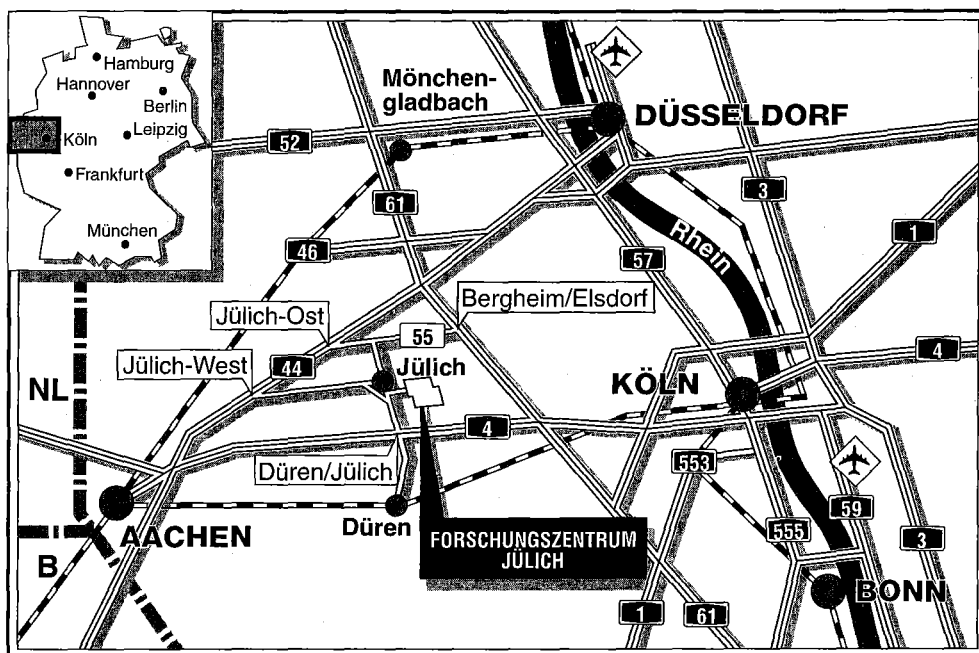


*Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik*

**Untersuchungen an dünnen Schichten
mit Photoelektronenbeugung und
Rastertunnelmikroskopie**

Volker Scheuch



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3228

ISSN 0944-2952

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-3228

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 024 61/61-61 02 · Telefax: 024 61/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

Untersuchungen an dünnen Schichten mit Photoelektronenbeugung und Rastertunnelmikroskopie

Volker Scheuch

Abstract

The application of x-ray photoelectron diffraction (XPD) and scanning tunneling microscopy (STM) to epitaxial thin film systems reveals interesting information about their growth behaviour and structure. Photoelectron diffraction in its two implementations of angular scanning (azimuthal and polar) showed structural transformations in two different heteroepitaxial systems.

The growth of Co/Cu(111) is connected with the transition of fcc to hcp Co within the first few atomic layers which is evident by the change from threefold to sixfold symmetry of the azimuthal XPD patterns. The growth mode has been determined to be non-layer-by-layer due to distinct forward scattering features in the submonolayer range. The use of 1 ML preadsorbed Sb results in a flattened growth mode which is accompanied by Sb surface segregation (surfactant effect). Moreover, Sb delays the completion of the fcc→hcp transition to beyond 10 ML.

The transition of the bcc lattice towards the NaCl structure has been found by investigating surface segregation phases on a Fe-15%Cr(100) single crystal with polar XPD. Diluted N and C co-segregate with Cr by heating the sample, forming ordered CrN and CrC phases, respectively. While the interlayer spacing of a thin CrN layer is expanded by 15% with respect to the substrate, the structure is NaCl like for a thicker layer corresponding to the bulk CrN lattice. Even a three-dimensional CrC phase which is not known in the bulk could be stabilized in the NaCl structure. This can be easily determined by the position of forward scattering maxima.

An STM study of the nucleation of CoSi₂ on Si(100) as an example for thin film silicide growth showed the existence of both two- and three-dimensional islands of different structure. The 3d-islands have different epitaxial orientations and their growth is connected with a substantial mass transport from the substrate into the islands. Voltage-dependent STM revealed a mixed ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45° structure on top of some islands, which seems to consist of both Co and Si atoms being irregularly distributed. Thicker layers have been grown by co-deposition of Co and Si resulting in a rough surface which is formed by large CoSi₂ precipitates. These films can be smoothed by the use of 1 ML preadsorbed As which results in a reduced roughness and an increased island density, thus As acts as a surfactant.

Inhaltsverzeichnis

1	Dünne Schichten – eine Einleitung	1
2	Experimente mit Photoelektronenbeugung	7
2.1	Einführung in die Methode	8
2.2	Das epitaktische System Co/Cu(111)	12
2.2.1	Experimentelles	13
2.2.2	Wachstum auf der reinen Oberfläche	14
2.2.3	Wachstum auf der Sb-bedeckten Oberfläche	24
2.2.4	Diskussion der Ergebnisse	30
2.3	Segregationsphasen auf Fe-15%Cr(100)	37
2.3.1	Das Phänomen der Kosegregation	39
2.3.2	Experimentelles	41
2.3.3	Die CrN-Oberflächenphase	45
2.3.4	Die CrC-Oberflächenphase	56
2.3.5	Diskussion der Ergebnisse	63
3	Experimente mit dem Rastertunnelmikroskop zur Nukleation von CoSi₂ auf Si(100)	69
3.1	Einführung	69
3.2	Silizidbildung	78
3.2.1	Thermodynamik und Kinetik	78
3.2.2	Methoden der Silizidherstellung	80
3.3	Experimentelles	83
3.3.1	Beschreibung der UHV-Apparatur	83
3.3.2	Probenpräparation	86
3.4	Rastertunnelmikroskopie	89
3.4.1	Grundlagen	89
3.4.2	Aufbau des Mikroskops	91

3.5	Ergebnisse der Messungen	93
3.5.1	Co-induzierte Rekonstruktion	93
3.5.2	Bildung zweidimensionaler Inseln	97
3.5.3	Wachstum dreidimensionaler Inseln	99
3.5.4	Struktur der 3d-Inseln	102
3.5.5	Wachstum kodeponierter Schichten	113
3.6	Beeinflussung der Nukleation durch As	120
3.6.1	Adsorption von As auf Si(100)	120
3.6.2	Effekt von As auf CoSi ₂ -Schichten	122
3.7	Diskussion der Ergebnisse	126
4	Vergleich der Meßmethoden	142
5	Zusammenfassung	147
	Literaturverzeichnis	150
	Abbildungsverzeichnis	158
	Abkürzungen	161

Kapitel 1

Dünne Schichten – eine Einleitung

Denkt man an die vielfältige Verwendung dünner Schichten in etablierten Alltagstechnologien wie entspiegelten Brillengläsern, Magnetbändern oder Flüssigkristallbildschirmen, so läßt sich die Bedeutung erahnen, die die Beschichtung von Oberflächen in allen Industriezweigen einnimmt und somit auch einen erheblichen volkswirtschaftlichen Faktor darstellt. Dünne Schichten werden passiv als Schutz gegen Korrosion und Verschleiß ebenso eingesetzt wie als aktive Systeme in der Mikroelektronik oder Katalysatortechnik. Ihr Erfolg ist teilweise darin begründet, daß ein dünner Film andere Eigenschaften aufweisen kann als ein massives Bauteil desselben Materials. Außerdem ermöglicht die Trennung der Materialien für Träger und Oberflächenbereich auch eine spezifische Anpassung ihrer Eigenschaften an die gegebenen Anforderungen.

Der erfolgreiche Einsatz dünner Schichten ist ohne fundiertes Verständnis der Materialeigenschaften und der Wechselwirkung mit dem Substrat nicht möglich. Die wichtigen Anwendungskriterien wie Homogenität, Haftung auf der Unterlage und Grenzflächenmorphologie werden stets durch das Trägermaterial mitbestimmt und müssen entsprechend optimiert werden. Dazu ist ein umfassendes Studium dünner Schichten notwendig, dessen Grundlage in dem Wachstumsverhalten des abgeschiedenen Materials auf der reinen Oberfläche besteht. Dabei werden die mikroskopischen Vorgänge beim Depositionsprozess in einem physikalischen Modell erfaßt. Dies geschieht in der Regel durch das Aufstellen von Ratengleichungen, die das dynamische Gleichgewicht zwischen Adsorption, Desorption und Keimbildung beschreiben. Man unterscheidet dabei zwischen zweidimensionalem und dreidimensionalem Wachstum sowie zwischen verschiedenen Kondensationsregimen, die aus der Wahl der Experimentparameter (Temperatur, Aufdampftrate) hervorgehen. Die experimentelle Untersuchung der grundlegenden Vorgänge an der Substratoberfläche dient dann durch den Vergleich mit den Modellvorstellungen der Aufklärung von Energetik und Kinetik des Wachstums.

Die Energetik der beteiligten Grenzflächen wird durch ihre freien Oberflächenenergien γ (Oberflächenspannung) beschrieben. Beim Vorgang der Materialabscheidung (Deposition) ist neben der reinen Substratoberfläche und der Oberfläche der Schicht auch die Grenzfläche zwischen beiden zu berücksichtigen, so daß man folgende Energiebilanz aufstellen kann [Bauer 1958]:

$$\Delta\gamma = \gamma_F + \gamma_G - \gamma_S. \quad (1.1)$$

Die Indizes beziehen sich auf den Film, die Grenzfläche und das Substrat. Das Bauersche Kriterium besagt nun, daß für eine Energieabsenkung des Gesamtsystems durch die Schichtbildung ($\Delta\gamma < 0$) lagenweises Wachstum auftreten sollte (Frank-van der Merwe-Modus). Dies ist oft der technologisch interessante Fall, in dem eine glatte Schicht der deponierten Substanz gebildet wird, die das Substrat benetzt. Hier ist die Wechselwirkung zwischen Substrat und Admaterial größer als die zwischen den Atomen des Schichtmaterials, so daß erst eine Atomlage geschlossen wird, bevor Nukleation in der nächst höheren Lage stattfindet. Für $\Delta\gamma > 0$ liegt der andere Grenzfall vor, in dem eine bevorzugte Bindung zwischen gleichen Atomen besteht und es zu dreidimensionalem Inselwachstum kommt (Volmer-Weber-Modus). Bei dieser Betrachtung wird nicht berücksichtigt, daß Substrat- und Schichtmaterial i.a. eine verschiedene Gitterstruktur bzw. unterschiedliche Gitterabstände besitzen. Dies führt beim Wachstum primär zu einer elastischen Verspannung der Schicht, die mit steigender Dicke zunimmt. Das System reagiert darauf u.U. mit der Bildung von dreidimensionalen Inseln, die einen besseren Abbau von Spannungen ermöglichen als eine kompakte, geschlossene Schicht. Falls die ersten Atomlagen das Substrat benetzen ($\Delta\gamma < 0$) und dann aufgrund wachsender Verspannung dreidimensionales Wachstum eintritt, spricht man von Stranski-Krastanov-Wachstum.

Die drei genannten Wachstumsmodi sind experimentell nachweisbar, bestätigen die Voraussagen nach dem Bauerschen Kriterium jedoch nicht generell, da die Kinetik des Wachstumsprozesses nicht berücksichtigt wird. Diese kann z.B. dazu führen, daß Massentransport in untere Lagen zweidimensionales Wachstum begünstigt, oder daß eine Energiebarriere an den Inselrändern (Schwoebel-Barriere [Schwoebel 1966]) die Diffusion von Inseln herab verhindert. Diese Prozesse können einfacher studiert werden, wenn aufgedampftes und Substratmaterial gleich sind, da keine Differenzen in den Grenzflächenenergien ($\Delta\gamma = 0$) und auch keine elastische Verspannungen auftreten (Homoepitaxie).

Die Manipulierung des Wachstum in Hinblick auf eine glatte Schicht, die die Substratoberfläche homogen benetzt, kann zum einen durch gezielte Eingriffe in die Experimentparameter geschehen, in dem nach Abschluß jeder Atomlage die Keimdichte durch Variation der Temperatur oder durch Ionenbeschuß erhöht wird. Eine andere Möglich-

keit stellt der Einsatz von Oberflächenadditiven (engl. *surfactants*¹) dar, bei dem bis zu einer Atomlage eines Materials mit geringer Oberflächenenergie vor dem Schichtwachstum aufgebracht wird. Oft wird dadurch ein lagenweises Wachstum induziert, wobei die Surfactantatome stets zur Oberfläche segregieren und dadurch ihre Wirkung nicht verlieren. Die Mechanismen, die zum Effekt der Schichtglättung durch Oberflächenadditive führen, sind noch nicht vollständig geklärt. Neben der Senkung der Oberflächenenergie wird die Herabsetzung der Schwoebel-Barriere und eine erhöhte Keimdichte durch gehin-derte Diffusion als Erklärung genannt. Der Einsatz von Antimon (Sb) und Arsen (As) als Surfactants beim Schichtwachstum wird in den Kapiteln 2.2.3 und 3.6 vorgestellt.

Zur Herstellung von dünnen Schichten existieren eine Reihe unterschiedlicher Verfahren, von denen das Aufdampfen bereits angesprochen wurde. Dabei wird das abzuscheidende Material in einem Verdampfer geeignet erhitzt und der dadurch entstehende Teilchenstrom in Richtung der Probe kollimiert. Je nach Anwendungsfeld stehen für diese Technik andere Modifikationen bereit, die auf das betreffende System angepaßt sind. Auf verschiedene Herstellungsverfahren für Silizidschichten wird in Kap. 3 eingegangen. Die in der Grundlagenforschung am weitesten verbreitete Methode, dünne Schichten auf Oberflächen abzuscheiden, ist die Molekularstrahlepitaxie (engl. *molecular beam epitaxy*, MBE). Hierbei wird der Molekül- oder auch Atomstrahl eines oder mehrerer Verdampfer auf die Probe geleitet, die sich bei einer definierten Temperatur befindet.

Wenn ein Gas als Medium für den Abscheidenvorgang benutzt wird, so kann eine chemische Reaktion der auftreffenden Moleküle an dem heißen Substrat stattfinden. In diesem Fall spricht man von chemischer Gasphasenabscheidung (engl. *chemical vapour deposition*, CVD). Ein solcher Prozeß wird etwa beim Siliziumwachstum durch Zersetzen von Dichlorsilan (SiCl_2H_2) genutzt.

Eine wichtige Alternative zum Verdampfen von Materialien bietet ihr Zerstäuben durch Ionenbeschuß (engl. *sputtering*). Dabei werden Edelgasionen auf eine Platte des Schichtmaterials geschossen, wodurch ein gewisser Teil der Atome abgelöst wird und das gegenüberliegende Substrat erreicht. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen u.a. in seiner universellen Anwendbarkeit, da nahezu jede Substanz zerstäubt werden kann und keine Temperaturbegrenzung gegeben ist. Wird der Abscheidungsprozeß selbst unter Einwirkung von Ionenbeschuß modifiziert, so spricht man von Ionenplattieren. Diese strahl-gestützte Abscheidung kann in homogenen Schichten mit größerer Haftung resultieren. Zu erwähnen ist noch die Flüssigphasenepitaxie, die z.B. bei der Herstellung von III-V-Halbleitern durch Eintauchen des Substrats in eine mit dem Abscheidungs-material übersättigte Lösung erzielt wird, und außerdem die elektrochemische Abscheidung, die

¹Surface active agents, oberflächenaktive Vermittler

zur metallischen Beschichtung mit Filmen größerer Dicken eingesetzt wird.

Zur Charakterisierung der Eigenschaften dünner Schichten wird eine Vielzahl von Methoden angewendet, von denen jede einen spezifischen Informationsgehalt besitzt. Klassische Verfahren zur Strukturuntersuchung stellen die Beugungsmethoden dar. Die Röntgenbeugung läßt durch die große Eindringtiefe der Röntgenstrahlen Aussagen über die Morphologie (amorph, polykristallin, texturiert, einkristallin) zu und gibt die Möglichkeit zur Bestimmung der Gitterparameter. Für die Elektronenbeugung stehen verschiedene Meßverfahren bereit. Beim Transmissionselektronenmikroskop (TEM) können die Beugungsdiagramme analog zur Röntgenbeugung Strukturen aufklären, aber auch die Zuordnung von Orientierungen zu einzelnen Kristalliten leisten. Soll die Güte der Schichtoberfläche beurteilt werden, so wird oft die Beugung langsamer Elektronen (LEED²) und schneller Elektronen in Reflexion (RHEED³) eingesetzt, um Informationen über die atomare Ordnung bei gleichzeitiger Oberflächenempfindlichkeit zu gewinnen.

Eine Realraumabbildung der Struktur mit hoher Auflösung wird durch das TEM erreicht, das durch seine vielseitigen Abbildungsmodi große Bedeutung in der Materialwissenschaft besitzt. So kann neben der Gitterabbildung auch eine chemische Analyse durch die charakteristischen Emissionen geschehen, die aus der Wechselwirkung mit den Primärelektronen resultieren. Ein Nachteil dieser Durchstrahlungsmethode ist die Notwendigkeit, Proben mit einer Dicke von weniger als 1 μm herzustellen. Dies ist bei der Untersuchung rückgestreuter Ionen (RBS⁴) nicht der Fall. Hier wird ein Strahl monoenergetischer He-Ionen auf die Probe gerichtet, und die rückgestreuten Ionen werden bezüglich ihrer Energie analysiert. Durch die massenspezifischen Energieverluste ist eine quantitative chemische Analyse mit hoher Tiefenauflösung möglich. Zusätzliche Informationen über die Kristallqualität läßt sich aus der Ionenrückstreuung durch den Prozeß der Ionengitterführung (engl. *channeling*) ableiten. In einer einkristallinen Probe wird der Ionenstrahl entlang dichten Atomreihen wie in einem Kanal geführt, so daß das Rückstreusignal in dieser Kristallrichtung drastisch reduziert wird, und zwar umso mehr, je höher die Kristallgüte der Schicht ist.

Schichten, die nur wenige Atomlagen dick sind, können mit den vorgenannten Methoden nicht untersucht werden, da sie keine ausreichende Empfindlichkeit für oberflächennahe Bereiche aufweisen (Ausnahmen: LEED, RHEED). Für das Studium des anfänglichen Wachstums dünner Schichten werden daher Methoden der Oberflächenanalytik eingesetzt, die sowohl strukturelle und chemische als auch elektronische oder magnetische Eigenschaften erfassen können. Für die chemische Analyse seien die klassischen elektro-

²Low Energy Electron Diffraction

³Reflection High Energy Electron Diffraction

⁴Rutherford Backscattering

nenspektroskopischen Verfahren AES⁵ und XPS⁶ genannt, die Strukturaufklärung als die grundlegende Fragestellung kann z.B. über LEED und RHEED oder über mikroskopische Verfahren geschehen.

In dieser Arbeit soll die strukturelle Untersuchung im Anfangsstadium dünner Schichten durch die leistungsfähigen Analysemethoden der Röntgen-Photoelektronenbeugung (XPD⁷) und der Rastertunnelmikroskopie (RTM) vorgestellt werden. Die Photoelektronenbeugung hat sich aus der Photoelektronenspektroskopie entwickelt und erlaubt die Aufklärung der Atomanordnung der obersten Atomlagen mit hoher Genauigkeit durch elastische Vorwärtsstreuung von Elektronen. Es wurden Beispiele aus dem Bereich epitaktischen Wachstums magnetischer Materialien (Kap. 2.2) und aus der Oberflächenmodifikation durch Segregationsschichten (Kap. 2.3) ausgewählt, um die Vielseitigkeit der Methode zu unterstreichen.

Die Rastertunnelmikroskopie erlangte seit den Anfängen ihrer Entwicklung eine herausragende Bedeutung in der modernen Oberflächenanalytik durch die Möglichkeit, die Struktur und Morphologie von Oberflächen bis zum atomaren Maßstab zu untersuchen. Anhand der Bildung von Silizidschichten wird in Kap. 3 demonstriert, welche umfassenden Informationen dieses Verfahren über Schichtsysteme liefern kann. In einem abschließenden Kapitel werden die Ergebnisse beider Methoden zueinander in Bezug gesetzt (Kap. 4).

⁵Auger Electron Spectroscopy, Augerelektronenspektroskopie

⁶X-ray Photoelectron Spectroscopy, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

⁷X-ray Photoelectron Diffraction

Kapitel 2

Experimente mit Photoelektronenbeugung

Die Untersuchung von Festkörperoberflächen mit der Röntgen-Photoelektronenbeugung (engl. *X-ray Photoelectron Diffraction*, XPD) wurde seit den Anfängen der Entwicklung dieser Technik vor ca. 15 Jahren für eine große Vielfalt physikalischer Problemstellungen durchgeführt [Fadley 1990, Egelhoff 1990]. Die Methode basiert auf dem Effekt der Vorwärtsstreuung von Elektronen entlang der Verbindungsachse benachbarter Atome und eignet sich als Sonde der lokalen Atomgeometrie. Als solche fand XPD Anwendung in der Aufklärung der Orientierung adsorbierter Moleküle [Bonzel 1993], konnte zur Unterscheidung verschiedener Wachstumsmodi in der Heteroepitaxie eingesetzt werden [Chambers 1991, Kief 1993, Zhang 1993] und diente der Bestimmung von Rekonstruktionen [Knauff 1992] und mittleren freien Weglängen von Elektronen [Bonzel 1990]. Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens bei verschiedenen Systemen soll in dieser Arbeit erneut unter Beweis gestellt werden.

Zunächst wird im folgenden Abschnitt eine kurze Einführung in das Prinzip der Photoelektronenbeugung gegeben. Ausführliche Beschreibungen liegen in großer Anzahl vor [z.B. Fadley 1984a, Chambers 1991], so daß hier nur auf die Zusammenhänge eingegangen wird, die für das Verständnis der vorgestellten Messungen wesentlich sind. Am Beispiel des epitaktischen Wachstums von Co auf der (111)-Oberfläche von Cu wird in Abschnitt 2.2 u.a. die Möglichkeit aufgezeigt, mit der Photoelektronenbeugung strukturelle Übergänge in dünnen Schichten aufzudecken. Außerdem wird die Untersuchung des Einflusses von Sb als Surfactant auf die Heteroepitaxie von Co/Cu(111) vorgestellt. Eine in der Epitaxie selten verwendete Art der Schichtbildung wird in Kapitel 2.3 vorgestellt. Hier wurde XPD eingesetzt, um Segregationsphasen auf einem Fe-15%Cr(100)-Kristall zu charakterisieren.

2.1 Einführung in die Methode

Die Grundlage der Photoelektronenbeugung stellt die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie ARPES¹ dar. Eine schematische Darstellung dieser Meßmethode ist in Abb. 2.1 gegeben. Photonen der Energie $h\nu$ lösen durch den Photoeffekt Elektronen aus dem Festkörper aus, die im Vakuum bei einem definierten Azimutalwinkel ϕ und Polarwinkel θ detektiert werden [Plummer 1982, Fadley 1984b]. Die Information der Spektroskopie ist die Energieabhängigkeit der Photoelektronenintensität, die Aufschluß über den Bindungszustand der betreffenden Atome gibt. Die Winkelabhängigkeit der Energie dieser Zustände (Dispersion) wird genutzt, um die elektronische Struktur der Probe zu analysieren (UPS²).

Bei höheren Anregungsenergien ($h\nu > 100$ eV) werden Elektronen nur aus kernnahen Anfangszuständen emittiert, die keine Dispersion zeigen (XPS). Eine winkelabhängige Messung der Elektronenintensität in diesem Energiebereich trägt im wesentlichen eine geometrische Information über die lokale Anordnung des emittierenden Atoms (Emitter), wie im folgenden erläutert wird.

Eine Anisotropie der Elektronenintensität wird durch die Streuung der Elektronen mit der Wellenfunktion ψ_0 an Atomkernen verursacht. Die resultierende Streuwelle ψ_j ist

¹Angle-resolved Photoelectron Spectroscopy, winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

²Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie

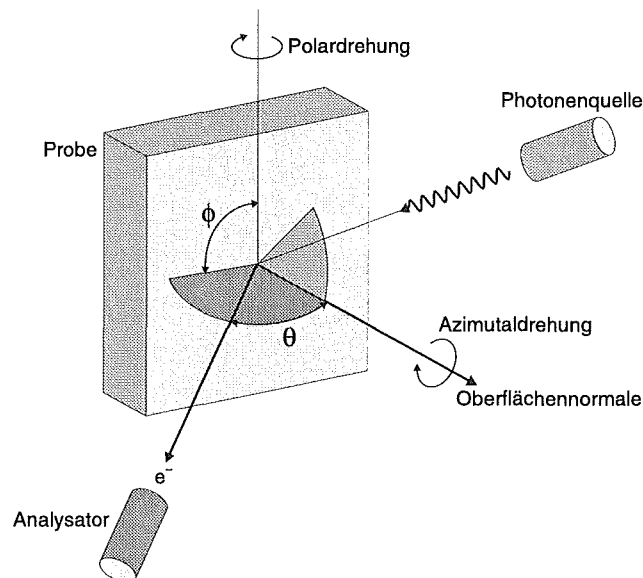


Abbildung 2.1: Zur Erläuterung der Meßgeometrie beim ARPES-Experiment. Die Emissionsrichtung wird durch die Winkel ϕ und θ bestimmt.

eine Kugelwelle, deren Amplitude proportional zum atomaren Streufaktor f_j ist:

$$\psi_j \sim f_j(\vartheta_j, k) \frac{e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}_j)}}{|\vec{r}-\vec{r}_j|}. \quad (2.1)$$

Die komplexe Größe f_j ist abhängig vom streuenden Atom am Ort $\vec{r}_j$, dem Streuwinkel ϑ_j und vom Betrag des Wellenvektors $\vec{k}$ der einfallenden Welle. Der Streufaktor läßt sich schreiben als

$$f_j(\vartheta_j, k) = |f_j(\vartheta_j, k)| e^{i\varphi_j(\vartheta_j, \vec{k})}. \quad (2.2)$$

Die Streuamplitude $|f_j|$ und die bei der Streuung entstehende Phasenverschiebung zwischen einfallender und gestreuter Welle φ_j beschreiben die zum Verständnis der Photoelektronenbeugung notwendigen Eigenschaften der Streuwelle.

Ihre Winkel- und Energieabhängigkeit ist in Abb. 2.2 für Cu gezeigt. Die Auftragung der Streuamplitude $|f|$ in (a) zeigt eine starke Erhöhung der Intensität der gestreuten Welle für Winkel ϑ nahe 0° , also in Ausbreitungsrichtung der Primärwelle. Aus diesem Grund läßt sich ein Maximum in der Winkelverteilung der Intensität oft einer Verbindungsachse zwischen emittierendem und streuendem Atom zuordnen. Dieser Effekt der Vorwärtsstreuung wird um so größer, je höher die kinetische Energie der gestreuten Photoelektronen ist. Für Energien kleiner als ca. 300 eV wird die rein geometrische Interpre-

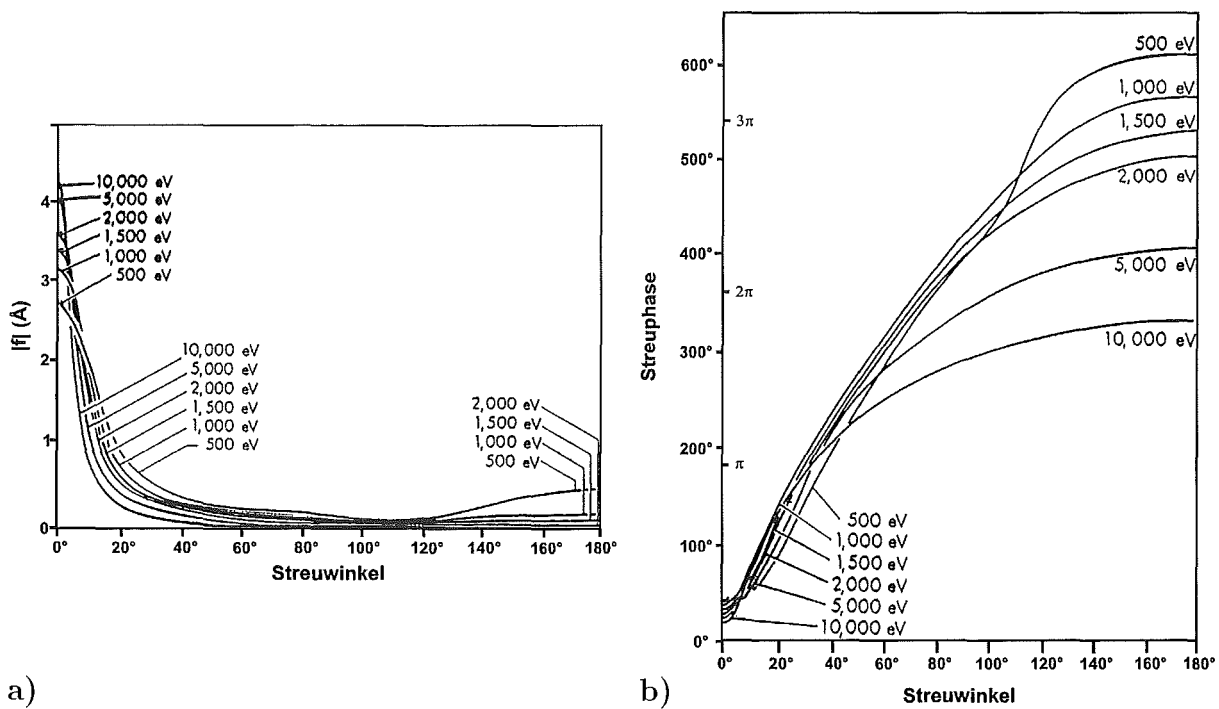


Abbildung 2.2: Amplitude $|f|$ (a) und Phase ϕ (b) des komplexen Streufaktors aus Gl. 2.2 für die elastische Streuung von Elektronen an Cu-Atomen für verschiedene kinetische Energien. Aus [Fadley 1984b].

tation problematisch, da u.a. auch die Rückwärtsstreuung ($\vartheta \approx 180^\circ$) größere Beiträge liefert. Die Phasenverschiebung φ (Abb. 2.2b) zeigt für $\vartheta \approx 0^\circ$ Werte, die deutlich kleiner sind als π , wo die destruktive Interferenz maximal ist. Die Interferenz von Primär- und Streuwelle in diesem Winkelbereich führt also ebenfalls zur Intensitätserhöhung und wird mit steigender Energie wiederum größer.

Da die Intensität der primären Kugelwelle quadratisch mit dem Abstand vom Emitter abnimmt, werden nur Streuprozesse an Nachbaratomen durch eine nennenswerte Intensitätserhöhung beobachtet. Somit ist die Photoelektronenbeugung als lokale Meßmethode zu verstehen, die Aufschluß über die unmittelbare Umgebung der emittierenden Atomspesies gibt. Daraus ergibt sich auch eine Voraussetzung an die Probe, in der die Atome in einheitlicher Anordnung vorliegen müssen, um eine ausreichende Intensität zur Detektion zu gewährleisten. Eine langreichweitige Periodizität wie bei LEED ist jedoch nicht notwendig.

Die Interpretation der Winkelverteilungen von Elektronenintensitäten erklärt die Bezeichnung *Photoelektronenvorwärtsstreuung* für diese Meßmethode, die oft alternativ zu XPD gewählt wird. Die präferentielle Vorwärtsstreuung von Elektronen mit Energien ≥ 300 eV entlang der Verbindungsachse Emitter-Streuer läßt eine direkte Zuordnung der Winkel, bei denen ein Intensitätsmaximum beobachtet wird, zu niedrig-indizierten Kristallrichtungen zu. Zu der strukturellen Information kommt eine Elementempfindlichkeit durch Wahl eines charakteristischen Übergangs im Spektrum der Photoelektronen. Es wird also die lokale Struktur um eine definierte Atomspesies detektiert.

Eine genauere Beschreibung der Photoelektronenbeugung muß eine Reihe weiterer Effekte einschließen [Fadley 1990, Chambers 1991]. So ist mit der Interferenz von Primärwelle und gestreuter Welle neben dem Vorwärtsstreumaximum bei $\vartheta = 0^\circ$ immer die Existenz von Beugungsordnungen bei größeren Winkeln zu erwarten. Meist besitzt lediglich das Maximum erster Ordnung genügend Intensität, um detektiert zu werden, ist gegenüber den Hauptmaxima jedoch auch deutlich schwächer. Eine genaue Auswertung der Beugungsordnungen in Verbindung mit Simulationsrechnungen kann z.B. Informationen über die Bindungslängen von Molekülen geben [Knauff 1994].

Darüber hinaus kommt es durch Vielfachstreuung zu Intensitätsmodulationen besonders entlang einer Kette von Atomen, wie sie in niedrig-indizierten Kristallrichtungen auftritt [Egelhoff 1990]. Während zwei hintereinander liegende Streuatome noch fokussierend in Vorwärtsstreurichtung wirken, kommt es bei weiteren Streuprozessen zur Defokussierung und somit zum Intensitätsverlust. Auch die inelastische Dämpfung oder thermische Schwingungen der Atome beeinflussen die Intensitätsverteilungen, spielen jedoch bei der Auswertung der Daten nur eine untergeordnete Rolle.

Die Messung der Winkelverteilung besteht darin, für jeden interessierenden Winkel

die Intensität der Elektronenemission für einen ausgewählten Anfangszustand aufzunehmen. Die Intensität entspricht der Fläche unterhalb des Energiespektrums des betreffenden Übergangs. Um die zeitaufwendige Aufnahme des gesamten entsprechenden Energiefensters zu vermeiden, bedient man sich oft der Näherung, daß die Differenz zwischen maximaler und minimaler Zählrate im Spektrum der Emissionslinie proportional zur Gesamtintensität des Übergangs ist [Doniach 1970]. Dies reduziert den Aufwand auf die Messung der Zählrate bei der kinetischen Energie des Maximums und bei einer Energie, die einige eV höher liegt und den inelastischen Untergrund des Übergangs repräsentiert. Obwohl dadurch in den Abbildungen der Winkelverteilungen Differenzen von Zählraten aufgetragen sind, wird dafür im folgenden der Begriff *Intensität* synonym verwendet.

Generell lassen sich zwei Methoden zur Aufnahme von XPD-Verteilungen unterscheiden: Entweder wird bei fester Anregungsenergie der detektierte Winkelbereich variiert, oder man ändert die Anregungsenergie bei festem Emissionswinkel. Die winkelabhängige Messung der Intensität kann in verschiedenen Modi geschehen. Zur Verdeutlichung kann Abb. 2.1 dienen. Bei der am häufigsten verwendeten Methode wird bei festem Azimut ϕ der Polarwinkel θ variiert (Polar-XPD), oder umgekehrt erfolgt eine Änderung von ϕ bei gegebenem θ (Azimutal-XPD). Beide Varianten wurden im Rahmen dieser Arbeit angewendet. Hier ist die Verwendung einer konventionellen Laborröntgenröhre möglich, da mit fester Photonenenergie gearbeitet wird. Das Synchrotron als durchstimmbare Lichtquelle ermöglicht eine Messung bei variabler Photonenenergie. Bei diesem Experiment bleibt die Position der Probe relativ zur Lichtquelle und zum Analysator fest. Das Ergebnis ist nicht einfach geometrisch zu interpretieren und erfordert einen Vergleich mit Rechnungen.

Für die experimentelle Realisierung eines winkelabhängigen XPD-Experimentes benötigt man einen Standardaufbau zur winkelaufgelösten Photoemission. Dies bedeutet eine monochromatische Röntgenquelle für die Anregung der Photoelektronen, einen Halbkugelanalysator zur winkelaufgelösten Detektion derselben sowie die Möglichkeit, den Emissionswinkel zu ändern, meistens realisiert durch Rotation der Probe auf einem schrittmotorgesteuerten Manipulator. Die in dieser Arbeit vorzustellenden Ergebnisse sind mit verschiedenen Aufbauten gewonnen worden, die dieser Beschreibung entsprechen. Auf geringfügige Abweichungen wird an der betreffenden Stelle hingewiesen.

2.2 Das epitaktische System Co/Cu(111)

Die Strukturaufklärung von heteroepitaktischen Schichtsystemen ist eine wichtige Voraussetzung für das Verständnis des Schichtwachstums. Aus der Morphologie des kondensierten Materials gewinnt man Erkenntnisse über die Kinetik und Energetik des Systems, so daß Modellvorstellungen überprüft und neue Aspekte einbezogen werden können. Auch die Beziehung zwischen Struktur und Magnetismus macht Untersuchungen dünner magnetischer Schichten durch Realraummethoden unverzichtbar für die Herstellung niedrigdimensionaler Magnetsysteme.

Die Epitaxie von Co auf Cu brachte einige überraschende Ergebnisse bezüglich magnetischer Eigenschaften hervor. Co/Cu-Multischichten zeigen ein oszillierendes Verhalten der magnetischen Austauschkopplung [Parkin 1991a]. Dabei wechselt die Kopplung benachbarter Lagen zwischen ferromagnetisch und antiferromagnetisch (AF) als Funktion der Dicke der nichtmagnetischen Lage. Darüberhinaus zeigen Co/Cu-Multilagen sehr große negative Werte des Magnetowiderstands [Parkin 1991b]. Beim Wachstum in [111]-Richtung wird von widersprüchlichen Beobachtungen der AF-Kopplung berichtet [Parkin 1991a, Johnson 1992] und auch die Werte für den Magnetwiderstand sind nicht einheitlich [Parkin 1991b, Renard 1992].

Die Beschreibung der korrespondierenden Struktur der Co-Filme auf der (111)-Fläche des Cu birgt ebenfalls Unstimmigkeiten. Während der Wachstumsmodus für Co/Cu(100) eindeutig als lagenweise bestimmt wurde [Gonzalez 1981, Clarke 1987, Li 1991], konnten in (111)-Orientierung widersprüchliche Evidenzen sowohl für zweidimensionale Schichtbildung als auch für Multilagenwachstum gefunden werden [Chen 1991, Kief 1993]. Da außerdem die Stapelfolge der Co-Lagen bisher ungeklärt ist, besteht immer noch Bedarf für strukturelle Untersuchungen der Co/Cu(111)-Oberfläche. Die vorliegende Studie soll dazu einen Beitrag liefern, indem azimutale XPD-Verteilungen der Co-Elektronenemissionen bezüglich ihrer Symmetrie untersucht werden und so Aufschluß über die Symmetrie der aufgewachsenen Schichten ergeben. So ist eine Unterscheidung zwischen kubisch flächenzentrierter (kfz) und hexagonaler Struktur des Co möglich, wie in Abschnitt 2.2.2 gezeigt werden wird. Anschließend wird die Manipulierung des Wachstums durch Sb als Surfactant vorgestellt (Kap. 2.2.3). Wie bei Halbleiterbauelementen hängen auch die Eigenschaften magnetischer Schichten entscheidend von der Filmqualität ab, die durch den Einsatz von Surfactants gezielt beeinflussbar wird [Horn-von Hoegen 1991, van der Vegt 1992]. Somit erscheint es auch in diesem Fall sinnvoll, eine mögliche Qualitätsverbesserung zu untersuchen.

2.2.1 Experimentelles

Bei der untersuchten Probe handelte es sich um einen Cu-Einkristall, der mit einer Genauigkeit von $<0,5^\circ$ in $[111]$ -Richtung orientiert war. Innerhalb der UHV-Kammer erfolgte die Reinigung der Oberfläche durch wiederholtes Ionenätzen (Ar^+ , 1 keV) und Heizen (650°C) bis ein (1×1) -LEED-Bild mit scharfen Reflexen zu beobachten war und keine Verunreinigungen mit XPS nachzuweisen waren. Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Photonenquelle stand eine Röntgenröhre mit Zwillingsanode (Mg/Al) zur Verfügung, deren Strahlung unter 61° zur Oberflächennormalen auf die Probe fiel. Die Elektronen wurden in einem hemisphärischen Halbkugelanalysator (50 mm Radius) detektiert, der bei einer Energieauflösung von 1,5 eV und einer Winkelauflösung von $\pm 1^\circ$ betrieben wurde. XPD-Verteilungen wurden im Azimutalmodus aufgenommen, wobei der Winkel ϕ durch Drehung der Probe, die auf einem schrittmotorgesteuerten Manipulator montiert war, eingestellt wurde. Eine Rotation von mehr als 360° war zur Überprüfung der Probenjustage möglich. Der Polarwinkel θ war durch die Position des Analysators gegeben, der innerhalb des Rezipienten auf einem Zweiachsengoniometer bewegt werden konnte. Eine Variation von θ war dadurch stets mit einer Änderung des Winkels zwischen der Emissionsrichtung und der Richtung des Photoneneinfalls verbunden (vgl. Abb. 2.1). Dies führt jedoch durch die Anisotropie des differentiellen Wirkungsquerschnitts der Photoemission zu einer Winkelabhängigkeit der Elektronenintensität unabhängig von Vorwärtsstreuungseffekten. Azimutalverteilungen verschiedener Polarwinkel können dadurch nicht bezüglich ihrer absoluten Intensität verglichen werden.

Die Deposition von Co erfolgte aus einem Elektronenstrahlverdampfer mit einer Rate von ca. 1 ML/min, die mit einem Schwingquarzmonitor gemessen wurde. Die Angabe ML (Monolage) bedeutet in diesem Kapitel die Atomdichte der Cu(111)-Oberfläche $3,5\cdot 10^{15}$ Atome/cm². Die Messung erfolgte nach Equilibrierung des Verdampfers durch Ratenmittlung über mehrere Minuten bevor der Schwingquarz zurückgezogen und die Probe an seinen Ort geschwenkt wurde. Um die Probe von der Co-Schicht zu befreien, waren je nach Bedeckung 2-3 Reinigungszyklen notwendig.

Sb wurde durch direkten Stromdurchfluß verdampft. Die Rate wurde auch hier auf ca. 1 ML/min eingestellt. Zur Untersuchung des Einflusses von Sb wurde zunächst 1 ML Sb auf die reine Cu-Oberfläche deponiert. Anschließend erfolgte eine Co-Präparation wie im Fall ohne Sb. Auch hier wurde die Probe nach beendeter Messung von der Sb- bzw. Co-Schicht befreit.

2.2.2 Wachstum auf der reinen Oberfläche

Die Volumenstruktur des Co bei Raumtemperatur ist das hexagonal dicht-gepackte Gitter. Oberhalb des martensitischen Phasenübergangs bei ca. 410°C stellt sich die kfz-Struktur als Gleichgewicht ein [Frey 1979]. Der wesentliche Unterschied zwischen den Gittertypen für die kfz(111)-Epitaxie ist ihre Stapelfolge, die für die hier relevanten Orientierungen ABCABC [kfz(111)], und ABAB [hex(001)] lautet. Durch die kleine Gitterfehlanpassung $\Delta a = (a - a_0)/a_0$ zwischen Co (Gitterkonstante a) und Cu (a_0) von nur -1,2% begünstigt, ist eine Stabilisierung des Co entweder in hexagonaler Stapelfolge oder in der metastabilen kfz-Struktur des Cu zu erwarten.

Bevor die Messungen vorgestellt werden, sollen anhand von Symmetrieüberlegungen die Unterscheidungskriterien für kfz- bzw. hexagonal gestapelte Atomlagen aufgezeigt werden. Dazu zeigt Abb. 2.3 eine Seitenansicht des kfz(111)-Kristalls entlang einer $\langle 112 \rangle$ -Hauptsymmetrierichtung. Eingezeichnet sind die drei Richtungen, die wegen des kleinen Atomabstands eine besonders große Intensitätserhöhung aufgrund des elastischen Vorwärtstreueffekts erwarten lassen. Während die Polarwinkel 35,3° und 54,7° hauptsächlich Intensität durch Streuung von Elektronen aus der 2. Lage tragen, kommt die Information bei $\theta = 19,5^\circ$ aus der dritten Lage. Die Projektion der rein geometrischen Vorwärtstreurichtungen parallel zur Oberfläche (Abb. 2.4) verdeutlicht die dreifache Symmetrie des kfz(111)-Kristalls. Die Größe der Punkte, die niedrig-indizierte Richtungen darstellen, ist ein Maß für die Intensitätserhöhung bei XPD. Diese ist umso größer, je kleiner der Abstand zwischen Emitter und Streuer ist, da die Amplitude der Primärelektronenwelle mit dem Abstand vom Emitter abnimmt.

Die Stapelfolge der hexagonalen Struktur ist als Seitenansicht in Abb. 2.5 gezeigt. Die Vorwärtstreurichtungen bei $\theta = 35,3^\circ$ und $54,7^\circ$ ($2 \rightarrow 1$) sind denen der kfz-Struktur gleich, jedoch ist unter $19,5^\circ$ keine Emission entlang einer niedrig-indizierten Richtung

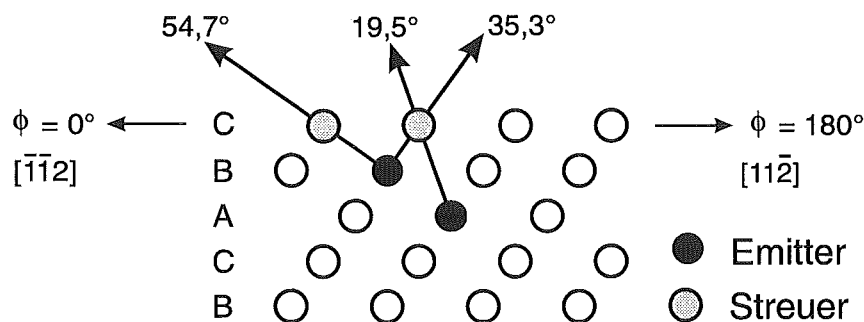


Abbildung 2.3: Seitenansicht des kfz-Gitters entlang $\langle 112 \rangle$. Die Pfeile bedeuten die Hauptvorwärtstreurichtungen mit den entsprechenden Polarwinkeln. Angegeben ist auch die Stapelfolge der Atomlagen.

sichtbar. Der wesentliche Unterschied zur ABC-Stapelfolge aber ist, daß die Vorwärtsstreurichtungen sowohl entlang $\phi = 0$ (Streueignis $A \rightarrow B$) als auch entlang $\phi = 180^\circ$ ($B \rightarrow A$) auftreten. Für eine ideal glatte, stufenlose Oberfläche würde die Streuung aus der 3. an der 2. Atomlage durch inelastische Dämpfung weniger intensiv sein als die $2 \rightarrow 1$ -Streuung. Gerade bei der ABAB-Stapelfolge der hexagonalen Kristallstruktur bewirkt aber die Existenz von Stufen auf der Oberfläche, daß die Streuung für $A \rightarrow B$ und $B \rightarrow A$ gleich intensiv ist, da die Stufen Domänen mit A- bzw. B-Terminierung voneinander trennen. Die kfz-Stapelfolge ABC zeigt diesen Effekt nicht, da für alle Kombinationen $A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$ und $C \rightarrow A$ dieselben Vorwärtsstreurichtungen folgen. Diese Stufenmittelung ist also der Grund für eine sechsfache Symmetrie der realen hex(001)-Oberfläche und wurde bereits bei Rechnungen der XPD-Verteilungen von hexagonal gestapeltem Co benutzt [Wei 1991]. Die Projektion der Vorwärtsstreurichtungen ist in Abb. 2.6 nur für die $A \rightarrow B$ -Streuung gezeigt, die gespiegelten Punkte sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Auf die Möglichkeit der Unterscheidung von hexagonalem und kfz Co aufgrund der Symmetrie von XPD-Verteilungen haben Wei et al. bereits durch Simulationen der Intensitätsverteilungen hingewiesen [Wei 1990].

Den dreifach symmetrischen Charakter der Cu(111)-Oberfläche zeigt Abb. 2.7 für die drei Polarwinkel, bei denen die deutlichsten Vorwärtsstreumaxima zu erwarten sind. Die Hauptmaxima finden sich an den in Abb. 2.3 eingezeichneten Positionen. Die Nebenmaxima und Schultern können einerseits die Folge von benachbarten Vorwärtsstreurichtungen

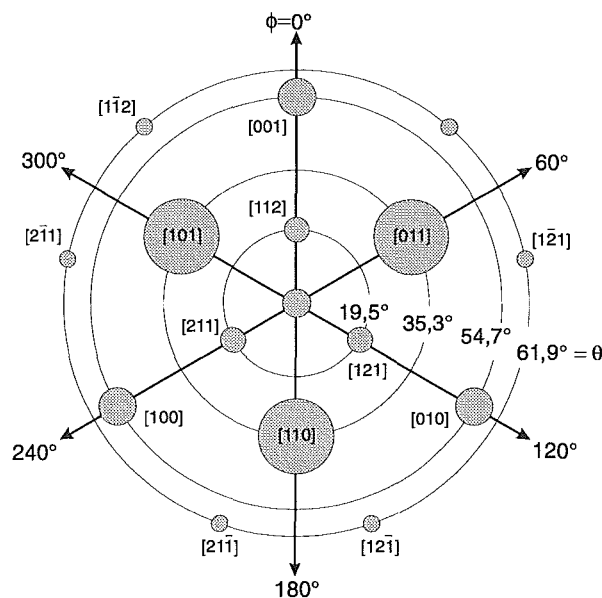


Abbildung 2.4: Projektion von niedrig-indizierten Richtungen der kfz(111)-Oberfläche. Die Punktgröße ist ein Maß für die „Stärke“ der Vorwärtsstreuung.

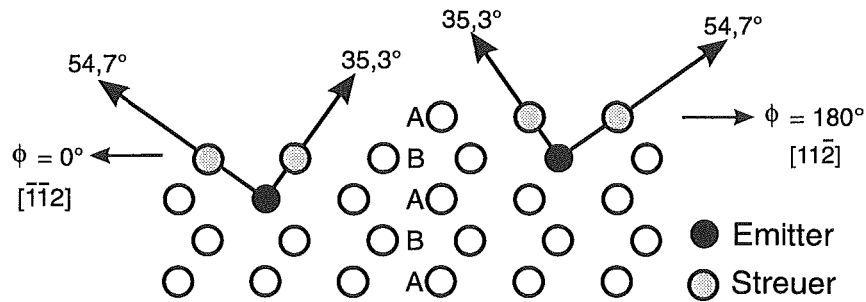


Abbildung 2.5: Seitenansicht des hexagonal dicht gepackten Gitters entlang $\langle 112 \rangle$. Die Pfeile bedeuten die Hauptvorwärtsstreurichtungen mit den entsprechenden Polarwinkeln. Monoatomare Stufen bewirken eine Spiegelung der Vorwärtsstreurichtungen wegen der Stapelfolge ABAB.

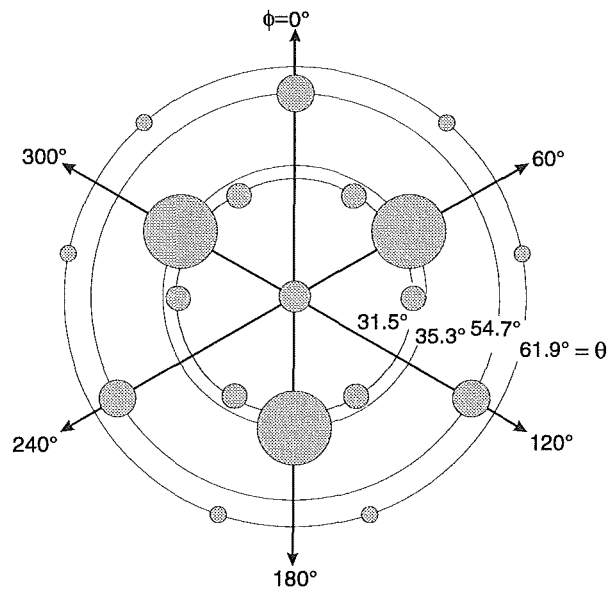


Abbildung 2.6: Projektion von niedrig-indizierten Richtungen der hex(111)-Oberfläche. Die Punktgröße ist ein Maß für die „Stärke“ der Vorwärtsstreuung. Die gespiegelten Richtungen, durch die eine sechsfache Symmetrie erreicht wird, sind nicht mit eingezeichnet.

sein, deren Maxima durch ihre große Halbwertsbreite auch bei Winkeln in ihrer Nähe zu einer Intensitätserhöhung führen. Somit ergeben sich durch das „Anschnitten“ dieser Maxima ebenfalls Strukturen in der Winkelverteilung. Einen anderen Grund für Nebenstrukturen können Beugungsordnungen von Hauptmaxima sein. Diese Interferenzeffekte zwischen Primär- und Streuwelle führen zu relativ schwachen Maxima, die symmetrisch um das Hauptmaximum (Beugung nullter Ordnung) angeordnet sind. Sie können jedoch nicht durch die einfache geometrische Anschauung interpretiert werden.

Um das Wachstumsverhalten von Co auf Cu(111) zu untersuchen, wurden für jeden der drei o.g. Polarwinkel die Azimutalverteilungen der Co-Intensität bei unterschiedli-

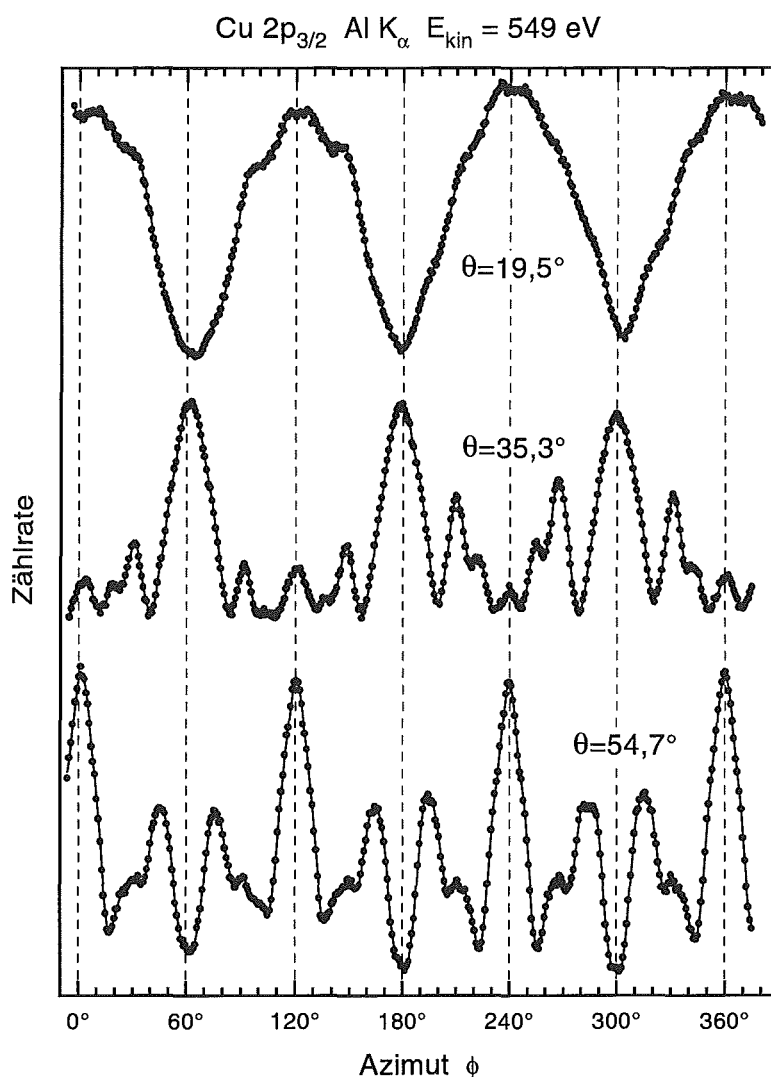


Abbildung 2.7: Azimutale XPD-Verteilungen der Cu- $2p_{3/2}$ -Emissionen der Cu(111)-Oberfläche für die drei Hauptvorwärtsstreurichtungen. Deutlich erkennbar ist die dreifache Symmetrie.

chen Co-Bedeckungen gemessen. Dazu wurde die Co- $2p_{2/3}$ -Emission ausgewählt, die bei Anregung mit Mg- K_{α} -Strahlung eine kinetische Energie der Photoelektronen von 470 eV liefert. Die Subtraktion des Untergrundes wurde mit der Verteilung durchgeführt, die bei einer um 20 eV höheren kinetischen Energie aufgenommen wurde. Im Gegensatz zu den Cu-Emissionen in Abb. 2.7 sind die Co-Verteilungen auf einen Bereich von 240° beschränkt worden, um die Meßzeit herabzusetzen. Die Ergebnisse der Messungen zeigen die Abb. 2.8 ($\theta = 19,5^\circ$), Abb. 2.9 ($\theta = 35,3^\circ$) und Abb. 2.10 ($\theta = 54,7^\circ$) als Entwicklung der Verteilungen mit steigender nomineller Co-Bedeckung Θ_{Co} .

