachen, 1992.
- [17] S. Horch, Dissertation, Universität Bonn, 1994.
- [18] M. Bott, Dissertation, Universität Bonn, 1995.
- [19] J. Frohn, J. F. Wolf, K. Besocke, und M. Teske, Rev. Sci. Instr. **60**, 1200 (1989).
- [20] K. Besocke, Surf. Sci. **181**, 145 (1987).
- [21] W. Espe, *Werkstoffkunde der HV Technik* (Deutscher Verlag VEB, Berlin, 1960), Bd. 1.
- [22] H. Ibach, *Electron Energy Loss Spectrometers — The Technology of High Performance* (Springer, Berlin, 1991).
- [23] G. Schmitz, F. Bartolucci, P. Gassmann, und R. Franchy, wird veröffentlicht (1996).
- [24] C. Greville, in *Encyclopædia Britannica*, 11. Ausg. (Encyclopædia Britannica Inc., Chicago, 1910), Kap. Corundum.
- [25] B. C. Lippens und S. S. Steggerda, in *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, hrsg. v. B. G. Linsen (Academic Press, New York, 1970), S. 171.
- [26] K. Wefers und G. M. Bell, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Nr. 19 in *ALCOA Technical Paper* (Aluminum Company of America, St. Louis, 1972).
- [27] Y. T. Chu, J. B. Bates, C. W. White, und G. C. Farlow, J. Appl. Phys. **64**, 3727 (1988).
- [28] H. J. van Beek und E. J. Mittermeijer, Thin Solid Films **122**, 131 (1984).

- [29] W. Pies und A. Weiss, in *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*, hrsg. v. K.H. Hellwege und A. M. Hellwege (Springer, Berlin, 1975), Bd. III/7b.
- [30] H. Saalfeld, *Neues Jahrb. Miner. Abh.* **95**, 1 (1960).
- [31] R. Manaila, A. Dévényi, und E. Candet, *Thin Solid Films* **116**, 289 (1984).
- [32] F. P. Fehlner, *Low-Temperature Oxidation - The Role of Vitreous Oxides* (John Wiley & Sons, New York, 1986).
- [33] J. A. Kohn, G. Katz, und J. D. Broder, *Am. Mineral.* **42**, 398 (1957).
- [34] S. Geller, *J. Chem. Phys.* **33**, 676 (1960).
- [35] M. Fleischer und H. Meixner, *Sensors and Actuators B* **5**, 115 (1992).
- [36] E. D. Palik, N. Ginsburg, R. T. Holm, und J. W. Gibson, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 1488 (1978).
- [37] C. Huang, A. Ludviksson, und R. M. Martin, *Surf. Sci.* **265**, 314 (1992).
- [38] S. Strite und H. Morkoç, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1237 (1992).
- [39] S. Strite und M. E. Lin H. Morkoç, *Thin Solid Films* **231**, 197 (1993).
- [40] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, und Y. Sugimoto, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2105 (1996).
- [41] M. Okamoto, H. Arakawa, M. Oohashi, und S. Ogihara, *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.* **68**, 22 (1989).
- [42] S. Fujieda und Y. Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L296 (1988).
- [43] H. P. Maruska und J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969).
- [44] P. M. Dryburgh, *J. Cryst. Growth* **94**, 23 (1989).
- [45] H.-U. Baier und W. Mönch, *J. Appl. Phys.* **68**, 586 (1990).
- [46] S. Yoshida, S. Misawa, und S. Gonda, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1**, 250 (1983).

- [47] T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molnar, T. D. Moustakas, R. J. Graham, und J. Scanlon, Appl. Phys. Lett. **59**, 944 (1991).
- [48] S. Nakamura, Y. Harada, und M. Seno, Appl. Phys. Lett. **58**, 2021 (1991).
- [49] Z. Sitar, M. J. Paisley, B. Yan, und R. F. Davis, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **162**, 537 (1990).
- [50] P. Gassmann, F. Bartolucci, und R. Franchy, J. Appl. Phys. **77**, 5718 (1995).
- [51] P. Gassmann, J. Boysen, G. Schmitz, F. Bartolucci, und R. Franchy, Solid State Commun. **97**, 1 (1996).
- [52] A. I. Taub und R. L. Fleischer, Science **243**, 616 (1989).
- [53] T. B. Massalski (Hrsg.), *Binary Alloy Phase Diagrams* (American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986).
- [54] D. B. Miracle, Acta Metall. Mater. **41**, 649 (1993).
- [55] R. D. Noebe, R. R. Bowman, und M. V. Nathal, Int. Mater. Rev. **38**, 193 (1993).
- [56] P. Villars und L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (ASM, Metals Park, OH, 1985), Bd. 2 and 3.
- [57] P. Gassmann, R. Franchy, und H. Ibach, Surf. Sci. **77**, 5718 (1994).
- [58] R. M. Jaeger, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Franchy, und H. Ibach, Surf. Sci. **259**, 235 (1991).
- [59] R. Franchy, J. Masuch, und P. Gassmann, Appl. Surf. Sci. **93**, 317 (1996).
- [60] J. Doychak, J. L. Smialek, und T. E. Mitchel, Metall. Trans. A **20**, 499 (1989).
- [61] T. N. Rhodin, B. G. Frederick, und G. Apai, Surf. Sci. **287/288**, 638 (1993).