Die Kurven der niedrigsten Bedeckung von 0,5 ML zeigen deutliche Strukturen bei Azimutwinkeln, die denen der kfz-Struktur entsprechen. Es treten jedoch keine ausge-

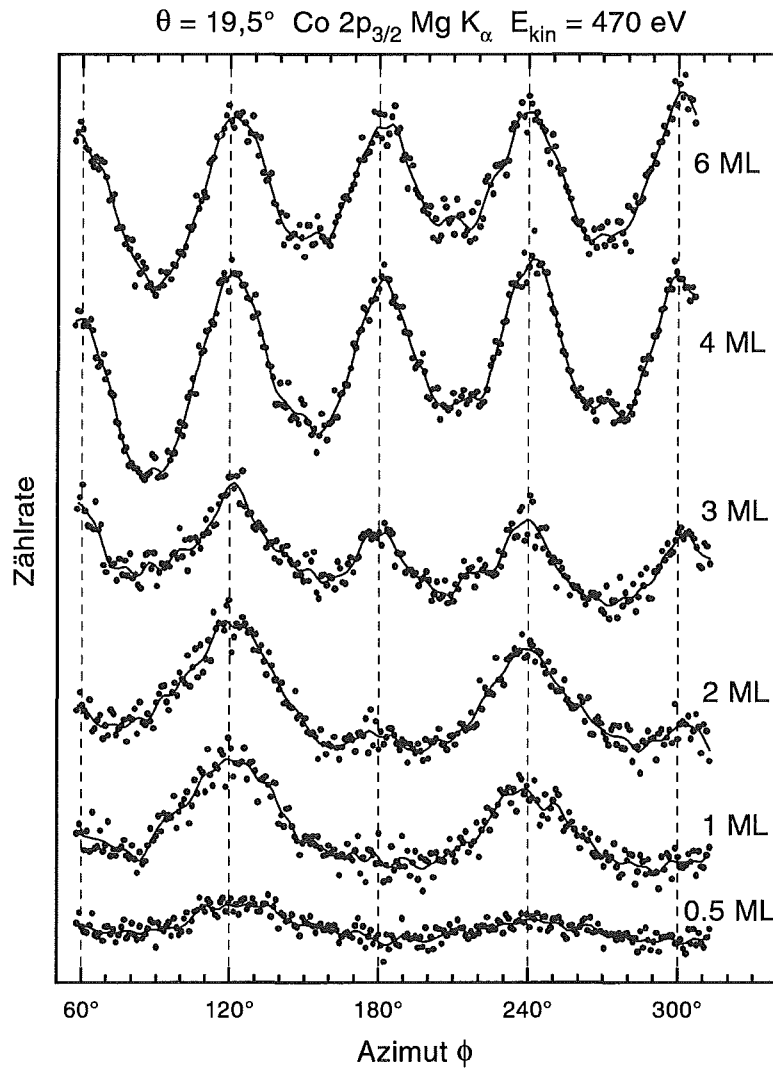


Abbildung 2.8: Azimutale XPD-Verteilungen der Co- $2p_{3/2}$ -Emissionen für Co/Cu(111) bei $\theta = 19,5^\circ$. Die nominelle Co-Bedeckung Θ_{Co} ist an den einzelnen Kurven vermerkt. Der Unterschied zwischen dreifacher und sechsfacher Symmetrie für $\Theta_{\text{Co}} < 3$ ML bzw. ≥ 3 ML ist offensichtlich. Die Existenz von Maxima bei $\Theta_{\text{Co}} = 0,5$ ML zeigt das Auftreten 3 Lagen hoher Inseln an.

prägten Maxima bei Winkeln auf, die auf die hexagonale Struktur hinweisen, obwohl für $\theta = 35,3^\circ$ eine leichte Erhöhung bei $\phi = 120^\circ$ zu erkennen ist. Diese wird auch bei den Substratmissionen beobachtet und kann deshalb als kfz-eigene Struktur gewertet werden. Die Existenz dieser Vorwärtsstreumaxima zeigen eindeutig, daß bereits bei $\Theta_{\text{Co}} = 0,5$ ML Co-Inseln in kfz-Struktur vorliegen müssen, die mindestens 3 Atomlagen hoch sind, da für die Intensitätserhöhungen bei $\theta = 19,5^\circ$ nur $3 \rightarrow 1$ -Streueignisse in Frage kommen. Aus diesem Grund sind die Maxima bei $\theta = 19,5^\circ$ am schwächsten ausgeprägt, während sich die Intensität der entsprechenden Maxima der beiden anderen Polarwinkel durch $2 \rightarrow 1$ -

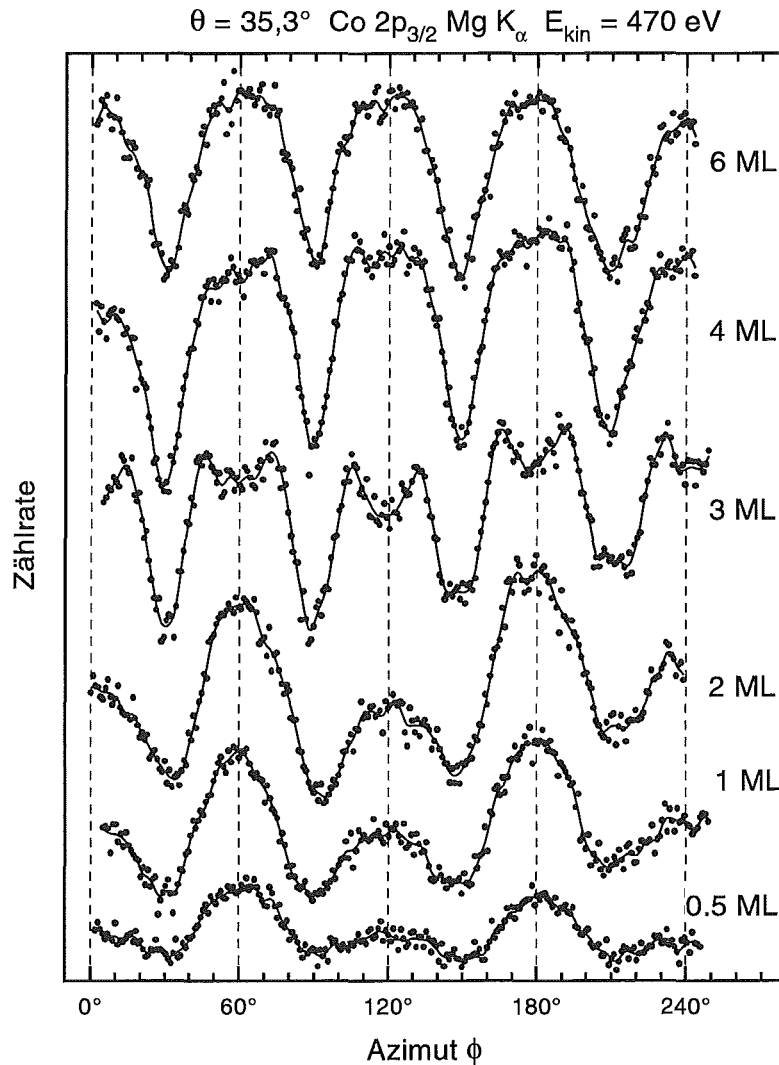


Abbildung 2.9: Azimutale XPD-Verteilungen der Co- $2p_{3/2}$ -Emissionen für Co/Cu(111) bei $\theta = 35,3^\circ$. Die nominelle Co-Bedeckung Θ_{Co} ist an den einzelnen Kurven vermerkt. Der Übergang von kfz- zu hexagonal gestapeltem Co ist an der Entwicklung des Maximums bei $\phi = 120^\circ$ abzulesen.

und 3→2-Streuung addiert. Für den Fall, in dem die Co-Atome als zweidimensionale Schicht vorliegen, gibt es keine streuenden Atome oberhalb der Emitter und die Winkelverteilung würde keine Vorwärtsstreumaxima zeigen. Dies wäre ein eindeutiges Zeichen für lagenweises Wachstum.

Die dreifache Symmetrie der Verteilungen für $\Theta_{\text{Co}} = 0,5 \text{ ML}$ in Übereinstimmung mit den Substratmissionen läßt folgende kfz-Stapelfolgen zu: ABCabc oder ABCbca. Großbuchstaben bedeuten Atomlagen des Cu, kleine Lettern stehen für Co-Lagen. Bei dieser Annahme wurde die unrealistische Möglichkeit des Co-Bindungsplatzes oberhalb der Cu-Atome (ABCcab) nicht berücksichtigt.

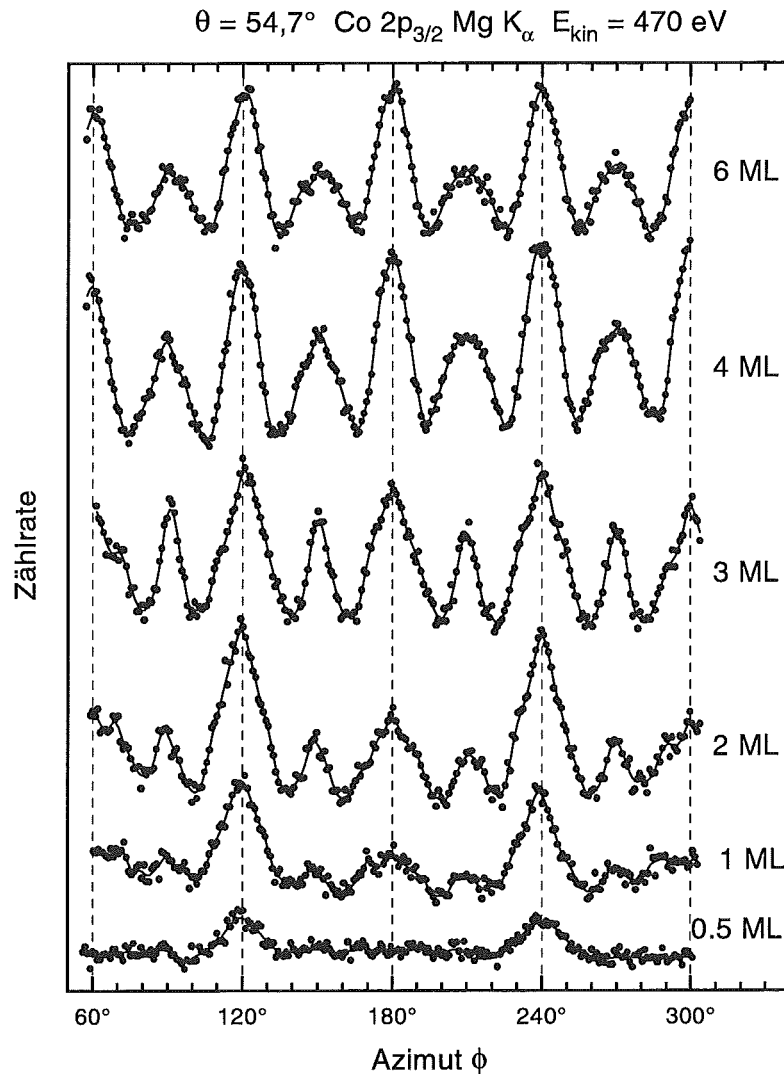


Abbildung 2.10: Azimutale XPD-Verteilungen der Co- $2p_{3/2}$ -Emissionen für Co/Cu(111) bei $\theta = 54,7^\circ$. Die nominelle Co-Bedeckung Θ_{Co} ist an den einzelnen Kurven vermerkt. Die anisotrope Verteilung für $\Theta_{\text{Co}} = 0,5$ ML widerspricht lagenweisem Wachstum. Sechsfache Symmetrie bei hohen Bedeckungen zeigt hexagonale Co-Lagen an.

Der Verlauf der Intensitätsverteilungen mit steigender Bedeckung ist für alle betrachteten Polarwinkel gleich. Ausgehend von der dreifachen Symmetrie bei niedriger Bedeckung findet ein Übergang der XPD-Kurven zu sechsfacher Symmetrie statt, indem das für die hexagonale Struktur charakteristische Maximum ($\theta = 19,5^\circ$ und $54,7^\circ$: $\phi = 180^\circ$; $\theta = 35,3^\circ$: $\phi = 120^\circ$) anwächst und bei $\Theta_{\text{Co}} = 4$ ML die Größe der benachbarten Hauptmaxima erreicht hat. Bei höheren Bedeckungen tragen demnach hauptsächlich Co-Atome zur Photoelektronenintensität bei, die sich in hexagonal gestapelten Atomlagen befinden, entsprechend dem oben erläuterten Effekt der Stufenmittelung. Die qualitati-

ve Entwicklung der Maxima, die charakteristisch für die hexagonale Struktur sind, ist für alle drei Polarwinkel sehr ähnlich. Daraus läßt sich ableiten, daß die Ursache für ihr Auftreten gleich ist. Außerdem ist die Form der beiden Maximatypen (kfz- bzw. hex.-typisch) in allen Fällen gleich. Dies deutet auf eine strukturelle Übereinstimmung der lokalen Umgebung der emittierenden Atome beider Kristallstrukturen hin, wie sie für kfz- und hexagonales Co tatsächlich vorliegen (vgl. Abb. 2.3, 2.5).

Die Anzahl der Atomlagen, bei der die erste meßbare Änderung der Stapelfolge eintritt, kann aus der Beobachtung abgeleitet werden, daß die Verteilung für $\Theta_{\text{Co}} = 1$ ML bei $\theta = 54,7^\circ$ (Abb. 2.10) bereits ein deutliches Signal aus hexagonal gestapelten Lagen beinhaltet. Während bei einer mittleren Bedeckung von 0,5 ML 3 Lagen hohe kfz-Inseln bestehen, bewirkt die Deposition von einer halben zusätzlichen Monolage die Besetzung hexagonaler Gitterplätze durch einen erheblichen Anteil der Co-Atome. Somit ist es wahrscheinlich, daß bereits in der vierten Co-Lage Atompositionen entsprechend der Co-Volumenstruktur eingenommen werden. Die Besetzung der fünften Lage ist bei einer nominellen Bedeckung von 1 ML zu vernachlässigen (bei Zufallswachstum gemäß der Poisson-Statistik $< 1\%$) und trägt nicht wesentlich zur Vorwärtsstreuung bei. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch aus beiden Stapelfolgen bei dieser Bedeckung vor.

Die Verteilungen für $\theta = 19,5^\circ$ (Abb. 2.8) zeigen ebenfalls den Übergang zu sechszähliger Symmetrie, obwohl für diesen Polarwinkel keine Vorwärtsstreurichtung der hexagonalen Struktur vorliegt. Es existieren jedoch Kristallrichtungen unter $\theta = 13,4^\circ$ und $25,2^\circ$ in den entsprechenden Azimuten (in Abb. 2.6 nicht gezeigt), deren Vorwärtsstreuereignisse auch Intensität bei benachbarten Winkeln tragen. Dies wird durch die generell beobachtete große Halbwertsbreite der Maxima von $>20^\circ$ unterstützt. Die genannten Richtungen, die $4 \rightarrow 1$ -Streuung repräsentieren, werden also bei $\theta = 19,5^\circ$ „gestreift“ und weisen dadurch auch auf die hexagonale Struktur hin. Rechnungen der XPD-Intensitätsverteilungen für 4 ML hexagonal gestapeltes Co bestätigen das Auftreten intrinsischer Merkmale bei $\theta = 20^\circ$ [Wei 1990]. Diese Überlegungen führen zu der Annahme, daß bei $\Theta_{\text{Co}} = 2$ ML bereits 4 Lagen hexagonales Co vorliegen, da bei dieser Bedeckung ein deutliches Signal bei $\phi = 180^\circ$ und $\theta = 19,5^\circ$ erkennbar ist (Abb. 2.8).

In der Auftragung $I(\phi)$ für $\theta = 54,7^\circ$ (Abb. 2.10) sind zusätzliche Nebenmaxima zwischen den Hauptstrukturen erkennbar. Diese können wiederum angeschnittene Maxima benachbarter Vorwärtsstreurichtungen sein (z.B. $\theta = 51^\circ$, $\phi = 90^\circ$, 150° , 210° , 270° , $3 \rightarrow 1$ -Streuung), die auch in den Halbraumprojektionen von Wei et al. sichtbar sind [Wei 1990]. Auch eine Überlagerung mit kfz-eigenen Strukturen (evtl. Beugungsordnungen), wie sie für die Cu-Emissionen gerade für $\theta = 54,7^\circ$ deutlich auftreten, kommen als mögliche Erklärungen in Betracht.

Anders als die Maxima, die charakteristisch allein für die hexagonale Stapelfolge sind

($\theta = 19,5^\circ$ und $54,7^\circ$: $\phi = 180^\circ$; $\theta = 35,3^\circ$: $\phi = 120^\circ$), treten die benachbarten Hauptmaxima bei beiden Strukturen auf und sind somit ein Maß für die Anzahl der Emitter-Streuer-Paare sowohl in der hexagonalen als auch in der kfz-Struktur. Wird nun eine Größe A definiert als Differenz zwischen maximaler und minimaler Zählrate eines Maximums, $A = I_{\max} - I_{\min}$, so läßt sich das Verhältnis $A_{\text{hex}}/A_{\text{tot}}$ bilden, wobei sich A_{hex} auf die hexagonal-typischen Maxima bezieht und A_{tot} auf die Peaks beider Stapelungen. Dieses Verhältnis gibt den relativen Anteil von Co in hexagonalen Gitterplätzen an der Gesamtzahl an, die zur Photoelektronenintensität beitragen. Das Ergebnis für $\theta = 54,7^\circ$ ist in Abb. 2.11a angegeben. Ausgehend von reinem kfz-Co bei $\Theta_{\text{Co}} = 0,5$ ML steigt der Anteil von hexagonal gestapeltem Co allmählich an, bis bei $\Theta_{\text{Co}} \geq 4$ ML die gesamte Intensität von Co in hexagonalen Gitterplätzen stammt. Dazu sind mehrere Atomlagen hexagonal gestapeltes Co nötig, der Übergang ist also schon etwas früher abgeschlossen, wenn noch kfz-Atomlagen zum Signal beitragen, die nicht vollständig durch darüberliegende Lagen gedämpft werden ($\Theta_{\text{Co}} = 3 \dots 4$ ML).

Als Maß für die Anzahl von Emitter-Streuer-Paaren, die zu einem Vorwärtsstreumaximum beitragen kann die Erhöhung

$$E = \frac{I_{\max}}{I_{\min}} - 1 \quad (2.3)$$

eines Maximums angegeben werden, mit den schon angeführten Bedeutungen der Intensitäten. E charakterisiert die „Stärke“ der Vorwärtsstreuung und ist für $\theta = 54,7^\circ$ und $19,5^\circ$ in den Abb. 2.11b und c als Funktion von Θ_{Co} dargestellt. Für beide Auftragungen gilt, daß bei 0,5 ML nur Maxima bei kfz-typischen Winkeln auftreten, deren Erhöhung mit steigendem Θ_{Co} abnimmt, während der Wert von E für das Maximum des hexagonal-eigenen Winkels ($\phi = 180^\circ$) allmählich auf den gleichen Sättigungswert ansteigt. Letzteres ist durch den steigenden Anteil von hexagonal gestapeltem Co zu erklären, der sich für $\theta = 54,7^\circ$ (Abb. 2.11b) schneller bemerkbar macht als für $\theta = 19,5^\circ$ (Abb. 2.11c), da hier lediglich 2 Lagen hexagonales Co nötig sind, um ein Vorwärtsstreusignal erkennen zu lassen, bei $\theta = 19,5^\circ$ dagegen sind es 4 Atomlagen. Dieser Effekt ist auch bei den kfz-Maxima sichtbar. Die maximale Zahl von 2→1-Streuereignissen für die Maxima bei $\theta = 54,7^\circ$ ist schon bei kleinen Bedeckungen erreicht und nimmt durch den Wettbewerb mit den hexagonalen Gitterplätzen immer mehr ab. Die Vorwärtsstreurichtung unter $19,5^\circ$ benötigt dagegen Atompaare, die 2 Lagen voneinander entfernt sind (3→1-Streuung). Folglich ist deren maximale Anzahl, die zur Intensität beiträgt, erst später ($\Theta_{\text{Co}} \approx 2 \dots 2,5$ ML) erreicht, bevor sie durch zunehmende Besetzung hexagonaler Plätze an Wirkung verlieren. Die unterschiedlichen Werte für E können aus den Winkelverteilungen (Abb. 2.8-2.10) nicht unmittelbar abgelesen werden, da jede Verteilung eine andere Basislinie ($I = 0$) besitzt, relativ zu der $I_{\min}$ und $I_{\max}$ bestimmt werden.

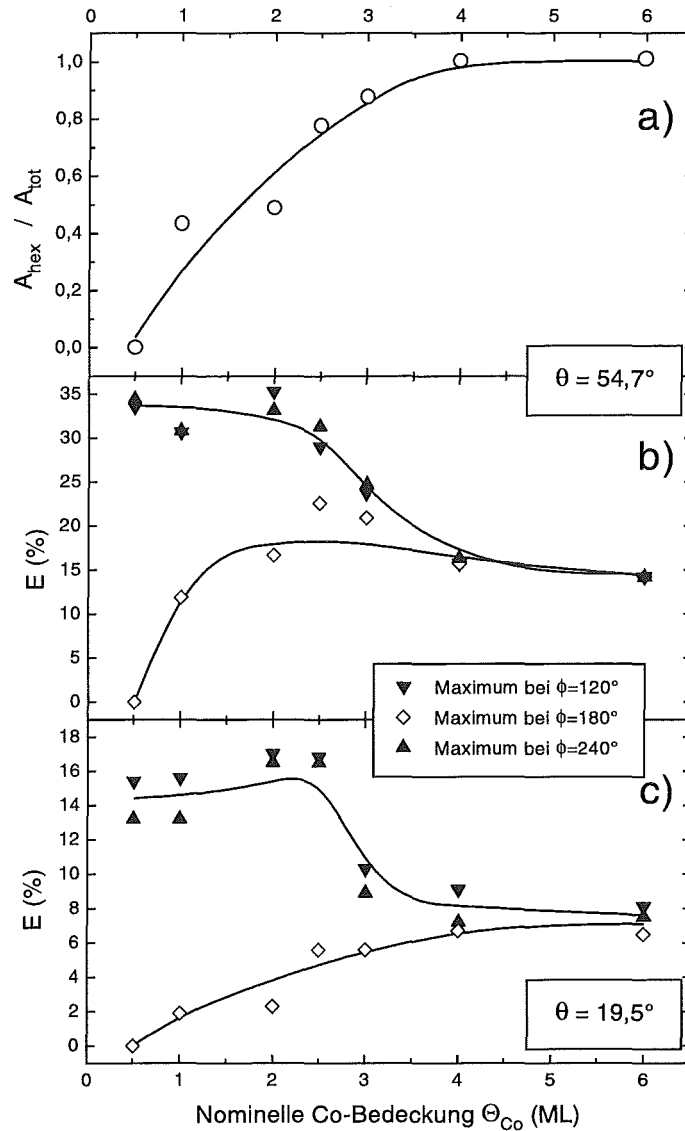


Abbildung 2.11: a) Verhältnis $A_{\text{hex}}/A_{\text{tot}}$ für $\theta = 54,7^\circ$. Oberhalb 3 ML bestehen die Peaks nur noch aus Anteilen von hexagonalem Co. b) Erhöhung E für $\theta = 54,7^\circ$. c) Erhöhung E für $\theta = 19,5^\circ$. Der Wert von E für die Maxima, die bei beiden Strukturen auftreten, nimmt für $\Theta_{\text{Co}} > 3$ ML auf die Hälfte seines Anfangswertes ab. Dort liegt eine hexagonale Stapelfolge vor.

Der unterschiedliche interatomare Abstand für die $2 \rightarrow 1$ bzw. $3 \rightarrow 1$ -Streuung erklärt auch die verschiedenen Absolutwerte von E für die beiden Polarwinkel. Wie in Kap. 2.1 erwähnt, ist der Vorwärtsstreuungseffekt umgekehrt proportional zum Quadrat des Atomabstands in der betreffenden Kristallrichtung. Der Übergang von kfz-gestapeltem zu hexagonalem Co ist in den Abb. 2.11b und c auch an dem Rückgang von E für die kfz-Maxima auf die Hälfte ihres Anfangswertes abzulesen (34% auf 16% für $\theta = 54,7^\circ$ und 15% auf 7% für $\theta = 19,5^\circ$). Dies wird verständlich, wenn man zur Anschauung die Atomanord-

nungen der Abb. 2.3 und 2.5 zur Hilfe nimmt. Bei der Stapelfolge der kfz-Struktur ist jedes Streueignis eines gegebenen Polarwinkels immer in die gleiche Richtung gerichtet ($\phi = 0^\circ$ oder $\phi = 180^\circ$), unabhängig von der Atomlage aus der die Information kommt ($A \rightarrow B \hat{=} B \rightarrow C \hat{=} C \rightarrow A$). Die Vorwärtsstreurichtung für einen bestimmten Polarwinkel bei der hexagonal gestapelten Struktur wechselt jedoch mit jeder Atomlage zwischen $\phi = 0^\circ$ und $\phi = 180^\circ$. Dieser Effekt ist letztlich für die sechsfache Symmetrie aufgrund der Stufenmittelung verantwortlich, ist aber auch der Grund für die Intensitätshalbierung eines jeden Vorwärtsstreumaximums.

2.2.3 Wachstum auf der Sb-bedeckten Oberfläche

In diesem Abschnitt soll das Wachstumsverhalten von Co auf der Sb-terminierten Cu(111)-Oberfläche untersucht werden. Die Probe wurde zunächst mit einer Monolage Sb bedeckt bevor die Co-Deposition analog zu den Experimenten ohne Sb vorgenommen wurde. Die Auftragung der elementspezifischen XPS-Intensitäten gegen die Co-Bedeckung zeigt deutlich verschiedene Abhängigkeiten für die Cu- und Sb-Emissionen (Abb. 2.12). Das Cu-Signal folgt einem exponentiellen Verlauf, der durch die angepaßte Kurve repräsentiert wird. Dieses Dämpfungsverhalten ist für eine homogene Schicht zu erwarten. Die Intensität der Sb-Emission bleibt jedoch für den gesamten Bedeckungsbereich im wesentlichen konstant, abgesehen von einer geringen Abnahme bei $\Theta_{Co} = 6$ ML. Die Sb-3d_{5/2}-Photoelektronen werden durch das deponierte Co also nicht gedämpft, woraus geschlossen

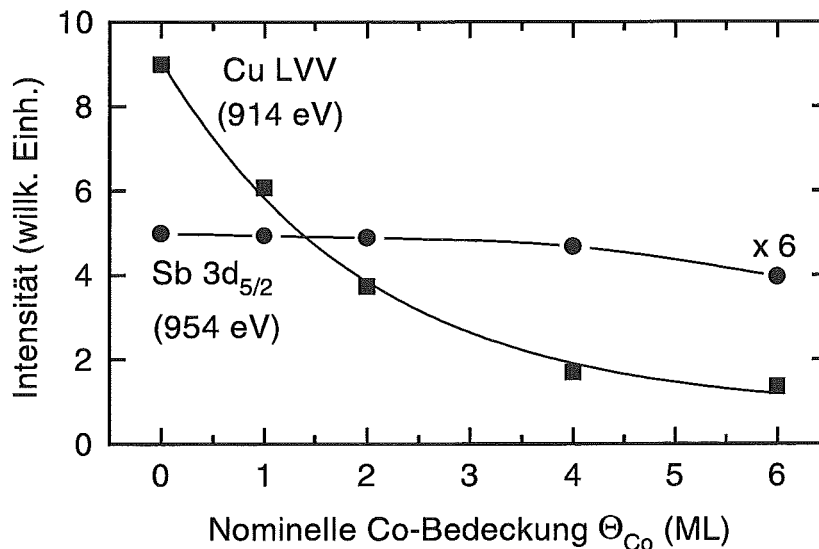


Abbildung 2.12: Co-bedeckungsabhängige Cu-L₃ VV- und Sb-3d_{5/2}-XPS-Intensitäten (Peakflächen). Die Cu-Emission folgt einem exponentiellen Gesetz (angepaßte Kurve), während die zur Oberfläche segregierten Sb-Atome eine relativ konstante Intensität bewirken.

werden kann, daß sich die Sb-Atome als Adlage auf der Co-Schicht befinden. Dieses Ergebnis wird bestätigt durch die Winkelverteilungen der Sb-Emissionen (hier nicht gezeigt), die keine ausgeprägten Vorwärtsstreumaxima zeigen. Dadurch werden größere Mengen in das Co eingebaute Sb-Atome ausgeschlossen, die Intensitätserhöhungen bewirken würden. Das Ergebnis für die Oberflächensegregation der Sb-Atome deckt sich mit anderen Studien, in denen Sb als Surfactant für die Heteroepitaxie eingesetzt wurde [Copel 1989, van der Vegt 1992].

Ein Vergleich des XP-Spektrums der frisch präparierten Co/Sb/Cu(111)-Oberfläche³ mit dem, das einige Tage später an derselben Oberfläche aufgenommen wurde, zeigt weder eine Verunreinigung der Probe, noch eine Abnahme der charakteristischen Intensitäten. Somit kann davon ausgegangen werden, daß die Sb-Atome die Oberfläche durch Absättigen aller Bindungen chemisch passivieren.

Die Durchführung der XPD-Experimente verlief in der schon beschriebenen Form, so daß auch hier drei Sätze von Verteilungen für die Hauptpolarwinkel vorliegen (Abb. 2.13-2.15). Im Vergleich zu den Verteilungen ohne Sb (Abb. 2.8-2.10) ist ein deutlicher Unterschied der Verteilungen für $\Theta_{\text{Co}} = 0,5$ ML zu erkennen. Bei Anwesenheit von Sb sind die Kurven für $\theta = 19,5^\circ$ und $35,3^\circ$ strukturlos, als Zeichen für ein zweidimensionales Wachstum des Co. Während in der reinen Co-Epitaxie bei dieser geringen Bedeckung schon 3 Lagen hohe Inseln gebildet werden, widerspricht die flache Verteilung für $\theta = 35,3^\circ$ ($2 \rightarrow 1$ -Streuung) sogar einer Co-Doppellage. Allein die Messung bei $\theta = 54,7^\circ$ (Abb. 2.15) zeigt für $\Theta_{\text{Co}} = 0,5$ ML eine Anisotropie. Diese kann den zur Oberfläche segregierten Sb-Atomen zugeschrieben werden, die dort als Streuzentren für die Co-Elektronen dienen. Aufgrund der großen Diskrepanz in den Gitterkonstanten von Sb und Cu (Fehl Anpassung $\approx 25\%$ ⁴) ist keine homomorphe Anordnung des Sb auf der Oberfläche zu erwarten. Die sechsfache Symmetrie der obersten Atomlage Co bzw. Cu sollte sich jedoch auch in einer annähernd sechszähligen Konfiguration der Sb-Atome äußern. Dies ist in Abb. 2.15 an den schwachen Maxima zu erkennen, die die Verteilungen für $\theta = 19,5^\circ$ und $35,3^\circ$ jedoch vermissen lassen. Da die Geometrie der Sb-Atome vermutlich nicht dieselbe ist wie die der Co-Atome auf der Oberfläche, existieren auch andere Vorwärtsstreurichtungen für die Cu $\rightarrow$ Sb- bzw. Co $\rightarrow$ Sb-Streuung. Bei $\theta = 54,7^\circ$ liegt eine solche Richtung wahrscheinlich im benachbarten Winkelbereich und äußert sich als Intensitätserhöhung in der Verteilung. Dieser Effekt ist bei den anderen beiden Polarwinkeln nicht zu beobachten, so daß die Sb-Atome sicherlich keinen Co-typischen Adsorptionsplatz besetzen. Das LEED-Bild der Sb-bedeckten Oberflächen zeigt diffuse Reflexe mit relativ viel Untergrund und ist dadurch Ausdruck einer ungeordneten Adlage. Die XPD-Verteilungen verraten jedoch

³Die Reihenfolge der Elemente wurde der Präparation entsprechend gewählt.

⁴Die Gitterstruktur von Sb ist rhomboedrisch mit $a = 4,51$ Å.

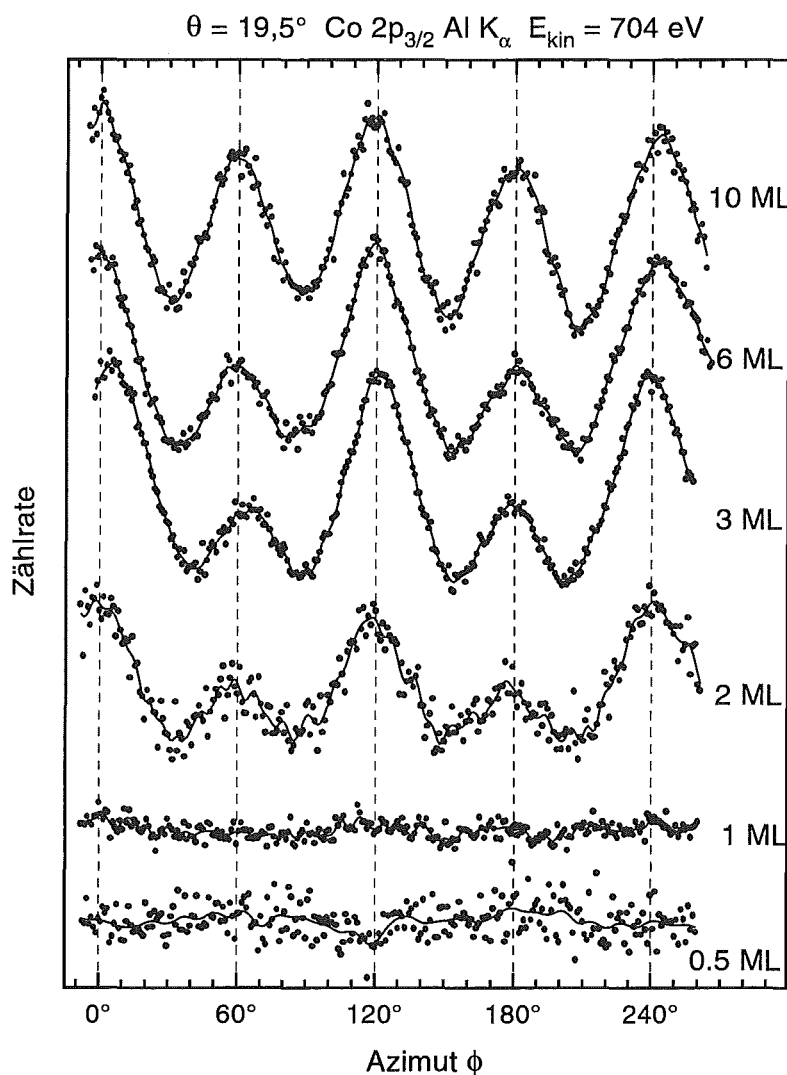


Abbildung 2.13: Azimutale XPD-Verteilungen der Co- $2p_{3/2}$ -Emissionen für Co/Sb/Cu(111) bei $\theta = 19,5^\circ$. Die nominelle Co-Bedeckung Θ_{Co} ist an den einzelnen Kurven vermerkt. Die isotrope Emission für kleine Bedeckungen zeigt lagenweises Wachstum an.

eine gewisse Nahordnung der Sb-Atome.

Die isotrope Verteilung für $\Theta_{\text{Co}} = 1$ ML unter $19,5^\circ$ (Abb. 2.13) besagt, daß maximal 2 Lagen hohe Inseln auf der Oberfläche existieren können. Die dreifache Symmetrie der entsprechenden Kurve bei den anderen Polarwinkeln ist ein klares Zeichen für kfz-gestapelte, 2 Atomlagen hohe Co-Inseln. Die Maxima treten bei Azimutwinkeln auf, die auch für die Substratmissionen beobachtet werden, so daß die Stapelfolge des Cu auch hier fortgesetzt wird. Die Co-Bilagen bei $\Theta_{\text{Co}} = 1$ ML besitzen also die Stapelfolgen ABCab oder ABCbc, analog zum Fall ohne Sb.

Die Entwicklung der Verteilungen zu größeren Co-Bedeckungen zeigt zwar eine Zu-

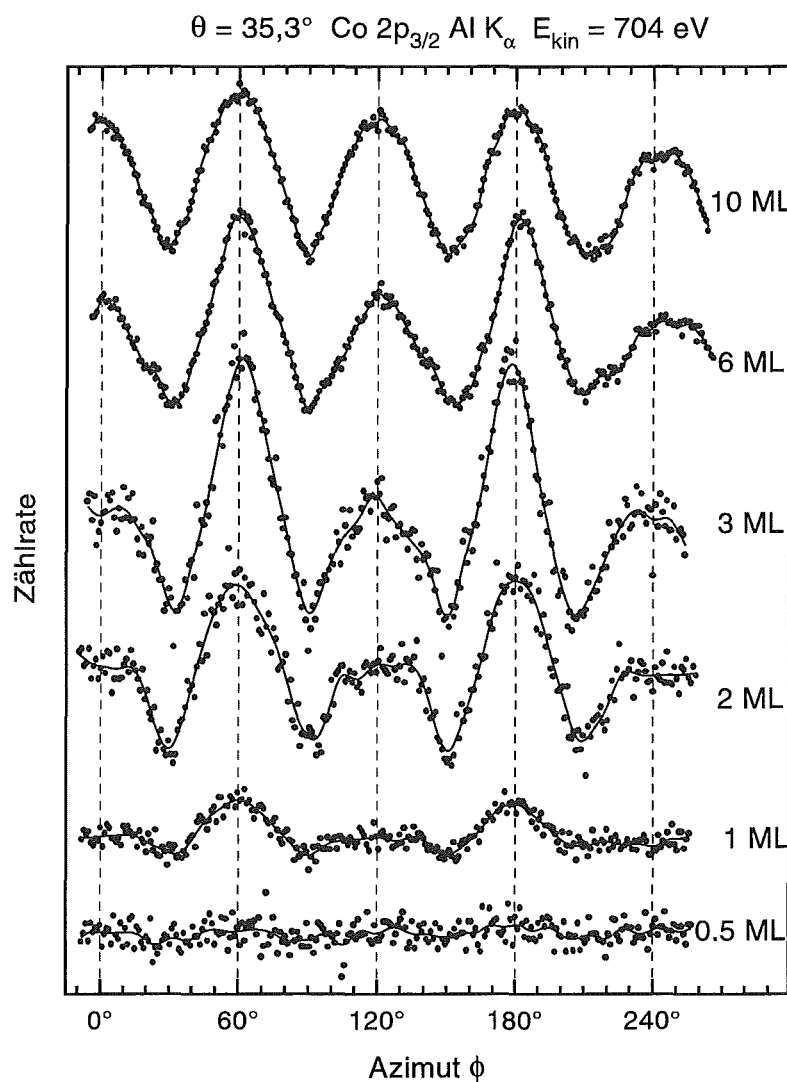


Abbildung 2.14: Azimutale XPD-Verteilungen der Co- $2p_{3/2}$ -Emissionen für Co/Sb/Cu(111) bei $\theta = 35,3^\circ$. Die nominelle Co-Bedeckung Θ_{Co} ist an den einzelnen Kurven vermerkt. Bei $\Theta_{\text{Co}} = 1$ ML existieren 2 Lagen hohe Inseln; der Übergang zu sechsfacher Symmetrie ist für 10 ML noch nicht abgeschlossen.

nahme der charakteristisch hexagonalen Maxima, selbst bei 6 ML ist aber noch eine deutliche dreifache Symmetrie sichtbar. Dies deutet daraufhin, daß im Gegensatz zum Wachstum auf der reinen Cu(111)-Oberfläche die meisten Co-Atome bei $\Theta_{\text{Co}} = 6$ ML in kfz-gestapelten Positionen zu finden sind. Die hexagonale Komponente nimmt für die Verteilungen bei $\Theta_{\text{Co}} = 10$ ML jedoch stark zu, so daß die relativen Intensitätsverhältnisse mit den Kurven für 3 ML vergleichbar sind, die ohne Sb aufgenommen wurden. Bei der höchsten Bedeckung ist der Großteil der Atome also in hexagonalen Gitterplätzen, der Übergang ist jedoch noch nicht vollständig beendet.

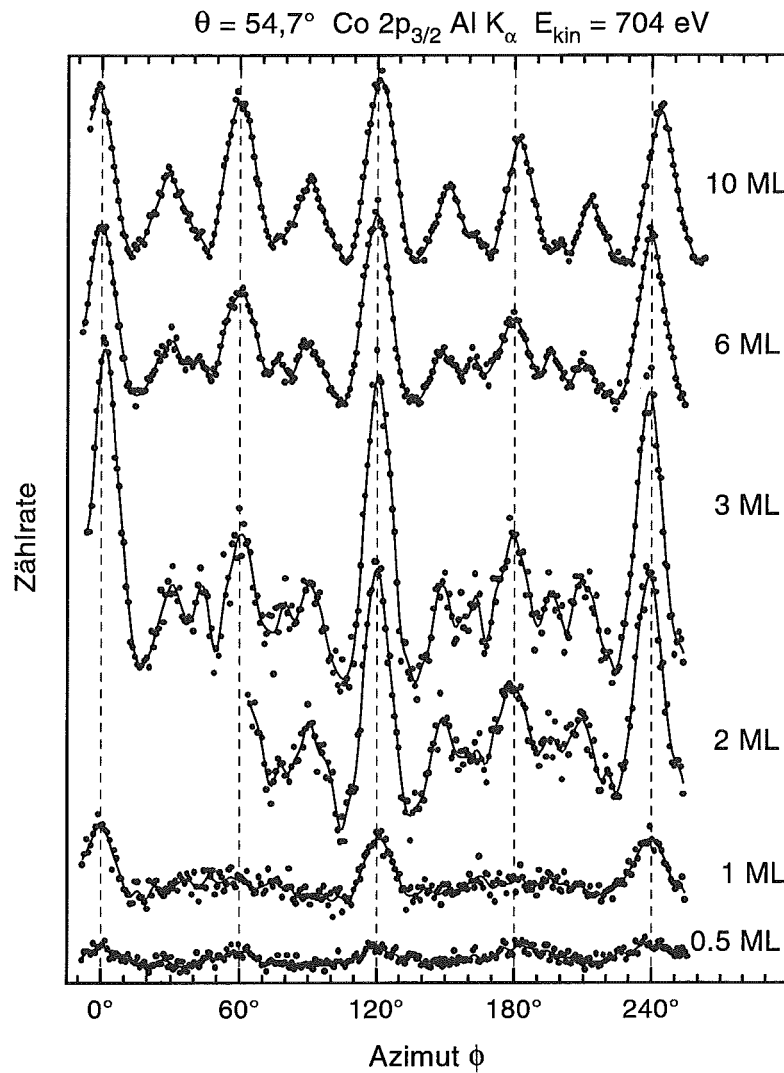


Abbildung 2.15: Azimutale XPD-Verteilungen der Co- $2p_{3/2}$ -Emissionen für Co/Sb/Cu(111) bei $\theta = 54,7^\circ$. Die nominelle Co-Bedeckung Θ_{Co} ist an den einzelnen Kurven vermerkt. Die schwachen Maxima bei 0,5 ML sind eine Folge der adsorbierten Sb-Atome.

Eine Auftragung der Erhöhung E aus Gl. 2.3 für die Verteilungen der Abb. 2.13 und 2.15 ist in Abb. 2.16 gezeigt. Der Verlauf für die kfz-Maxima beginnt bei niedrigen Werten von E . Im Gegensatz zum Wachstum ohne Sb, bei dem mehrere Lagen hohe Inseln schon bei $\Theta_{\text{Co}} = 0,5$ ML zu großen Werten von E führten, ist das hier beobachtete Verhalten wiederum Ausdruck von flachem, lagenweisem Wachstum. Die weitere Abhängigkeit der kfz-Maxima resultiert für beide Polarwinkel in einem Maximum, das für $\theta = 54,7^\circ$ bei etwa 2 ML zu finden ist (Abb. 2.16a) und für $\theta = 19,5^\circ$ bei $\Theta_{\text{Co}} \gtrsim 3$ ML. Die Werte entsprechen gerade der Lage, aus der die Information des Vorwärtsstreuereignisses kommt. Dies ist ein zusätzlicher Hinweis auf lagenweises Wachstum, da die Anzahl der Emitter-Streuer-Paare,

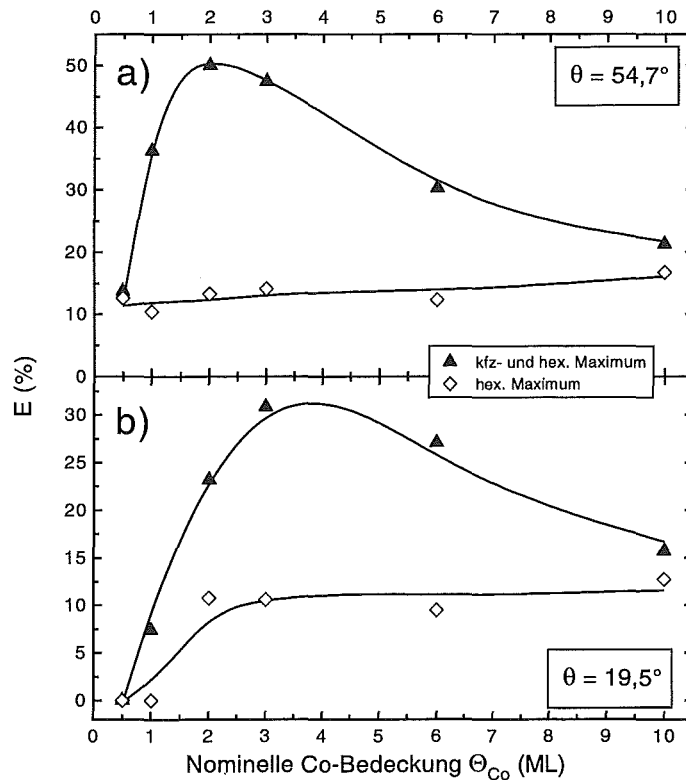


Abbildung 2.16: Zum Einfluß von Sb auf das Wachstum auf Co/Cu(111). a) Erhöhung E für $\theta = 54,7^\circ$. b) Erhöhung E für $\theta = 19,5^\circ$. Wegen des glatten Wachstums beginnen auch die kfz-typischen Maxima bei niedrigen Werten von E und zeigen ihren größten Wert bei der Bedeckung, die der erwarteten Informationstiefe entspricht. Der Übergang zu hexagonal gestapeltem Co ist für 10 ML noch nicht vollständig beendet.

die zur Intensität beitragen, bei $n \rightarrow 1$ -Streuung für eine geschlossene Schicht bei einer Dicke $\gtrsim n$ Lagen den Sättigungswert aufgrund der inelastischen Dämpfung erreicht. Bei Inselwachstum hingegen tritt der Sättigungseffekt erst später ein, wenn sich die Schicht schließt und die gesamte Fläche Intensität liefert.

Die Abnahme von E für die kfz-Maxima bei höheren Bedeckungen findet ihre Ursache wiederum in der Zunahme der hexagonal-typischen Peaks. Deren Werte steigen ähnlich wie ohne Sb langsam an, ohne jedoch die Kurve der kfz-Maxima zu erreichen. Der Übergang zur hexagonal gestapelten Co-Struktur ist also noch nicht ganz vollzogen, liegt aber im Bereich von 10 ML. Die Unterstützung dieser Annahme durch das Argument, nach dem E während des Übergangs auf den halben Wert zurückgeht (siehe S. 23), gilt auch hier ($\theta = 19,5^\circ$: 30% auf 16%), ist für $\theta = 54,7^\circ$ jedoch nicht so gut erfüllt (50% auf 21%), eventuell verursacht durch den Einfluß der Sb-Atome speziell bei diesem Polarwinkel.

Auffällig im Vergleich zum Verlauf ohne Sb ist auch der maximale Wert der Erhöhung, der für die Sb-bedeckte Oberfläche weitaus größer ist ($\theta = 19,5^\circ$: 15% auf 30%, $\theta = 54,7^\circ$:

35% auf 50%). Als Maß für die Anzahl der streuenden Atompaare gibt E hier Anlaß zu der Annahme, daß die Sb-beeinflußten Schichten besser geordnet sind und somit höhere Qualität besitzen.

2.2.4 Diskussion der Ergebnisse

Co/Cu(111)

Die azimuthalen Winkelverteilungen der Elektronenemissionen aus dünnen Co-Filmen auf Cu(111) ergeben interessante Informationen über die Struktur der Schichten. Bei der Auswertung wurde ein besonderer Schwerpunkt auf den Wachstumsmodus und die Stapelfolge der Co-Lagen gelegt. Die Ergebnisse sind im folgenden kurz zusammengefaßt:

- Die Co-Filme wachsen nicht lagenweise auf dem Substrat. Vorwärtsstreumaxima bei $\Theta_{\text{Co}} \leq 1$ ML deuten auf Inseln hin, die mindestens drei Lagen hoch sind.
- Die Co-Atome adaptieren zunächst die kfz-Stapelfolge des Cu-Substrats und bilden keine Zwillingsdomänen.
- Mit steigender Bedeckung findet ein Übergang zu rein hexagonal gestapelten Co-Lagen statt, der bei $\Theta_{\text{Co}} = 4$ ML abgeschlossen ist.

Die Beobachtungen sollen in Zusammenhang mit anderen Studien diskutiert werden, die sowohl unterstützende, als auch widersprüchliche Angaben zu den hier gezeigten Daten beinhalten. Zur besseren Übersicht sind die wichtigsten strukturellen Resultate einiger Autoren in Tab. 2.1 aufgeführt.

Die Frage nach dem Wachstumsmodus in der Anfangsphase der Schichtbildung wird durch das Auftreten von Vorwärtsstreumaxima bei $\Theta_{\text{Co}} = 0,5$ ML eindeutig beantwortet. Lagenweises Wachstum wird dadurch ausgeschlossen, daß die anfänglichen Inseln bereits 3 Atomlagen hoch sind. Vom energetischen Standpunkt aus betrachtet ist dieses Ergebnis verständlich, da das Bauersche Kriterium (Gl. 1.1) für das System Co/Cu ebenfalls dreidimensionales Wachstum vorhersagt ($\gamma_{\text{Co}} = 2,7 \text{ Jm}^{-2} > \gamma_{\text{Cu}} = 1,9 \text{ Jm}^{-2}$, $\Delta\gamma > 0$ [Mezey 1982]). Dies sollte auch für die Cu(100)-Oberfläche gelten, bei der nach anfänglichem Wachstum 2 Lagen hoher Inseln jedoch lagenweises Wachstum einsetzt [Li 1990]. Dieser Widerspruch zeigt, daß die rein thermodynamische Betrachtungsweise keine verlässliche Voraussage für den Wachstumsmodus liefert.

Lagenweises Wachstum (Frank-van der Merwe-Modus) wurde in zwei AES-Studien gefunden [Gonzalez 1981, Chen 1991], unterstützt von der Beobachtung zweidimensionaler Inseln im Anfangsstadium des Wachstums durch SEXAFS [Roubin 1988]. Tonner et al. identifizierten den Wachstumsmodus für die ersten beiden Atomlagen als lagenweise

Tabelle 2.1: Zusammenstellung der wichtigsten strukturellen Resultate aus der Literatur für das Wachstum von Co/Cu(111).

Referenz	Meßmethode	Resultate
Gonzalez 1981	AES, LEED	Lagenweises Wachstum; hexagonales LEED-Bild bei $\Theta_{\text{Co}} = 8$ ML; keine Rekonstruktion; keine Interdiffusion an der Grenzfläche bei Raumtemperatur
Roubin 1988	SEXAFS	Zweidimensionale Inseln für $\Theta_{\text{Co}} < 1$ ML
Chen 1991	RHEED, AES	Lagenweises Wachstum; Interdiffusion für $T > 250^\circ\text{C}$
Tonner 1993	Polar-XPD, LEED	Lagenweises Wachstum der ersten beiden Atomlagen; kfz-Substratstapelfolge wird fortgesetzt; kfz-Adsorptionsplatz; keine Zwillingsdomänen für die Co-Bilage; dreifache Symmetrie bei $\Theta_{\text{Co}} < 3$ ML; rein hexagonale Stapelfolge bei 20 ML
Kief 1993	Polar-XPD, CO-Titration, LEED, RHEED	Kein lagenweises Wachstum; sowohl hexagonale als auch kfz-Anteile für $\Theta_{\text{Co}} \leq 5$ ML; konstantes Verhältnis kfz/hex; kfz-Adsorptionsplatz, dann Besetzung beider möglicher Plätze
de la Figuera 1993	RTM	Kein lagenweises Wachstum; bei 0,6 ML doppel-lagige Inseln; reine kfz-Stapelung bis 5 ML in zwei Zwillingsdomänen; kein geschlossener, granularer Film
Fauster 1993	Halbraum-XPD	Kein lagenweises Wachstum; hohe Inseln; Cu segregiert zur Oberfläche; dreifache Symmetrie bis 50 ML; hexagonaler Anteil nimmt mit steigender Bedeckung zu
Rabe 1994	LEIS	Diffusion der Cu-Atome auf die Co-Schicht bereits bei Raumtemperatur; Präparationsabhängigkeit des Cu-Anteils in der Oberfläche
de la Figuera 1994	RTM	Monoatomar tiefe Löcher in der Substratoberfläche; Cu-Massentransport

aufgrund der fehlenden Vorwärtsstreumaxima bei Polar-XPD [Tonner 1993]. Diese Ergebnisse widersprechen anderen strukturellen Untersuchungen des Systems Co/Cu(111). So konnte wiederum durch XPD aufgrund der Anisotropie der Winkelverteilungen bei $\Theta_{\text{Co}} = 1$ ML lagenweises Wachstum ausgeschlossen werden [Kief 1993, Fauster 1993]. Die Beobachtung Doppellagen-hoher Inseln bei Submonolagenbedeckungen mit RTM bestätigt dieses Resultat [de la Figuera 1993]. In Verbindung mit den in Abschnitt 2.2.2 erläuterten Ergebnissen wurden insgesamt also deutliche Hinweise auf Inselbildung beim Wachstum von Co/Cu(111) gefunden (Volmer-Weber-Wachstum).

Die Existenz von Bilageninseln bei einer Bedeckung von 0,6 ML als Ergebnis von RTM-Daten [de la Figuera 1993] steht nicht im Einklang mit dem Resultat der vorliegenden Arbeit, nach dem bei 0,5 ML bereits 3 Lagen hohe Inseln gefunden wurden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß der größte Teil der Inseln 2 Lagen hoch ist, die Anzahl der dreilagigen Inseln kann aber nicht vernachlässigt werden, wie aus den RTM-Bildern der genannten Studie folgt. Vielleicht ist eine Unsicherheit in der Bedeckungsbestimmung eine mögliche Erklärung für diese Unstimmigkeit. Eine andere Auflösung des Widerspruchs kann durch die Annahme einer gemischten Grenzflächenlage erfolgen. Co/Cu-Multilagen in (111)-Orientierung zeigten bei NMR⁵-Messungen die Existenz von Atomlagen, in denen zusammenhängende Bereiche von Co- bzw. Cu-Atomen nebeneinander auftreten [de Gronckel 1991]. Ein ähnliches Ergebnis folgt aus der Beobachtung von monoatomar tiefen Löchern in der Substratoberfläche aus RTM-Daten [de la Figuera 1994]. Die Autoren interpretieren die Messungen als Zeichen für einen Cu-Massentransport, der durch Herauslösen von Substratatomten durch Co-Atome stattfindet und in einer legierten obersten Atomlage resultiert. Wachsen nun 2 Lagen hohe Inseln auf einer so gemischten Oberfläche, so ist für die Tunnelspitze nur der Höhenunterschied sichtbar, während die XPD-Verteilungen auch das Signal der Co-Atome in der legierten, also dritten Lage beinhalten. Eine Diffusion der Co-Atome ins Volumen ergäbe zwar durch Co→Cu-Streuung ebenfalls ein Vorwärtstreusignal entsprechend den beobachteten Verteilungen, erscheint jedoch durch die geringe Löslichkeit von Co in Cu [Hansen 1958] als sehr unwahrscheinlich und konnte bei Raumtemperatur auch nicht nachgewiesen werden [Gonzalez 1981].

Von einigen Autoren wird berichtet, daß die Cu-Atome eine Tendenz besitzen, die Co-Filme als oberste Lage zu bedecken [Fauster 1993, Kief 1993, Harp 1993, Rabe 1994]. Sogar bei Raumtemperatur wird ein großer Cu-Anteil der ersten Lage gefunden, der mit steigender Experimentdauer und Temperatur weiter zunimmt [Rabe 1994]. Dieses Segregationsverhalten des Cu ist für Submonolagenbedeckungen von Co maximal, oberhalb von 3 ML besteht die oberste Lage zu mehr als 80% aus Co-Atomen. Bei höheren Bedeckungen beeinflußt dieser Effekt die XPD-Verteilungen also nicht wesentlich, zumal Cu-Atome wegen ihrer Ähnlichkeit zu Co-Atomen keine Unterschiede für das Vorwärtstreuverhalten ergeben. Für Bedeckungen $\Theta_{\text{Co}} < 1$ ML muß jedoch in Betracht gezogen werden, daß bis zu 50% der äußersten Atome Cu-Atome sind [Rabe 1994]. Co-Inseln, die aufgrund von Vorwärtstreumaxima bei diesen Bedeckungen als 3 Lagen hoch angenommen wurden, würden somit aus einer Co-Bilage mit einer Cu-Deckschicht bestehen, entsprechendes gilt für 2 Lagen hohe Inseln. Eine solche Situation könnte zwar die Anisotropie der Winkelverteilung für 3→1-Streuung bei $\Theta_{\text{Co}} = 0,5$ ML (Abb. 2.8) erklären, steht aber im Wi-

⁵Nuclear Magnetic Resonance, Kernmagnetische Resonanz

derspruch zu RTM-Daten, die eindeutig 2 Lagen hohe Inseln bei $\Theta_{\text{Co}} = 0,6$ ML erkennen lassen [de la Figuera 1993]. Eine weitere Komplikation für die Aufklärung der chemischen Zusammensetzung der Inseln stellt die Möglichkeit des Einbaus von Cu-Atomen dar.

Die Frage nach dem initialen Adsorptionsplatz der Co-Atome ist bisher noch nicht eindeutig beantwortet worden. Um eine Antwort durch Untersuchungen mit XPD zu erhalten, könnten die Unterschiede zwischen den Substratemissionen der reinen Probe und der Co-bedeckten Probe zur Auswertung herangezogen werden. Diese Prozedur ist durch das schwache Differenzsignal jedoch nicht von ausreichender Genauigkeit [Tonner 1993]. Unter der Voraussetzung, daß die kfz-Stapelfolge gemäß dem Substrat für die ersten beiden Co-Lagen fortgesetzt wird – bestätigt durch die vorliegende Studie – berechneten Tonner et al. Polarwinkelverteilungen der Cu-Emissionen für die beiden möglichen Adsorptionsplätze, also für ABCab und für ABCbc. Der Vergleich mit dem Experiment favorisiert den kfz-Adsorptionsplatz (a) in Übereinstimmung mit Betrachtungen der Cu-Verteilungen von Kief und Egelhoff [Kief 1993].

Gegenüber diesen experimentellen Hinweisen auf den kfz-Adsorptionsplatz ergeben LCAO-Rechnungen eine starke Abhängigkeit der Besetzung eines Platzes von der Anzahl der Valenz-d-Elektronen der betreffenden Übergangsmetalle [Piveteau 1992]. Der Adsorptionsplatz, der einen Stapelfehler relativ zum Substrat darstellt, kann somit nicht ausgeschlossen werden und wird für W, Re und Ir auf Ir(111) auch experimentell gefunden [Wang 1992].

Ein Plausibilitätshinweis für den kfz-Adsorptionsplatz liefert die Betrachtung der Stapelfolge in der Nähe der Grenzfläche, wenn man die kfz-Struktur der Co-Filme gemäß dem Substrat zugrunde legt, wie die Azimutalverteilungen gezeigt haben. Die Lagenfolge ist dann für den fehlgestapelten Adsorptionsplatz ABCbcab. Die Sequenz BCbc stellt dabei eine rein hexagonal gestapelte Folge inmitten einer kfz-Umgebung dar. Dies ist nicht konsistent mit der Tendenz der Co-Lagen, die kfz-Struktur des Substrats zu übernehmen, so daß diese Unterbrechung recht unwahrscheinlich wirkt.

Ebenfalls nicht vereinbar mit der rein kfz-gestapelten Struktur bei niedriger Bedeckung ist die Beobachtung dreieckiger Bilageninseln, deren beide Orientierungen (Δ , ∇) auf jeder Terrasse gleich wahrscheinlich ist [de la Figuera 1993]. Die dreieckige Form wird als Zeichen für die ausnahmslose Ausbildung von Stufenkanten mit $\{111\}$ -Orientierung gewertet. Die verschiedenen Inselorientierungen sind dann Ausdruck verschiedener Stapelfolgen der Co-Lagen, die unter obiger Voraussetzung ABCab und ABCba lauten müssen. Die Annahme verschiedener Adsorptionsplätze erscheint für ungefähr gleiche Bindungsenergien in diesen Plätzen gerechtfertigt, die Umkehr der Stapelung der zweiten Lage widerspricht jedoch der dreifachen Symmetrie der Verteilungen für kleine Werte von Θ_{Co} in den Abb. 2.8-2.10 und äquivalenten Beobachtungen anderer Autoren [Ton-

ner 1993, Fauster 1993]. Diese Unstimmigkeit kann nicht durch einfache Überlegungen beseitigt werden und muß durch weitere Experimente ausgeräumt werden.

Der strukturelle Übergang von kfz- zu hexagonal gestapeltem Co entspricht der Vorstellung, daß ein epitaktischer Film zunächst durch die Beeinflussung des Substrats in der so vorgegebenen Struktur aufwächst und die Volumenstruktur des Admaterials angenommen wird, wenn die Wirkung des Substrats für eine gewisse Schichtdicke zu vernachlässigen ist. Im Falle von Co ist der Übergang lediglich mit einer anderen Stapelfolge verbunden, eine vertikale Relaxation des Gitters wie im Fall $\text{kfz} \rightarrow \text{krz}^6$ ist nicht notwendig. Der graduelle Charakter des Übergangs ist vermutlich eine Folge des abnehmenden Einflusses des Cu-Substrats mit jeder Co-Schicht. Somit wird die Besetzung von hexagonalen Gitterplätzen mit wachsender Schichtdicke immer wahrscheinlicher, bis sich bei $\Theta_{\text{Co}} = 4 \text{ ML}$ alle Atome in der volumengleichen Struktur befinden. Die tatsächliche Anzahl von Lagen, ab der die rein hexagonale Struktur vorliegt, ist aufgrund des dreidimensionalen Wachstums etwas höher und hängt zudem von der Größe und Form der Inseln ab. Die Atomlagen darunter sind gemischt besetzt, wahrscheinlich getrennt in Domänen bzw. verschiedenen Inseln. In der Literatur wurde der Übergang lediglich teilweise beobachtet [Tonner 1993, Kief 1993, Fauster 1993], konnte aber noch nicht über den gesamten Bereich der Bedeckungsabhängigkeit demonstriert werden.

Das Wachstum einer metastabilen Kristallstruktur auf kfz(111)-Oberflächen ist auch für andere Materialsysteme gefunden worden. Die Stabilisierung der kfz-Struktur des Substrats tritt z.B. auf bei Fe/Au(111) [Voigtländer 1991], Fe/Cu(111) [Kief 1993], Mg/Pd(111) [Fischer 1993], Fe/Pd(111) und Fe/Ag(111) [Begley 1993]. Die Schichtdicke, jenseits der ein Strukturübergang stattfindet, variiert jedoch abhängig u.a. von der Gitterfehlانpassung.

Co/Sb/Cu(111)

Die Ergebnisse für das Wachstumsverhalten von Co auf der Cu(111)-Oberfläche mit einer voradsorbierten Lage Sb haben einen deutlichen Effekt auf die anfängliche Inselbildung gezeigt. Die Sb-Atome unterdrücken Multilagenwachstum, so daß die Co-Atome das Substrat bei geringen Bedeckungen annähernd zweidimensional bedecken. Aufgrund der $2 \rightarrow 1$ -Vorwärtsstreumaxima bei $\Theta_{\text{Co}} = 1 \text{ ML}$ kann der Frank-van der Merwe-Modus jedoch nicht ideal realisiert sein. Der Wachstumsmodus für höhere Bedeckungen läßt sich aus den Azimutalwinkelverteilungen nicht ablesen. Einen Hinweis auf glattes Wachstum einer geschlossenen Co-Schicht erhält man aber aus dem Dämpfungsverhalten der Cu-Emissionen (Abb. 2.12), das genau einem Exponentialgesetz folgt. Für dreidimensionales

⁶kubisch raumzentriert

Wachstum ist ein deutliches Abweichen davon zu erwarten. Zusammen mit der Tatsache, daß die Sb-Lage stets an die Oberfläche der Co-Schicht segregiert, zeigt die Vermittlung glatten Wachstums, daß Sb wie schon bei Ag/Ag(111) [van der Vegt 1992] und Ge/Si(111) [Voigtländer 1993], als Surfactant wirkt.

Aus den Daten der XPD-Experimente läßt sich der Mechanismus, der zum Surfactant-effekt führt, nicht ableiten. Die Oberflächensegregation findet ihren Ursprung sicherlich in der Tendenz, die freie Energie γ der Oberfläche zu minimieren. Verglichen mit Co oder Cu ist γ von Sb sehr gering ($0,46 \text{ Jm}^{-2}$ [Mezey 1982]) und liefert wohl die treibende Kraft für dieses Phänomen, von dem in Kap. 2.3 noch die Rede sein wird. Als mögliche Erklärung der „Schichtglättung“ wird entweder eine erhöhte Nukleationsdichte durch reduzierte Diffusion aufgrund der Sb-Lage genannt, oder es wird vermutet, daß die repulsive Barriere an Inselrändern (Schwoebel-Barriere [Schwoebel 1966]) durch Sb-Adsorption herabgesetzt wird und auf den Inseln diffundierende Atome leichter in die nächst tiefere Lage gelangen können [Copel 1989, Rosenfeld 1993]. Der zuletzt angesprochene Aspekt könnte durch eine Submonolagenbedeckung von Sb untersucht werden. Da nur an Inselrändern adsorbierte Sb-Atome zur Barrierenverminderung beitragen, sollte ein sehr kleiner Anteil an Oberflächen-Sb ausreichen, um die gleiche Wirkung zu erreichen, während dadurch kaum eine verminderte Diffusion zu erwarten wäre.

Der Übergang von kfz- zu hexagonal gestapeltem Co ist beim Wachstum in Anwesenheit von Sb zu einer höheren nominellen Bedeckung von 4 ML auf $\gtrsim 10$ ML verschoben. Je nach Wachstumsmodus bedeutet die Größe Θ_{Co} eine unterschiedliche Anzahl von Atomlagen auf der Oberfläche. Während für $\Theta_{\text{Co}} = 2$ ML bei lagenweisem Wachstum wirklich nur zwei Atomlagen aufgewachsen sind, ist es bei Multilagenwachstum möglich, daß sich bereits Atome in wesentlich höheren Lagen befinden. Im Fall der Sb-bedeckten Probe, bei dem rein hexagonal gestapeltes Co frühestens in der zehnten Atomlage auftritt, kann der lagenweise Modus als untere Grenze für die Anzahl der Atomlagen dienen. Wenn beim Multilagenwachstum ohne Sb die Anzahl der Lagen im ungünstigen Fall der Poisson-Verteilung folgen, so befinden sich bei $\Theta_{\text{Co}} = 4$ ML lediglich 0,3% der Atome in der 9. Atomlage. Dies wäre nicht ausreichend für eine nennenswerte Intensitätserhöhung, die charakteristisch für hexagonale Gitterplätze ist, zumal tiefere Lagen auch zum Signal beitragen. Es ist somit vernünftig anzunehmen, daß eine vollständige Besetzung der hexagonalen Gitterplätze im Bereich der 4. bis 7. Atomlage stattfindet. Dieser Bereich wird durch die Sb-Atome jenseits der 10. Atomlage verschoben. Dies könnte eine Folge der verhinderten Spannungsrelaxation der geschlossenen Co-Schicht sein. Kompakte Schichten besitzen weniger Randatome, die bei dreidimensionalen Inseln einen lateralen Abbau der Verspannung ermöglichen. Dieser Effekt führt beim Wachstum von Inseln u.U. zu einer länglichen Form, die Verspannungen besser kompensiert als kompakte Inseln [Tersoff

1993]. Die Relaxation der geschlossenen Co-Schicht zum Co-Gitterabstand kann dadurch erst später erfolgen und geht mit einem verzögerten Übergang zur Volumenstruktur des Co einher.

In diesem Kapitel wurde ein Beitrag zur Aufklärung des Wachstumsverhaltens von Co auf Cu(111) vorgestellt. Azimutale Winkelverteilungen der Photoelektronenintensität können durch ihre Symmetrie sowohl Aufschluß über den Wachstumsmodus geben als auch strukturelle Übergänge aufdecken.

In Übereinstimmung mit anderen Studien wird dreidimensionales Inselwachstum gefunden, wobei die Stapelfolge des Substrats im Anfangsstadium fortgesetzt wird. Der Übergang des Co von der kfz-Struktur des Cu bei niedrigen Bedeckungen zu der rein hexagonalen Volumenstruktur des Co ist bei einer nominellen Bedeckung von 4 ML abgeschlossen, wie an der sechsfachen Symmetrie der Winkelverteilungen abgelesen werden kann.

Der Einsatz von Sb als Surfactant bewirkt einen glatten Wachstumsmodus, der dem lagenweisen Typ nahekommt. Sb segregiert an die Oberfläche des Co-Films und verschiebt den Übergang zum hexagonalen Co auf eine Bedeckung von mehr als 10 ML.

2.3 Segregationsphasen auf Fe-15%Cr(100)

Die Methode der Photoelektronenvorwärtstreuung soll in diesem Abschnitt auf ein Dünnschichtsystem angewendet werden, das nicht dem üblichen Herstellungsschema durch Abscheidung von Material auf der Oberfläche folgt. Als Alternative zur Deposition aus der Dampfphase stellen Segregationsvorgänge eine Möglichkeit dar, eine geordnete Fremdphase auf einer kristallinen Oberfläche zu stabilisieren. Segregation – allgemein eine Anreicherung eines gelösten Stoffes an einer Grenzfläche – spielt eine große Rolle in Bezug auf fundamentale Fragestellungen der Thermodynamik [Wynblatt 1979] und ist durch die mit ihr verbundenen Veränderungen an der Oberfläche (katalytische Eigenschaften, Anlaßversprödung bei Stählen) von industriellem Interesse [Blakely 1975, Seah 1975].

Die Möglichkeit der Bildung einer geordneten Oberflächenverbindung durch Kosegregation (gemeinsame Segregation mehrerer Spezies) wurde für eine Reihe von Legierungen nachgewiesen, von denen einige in Tab. 2.2 aufgeführt sind. Es wurden sowohl zweidimensionale Phasen gefunden, als auch dickere Ausscheidungen, die entstehen können, wenn eine hohe Konzentration der Segreganten im Volumen vorliegt [Uebing 1988].

Auf der in dieser Arbeit untersuchten (100)-Oberfläche der Legierung Fe-15%Cr wurden bereits geordnete Phasen von Chromnitrid (CrN) und Chromcarbid (CrC) gefunden, sowie eine $c(2 \times 2)$ -Struktur des Schwefels [Uebing 1990]. Diese Strukturen wurden durch kontrollierte Heizprozeduren hergestellt, wie in Abschnitt 2.3.2 erläutert wird. Aus AES-Messungen wurden die Oberflächenverbindungen als zweidimensional eingestuft, und es wurde ein deutliches (1×1) -LEED-Bild sowohl für CrN als auch für CrC beobachtet. Daraus schließt Uebing, daß es sich um epitaktische Schichten in NaCl-Anordnung, der Volumenstruktur des CrN, handelt. Die Gitterfehlانpassung von CrN ($a = 4,14 \text{ \AA}$) auf

Tabelle 2.2: Durch Kosegregation gebildete Oberflächenverbindungen auf Fe-Legierungen.

Verbindung	Legierung	Orientierung	Referenz
TiC	Fe-6%Al-0,5% Ti-C	(100)	[Viefhaus 1987]
VC	Fe-3%Si-0,04%V-C	(100)	[Uebing 1989]
V(C,N)	Fe-3%V-C,N	(100)	[Uebing 1989]
CrN	Fe-15%Cr-N	(100)	[Uebing 1989, 1990]
CrC	Fe-15%Cr-C	(100)	[Uebing 1989, 1990]
V(C,N)	Fe-3%V-C,N	(110)	[Uebing 1989]
CrN	Fe-15%Cr-N	(110)	[Uebing 1989]
V(C,N)	Fe-3%V-C,N	(111)	[Uebing 1989]
CrN	Fe-15%Cr-N	(111)	[Uebing 1989]

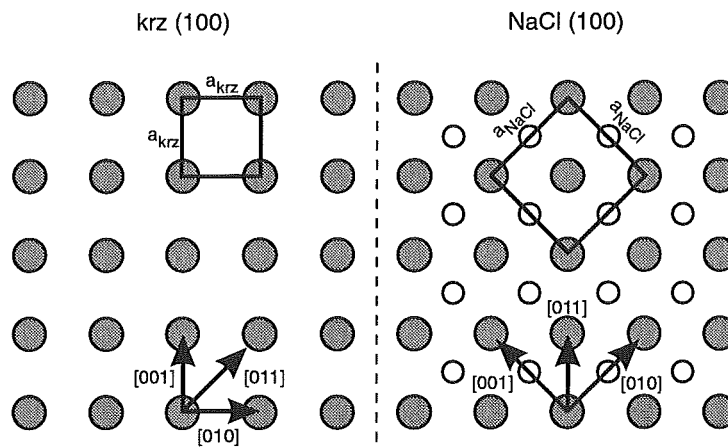


Abbildung 2.17: Gegenüberstellung der $\text{krz}(100)$ -Oberfläche und der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche. Eingezeichnet sind die Einheitszellen ($a_{\text{NaCl}} = \sqrt{2}a_{\text{krz}}$) und die entsprechenden Koordinatensysteme, die durch Drehung um 45° ineinander überführt werden können.

dem kubisch raumzentrierten (krz) Gitter des Fe ($a = 2,87 \text{ \AA}$) betr t nur -2% , wenn man wegen $a_{\text{NaCl}} = \sqrt{2}a_{\text{krz}}$ die Epitaxierelation

$$(100)_{\text{NaCl}} \parallel (100)_{\text{krz}} \quad \text{und} \quad [011]_{\text{NaCl}} \parallel [001]_{\text{krz}}$$

annimmt. Das Koordinatensystem der Oberflächeneinheitszelle muß also beim Übergang von der $\text{krz}(100)$ -Oberfläche zur $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche um 45° gedreht werden, wie in Abb. 2.17 gezeigt. Die dort abgebildete Atomanordnung der NaCl-Struktur wird auch für die CrN- und CrC-Phase angenommen.

Neben der Untersuchung der Oberfl chenordnung der Segregationsphasen durch LEED sind bisher keine Experimente zur genauen Aufklärung der Struktur auch senkrecht zur Oberfläche durchgeführt worden. Die hier vorzustellenden Ergebnisse der Photoelektronenbeugung sollen diese fehlenden Informationen liefern, die nicht nur qualitativ die Gitterstruktur beinhalten, sondern auch quantitative Aussagen über Relaxationen ergeben. Bevor die experimentellen Gegebenheiten in Abschnitt 2.3.2 vorgestellt und die Meßdaten in den Kap. 2.3.3 und 2.3.4 präsentiert werden, soll im folgenden Teil eine kurze Erläuterung zur Thermodynamik und Kinetik der Kosegregation die relevanten Vorgänge beschreiben.

2.3.1 Das Phänomen der Kosegregation

Segregation und Adsorption können nach Gibbs beschrieben werden durch die gegenüber dem Volumenwert erhöhte Konzentration einer Spezies an der Oberfläche (Exzeßkonzentration N_{ex}). Aus der Gibbsschen Adsorptionsisothermen erhält man für die flächenbezogene Exzeßkonzentration Γ_2^{ex} einer segregierenden Spezies 2 in einem binären System der Komponenten 1 und 2:

$$\Gamma_2^{ex} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln x_2} \right)_{T, N_1}. \quad (2.4)$$

γ : freie Oberflächenenergie

x_2 : Konzentration der segregierenden Spezies

T : absolute Temperatur

Somit kann Segregation ($\Gamma_2^{ex} > 0$) nur dann auftreten, wenn mit steigender Konzentration des Segreganten eine Abnahme der freien Oberflächenenergie verbunden ist.

Für Segregationsphänomene in mehrkomponentigen Legierungen ist eine theoretische Beschreibung von Guttman und McLean angegeben worden [Guttman 1979]. In ternären Verbindungen können demnach zwei Spezies segregieren, die u.U. gleichartige Gitterplätze besetzen. In diesem Fall findet bei der Diffusion ein Platzwettbewerb der beiden Atomsorten statt. Stehen zwei verschiedene Gitterplätze für die Segreganten zur Verfügung, so ist Kosegregation beider Elemente möglich. Dabei ist die eine Spezies substitutionell gelöst (S), die andere dagegen interstitiell (I). Werden die Wirtsatome mit W und die Leerstellen im Zwischengitter mit L indiziert, so lassen sich die folgenden Teilgitterkonzentrationen Y_i der gelösten Atome definieren (N_i : Anzahl der Atome der Sorte i):

$$Y_S = \frac{N_S}{N_W + N_S}, \quad Y_I = \frac{N_I}{N_I + N_L}. \quad (2.5)$$

Die Größen Y_S und Y_I sind für das Volumen (V) und die Oberfläche (O) unterschiedlich. Die Segregationsenthalpien für die beiden Segreganten S und I lassen sich aus den Werten für die binären Systeme $W-S$ bzw. $W-I$ (ΔG_S^0 bzw. ΔG_I^0) ableiten:

$$\Delta G_S = \Delta G_S^0 + \frac{\beta}{a}(Y_I^O - Y_I^V), \quad \Delta G_I = \Delta G_I^0 + \frac{\beta}{c}(Y_S^O - Y_S^V). \quad (2.6)$$

Der Quotient a/c gibt das Verhältnis der Anzahl substitutioneller und interstitieller Gitterplätze an ($a + c = 1$), und die Energie β beschreibt die Wechselwirkung zwischen den segregierenden Spezies. Damit lassen sich die Oberflächenkonzentrationen Y^O bei bekanntem β , a/c und ΔG_i^0 berechnen durch

$$\frac{Y_S^O}{1 - Y_S^O} = \frac{Y_S^V}{1 - Y_S^V} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_S}{RT}\right), \quad \frac{Y_I^O}{1 - Y_I^O} = \frac{Y_I^V}{1 - Y_I^V} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_I}{RT}\right). \quad (2.7)$$

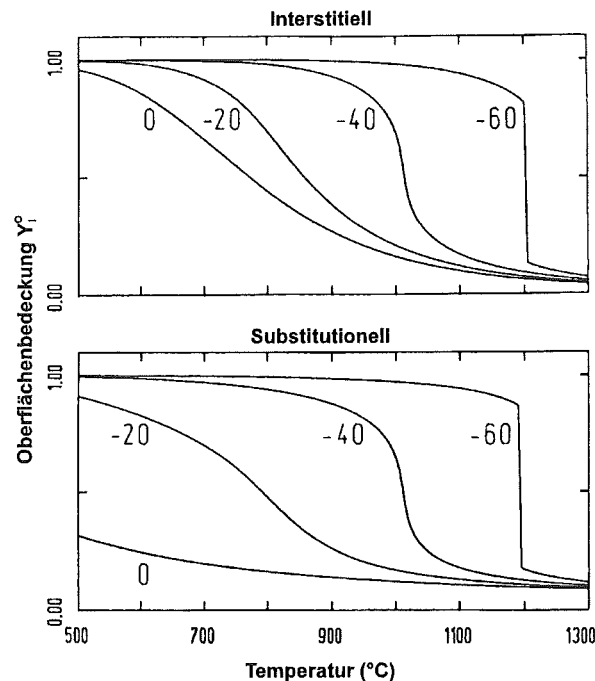


Abbildung 2.18: Rechnungen zur Temperaturabhängigkeit der Bedeckungsgrade von kosegregierten Atomsorten gemäß der Gl. 2.7. Die Parameter der Rechnung waren $Y_S^V=0,02$, $Y_I^V=0,0001$, $\Delta G_S^0 = -20$ kJ/mol, $\Delta G_I^0 = -80$ kJ/mol, $a = c$. Die jeweiligen Werte von β (kJ/mol) sind an den Kurven vermerkt. Aus [Uebing 1989].

Die Temperaturabhängigkeit der Bedeckungsgrade Y_S^O und Y_I^O ist in Abb. 2.18 für typische Werte der Größen Y_i^V und ΔG_i^0 (siehe Bildunterschrift) mit verschiedenen Wechselwirkungsenergien β dargestellt.

Durch eine attraktive Wechselwirkung mit den interstitiell gelösten Atomen können die schwach segregierenden substitutionellen Atome eine starke Anreicherung an der Oberfläche erfahren. Bei höheren Temperaturen wird die Oberfläche durch Desegregation wieder an beiden Segreganten verarmen. Für große Werte von β kann auch eine „Zersetzung“ der Oberflächenverbindung durch sprunghafte Abnahme der Konzentration erfolgen.

Die von Guttman entwickelte Theorie stellt nur eine grobe Näherung der Vorgänge dar, so werden zusätzliche chemische Bindungen zwischen den Atomen an der Oberfläche genauso wenig berücksichtigt wie Gitterdeformationen oder Desorption. Allerdings zeigt dieses Modell die wesentlichen Charakteristika der Kosegregation auf. Der Vergleich des Modells mit den Segregationssystemen CrN/Fe-15%Cr(100) und CrC/Fe-15%Cr(100) ergab eine qualitative Übereinstimmung des Temperaturverlaufs der Bedeckungsgrade [Uebing 1990]. Die Ergebnisse entsprechen einer stark attraktiven Wechselwirkungen zwi-

schen Cr- und Nichtmetallatomen in beiden Systemen. Dies ist auch das charakteristische Merkmal einer Oberflächenverbindung, die im Fall von CrN und CrC tatsächlich vorliegt. Die Segreganten bevorzugen dabei Gitterplätze größtmöglicher Koordination. Bei einer übersättigten Legierung kann die Kosegregation auch dazu führen, daß sich Oberflächen-ausscheidungen durch heterogene Keimbildung bilden. Diese Bedingungen werden bei niedrigen Temperaturen bzw. hohen Konzentrationen der gelösten Elemente erfüllt.

2.3.2 Experimentelles

Probenpräparation

Bei den untersuchten Proben handelte es sich um ferritische FeCr-Legierungen mit einem Cr-Anteil von 15%⁷. Die kubisch raumzentrierten Kristalle (Gitterkonstante $a = 2,87 \text{ \AA}$) wurden in [100]-Richtung mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5^\circ$ orientiert. Um einen definierten N-Gehalt einzustellen, wurden die Proben in einem Fluß eines N₂-H₂-Gasgemisches geheizt. Diese Aufstickung fand bei Temperaturen um 1200°C statt. Über den Partialdruck des Gases (ca. 10^{-1} mbar) kann eine bestimmte Volumenkonzentration im Kristall eingestellt werden [Uebing 1989]. So wurde ein Fe-15%Cr(100)-Kristall hergestellt, der 20 ppm N enthielt und für die meisten der hier vorzustellenden Untersuchungen benutzt wurde. Dieser Kristall enthielt durch den Herstellungsprozeß bedingt bereits 10 ppm C, so daß eine Präparation der CrC-Schicht ohne Aufkohlung gelang. Zur Präparation einer dicken CrN-Phase diente eine Probe mit einem N-Gehalt von 200 ppm.

Nach Einbau des Kristalls in die UHV-Apparatur wurde er zunächst auf 900°C geheizt, um dann eine Reinigung der Oberfläche durch Ionenätzen durchzuführen. Die Präparation der CrN-Oberflächenphase erfolgte anschließend durch Heizen der Probe auf 650°C für einige Minuten bis das Cr- und N-Signal im Auger- bzw. Photoemissionsspektrum gesättigt waren und ein deutliches (1×1)-LEED-Bild sichtbar war. An der Probe mit der geringen N-Konzentration (20 ppm) konnten zwei solcher Präparationen vorgenommen werden, bis die gelöste Menge Stickstoff durch Desorption nicht mehr ausreichte, um eine geordnete Oberflächenphase zu bilden. Es wurde dann versucht, eine CrN-Phase durch Begasen der Oberfläche mit NH₃ herzustellen. Nach einem Gasangebot von einigen 10⁴ L ($p_{\text{NH}_3} \approx 10^{-5}$ mbar, $t \approx 1$ h) wurde eine Sättigung der N-Adsorption durch AES und XPS festgestellt. Auf die strukturelle Ähnlichkeit dieser Schicht zu den durch Segregation gewonnenen wird in Kapitel 2.3.3 hingewiesen.

Die Bildung der CrC-Oberflächenphase erfordert Heizen auf ca. 700°C und anschließendes schnelles Abkühlen auf Raumtemperatur in ca. 5...10 min. Bei dieser Nicht-

⁷ Alle relativen Angaben in diesem Kapitel sind auf die Masse bezogen.

Gleichgewichts-Segregation überwiegt die Diffusion des C im Vergleich mit der langsameren N-Anreicherung. Die CrC-Schichten, die gemäß dieses Rezeptes präpariert worden sind, werden in Kap. 2.3.4 vorgestellt. Bei längeren Heizdauern werden die C-Atome allmählich durch N-Atome ersetzt, so daß eine Umwandlung in die stabilere CrN-Phase an der Oberfläche stattfindet [Uebing 1989]. Bei Temperaturen um 800°C kommt es zusätzlich zur Segregation von unvermeidbar im Volumen gelösten S-Atomen an die Oberfläche, die dort eine $c(2 \times 2)$ -Struktur bilden [Uebing 1990]. Dies wurde auch bei der Probe mit geringerem N-Gehalt, die nicht entschwefelt wurde, festgestellt. Am Ende der Segregationsexperimente wurde die Probe mit der geringen N-Konzentration einer wiederholten Reinigung durch Ionenätzen und Heizen ($T < 400^\circ\text{C}$) unterzogen. Die N- und C-freie Oberfläche wurde als Referenz für die reine Fe-15%Cr(100)-Oberfläche untersucht.

Meßapparaturen

Der Großteil der Messungen wurde an einer UHV-Apparatur im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Die Ergebnisse zur dicken CrN-Schicht auf Fe-15%Cr(100) sind Teil eines Meßprogramms, das an der Beamline „SuperESCA“ des Synchrotrons Trieste (ELETTRA) in Italien stattgefunden hat. Da es sich bei den experimentellen Aufbauten im wesentlichen um Standardgeräte für Photoemissionsexperimente handelt, soll im folgenden nur auf die Komponenten und Details eingegangen werden, die im Zusammenhang mit den Ergebnissen von Interesse sind.

Die Jülicher UHV-Apparatur war bestückt mit einer konventionellen Röntgenröhre mit Zwillingsanode (Mg/Al) und einem hemisphärischen Halbkugelanalysator (100 mm Radius), der eine Energieauflösung von 1,2 eV bei einer Durchlaßenergie von 50 eV besaß und eine Winkelauflösung von $\pm 1,5^\circ$ ermöglichte [Knauff 1994]. Als weitere Anregungsquelle stand eine Elektronenkanone zur Verfügung, die der Auger-Elektronen-Spektroskopie diente. Weiterhin waren eine 3-Gitter-LEED-Optik, eine Ionenkanone und ein Quadrupolmassenspektrometer vorhanden. Die Probe war auf einem Manipulator montiert, der eine schrittmotorgesteuerte Azimut- und Polarrotation ermöglichte. Zum Heizen der Probe stand eine indirekte Widerstandsheizung zur Verfügung, die bei Bedarf zum Erreichen höherer Temperaturen durch Anlegen einer Hochspannung als Elektronenstoßheizung arbeitete. Die Temperatur wurde mit einem zwischen Probe und Halterung geklemmten NiCr/Ni-Thermoelement bestimmt. Eine genauere Beschreibung der Apparatur findet sich bei [Knauff 1994].

Die Anlage am Synchrotron in Trieste verfügte über die gleichen Merkmale wie die Jülicher Apparatur, mit Ausnahme der Elektronenanregung, die in diesem Fall durch die

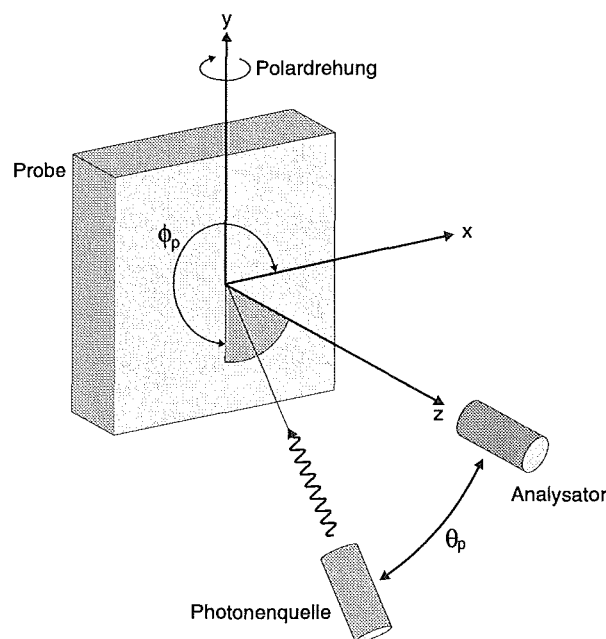


Abbildung 2.19: Zur Beschreibung der Positionen von Photonenquelle und Analysator bei den Experimenten mit Polar-XPD. Das Koordinatensystem ist ortsfest bezüglich des Labors.

Synchrotronstrahlung geschah. Es konnten Photonenenergien im Bereich 200...1000 eV ausgewählt werden, um entweder Vorwärts- oder Rückstreuung bei XPD zu bevorzugen, oder um verschiedene Emissionslinien mit gleicher kinetischer Energie detektieren zu können. Ein Unterschied ist bezüglich der Datenaufnahme zu erwähnen. Während die Intensitätsbestimmung in Jülich durch Differenzbildung der maximalen und minimalen Zählraten durchgeführt wurde (siehe Kap. 2.1), war am Synchrotron durch die hohen Strahlintensitäten die Aufnahme eines kompletten Spektrums einer Emissionslinie für jeden Winkel möglich. Das Integral der Linie wird dann als Intensität gegen den Winkel aufgetragen.

Die Geometrie zur Elektronenanregung ist für beide Apparaturen verschieden (vgl. Abb. 2.19). In Jülich ist der Azimut der Photoneninzidenz $\phi_p = 270^\circ$, die Röntgenröhre liegt also in der yz-Ebene. Der zugehörige Polarwinkel θ_p beträgt 55° . Am Synchrotron fällt die Strahlung in der xz-Ebene ein ($\phi_p = 0^\circ$) und der Winkel zum Analysator ist $\theta_p = 40^\circ$.

Bei allen Untersuchungen wurden ausschließlich Polarwinkelverteilungen bei gegebenem Azimut ϕ aufgenommen, welches eine Drehung der Probe um die y-Achse darstellt. Für die Jülicher Messungen bedeutet dies eine Symmetrie der Verteilungen bezüglich $\theta = 0^\circ$, während die Synchrotronstrahlung nicht in der yz-Symmetrieebene einfällt und die Intensitätsverteilungen für positive und negative Winkel θ nicht gleich sind. Da wei-

terhin der Winkelbereich auf der einen Seite durch die streifende Inzidenz der Strahlung bei $\theta \approx 40^\circ$ limitiert ist, wurde zur Auswertung bevorzugt der gegenüberliegende Winkelbereich herangezogen.

Die Jülicher Geometrie ermöglicht durch die Spiegelsymmetrie der yz-Ebene ein reproduzierbares Verfahren zur Probenjustage. Die Position des Kristalls wird durch Winkelverstellung und Verschieben des gesamten Manipulators dahingehend optimiert, daß die Polarwinkelverteilungen symmetrisch bezüglich einer Spiegelebene des Kristalls sind [Knauff 1994, Baumann 1995]. Ein solches Verfahren konnte am Synchrotron nicht angewendet werden.

2.3.3 Die CrN-Oberflächenphase

Dünne Schicht

In diesem Abschnitt werden die Experimente beschrieben, die an der Fe-15%Cr(100)-Probe mit einem N-Volumengehalt von 20 ppm an der Jülicher Anlage durchgeführt wurden. Die drei Präparationen ($2\times$ Segregation durch Heizen, $1\times$ Begasen mit NH_3) werden im folgenden mit CrN1, CrN2 und NH_3 bezeichnet. Einen Vergleich zwischen gereinigter Probe (Ionenbeschuß und Heizen) und der Nitrid-bedeckten (CrN2) zeigen die XP-Spektren in Abb. 2.20. Als Emissionswinkel wurde $\theta = 50^\circ$ gewählt, um die Oberflächenempfindlichkeit zu erhöhen. Es fällt die Intensitätsabnahme der Fe-2p-Emissionen aufgrund der Dämpfung der Elektronen durch die CrN-Oberflächenschicht auf, sowie eine drastische Zunahme der Cr-2p-Maxima entsprechend der Anreicherung von Cr-Atomen an der Oberfläche. Deutlich erkennbar ist auch die N-1s-Emission aus der entstandenen CrN-Phase bei ca. 1090 eV kinetischer Energie. Selbst beim Spektrum, das die reine Probe repräsentiert, sind geringe Mengen N sowie etwas C (C-1s-Linie bei $E_{\text{kin}} = 1205$ eV) nachweisbar. Die segregierten Atome sind also durch den Ionenbeschuß nicht vollständig entfernt worden oder es fand durch das anschließende Ausheilen bereits wieder eine An-

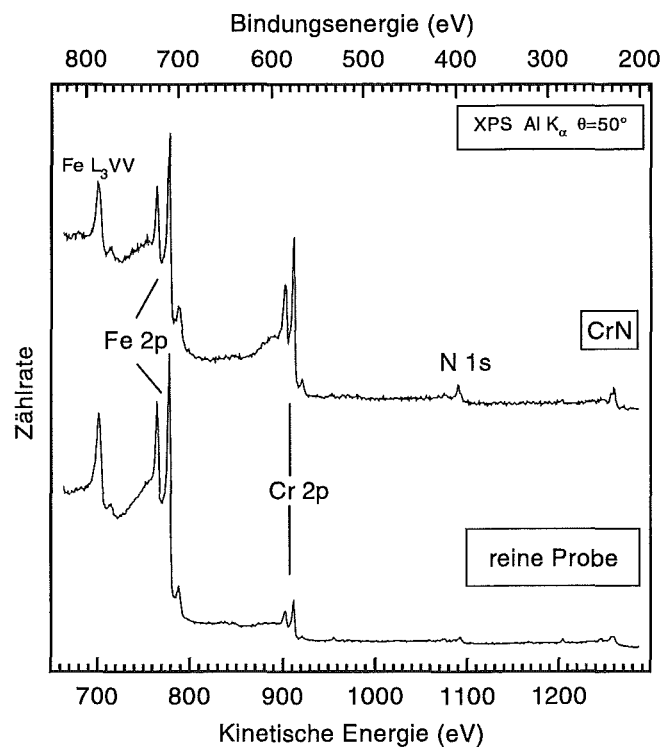


Abbildung 2.20: XP-Spektrum der reinen Fe-15%Cr(100)-Oberfläche im Vergleich mit dem der CrN-bedeckten Probe.

Tabelle 2.3: Energiewerte der Emissionslinien zur Aufnahme der XPD-Verteilungen für die CrN-Schichten.

Emission	E_{kin}	Untergrundenergie
Fe-2p _{3/2}	778 eV	808 eV
Cr-2p _{3/2}	912 eV	932 eV
N-1s	1090 eV	1105 eV

reicherung der gelösten Elemente an der Oberfläche statt. Diese Mengen sind jedoch bedeutend geringer als nach der Schichtbildung.

Aus der Dämpfung der Photoelektronenintensität der Fe-2p-Emissionen läßt sich die Dicke d der aufgewachsenen CrN-Schicht abschätzen aus

$$I/I_0 = e^{-d/\lambda \cos \theta}. \quad (2.8)$$

Für eine inelastische mittlere freie Weglänge λ von 13,7 Å ($E_{\text{kin}} = 780$ eV in Cr [Tanuma 1988]) und $\theta = 50^\circ$ ergeben sich folgende Werte für die verschiedenen Präparationen:

Präparation	$d(\text{Å})$
CrN1	3,9
CrN2	3,7
NH ₃	3,8

Die hergestellten CrN-Schichten weisen also die gleiche Dicke auf. Die Werte von d liegen in der Größenordnung von 1...2 ML ($a = 2,86$ Å). Die Verhältnisse $I_{\text{Cr}}/I_{\text{Fe}}$ für die verschiedenen Präparationen zeigen eine breite Streuung mit den Werten 0,34 (NH₃), 0,56 (CrN1) und 0,76 (CrN2). Die Schichtdicke läßt sich daraus gemäß $I_{\text{ad}}/I_{\text{subs}} = e^{d/\lambda \cos \theta} - 1$ abschätzen [Fadley 1984b] und bestätigt durch die Ergebnisse 2,6 Å (NH₃), 3,9 Å (CrN1) und 5,0 Å (CrN2) die Annahme, daß eine ein- oder zweiatomige Lage gebildet wurde.

Für die Aufnahme der polarwinkelabhängigen Intensitätsverteilungen wurden die intensiven 2p_{3/2}-Emissionen von Fe und Cr sowie die N-1s-Photoelektronen detektiert. Die Anregung erfolgte ausschließlich mit Al-K_α-Strahlung ($h\nu = 1486,6$ eV) um eine möglichst hohe kinetische Energie der Elektronen zu erreichen und so einen maximalen Effekt der Vorwärtsstreuung zu erhalten. In Tabelle 2.3 sind die Werte von E_{kin} zusammen mit den Energien, bei denen der Untergrund zur Differenzbildung gemessen wurde, zusammengestellt.

Die Polarwinkelverteilungen wurden für Azimutwinkel gemessen, die den beiden Hochsymmetrierichtungen der krz(100)-Oberfläche, [001] und [011], entsprechen. Gemäß der präferentiellen Vorwärtsstreuung entlang niedrig-indizierter Richtungen bei XPD sind für die reine krz-Oberfläche Intensitätsmaxima bei Winkeln zu erwarten, die in Abb. 2.21

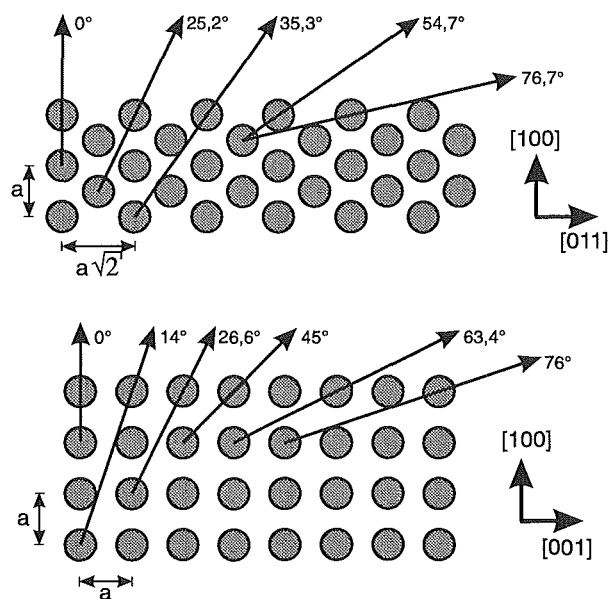
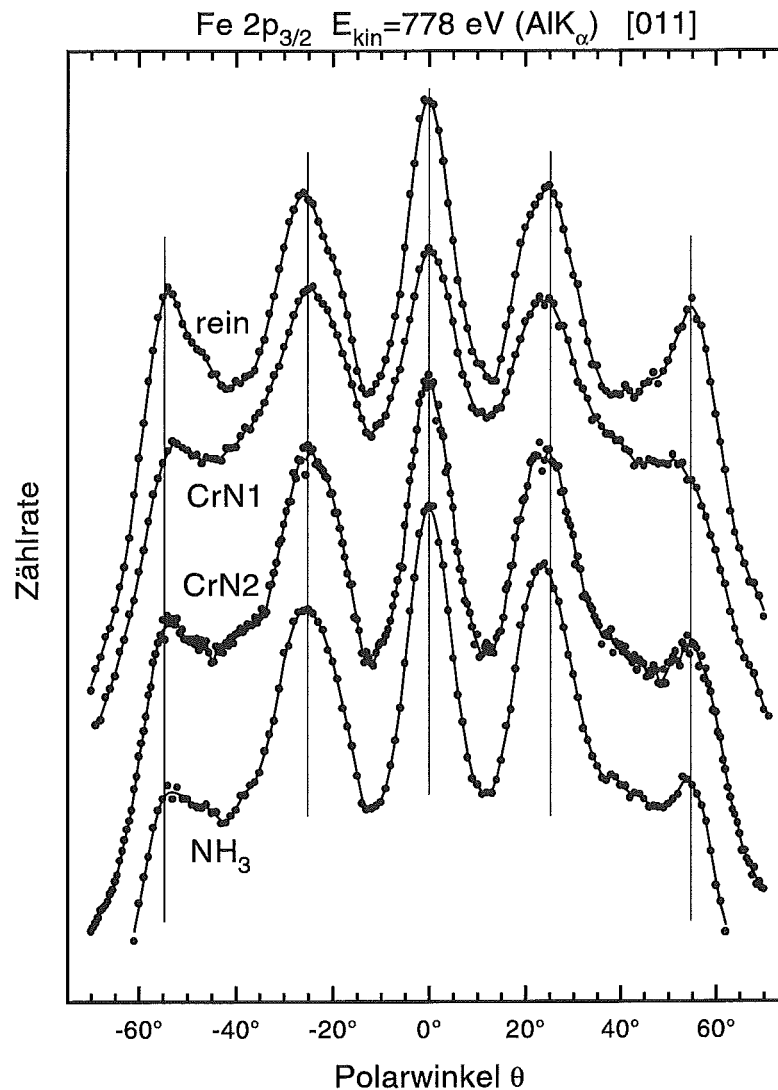


Abbildung 2.21: Seitenansicht des krz-Gitters in (100)-Orientierung parallel zu den Hauptsymmetrierichtungen [011] (oben) und [001] (unten). Das untere Schema zeigt die Ebene, in der die 1., 3., 5. und 7. Lage zu finden ist. Die Pfeile geben mögliche Vorwärtstreuerichtungen an, die durch ihre Polarwinkel gekennzeichnet sind.

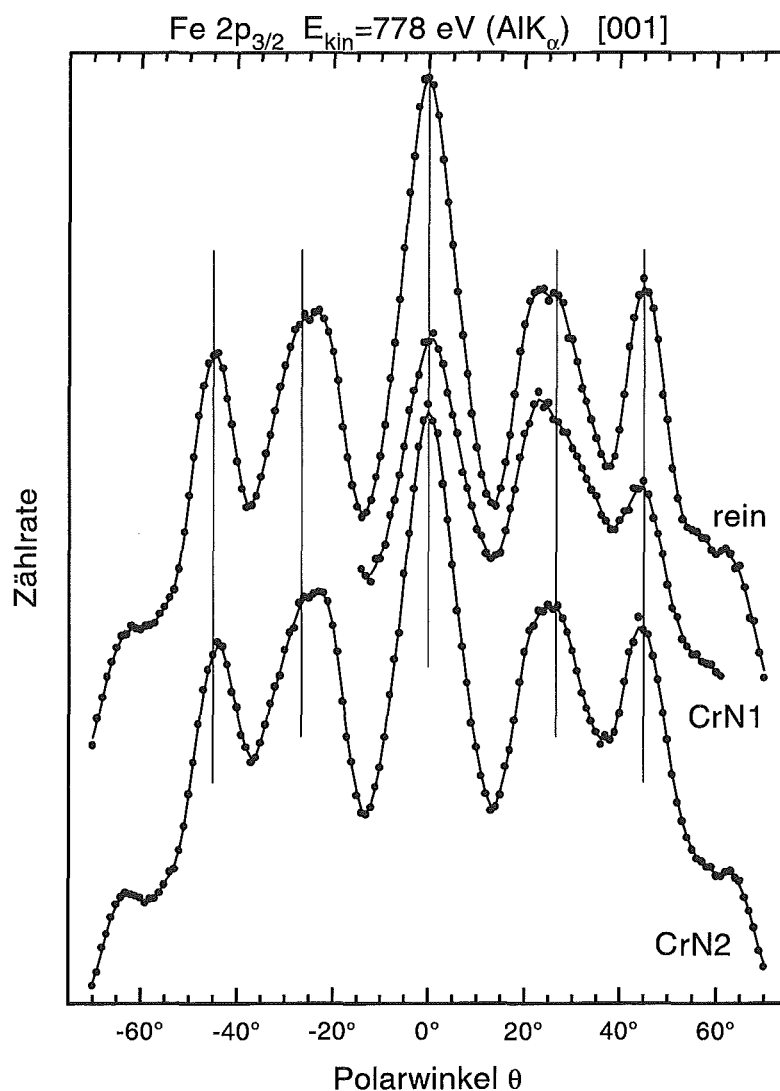
schematisch dargestellt sind. Eine nennenswerte Intensitätserhöhung wird nur erreicht, wenn der Abstand zwischen Emittter und Streuer nicht zu groß ist. Dies ist in der [011]-Richtung für die Polarwinkel 0° , $25,2^\circ$ und $54,7^\circ$ erfüllt, die Emission bei $35,3^\circ$ wird stark gedämpft und der oberflächennahe Winkel $76,7^\circ$ liegt außerhalb des Meßbereichs. In [001]-Richtung sind die intensivsten Vorwärtstreuwinkel 0° und 45° , die Emissionen bei $26,6^\circ$ und $63,4^\circ$ sollten ebenfalls sichtbar sein. Bei 14° und 76° ist der Atomabstand zu groß, um die Vorwärtstreue vom Untergrund abzuheben.



a) Intensitätsverteilungen entlang $[011]$.

Abbildung 2.22: Polarwinkelverteilungen der Fe- $2p_{3/2}$ -Photoelektronen für die reine Probe und die CrN-bedeckten Fe-15%Cr(100)-Oberflächen. Die senkrechten Linien stellen niedrig-indizierte Kristallrichtungen dar, bei denen Vorwärtsstreumaxima erwartet werden.

Im Fall der Fe-Emission ist eine entsprechende Intensitätsverteilung bei der Fe-15%Cr-(100)-Oberfläche zu erwarten. Dazu zeigt Abb. 2.22 die Messungen für die reine Oberfläche im Vergleich mit den Verteilungen für die CrN-bedeckten Proben. Die Kurven in diesen und allen folgenden Abbildungen sind bezüglich ihrer Intensität gegeneinander verschoben, aber im gleichen Maßstab dargestellt. Zunächst fällt eine gute Übereinstimmung der Lage der Maxima mit den geometrisch erwarteten Winkeln (senkrechte Linien) für alle Verteilungen auf, die deren Interpretation nach der geometrischen Vorwärtsstreuung rechtfertigt. Die relative Intensitätsabnahme für die Fe-Emissionen aus den CrN-

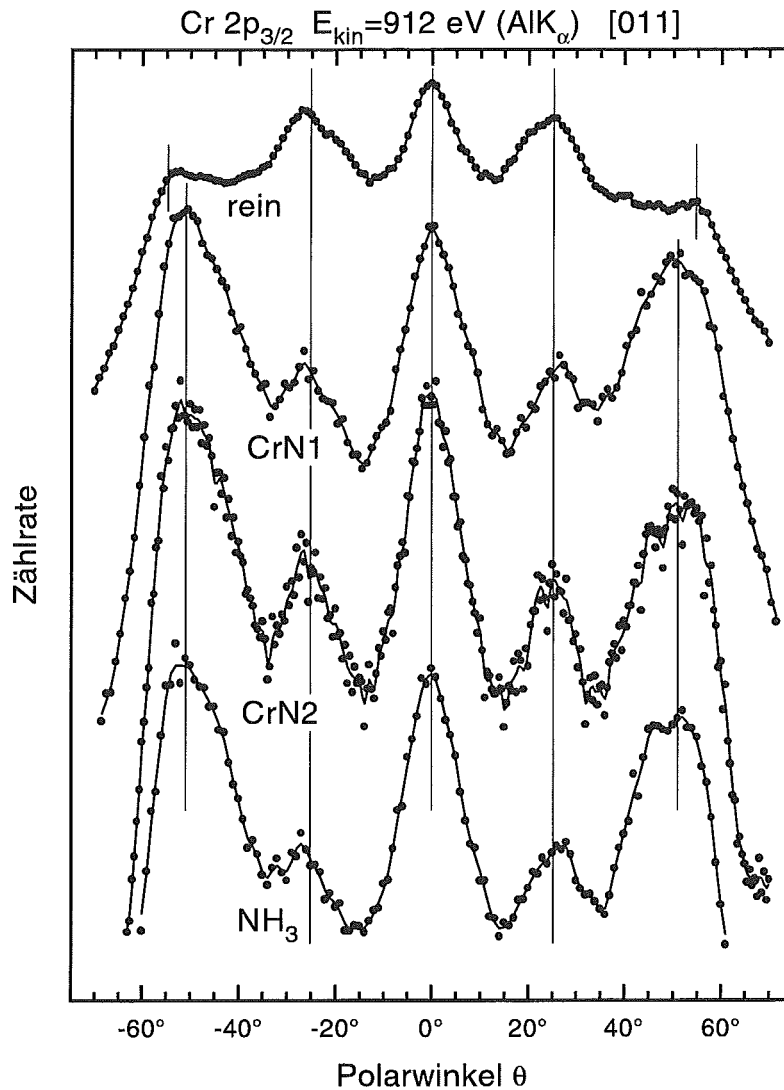


b) Intensitätsverteilungen entlang [001].

Abbildung 2.22 (Fortsetzung): Polarwinkelverteilungen der Fe-2p_{3/2}-Photoelektronen für die reine Probe und die CrN-bedeckten Fe-15%Cr(100)-Oberflächen. Die senkrechten Linien stellen niedrig-indizierte Kristallrichtungen dar, bei denen Vorwärtsstreumaxima erwartet werden.

bedeckten Proben entspricht der bereits erwähnten Dämpfung durch die Schicht und ist besonders deutlich für die Maxima bei $\theta \approx \pm 55^\circ$ zu erkennen (Abb. 2.22a).