- [62] P. Gassmann, R. Franchy, und H. Ibach, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **64/65**, 315 (1993).
- [63] H. L. Davis und J. R. Noonan, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **83**, 3 (1987).
- [64] R.-P. Blum, D. Ahlbehrendt, und H. Niehus, Surf. Sci., wird veröffentlicht (1996).
- [65] J. Sokolev, F. Jona, und P. M. Marcus, Phys. Rev. B **31**, 1929 (1985).
- [66] N. Cabrera und N. F. Mott, Rep. Prog. Phys. **12**, 163 (1948-49).
- [67] K. Hauffe, *Oxidation of Metals* (Plenum Press, New York, 1965).
- [68] D. M. Zehner und G. R. Gruzalski, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **83**, 199 (1987).
- [69] R. C. Weast und M. J. Astle (Hrsg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 59. Ausg. (CRC Press, Boca Raton, FL, 1978/1979), S. D-67.
- [70] H. Ibach, H. D. Bruchmann, und H. Wagner, Appl. Phys. A **29**, 113 (1982).
- [71] J. J. Rechten, C. R. Kannewurf, und J. O. Brittain, J. Appl. Phys. **38**, 3045 (1967).
- [72] M. Mostoller, R. M. Nicklow, D. M. Zehner, S. c. Lui, J. M. Mundenar, und E. W. Plummer, Phys. Rev. B **40**, 2856 (1989).
- [73] F. Bartolucci, G. Schmitz, P. Gassmann, und R. Franchy, J. Appl. Phys., wird veröffentlicht (1996).
- [74] I. P. Batra, J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, 5399 (1982).
- [75] A. S. Barker, Phys. Rev. **132**, 1474 (1963).
- [76] J. M. Howe, Int. Mat. Rev. **38**, 233 (1993).
- [77] W. Erley und H. Ibach, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **31**, 161 (1983).
- [78] J. L. Gland, B. A. Sexton, und G. E. Mitchel, Surf. Sci. **115**, 623 (1982).

- [79] A. Friedenberg und Y. Shapira, in *Proceedings of the 4th International Conference on Solid Surfaces* (1980).
- [80] M.-C. Tsai, U. Seip, I. C. Bassignana, J. Küppers, und G. Ertl, *Surf. Sci.* **155**, 387 (1985).
- [81] D. Heskett, A. Baddorf, und E. W. Plummer, *Surf. Sci.* **195**, 94 (1988).
- [82] J. L. Gland, G. B. Fisher, und G. E. Mitchell, *Chem. Phys. Lett. A* **119**, 89 (1985).
- [83] K. Kitamura, T. Nagoa, T. Osaka, R. Franchy, und C. Oshima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 3253 (1993).
- [84] C. Backx, B. Feuerbach, B. Fitton, und R. F. Willis, *Phys. Lett. A* **60**, 145 (1977).
- [85] B. A. Sexton und G. E. Mitchell, *Surf. Sci.* **99**, 523 (1980).
- [86] R. Franchy, M. Wuttig, und H. Ibach, *Surf. Sci.* **189/190**, 438 (1987).
- [87] B. E. Bent, Dissertation, University of California, Berkeley, 1986.
- [88] A. Bigotto und V. Galasso, *Spectrochim. Acta* **35A**, (1979).
- [89] I. C. Bassignana, K. Wagemann, J. Küppers, und G. Ertl, *Surf. Sci.* **175**, 22 (1986).
- [90] A. T. Hanbicki, A. P. Baddorf, E. W. Plummer, B. Hammer, und M. Scheffler, *Surf. Sci.* **331-333**, 811 (1995).
- [91] H. Niehus, W. Raunau, K. Besocke, R. Spitzl, und G. Comsa, *Surf. Sci.* **225**, L8 (1990).
- [92] B.-R. Sheu und D. R. Strongin, *J. of Catal.* **154**, 379 (1995).
- [93] N. R. Gleason, S. Chaturvedi, und D. R. Strongin, *Surf. Sci.* **326**, 27 (1994).
- [94] W. Auer, in *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte ans Naturwissenschaft und Technik*, hrsg. v. Kl. Schäfer und E. Lax (Springer, Berlin, 1961), Bd. II/4.