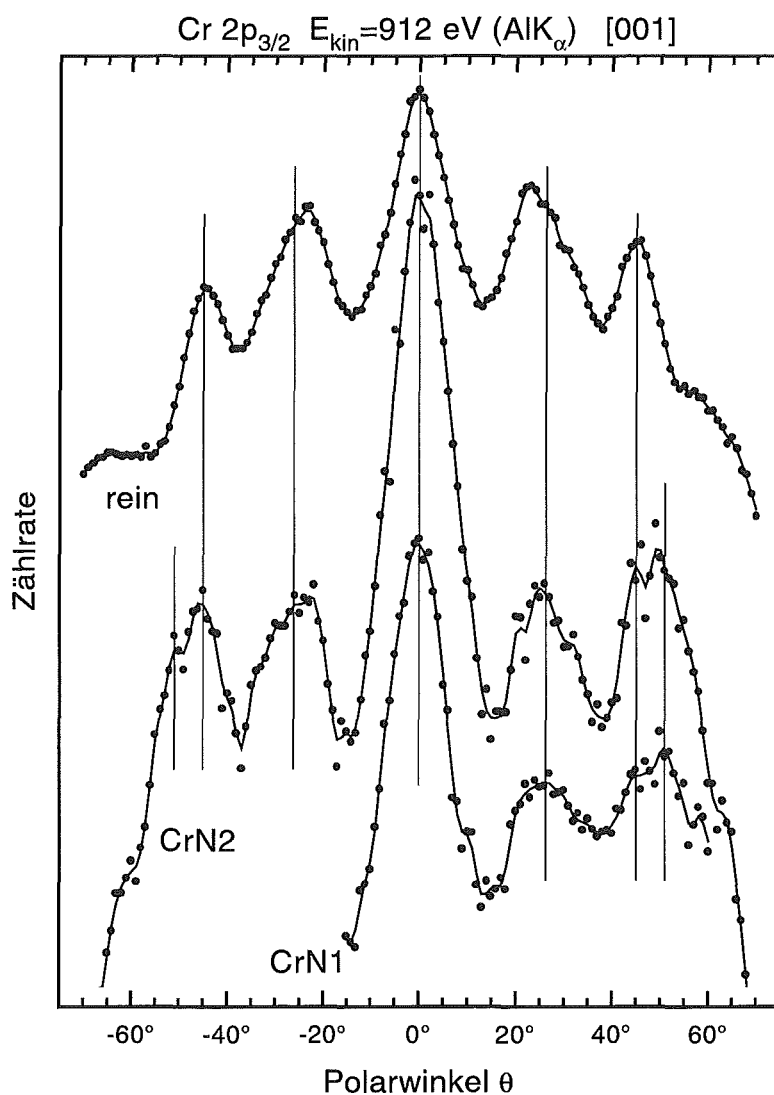
Auch für die Cr-Emissionen werden deutliche Vorwärtsstreumaxima beobachtet (Abb. 2.23). Die Winkel, bei denen die Hauptstrukturen auftreten, entsprechen ungefähr denen des krz-Substrats (verdeutlicht mit den Linien durch die Kurve der reinen Probe). Somit liegt die CrN-Schicht als geordnete Phase vor, deren kristallographische Richtungen mit denen des Substrates im wesentlichen übereinstimmen. Für die [011]-Richtung (Abb. 2.23a) ist jedoch eine Verschiebung des Maximums von 55° auf ca. 51° zu beobach-



a) Intensitätsverteilungen entlang [011].

Abbildung 2.23: Polarwinkelverteilungen der Cr-2p_{3/2}-Photoelektronen für die reine Probe und die CrN-bedeckten Fe-15%Cr(100)-Oberflächen. Die senkrechten Linien durch die Kurve der reinen Probe bedeuten krz-typische Winkel, diejenigen bei $\pm 51^\circ$ geben die Peakpositionen wieder.

ten, die mit einer Verbreiterung verbunden ist. Eine Abnahme des Streuwinkels bedeutet primär eine Relaxation des Streuatoms aus der Oberfläche heraus, also eine Expansion des Interlagenabstandes. Da der Streuvorgang $2 \rightarrow 1$ (Emitter in 2. Lage, Streuer in 1. Lage) für dieses Maximum verantwortlich ist, handelt es sich vermutlich hauptsächlich um eine Vergrößerung des ersten Lagenabstandes. Der breiten Struktur zwischen 40° und 55° in [001]-Richtung (Abb. 2.23b) kann neben der Volumenemission bei 45° ein Maximum bei 51° zugeordnet werden, das der Streuung an den N-Atomen in der CrN-Schicht entspricht, wie in Kap. 2.3.5 besprochen wird.



b) Intensitätsverteilungen entlang [001].

Abbildung 2.23 (Fortsetzung): Polarwinkelverteilungen der Cr-2p_{3/2}-Photoelektronen für die reine Probe und die CrN-bedeckten Fe-15%Cr(100)-Oberflächen. Die senkrechten Linien durch die Kurve der reinen Probe bedeuten krz-typische Winkel, diejenigen bei $\pm 51^\circ$ geben die Peakpositionen wieder.

Die Cr-Anreicherung an der Oberfläche wird durch die Intensitätserhöhung gegenüber der reinen Oberfläche angezeigt. Speziell die Maxima bei 0° und bei $40^\circ \dots 55^\circ$ beider Richtungen zeigen eine stärkere Zunahme als die Strukturen bei $\approx 25^\circ$. Letztere werden durch die CrN-Schicht in ihrer Intensität nicht wesentlich beeinflusst, so daß man annehmen darf, daß sie ihren Ursprung in den Emissionen aus den ca. 15% Substrat-Cr-Atomen haben. Durch einen Vergleich mit Abb. 2.21 wird deutlich, daß für die Existenz der Vorwärtstreumaxima bei $25,2^\circ$ bzw. $26,6^\circ$ mindestens eine 4- bzw. 5-Atomlagen dicke Schicht vorhanden sein muß (das Schema zur [001]-Richtung zeigt die 1., 3., 5. und 7. Lage). So-

mit kann die CrN-Schicht maximal 3 Atomlagen dick sein. Die Maxima bei 0° ([011] und [001]) und 45° ([001]) resultieren beide aus Streuprozessen, bei denen sich der Emittor mindestens in der 3. Atomlage befindet. Gerade diese Strukturen weisen eine deutliche Intensitätserhöhung durch die CrN-Phase auf, die dadurch mindestens drei Atomlagen enthalten muß. Die demgegenüber stärkere Zunahme des Maximums bei $\approx 55^\circ$ ([011], Abb. 2.23a) ist konsistent mit der Annahme von 3 CrN-Lagen, da sich hier Streuprozesse von der 3. zur 2. Atomlage und solche von der 2. zur 1. Lage addieren.

Die Frage nach der Position der N-Atome kann Abb. 2.24 beantworten. Gezeigt sind die Verteilungen für die [011]-Richtung, die Kurven entlang der [001]-Richtung zeigen einen ähnlichen Verlauf. Die Form der Verteilungen entspricht im wesentlichen der Winkelabhängigkeit der Fläche der Probe, die vom Analysatorfokus erfasst wird [Knauff 1994]. Dieser $1/\cos \theta$ -Verlauf ist charakteristisch für eine Oberflächenspezies, deren Emission nicht oder kaum inelastisch gedämpft wird. Das Fehlen jeglicher Vorwärtsstreumaxima ist ein deutlicher Beweis, daß sich keine Atome als Streuer oberhalb der N-Atome befinden. Die leichte Erhöhung der Intensität für die CrN1-Präparation bei 0° ist vermutlich auf Rückstreuereffekte zurückzuführen. Man kann also von einer adsorbierten Lage N-Atome ausgehen, die entweder oberhalb oder innerhalb der ersten Cr-Lage positioniert ist.

Die vorgestellten Daten zeigen, daß die CrN-Schichten aller Präparationen gemäß dem Substrat geordnet an der Oberfläche gebildet wurden. Durch die Intensitätserhöhung kann man darauf schließen, daß es sich um 3 Lagen dicke Schichten handelt. Die N-Lage befindet sich auf oder in der obersten Cr-Lage, deren Abstand zur zweiten Lage gegenüber dem krz-Gitter expandiert ist. Diese Vorstellung wird durch die aus XPS-Daten berechneten Schichtdicken von ca. $3,8 \text{ \AA}$ unterstützt.

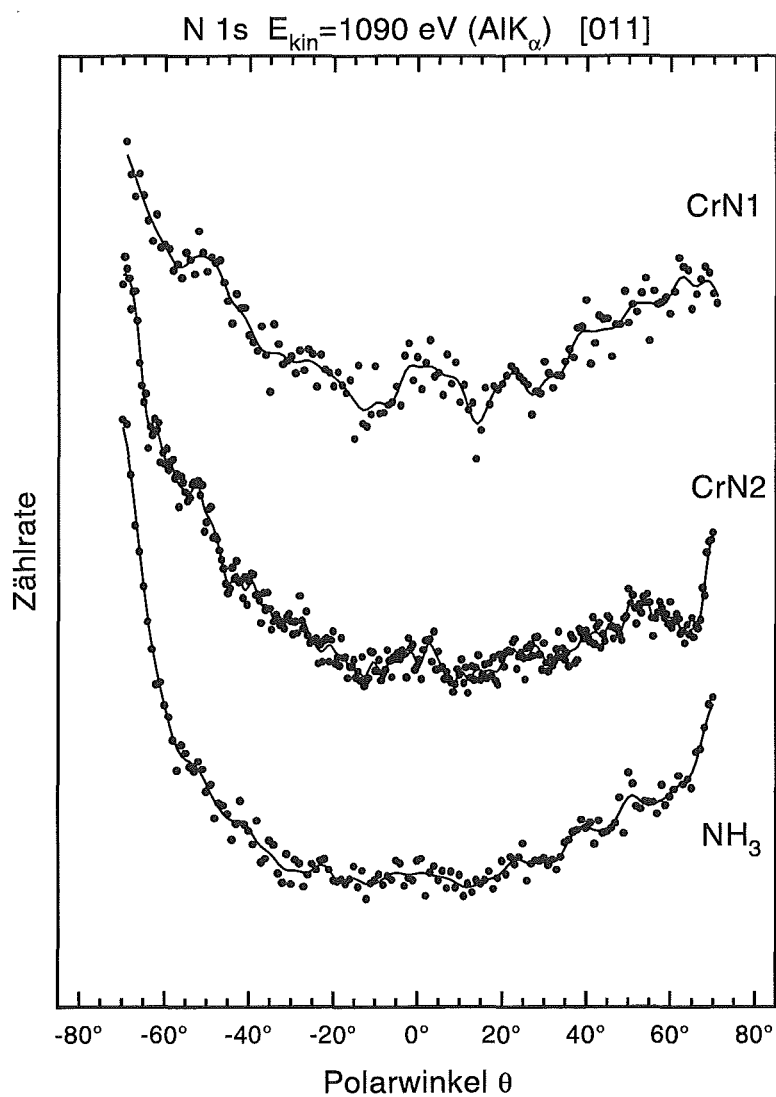


Abbildung 2.24: Polarwinkelverteilungen der N-1s-Photoelektronen in [011]-Richtung für die CrN-bedeckten Fe-15%Cr(100)-Oberflächen.

Dicke Schicht

Bei Messungen am Synchrotron in Trieste wurde eine CrN-Schicht auf einem Fe-15%Cr-(100)-Kristall präpariert, der eine Volumenkonzentration von 200 ppm N enthielt. Die massive Anreicherung von N und Cr an der Oberfläche ist in Abb. 2.25 an den Intensitätsverhältnissen zu sehen. Aus dem Verhältnis $I_{\text{Cr}}/I_{\text{Fe}}$ errechnet man für die 3p-Emissionen eine Schichtdicke von ca. 9 Å. Kohlenstoffverunreinigungen konnten nicht ganz vermieden werden (C-1s-Peak bei $E_{\text{kin}} \approx 285$ eV), sind aber relativ zur N-Emission sehr gering.

Die Polarwinkelverteilungen für diese dicke CrN-Schicht zeigt Abb. 2.26. Aus den in Kap. 2.3.2 genannten geometrischen Gründen ist für jede Hauptsymmetrierichtung nur ein Winkelbereich auswertbar, so daß die [011]-Richtung im linken Teil und die [001]-Richtung im rechten Teil dargestellt ist. Die Cr-3p-Emissionen zeigen neben dem 0°-Maximum eine deutliche Erhöhung bei 26° entlang [011] und eine Struktur bei 25° in [001]-Richtung. Bei diesen Winkeln liegen auch Vorwärtsstreurichtungen des krz-Gitters, so daß auch hier von einer Schicht ausgegangen werden kann, die entsprechend dem Substrat geordnet ist. Die Struktur bei 40° ([001]) und die schwache Schulter bei 51° in [011]-Richtung weichen jedoch von der krz-Geometrie ab. Dies deutet wiederum auf eine Expansion des Interlagenabstands hin, da die krz-typischen Winkel bei größeren

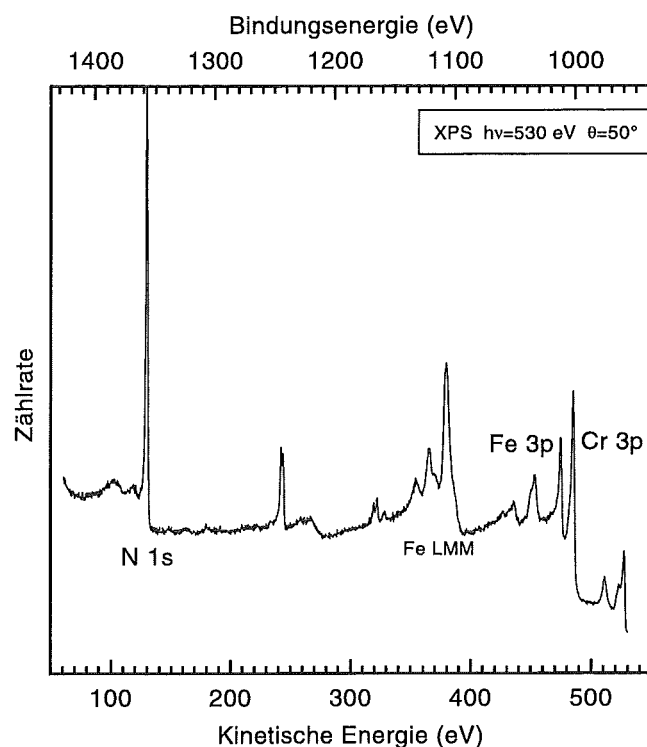


Abbildung 2.25: XP-Spektrum der Fe-15%Cr(100)-Oberfläche mit einer dicken CrN-Schicht.

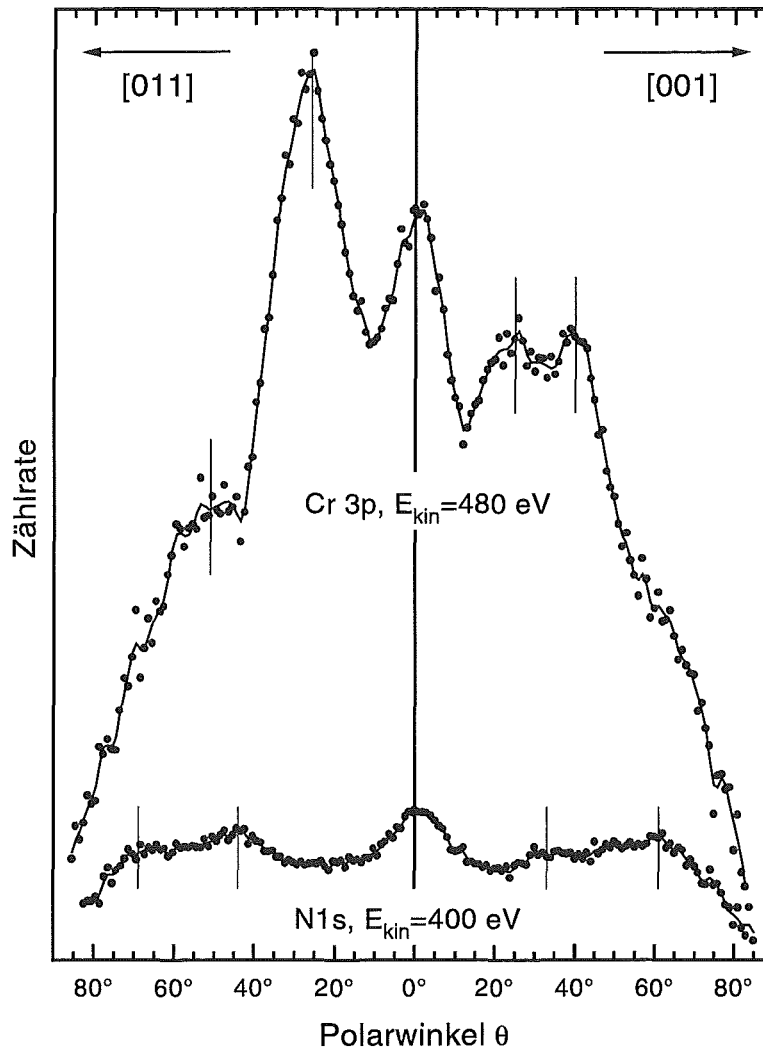


Abbildung 2.26: Polarwinkelverteilungen der Cr-3p- und N-1s-Photoelektronen für die mit einer dicken CrN-Schicht bedeckten Fe-15%Cr(100)-Oberfläche. Die linke Hälfte zeigt die [011]-Richtung und die rechte die [001]-Richtung. Die Linien verdeutlichen die Positionen der Maxima.

Werten auftreten müßten. Die relativen Intensitäten der Vorwärtsstreumaxima können hier nicht ausgewertet werden, da die Asymmetrie des Strahlungseinfalls eine zusätzliche Winkelabhängigkeit der Intensität bedingt.

Die N-1s-Verteilung zeigt im Gegensatz zur dünnen CrN-Schicht deutliche Strukturen, die ohne Zweifel auf Vorwärtsstreuevents zurückzuführen sind. Die N-Atome nehmen also geordnete Gitterplätze innerhalb der CrN-Schicht ein. Außer der Erhöhung bei 0° läßt aber keines der Maxima bei 69°, 44° (beide [011]), 33° und 61° (beide [001]) auf ein reines krz-Gitter schließen. Bei einer 9 Å dicken Schicht darf man vermuten, daß bereits ein Übergang zur Volumenstruktur eingetreten ist. Für CrN ist dies die NaCl-Struktur, deren geometrische Vorwärtsstreurichtungen näherungsweise in den N-1s-Verteilungen

wiedergefunden werden können. Dies wird in Kap. 2.3.5 näher erläutert.

2.3.4 Die CrC-Oberflächenphase

Der Fe-15%Cr(100)-Kristall mit 20 ppm N und 10 ppm C, der zur Präparation der dünnen CrN-Schicht diente, wurde auch dazu verwendet, CrC-Oberflächenphasen zu präparieren, die an der Jülicher Anlage vermessen wurden. Es sind drei verschiedene Präparationen durchgeführt worden, von denen eine mit einer Adlage S versehen war und die im folgenden mit CrC1, CrC2 und CrC+S bezeichnet werden. Die Kosegregation von Cr mit S an die Oberfläche ist bei Temperaturen $>750^{\circ}\text{C}$ nicht zu vermeiden und resultiert in einer $c(2\times 2)$ Struktur der S-Atome als oberste Lage [Uebing 1990]. Polarwinkelverteilungen der S-2p-Emissionen (hier nicht gezeigt) zeigen ähnlich den N-1s-Intensitäten in Abb. 2.24 keine Strukturen und bestätigen somit, daß die S-Atome nur auf der Oberfläche adsorbiert sind.

Stellvertretend für die CrC-Schichten ist das XP-Spektrum für CrC1 im Vergleich mit dem der reinen Probe in Abb. 2.27 gezeigt. Die deutliche Zunahme der Cr-2p_{3/2}-Emissionen zusammen mit der Abnahme der Fe-2p_{3/2}-Intensität charakterisiert eine starke Cr-Anreicherung an der Oberfläche. Das Intensitätsverhältnis I/I_0 für die Fe-2p-Emissionen beträgt 0,44 und ergibt mit $\lambda_{\text{inel}} = 13,7 \text{ \AA}$ eine Schichtdicke von $6,9 \text{ \AA}$ (vgl. Gl. 2.8). Dies läßt auf eine mehrlagige CrC-Schicht auf der Oberfläche schließen. Neben dem C-1s-Peak bei $E_{\text{kin}} \approx 1205 \text{ eV}$ aufgrund der Segregation der C-Atome sind auch kleine Mengen N nachweisbar (N-1s-Peak bei 1090 eV), die die unvermeidbare zusätzliche Segregation der N-Atome anzeigen. Zur Aufnahme der XPD-Verteilungen wurden für Fe und Cr die Energien aus Tabelle 2.3 benutzt und die C-1s-Emission bei 1205 eV ergaben zusammen mit der Untergrundmessung bei 1225 eV die Verteilungen der C-Atome.

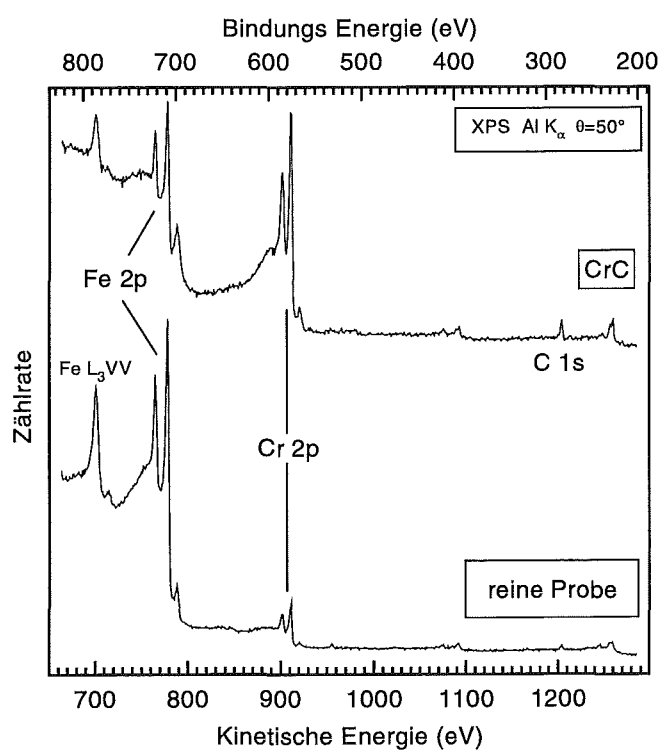
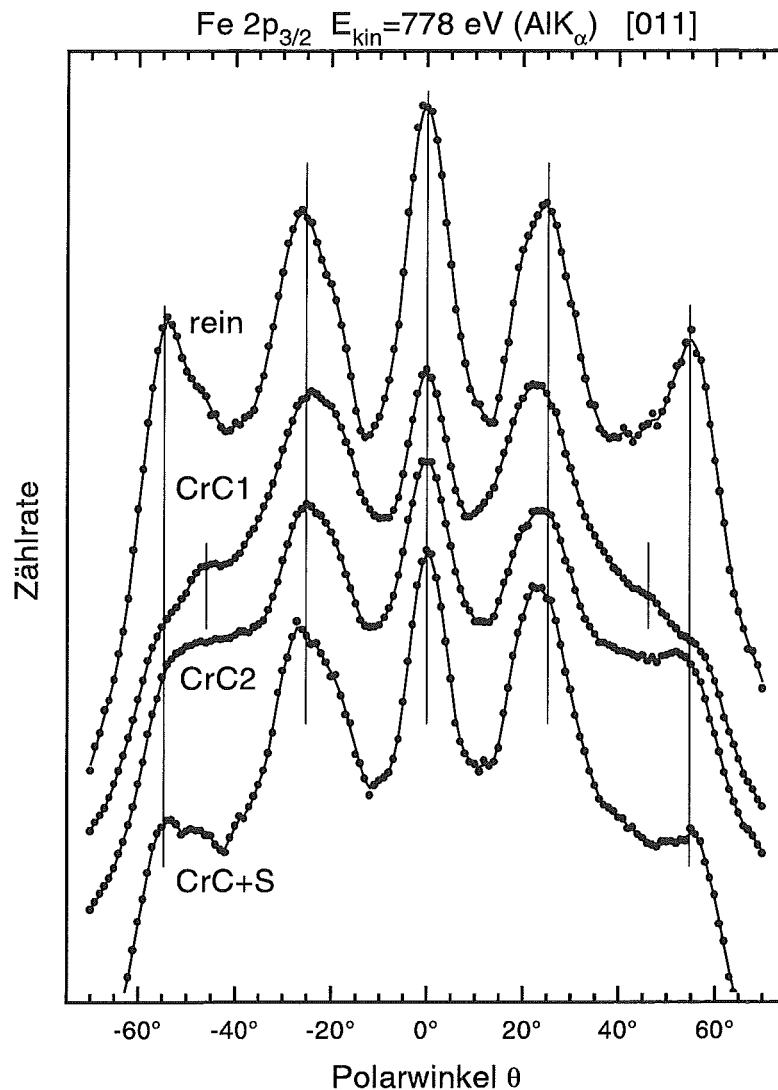


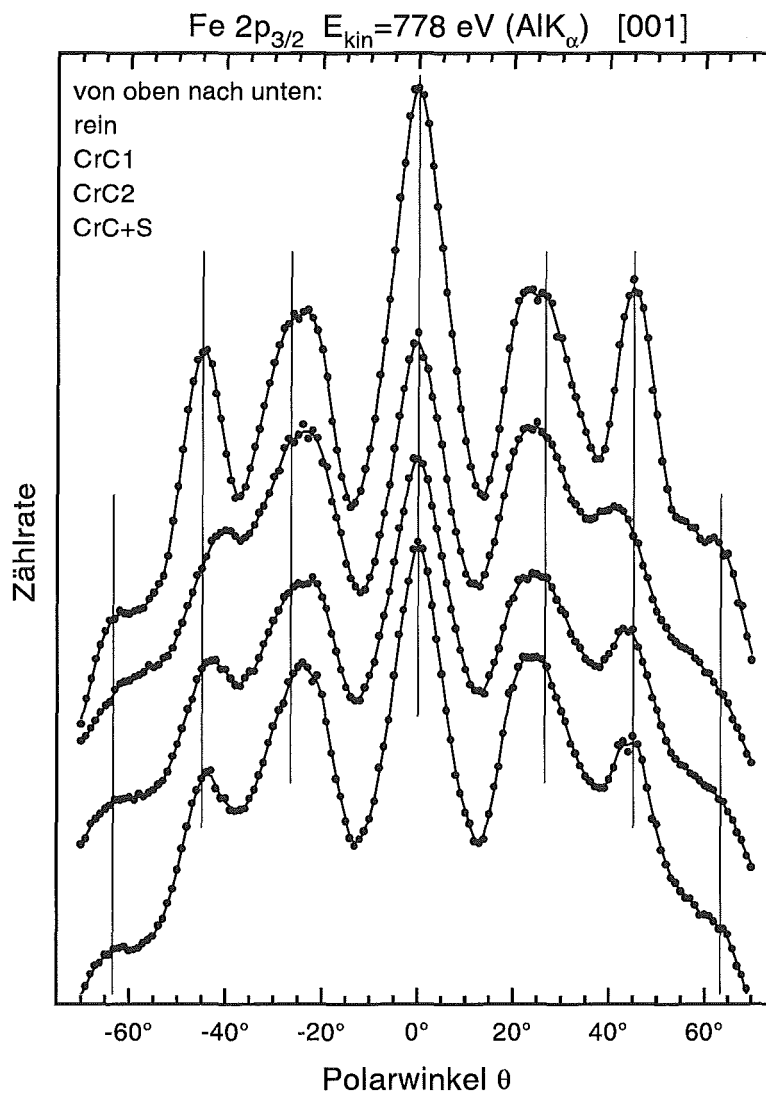
Abbildung 2.27: XP-Spektrum der reinen Fe-15%Cr(100)-Oberfläche im Vergleich mit der CrC-bedeckten Probe.



a) Intensitätsverteilungen entlang [011]. Die senkrechten Linien durch die Verteilungen der reinen Probe geben geometrische Krz-Richtungen an.

Abbildung 2.28: Polarwinkelverteilungen der Fe-2p_{3/2}-Photoelektronen für die reine Probe und die CrC-bedeckten Fe-15%Cr(100)-Oberflächen.

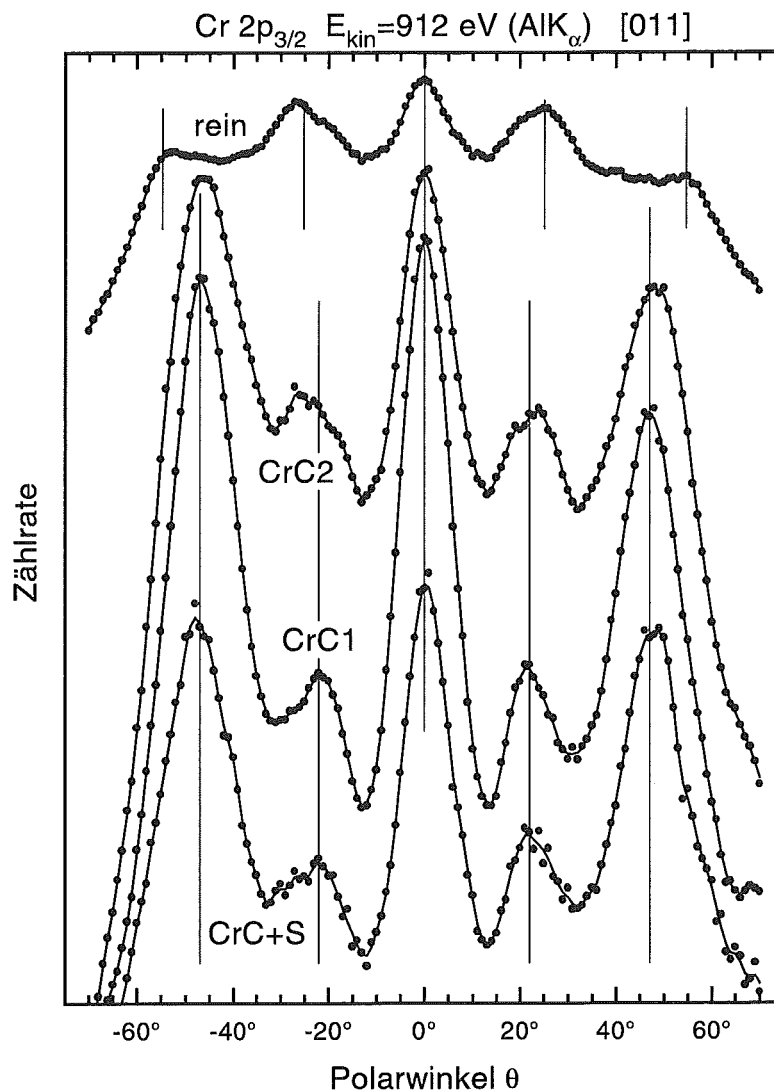
Die Polarwinkelverteilung für die Fe-2p_{3/2}-Substratmission zeigt Abb. 2.28 getrennt für die Hauptsymmetrierichtungen [011] (a) und [001] (b). Die Lage der Maxima bei 0° und ca. 25° stimmen zwar in beiden Richtungen relativ gut überein, eine genauere Betrachtung zeigt jedoch für die CrC-bedeckte Probe eine leichte Verschiebung zu kleinen Winkeln um 1°...2°. Wesentlich deutlicher ist dieser Effekt bei den höheren Winkeln sichtbar ($\theta \approx 55^\circ$ entlang [011] und $\theta \approx 45^\circ$ in [001]). Neben der Intensitätsabnahme durch die CrC-Schicht ist hier eine Verschiebung um einige Grad sichtbar, die in [001]-Richtung für die CrC+S-Präparation am schwächsten ausgeprägt ist ($\Delta\theta = 1,5^\circ$) und



b) Intensitätsverteilungen entlang [001]. Die senkrechten Linien geben geometrische krz-Richtungen an.

Abbildung 2.28 (Fortsetzung): Polarwinkelverteilungen der Fe- $2p_{3/2}$ -Photoelektronen für die reine Probe und die CrC-bedeckten Fe-15%Cr(100)-Oberflächen.

bei der CrC1-Schicht schon 4° beträgt. In [011]-Richtung ist die Übereinstimmung des 55° -Maximums für die CrC+S-Probe noch relativ gut gegeben, während für die CrC1- und CrC2-Präparationen Maxima bei kleineren Winkeln sichtbar werden (für CrC1 bei 46°). Schon bei den Fe-Emissionen aus dem Substrat wird also durch die Verschiebung der Vorwärtsstreumaxima zu kleineren Winkeln eine Relaxation der CrC-Schicht nahegelegt.

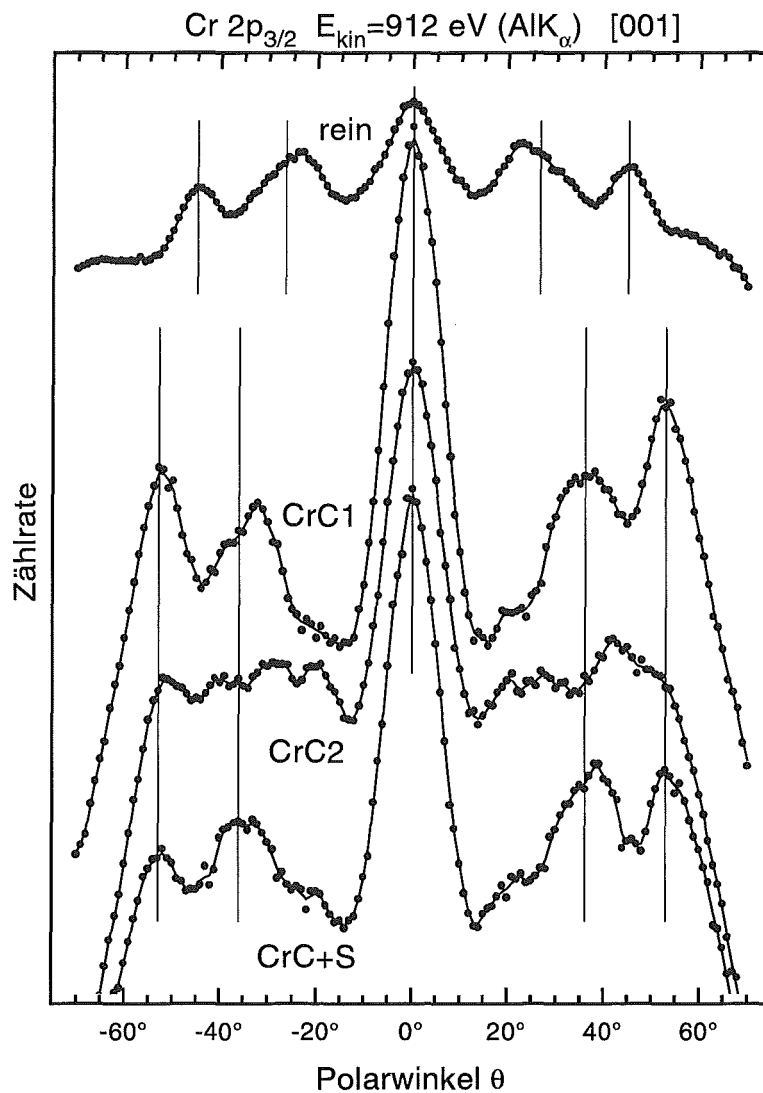


a) Intensitätsverteilungen entlang [011].

Abbildung 2.29: Polarwinkelverteilungen der Cr- $2p_{3/2}$ -Photoelektronen für die reine Probe und die CrC-bedeckten Fe-15%Cr(100)-Oberflächen. Die Linien durch die obere Kurve bezeichnen krz-eigene Winkel, die unteren beziehen sich auf gemessene Winkel.

Die Vorwärtsstreumaxima der Cr- $2p_{3/2}$ -Emissionen (Abb. 2.29) weisen auf eine gegenüber dem Volumen andere Kristallstruktur der CrC-Schicht hin. Die Winkel sind nicht krz-eigen, sondern betragen neben dem 0°-Peak für die [011]-Richtung 22° und 47°, und entlang [001] findet man 36° und 53°. Diese Werte deuten eher auf eine kfz-Struktur der Schicht hin, wie im nächsten Abschnitt detailliert gezeigt wird.

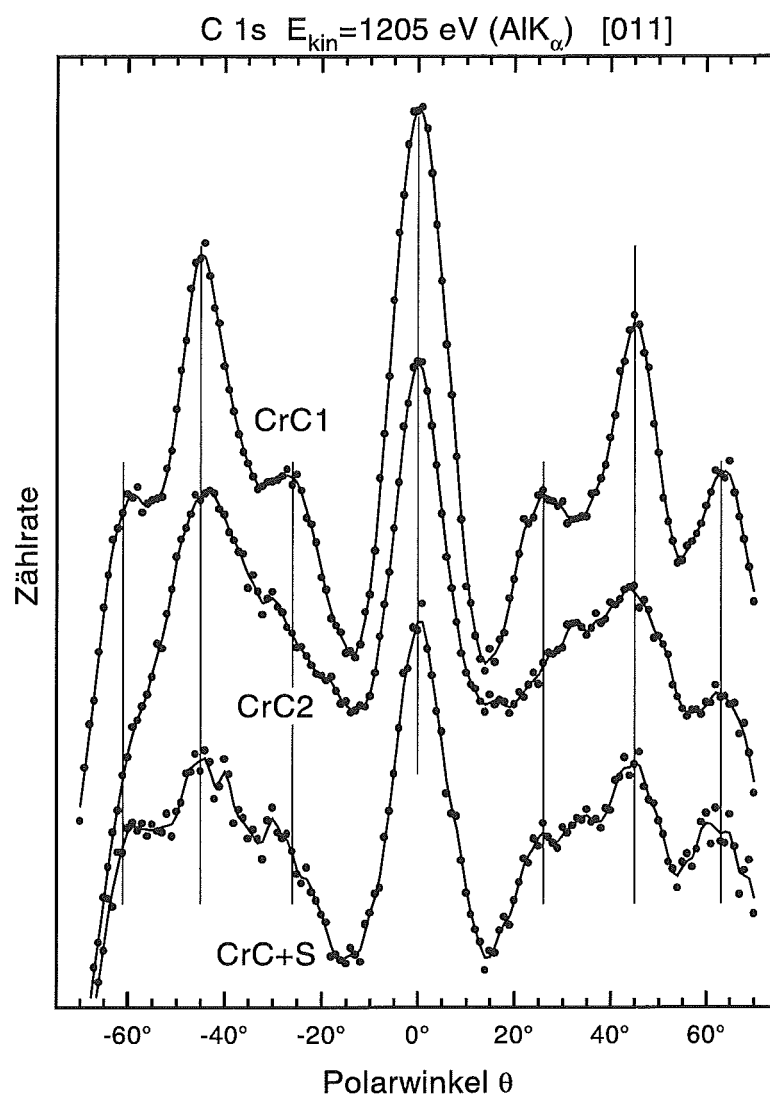
Als gemeinsames Merkmal der Cr-Emissionen aus den Oberflächenphasen zeigt auch hier Abb. 2.29a eine deutliche Erhöhung der Maxima bei großen Winkeln gegenüber der Substratmission. In [001]-Richtung ist dies nur für den Fall der CrC1-Präparation zutreffend. Einerseits bedeutet dies, daß diese Schicht dicker als die anderen ist, und ande-



b) Intensitätsverteilungen entlang [001].

Abbildung 2.29 (Fortsetzung): Polarwinkelverteilungen der Cr-2p_{3/2}-Photoelektronen für die reine Probe und die CrC-bedeckten Fe-15%Cr(100)-Oberflächen. Die Linien durch die obere Kurve bezeichnen krz-eigene Winkel, die unteren beziehen sich auf gemessene Winkel.

rerseits, daß die Streueignisse für diese Emissionen aus einer tieferen Lage resultieren als die bei 47° in [011]-Richtung, die keine so deutliche Änderung mit der Präparation zeigen. In diesem Zusammenhang zeigen die Strukturen bei ≈22° in [011]-Richtung für die CrC1-Schicht das deutlichste Signal. Maxima bei kleinen Winkeln bedeuten meist Streuprozesse aus Lagen, die tiefer als die zweite sind, so daß die CrC1-Schicht mindestens aus drei Lagen besteht. Eine Erhöhung des 0°-Maximums ist nach einer krz- oder kfz-Struktur erst für eine mindestens drei Lagen dicke Schicht zu erwarten, die aber wohl nur für die CrC1-Präparation vollständig ausgebildet ist. Der Effekt ist aber für alle

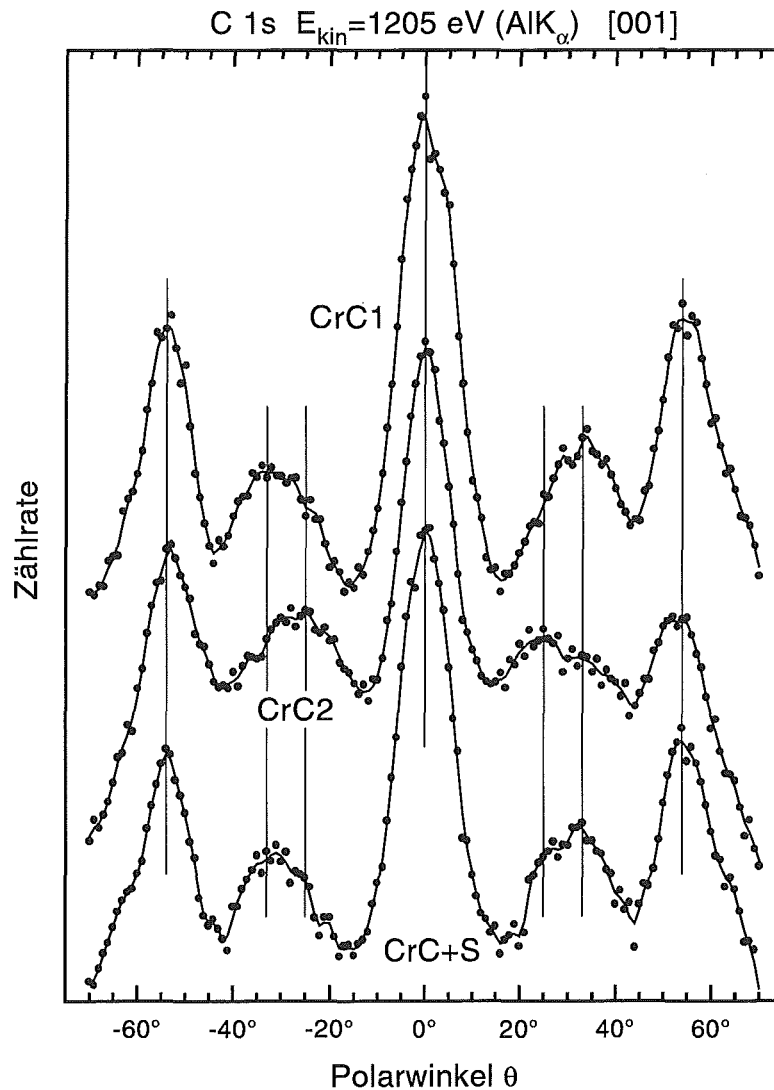


a) Intensitätsverteilungen entlang [011].

Abbildung 2.30: Polarwinkelverteilungen der C-1s-Photoelektronen für die CrC-bedeckten Fe-15%Cr(100)-Oberflächen. Die Linien verdeutlichen die Positionen der Maxima.

Präparationen stark ausgeprägt, so daß auf einen zusätzlichen Streuvorgang $2 \rightarrow 1$ für die Richtung senkrecht zur Oberfläche geschlossen werden darf.

Die XPD-Daten für die C-1s-Emissionen zeigen eindrucksvoll, daß sich die C-Atome geordnet innerhalb der CrC-Schicht befinden (Abb. 2.30). Die Positionen der Maxima entsprechen nicht dem Substratgitter, sondern zeigen eher kfz-Charakter. Sie befinden sich neben dem 0° -Peak bei 26° , 45° und 63° ([011]) bzw. bei $\approx 25^\circ$, $\approx 33^\circ$ und 54° ([001]). Die Intensitätserhöhung ist für die CrC1-Schicht am stärksten, was wiederum zeigt, daß diese Präparation zu der dicksten CrC-Schicht geführt hat.



b) Intensitätsverteilungen entlang [001].

Abbildung 2.30 (Fortsetzung): Polarwinkelverteilungen der C-1s-Photoelektronen für die CrC-bedeckten Fe-15%Cr(100)-Oberflächen. Die Linien verdeutlichen die Positionen der Maxima.

2.3.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Auswertung der Daten aus XPS- und XPD-Messungen zeigte, daß es sich bei den CrN- und CrC-Schichten auf der Fe-15%Cr(100)-Oberfläche um geordnete Phasen handelt, die mehrere Atomlagen beinhalten. Die Positionen der Vorwärtsstreumaxima der Intensitätsverteilungen geben allein durch ihre geometrische Deutung als niedrig-indizierte Kristallrichtungen sowohl Hinweise auf die Kristallographie der Schichten als auch auf mögliche Relaxationen. Die Volumenstruktur des CrN ist das NaCl-Gitter [Wyckoff 1965], während ein stabiler CrC-Kristall unbekannt ist. Es existieren jedoch Carbide des Ti und V, die

ebenfalls eine NaCl-Konfiguration besitzen [Wyckoff 1965]. Es erscheint somit sinnvoll, die Ergebnisse aus den XPD-Messungen mit den Vorwärtsstreurichtungen zu vergleichen, die für die NaCl-Struktur in (100)-Orientierung gelten (Abb. 2.31). Die beiden Atomsorten bilden jeweils ein kfz-Untergitter dieser Anordnung. Analog zur Abb. 2.21 deuten die Pfeile auf Streuereignisse entlang niedrig-indizierter Richtungen hin, gekennzeichnet durch ihren Winkel zur Oberflächennormalen. Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, daß die Epitaxierelation NaCl(100)/krz(100) eine unterschiedliche Benennung der Richtungen in der Oberfläche impliziert:

$$[010]_{\text{NaCl}} \parallel [011]_{\text{krz}} \quad \text{und} \quad [011]_{\text{NaCl}} \parallel [001]_{\text{krz}} .$$

Im folgenden, wie auch schon bei der Vorstellung der Ergebnisse, wird die Nomenklatur gemäß dem krz-Substrat benutzt, soweit nicht anders gekennzeichnet.

Die CrN-Oberflächenphasen

Die Intensitätsverteilungen der Fe-Emissionen aus den dünnen CrN-Schichten (Abb. 2.22) zeigen keine nennenswerten Abweichungen von der krz-Struktur des Substrats. Die Cr-

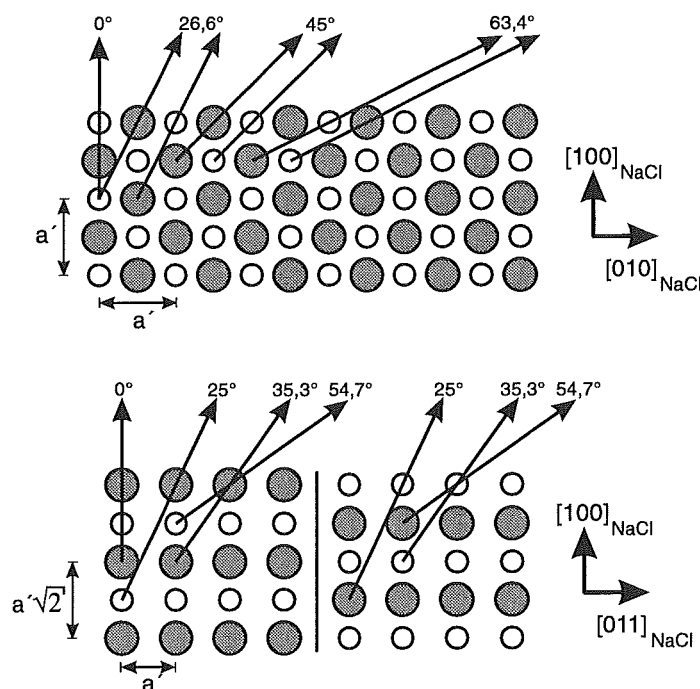


Abbildung 2.31: Seitenansicht des NaCl-Gitters in (100)-Orientierung parallel zu den Hauptsymmetrierichtungen $[010]_{\text{NaCl}}$ (oben) und $[011]_{\text{NaCl}}$ (unten). Die Pfeile geben mögliche Vorwärtsstreurichtungen an, die durch ihre Polarwinkel gekennzeichnet sind. Für die $[011]_{\text{NaCl}}$ -Richtung sind zwei nicht-äquivalente Ebenen nebeneinander gezeichnet.

und N-Anreicherung an der Oberfläche ergibt also keine neuen Streuzentren nahe der Fe-Atome, die zu zusätzlichen Vorwärtsstreumaxima führen würden. Aufgrund der Verschiebung der Maxima bei den Cr- $2p_{3/2}$ -Verteilungen (Abb. 2.24) soll nun ein Strukturmodell für die dünne CrN-Schicht angegeben werden, das folgende Beobachtungen erfüllen muß:

- Die Schicht beinhaltet 3 Atomlagen.
- Der Abstand zwischen den ersten beiden Cr-Lagen ist gegenüber dem krz-Gitter expandiert.
- Die N-Atome befinden sich über oder in der ersten Cr-Lage.
- Die N-Atome bewirken eine neue Vorwärtsstreurichtung für Cr-Emissionen bei 51° in $[001]$ -Richtung.

Die Anordnung aus Abb. 2.32 zeigt alle beobachteten Merkmale, angegeben sind die experimentell bestimmten Winkel. Auf zwei reinen Cr-Lagen befinden sich die Stickstoffatome in Übereinstimmung mit der NaCl-Struktur in den Muldenplätzen der Oberfläche. Aus der Winkelverschiebung der Cr-Emission von 55° nach 51° in $[011]$ -Richtung

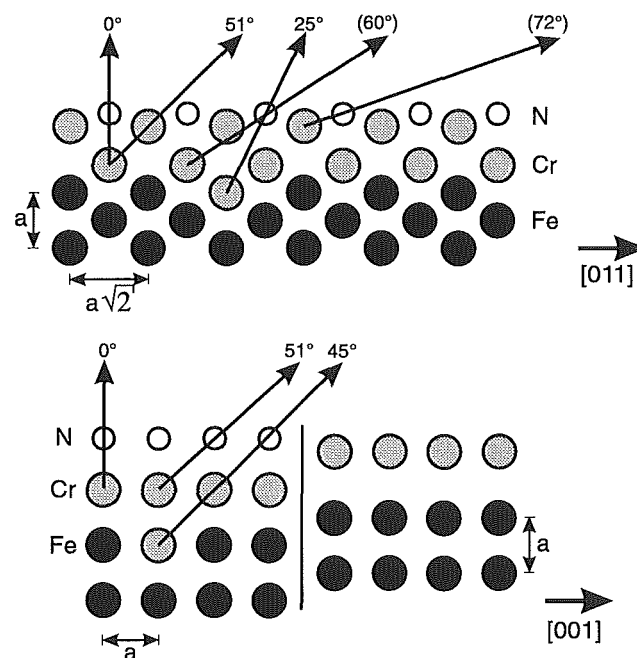


Abbildung 2.32: Strukturmodell der dünnen CrN-Schicht in Seitenansicht der beiden Hauptsymmetrierichtungen $[011]$ (oben) und $[001]$ (unten). Die Pfeile geben Vorwärtsstreurichtungen an, denen die gemessenen Winkel zugeordnet wurden. Die eingeklammerten Winkel konnten in den Verteilungen nicht gefunden werden. Für die $[001]$ -Richtung sind zwei nicht-äquivalente Ebenen nebeneinander gezeichnet.

(Abb. 2.23a) errechnet man eine Expansion des Abstands der beiden Cr-Lagen von 15%. Tatsächlich wurde am System N/Cr(100) durch LEED ebenfalls eine Expansion des ersten Interlagenabstandes von 25% gefunden [Joly 1989]. Die Anwesenheit einer halben Adlage N veranlaßt auch die Fe(100)-Oberfläche zur Relaxation [Imbihl 1982]. Der erste Interlagenabstand ist dabei um 7,7% größer als der Volumenwert.

Ausgehend von einer 15%-igen Expansion des Cr-Cr-Abstandes läßt sich aus dem Maximum bei 51° in [001]-Richtung (Cr $\rightarrow$ N-Streuung) die Lage der N-Atome berechnen. Das Ergebnis ist, daß sich die N-Atome ca. $0,7 \text{ \AA}$ oberhalb der ersten Cr-Lage befinden und nicht koplanar wie im Fall der idealen NaCl-Struktur. Auf der Cr(100) und der Fe(100)-Oberfläche sind adsorbierte N-Atome ebenfalls aus der Oberflächenlage heraus relaxiert. Man findet jedoch kleinere Werte von $0,22 \text{ \AA}$ (N/Cr(100), [Joly 1989]), bzw. $0,27 \text{ \AA}$ (N/Fe(100), [Imbihl 1982]).

Die N-Atome beeinflussen die Fe-Emissionen aufgrund des langen Streuwegs und des geringen Streuvermögens der N-Atome nicht. Letzteres steigt mit wachsender Ordnungszahl Z und ist vermutlich auch dafür verantwortlich, daß das Vorwärtsstreuereignis bei 60° in [011]-Richtung nicht beobachtet wird. Das Maximum bei 72° (Cr $\rightarrow$ N) liegt außerhalb des Meßbereichs.

Das vorgestellte Strukturmodell für die dünnen CrN-Schichten erklärt die in den Intensitätsverteilungen sichtbaren Merkmale zufriedenstellend. Die Aussagen lassen sich auf alle Präparationen anwenden, wenn auch die CrN₂-Schicht höhere Vorwärtsstreumaxima erzeugte und wahrscheinlich am homogensten ausgebildet war.

Für die dicke CrN-Schicht sollte der Übergang zur NaCl-Struktur weiter fortgeschritten sein. Die Strukturen bei 26° ([011]) und 25° ([001]) in den Cr-Verteilungen (Abb. 2.26) treten sowohl in der krz als auch in der NaCl-Struktur auf, so daß daraus keine Unterscheidung erfolgen kann. Die starke Erhöhung des 26° -Peaks entlang [011] läßt darauf schließen, daß die Struktur mindestens 3 Lagen enthalten muß, da es sich um Streuvorgänge mit Emittieren der 3. bzw. 4. Lage handelt. Die Cr-Maxima bei 51° ([011]) und 40° ([001]) könnten Folge einer Expansion des krz-Gitters um 15% bzw. 19% sein, die für eine $9 \text{ \AA}$ dicke Schicht jedoch größer sein sollte als die der dünnen Schicht (15%). Die Maxima in der Verteilung der N-1s-Elektronen bei 44° ([011]) und 33° ([001]) stimmen recht gut mit dem NaCl-Gitter überein, jedoch sind die Strukturen bei 61° und 69° nicht durch diese einfachen geometrischen Modelle zu erklären. Unzweifelhaft handelt es sich jeoch um eine dreidimensionale CrN-Schicht, die zumindest teilweise NaCl-Charakter besitzt.