- [95] I. Akasaki und M. Hashimoto, Solid State Commun. **5**, 851 (1967).
- [96] F. Ansart und J. Bernard, Phys. Status Solidi A **134**, 467 (1992).
- [97] Y. G. Roman und A. P. M. Adriaansen, Thin Solid Films **169**, 241 (1989).
- [98] X. Z. Yang, L. Samuelson, und H. G. Grimmeis, J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 6521 (1984).
- [99] J. Baur, U. Kaufmann, M. Kunzer, J. Schneider, H. Amano, I. Akasaki, T. Detchprohm, und K. Hiramatsu, Appl. Phys. Lett. **67**, 1140 (1995).
- [100] S. A. Chambers und V. A. Loeb, J. Vac. Sci. Technol. B **8**, 724 (1990).
- [101] Y. Kuk, F. M. Chua, P. J. Silverman, und J. A. Meyer, Phys. Rev. B **41**, 12393 (1990).
- [102] M. Giesen-Seibert, F. Schmitz, R. Jentjens, und H. Ibach, Surf. Sci. **329**, 47 (1995).
- [103] R. S. Becker, B. S. Swartzentruber, J. S. Vickers, und T. Klitsner, Phys. Rev. B **39**, 1633 (1989).
- [104] H. Brune, J. Wintterlin, J. Trost, G. Ertl, J. Wiechers, und R. J. Behm, J. Chem. Phys. **99**, 2128 (1993).
- [105] G. Wilhelmi, A. Brodde, D. Badt, H. Wengelnik, und H. Neddermeyer, in *The Structure of Surfaces III*, hrsg. v. S. Y. Tong, M. A. Von Hove, K. Takayanagi, und X. D. Xie (Springer, Heidelberg, 1991).
- [106] N. D. Lang, Comments Condens. Matter Phys. **14**, 253 (1989).
- [107] C. R. Brundle und J. Broughton, in *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogenous Catalysis*, hrsg. v. D. A. King und D. P. Woodruff (Elsevier, Amsterdam, 1990), Bd. 3A, S. 131.
- [108] J. Harris und B. Kasemo, Surf. Sci. **105**, L281 (1981).
- [109] H. Brune, J. Wintterlin, R. J. Behm, und G. Ertl, Phys. Rev. Lett. **68**, 624 (1992).
- [110] R. Wolkow und Ph. Avouris, J. Microsc. **152**, 167 (1988).

- [111] M. Bäumer, D. Cappus, H. Kühlenbeck, G. Brodde, und H. Neddermeyer, *Surf. Sci.* **253**, 116 (1991).
- [112] Th. Bertrams, A. Brodde, und H. Neddermeyer, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 2122 (1994).
- [113] J. Libuda, F. Winkelmann, M. Bäumer, H.J. Freund, Th. Bertrams, H. Neddermeyer, und K. Müller, *Surf. Sci.* **318**, 61 (1994).
- [114] M. C. Gallagher, M. S. Fyfield, J. P. Cowin, und S. A. Joyce, *Surf. Sci.* **339**, L909 (1995).
- [115] N. M. D. Brown und H.-X. You, *Surf. Sci.* **233**, 317 (1990).
- [116] W. Hanrieder, M. Fleischner, und H. Meixner, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **22**, 1938 (1989).
- [117] W. Hanrieder und H. Meixner, *Sensors and Actuators B* **4**, 401 (1991).
- [118] N. T. McDevitt und W. L. Braun, *Spectrochim. Acta* **20**, 799 (1964).
- [119] M. Passlack, N. E. J. Hunt, E. F. Schubert, G. J. Zydzik, M. Hong, J. P. Mannaerts, R. L. Opila, und R. J. Fischer, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2715 (1994).
- [120] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **58**, R1 (1985).
- [121] A. H. Carim, M. M. Dovek, C. F. Quate, R. Sinclair, und C. Forst, *Science* **237**, 630 (1987).
- [122] B. Wolf, C. Warner, D. Bonnel, M. Bobeth, und S. Baunack, *Phys. Stat. Sol. A* **145**, 319 (1994).
- [123] D. Lackey, M. Surman, und D. A. King, *Vacuum Technol. Appl. Ion Phys.* **33**, 867 (1983).
- [124] P. Gassmann, G. Schmitz, J. Boysen, F. Bartolucci, und R. Franchy, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, (1996).
- [125] H. Shi, K. Jakobi, und G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **102**, 1432 (1994).
- [126] R. P. Cheney und J. N. Armor, *Inorg. Chem.* **16**, 3338 (1977).

- [127] J. Harris und S. Andersson, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1583 (1985).
- [128] R. Groh, G. Gerey, und J. I. Pankove, *Phys. Status Solidi A* **26**, 353 (1974).
- [129] C. J. Sun, P. Kung, A. Saxler, H. Ohsato, E. Bigan, M. Razeghi, und D. K. Gaskill, *J. Appl. Phys.* **76**, 236 (1994).
- [130] D. D. Manchon Jr., A. S. Barker Jr., P. J. Dean, und R. B. Zetterstrom, *Solid State Commun.* **8**, 1227 (1970).
- [131] R. Cingolani, M. Ferrara, M. Lugara, und G. Scamarcio, *Solid State Commun.* **58**, 823 (1986).
- [132] A. S. Barker und M. Ilegems, *Phys. Rev. B* **7**, 743 (1973).
- [133] A. F. Guillermet und S. Johnson, *Z. Metallkde.* **83**, 528 (1992).
- [134] B. Predel und W. Vogelbein, *Thermochim. Acta* **13**, 133 (1975).
- [135] B. Monemar, *Phys. Rev. B* **10**, 676 (1974).
- [136] R. C. Powell, G. A. Tomasch, Y.-W. Kim, J. A. Thornton, und J. E. Green, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **162**, 525 (1990).
- [137] J. C. Zolper, M. Hagerott Crawford, A. J. Howard, J. Ramer, und S. D. Hersee, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 200 (1996).
- [138] T. Ogino und M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 2395 (1980).
- [139] T. Suski, P. Perlin, H. Teisseyre, M. Leszczyński, I. Grzegory, J. Jun, M. Boćkowski, S. Porowski, und T. D. Moustakas, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2188 (1995).
- [140] B. Feldmann, Dissertation, RWTH Aachen, 1995.
- [141] P. Schmailzl, K. Schmidt, P. Bayer, R. Döll, und K. Heinz, *Surf. Sci.* **312**, 73 (1994).
- [142] V. M. Bermudez, T. M. Jung, K. Doverspike, und A. E. Wickenden, *J. Appl. Phys.* **79**, 110 (1996).

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Ibach danke ich für die Anregung, die STM/EELS-Apparatur aufzubauen, und für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik durchführen zu können.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Priv. Doz. Dr. R. Franchy. Als besonders angenehm habe ich die freundliche und konstruktive Atmosphäre in seiner Arbeitsgruppe empfunden. Sein Führungsstil, den Freiraum zur Entfaltung eigener Ideen zu lassen, dennoch bei Problemen und Diskussionen immer ansprechbar zu sein, hat viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Dipl. Phys. G. Schmitz danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts und für zahlreiche konstruktive Beiträge. Bei ihm und bei den Herrn Dipl. Phys. F. Bartolucci, J. Boysen, J. Masuch sowie bei Herrn M. Eumann bedanke ich mich für die sehr gute Zusammenarbeit bei der Durchführung und Auswertung der Experimente.

Bei Herrn J. Ziemons bedanke ich mich für die freundliche Atmosphäre im Büro. Ohne seine wertvollen Ratschläge und sein tatkräftiges Engagement wäre der Bau der Apparatur nicht planmäßig durchführbar gewesen.

Für die Hilfe und Unterstützung, die die Mitglieder der Tunnelgruppen des Instituts beim Bau des Rastertunnelmikroskops geleistet haben, bedanke ich mich. Vor allem Herrn Dr. M. Bott bin ich für das Überlassen der Pläne zu Dank verpflichtet.

Mein Dank gilt Herrn M. Teske, der die Elektronik für das STM entwickelt und mir bei den ersten Schritten mit dieser Methode geholfen hat.

Bei Herrn Dipl. Ing. D. Bruchmann bedanke ich mich für die Hilfe beim Umbau des EEL-Spektrometers und dessen Elektronik.

Udo Linke möchte ich danken für die hervorragende und schnelle Präparation der Einkristalle.

Ich möchte mich bei Herrn Strobl und seinen Mitarbeitern in der mechanischen Werkstatt für die präzise und schnelle Fertigung zahlreicher Bauteile bedanken. Der Aufbau einer Apparatur ist ohne die Arbeit der mechanischen Werkstätten nicht möglich.

Herrn Dipl. Ing. P. Jansen und den anderen Mitarbeitern des ZAT gilt mein Dank für die termingerechte Zeichnung und Anfertigung der UHV-Kammer.

Herrn Dipl. Ing. Rausch und den Mitarbeitern der elektronischen Werkstatt möchte ich für die Hilfe bei Problemen mit elektronischen Komponenten der Apparatur danken.

Allen Doktoranden und Diplomanden danke ich für die angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre im Institut.

Mein ganz persönlicher Dank gilt den Personen, die mich durch das Studium und die Promotion begleitet haben. Ich danke meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht und mit zahlreichen Hilfen diese Arbeit gefördert haben. Bei Susanne bedanke ich mich für ihr liebevolles Verständnis und ihre aufbauende Unterstützung, vor allem in den schwierigen Phasen der Promotion.

Jül-3305
November 1996
ISSN 0944-2952