Die CrC-Oberflächenphase

Anders als bei den dünnen CrN-Schichten zeigen die Fe-Emissionen der CrC-Schichten eine Struktur der Adsicht an, die von der Volumenstruktur der Fe-15%Cr-Probe abweicht (Abb. 2.28). Besonders die Verschiebungen der Maxima bei großen Winkeln ergeben für die CrC1-Schicht die stärkste Beeinflussung durch die Oberflächenphase. Diese Beobachtung gilt auch für die Cr- und C-Verteilungen (Abb. 2.29, 2.30), so daß durch diese Präparation die am besten ausgeprägte CrC-Schicht entstanden sein muß. Die in den Intensitätsverteilungen der Cr- und C-Photoelektronen auftretenden Winkel entsprechen eher einem kfz-Gitter als einem krz-Gitter des Substrats, wie im folgenden deutlich wird. Darüberhinaus liegen die chemisch sehr ähnlichen Verbindungen TiC, VC und CrN ebenfalls in NaCl-Struktur vor, so daß Anlaß gegeben ist, ein NaCl-Strukturmodell zur Erklärung der Ergebnisse heranzuziehen. Dieses sollte 3...4 Lagen beinhalten, da das Vorwärtsstreumaximum des Cr bei $\approx 22^\circ$ ($[011]_{\text{krz}} \hat{=} [010]_{\text{NaCl}}$, Abb. 2.29a) einen Streuvorgang $3 \rightarrow 1$ bedeutet und ein schwaches Maximum bei 25° in der C-Verteilung entlang $[001]$ (Abb. 2.30b) als Indikator für den Streuprozess $4 \rightarrow 1$ dient.

Ein Vorschlag zur Anordnung der CrC-Schicht auf der Fe-15%Cr(100)-Oberfläche ist in Abb. 2.33 gezeigt. Die dort eingezeichneten experimentellen Winkel stimmen recht gut mit der NaCl-Struktur überein. Das deutliche Maximum bei 47° in $[011]$ -Richtung der Cr-Verteilungen stellt jedoch eine Abweichung von der idealen Position um $+2^\circ$ dar. Die in den C-Verteilungen äquivalente Richtung (Streuvorgang $2 \rightarrow 1$) wird aber genau bei 45° gefunden. Möglicherweise ist dies ein Hinweis auf eine Welligkeit (engl. *buckling*) der Oberfläche, bei der die Cr-Atome etwas nach innen relaxiert sind. Aus dem Meßwert folgt eine Verschiebung von ca. -7% (negative Werte sollen eine Relaxation nach innen andeuten), die jedoch auch den Streuvorgang $C \rightarrow Cr$ aus der 2. in die 1. Lage bei 63° ($[011]$) beeinflussen müßte. Die Bestimmung dieses Winkels ist jedoch mit größerer Ungenauigkeit behaftet, da die Maxima nicht so stark ausgeprägt sind. Der aus einer Cr-Relaxation folgende Wert von 65° für diese Richtung kann nicht ausgeschlossen werden. Als zusätzlicher Effekt kann eine vertikale Verschiebung der Atome in der zweiten Lage gegeneinander als Folge der Relaxation der ersten Atomlage eine Winkelverschiebung verursachen.

Eine Welligkeit der Oberfläche durch Relaxation einer Atomsorte in Richtung des Volumens ist auch für andere Verbindungen bekannt. So zeigen die Ta-Atome an der TaC(100)-Oberfläche eine Relaxation von $-4,8\%$ [Noonan 1987], die Metallatome der HfC(100)-Oberfläche relaxieren um -3% [Gruzalski 1989], und bei VN findet man $-6,8\%$ für die V-Atome [Gauthier 1990]. Allen Systemen gemeinsam ist eine zusätzliche Relaxation der anderen Atomsorte in positive z -Richtung, die bei CrC durch die hier gezeigten Ergebnisse nicht gefunden wird.

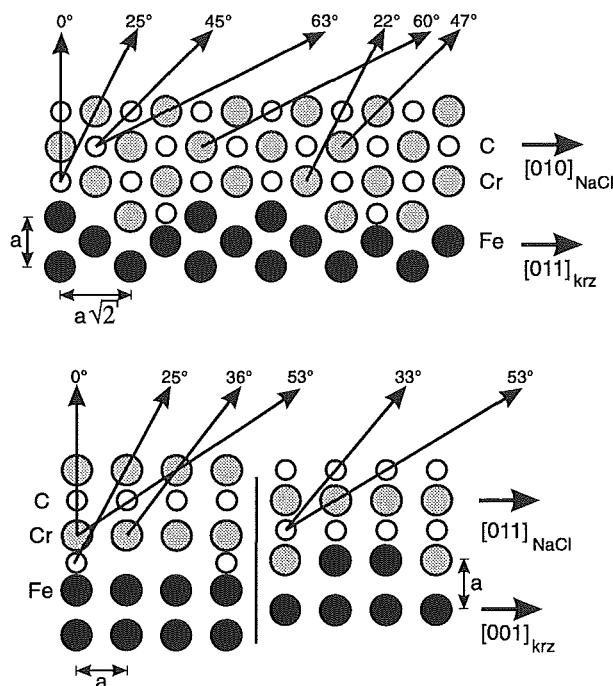


Abbildung 2.33: Strukturmodell der CrC-Schicht in Seitenansicht der beiden Hauptsymmetrierichtungen [011] (oben) und [001] (unten). Die Pfeile geben Vorwärtsstreuereichtungen an, denen die gemessenen Winkel zugeordnet wurden. Für die [001]-Richtung sind zwei nicht-äquivalente Ebenen nebeneinander gezeichnet.

In diesem Kapitel wurden geordnete CrN- und CrC-Oberflächenphasen vorgestellt, deren Übergang zu ihrer Volumenstruktur (NaCl) unterschiedlich weit fortgeschritten ist. Die dünnen CrN-Schichten sind als Oberflächenverbindung mit einer Adlage N-Atomen zu bezeichnen, es handelt sich nicht um CrN im Sinne der Volumenstruktur. Die Expansion des Interlagenabstands von 15% erreicht dementsprechend noch nicht den für die NaCl-Struktur nötigen Wert von 41%. Das Strukturmodell aus Abb. 2.32 ist konsistent mit der Anordnung von Uebing aus LEED- und AES-Messungen [Uebing 1990].

Hat die Segregation der N-Atome bei den dünnen CrN-Schichten noch nicht dazu geführt, daß eine 3d-Schicht gebildet wurde, so war der Effekt bei der Probe mit 200 ppm N-Gehalt ausreichend, um eine geordnete 3d-CrN-Phase an der Oberfläche zu stabilisieren. Eine NaCl-Struktur konnte jedoch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden.

Bei der dreidimensionalen CrC-Phase handelt es sich um eine Oberflächenausscheidung, bei der 3...4 Lagen genügen, um die NaCl-Struktur nahezu vollständig auszubilden. Die guten Epitaxiebeziehungen ermöglichen hier die Stabilisierung der sonst unbekannten Volumenstruktur des CrC. Eine leichte Kontraktion des ersten Interlagenabstands der Metallatome wurde in Analogie zu anderen Systemen gefunden.

Kapitel 3

Experimente mit dem Rastertunnelmikroskop zur Nukleation von CoSi_2 auf $\text{Si}(100)$

In diesem Kapitel soll die Rastertunnelmikroskopie als Methode der modernen Oberflächenanalytik an einem Beispiel der Schichtbildung auf Silizium vorgestellt werden. Zunächst wird in die Bedeutung und die Herstellung von Silizidschichten mit primärem Bezug auf das hier untersuchte Cobaltdisilizid eingeführt. Auf die Vorstellung der Apparatur, in der die Experimente durchgeführt wurden, folgt eine Beschreibung der Tunnelmikroskopie und des verwendeten Mikroskops. Die Ergebnisse der Anwendung dieser Abbildungstechnik auf das System $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ werden anschließend ausführlich präsentiert und diskutiert. Dabei werden ihre Möglichkeiten sowohl in der Anfangsphase der Nukleation als auch bei der Charakterisierung größerer CoSi_2 -Ausscheidungen aufgezeigt. Schließlich wird auch der Einfluß von Surfactants auf das Wachstum von CoSi_2 vorgestellt, wobei auch hier das Rastertunnelmikroskop einen etwas anderen Blickwinkel gestattet als die Photoelektronenbeugung.

3.1 Einführung

Eine chemische Verbindung zwischen Silizium und einem Metall wird Silizid genannt. Silizide haben aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften große Bedeutung für die Konstruktion mikroelektronischer Bauelemente erlangt. Es lassen sich sowohl halbleitende Silizide (CrSi_2 , $\beta\text{-FeSi}_2$) herstellen, als auch solche mit hoher elektrischer Leitfähigkeit (CoSi_2 , NiSi_2). Somit sind neue Halbleiter-Heterostrukturen ebenso denkbar wie der Einsatz in Schottky-Dioden oder Feldeffekt-Transistoren. Vorteilhaft für die Hochtemperatur-

Tabelle 3.1: Schmelzpunkte und niedrigste eutektische Temperaturen einiger wichtigen Silizide. Aus [Murrarka 1980].

Silizid	Schmelzpunkt (°C)	niedrigste eutektische Temperatur (°C)
TiSi_2	1540	1330
ZrSi_2	1675	1355
HfSi_2	1800	1300
VSi_2	1670	1385
NbSi_2	1950	1295
TaSi_2	2200	1385
CrSi_2	1550	1300
MoSi_2	1980	1410
WSi_2	2165	1440
FeSi_2	1220	1208
CoSi_2	1326	1195
NiSi_2	1100	966
Ru_2Si_3	1800	1370
Pd_2Si	1250	720
ReSi_2	1980	1125
IrSi_3	1500	
PtSi	1229	830

Prozesse bei der Produktion von Bauelementen ist außerdem die hohe Temperaturstabilität. Verdeutlicht wird dies durch die Werte des Schmelzpunktes und der niedrigsten eutektischen Temperatur für die technologisch wichtigsten Silizide in Tab. 3.1.

Während in den ersten Bauelementen polykristallines Material verwendet wurde, sind seit Anfang der 80er Jahre auch Erfolge beim epitaktischen Wachstum auf einkristallinem Silizium gelungen [Tung 1982a, von Känel 1992]. Das Interesse liegt dabei nicht nur am Modellcharakter der Grenzfläche Silizid–Silizium, wobei das theoretische Verständnis für die elektronischen und strukturellen Eigenschaften durch Experimente ergänzt werden kann. Epitaktische Schichten weisen außerdem eine höhere Leitfähigkeit und eine bessere Temperaturstabilität auf und sind mit genauerer Reproduzierbarkeit herzustellen. Zusätzlich besteht hier die Möglichkeit, die Silizidschicht mit einer epitaktischen Si-Deckschicht zu versehen, worauf später noch eingegangen werden soll. Eine Übersicht des Silizidwachstums wird von Chen und Tu gegeben [Chen 1991b].

Die Bedeutung von CoSi_2 geht auf die Notwendigkeit hoher Leitfähigkeiten in der Mikroelektronik zurück. Auf $\text{Si}(111)$ konnten Schichten mit einem spezifischen Widerstand von nur $10 \dots 15 \mu\Omega\text{cm}$ hergestellt werden [Tung 1982a], welches dem Wert für reines Co

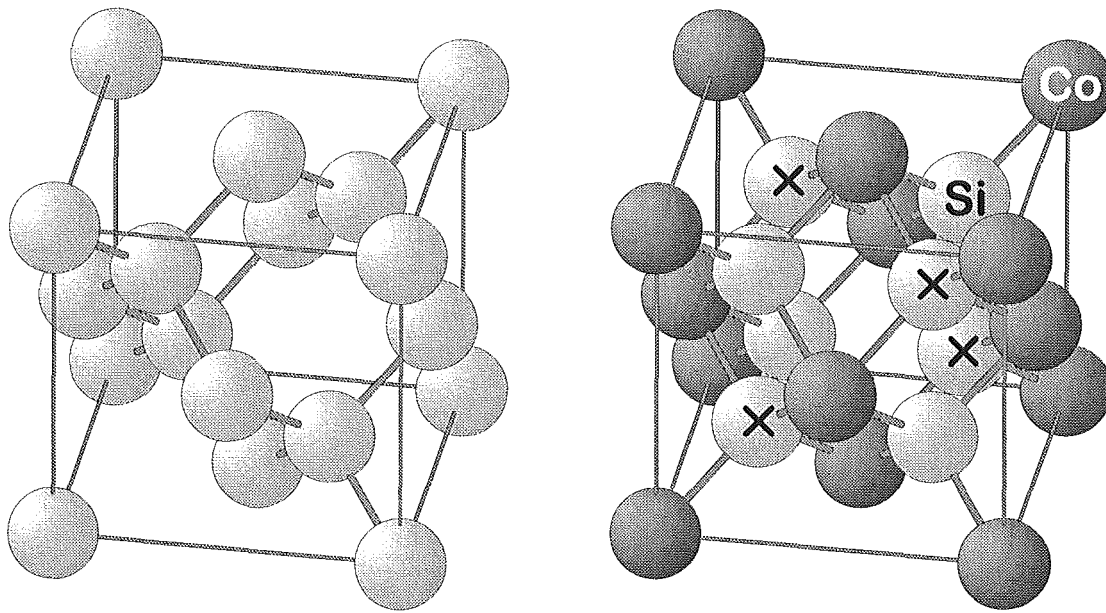


Abbildung 3.1: Einheitszellen von Si (links, Diamantstruktur) und CoSi₂ (rechts, CaF₂-Struktur). Die mit × gekennzeichneten Atome haben in der Diamantstruktur keine Entsprechung.

von 5,8 $\mu\Omega\text{cm}$ sehr nahe kommt. Die guten Epitaxieeigenschaften von CoSi₂ und auch NiSi₂ sind auch eine Folge der geringen Gitterfehlانpassung gegenüber dem Silizium. Diese ist definiert durch

$$\Delta a = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (3.1)$$

(a_0 , a : Gitterkonstanten von Substrat und Schichtmaterial) und beträgt für CoSi₂ -1,2%, für NiSi₂ sogar nur -0,4%. Durch seine bessere Temperaturbeständigkeit wird CoSi₂ favorisiert.

Die Volumenstruktur von Cobaltdisilid ist die kubische CaF₂-Struktur, die der Diamantstruktur des Silizium recht ähnlich ist. In Abb. 3.1 sind die Einheitszellen gegenübergestellt. Außer durch die verschiedenen Elemente und ihre Gitterkonstante unterscheiden sie sich darin, daß die CoSi₂-Einheitszelle vier Atome mehr beinhaltet, die in der Abbildung durch ein × gekennzeichnet sind. Dies drückt sich auch in der Dichte der beiden Stoffe aus, die neben anderen Eigenschaften in Tab. 3.2 aufgeführt ist.

Die Untersuchungen zum Wachstum von CoSi₂ auf der (111)-Oberfläche von Silizium haben zu einem guten Verständnis der Silizidreaktion geführt und es konnten Schichten mit hoher Kristallqualität hergestellt werden. Man beobachtet zwei verschiedene Orientierungen der epitaktischen CoSi₂-Schichten auf Si(111): Typ A ist gemäß dem Substrat ausgerichtet und Typ B ist eine um 180° rotierte Spezies, welches einem Stapelfehler an der Grenzfläche entspricht [Tung 1982b]. Gewöhnlich wird Typ B als dominante Termini-

Tabelle 3.2: Einige Eigenschaften von Si und CoSi₂ im Vergleich

Eigenschaft	Si	CoSi ₂
Kristallstruktur	Diamant	CaF ₂
Gitterkonstante	5,431 Å	5,365 Å
	(-1,2% Gitterfehlانpassung)	
Dichte [g/cm ³]	2,33	4,95
Schmelzpunkt	1410°C	1326°C
thermischer Ausdehnungs- koeffizient α	$2,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$9,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

nierung als Folge der Grenzflächenenergie zum Silizium angegeben, die für den B-Typ CoSi₂(111) kleiner ist als für den A-Typ. Ein Überblick des Wachstums von CoSi₂ auf Si(111) wird in [von Känel 1990] gegeben.

Das Wachstum von Cobaltdisilid auf der (100)-Oberfläche von Silizium ist weniger gut untersucht und verstanden, da man sich – durch die Erfolge gestützt – zunächst der (111)-Fläche zuwandte. Für die Anwendung ist jedoch gerade die CoSi₂/Si Grenzfläche in (100)-Orientierung wegen den in der Halbleiterindustrie für diese Oberfläche standardisierten Prozessen interessant.

Die ersten Untersuchungen über das Wachstum von CoSi₂ auf der Si(100)-Oberfläche behandeln thermodynamische Fragestellungen nach der Abfolge der verschiedenen Silizidphasen sowie Diffusionsprozessen. Lau et al. bestimmten die Zeitabhängigkeiten der Wachstumsraten und die Aktivierungsenergien für die Co₂Si- und die CoSi-Phase an einer 2000 Å dicken Co-Schicht [Lau 1978]. Die für die Reaktion von Co und Si zur Bildung von Co₂Si notwendige Temperatur wurde zu 350°C angegeben, was sich mit späteren Angaben deckt.

Die Qualität epitaktischer CoSi₂-Filme auf Si(100) wurde zuerst 1988 von Tung mit Ionenrückstreuung (RBS) und Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) untersucht [Tung 1988]. Einkristallines Wachstum wurde durch eine Schablonenmethode (engl. *template method*) erreicht. Dabei wurden jeweils 3 Å Co und Si gleichzeitig bei Raumtemperatur auf das Substrat aufgebracht, um dann eine Reaktion beim Anlassen auf 450°C zu erreichen. Nachfolgend aufgedampft Material im Verhältnis Co:Si = 1:2 ergibt selbst bei Raumtemperatur eine Schicht guter Qualität bis zu 100 Å Dicke [Tung 1989].

Die Güte einer Schicht kann durch verschiedene Größen charakterisiert werden, je nach Bestimmungsmethode oder Fragestellung. TEM-Messungen ergeben das Verhältnis der erwünschten (100)-Orientierung zu fehlorientierten Bereichen oder die Dichte von Versetzungen und sog. *pinholes*, also kleiner Löcher in der Schicht. Weitere wichtige Kriterien sind die Qualität der Grenzfläche zwischen CoSi₂ und Si, die Leitfähig-

keit der Schicht in Hinblick auf mikroelektronische Anwendungen und die minimale Ausbeute $\chi_{\min}$ (engl. *minimum yield*) bei Ionenrückstreu-Experimenten als Standard-Charakterisierungsmethode. Diese Größe ist ein Maß für die Perfektion eines Kristallgitters und wird in Prozent angegeben. Für Si(100) bei Raumtemperatur wird ein theoretischer Wert von $\chi_{\min} = 3\%$ erwartet [Mayer 1977].

Beim Wachstum von CoSi_2 auf Si(100) hängen die Eigenschaften der Schicht empfindlich von den Präparationsbedingungen bzw. der Depositionsmethode ab. Sehr ähnliche Schablonen können einerseits zum fehlorientierten Wachstum oder zu Schichten hoher Qualität führen [Jiminez 1990, Bulle-Lieuwma 1993]. Auch die nominelle Stöchiometrie kodeponierter Filme hat großen Einfluß auf die epitaktische Güte. Bei einer Substrattemperatur von 500°C hat das Verhältnis $\text{Co}:\text{Si} = 1:1,6 \dots 1,8$ die besten Ergebnisse im Intervall $1:0 \dots 1:2$ erbracht [Jiminez 1990]. Andere Mengenverhältnisse resultierten in fehlorientierten Filmen bzw. hohen Defektdichten.

In letzter Zeit ist die Vermittlung epitaktischen Wachstums durch eine Cobalthaltige Bilage auf der Si-Unterlage bedeutungsvoll geworden. Dabei werden einige nm eines hochschmelzenden Metalls (Ti, Ta, Zr) vor einer dickeren Schicht Co (25 nm) auf Si(100) aufgebracht. Kurzes Anlassen auf $500^\circ\text{C} \dots 1000^\circ\text{C}$ in Stickstoff- oder Ammoniakumgebung veranlaßt epitaktisches $\text{CoSi}_2(100)$ -Wachstum. Als zugrunde liegender Effekt wird zum einen die Reduktion des auf dem Si adsorbierten Sauerstoffs durch das Metall genannt. Außerdem wird die zusätzliche Lage als Diffusionssperre für Si-Atome angesehen, so daß die Ausbildung der CoSi_2 -Phase durch die Diffusion der Co-Atome favorisiert wird [Lawrence 1991, Byun 1995]. Die semipermeable Metallschicht tauscht so den Platz mit der Co-Schicht und reagiert an der Oberfläche mit dem N_2 . Der genaue Mechanismus dieser Nicht-Vakuum-Präparation ist jedoch bisher ungeklärt [Zhang 1995].

Die herkömmlich hergestellten epitaktischen Cobaltsilizidschichten auf Si(100) weisen verschiedene Orientierungen auf. Neben der bevorzugten (100)-Orientierung wird häufig das Wachstum in (110)-Orientierung beobachtet [Bulle-Lieuwma 1988, Yalisove 1988], seltener das Vorkommen (112)-orientierter Kristallite [Jiminez 1990]. Auch hier spielen die anfänglichen Wachstumsbedingungen eine entscheidende Rolle. Die Oberflächentopographie des Substrats beeinflußt das Verhältnis von (100)- zu (110)-Domänen, wie auch die Zusammensetzung der Schablonenschicht [Yalisove 1988, 1989]. Schichten mit hoher epitaktischer Qualität weisen keine fehlorientierten Körner auf und sind auf verschiedene Weise herstellbar [Jiminez 1990].

Das System $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ wurde von Bulle-Lieuwma et al. systematisch auf mögliche epitaktische Orientierungen untersucht [Bulle-Lieuwma 1988, 1992]. Dabei wurden in einem Computerprogramm für verschiedene Orientierungen die Verspannungsenergie in Beziehung zu der Atomflächendichte gesetzt. Aus diesen Größen wird die Flächenfehl-

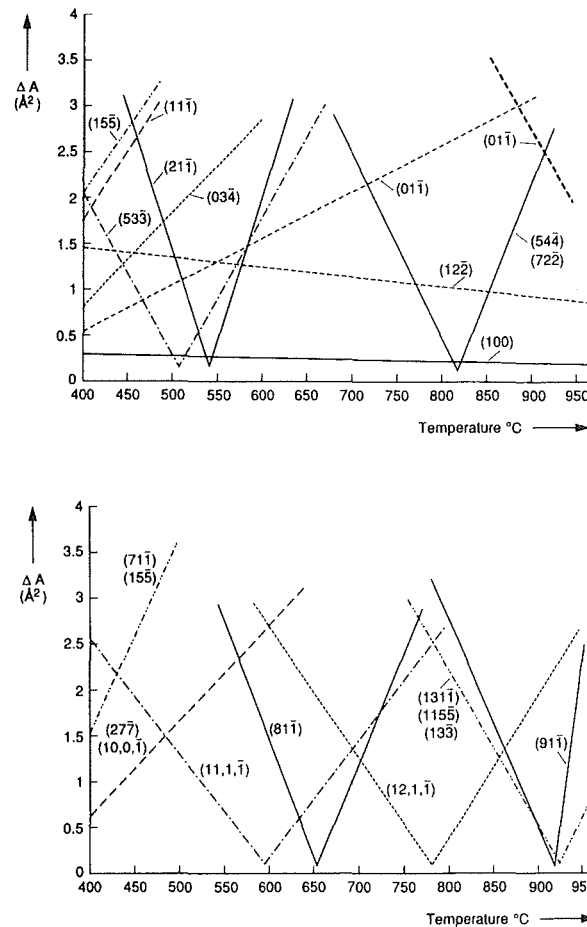


Abbildung 3.2: Flächenfehlanpassung ΔA als Funktion der Temperatur für das Wachstum von CoSi_2 auf $\text{Si}(100)$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die höher indizierten Orientierungen unten getrennt dargestellt. Aus [Bulle-Lieuwma 1992].

passung (engl. *areal mismatch*) ΔA definiert, die angibt, wie gut die betreffende CoSi_2 -Kristallfläche auf die $\text{Si}(100)$ -Fläche paßt. Die Ergebnisse der Autoren zeigt Abb. 3.2. Aufgetragen ist die Temperaturabhängigkeit der Größe ΔA für verschiedene Flächen des CoSi_2 -Gitters. Aufgrund der deutlich unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Si und CoSi_2 (siehe Tab. 3.2) existieren für verschiedene Bereiche der Wachstumstemperatur auch andere Möglichkeiten epitaktischer Ausrichtung. Experimente der Autoren mit Röntgenbeugung (XRD¹) und TEM bestätigen diese Rechnungen durch die Beobachtung der verschiedenen Orientierungen bei den jeweiligen Temperaturen. Über einen größeren Temperaturbereich haben nur die Orientierungen (100), (011̄) und (122̄)

¹X-ray Diffraction

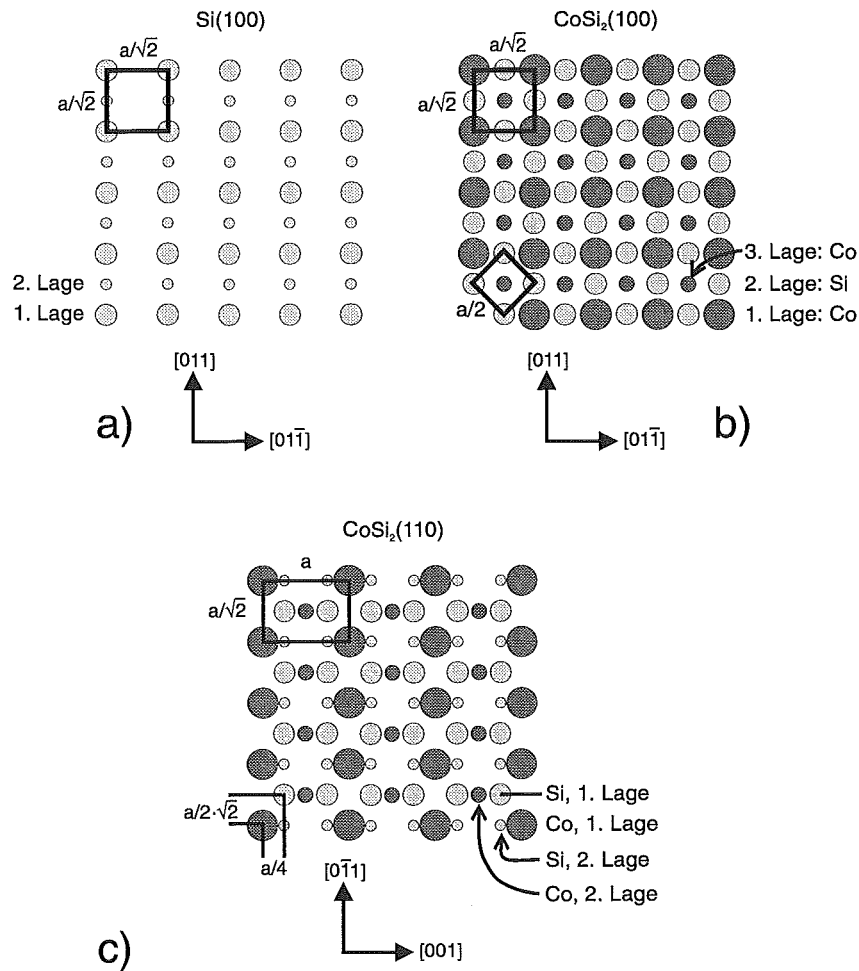


Abbildung 3.3: Oberflächen von a) Si(100), b) CoSi₂(100) und c) CoSi₂(110). Eingezeichnet sind jeweils auch die Elementarzellen, in b) sowohl die der C-Oberfläche, als auch die der S-Oberfläche. Die Lagenabstände betragen für a) $a/4 = 1,36 \text{ \AA}$, für b) $a/4 = 1,34 \text{ \AA}$ und für c) $a/2 \cdot \sqrt{2} = 1,9 \text{ \AA}$.

eine geringe Fehlanpassung; über ihre Existenz ist in der Literatur auch am häufigsten berichtet worden.

Gemäß der CaF₂-Struktur von CoSi₂ existieren bei der (100)-Orientierung zwei verschiedene Terminierungen. Die mit einer Lage Co-Atomen abgeschlossene Oberfläche wird *C-Oberfläche* genannt, die Si-terminierte entsprechend *S-Oberfläche*. Die Anordnung der Flächeneinheiten der verschiedenen terminierten Oberflächen ergibt sich aus Abb. 3.3b, in der die C-Oberfläche im Vergleich mit der Si(100)-Oberfläche in Abb. 3.3a gezeigt ist. Die beiden Strukturen sind durch Aufbringen einer Monolage des einen oder anderen Elements und Heizen auf 450°C ineinander überführbar [Yalisove 1988]. RHEED und RTM-Untersuchungen ergaben, daß die C-Oberfläche unterhalb einer Anlaßtemperatur von 500°C stabil ist, darüber ist die S-Oberfläche vorherrschend [Stalder 1992a].

LEED-Untersuchungen zeigten, daß die C-Oberfläche einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Rekonstruktion unterliegt, auf der eine zusätzliche Lage Si adsorbiert ist [Yalisove 1988], in Übereinstimmung mit Titrationsmessungen [Gallego 1990]. Es handelt sich dabei jedoch noch nicht um die S-Oberfläche, die noch Si-reicher ist. Auf der S-Oberfläche koexistieren Bereiche mit $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ - und $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Strukturen, für die in der Literatur Modelle angegeben werden. Im Übergangsbereich um 500°C wird eine (2×2) -Rekonstruktion gefunden.

Bei der anderen dominanten Orientierung, $\text{CoSi}_2(110)/\text{Si}(100)$ kommt es durch die zweifache Symmetrie der Fläche zur Ausbildung zweier Domänen, die um 90° zueinander gedreht sind. Die eine Domäne wird durch $[0\bar{1}1]_{\text{CoSi}_2} \parallel [011]_{\text{Si}}$ beschrieben (Abb. 3.3c), die andere durch $[001]_{\text{CoSi}_2} \parallel [011]_{\text{Si}}$.

Untersuchungen mit dem TEM an Querschnitten durch $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Filme haben eindeutig eine (2×1) -Rekonstruktion an der Grenzfläche gezeigt [Loretto 1989, Bulle-Lieuwma 1993]. Während Loretto et al. eine vollständige Rekonstruktion in zwei Domänen $(2 \times 1, 1 \times 2)$ beobachten, findet Bulle-Lieuwma auch unrekonstruierte Bereiche. In diesen ist die tetraedrische Umgebung der Siliziumatome an der Grenzfläche erhalten, die Co-Atome dagegen sind nicht achtfach sondern sechsfach koordiniert. Für die (2×1) -Rekonstruktion werden verschiedene Modelle angegeben. Durch Vergleich von Beugungsintensitäten mit kinematischen Rechnungen kommen Loretto et al. zu dem Ergebnis, daß eine Rekonstruktion aufgrund der Dimerisierung einer zusätzlichen Si-Lage vorliegt, ähnlich dem Fall der reinen Si-Oberfläche [Loretto 1989]. Bulle-Lieuwma dagegen schließt aus dem Vergleich hochaufgelöster TEM-Bilder mit Simulationen auf eine rein kompositionell begründete Umordnung der Grenzfläche. In ihrem Modell sind die Co-Atome durch eine halbe zusätzliche Si-Lage siebenfach koordiniert [Bulle-Lieuwma 1993].

Eine weitere interessante Eigenschaft der Grenzfläche CoSi_2/Si ist die Ausbildung von Versetzungsnetzen. Relaxierte Schichten von über $100 \text{ \AA}$ Dicke lassen die verspannungsbedingten Versetzungen noch durch einen Kontrast in RTM-Aufnahmen erkennen [Stalder 1992b]. Die Welligkeit der Grenzfläche durch Gitterfehlانpassung setzt sich dabei durch die geschlossene Schicht bis zur Oberfläche fort. Im Falle des $\text{Si}(111)$ -Substrats wird ein hexagonales Netzwerk von etwa $500 \text{ \AA}$ Maschenweite gefunden, bei einer Silizidschicht auf $\text{Si}(100)$ werden helle, also hervorstehende, breite Streifen beobachtet, die senkrecht aufeinander stehen und Abstände von einigen $100 \text{ \AA}$ zueinander haben. Die versetzungsinduzierten Höhenmodulationen haben in dem Fall Amplituden zwischen $0,6$ und $2,2 \text{ \AA}$. Der Nachweis, daß das Rastertunnelmikroskop für noch geringere Amplituden ($0,2 \dots 0,3 \text{ \AA}$) der gleichen Ursache empfindlich ist, wurde bereits am verspannten System $\text{Ge}/\text{Si}(111)$ erbracht [Meyer 1992, Voigtländer 1994].

Auch die anfängliche Adsorption von Co-Atomen, also die Bildung der Grenzfläche,

ist präparationsabhängig. Meyerheim et al. haben durch EXAFS²-, LEED- und AES-Messungen das Adsorptionsverhalten auf verschiedenen präparierten Siliziumoberflächen bei Raumtemperatur verglichen [Meyerheim 1991]. Eine Methode bestand in der zyklischen Reinigung durch Ionenätzen mit Ar^+ und Heizen auf 850°C , die andere in naß-chemischem Ätzen in HF und Heizen auf die gleiche Temperatur im UHV. Eine höhere Defektdichte auf der ionengeätzten Oberfläche wird für eine erhöhte Reaktivität verantwortlich gemacht. Hier wird bereits bei 0,8 ML Co-Bedeckung lokal geordnetes CoSi_2 detektiert, welches durch starkes Eindiffundieren der Co-Atome ins Volumen begünstigt wird. Dieses Verhalten wird bei allen untersuchten Bedeckungen bis 14 ML beobachtet. Die HF-geätzte Oberfläche zeigt wesentlich komplexeres Adsorptionsverhalten. Die ersten 0,5 ML Co besetzen vierfach koordinierte Muldenplätze ohne Aufhebung der (2×1) -Rekonstruktion des Siliziums. Bis etwa 2,5 ML kommt es dann zum Einbau von Co-Atomen in Zwischengitterplätze des Substrates (sog. *Adamanthan-Plätze*, s. Abb. 3.4). Weitere Erhöhung der Co-Bedeckung resultiert zunächst in der Substitution von Si-Atomen durch Co-Atome, wobei erstere an die Oberfläche gelangen. Dabei wird die langreichweitige Ordnung zerstört und das LEED-Bild verschwindet. Die Deposition von mehr als 8 ML ergibt eine lokal geordnete Co-Schicht auf der Oberfläche. Nach Anlassen auf 600°C besetzen alle Co-Atome Zwischengitterplätze, unabhängig von der Anfangsbedeckung.

Ebenfalls bedeckungsabhängig ist die CoSi_2 -Formationstemperatur. In einer Studie mit AES, UPS, XPS und LEED gelangen Rangelov et al. zum Ergebnis, daß bei Raumtemperatur keine Reaktion zu CoSi_2 stattfindet [Rangelov 1994], im Gegensatz zur (111)-

²Extended X-ray-Absorption Fine-Structure

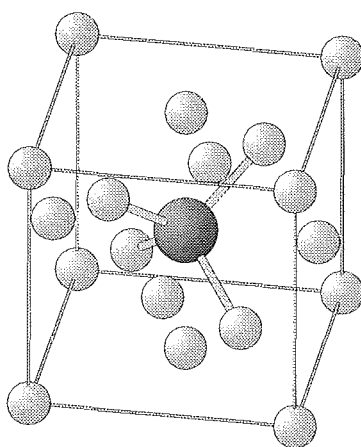


Abbildung 3.4: Adamanthan-Zwischengitterplatz im Zentrum der Si-Einheitszelle.

Oberfläche von Silizium. Bei Bedeckungen über 2,5 ML genügt ein Anlassen auf ca. 300°C , um die Reaktion einzuleiten, darunter sind etwa 460°C notwendig. Anlassen von gering bedeckten Oberflächen ($< 1,3$ ML) auf 650°C erzeugte dreidimensionale CoSi_2 -Inseln, die mit Si bedeckt sind, eine geschlossene Schicht konnte nicht hergestellt werden.

Im Licht der bisher zugänglichen Ergebnisse scheint es essentiell zu sein, das Verständnis der initialen Nukleation von CoSi_2 auf der $\text{Si}(100)$ -Oberfläche zu vertiefen. Wie vielfach betont, ist es die Güte der Grenzfläche zwischen CoSi_2 und Si bzw. des Schablonenfilms, die entscheidend für die Filmqualität ist [Jiminez 1990, Yalisove 1988]. Die Komplexität der Vorgänge und die multiplen Abhängigkeiten machen fundierte strukturelle Untersuchungen unabdingbar. Durch die Anwendung der Rastertunnelmikroskopie auf das System $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ soll der Zugang zur Nukleation und zum Wachstum über eine Realraummethode ergänzende wertvolle Informationen liefern, die den bisherigen Methoden und Fragestellungen verschlossen geblieben sind.

3.2 Silizidbildung

3.2.1 Thermodynamik und Kinetik

Für die Herstellung von Silizidschichten mit den gewünschten Eigenschaften ist es notwendig, die Energetik und Kinetik der Reaktion genau zu kennen. Dazu gehört neben der Identifizierung der entstehenden Phasen auch die Aufklärung des Diffusionsverhaltens der Konstituenten. Die relevanten Zusammenhänge sollen hier am System Co–Si diskutiert werden.

Ausgangspunkt der Betrachtungen ist das binäre Phasendiagramm (Abb. 3.5). Man erkennt im wesentlichen drei Phasen, die bei niedrigeren Temperaturen stabil sind: $\alpha\text{-Co}_2\text{Si}$, CoSi und CoSi_2 . Es handelt sich um kongruent schmelzende Phasen, die alle bei der Festkörperreaktion von Co mit Si nachweisbar sind. Da Silizidreaktionen i.a. durch Anlassen einer Metallschicht auf einem Siliziumsubstrat eingeleitet werden, wird im folgenden Bezug auf die dabei ablaufenden Vorgänge genommen.

Das Ausgangssystem ist thermodynamisch nicht stabil und sucht einen Zustand minimaler Energie einzunehmen. Der Endzustand wird bestimmt durch die Diffusion und die Reaktion der beteiligten Elemente. Dabei ist es charakteristisch für dünne Metallschichten auf Silizium, daß die Phasen sequentiell gebildet werden und nicht simultan. Generell beobachtet man, daß zunächst die metallreiche Phase wächst und zuletzt die Si-reiche. Dies gilt auch für das System Co/Si [Lau 1978] in Übereinstimmung mit der Regel für die Bildung der ersten Phase nach Walser und Bené [Walser 1976]. Danach wird in planaren Binärsystemen diejenige Phase zuerst gebildet, die kongruent schmelzend ist

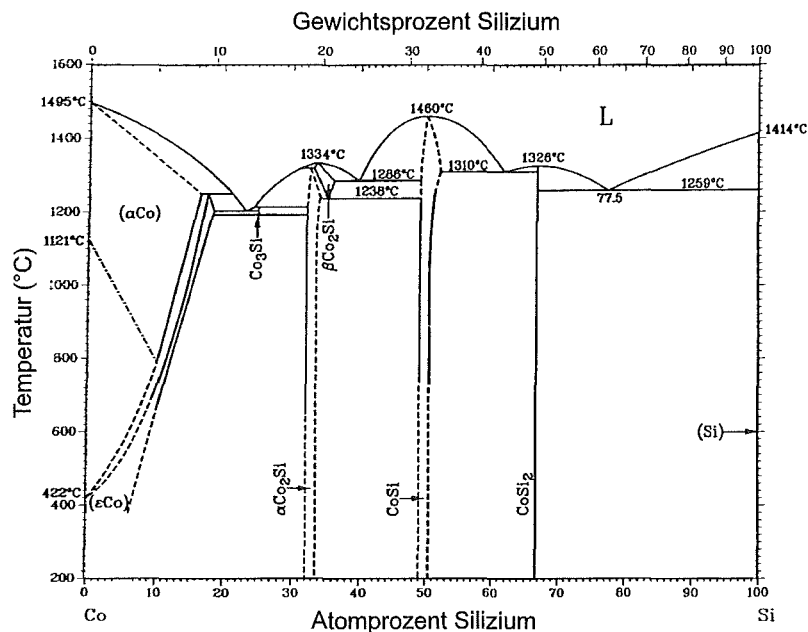


Abbildung 3.5: Phasendiagramm für das binäre System Co-Si. Nach [Massalski 1992].

und die neben dem Eutektikum mit der niedrigsten Schmelztemperatur liegt.

Das Wachstum der meisten Silizidphasen ist diffusionskontrolliert, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Diffusion der Atome in der Silizidschicht bestimmt. Dies führt zu einer $\sqrt{t}$ -Abhängigkeit der Wachstumsrate (t : Experimentdauer), was für viele Systeme experimentell nachgewiesen wurde [Poate 1978]. Auch die Bildung von Co_2Si und CoSi ist diffusionskontrolliert, wie Lau et al. durch Ionenrückstreuung zeigten [Lau 1978]. Sie bestimmten die Aktivierungsenergien zu 1,5 eV für Co_2Si und 1,9 eV für CoSi . Die Bildung von CoSi_2 dagegen ist sowohl durch Diffusion als auch durch Nukleation bestimmt [d'Heurle 1985]. Hier ist der Gewinn an freier Energie durch die Bildung der neuen Phase nicht viel höher als der Verlust durch die Ausbildung einer neuen Grenzfläche. Es muß zunächst ein Keim bei hoher Temperatur gebildet werden, um die Formation der Phase zu initiieren [Gas 1993].

Die Frage nach der diffundierenden Spezies wurde für viele Silizidsysteme durch die Anwendung von Diffusionsmarkerexperimenten beantwortet. Im Fall der metallreichen Silizide wurde generell beobachtet, daß die Diffusion der Metallatome die Formation bedingt, bei den Disiliziden dagegen ist meist das Silizium die diffundierende Spezies [Poate 1978]. Bei den Monosiliziden wird je nach Material die eine oder andere Atomsorte als dominant diffundierend gefunden, so ist es im Fall des CoSi das Silizium. Entsprechend der allgemeinen Regel wurde Co als diffundierende Atomsorte in Co_2Si gefunden [Gurp 1978]. Auch der komplexe Formationsprozeß von CoSi_2 ist teilweise durch Diffusi-

Tabelle 3.3: Einige Eigenschaften der Cobaltsilizide.

	Co ₂ Si	CoSi	CoSi ₂
Struktur	orthorhombisch (PbCl ₂) $a=4,9 \text{ \AA}$ $b=3,7 \text{ \AA}$ $c=7,1 \text{ \AA}$	kubisch (FeSi) $a=4,44 \text{ \AA}$	kubisch (CaF ₂) $a=5,37 \text{ \AA}$
Schmelzpunkt	1334°C	1460°C	1326°C
Formationsenergie ($\frac{\text{kcal}}{\text{g} \cdot \text{atom}}$)	9,2	12,0	8,2
Reaktionstyp	kongruent schmelzend		
Zeitabhängigkeit der Wachstumsrate	$\sqrt{t}$	$\sqrt{t}$	
Aktivierungsenergie (eV)	1,5	1,9	
Formationstemperatur	$\approx 350^\circ\text{C}$	$\approx 375^\circ\text{C}$	$\approx 550^\circ\text{C}$
Formationsmechanismus	Diffusion	Diffusion	Diffusion + Nukleation
Diffundierende Spezies	Co	Si	Co

on bestimmt, wobei in Analogie zum NiSi₂ die Metallatome als diffundierend identifiziert wurden [d’Heurle 1985]. Einige Eigenschaften der drei Cobaltsilizide sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

3.2.2 Methoden der Silizidherstellung

Von den verschiedenen Methoden zum Aufbringen dünner Schichten wurden auch viele im Zusammenhang mit Siliziden verwendet, einige haben sich durch den Erfolg der epitaktischen Schichtbildung etabliert. Generell geht man bei der Silizidbildung von einer Metallschicht auf einem Siliziumsubstrat aus, wobei die zur Reaktion notwendige Temperatur durch Heizen des Si-Wafers eingestellt wird. Das abzuscheidende Metall wird i.a. in einem Verdampfer (Knudsenzelle, Elektronenstrahlverdampfer) erhitzt und der entstehende Teilchenstrom in Richtung der Probe kollimiert.

Befindet sich die Probe bei diesem Vorgang auf Raumtemperatur, so kann die Reaktion in den meisten Fällen nicht oder nicht vollständig stattfinden. Das System wird dann auf einige 100°C angelassen wodurch die Silizidbildung einsetzt. Dieses Verfahren wird Festphasenepitaxie (engl. *solid phase epitaxy*, SPE) genannt.

Wird das Metall auf das bereits geheizte Si aufgebracht, so kann die Reaktion bereits während des Aufdampfvorgangs ablaufen, beeinflusst jedoch auch das Wachstum des nachfolgend auftreffenden Materials. Diese sog. reaktive Depositionsepitaxie (RDE) hat zusammen mit der SPE den Vorteil der einfachen experimentellen Durchführung,

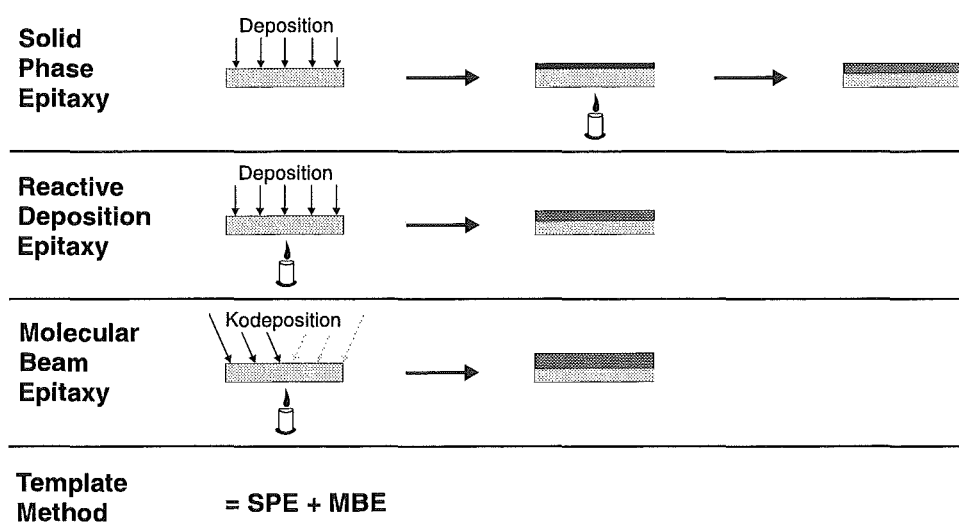


Abbildung 3.6: Schematische Übersicht der klassischen Methoden zur Silizidherstellung. Zur näheren Erläuterung siehe Text.

die resultierenden Silizidschichten haben jedoch meist nicht die gewünschte Qualität. Oft werden Pinholes und raue Grenzflächen sowie fehlorientierte Kristallite beobachtet.

Wird schon während der Deposition des Metalls zusätzliches Si zur Reaktion angeboten, so spricht man in Zusammenhang der Silizidbildung von Molekularstrahlepitaxie (engl. *molecular beam epitaxy*, MBE). Hier werden zwei Verdampfer parallel betrieben, so daß man über das Verhältnis ihrer Depositionsraten einen zusätzlichen Freiheitsgrad zur Schichtmanipulation erhält. Durch Einstellen einer optimalen Stöchiometrie von Co:Si = 1:1,6...1,8 gelang es, CoSi₂-Filme geringer Defektdichte und ebener Grenzfläche herzustellen [Jiminez 1990]. Der experimentelle Aufwand ist durch den Einsatz eines zusätzlichen Verdampfers und der Notwendigkeit der exakten Ratenregelung relativ hoch.

Wie schon erwähnt ist auch die Kombination der o.g. Herstellungsmethoden erfolgreich eingesetzt worden. Die Schablonenmethode vereint SPE und MBE in einem Zweistufenprozeß. Auf eine wenige Å dicke Co-Schicht wird Co und Si kodeponiert, wodurch sich bei geeigneten Parametern eine epitaktische Silizidschicht bilden kann. Eine schematische Übersicht der vorgestellten Verfahren ist in Abb. 3.6 zu sehen.

Zusätzlich zu den soeben angesprochenen klassischen Verfahren sollen die Möglichkeiten gezeigt werden, Silizidschichten zu erzeugen, die in den Si-Kristall eingebettet parallel zur Oberfläche liegen, also von einer einkristallinen Si-Schicht abgedeckt sind. Eine Methode dazu ist die Ionenstrahlsynthese (engl. *ion beam synthesis*, IBS), auch Mesotaxie genannt [White 1987]. Hier werden Metallionen hoher Dosis ($\approx 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) bei einer Energie zwischen ca. 20 keV und 6 MeV in das geheizte Si-Substrat implantiert. Die Tiefenverteilung der Co-Ionen ist durch die Wahl von Dosis und Energie einstellbar,

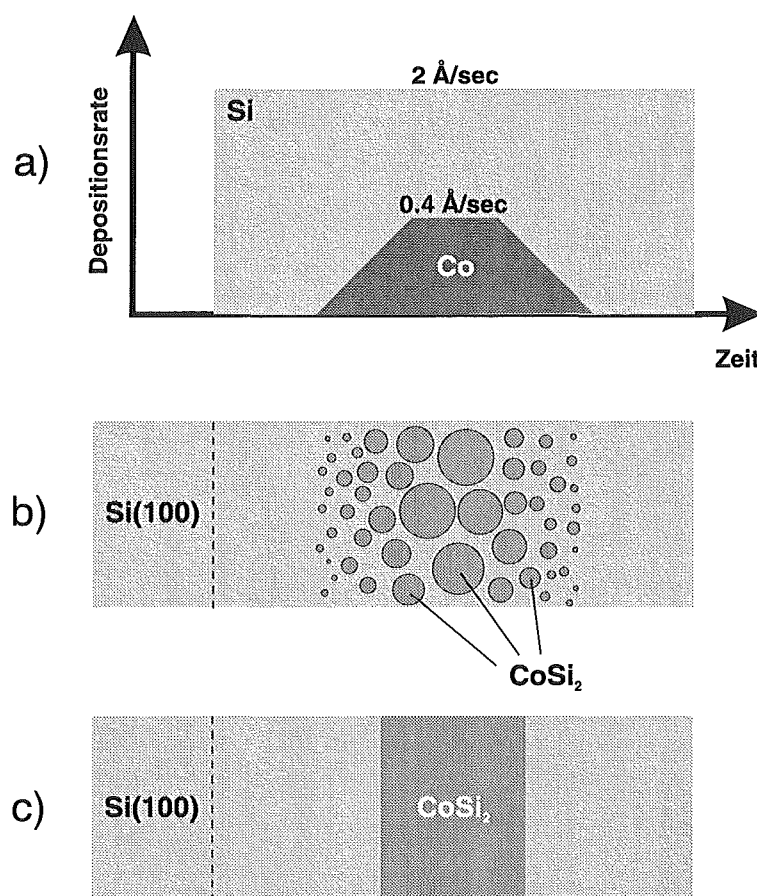


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Allotaxie: a) Ratenprofile bei der Molekularstrahlepitaxie, b) Mikrostruktur nach der MBE, c) Schichtbildung nach Anlassen auf $T \geq 1000^\circ\text{C}$.

das Maximum liegt zwischen 15 und 400 nm. Anschließend wird die Probe getempert (≈ 30 min, $\approx 1000^\circ\text{C}$), wodurch eine CoSi_2 -Schicht mit einer zum umgebenden Si scharfen Grenzfläche gebildet wird. Ausführliche Untersuchungen zur Anwendung der Ionenstrahlsynthese bei Siliziden sind in [Mantl 1992a] zu finden.

Ein neueres Verfahren, das leichter für großflächige Anwendungen einsetzbar ist, besteht ebenfalls aus zwei Prozessschritten und wird Allotaxie³ genannt [Mantl 1992b, 1993, Michel 1993]. Zur Verdeutlichung soll Abb. 3.7 dienen. Im ersten Schritt werden die beiden Konstituenten (in unserem Beispiel Si und Co) durch MBE in einem definierten Mengenverhältnis abgeschieden (Probertemperatur $\approx 500^\circ\text{C}$). Die Depositionsrates des Si wird konstant bei etwa 2 Å/s gehalten, während das Co in einem trapezförmigen Profil mit einer maximalen Rate von 0,4 Å/s deponiert wird.

Ein Schema der Mikrostruktur der so gewachsenen Schicht ist in Abb. 3.7b zu sehen.

³aus dem Griechischen *allo*: anders, *taxis*: Ordnung

Entsprechend der nominellen Stöchiometrie ergibt sich eine symmetrische Verteilung kleiner und großer CoSi_2 -Ausscheidungen in einer Si-Matrix, ganz ähnlich dem Verfahren der Ionenimplantation. Beim abschließenden Tempersschritt (30 sec, 1000...1200°C) kommt es durch Ostwald-Reifung zur Bildung zweier planarer Grenzflächen zum Si. Dies bedeutet, daß wegen einer höheren Co-Konzentration in der Nähe kleiner Ausscheidungen eine Diffusion hin zu größeren Ausscheidungen einsetzt, die dadurch wachsen. Schließlich wird durch Koaleszenz großer CoSi_2 -Cluster die Grenzflächenenergie minimiert und die Schicht schließt sich.

Die Wahl der Co-Depositionsrate im Plateau kann nur in einem schmalen Fenster erfolgen. Zu große Werte ergeben eine zu große Dichte der Ausscheidungen, durch die die Si-Matrix nicht mehr hindurchwachsen kann, die Kristallinformation ginge verloren. Bei zu kleinen Werten bildet sich keine geschlossene Silizidschicht. Die besten Ergebnisse wurden bei einer Konzentration von 25 at-% Co im Depositionsmaximum gewonnen.

Die Güte der Grenzflächen von allotaktischen Silizidschichten wird durch die Größe der ersten Ausscheidungen mitbestimmt. Für die Bildung einer scharfen Grenzfläche sollte eine lateral homogene Größenverteilung eingestellt werden, die aus möglichst kleinen CoSi_2 -Teilchen besteht. Dies kann zwar durch Absenken der Temperatur beim MBE-Schritt erreicht werden, was jedoch den Nachteil schlechterer Kristallqualität nach sich zieht. Hier liegt ein weiterer wichtiger Aspekt der Untersuchungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden. Die Qualitätsverbesserung der durch Allotaxie hergestellten CoSi_2 -Schichten ist eng mit dem Verständnis der vorliegenden Nukleations- und Wachstumsprozesse verknüpft. Die Kenntnis des Einflusses verschiedener Parameter wie Temperatur oder Stöchiometrie auf das Wachstum eröffnet eventuell die Möglichkeit, das Verfahren weiter zu optimieren.

3.3 Experimentelles

Die Untersuchung von Grenzflächenphänomenen benötigt definierte und reine Experimentbedingungen, um Störeinflüsse zu vermeiden. Dies ist auch hier durch eine UHV-Apparatur realisiert, die eine kontaminationsfreie Probenoberfläche über mehrere Stunden gewährleistet. In diesem Abschnitt sollen die Komponenten der Apparatur vorgestellt und auf die Probenpräparation eingegangen werden.

3.3.1 Beschreibung der UHV-Apparatur

Die Anlage läßt sich in die Bereiche Präparation und Analyse aufteilen, die sich in zwei verschiedenen Vakuumkammern befinden (vgl. Abb. 3.8). Zur Trennung beider Bereiche

dient ein Schiebeventil, das ein alleiniges Belüften der Analysekammer ermöglicht. Die Vakuumerzeugung erfolgt nach geöffneter Anlage zunächst mit einer Turbomolekularpumpe, für deren Vordruck eine Drehschieberpumpe sorgt. Während des nachfolgenden Ausheizvorgangs ($150 \dots 180^\circ\text{C}$) wird eine Ionengetterpumpe zugeschaltet, die dann alleine für die Vakuumerhaltung sorgt. Unterstützend wird eine Kombination aus Kühlfalle und Titansublimationspumpe eingesetzt. Die Kühlfalle hat ein Fassungsvermögen von 5 Litern und wird mit flüssigem Stickstoff befüllt. Die Standzeit beträgt ca. 9 Stunden. Der Basisdruck liegt bei $7 \cdot 10^{-11}$ mbar, nach Füllen der Kühlfalle sinkt der Druck bis auf $2 \cdot 10^{-11}$ mbar. Das Vakuum kann mit zwei Ionisationsmanometern (Extraktortyp) kontrolliert werden und ein Quadrupolmassenspektrometer ermöglicht die Bestimmung der Restgaszusammensetzung.

Die Probe kann mit Hilfe einer magnetischen Drehschiebedurchführung vom einen zum anderen Rezipienten transferiert werden. Dabei gestatten ein Präzisionsmanipulator und eine justierbare Balgverklippung auch eine Bewegung der Probe senkrecht zur Verbindungsachse der beiden Kammern.

Die Probe wird durch direkten Stromdurchfluß geheizt, wobei die beiden Hälften der Probenhalterung als Elektroden dienen. Zum Erreichen der bei der Präparation nötigen Temperaturen von bis zu 1250°C sind Stromdichten bis zu 5 A/mm^2 bei einigen Volt notwendig. Die Temperatur wird durch ein Infrarot-Strahlungs-pyrometer kontrolliert. Da die vom Si emittierte Strahlung (Emissionsgrad $\epsilon = 0,68$) auf dem Weg zum externen

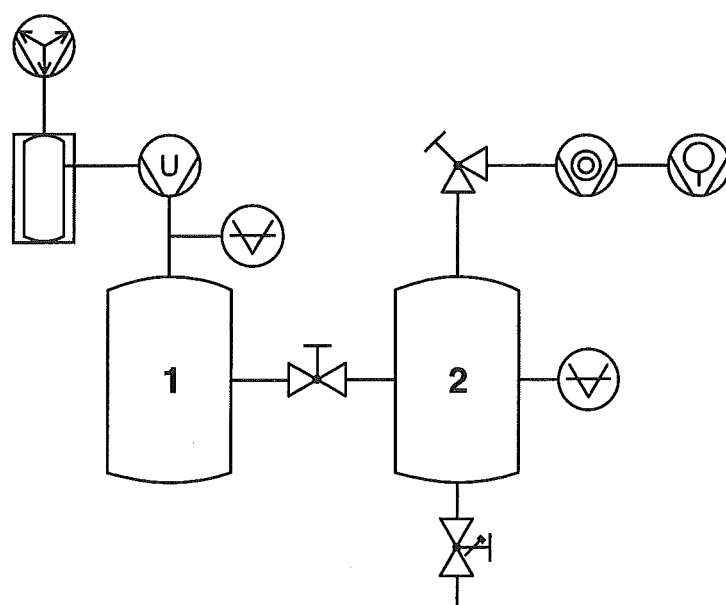


Abbildung 3.8: Vakuumplan der für die Rastertunnelmikroskopie verwendeten UHV-Anlage. Die Rezipienten sind die Präparationskammer (1) und die Analysekammer (2).

Meßkopf durch ein Glasfenster (Transmissionsgrad $T = 0,94$) abgeschwächt wird, muß am Pyrometer eine effektive Emissivität von $\epsilon \cdot T = 0,639$ gewählt werden.

In der Präparationskammer befinden sich die zum Aufbringen der verschiedenen Materialien benötigten Verdampfer. Die beiden wassergekühlten Elektronenstrahlverdampfer für Si und Co sind so nebeneinander angeordnet, daß sich die kollimierten Teilchenströme in der Kammermitte schneiden, wo dann die Probe bei der Präparation positioniert wird. Durch den Abstand Verdampfer – Probe von etwa 100 mm ist eine homogene Bedeckung der ca. 35 mm² großen Probenoberfläche gewährleistet. Durch die Verdampfergeometrie ergibt sich ein Durchmesser des Teilchenstrahls am Ort der Probe von ungefähr 25 mm.

Zur Bestimmung der Verdampfungsrate steht ein Schichtdickenmonitor zur Verfügung, dessen Schwingquarz für die Messung an den Ort der Probe gefahren wird. Die Rate wird durch geeignete Eichung des Monitors in Monolagen pro Minute gemessen, wobei die Monolage (ML) bei diesen Experimenten definiert ist als Atomdichte der Si(100)-Oberfläche, $6,78 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Nach der Ratenbestimmung wird die Quarzwaage zurückgezogen, eine Kontrolle der Depositionsrate ist während der Präparation dadurch nicht möglich. Beide Verdampfer sind mit einem Schließmechanismus ausgestattet, der die Deposition in einem definierten Zeitfenster erlaubt.

Für die Experimente mit einer As-bedeckten Oberfläche steht zusätzlich eine mit As gefüllte Knudsenzelle zur Verfügung. Auch diese ist wassergekühlt und verschließbar. Die Ofentemperatur kann direkt an der Steuerelektronik gewählt werden, der Abstand der Verdampferöffnung zur Probe beträgt ca. 50 mm. Eine Bestimmung der As-Depositionsrate kann einerseits aus geometrischen Gründen experimentell nicht durchgeführt werden. Außerdem lassen die Adsorptionsverhältnisse von As auf Si(100) ein anderes Verfahren sinnvoller erscheinen, die Deposition einer Monolage einzustellen, wie bei der Vorstellung der Ergebnisse besprochen wird.

Die Wasserkühlung der Verdampfer verhindert einen starken Druckanstieg während der Deposition. Die beim Betrieb des Co-Verdampfers typischen Raten von maximal 1 ML/min ergeben keinen nennenswerten Anstieg, während der Deposition von Si ($\approx 1 \text{ ML/min}$) wird ca. $2 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ gemessen. Durch den hohen Dampfdruck des As steigt der Partialdruck bei der im Experiment gewählten Ofentemperatur von 215°C auf ca. $5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ bei geöffneter Verdampferzelle. Durch Schließen der Öffnung und Abkühlen des Ofens stellt sich nach wenigen Minuten wieder der Basisdruck ein.

In der Analysekammer ist als wichtigstes Bestandteil der Anlage das Rastertunnelmikroskop integriert. Die Probe kann durch Manövrieren mit Transferstange und Manipulator auf einer Haltevorrichtung abgelegt werden, um anschließend in Meßposition gebracht zu werden. Auf den Aufbau und die Bedienung des Instruments wird in Abschnitt 3.4.2 eingegangen.

Um einen Probenwechsel ohne Brechen des Vakuums zu ermöglichen, befindet sich in der Analysekommer eine Parkstation, auf der drei Probenhalter abgelegt werden können. Der Austausch wird auch mit der Drehschiebedurchführung vollzogen. Da die mit Co bedeckten Proben nach Beendigung der Messung nicht wiederverwendet werden können, müssen nach drei Meßtagen drei neue Si-Proben eingebaut werden. Außerdem lassen die bei der Tunnelmikroskopie verwendeten W-Spitzen etwa nach drei Meßtagen keine zufriedenstellende Abbildung mehr zu, so daß dann auch ein Spitzenwechsel notwendig ist. Bei Proben- und Spitzenwechsel wird lediglich die Analysekommer mit N_2 geflutet. Dadurch verkürzt sich die Ausheizzeit auf etwa 12 Stunden, was die Prozedur weniger aufwendig macht.

Zur Kontrolle der Probenoberfläche in Hinblick auf Ordnung und Rekonstruktion steht ein LEED-Instrument zur Verfügung. Das mit drei Gittern ausgestattete Gerät kann durch eine Linearverschiebung auf den nötigen Arbeitsabstand zur Probe herangefahren werden.

3.3.2 Probenpräparation

Präparation der reinen Probe

Bei den in dieser Arbeit verwendeten einkristallinen Proben handelt es sich um Sb-, also n-dotiertes Silizium der Fa. Virginia Semiconductors mit einer Leitfähigkeit von $14 \text{ m}\Omega\text{cm}$. Die Abweichung von der nominellen (100)-Orientierung beträgt weniger als $0,1^\circ$, was einer mittleren Terrassenbreite von ca. $800 \text{ \AA}$ auf der Oberfläche entspricht. Die für den Probenhalter benötigten Proben von $3 \dots 5 \times 7 \text{ mm}^2$ wurden aus Wafern mit einem Durchmesser von 3" durch Anritzen mit einem Diamantdorn und anschließendem Brechen gewonnen. Sie wurden dann mit kleinen Molybdän-Streifen im Probenhalter festgeklemmt, so daß ein guter mechanischer und damit auch elektrischer Kontakt zum ebenfalls aus Mo bestehenden Probenhalter gewährleistet war.

Eventuell auf der Oberfläche befindlicher Ritzstaub wurde nun durch Spülen mit deionisiertem Wasser und anschließendem Trocknen in einem Ar-Gasstrom entfernt. Sowohl bei der eben beschriebenen Prozedur als auch beim Einsetzen der Halter in die UHV-Kammer wurde genau darauf geachtet, daß das Si nicht mit Edelstahl in Berührung kommt, da bereits geringe Nickelkontaminationen zu einer irreversiblen Beeinflussung der $\text{Si}(100)$ -Oberfläche führen [Niehus 1988].

Die Vakuumpräparation des Siliziums erfolgte zunächst durch Ausgasen bei 650°C , um den Probenhalter von Kontaminationen zu befreien. Zu Beginn beobachtet man einen Druckanstieg bis in den Bereich von 10^{-8} mbar , nach einigen Stunden ist der Basisdruck wieder hergestellt. Um die Oxidschicht und andere Verunreinigungen von der Oberfläche

zu entfernen, wurde die Probe dann auf 1250°C solange geheizt wie der Kammerdruck kleiner als $1 \cdot 10^{-9}$ mbar blieb. Anschließend wurde rasch auf ca. 900°C abgekühlt, um danach mit einer Rate von wenigen K/sec Raumtemperatur zu erreichen. Diese Hochtemperaturbehandlung wurde wiederholt bis die Endtemperatur für mindestens 30 sec gehalten werden konnte, ohne den erforderlichen Druckbereich zu verlassen. Diese Reinigungsmethode ermöglicht die Herstellung hochreiner Si-Oberflächen mit einer sehr geringen Defektdichte [Swartzentruber 1988].

Die so gereinigten Proben zeigen ein deutliches LEED-Bild mit scharfen Reflexen, deren Anordnung der $(2 \times 1)/(1 \times 2)$ -Rekonstruktion der reinen Si(100)-Oberfläche entspricht. Mit dem Rastertunnelmikroskop konnten auf frisch gereinigten Proben keine Kontaminationen entdeckt werden.

Präparation der Silizid-bedeckten Oberflächen

Es wurden zwei verschiedene Verfahren gewählt, um eine CoSi_2 -bedeckte Si(100)-Oberfläche zu realisieren. Zum einen wurde in der reaktiven Depositionsepitaxie (RDE) Cobalt auf die temperierte Probe abgeschieden, zum anderen wurde die Kodeposition von Cobalt und Silizium in der MBE benutzt.

Vor der Deposition wurde zunächst die gewünschte Probertemperatur eingestellt. Nun wurde für den Cobaltverdampfer über seine Leistungswerte eine konstante Depositionsrate eingestellt, die über das Steuergerät des Schwingquarzes und über einen Frequenzzähler kontrolliert werden konnte. Typisch ist eine Rate von einigen zehntel ML/min bei 2 kV am Cobaltverdampfergut liegender Hochspannung und einem Emissionsstrom von 6,5 mA. Die Rate wird über einige Minuten beobachtet, um ihre Konstanz zu beurteilen. Bei der RDE wird nun die Probe an der Stelle des Schwingquarzes positioniert und durch Betätigen des Verschlusses eine definierte Menge an Cobalt deponiert.

Im Falle der MBE ist nach Einstellen der Rate für Cobalt die o.g. Prozedur für den Siliziumverdampfer anzuschließen. Die dabei verwendeten Werte liegen etwa bei 2 kV Hochspannung und 27 mA Emissionsstrom, woraus sich eine maximale Rate von ca. 1 ML/min ergibt. Erst wenn die gewünschten Raten eingestellt worden sind, erfolgt die Deposition durch gleichzeitiges Betätigen der Verdampfer-Verschlüsse.

Das Einstellen eines vorgegebenen nominellen Verhältnisses von Cobalt zu Silizium bei dieser Prozedur ist relativ schwierig und aufwendig. Nach Einstellen eines Emissionsstroms wird einige Zeit zur Einstellung der Gleichgewichtstemperatur des Verdampferguts und damit der Rate benötigt. Das Bestimmen der Rate selbst ist ebenfalls eine mehrminütige Mittelungsmessung. Weicht diese Rate von der Sollrate ab, muß der Vorgang wiederholt werden. Bei akzeptabler Einstellung ist diese Prozedur für den anderen Ver-

dampfer durchzuführen. Dabei ist die Ratentoleranz jedoch geringer, da bei feststehender erster Rate die nominelle Stöchiometrie durch die Wahl der zweiten Rate bestimmt wird. Eine vorgegebene Rate läßt sich nur ungefähr einstellen, da die Raten beider Verdampfer äußerst empfindlich auf Änderungen des Emissionsstromes reagieren. Die Mengenverhältnisse Co:Si bei den MBE-präparierten Proben entsprechen dadurch nicht immer exakt den vorgegebenen Werten.

Nach Equilibrierung der Verdampfer ist die Konstanz der Rate über einen längeren Zeitraum gewährleistet. Durch Formänderung des Heizdrahtes oder des dabei erhitzten Cobalt- bzw. Silizium-Stabs während des Betriebs kann es jedoch zu Ratenschwankungen kommen, die sich bei längeren Präparationsdauern, also dickeren Schichten, stärker bemerkbar machen können. Deswegen wurden die Raten nach längeren Depositionszeiten (> 10 min) noch einmal gemessen und so korrigiert. Die Korrektur betrug in diesen Fällen maximal 10%, bei kürzeren Zeiten war kaum eine Änderung festzustellen. Diese Beobachtung ist konsistent mit Daten aus Rutherford-Rückstreu-Experimenten, die an den dickeren Schichten durchgeführt wurden. Die dabei ermittelte Co-Atomflächendichte stimmt bei einer nominellen Silizidgesamtbedeckung von 10 ML bis auf 10% mit den Werten der Quarzwaage überein, während der Co-Anteil an den 30 ML dicken Schichten sogar um bis zu 40% von den nominellen Werten abweicht. Nach Beendigung der Deposition wurde die Probenheizung abrupt ausgeschaltet und die Probe auf dem RTM in Meßposition gebracht.

Für die Experimente mit einer Arsen-terminierten Si(100)-Oberfläche wurde die Probe 5 min lang bei einer Temperatur von 500°C mit Arsen aus der Knudsenzelle bedampft, die Ofentemperatur wurde auf 215°C eingestellt. Die für die nachfolgende Deposition von Cobalt bzw. Silizium benötigte Proben temperatur wurde erst eingestellt, nachdem der Druck nach Schließen des Verdampfers unter $5 \cdot 10^{-10}$ mbar gefallen war, um eine Adsorption des As aus dem Restgas bei anderen Temperaturen zu vermeiden. Unter diesen Umständen bildet sich eine Sättigungsbedeckung von 1 ML Arsen auf der Si(100)-Oberfläche aus [Ohno 1990], worauf in Abschnitt 3.6 näher eingegangen wird. Die Arsen-terminierte Probe dient dann als Substrat, auf das wie oben beschrieben Cobalt bzw. Silizium aufgedampft wird.

3.4 Rastertunnelmikroskopie

3.4.1 Grundlagen

Seit seiner Erfindung 1981 durch Binnig und Rohrer (Nobelpreis 1986) erlebte das Rastertunnelmikroskop durch seine Leistungsfähigkeit eine so große Verbreitung, daß heute kaum noch ein Forschungsinstitut, das sich mit Oberflächenanalytik beschäftigt, auf dessen Vorzüge verzichten möchte. Der bei dieser Abbildungsmethode zugrunde liegende Effekt ist der quantenmechanische Tunnelprozeß. Demnach besitzen Elektronen (und auch andere Teilchen) eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit jenseits einer Potentialbarriere, so daß ein Durchqueren („Durchtunneln“) dieser Barriere möglich ist, obwohl ihr Maximum über der Gesamtenergie des Elektrons liegt. Bei der Tunnelmikroskopie wird nun eine Metallspitze, die im Idealfall nur von einem Atom abgeschlossen wird, bis auf wenige Å an die Oberfläche herangeführt. Nach Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen Probe und Spitze können nun Elektronen die Potentialbarriere, die das Vakuum zwischen Probe und Spitze darstellt, überwinden. Zur Erläuterung der Bezeichnungen und Abhängigkeiten soll Abb. 3.9 dienen.

Gezeigt ist das Energiediagramm nach Annäherung der Spitze an die Probe und positiver Vorspannung der Probe U . Bei dieser Konfiguration können Elektronen aus besetzten Zuständen der Spitze ($E \leq E_F^S$) in unbesetzte Zustände der Probe ($E > E_F^P$) wechseln,

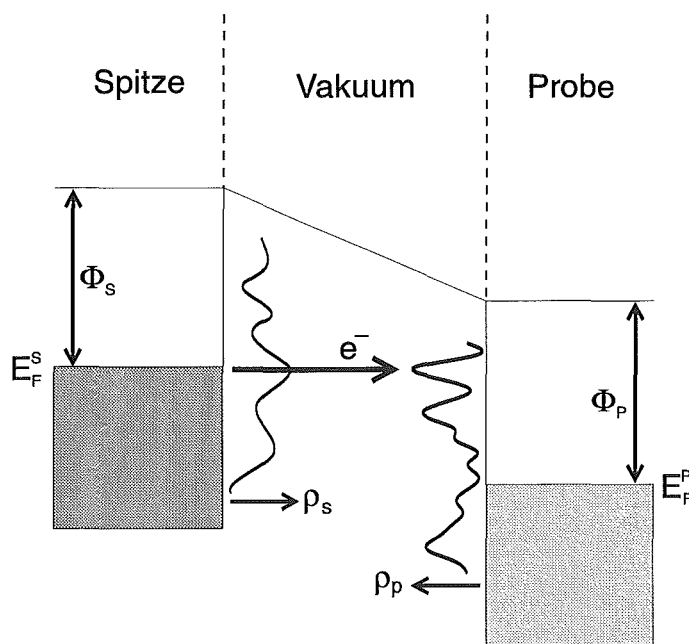


Abbildung 3.9: Energiediagramm zur Beschreibung des Tunneleffekts.

oder *tunneln*. Bei negativer Vorspannung gilt entsprechend der inverse Fall.

Für eine Barriere der Breite B ist die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Tunnelprozeß eines einzelnen Elektrons der Energie E gegeben durch

$$T = \exp \left(-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \cdot B \cdot \sqrt{\frac{\Phi_s + \Phi_p + eU}{2} - E} \right) \quad (3.2)$$

m : Masse des Elektrons

$\hbar$: Plancksches Wirkungsquantum / 2π

e : Elementarladung

Φ_i : Austrittsarbeit von Probe bzw. Spitze

Für $E = eU$ ist diese Transmissionswahrscheinlichkeit maximal, das heißt es finden hauptsächlich Tunnelprozesse von Elektronen an der Fermienergie statt. Der gesamte Tunnelstrom ist in der WKB-(Wentzel-Kramers-Brillouin)-Näherung gegeben durch

$$I = \int_0^{eU} \rho_p(r, E) \cdot \rho_s(r, -eU + E) \cdot T(E, eU, r) dE. \quad (3.3)$$

Hierbei sind ρ_p und ρ_s die Zustandsdichten von Probe und Spitze am Ort r bei der Energie E , die bezüglich der jeweiligen Fermi-Energie gemessen wird. Die Zustandsdichten sind schematisch in Abb. 3.9 eingetragen, um ihren Beitrag zum Tunnelstrom zu verdeutlichen. Für Werte von U , bei denen das Produkt der beiden Zustandsdichten groß ist, ist auch ein großer Tunnelstrom zu erwarten.

Bei der Tunnelmikroskopie wird nun meist der Strom I durch Regelung des Abstands, i.e. der Breite der Barriere B , konstant gehalten (Konstantstrommodus), während die Spitze parallel zur Oberfläche bewegt wird. Aus Gleichung 3.3 erkennt man, daß dabei die elektronische Struktur, repräsentiert durch die Zustandsdichten, der Oberfläche abgetastet wird, wobei die Übergangswahrscheinlichkeit T gemäß Gleichung 3.2 die Prozesse für Elektronen an der Fermi-Energie favorisiert. Da die lokale elektronische Struktur (Atomorbitale) eng mit der lokalen Geometrie (Atomposition) verknüpft ist, ist es meist legitim, die Information über die elektronische Struktur mit einer Höhen-, also Realraum-information gleichzusetzen. Dies ist jedoch nicht immer zulässig, wie bei der Vorstellung der Ergebnisse in Abschnitt 3.5.4 zu sehen sein wird.

Aus der Abschätzung der Breite der Tunnelbarriere folgt, daß der Abstand der Spitze von der Probe für einen meßbaren Strom nur einige Å beträgt. Eine Regelung des Stroms, dessen exponentielle Abhängigkeit zudem für äußerste Empfindlichkeit sorgt, ist bei diesen Größenverhältnissen nicht einfach zu realisieren. Andererseits besteht gerade durch diese Empfindlichkeit des RTM die Möglichkeit, Oberflächen bis herab zu atomaren Dimensionen zu studieren.

3.4.2 Aufbau des Mikroskops

Das Rastertunnelmikroskop reagiert durch seine Empfindlichkeit gegenüber Abstandsänderungen auch sehr sensitiv auf Schwingungen der Umgebung. Um deren Übertragung auf das System Probe/Spitze möglichst gering zu halten, wurde das Mikroskop auf einem Stapel Edelstahlplatten, die durch Vitonringe entkoppelt waren, montiert. Die unterste Platte wiederum lagerte auf drei Viton-gedämpften Federn. Zur Isolierung der gesamten UHV-Apparatur gegen Trittschall im Labor und Gebäudeschwingungen wurden pneumatische Dämpfungsfüße verwendet. Vor dem Meßbetrieb werden diese mit Druckluft gefüllt, so daß die gesamte Anlage auf einem Luftpolster schwebt. Diese Maßnahmen sorgen für eine ausreichende Schwingungsisolierung, es wurden keine äußeren mechanischen Störeinflüsse während der Experimente festgestellt.

Das in dieser Arbeit verwendete RTM vom „Beetle“-Typ ist an anderer Stelle bereits ausführlich beschrieben worden [Besocke 1987, Frohn 1989] und soll hier nur in seinen Grundzügen vorgestellt werden. Zur Beschreibung des prinzipiellen Aufbaus zeigt Abb. 3.10 die wesentlichen Bestandteile. Auf einer Basisplatte aus Quarz sind vier piezoelektrische Keramikröhrchen aus Blei-Zirkonat-Titanat aufgeklebt. Dieses Material vermag seine Länge beim Anlegen einer elektrischen Spannung zu ändern und ermöglicht durch seinen Hub von einigen Å/V eine Annäherung der Spitze an die Probe im Å-Bereich und eine Regelung in diesem Abstand. Die äußeren drei Trägerpiezos bilden ein gleichseitiges Dreieck und besitzen als Abschluß kleine Quarzkugeln. Auf dem mittleren

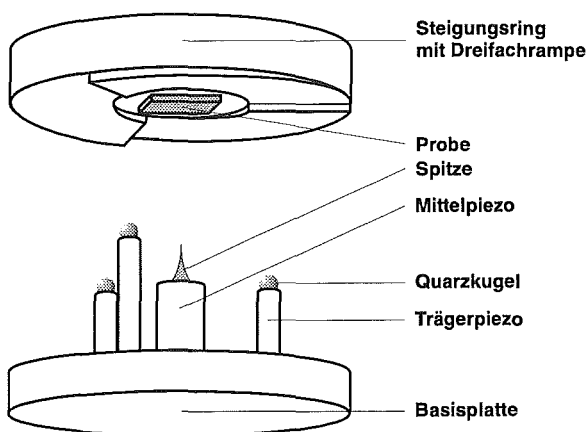


Abbildung 3.10: Schematischer Grundaufbau des Rastertunnelmikroskops (nicht maßstäblich). Erklärungen im Text.

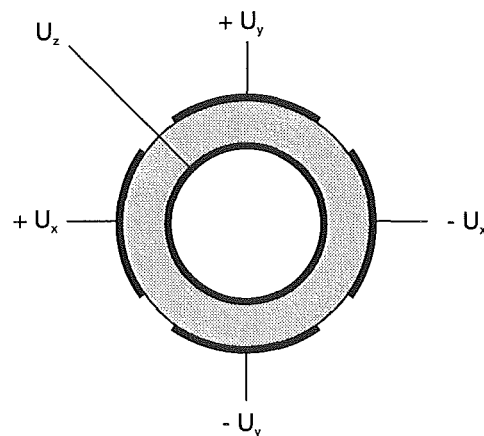


Abbildung 3.11: Kontaktierung der Piezoröhrchen (Aufsicht). Die Elektroden werden mit verschiedenen Spannungen versorgt, um eine Bewegung von Probe bzw. Spitze zu erreichen.

Röhrchen befindet sich die Spitze, die auswechselbar in einem Halter befestigt ist. Von oben wird nun ein Steigungsring aus Edelstahl auf die Trägerpiezos aufgesetzt, in dessen Mitte sich die Probe in ihrem Halter befindet und dann nur weniger als ein mm von der Spitze entfernt ist.

Die Piezoröhrchen sind mit fünf Goldelektroden beschichtet, von denen eine die Innenwand kontaktiert und die anderen die Außenseite in vier gleich große Segmente unterteilt (Abb. 3.11). Zur Vermeidung von Vibrationsübertragungen wurden als Zuleitungen dünne, Capton-isolierte Golddrähte ($\varnothing 25 \mu\text{m}$) verwendet. Durch Anlegen von Spannungen gleichen Betrags, aber unterschiedlicher Polarität an gegenüberliegende Elektroden erreicht man ein laterales Verbiegen des Röhrchens in der gewünschten Richtung. Eine Längenänderung erreicht man mit einer Variation der Spannung U_z am Innenkontakt.

Das Anlegen einer Sägezahnspannung an bestimmte Kontakte der drei Trägerpiezos bewirkt eine Rotations- oder Translationsbewegung des Steigungsrings durch Trägheitstranslation. Dies bedeutet, daß die Reibung bei der flachen Flanke für eine Mitbewegung sorgt, während der Ring der senkrechten Flanke nicht folgen kann und auf den Quarzkugeln rutscht. Die Ausführung des Rings als Dreifachrampe bewirkt bei geeigneter Ansteuerung durch Rotation eine Abwärtsbewegung der Probe in Richtung der Spitze. Diese wird solange ausgeführt, bis ein Tunnelstrom zwischen Probe und Spitze gemessen wird, welcher dann durch die Regelelektronik konstant gehalten wird.

Die analoge Regelung ist durch P- und I-Anteil realisiert, wobei der Sollstrom vorgegeben wird und die Spannung an der z-Elektrode des mittleren Piezos als Stellgröße den Abstand nachstellt. Diese zur Einstellung eines konstanten Tunnelstroms nötige Spannung ist auch das Meßsignal. Die Wirksamkeit der Regelanteile kann über Potentiometer eingestellt werden.

Das Abrastern der Probe geschieht wahlweise mit den äußeren Trägerpiezos (Bewegung der Probe) oder durch Ansteuern des Mittelpiezors (Bewegung der Spitze). In beiden Fällen wird jeweils eine Spannungsrampe an die äußeren Piezokontakte gelegt, die der x - und der y -Richtung entsprechen. Es wurden beide Arten zur Bildaufnahme verwendet.

Die Steuerung der Spannungsversorgung für die Piezos sowie die Meßdatenerfassung erfolgt durch einen Personal Computer. Ein PASCAL-Programm übernimmt alle nötigen Schritte zur Messung, wie Erzeugung der Spannungsrampen zum Rastern, Einlesen der Meßdaten, Darstellung der Daten auf einem Bildschirm, Manipulation von Rastergeschwindigkeit und -größe etc.

Die für die Tunnelmikroskopie eingesetzten Spitzen bestehen aus polykristallinem Wolframdraht mit 0,25 mm Durchmesser, der elektrochemisch durch Eintauchen in 5%-ige NaOH-Lösung geätzt wird [Ibe 1990]. Der Draht wird bevorzugt an der Flüssigkeitsoberfläche geätzt, so daß nach Abreißen des eingetauchten Teils der Ätzprozess beendet wird.

Das Ende des oberen Teils wird als Spitze verwendet und besitzt einen Krümmungsradius von einigen 100 Å [Zinner 1993, Weber 1995].

3.5 Ergebnisse der Messungen

Es werden nun die Resultate der Experimente mit dem Rastertunnelmikroskop vorgestellt. Dabei soll die Systematik steigender Oberflächenbedeckung verfolgt werden, so daß mit der Submonolagendeposition von Co begonnen wird und dickere Schichten am Ende in Verbindung mit der Allotaxie besprochen werden.

3.5.1 Co-induzierte Rekonstruktion

Bereits bei der reinen Si(100)-Oberfläche führt die Verringerung der Anzahl der sog. *dangling bonds* zur Rekonstruktion [Hamers 1986]. Die Atome der ersten Lage schließen sich zu Dimeren zusammen, so daß nur noch eine Si-Bindung pro Atom nicht abgesättigt ist. Senkrecht zur Dimerachse beobachtet man entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen eine geordnete Reihenstruktur aus nebeneinander angeordneten Dimeren. Durch die Dimerisierung wird die vierfache Symmetrie gebrochen, man erhält eine (2×1) -Rekonstruktion. Jede Terrasse auf der Oberfläche besteht also aus parallelen Dimerreihen, deren Orientierung auf der nächst höher bzw. tiefer gelegenen Terrasse um 90° gedreht ist. Diese Symmetrie ist durch die Stapelfolge der Diamantstruktur gegeben und bewirkt das charakteristische $(2 \times 1)/(1 \times 2)$ -Beugungsbild dieser Oberfläche. Typisch für die reine Si(100)-Oberfläche sind Defekte in den Dimerreihen, die statistisch über die Oberfläche verteilt sind. Für eine gut gereinigte Oberfläche beträgt ihr Anteil nicht mehr als 4%.

Wird nun Co auf die so rekonstruierte Si(100)- (2×1) -Oberfläche aufgebracht, so ist dies mit einer zusätzlichen Umordnung der Oberflächenatome verbunden. In Abb. 3.12 sind Beispiele dieser Rekonstruktion gezeigt, die unter verschiedenen Bedingungen entstanden sind. Nach Adsorption von 0,01 ML Co bei Raumtemperatur sind die Dimerreihen unterteilt in ca. 30 Å lange Abschnitte, die jetzt ihrerseits ein streifiges Erscheinungsbild ergeben (Abb. 3.12a). Diese Streifen von nebeneinanderliegenden Dimerreihenabschnitten sind durch annähernd parallel verlaufende Gräben voneinander getrennt. Die Symmetrie der Oberfläche spiegelt sich darin wider, daß die Rekonstruktionsreihen auf benachbarten Terrassen in zueinander senkrechten Richtungen verlaufen ($[011]$ und $[0\bar{1}\bar{1}]$). Thermische Drift während der Bildaufnahme verzerrt diesen Eindruck geringfügig.

Die Länge der Dimerreihenabschnitte und damit die Parallelität der begrenzenden Gräben ist nicht ganz gleichmäßig. Die Streifen verzweigen an manchen Stellen (aufgehellte Ovale in Abb. 3.12a) und die Gräben werden teilweise unterbrochen (aufgehellte

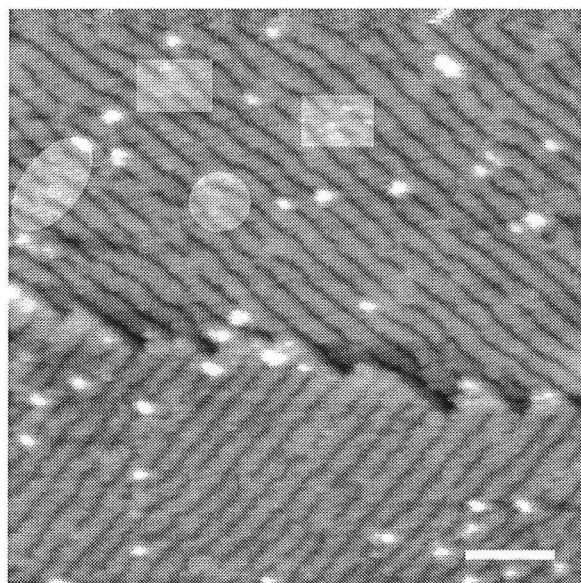
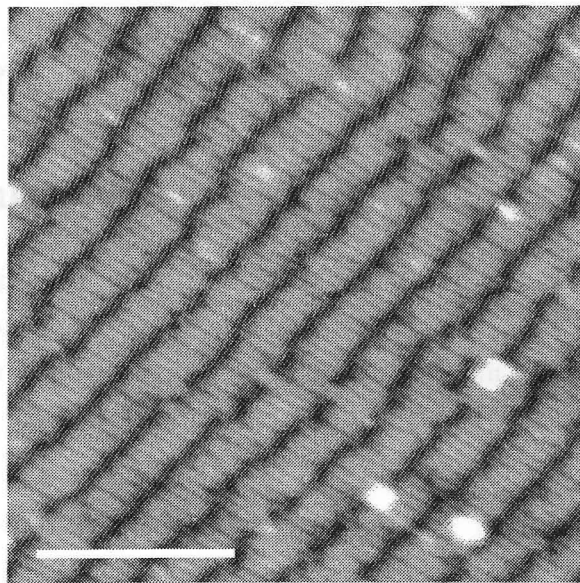
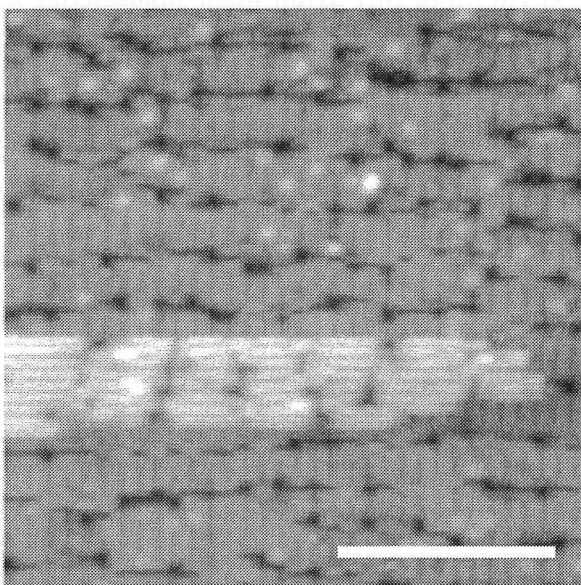
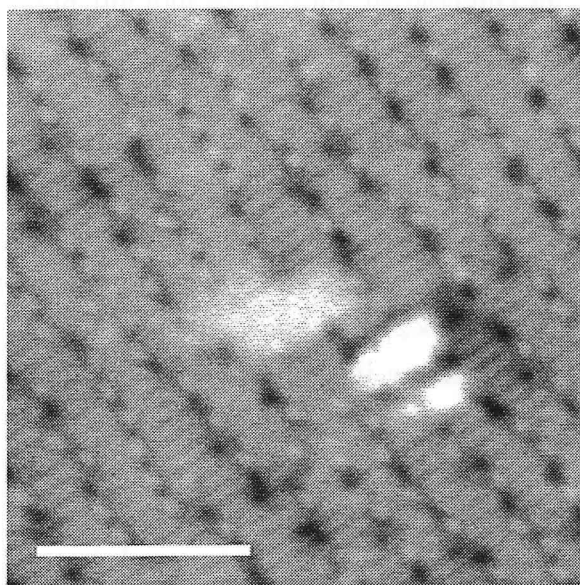
a) 0,01 ML $\text{Co}/\text{Si}(100)$, $T_{\text{Si}} = \text{RT}$ b) 0,01 ML $\text{Co}/\text{Si}(100)$, $T_{\text{Si}} = \text{RT}$ mit anschließendem Heizen auf 1250°C c) 0,1 ML $\text{Co}/\text{Si}(100)$, $T_{\text{Si}} = 500^\circ\text{C}$ d) 0,2 ML $\text{Co}/\text{Si}(100)$, $T_{\text{Si}} = 500^\circ\text{C}$

Abbildung 3.12: Tunnelmikroskopische Aufnahmen der Co-induzierten Rekonstruktion. Die Länge des Balkens entspricht jeweils $100 \text{ \AA}$.

Rechtecke). Auch durch kurzzeitiges Heizen dieser Oberfläche auf 1250°C lässt sich diese Co-induzierte Rekonstruktion nicht aufheben (Abb. 3.12b). Darin ist auch der Grund zu sehen, warum jede Präparation an einer neuen Si-Probe durchgeführt wurde. Sobald die $\text{Si}(100)$ -Oberfläche mit Co in Kontakt gerät, kommt es zu dieser irreversiblen Rekon-

struktion.

Werden 0,1 ML Co bei 500°C auf das Substrat gebracht (Abb. 3.12c), so sind die Dimerreihenstreifen nicht mehr durch deutliche Gräben voneinander getrennt. Vielmehr bilden sich Ketten von Löchern in unregelmäßigen Abständen aus, die durch schmale Gräben verbunden sind und als Begrenzung der Streifen angesehen werden können. Bei dieser Bedeckung bilden sich monoatomar hohe Inseln, die in gleicher Weise rekonstruiert sind. Wie im Fall benachbarter Terrassen ist hier die Richtung relativ zur Unterlage jedoch um 90° gedreht. In Abb. 3.12d (0,2 ML Co, $T_{\text{Si}} = 500^\circ\text{C}$) erkennt man hellere, von den Dimerreihen getrennte Punkte, die sich innerhalb der Trennungsgräben befinden und diese so in kleinere Löcher aufteilen. Ob diese Merkmale als Atome oder Dimere aufzufassen sind, kann anhand dieser tunneltroskopischen Daten jedoch nicht entschieden werden.

Bei den statistisch verteilten hellen Punkten in den Abbildungen 3.12a-c könnte es sich um Moleküle handeln, die aus dem Restgas auf der Oberfläche adsorbiert sind. Ihre Zahl nimmt mit steigender Experimentdauer zu, bleibt jedoch immer unter 1%, wenn man annimmt, daß nur Monomere adsorbieren und beobachtet werden. Die hellen Strukturen in der Mitte von Abb. 3.12d sind vermutlich durch die Co-Adsorption bedingt, da der hell abgebildete Bereich zu groß für einzelne Atome ist.

Die Korrugation, d.h. die im Regelsignal sichtbare Höhenmodulation innerhalb der Gräben bzw. Löcher beträgt bis zu ca. 1,3 Å, also der Stufenhöhe auf der Si(100)-Oberfläche. Dies legt die Vermutung nahe, daß an diesen Stellen Oberflächenatome zur Fortsetzung der Dimerreihen fehlen, also eine quasi-geordnete Defektstruktur vorliegt.

Benachbarte Rekonstruktionsstreifen weisen immer die gleiche Phasenbeziehung auf, d.h. es wurde nie beobachtet, daß die Dimerreihen jenseits eines Grabens um den halben Dimerreihenabstand lateral verschoben sind. Solche Domänen verschiedener Phasen werden beim homoepitaktischen Wachstum auf Si(100) beobachtet [Weber 1995], sind bei der reinen Oberfläche jedoch nicht vorhanden. Somit ist es schlüssig anzunehmen, daß es sich bei der Co-induzierten Rekonstruktion nicht um eine Umordnung der gesamten Oberfläche handelt, sondern daß die bereits bestehenden Dimerreihen quasiperiodisch unterbrochen werden.

Ein weiterer Hinweis dafür ist die Erhaltung des Abstands benachbarter Dimerreihen. Er beträgt für reines Si(100) 7,7 Å und ändert sich nach Co-Adsorption nicht. Die Länge der Dimerreihenabschnitte ist nicht einheitlich, es liegt keine wohlgeordnete Rekonstruktion vor. Die Periode Δ , definiert als mittlerer Abstand des Anfangs zweier Dimerreihenstücke, ist kein ganzzahliges Vielfaches des Dimer-Dimer-Abstandes $a_0/\sqrt{2} = 3,84$ Å (a_0 : Si-Gitterkonstante). Eine Auftragung von Δ für verschiedene Experimente findet sich in Abb. 3.13. Außerdem sind die Perioden, die $(2 \times n)$ -Rekonstruktionen mit $n = 6 \dots 9$ entsprechen, dargestellt.

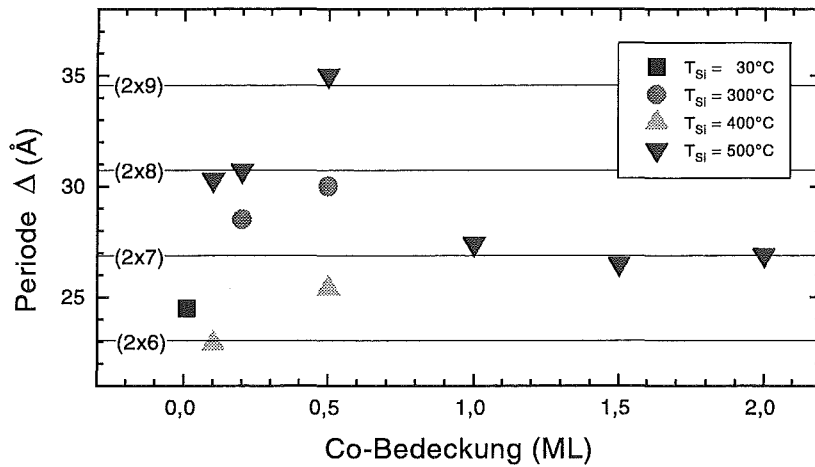


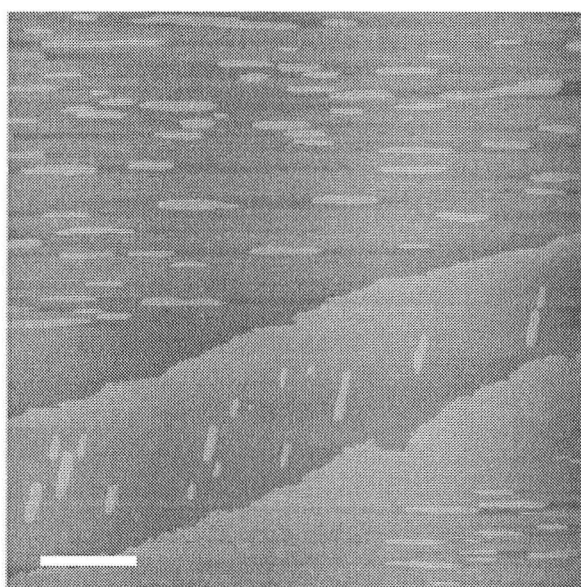
Abbildung 3.13: Mittlere Periodizität Δ der Co-induzierten Rekonstruktion für verschiedene Bedeckungen und Substrattemperaturen. Eingetragen sind auch die Perioden für eine $(2 \times n)$ -Rekonstruktion mit $n = 6 \dots 9$.

Die Zahlenwerte streuen recht breit um ca. 30 Å, abhängig von den Aufdampfbedingungen. Die Oberfläche geht also von einer (2×1) -Rekonstruktion durch Co-induzierte Unterteilung der Dimerreihen in eine quasiperiodische $(2 \times n)$ -Struktur über. Dies wird auch durch das LEED-Bild bestätigt, welches das für die reine Oberfläche charakteristische $(2 \times 1)/(1 \times 2)$ -Beugungsmuster zeigt, wobei eine Streifigkeit in $[01]$ - bzw. $[10]$ -Richtung zusätzliche Periodizitäten anzeigt. Es sind jedoch keine Zusatzreflexe erkennbar, die auf eine Vorzugsperiode hinweisen würden.

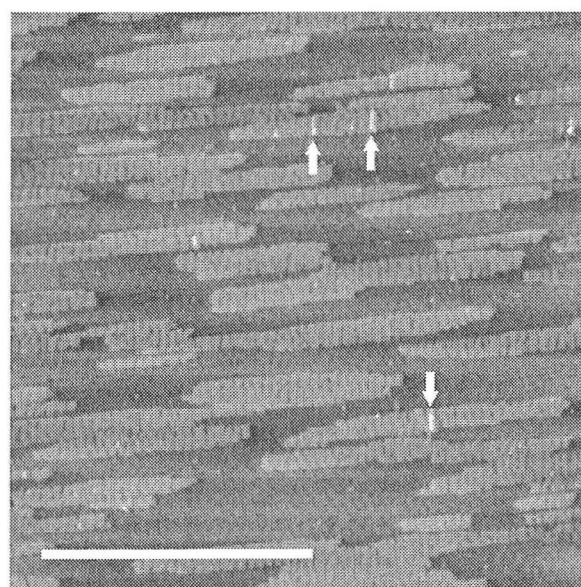
Eine sehr ähnliche Rekonstruktion wurde bereits bei der Ni-Adsorption auf $\text{Si}(100)$ festgestellt [Niehus 1988]. Schon geringe Kontaminationen durch Kontakt der Probe mit Ni-haltigem Edelstahl führen zu geordneten Defektkanälen, durch deren Analogie zu der oben beschriebenen Struktur auf einen vergleichbaren Entstehungsmechanismus geschlossen werden darf. Dies soll im Abschnitt 3.7 näher diskutiert werden.

3.5.2 Bildung zweidimensionaler Inseln

Die anfängliche Adsorption von Co ist mit der Ausbildung von Inseln verbunden, die als zweidimensional bezeichnet werden, da sie lediglich eine Atomlage hoch sind. Diese Höhe beträgt ca. $1,35 \text{ \AA}$, was im Rahmen der Meßgenauigkeit sowohl mit dem Interlagenabstand von Si ($1,36 \text{ \AA}$) als auch mit dem von CoSi_2 ($1,34 \text{ \AA}$) übereinstimmt. In Abb. 3.14a ist ein Ausschnitt der Oberfläche nach Aufbringen von $0,1 \text{ ML Co}$ bei $T_{\text{Si}} = 500^\circ\text{C}$ gezeigt. Die monoatomar hohen Inseln besitzen eine längliche Form mit einem Verhältnis der Länge zur Breite zwischen 5:1 und 15:1. Die Abb. 3.12c hat schon die strukturelle Ähnlichkeit der Inseln zum Substrat durch die Dimerreihenordnung erkennen lassen. Wie auch im Fall des homoepitaktischen Wachstums auf Si(100) kann man also von einer anisotropen Anlagerungswahrscheinlichkeit für diffundierende Atome an den Inselrändern ausgehen, die an den langen Seiten um ein Vielfaches niedriger sein kann als an den kurzen Seiten [Lagally 1990, Mo 1992], und so ein anisotropes Inselwachstum verursacht. Da die Dimerreihen der Inseln orthogonal zu denen des Substrats orientiert sind, wachsen alle Inseln auf einer Terrasse in die gleiche $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Entsprechend verlaufen die Inseln auf benachbarten Terrassen gemäß der Substratsymmetrie in aufeinander senkrecht stehenden Richtungen, wie auch in Abb. 3.14a zu sehen. Es sind drei Terrassen erkennbar, getrennt von monoatomaren Stufen, die von unten links aus quer über das Bild verlaufen. Die Wachstumsrichtung der Inseln wechselt mit jeder Terrasse.



a) $0,1 \text{ ML Co/Si(100)}$, $T_{\text{Si}} = 500^\circ\text{C}$



b) $0,1 \text{ ML Co} + 0,3 \text{ ML Si / Si(100)}$, $T_{\text{Si}} = 300^\circ\text{C}$

Abbildung 3.14: Bildung zweidimensionaler Inseln bei geringer Co-Bedeckung (Balkenlänge = $1000 \text{ \AA}$).

Auch nach Kodeposition von Co und Si (Abb. 3.14b) bilden sich 2d-Inseln gleichen Aussehens. Bei einer nominellen Gesamtbedeckung von 0,4 ML (0,1 ML Co + 0,3 ML Si) beobachtet man bereits Nukleation in der nächst höheren Lage auf den Inseln (Pfeile). Beim homoepitaktischen Wachstum auf Si(100) ist bekannt, daß Domänengrenzen zwischen Bereichen, in denen die Dimerreihen lateral gegeneinander verschoben sind und die bei Koaleszenz zweier Inseln entstehen können, als Nukleationszentren für Inseln der nächsten Lage dienen [Köhler 1990]. Dies gilt jedoch nur für den Fall, in dem die Enden der Dimerreihen zusammentreffen (Domänengrenze „AP2“) und nicht, wenn zwei nebeneinander liegende Reihen um einen halben Gitterabstand voneinander getrennt sind (Domänengrenze „AP1“) [Hamers 1990]. Aus der Form einiger Inseln in Abb. 3.14 kann gefolgert werden, daß hier bereits ein Zusammenwachsen der Inseln erfolgt ist und die Bildung von Antiphasendomänengrenzen als Nukleationszentren ebenfalls möglich ist. Da die Keime in der zweiten Lage ausschließlich senkrecht auf den Dimerreihen stehen, liegt ebenfalls die Nukleation an Domänengrenzen vom Typ „AP2“ vor.

Die Bestimmung des Bedeckungsgrades aus RTM-Bildern für die in Abb. 3.14 gezeigten Fälle ergibt für beide Präparationen eine Übereinstimmung mit dem nominellen Wert der Bedeckung, der aus der Messung der Depositionsrate mit der Kristallwaage folgt. Die Menge des aufgedampften Materials ist also der in den 2d-Inseln enthaltenen Menge äquivalent. Bei einer Substrattemperatur von 500°C (Abb. 3.14a), hat die Bildung von CoSi_2 bereits stattgefunden [Gallego 1990, Rangelov 1994], so daß es sich nicht um reine Co-Inseln handeln kann. Für die Bildung von CoSi_2 benötigt jedes Co-Atom zwei Si-Atome, es muß also auch eine Reaktion mit der zweiten Atomlage des Substrats stattgefunden haben. Inwieweit eine Interdiffusion von Co und Si dabei eine Rolle spielt kann aufgrund dieser Daten nicht beantwortet werden.

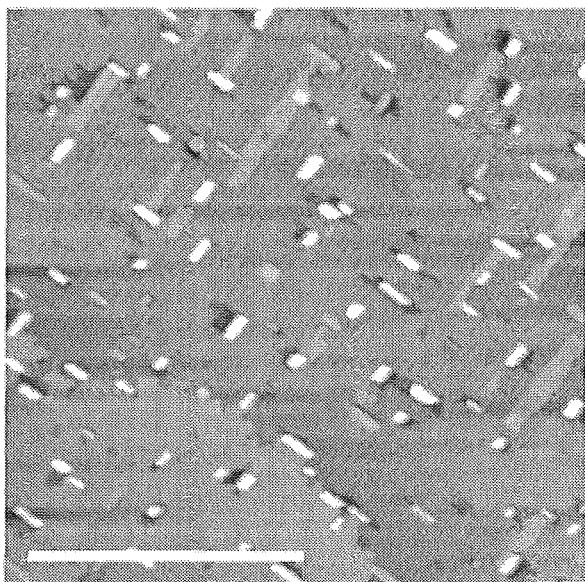
Im Fall der Kodeposition beider Elemente (Abb. 3.14b) liegt die Temperatur unterhalb der niedrigsten in der Literatur bestimmten CoSi_2 -Bildungstemperatur von 350°C [Gallego 1990]. Es wurde jedoch bereits erwähnt, daß diese Temperatur stark präparationsabhängig ist. Bei der hier gewählten Methode der Kodeposition befinden sich die auf der Oberfläche treffenden Co-Atome durch die zusätzlich deponierten Si-Atome in einer wesentlich Si-reicheren Umgebung als bei der RDE. Es kann nun auch zu einer Reaktion des Co mit auf der Oberfläche befindlichen Si-Atomen kommen, wodurch die Bildung von CoSi_2 begünstigt wird, die bei dieser niedrigen Temperatur nicht durch Reaktion mit der zweiten Substratlage stattfinden kann. Da bei der Kodeposition mehr Si aufgebracht wurde als für die Bildung von CoSi_2 nötig gewesen wäre, ist auch überschüssiges Si Bestandteil der Inseln. Bei diesen geringen Bedeckungen kann wohl noch nicht von der Bildung von CoSi_2 im Sinne der Volumenstruktur gesprochen werden. Es handelt sich wahrscheinlich vielmehr um eine Anordnung der Co-Atome, die der chemischen Umge-

bung im CoSi_2 -Kristallgitter entspricht oder sehr ähnlich ist.

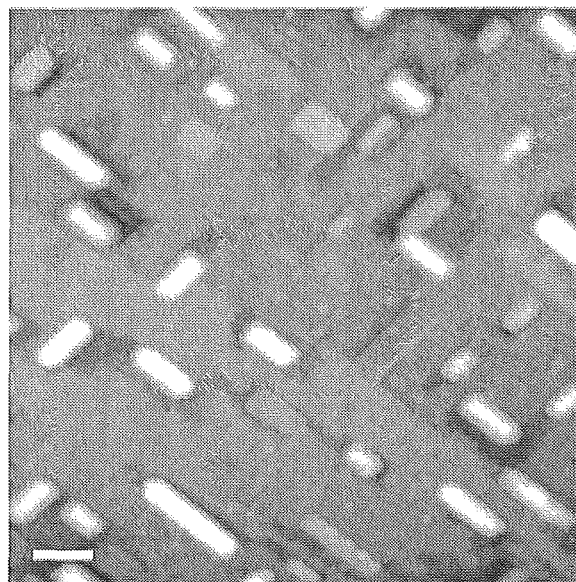
3.5.3 Wachstum dreidimensionaler Inseln

Bei einer Substrattemperatur von 500°C beginnt bei einer Bedeckung von 0,2 ML Co die Nukleation dreidimensionaler, also mehrlagiger Inseln, die zunächst mit den zweidimensionalen koexistieren. Abb. 3.15a zeigt diese Inseln als helle, längliche Objekte für eine Bedeckung von 0,5 ML. Um den Kontrast zwischen der Substratoberfläche und den auch erkennbaren 2d-Inseln zu erhalten, wurde die Graustufendarstellung so gewählt, daß die in diesem Fall 3...7 Å hohen Inseln teilweise übersteuert, und somit weiß dargestellt werden. Ihre genaue Form wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

Es wurde bereits erwähnt, daß unter den in Abb. 3.15a gezeigten Bedingungen die Bildung von CoSi_2 stattfindet [Gallego 1990]; folglich kann auch hier davon ausgegangen werden, daß es sich bei den 3d-Inseln um CoSi_2 -Inseln handelt. Sie besitzen eine längliche Form mit einem durchschnittlichen Verhältnis der Länge zur Breite von etwa 2:1 (maximal 4:1) und typischen Dimensionen im Bereich 50 Å:100 Å. Dabei fällt im Vergleich zu den monoatomar hohen Inseln auf, daß nun das Wachstum bereits auf der gleichen Terrasse in zwei verschiedenen $\langle 110 \rangle$ -Richtungen, die aufeinander senkrecht stehen, stattfindet, wie auch Abb. 3.15b am Beispiel von 1 ML zeigt. Die beiden Orientierungstypen



a) 0,5 ML Co/Si(100), $T_{\text{Si}} = 500^\circ\text{C}$ (Balkenlänge = 1000 Å).



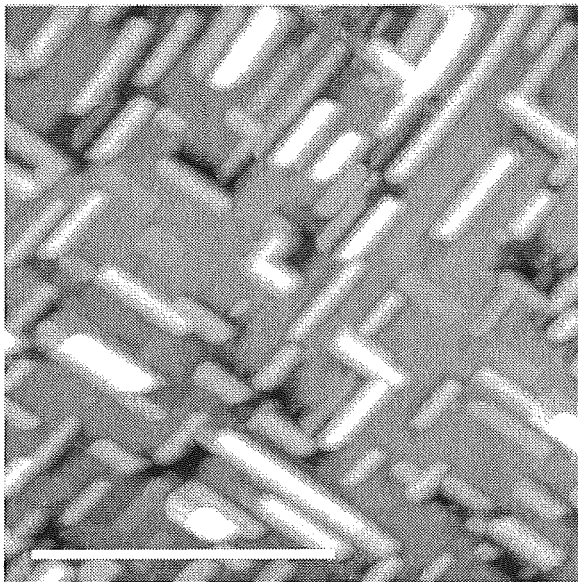
b) 1 ML Co/Si(100), $T_{\text{Si}} = 500^\circ\text{C}$ (Balkenlänge = 100 Å).

Abbildung 3.15: Formation dreidimensionaler CoSi_2 -Inseln bei $\Theta_{\text{Co}} > 0,2$ ML.

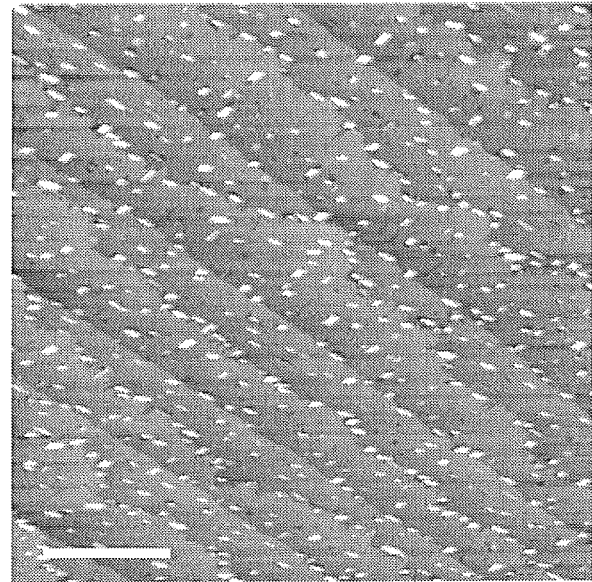
(parallel bzw. senkrecht zu den Dimerreihen) sind gleichverteilt, es erfolgt also keine Bevorzugung einer Richtung durch die Dimerrekonstruktion des Substrats. Diese anisotrope Wachstumsform ist vermutlich eine Folge der Verspannung innerhalb der Inseln, die durch eine längliche Inselnform besser kompensiert werden kann als durch eine kompakte [Tersoff 1993]. Eine vierzählige Symmetrie der Inseln, wie durch das Substrat vorgegeben, wird nur bei kleinen, $3 \text{ \AA}$ hohen Inseln gefunden. Welche weitere Wachstumsrichtung im Einzelfall gewählt wird ist vermutlich eher zufällig.

Weiterhin fällt die Existenz von unregelmäßig geformten Löchern in der Oberfläche auf, die in dem in Abb. 3.15b dargestellten Fall drei Lagen in das Substrat hineinreichen und meistens in Verbindung mit einer 3d-Insel auftreten. Dies legt die Vermutung nahe, daß beim Wachstum der 3d-Inseln ein Si-Transport aus der Oberfläche die Bildung von CoSi_2 ermöglicht.

Mit zunehmender Co-Bedeckung wachsen die 3d-Inseln weiter, bis sie schließlich koaleszieren (Abb. 3.15c). Bei 2 ML nomineller Bedeckung liegt das Verhältnis der Länge zur Breite zwischen 3 und 7 zu 1, die Höhe der Inseln beträgt nun bis zu $20 \text{ \AA}$. Die zweidimensionalen Inseln sind schon bei $\Theta_{\text{Co}} = 1,5 \text{ ML}$ nicht mehr auf der Oberfläche vorhanden, eventuell sind sie durch den Massentransport in die 3d-Inseln aufgelöst worden, der sich bei $\Theta_{\text{Co}} = 2 \text{ ML}$ (Abb. 3.15c) durch die Bildung von bis zu 8 Lagen tiefen Löchern im Substrat massiv bemerkbar macht.



c) 2 ML $\text{Co}/\text{Si}(100)$, $T_{\text{Si}} = 500^\circ\text{C}$ (Balkenlänge = $1000 \text{ \AA}$).



d) 0,5 ML $\text{Co}/\text{Si}(100)$, $T_{\text{Si}} = 500^\circ\text{C}$ (Balkenlänge = $1000 \text{ \AA}$).

Abbildung 3.15 (Fortsetzung): Formation dreidimensionaler CoSi_2 -Inseln bei $\Theta_{\text{Co}} > 0,2 \text{ ML}$.

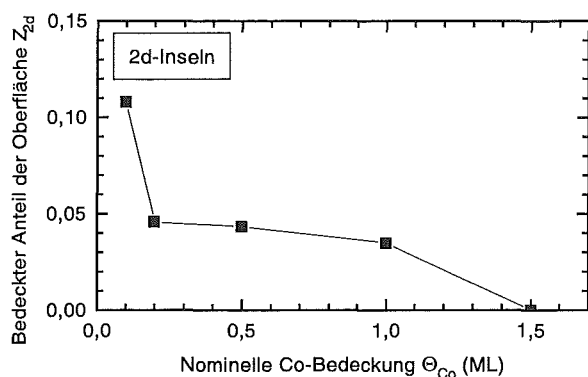


Abbildung 3.16: Abhängigkeit der bedeckten Oberfläche Z von der nominellen Co-Bedeckung für 2d-Inseln.

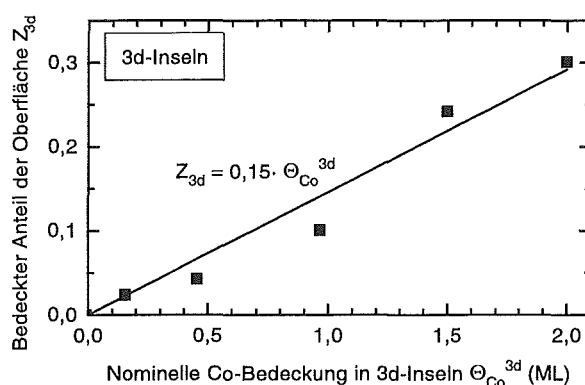


Abbildung 3.17: Linearer Anstieg von Z mit der in den 3d-Inseln enthalten Co-Menge.

Eine verstärkte Nukleation der 3d-Inseln an den bereits vorhandenen 2d-Inseln kann aufgrund der Inselverteilung nicht festgestellt werden. Allerdings findet präferentielle Keimbildung an den sogenannten S_b -Stufen⁴ des Substrats statt (Abb. 3.15d). Die Anzahl der Inseln bezogen auf die Stufenlänge ist hier etwa doppelt so groß wie an den S_a -Stufen (3,7 bzw. 7,5 Inseln pro 1000 Å Stufenlänge). Als Grund dafür kann die geringere Ablöseenergie für Dimere bzw. Atome von S_b -Stufen angesehen werden [Mo 1992], die einen Materialtransport aus den Stufen in die Inseln, und somit die Silizidbildung begünstigt.

Das Verschwinden der 2d-Inseln mit steigender Co-Bedeckung ist in Abb. 3.16 dargestellt. Während bei $\Theta_{Co} = 0,1$ ML die bedeckte Fläche Z des Substrats allein durch die 2d-Inseln bedingt ist, steigt der Anteil der durch 3d-Inseln verdeckten Oberfläche ungefähr linear mit der nominellen Bedeckung, die in 3d-Inseln zu finden ist, an (Abb. 3.17). Hier wurde die Abszisse auf die in den 3d-Inseln enthaltene Menge korrigiert, indem von der nominellen Bedeckung Θ_{Co} die durch 2d-Inseln abgedeckte Fläche subtrahiert wurde. Der lineare Verlauf läßt zunächst vermuten, daß die Höhe der 3d-Inseln als Verhältnis des (nominellen) Volumens zur Grundfläche konstant bleibt. Dies widerspricht jedoch dem Befund, daß die Inseln mit steigender Bedeckung immer höher werden, wobei ihre Form im wesentlichen beibehalten wird. Dies ist eine weitere Evidenz für einen Massentransport an der Oberfläche, der für die Bildung von $CoSi_2$ nötig ist.

⁴Auf den Terrassen, die durch die gerade verlaufenden S_a -Stufen begrenzt werden, liegen die Dimerreihen parallel zur Stufenkante, während die rauen S_b -Stufen durch nebeneinander liegende Enden von Dimerreihen gebildet werden.

3.5.4 Struktur der 3d-Inseln

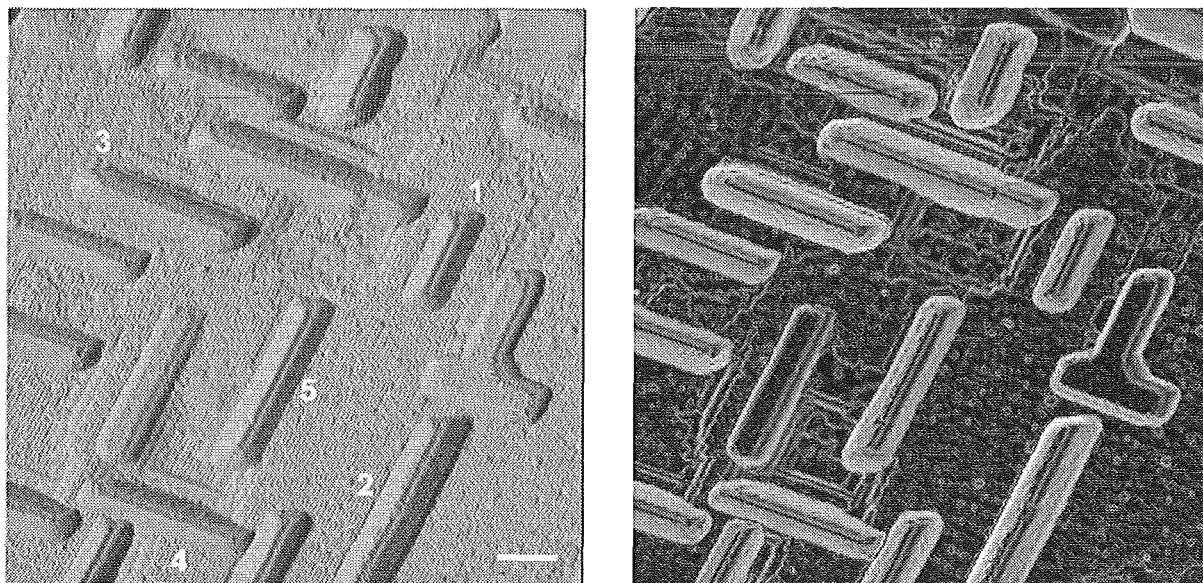
Zur genaueren Charakterisierung der dreidimensionalen Inseln zeigt Abb. 3.18a eine seitlich beleuchtete Aufsicht der Oberfläche, in der auch die Rekonstruktionsreihen sichtbar sind. In dieser Reproduktion leider nur undeutlich erkennbar sind die Dimerreihenabschnitte in den einigen Lagen tiefen Löchern um die 3d-Inseln, deren Orientierung mit jeder Atomlage wechselt. Die 3d-Inseln sind statistisch auf der Oberfläche verteilt und koaleszieren unter diesen Bedingungen ($\Theta_{\text{Co}} = 1,5 \text{ ML}$, $T_{\text{Si}} = 500^\circ\text{C}$) bereits an manchen Stellen. Die längliche Form der Inseln wird durch das Verhältnis der Länge zur Breite von $3 \dots 5$ (durchschnittlich $320 \text{ \AA} : 80 \text{ \AA}$), sowie der Höhe von bis zu $15 \text{ \AA}$ beschrieben.

Für eine weitere Analyse von Abb. 3.18a wurde für jeden Punkt des Bildes der Normalenvektor zur Oberfläche bestimmt. Der Winkel zwischen lokalem und dem über das Bild gemittelten Normalenvektor ist ein Maß für die Steilheit der betreffenden Stelle. Wird die Helligkeit der Grauwerte nun proportional zu dieser Steilheit gewählt, so werden flache Bereiche dunkel dargestellt und Gebiete großer Steilheit hell (Abb. 3.18b). Man erkennt nun das Auftreten zweier verschiedener Inseltypen. Die eine Sorte ist abgeflacht und durch ein Plateau begrenzt, die andere ist spitz ausgebildet und endet nach oben in einem Grat. Beide Spezies besitzen vier Seitenfacetten, deren Steigung jeweils unterschiedlich ist, wie auch die verschiedenen Grautöne in Abb. 3.18b zeigen. Dies hat zur Folge, daß die Oberkante der spitzen Inseln nicht symmetrisch bezüglich der Grundfläche der Insel angeordnet ist, sondern azentrisch.

Beschreibung der Seitenfacetten

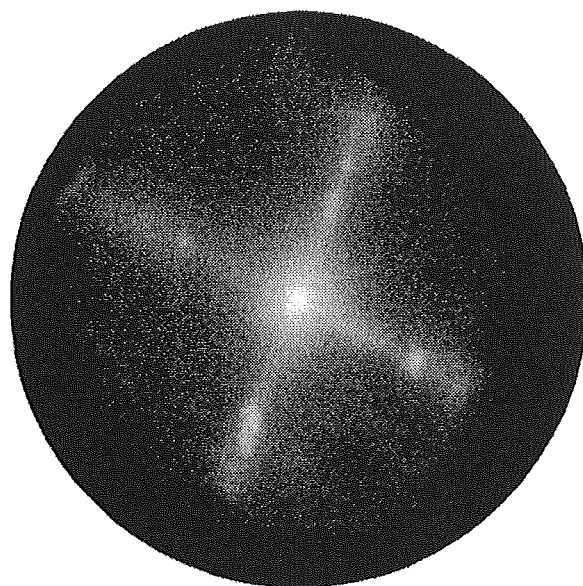
Um die Gesamtheit der Seitenfacetten aus Abb. 3.18a zu erfassen, wurden für jeden lokalen Normalenvektor der Azimutal- und Polarwinkel in einem Histogramm eingetragen (Abb. 3.18c). Die hell abgebildeten Bereiche zeigen häufig auftretende Winkel, wobei der Azimut entsprechend der realen Oberfläche gewählt ist, und der Sinus des Polarwinkels durch den Abstand vom Mittelpunkt des Histogramms gegeben ist (Bildrand $\hat{=} 90^\circ$). Um einen besseren Kontrast zwischen den häufig auftretenden Richtungen senkrecht zur Oberfläche und den für die Inseln spezifischen zu erhalten, wurde die Intensität, also die Häufigkeit, logarithmisch dargestellt.

Abbildung 3.18c gibt deutlich die Verteilung der 3d-Inseln entlang der zwei orthogonalen $\langle 110 \rangle$ -Richtungen des Substrats wieder. Die Winkelverteilung der Seitenfacetten ist in jeder Richtung jedoch sehr breit gestreut, so daß ihre Normalenvektoren als helles Band vom Mittelpunkt in die Außenbereiche hoher Winkel zu sehen sind. Dem überlagert sind auch hellere Flecken sichtbar, die auf einen Vorzugswinkelbereich der Seitenfacetten hindeuten, der zwischen 15° und 30° liegt. Dieses Merkmal ist abhängig von der gewähl-



a) Beleuchtete Aufsicht. Die Ziffern dienen als Textbezüge.

b) Differenzierte Darstellung.



c) Histogramm der Normalenvektoren

Abbildung 3.18: Dreidimensionale CoSi_2 -Inseln auf der $\text{Si}(100)$ -Oberfläche bei $\Theta_{\text{Co}} = 1,5 \text{ ML}$ und $T_{\text{Si}} = 500^\circ\text{C}$ (Balkenlänge = $100 \text{ \AA}$).

ten Bildgröße, also von der Zahl der abgebildeten Inseln. Je mehr Inseln zu solch einem Histogramm beitragen, desto homogener wird die Winkelverteilung. Betrachtet man hingegen nur eine einzelne Insel, so erhält man zwei recht deutlich getrennte Maxima bei den Winkeln, die den langen Seitenfacetten entsprechen. Die Histogrammdarstellung als Mit-

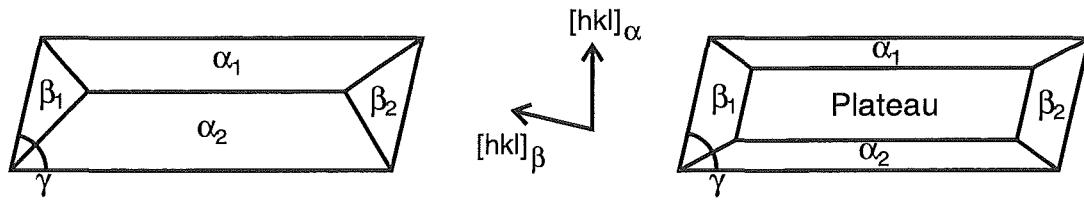


Abbildung 3.19: Schematische Darstellung der beiden Inselformen. Zur Bezeichnung der Winkel siehe Text.

telung über den gesamten Bildbereich läßt den Schluß zu, daß die Inseln trotz ähnlicher Form keine einheitliche Facettierung besitzen.

Ausgehend von der Annahme, daß es sich um CoSi_2 -Inseln der CaF_2 -Struktur handelt, lassen sich die Inseln durch Auswertung der Facettenwinkel in Hinblick auf ihre Orientierung relativ zum Substrat untersuchen. Um einen geometrischen Vergleich vornehmen zu können, sollen die Inseln zunächst durch die Einführung von Winkelbeziehungen in Abb. 3.19 formal beschrieben werden. Gezeigt sind die beiden verschiedenen Inseltypen (spitz und abgeflacht), deren lange Facetten die Winkel α_i mit der Oberfläche einschließen und die kurzen entsprechend durch β_i gekennzeichnet sind. Eine weitere Größe, die aus den RTM-Daten ersichtlich ist, kennzeichnet den Winkel γ des Parallelogramms, das die Grundfläche der Insel darstellt. Die Richtungen $[hkl]_\alpha$ und $[hkl]_\beta$ geben die Kristallrichtungen an, die senkrecht auf der Begrenzungsline der Insel in der Oberfläche liegen und von denen eine (bei $\gamma = 90^\circ$ beide) parallel zu einer der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen von $\text{Si}(100)$ liegt.

Aus Kapitel 3.1 ist bekannt, daß verschiedene Kristallorientierungen beim Wachstum von CoSi_2 auf $\text{Si}(100)$ auftreten können. Um diese aus der Geometrie der Inseln identifizieren zu können, wurden aus der CoSi_2 -Struktur für niedrig indizierte Orientierungen (hkl) diejenigen Kristallrichtungen ausgewählt, die mit der jeweiligen $[hkl]$ -Richtung Winkel im Bereich der aus den Tunnelbildern ermittelten Facettenwinkeln von $10^\circ \dots 40^\circ$ bilden (Tab. 3.4). Wenn die Inseln durch Facetten mit definierter Orientierung begrenzt werden, sollten die experimentell bestimmten Winkel mit den Werten aus der Tabelle übereinstimmen. Dabei ist für jedes Paar $[hkl]_\alpha/[hkl]_\beta$ (getrennt durch horizontale Linien) jede Kombination der Winkel α_1 , α_2 , β_1 und β_2 möglich⁵. Es ergibt sich eine Vielzahl von Möglichkeiten, zwischen denen es teilweise schwierig ist zu unterscheiden, z.B. liefert die (221)-Orientierung Winkel, die einer Kombination bei der (111)-Orientierung ähnlich sind.

Zur Auswertung der Facettenstruktur wurden Linienprofile angefertigt, die die Form

⁵Die Bezeichnungen α und β für die lange bzw. kurze Facette sind natürlich auch vertauschbar.

Tabelle 3.4: Mögliche Facettenwinkel für niedrig indizierte Orientierungen der CoSi_2 -Inseln. Bezeichnungen aus Abb. 3.19, Erklärungen im Text.

(hkl)	$[hkl]_\alpha$	$[hkl]_\beta$	α_1	α_2	β_1	β_2	γ
(100)	[010]	[001]	18,4° $\langle 310 \rangle$	18,4° $\langle 310 \rangle$	18,4° $\langle 310 \rangle$	18,4° $\langle 310 \rangle$	90°
			26,6° $\langle 210 \rangle$	26,6° $\langle 210 \rangle$	26,6° $\langle 210 \rangle$	26,6° $\langle 210 \rangle$	
	[011]	[01 $\bar{1}$]	15,8° $\langle 511 \rangle$	15,8° $\langle 511 \rangle$	15,8° $\langle 511 \rangle$	15,8° $\langle 511 \rangle$	90°
			35,3° $\langle 211 \rangle$	35,3° $\langle 211 \rangle$	35,3° $\langle 211 \rangle$	35,3° $\langle 211 \rangle$	
(110)	[0 $\bar{1}$ 0]	[001]	11,3° $\langle 320 \rangle$	11,3° $\langle 320 \rangle$	13,3° $\langle 331 \rangle$	13,3° $\langle 331 \rangle$	90°
			18,4° $\langle 210 \rangle$	18,4° $\langle 210 \rangle$	19,5° $\langle 221 \rangle$	19,5° $\langle 221 \rangle$	
					35,3° $\langle 111 \rangle$	35,3° $\langle 111 \rangle$	
(111)	[1 $\bar{2}$ 1]	[2 $\bar{1}\bar{1}$]	10,0° $\langle 233 \rangle$	11,4° $\langle 322 \rangle$	10,0° $\langle 233 \rangle$	11,4° $\langle 322 \rangle$	60°
			15,9° $\langle 122 \rangle$	19,5° $\langle 112 \rangle$	15,9° $\langle 122 \rangle$	19,5° $\langle 112 \rangle$	
			22,0° $\langle 133 \rangle$				
			35,3° $\langle 110 \rangle$				
	[1 $\bar{2}$ 1]	[10 $\bar{1}$]	10,0° $\langle 233 \rangle$	11,4° $\langle 322 \rangle$	22,2° $\langle 123 \rangle$	22,2° $\langle 322 \rangle$	90°
			15,9° $\langle 122 \rangle$	19,5° $\langle 112 \rangle$	39,2° $\langle 210 \rangle$	39,2° $\langle 210 \rangle$	
			22,0° $\langle 133 \rangle$		22,0° $\langle 133 \rangle$		
			35,3° $\langle 110 \rangle$		35,3° $\langle 110 \rangle$		
(210)	[001]	[1 $\bar{2}$ 0]	24,1° $\langle 211 \rangle$	24,1° $\langle 211 \rangle$	8,1° $\langle 310 \rangle$	18,4° $\langle 110 \rangle$	90°
(221)	[11 $\bar{4}$]	[1 $\bar{1}$ 0]	15,9° $\langle 111 \rangle$	19,5° $\langle 110 \rangle$	17,7° $\langle 211 \rangle$	11,5° $\langle 123 \rangle$	72°
(112)	[$\bar{1}$ 10]	[11 $\bar{1}$]	10,9° $\langle 123 \rangle$	10,9° $\langle 123 \rangle$	10,0° $\langle 113 \rangle$	19,5° $\langle 111 \rangle$	90°

der Inseln als Schnitt entlang der kurzen bzw. langen Achse zeigen (Abb. 3.20). Die Winkelbestimmung erfolgte stets an dem längsten ebenen Teilstück der Facette. Die gefundenen Winkel sollten mit Werten, die aus der Geometrie der CaF_2 -Struktur folgen, übereinstimmen. Die beiden oberen Kurven beschreiben die in Abb. 3.18a mit „1“ gekennzeichnete Insel. Ein Vergleich der Winkel mit den in Tab. 3.4 aufgelisteten Werten läßt eine Zuordnung zu einer (111)-orientierten Insel möglich erscheinen, deren Facetten entlang der [1 $\bar{2}$ 1] bzw. [2 $\bar{1}\bar{1}$]-Richtung der Insel liegen und die Orientierungen $\langle 122 \rangle$ ($\alpha_1=\beta_1=15,9^\circ$) und $\langle 112 \rangle$ ($\alpha_1=\beta_1=19,5^\circ$) besitzen. Der rechts in Abb. 3.20 angegebene Winkel weicht davon zwar ab, allerdings ist diese Facette offensichtlich durch mindestens zwei unterschiedliche Steigungen gekennzeichnet. Die trapezförmige Grundfläche der Insel wird zur einen Seite von zwei Linien begrenzt, die ungefähr einen Winkel $\gamma = 60^\circ$ einschließen, welches die Hypothese, es könnte sich um eine (111)-orientierte Insel handeln, stützt. Die andere Seite zeigt jedoch eine abgerundete Form, der evtl. $\gamma = 90^\circ$ zuzuordnen ist, und nicht durch diese einfachen geometrischen Überlegungen erklärt werden kann. Das Wachstum der sechszähligen $\text{CoSi}_2(111)$ -Oberfläche auf der vierzähligen

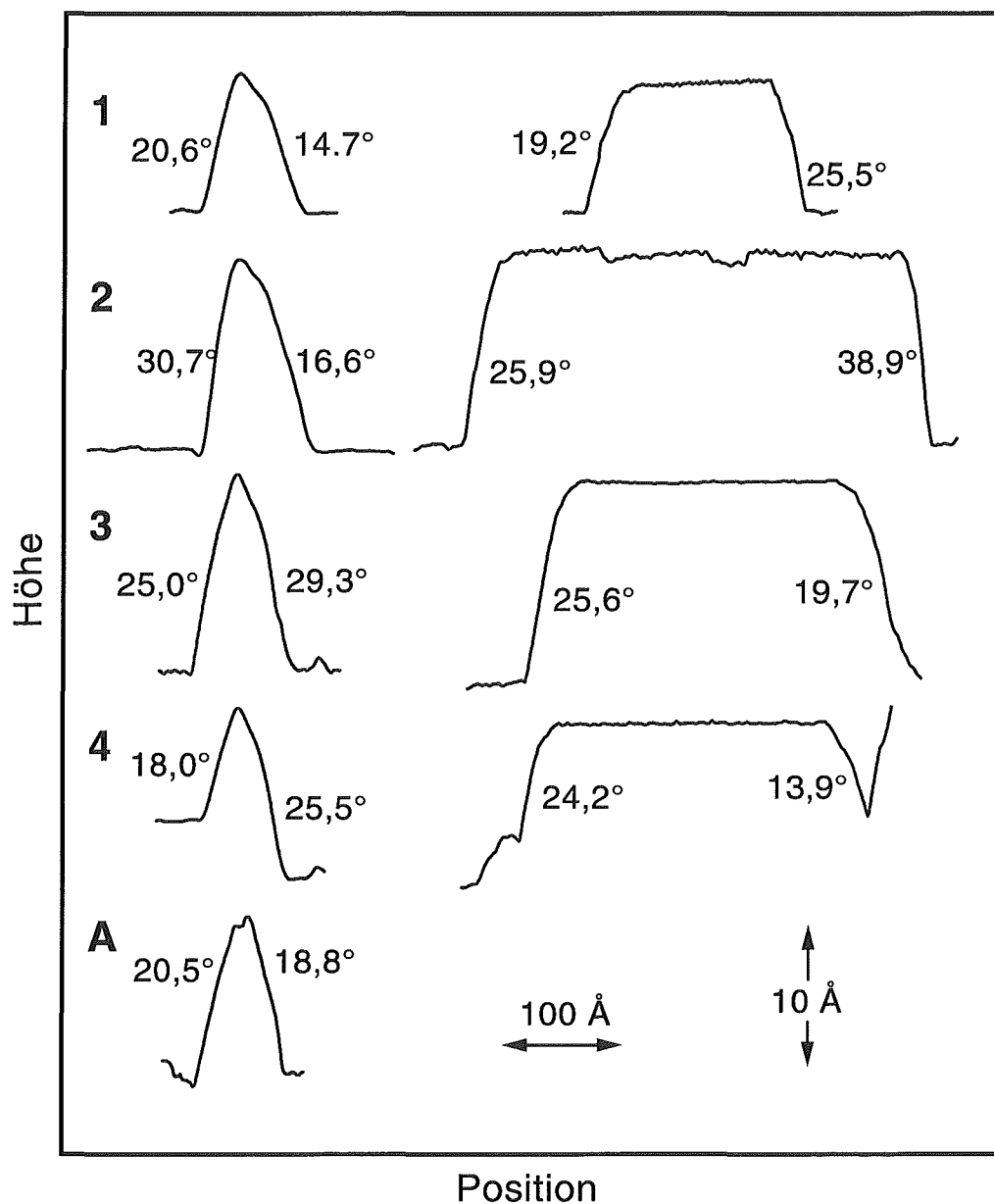


Abbildung 3.20: Linienprofile von 3d-Inseln entlang der kurzen Achse (links) und der langen Seite (rechts). Gegenüberliegende Kurven gehören jeweils zur gleichen Insel, die in Abb. 3.18a entsprechend gekennzeichnet sind. Die rechte Facette des untersten Linienprofils „A“ ist in Abb. 3.21b in atomarer Auflösung gezeigt.

$\text{Si}(100)$ -Oberfläche sollte außerdem in drei azimuthalen Orientierungen der Inseln resultieren, die jeweils um 60° zueinander gedreht auftreten. Dies ist jedoch niemals beobachtet worden.

Die Winkel der anderen abgebildeten Linienprofile können meist nur teilweise den Winkeln aus Tab. 3.4 zugeordnet werden. Oft sind Unstimmigkeiten zu erkennen, die kei-

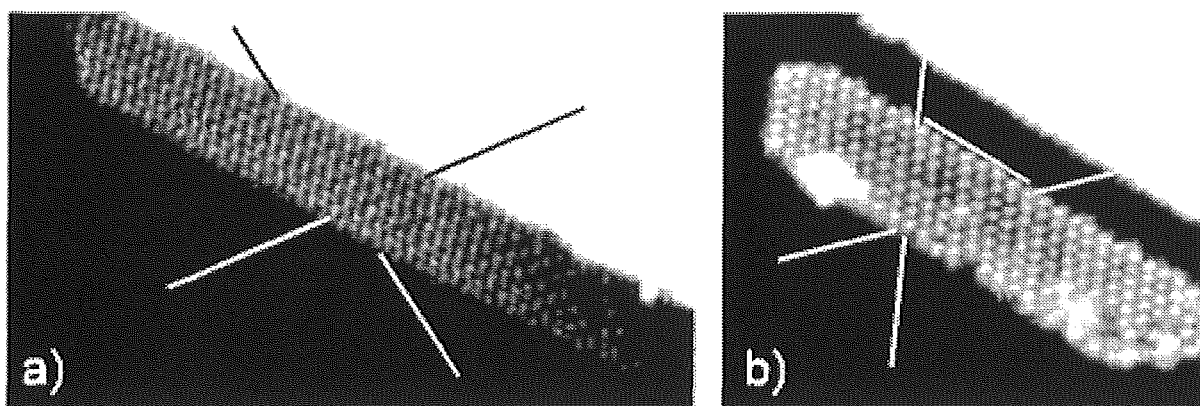


Abbildung 3.21: Atomar aufgelöste Seitenfacetten zweier CoSi₂-Inseln. a) Facette mit quadratischer Einheitszelle ($a'=4,6 \text{ \AA}$, rechte Facette der in Abb. 3.18a mit „5“ gekennzeichneten Insel), b) Facette mit hexagonaler Struktur ($a'=7,5 \text{ \AA}$).

ne eindeutige Aussage zulassen. Zum einen kann die Unsicherheit der Winkelbestimmung durch Eich- und Untergrundabzugsfehler ($\pm 2^\circ$) als Grund dafür aufgeführt werden, liegen doch die Winkel der möglichen Facetten dicht beisammen. Andererseits kann man vermuten, daß die Inseln unter diesen Wachstumsbedingungen noch keine ideal begrenzten Kristallite darstellen, so daß ihre Seiten nicht vollständig planar sind. Dies wird auch durch die Linienprofile bestätigt. Die unebene Form im oberen Teil der Profile in Abb. 3.20 links läßt ebenfalls darauf schließen, daß die Inseln nicht die in Abb. 3.19 gezeigt ideale Form besitzen.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Facettenorientierung ist gegeben, wenn es gelingt, die Inseleiten atomar aufzulösen. Dies war in wenigen Fällen möglich, von denen Abb. 3.21 zwei zeigt. Die rechte Facette der in Abb. 3.18a mit „5“ markierten Insel ist in Abb. 3.21a zu sehen. Sie besitzt eine quadratische Struktur mit den dort eingezeichneten Richtungen der Einheitszelle, die relativ zur Oberkante der Insel um ca. 30° gedreht ist. Diese Struktur entzieht sich einer Zuordnung zu einer Facettenrichtung gemäß Tab. 3.4, da die Atomabstände von $4,6 \text{ \AA}$ sich nicht mit der CoSi₂-Struktur decken und die aufgrund der Linienprofile identifizierte $\langle 122 \rangle$ -Richtung keine quadratische Einheitszelle besitzt.

Auch die in Abb. 3.21b gezeigte hexagonale Facettenstruktur kann nicht mit Bestimmtheit zugeordnet werden. Die Atomabstände ($7,5 \text{ \AA}$) entsprechen zwar einer (2×2) -rekonstruierten (111)-Fläche der CoSi₂-Struktur ($a' = a/\sqrt{2} = 3,8 \text{ \AA}$), die Auswertung der Facettenwinkel kann jedoch keine Zuordnung gemäß Tabelle 3.4 liefern ($\alpha_1=21^\circ$, $\alpha_2=19^\circ$ [in Abb. 3.21b gezeigt], $\beta_1=30^\circ$, $\beta_2=28^\circ$, siehe auch Abb. 3.20, Linienprofil „A“). Somit kann es sich bei den gezeigten Strukturen auch um rekonstruierte Flächen

handeln, wodurch die Anzahl der möglichen Zuordnungen noch vergrößert wird. Die Annahme niedrig indizierter Flächen als Inselfacetten scheint jedoch durch die kleinen Atomabstände gerechtfertigt.

Bei den spitz ausgeführten Inseln scheint es sich also um verschieden orientierte CoSi_2 -Inseln zu handeln, wie bereits in der Literatur ausgeführt wurde [Bulle-Lieuwma 1988, Yalisove 1988, Jiminez 1990]. Die Zuordnung zu einzelnen Orientierungen erweist sich jedoch aus verschiedenen Gründen als recht schwierig und beinhaltet teilweise Widersprüche. Eventuell ist die Facettenvielfalt aber auch Ausdruck verschiedener Wachstumsstadien einer Orientierung, wie in Kapitel 3.7 näher diskutiert wird.

Struktur des Inselplateaus

Untersucht man den anderen Inseltyp, der durch ein Plateau abgeschlossen wird, genauer, so gelingt es durch Abbildung der atomaren Struktur des Plateaus auch die epitaktische Relation der CoSi_2 -Insel zu identifizieren. In Abb. 3.22 ist eine hochaufgelöste RTM-Aufnahme der Oberseite einer fünf Lagen hohen Insel gezeigt. Eingezeichnet ist auch die Einheitszelle des periodischen Gitters, das im Mittel erkennbar ist. Auf das Phänomen, daß nur etwa jeder zweite Gitterplatz hell abgebildet wird, soll gleich eingegangen werden. Die Dimensionen der Einheitszelle betragen $(5,5 \text{ \AA})^2$, in guter Übereinstimmung mit der Gitterkonstanten des CoSi_2 ($a=5,4 \text{ \AA}$). Da es sich um eine quadratische Zelle handelt, deren Seiten entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen des Substrats liegen, kann geschlossen werden, daß eine (100)-orientierte Insel vorliegt, deren oberste Lage jedoch rekonstruiert sein muß, wenn man die ideale Terminierung in Abb. 3.3 betrachtet. Danach ist die Seitenlänge der Einheitszelle für die C-Oberfläche $a/\sqrt{2}$ und für die S-Oberfläche $a/2$.

Das Oberflächengitter aus Abb. 3.22 spiegelt also eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Rekonstruktion im Falle der Co-terminierten Oberfläche wider und ist als (2×2) -rekonstruiert bei Si-Terminierung zu bezeichnen. Da sich die Angabe jedoch immer auf die Volumenstruktur bezieht, wird letztere ebenfalls $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Struktur genannt. Aufgrund der Gitteranordnung kann also die Art der Rekonstruktion bestimmt werden, nicht aber die Terminierung, die durch die uneinheitliche Abbildung der Gitterplätze ohnehin nicht homogen zu sein scheint. Auf $\text{CoSi}_2(100)$ sind sowohl für die C-Oberfläche als auch für die S-

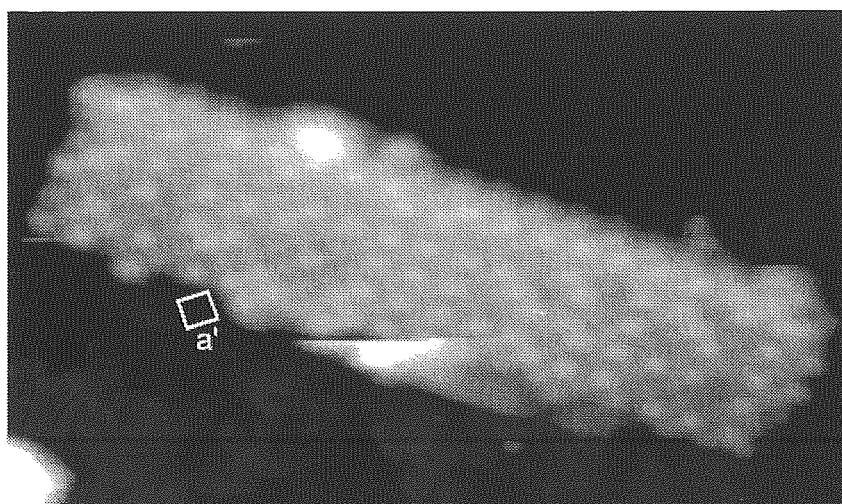


Abbildung 3.22: Hochaufgelöste, abgeflachte CoSi_2 -Insel bei $\Theta_{\text{Co}}=1,5 \text{ ML}$ und $T_{\text{Si}}=500^\circ\text{C}$. Das Oberflächengitter entspricht einer (100)-Orientierung, eingezeichnet ist die Einheitszelle ($a'=5,5 \text{ \AA}$). Tunnelparameter: $U_{\text{Probe}} = +1,2 \text{ V}$, $I = 200 \text{ pA}$.

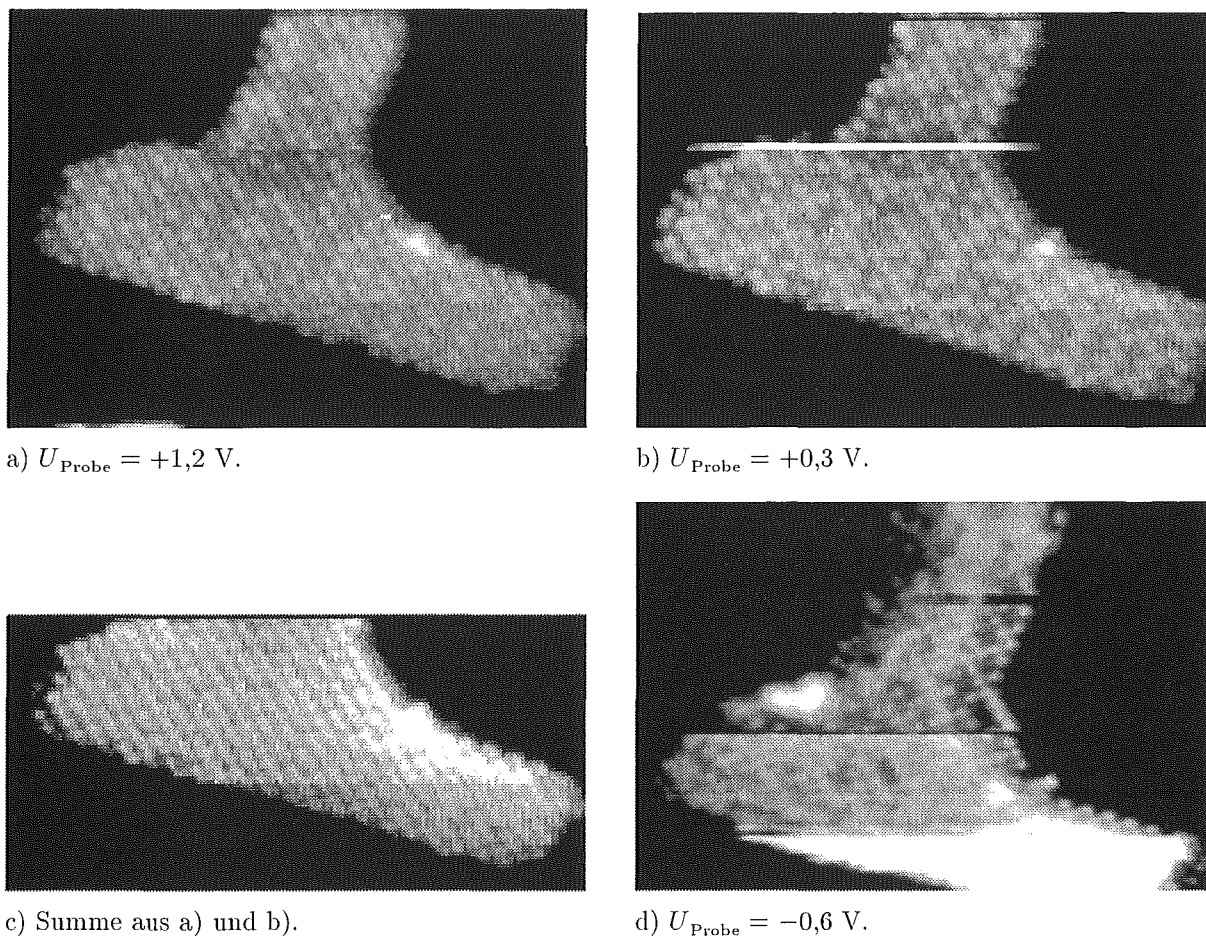


Abbildung 3.23: Hochaufgelöste Aufnahmen der „T“-förmigen Insel aus Abb. 3.18a. Die Bilder entstanden bei unterschiedlichen Tunnelspannungen ($I = 150 \text{ pA}$).

Oberfläche ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-Rekonstruktionen gefunden worden [Yalisove 1988, Stalder 1992a], die beide von Si-Atomen, also uniatomar gebildet werden.

Diese direkte Zuordnung der Orientierung der Insel kann durch die Auswertung der Seitenfacettenwinkel nicht vollständig bestätigt werden. Zwar handelt es sich um eine symmetrische Facettenanordnung ($\alpha_1 = \beta_1 \approx 20^\circ$, $\alpha_2 = \beta_2 \approx 24^\circ$), die bei der (100)-Orientierung nach Tab. 3.4 auch möglich ist, der größere Winkel weicht aber um $\approx 2,6^\circ$ vom idealen Wert $26,6^\circ$ ab.

Ein weiteres hochaufgelöstes Plateau einer (100)-orientierten Insel zeigt Abb. 3.23. Es handelt sich um die Insel mit der charakteristischen Form eines umgedrehten „T“ in Abb. 3.18a, die durch Koaleszenz zweier Inseln entstanden ist. Auch hier ist die gleiche ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-Rekonstruktion erkennbar, und es sind auch wieder einige Gitterplätze hell abgebildet. Wählt man nun bei der Bildaufnahme verschiedene Tunnelspannungen, so

erreicht man bei $U_{\text{Probe}} = +0,3 \text{ V}$ (Abb. 3.23b) eine Kontraständerung zu Abb. 3.23a bei $U_{\text{Probe}} = +1,2 \text{ V}$. Bei dieser Technik wurde jede Rasterzeile sechsmal durchlaufen, wobei jedesmal eine andere Spannung vom Steuerprogramm eingestellt wurde. Es sind Bilder beider Polaritäten für die Werte $U_{\text{Probe}} = \pm 0,3 \text{ V} / \pm 0,6 \text{ V} / \pm 0,9 \text{ V} / \pm 1,2 \text{ V} / \pm 1,5 \text{ V} / \pm 1,8 \text{ V}$ ($I = 150 \text{ pA}$) aufgenommen worden, so daß für die negativen Spannungen der Bildbereich erneut abgerastert werden mußte.

Abb. 3.23c zeigt die Summe der Bilder aus a) und b), die nun jeden Gitterplatz auf dem Plateau gleich hell erscheinen läßt. Somit ist sicher, daß sich beim Übergang von $U_{\text{Probe}} = +1,2 \text{ V}$ zu $U_{\text{Probe}} = +0,3 \text{ V}$ eine Kontrastumkehr vollzieht und somit komplementäre Gitterplätze abgebildet werden. Alle bei negativen Probenspannungen aufgenommenen Bilder, von denen eines in Abb. 3.23d ($U_{\text{Probe}} = -0,6 \text{ V}$) stellvertretend gezeigt ist, zeigen die gleichen Gitterplätze hell wie in Abb. 3.23b, wenn auch mit etwas weniger Kontrast. Das in Abb. 3.22 gezeigte Inselplateau ist mit $U_{\text{Probe}} = +1,2 \text{ V}$ aufgenommen worden und zeigt somit die gleichen Merkmale wie in Abb. 3.23a. Obwohl, wie soeben hier gezeigt, das Aussehen tunneltunnelmikroskopischer Bilder empfindlich von der elektronischen Struktur der Oberfläche abhängt, kann mit einiger Gewißheit davon ausgegangen werden, daß es sich bei den mit verschiedenen Kontrasten abgebildeten Gitterplätzen um Atompositionen der Inseloberfläche handelt. Zum einen sind die zum Tunnelprozeß beitragenden Orbitale meistens am Atom lokalisiert, andererseits liegt es nahe, die Positionen verschiedener elektronischer Struktur mit den beiden Atomsorten in Verbindung zu bringen, die auf der Oberfläche vorhanden sind, nämlich Co und Si. Eine mögliche Zuordnung wird in Kapitel 3.7 diskutiert. Für beide Fälle der Abb. 3.23a und b) wurde eine Korrugation zwischen hellen und dunklen Atome des Plateaus von ca. $0,4 \text{ \AA}$ mit dem Rastertunnelmikroskop bestimmt. Daraus kann man schließen, daß sich beide Atomsorten koplanar in der Oberfläche befinden, sonst wäre dem elektronisch bedingten Kontrast ein Höhenunterschied überlagert.

Auch frühere RTM-Untersuchungen der $\text{CoSi}_2(100)$ -Rekonstruktionen zeigten eine nicht vollständig ausgebildete $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Struktur, die jedoch als rein Si-terminiert angesehen wird [Stalder 1992a]. In Abb. 3.23 ist jedoch deutlich eine Mischung beider Atomsorten – vorbehaltlich ihrer Zuordnung – zu erkennen. Diese ist nicht geordnet, sondern hat ein eher statistisches Erscheinungsbild. Eine solche Struktur stellt auch keine geordnete Oberfläche oder Rekonstruktion im Sinne strenger Periodizität dar, würde also auch keine LEED-Interferenzen ausreichender Intensität bewirken, wie sie Grundlage für die o.g. Bestimmungen waren. Unter den hier gezeigten Bedingungen war schon wegen der geringen Fläche der (100)-Inseln kein LEED-Signal von ihnen zu erwarten, es wurde eine $(2 \times 1)/(1 \times 2)$ -Struktur des Substrats mit recht viel Untergrund und Streifigkeit entlang den $\langle 10 \rangle$ -Richtungen beobachtet, ähnlich wie bei der auf Seite 96 beschriebenen

$(2 \times n)$ -Rekonstruktion. Ob es sich bei der hier abgebildeten Struktur um die C- oder die S-Oberfläche der CoSi_2 -(100)-Oberfläche oder um eine Übergangsphase zwischen beiden handelt, vermag man anhand dieser Daten nicht zu entscheiden.

Zusammenfassend können die 3d-Inseln von CoSi_2 auf $\text{Si}(100)$ wie folgt beschrieben werden. Sie wachsen in länglicher Form in $\langle 110 \rangle$ -Richtungen des Substrats und besitzen Seitenfacetten verschiedener Kristallrichtungen mit Winkeln zur Oberfläche zwischen 10° und 40° . Bei der abgeflachten Inselsorte handelt es sich um (100)-orientierte Inseln, deren Oberflächengitter eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Rekonstruktion zeigt. Dieses Gitter scheint mit einem ungeordneten Gemisch von Co- und Si-Atomen besetzt zu sein und läßt keine Beugungsreflexe bei LEED erwarten.

3.5.5 Wachstum kodeponierter Schichten

Nachdem die Wachstumsverhältnisse bei der Deposition von reinem Co auf die Si(100)-Oberfläche vorgestellt worden sind, soll nun auf die Ergebnisse eingegangen werden, die die Schichtbildung durch die Kodeposition von Co und Si beschreiben. Dazu zeigt Abb. 3.24 die mit einer Gesamtmenge $\Theta_{\Sigma} \sim 1$ ML bei $T_{\text{Si}} = 500^{\circ}\text{C}$ belegte Si(100)-Oberfläche mit verschiedenen Mengenverhältnissen Co:Si. Bei einem kleinen Co-Anteil von 11% in (a) werden die schon in Abschnitt 3.5.2 beschriebenen 2d-Inseln gebildet, die teilweise eine CoSi_2 -ähnliche Struktur besitzen sollten und zum anderen Teil aus dem Überschuß-Si der Deposition bestehen. Wird der Co-Anteil auf 25% vergrößert, bilden sich bereits 3d-Inseln (Abb. 3.24b), analog der Deposition ohne Si, bei der das 3d-Wachstum bei ca. 0,2 ML einsetzt. Das zusätzlich angebotene Si verhindert also die Bildung von 3d-Inseln nicht, sondern dient als Quelle für das in den Inseln zur Reaktion zu CoSi_2 nötige Si. Dies wird evident durch das Fehlen der bei reiner Co-Deposition (RDE) charakteristischen Löcher im Substrat, aus dem in diesem Fall kein Massentransport nötig ist. Weiterhin zeigt auch hier die Existenz der 2d-Inseln die Analogie zur RDE.

Die Temperaturabhängigkeit der Inselbildung verdeutlicht Abb. 3.25 am Beispiel einer Oberfläche, die mit insgesamt 2 ML einer nominellen Stöchiometrie von 25% Co und 75% Si bedeckt ist. Qualitativ ergeben sich keine Unterschiede, es sind wiederum 2d- und

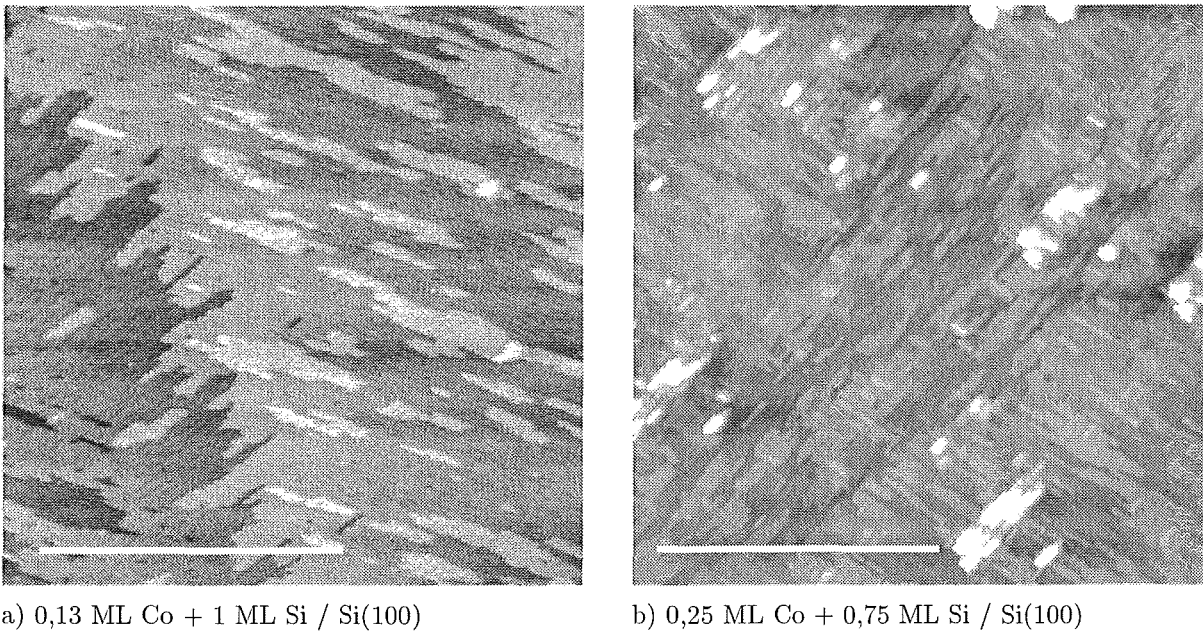


Abbildung 3.24: Zur Stöchiometrieabhängigkeit der Oberflächenmorphologie bei Kodeposition von Co und Si ($\Theta_{\Sigma} = 1$ ML, $T_{\text{Si}} = 500^{\circ}\text{C}$). Balkenlänge = 1000 Å.

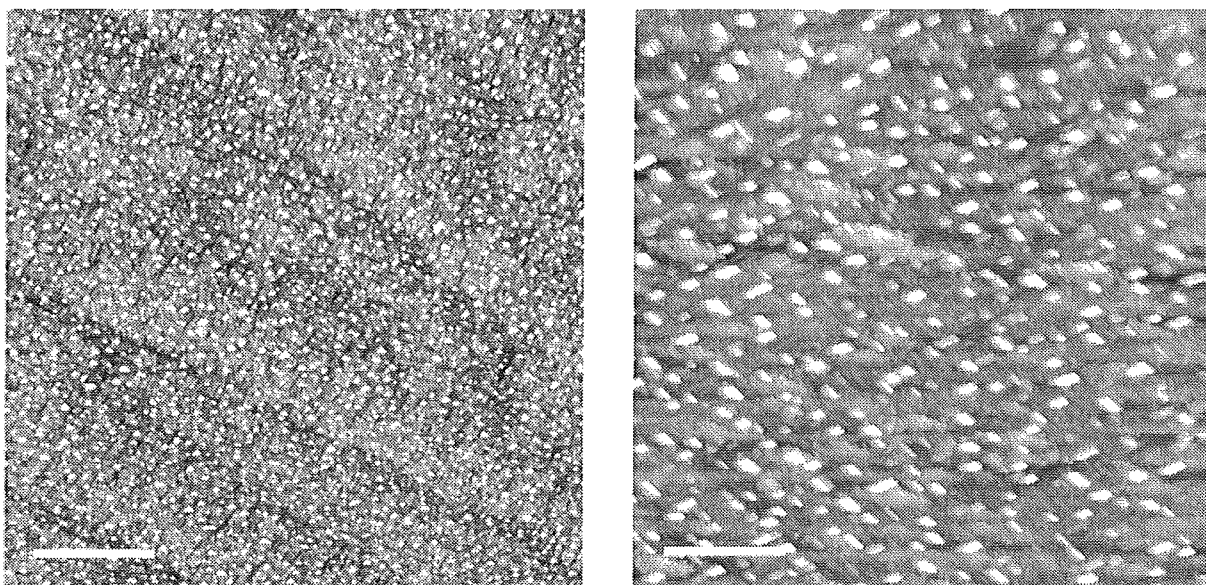
a) $T_{\text{Si}} = 400^\circ\text{C}$, $n_x = 1,3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ b) $T_{\text{Si}} = 500^\circ\text{C}$, $n_x = 1,4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$

Abbildung 3.25: Zur Temperaturabhängigkeit der CoSi_2 -Inseldichte n_x bei Kodeposition von Co und Si ($\Theta_\Sigma = 2 \text{ ML}$, 25% Co + 75% Si). Balkenlänge = 1000 Å.

3d-Inseln sichtbar. Deutlich erkennbar ist jedoch der Effekt der unterschiedlichen Diffusionslängen der Adatome, der für $T_{\text{Si}} = 400^\circ\text{C}$ (a) in einer 10 mal höheren Inseldichte als bei $T_{\text{Si}} = 500^\circ\text{C}$ (b) resultiert. Diese Tendenz ist zwar generell erkennbar, jedoch sind die Werte auch abhängig von der nominellen Stöchiometrie und von der Gesamtbedeckung, so daß man kein einheitliches Bild dieser Abhängigkeiten erhält.

Die Entwicklung der Oberflächenmorphologie hin zu höheren Bedeckungen ist in Abb. 3.26 dargestellt. Die Situation bei niedrigen Bedeckungen (a, $\Theta_\Sigma = 2 \text{ ML} \hat{=} 0,5 \text{ ML Co} + 1,5 \text{ ML Si}$) ist dem Fall reiner Co-Bedeckung durch die Ausbildung zwei- und dreidimensionaler Inseln mit den gleichen Merkmalen sehr ähnlich. Die Inseldichte und die Größe der 3d-Inseln entspricht in etwa den Werten für den Fall, in dem die gleiche Menge Co alleine aufgebracht wurde ($\Theta_{\text{Co}} = 0,5 \text{ ML}$). Wie schon in Abb. 3.24 deutlich wurde, wird das Aussehen der Oberfläche also primär durch die absolute Menge Co bestimmt. Mit fortschreitender Bedeckung wachsen die Inseln weiter in Größe und Zahl und haben schließlich das Aussehen langer Stangen. Das weitere Wachstum mancher Inseln wird verhindert, indem sie auf eine senkrecht zu ihnen gelegene Insel treffen. Parallel zueinander verlaufene stangenförmige Inseln koaleszieren schließlich in Agglomeraten (Abb. 3.26d), in denen durch die verschiedenen Epitaxierelationen der Einzelinseln keine einheitliche Orientierung vorliegt. Die beiden ursprünglichen, vom Substrat vorgegebenen Wachstumsrichtungen parallel zur Oberfläche werden beibehalten.

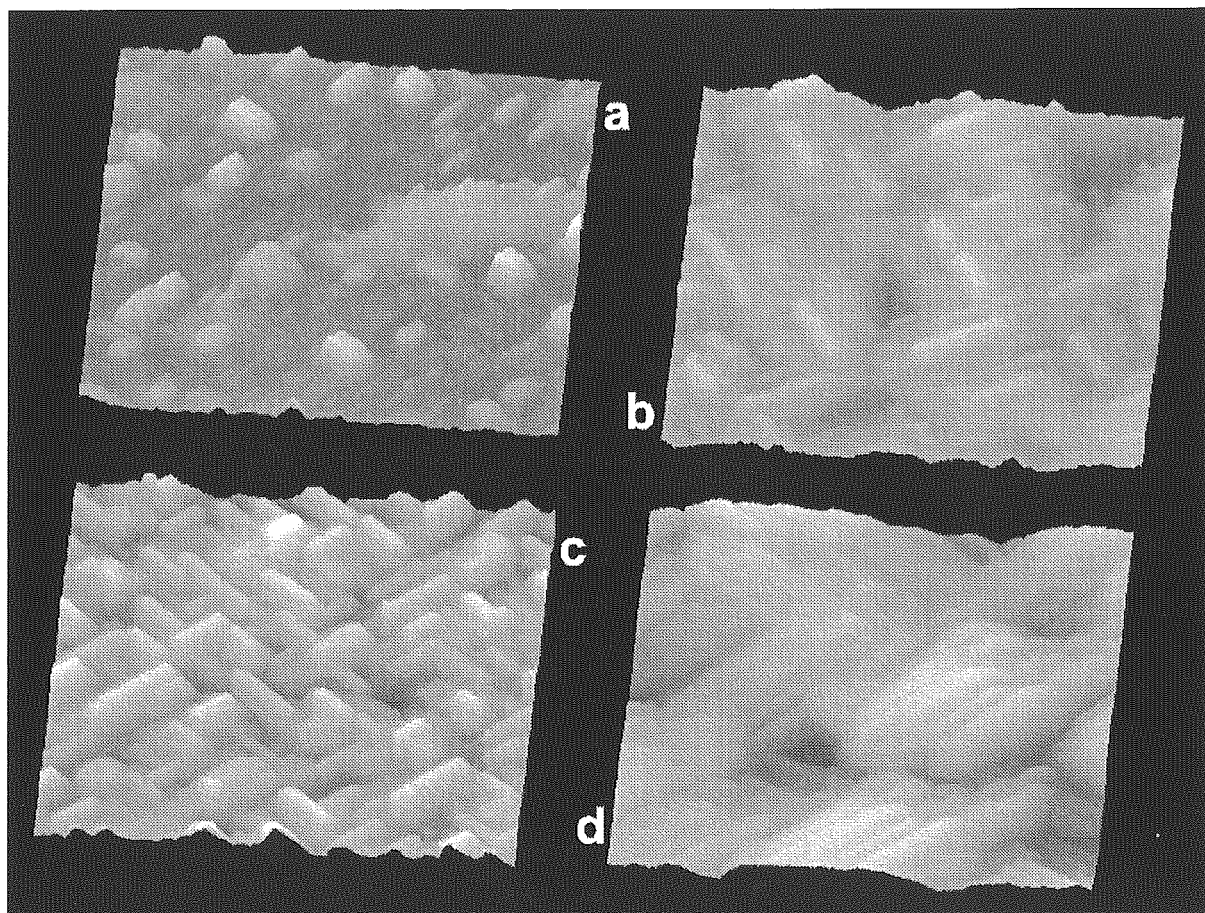


Abbildung 3.26: Bedeckungsabhängige Entwicklung der Oberflächengestalt bei Deposition von 25% Co und 75% Si bei $T_{\text{Si}} = 500^\circ\text{C}$. a) $\Theta_{\Sigma} = 2 \text{ ML} \hat{=} 2,7 \text{ \AA}$, b) $\Theta_{\Sigma} = 5 \text{ ML} \hat{=} 6,7 \text{ \AA}$, c) $\Theta_{\Sigma} = 10 \text{ ML} \hat{=} 13,4 \text{ \AA}$, d) $\Theta_{\Sigma} = 30 \text{ ML} \hat{=} 40,2 \text{ \AA}$. (Bildgröße = $(1600 \text{ \AA})^2$).

RBS-Messungen

Zur Untersuchung der epitaktischen Relationen zwischen Substrat und CoSi₂-Schichten wurden von B. Holländer am Institut für Schicht- und Ionentechnik des Forschungszentrums Jülich RBS-Messungen an einigen Proben durchgeführt. Dabei wurde die Rückstreurrate der unter definierten Winkeln mit $E_{\text{kin}} = 1,4 \text{ MeV}$ einfallenden He-Ionen in Abhängigkeit der Verlustenergie gemessen. Entspricht der gewählte Winkel einer niedrig indizierten Kristallrichtung, so kommt es zur Ionengitterführung (engl. *channeling*), bei der die Rückstreurrate aufgrund der Kanalisierung der einfallenden Ionen drastisch absinkt. Setzt man die Channeling-Rückstreurrate mit derjenigen in Beziehung, die bei Inzidenz unter einem zufällig (engl. *random*) gewählten Winkel gemessen wird, so gelangt man zur minimalen Ausbeute (engl. *minimum yield*)

$$\chi_{\text{min}} = \frac{\text{Channeling-Rückstreurrate}}{\text{Random-Rückstreurrate}}$$

als Maß für die Kristallqualität der untersuchten Schicht (vgl. S. 73).

Bei zwei der vier untersuchten Proben konnte kein Channeling-Effekt nachgewiesen werden, der Vergleich von Random- und Channeling-Spektrum zeigt keine Reduktion der Rückstreurrate durch die Geometrie der Co-Atomanordnung. Somit liegt keine Vorzugsorientierung in eine der drei überprüften Richtungen innerhalb der CoSi₂-Schicht vor.

Bei den anderen beiden untersuchten Proben wurden jedoch Channeling-Effekte gefunden. In Abb. 3.27 ist sowohl die Meßkurve für den zufälligen Ioneneinfall, als auch die für die [100]-Channeling-Richtung eingezeichnet. Der Energiebereich $< 0,8 \text{ MeV}$ ist das Signal des Si-Substrats mit dem beim Channeling charakteristischen Oberflächenpeak, der durch Streuung der Primärionen an den obersten Atomlagen verursacht wird. Im rechten Teil ist das Rückstreumaximum von Co zu sehen und die für Sauerstoff charakteristische Erhöhung bei ca. $0,52 \text{ MeV}$ ist eine Folge des Probentransfers. In den eingesetzten Diagrammen ist jeweils der Bereich des Co-Maximums für die drei Hauptsymmetrierichtungen [100], [110] und [111] gezeigt. Der Rückgang der Ionenausbeute ist deutlich für alle Richtungen zu erkennen, χ_{min} liegt zwischen 60% und 70%. Für solche dünnen Schichten ist auch nicht ein sehr niedriger Wert von χ_{min} , wie er für Volumenmaterial gefunden wird, zu erwarten, da der Anteil des Oberflächenpeaks eine vergleichsweise große Rolle spielt. Für diese Schicht kann also mit Gewißheit zumindest von einer Vorzugsorientierung in [100]-Richtung gesprochen werden, da alle bei der (100)-Orientierung möglichen Richtungen etwa gleiche Werte von χ_{min} lieferten. Ein ähnliches Ergebnis ergab die 13 Å dicke Schicht, die bei $T_{\text{Si}} = 400^\circ\text{C}$ entstanden ist.

Die Ionenstreuungsergebnisse bestätigen das Ergebnis, daß es sich bei dem deponierten Material nicht um einkristalline CoSi₂-Schichten handelt, sondern um Silizidcluster ver-

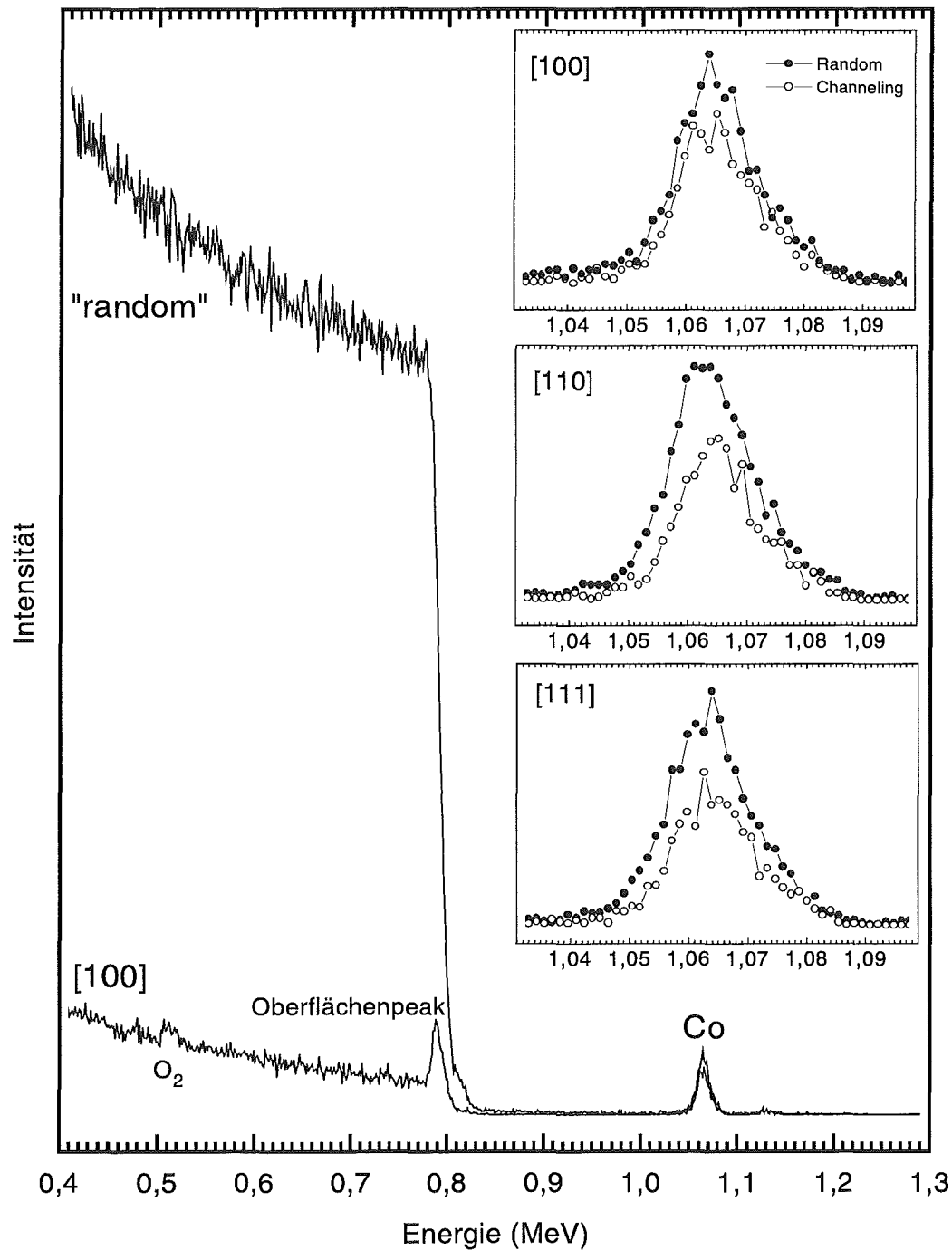


Abbildung 3.27: RBS-Spektren von CoSi_2 -Schichten auf $\text{Si}(100)$ ($\Theta_\Sigma = 40^\circ$, 25% Co + 75% Si, $T_{\text{Si}} = 500^\circ\text{C}$, $E_p = 1,4$ MeV). Die Detailbilder zeigen für alle drei Richtungen einen geringen Channeling-Effekt mit $\chi_{\text{min}} = 60\% \dots 70\%$.

schiedener Orientierung. Allerdings kann bei zwei Proben eine präferentielle Epitaxie in der in praxi gewünschten (100)-Orientierung gefunden werden.

Rauhigkeit der Schichten

Abb. 3.26 zeigt neben der Clusterbildung bei hohen Bedeckungen auch eine Aufrauhung der Oberfläche mit zunehmender Schichtdicke, die bei Wachstumsprozessen dieser Art allgemein zu erwarten ist. Als Maß für die Rauhigkeit senkrecht zur Oberfläche kann die Funktion

$$\sigma(t) = \sqrt{\langle (h(\vec{r}, t) - \langle h(\vec{r}, t) \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle h^2(\vec{r}, t) \rangle - \langle h(\vec{r}, t) \rangle^2} \quad (3.4)$$

dienen, die im Englischen *surface width* genannt wird. Die Funktion $h(\vec{r}, t)$ ist die Höhe eines Punktes über der Oberfläche am Ort $\vec{r}$, und die Mittelung $\langle \rangle$ wird über den gesamten Oberflächenbereich durchgeführt. Die Zeit t ist bei konstanter Depositionsrate proportional zur Bedeckung D . Solange die laterale Ausdehnung der charakteristischen Skala kleiner bleibt als der betrachtete Ausschnitt der Oberfläche, gilt für die Schichtdickenabhängigkeit

$$\sigma \sim D^\beta \quad (3.5)$$

mit dem Rauhigkeitsexponenten β . Im einfachen Fall der unkorrelierten Zufallsdeposition, bei der kein Interlagentransport stattfindet, erhält man $\beta = 0,5$, größere Werte entsprächen einem Netto-Materialtransport in höhere Lagen, kleinere Werte weisen auf flaches Wachstum hin.

Die Auswertung der RTM-Aufnahmen in Hinblick auf die Rauhigkeit σ gemäß Gl. 3.4 ergibt für die in Abb. 3.26 gezeigten CoSi₂-Schichten eine Abhängigkeit, die in Abb. 3.28 dargestellt ist. Aus der Steigung der doppellogarithmischen Auftragung $\sigma = f(D)$ ermittelt man einen Wert von $\beta = 0,66$. Dies ist also ein quantitatives Ergebnis für die Tendenz zum dreidimensionalen Wachstum durch Massentransport in höhere Lagen. Darüber hinaus sagen Monte-Carlo-Simulationen des heteroepitaktischen verspannten Wachstums, die eine Spannungsreduktion durch 3d-Inselbildung nahelegen, einen Rauhigkeitsexponenten von 0,7 voraus [Šmilauer 1995], in Übereinstimmung mit den hier vorgestellten Experimenten.

Eine Sinusförmige Schicht der Amplitude A besitzt die Rauhigkeit $\sigma = A/\sqrt{2}$ und repräsentiert den Fall $D = A$, in dem sich die Schicht gerade schließt. Wird dies als Näherung für die CoSi₂-Schichten benutzt, so gibt die gestrichelte Linie in Abb. 3.28 die Grenze an, jenseits der die Schicht geschlossen ist. Dies ist für Bedeckungen $\gtrsim 10$ ML erfüllt, die Schicht beginnt, sich zu schließen und das Substrat ist dann vollständig bedeckt. Die Dicke der geschlossenen Schicht läßt sich dann näherungsweise durch die Beziehung $D - \sqrt{2}\sigma$ abschätzen. Für kleinere Bedeckungen sorgen die 3d-Inseln für eine Rauhigkeit, die über der mittleren Bedeckung liegt.

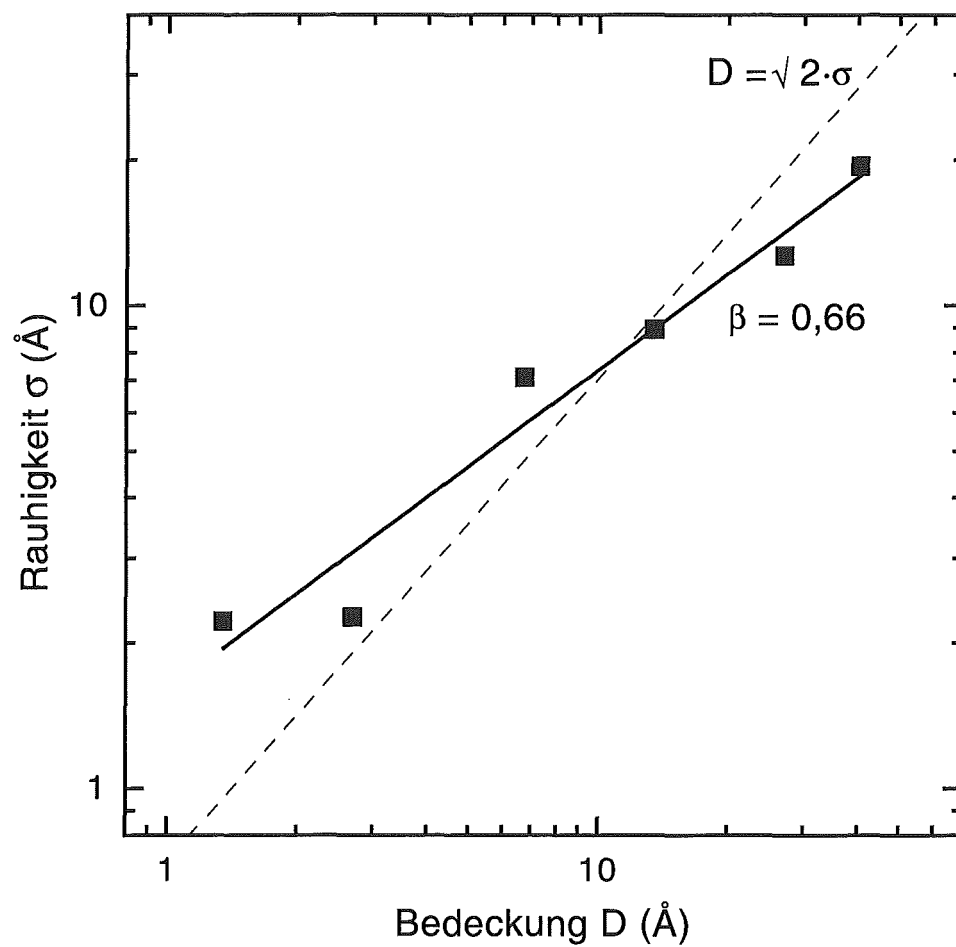


Abbildung 3.28: Rauhigkeit σ gemäß Gl. 3.4 als Funktion der Bedeckung D für MBE-präparierte CoSi_2 -Schichten. Die durchgezogene Linie ist die an die Datenpunkte angepaßte Gerade nach Gl. 3.5.

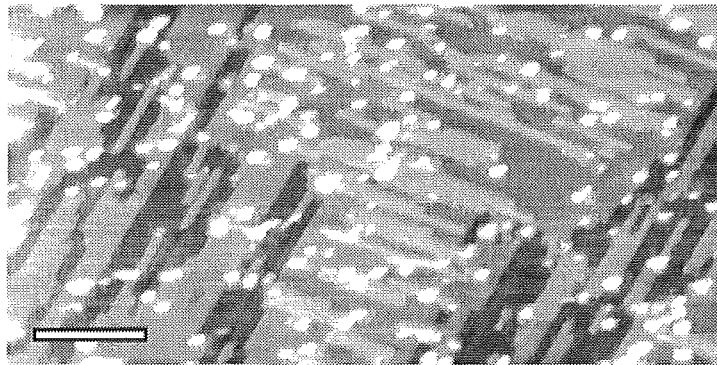
3.6 Beeinflussung der Nukleation durch As

Nachdem die Nukleation und das Wachstum von CoSi_2 -Inseln bzw. -Schichten beschrieben wurde und im Fall höherer Bedeckung eine starke Aufrauhung der Oberfläche durch Clusterbildung festzustellen war, soll nun im Hinblick auf die Manipulierung der Wachstumsbedingungen für die Allotaxie (s. Kap. 3.2.2), deren MBE-Schritt ja hier gewählt wurde, der Einfluß von As untersucht werden. Schon mehrfach wurde As erfolgreich beim epitaktischen Wachstum von Halbleitern eingesetzt [Köhler 1992, Voigtländer 1993, Horn-von Hoegen 1995], so daß es auch beim System $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ sinnvoll erscheint, diese Möglichkeit zur Wachstumsmanipulation zu untersuchen. Doch zunächst gilt es, die Ausgangssituation, also die As-bedeckte $\text{Si}(100)$ -Oberfläche, zu charakterisieren, um dann das Wachstum des nachfolgend aufgetragenen Materials zu beschreiben.

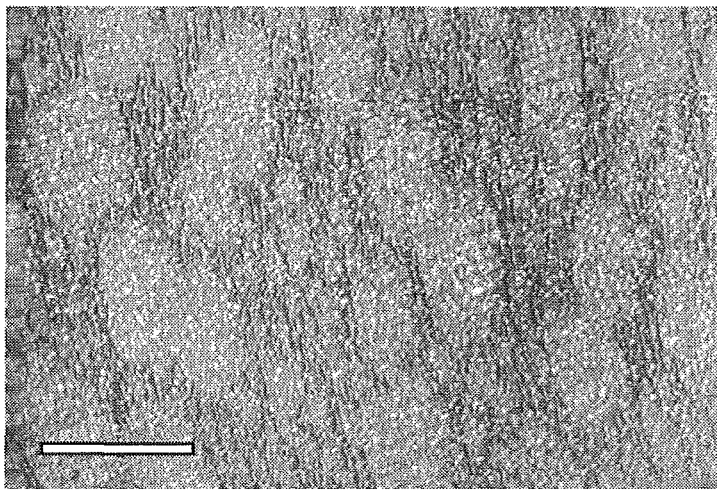
3.6.1 Adsorption von As auf $\text{Si}(100)$

Setzt man die $\text{Si}(100)$ -Oberfläche dem As_4 -Fluß des Verdampfers aus, so erhält man bei Substrattemperaturen zwischen 300°C und 700°C eine Sättigungsbelegung von 1 ML [Ohno 1990]. Die As-Atome bilden dabei ähnlich der Si-Oberfläche durch Dimerbildung eine (2×1) -Rekonstruktion, die das Substrat lückenlos bedeckt und es dadurch chemisch passiviert. Dabei kann sowohl der Fall eintreten, in dem die As-Reihen wie in der Si-Homoepitaxie senkrecht auf den vorhandenen Si-Dimerreihen angeordnet sind, als auch die Situation, in der As-Atome die oberste Si-Lage ersetzen und sich eine zur ursprünglichen Oberfläche parallele As-Reihenstruktur ergibt [Becker 1988]. Welche der beide Möglichkeiten eintritt oder vorherrschend ist, hängt empfindlich von der angewandten Präparationsmethode ab. Dazu wurde von Bringans et al. eine detaillierte Studie mit LEED und STM durchgeführt, in der durch Variation der Prozeßparameter (As-Partialdruck, Substrattemperatur, zeitliche Reihenfolge von Depositions- und Heizschritten) die eine oder andere Adsorptionsspezies favorisiert wurde [Bringans 1991]. Die bei den hier vorgestellten Experimenten verwendete Methode ($p_{\text{As}} \geq 5 \cdot 10^{-9}$ mbar, $T_{\text{Si}} = 500^\circ\text{C}$, Deposition auf temperierte Oberfläche) ergab hauptsächlich die parallele As-Terminierung durch Substitution der obersten Si-Atome.

Dieser Adsorptionsmechanismus hat eine Aufrauhung der Oberfläche aufgrund des Materialtransports zur Folge [Jusko 1992]. Die durch As substituierten Si-Atome oder -Dimere bilden Inseln, die ihrerseits wieder As-terminiert sind. Die Struktur der Oberfläche zeigt Abb. 3.29 in zwei verschiedenen Vergrößerungen. Es sind vier Höhenniveaus zu erkennen, von denen das oberste nur gering, wahrscheinlich durch As-Dimere, besetzt ist. Die Inseln bestehen aus Dimerreihen, die teilweise seitlich aus ihnen herausragen oder



a) Balkenlänge = 100 Å.



b) Balkenlänge = 1000 Å.

Abbildung 3.29: RTM-Aufnahmen der As-bedeckten Si(100)-Oberfläche.

auch allein auftreten.

Im Fall der Heteroepitaxie von Ge auf Si(100) vermittelt der Einsatz von 1 ML As glattes, defektfreies Wachstum für $\Theta_{\text{Ge}} \leq 12$ ML, wobei die sonst auftretenden 3d-Inseln nicht sichtbar sind (Frank-van der Merwe-Wachstum statt Stranski-Krastanov-Wachstum) [Köhler 1992]. Dies kann durch reduzierte Oberflächendiffusion aufgrund der As-Lage erklärt werden, die mit zusätzlichen Nukleationszentren verbunden ist und die Bildung von 3d-Inseln verhindert.

Die soeben beschriebene As-terminierte Oberfläche soll nun als Ausgangspunkt für die weiteren Experimente dienen, in denen CoSi₂-Schichten durch MBE auf die mit As vorbelegte Si(100)-Oberfläche abgeschieden wurden.

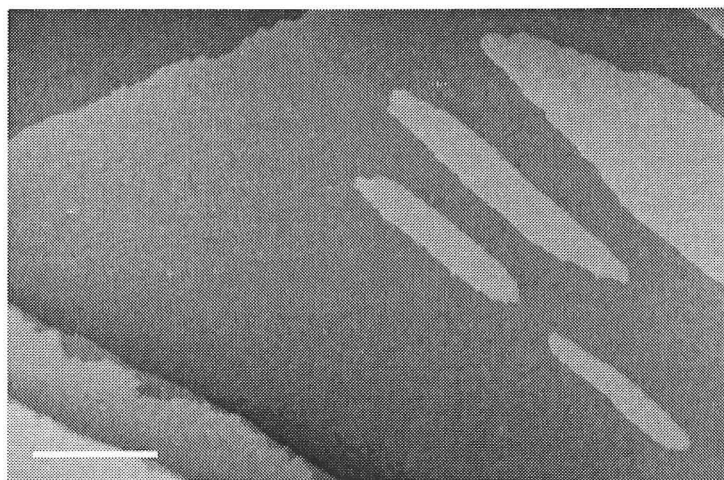
3.6.2 Effekt von As auf CoSi_2 -Schichten

Am Beispiel der Bedeckung von $\Theta_\Sigma = 1$ ML zeigt Abb. 3.30 eindrucksvoll die Wirkung einer voradsorbierten Lage As. Bei einer Temperatur $T_{\text{Si}} = 600^\circ\text{C}$ bilden sich auf der reinen $\text{Si}(100)$ -Oberfläche bei dieser Bedeckung noch keine 3d-Inseln, es sind lediglich vereinzelt große 2d-Inseln auf großen Terrassen erkennbar (a). Dies ändert sich drastisch bei der Anwesenheit von As, welches nun eine Nukleation von 3d-Inseln ermöglicht, die in ihrer Form den schon bekannten CoSi_2 -Inseln gleich sind (b). Zwischen den Inseln ähnelt die Oberfläche sehr dem rein As-bedeckten Substrat, ob sich zusätzlich 2d-Inseln wie im Fall ohne As bilden, kann wegen dieser unregelmäßigen Struktur nicht beurteilt werden. Die As-terminierte Oberfläche scheint auch hier die Oberflächendiffusion zu reduzieren und so für eine erhöhte Nukleationswahrscheinlichkeit für mobile Adatome zu sorgen.

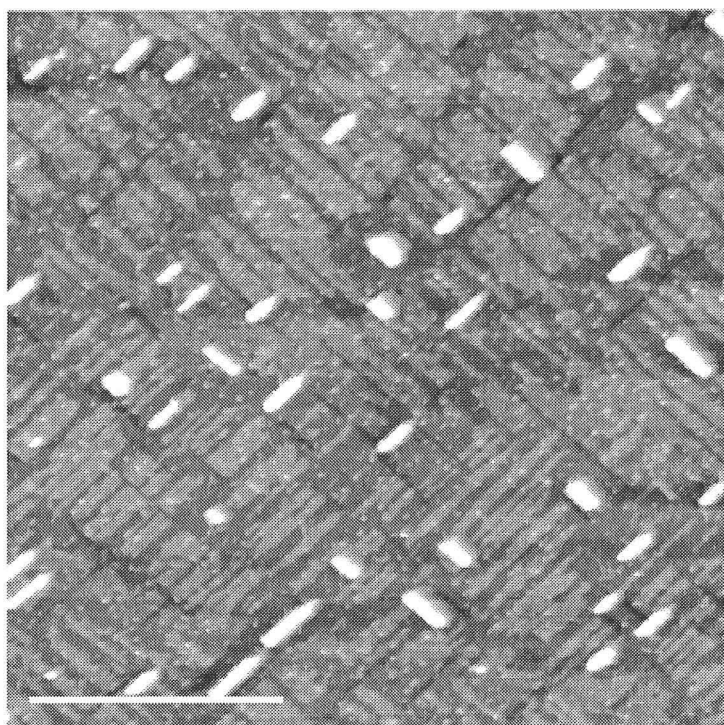
Für höhere Bedeckungen erhält man ebenfalls eine starke Beeinflussung des Wachstums durch As (Abb. 3.31). Die Dichte der Cluster, die durch Zusammenwachsen der stangenförmigen 3d-Inseln entstehen, wird um den Faktor 30 vergrößert, wenn As voradsorbiert wurde. Ihre Form und Orthogonalität bleibt erhalten, die Längenskala wird allerdings geändert. Dies drückt sich auch in der Rauigkeit aus, die in diesem Fall um den Faktor 3 kleiner wird.

Den Verlauf der Insel- oder Clusterdichte n_x mit der Gesamtbedeckung Θ_Σ zeigt Abb. 3.32. Nach einem Ansteigen von n_x bis ca. $13 \text{ \AA}$ durch Nukleation sorgt die Koaleszenz der 3d-Inseln zu Clustern für eine Abnahme hin zu größeren Bedeckungen. Dies ist dann auch mit einer Vergrößerung der Cluster und damit der Rauigkeit verbunden. Bei höheren Bedeckungen lassen sich einzelne stangenförmige Inseln innerhalb der Agglomerate nicht mehr erkennen. In diesem Bereich wird dann die Dichte dieser Cluster auf der Oberfläche ausgewertet. Im Übergangsbereich kommt es dadurch leicht zu Unterscheidungsproblemen. Die Surfactant-Wirkung des As äußert sich in der Erhöhung der Inseldichte um einen Faktor 6 (bei $13 \text{ \AA}$) bis 30 (bei $40 \text{ \AA}$) und sollte sich entsprechend der beobachteten Tendenz bei größeren Bedeckungen noch stärker bemerkbar machen.

Die Werte für die Rauigkeit σ , die die Auswertung der As-bedeckten Proben ergaben, sind zusammen mit den schon aus Abb. 3.28 bekannten Daten für die nicht-As-terminierte Oberfläche in Abb. 3.33 eingezeichnet. Die schon angedeutete Tendenz zur reduzierten Rauigkeit ist deutlich sichtbar, auch wenn die Daten recht breit um die Ausgleichsgerade streuen. Diese ergibt einen Rauigkeitsexponenten gemäß Gl. 3.5 von $\beta = 0,2$ mit der Folgerung, daß sich die Neigung zum 3d-Wachstum in ein flacheres Wachstum kehrt, in dem ein Massentransport in höhere Lagen nicht mehr überwiegt. In der Anfangsphase des Wachstums kann die Oberfläche jedoch nicht befriedigend durch dieses Gesetz beschrieben werden, da die Rauigkeit aufgrund der As-Bedeckung in diesem Bereich nicht zu vernachlässigen ist.

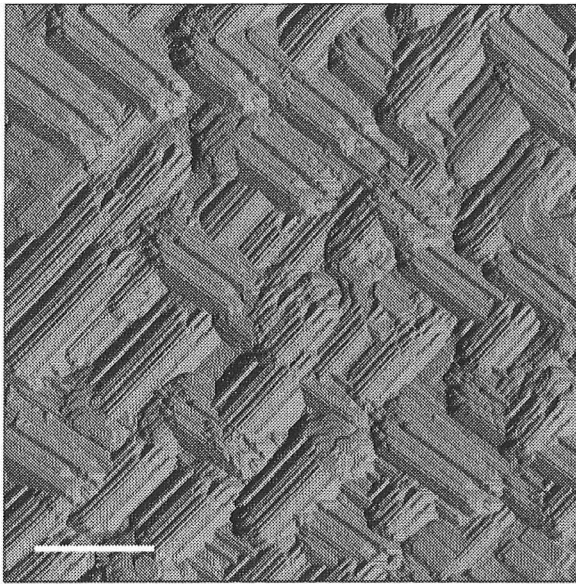


a) Ohne voradsorbiertes As.

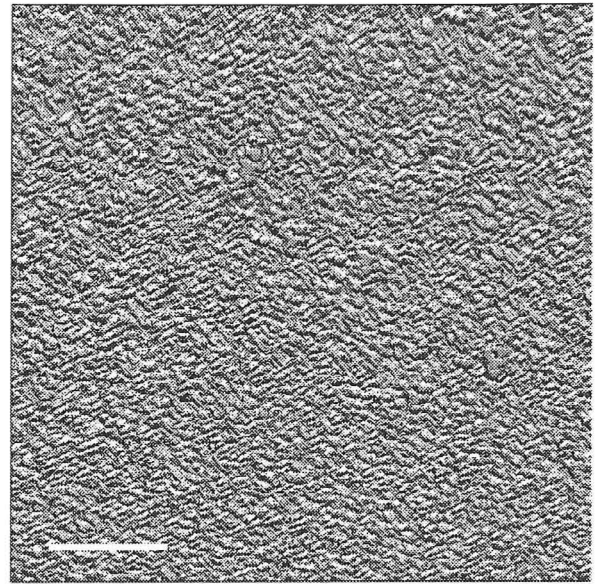


b) Mit voradsorbiertem As.

Abbildung 3.30: Effekt von As als Surfactant ($\Theta_{\text{As}} = 1 \text{ ML}$, 25% Co + 75% Si / Si(100), $T_{\text{Si}} = 600^\circ\text{C}$).
Balkenlänge = 1000 Å.



a) Ohne voradsorbiertes As.



b) Mit voradsorbiertem As.

Abbildung 3.31: Effekt von As als Surfactant ($\Theta_{\Sigma} = 40 \text{ \AA}$, 25% Co + 75% Si / $\text{Si}(100)$, $T_{\text{Si}} = 500^\circ\text{C}$). Balkenlänge = $1000 \text{ \AA}$.

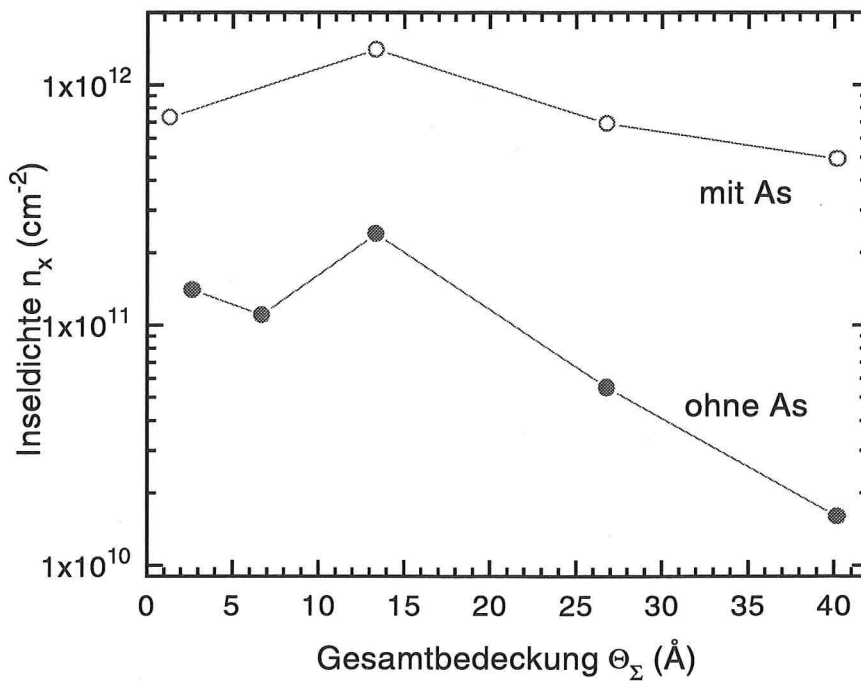


Abbildung 3.32: Abhängigkeit der Inseldichte n_x von der Gesamtbedeckung Θ_{Σ} für kodeponierte CoSi_2 -Schichten auf der reinen und der As-bedeckten $\text{Si}(100)$ -Oberfläche ($T_{\text{Si}} = 500^\circ\text{C}$).

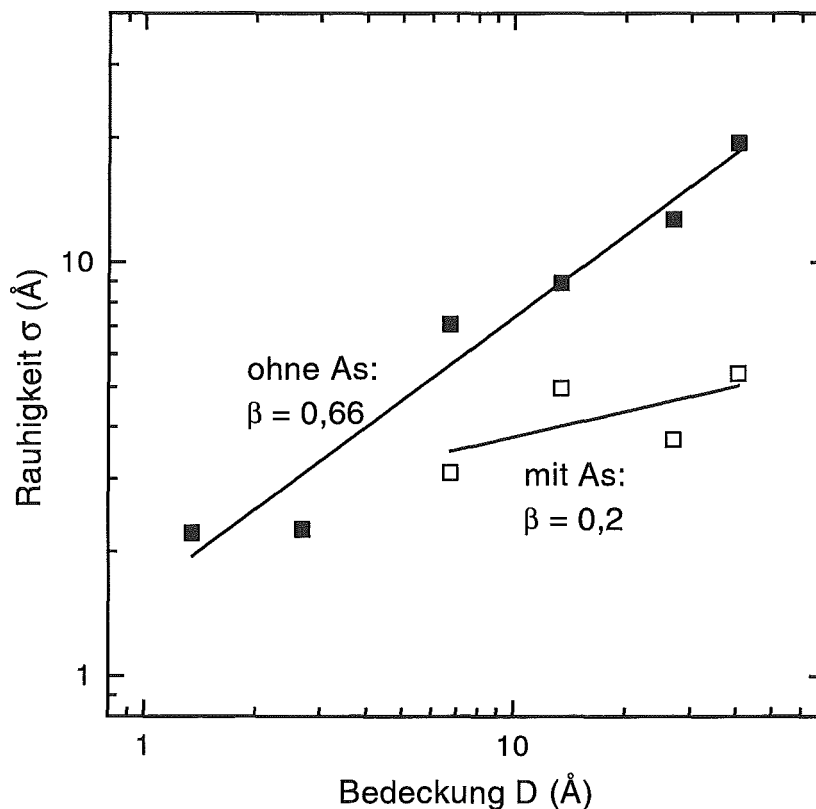


Abbildung 3.33: Rauhigkeit σ gemäß Gl. 3.4 als Funktion der Bedeckung D für MBE-präparierte CoSi_2 -Schichten (vgl. Abb. 3.28). Gezeigt ist der Vergleich mit der As-vorbelegten Oberfläche.

Es konnte somit gezeigt werden, daß As im Fall der Kodeposition von Co und Si auf die Si(100)-Oberfläche als Surfactant wirkt. Dies macht sich durch eine erhöhte In-seldichte bemerkbar, verbunden mit einer reduzierten Rauhigkeit, deren Exponent auf ein flacheres Wachstums hindeutet. Ein Grund für diesen Effekt kann in der verminder-ten Oberflächendiffusion gesehen werden, die durch die As-Belegung induziert wird. Das RTM liefert zwar keinen direkten Beweis für die Segregation des As an die Oberfläche als weiteres Charakteristikum für Surfactants, die drastische Änderung der Oberflächen-morphologie noch bei 40 Å Gesamtbedeckung schließt jedoch einen starken Einbau der As-Atome in die Schicht aus.

3.7 Diskussion der Ergebnisse

Die Vorstellung der experimentellen Resultate, die mit dem Rastertunnelmikroskop über die Nukleation von CoSi₂ auf Si(100) gewonnen wurden, hat eine Reihe interessanter Phänomene aufgezeigt. Diese sollen nun in Hinblick auf ihre Beziehung zu bekannten Daten untersucht und ihre Bedeutung für das Verständnis des Wachstums von Silizidschichten diskutiert werden.

Co-induzierte Rekonstruktion

Die in Abschnitt 3.5.1 besprochene Co-induzierte Rekonstruktion der Si(100)-Oberfläche ist in ähnlicher Form schon bei Ni-Adsorption mit RTM gefunden worden [Niehus 1988]. Bereits der Kontakt der Probe mit Ni-haltigem Edelstahl führt zu einer (2×8)-Anordnung der Oberfläche, die der in Abb. 3.12 gezeigten sehr ähnlich ist. Die Autoren erhalten die Rekonstruktion durch Deposition von 1...5% Ni bei Raumtemperatur und anschließendem kurzen Heizen auf 1200°C. Der Ordnungsgrad dieser Struktur ist höher als bei der Co-induzierten, zu sehen einerseits an den RTM-Bildern, aber auch durch das Auftreten des charakteristischen LEED-Beugungsbildes. Es wird ein Modell angegeben, nach dem die Dimerreihenabschnitte getrennt sind durch eine Folge von einem fehlenden Dimer, einem einzelnen Dimer und zwei weiteren Dimerdefekten.

Dies entspricht einer Breite der Defektgräben von ca. 15 Å mit einer gegenüber der reinen Si(100)-Oberfläche erhöhten Defektdichte. Die Gräben zwischen den Co-induzierten Dimerreihenabschnitten sind lediglich bis zu 10 Å breit und führen durch ihre unregelmäßige Struktur nicht zur Ausbildung eines charakteristischen LEED-Bildes. In Abb. 3.12d sind in den Gräben zusätzliche Atome oder Dimere als helle Punkte sichtbar, die auf eine Struktur mit einem abgespaltenen Dimer wie im Fall mit Ni hindeuten könnte. Die beiden Rekonstruktionen sind somit zwar nicht identisch, aber sehr ähnlich. Vom chemischen Standpunkt aus ist dieses Verhalten nicht verwunderlich, da Co und Ni unmittelbare Nachbarn in der vierten Periode des Periodensystems sind. Es kann angenommen werden, daß andere Übergangsmetalle ein ähnliches Verhalten auf der Si(100)-Oberfläche zeigen.

Bei der Ni-Adsorption detektierten Niehus et al. mit dem RTM keine Adatome auf der Oberfläche, während die hellen Punkte in Abb. 3.12 auch als Co-Atome interpretiert werden können. Ihre Zahl ist jedoch kleiner als die nominelle Bedeckung von 1%, so daß man von verschiedenen Adsorptionsplätzen ausgehen müßte. Daten aus SEXAFS-Messungen favorisieren für die Co-Adsorption bei Raumtemperatur und kleinen Bedeckungen den vierfach koordinierten Muldenplatz an der Oberfläche [Meyerheim 1991]. Unter der Voraussetzung, daß so adsorbierte Co-Atome mit dem RTM vom Substrat zu unterscheiden

sind, kann dieses Ergebnis nicht bestätigt werden.

Der Entstehungsmechanismus, der für die quasigeordnete Überstruktur verantwortlich ist, kann nicht definitiv benannt werden; durch die Analogie von Ni- und Co-induzierter Rekonstruktion kann aber auf gleiche Vorgänge geschlossen werden. Niehus et al. erwähnen die Möglichkeit einer Beeinflussung der Si-Oberflächenatome durch eine Gitterverzerrung aufgrund eingebauter Ni-Atome. Dies erscheint auch für Co-Atome wahrscheinlich, da sie im Si-Volumen den Adamanthan-Zwischengitterplatz (Abb. 3.4) besetzen [Meyerheim 1991]. Eine bedeckungs- und damit verspannungsbedingte Änderung der Überstrukturperiodizität ist jedoch in den hier besprochenen Experimenten nicht gefunden worden. Ein Beispiel für eine solche deformationsinduzierte Rekonstruktion ist das System Ge/Si(100) [Köhler 1992]. Bei einer Bedeckung mit 1 ML bilden die Ge-Atome eine (2×12) -Anordnung, die mit steigender Bedeckung weiter verspannt wird und bei 2,3 ML eine (2×8) -Rekonstruktion erreicht. Im Submonolagenbereich wird jedoch keine Rekonstruktion beobachtet. Ein anderes Beispiel für eine $(2 \times n)$ -Rekonstruktion auf Si(100) ist bei der Bi-Adsorption gefunden worden [Park 1994]. Hier wurde ebenfalls eine Abhängigkeit der Periode n von der Bi-Bedeckung festgestellt, wobei Werte von n zwischen 5 und 12 beobachtet wurden. Auch hier wird das Phänomen dem Spannungsabbau entlang der Bi-Dimerreihen zugeschrieben, der zu Fehlreihen, Versetzungen und Fehlstellen führt.

Die Defektkanäle bei Si(100):Ni sind kürzlich auf die Wechselwirkung untersucht worden, die für die geordnete Struktur verantwortlich sind [Zandvliet 1995]. Die Defektreihen (Gräben) unterliegen einer abstoßenden langreichweitigen Wechselwirkung, die sich quadratisch mit dem Abstand abschwächt, und die Dimerdefekte benachbarter Dimerreihen werden von einer attraktiven kurzreichweitigen Wechselwirkung in einer solch kettenartigen Struktur geordnet. Wiederum kann vermutet werden, daß diese Beobachtungen auch für die Co-Rekonstruktion gültig ist.

Bildung zweidimensionaler Inseln

Die Bildung zweidimensionaler Inseln wird auch bei der RDE von Co auf Si(111) gefunden [Bennett 1993]. Auch hier ist die dreieckige Form dieser Inseln ähnlich wie die der homoepitaktisch gewachsenen. Die Autoren folgern aus den Daten für die nominelle Co-Bedeckung und der Fläche der Inseln, daß es sich um CoSi_2 -Inseln handeln muß, falls das Co mit einer Bilage Si reagiert. Auf der Si(111)-Oberfläche findet jedoch schon eine Reaktion zu CoSi_2 bei Raumtemperatur statt, so daß man bei der Depositionstemperatur von 320°C sicherlich die Bildung von CoSi_2 voraussetzen kann. Man müßte wohl auch hier umgekehrt schließen, daß somit eine Reaktion des Co mit zwei Lagen Si stattfinden muß.

Die Ursache der höheren Reaktivität der Si(111)-Oberfläche kann darin liegen, daß

mehr oberflächennahe Atome pro Flächeneinheit zur Verfügung stehen als bei der (100)-Oberfläche. Die (111)(1×1)-Oberfläche ist durch eine Doppellage Si-Atome terminiert, in der der Einzellenabstand nur $0,78 \text{ \AA}$ beträgt. Dadurch stehen mit $2 \times 7,83 \cdot 10^{14} \text{ Atome/cm}^{-2} = 1,57 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^{-2}$ mehr als doppelt so viele Atome zur Reaktion zur Verfügung als bei der $\text{Si}(100)$ -Oberfläche ($6,78 \cdot 10^{14} \text{ Atome/cm}^{-2}$, genauer Faktor: 2,3). Durch die Existenz der Bilage sind bei der (111)-Fläche keine Platzwechsel- oder Diffusionsvorgänge zur Silizidbildung nötig, während die Co-Atome auf $\text{Si}(100)$ nur durch Besetzen von Zwischengitterplätzen oder Substitution in eine CoSi_2 -ähnliche Konfiguration wechseln können.

Die Form der 2d-Inseln, die den Si-Inseln auf $\text{Si}(100)$ ähnlich ist, und deren strukturelle Übereinstimmung mit dem Substrat (Abb. 3.12c, 3.14) spricht für einen großen Si-Anteil innerhalb der Insel. Die Dimerreihenbildung und die dadurch anisotrope Anlagerungswahrscheinlichkeit an den Inselrändern sind Si-spezifisch und für eine reine Co-Insel nicht zu erwarten. Ob die Co-Atome sich teilweise innerhalb der Inseln befinden oder Zwischengitterplätze unterhalb der Insel eingenommen haben ist aufgrund der tunnelmikroskopischen Daten nicht zu entscheiden. Es sprechen jedoch einige Gründe für die Annahme, daß sich die Co-Atome zur Silizidbildung unterhalb der Si-Oberflächenlage befindet. Zum einen ist ein Kontrast zwischen Si- und Co-Atomen auf den 2d-Inseln mit dem RTM nie erkennbar, woraus auch im Fall $\text{Ni/Si}(100)$ gefolgert wurde, daß die Metalatome ins Volumen eingebaut werden [Niehus 1988]. Außerdem wurde die Besetzung von interstitiellen Plätzen auch für $\text{Co/Si}(100)$ nachgewiesen [Meyerheim 1991] und erscheint dadurch auch bei den hier gezeigten 2d-Inseln plausibel. Ein weiterer Hinweis resultiert aus der Kristallstruktur von CoSi_2 , die in [100]-Richtung aus abwechselnden Co- und Si-Lagen besteht, eine gemischte Lage existiert nicht. Wenn die Insel nur aus Si besteht, so sollte die darunter liegende Atomlage also Co sein.

Die Experimente kodeponierter Submonolagenbedeckungen unterstützen die Annahme, daß die „sichtbaren“ 2d-Inseln aus Si-Atomen bzw. -Dimeren bestehen. Die zusätzliche Si-Anlagerung läßt keinen strukturellen Unterschied zu den Inseln erkennen, die durch reine Co-Deposition entstanden sind (Abb. 3.14, 3.24a). Die Co-Atome könnten sich dann zu CoSi_2 -Inseln nukleiert in der Lage unterhalb der 2d-Inseln befinden.

Wachstum dreidimensionaler Inseln

Die Bildung der dreidimensionalen Inseln bei der Co-Bedeckung von $\Theta_{\text{Co}} \gtrsim 0,2 \text{ ML}$ soll zunächst auch in Zusammenhang mit der $\text{Si}(111)$ -Oberfläche betrachtet werden. Hier wird erst bei $\Theta_{\text{Co}} = 0,47 \text{ ML}$ ($T_{\text{Si}} = 320^\circ\text{C}$) eine beginnende Nukleation in der zweiten Lage beobachtet und 2 ML aufgebrachtes Material ergeben eine „Multilagenstruktur“ [Bennett

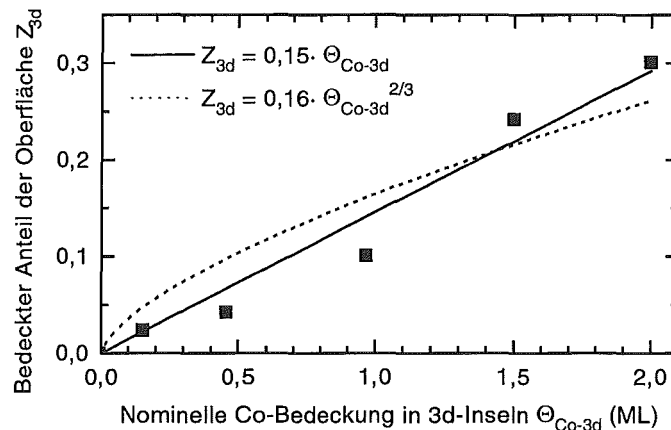


Abbildung 3.34: Zur Abhängigkeit der Inselgrundfläche von der in den 3d-Inseln enthaltenen Co-Menge.

1993]. Anders als bei der Si(100)-Oberfläche ist die Tendenz zu 3d-Inseln nicht so stark ausgeprägt. Außerdem wird die Koexistenz zweier qualitativ verschiedener Inseltypen nicht beobachtet; die mehrlagigen Inseln haben die gleiche Form wie die monoatomar hohen. Es werden allerdings auch Löcher im Substrat gefunden, die auch für hier auf einen Materialtransport in die CoSi₂-Inseln hindeuten.

Die längliche Form der 3d-CoSi₂-Inseln auf Si(100) ist vermutlich eine Folge der Verspannungen aufgrund der Gitterfehlanpassung von -1,2%, die durch diese Anisotropie minimiert werden. Tersoff und Tromp zeigten durch allgemeine energetische Betrachtungen, daß ein Übergang von einer symmetrischen zu einer länglichen Inselform wegen der Optimierung der elastischen Relaxation ein generelles Merkmal für verspanntes Wachstum ist [Tersoff 1993]. Auch die CoSi₂-Inseln sind unterhalb einer kritischen Größe (ca. 20 Å Kantenlänge, 2 Lagen hoch) symmetrisch und beginnen erst danach, bevorzugt in die eine oder andere zufällig gewählte $\langle 110 \rangle$ -Richtung zu wachsen. Ob die Anisotropie des Wachstums der 3d-Inseln mit einer Aufhebung der Dimerisierung an der Grenzfläche verbunden ist, kann nicht entschieden werden. Die Bildung dreidimensionaler Inseln zur Spannungsrelaxation wird auch bei Ag/Si(100) [Tersoff 1993] und Ge/Si(100) [Mo 1990] gefunden.

Die 2d-Inseln verschwinden mit zunehmender Co-Bedeckung, wie aus Abb. 3.16 hervorgeht. Dies ist vermutlich durch Massentransport in die 3d-Inseln bedingt, der auch die lineare Abhängigkeit der durch die 3d-Inseln bedeckten Fläche von der in ihnen enthaltenen Menge Co erklärt, die in Abb. 3.34 noch einmal gezeigt ist. Zusätzlich zur linearen Anpassung ist die (gestrichelte) Kurve eingetragen, die zu erwarten wäre, wenn die Gestalt der Inseln mit zunehmender Größe erhalten bleibt. Unter dieser Voraussetzung erhält man eine Abhängigkeit der Grundfläche A ($\hat{=} Z_{3d}$) vom Volumen V ($\hat{=}\Theta_{\text{Co-3d}}$) gemäß $V^{2/3}$, da

für jeden Körper mit typischer Dimension a bis auf geometrische Faktoren $A \sim a^2$ und $V \sim a^3$ gilt. Die Abweichung der Datenpunkte an die entsprechende Funktion ist augenscheinlich, jedoch erscheint eine quantitative Ableitung der Volumendifferenz $V - V^{2/3}$ als Maß für den Materialtransport nicht gerechtfertigt. Die Beschreibung der Abhängigkeit durch eine Gerade $Z_{3d} \sim \Theta_{\text{Co-3d}}$ gibt den Verlauf der Datenpunkte gut wieder, ist aber nicht zwingend und wahrscheinlich als Charakteristikum der Inselnform zu verstehen.

Aus der Betrachtung des Wachstums der 3d-Inseln kann man Transportphänomene an der Oberfläche ableiten, für die die Silizidbildung die treibende Kraft ist. Um die Stöchiometrie von CoSi₂ innerhalb der Inseln zu gewährleisten, ist immerhin doppelt so viel Material aus dem Si-Substrat nötig als an Co aufgedampft wurde. Eine klare Evidenz für den Si-Transport in die Inseln sind die mehrere Lagen tiefen Löcher im Substrat und die Auflösung der 2d-Inseln mit steigender Co-Bedeckung. Andererseits kann nicht ausgeschlossen werden, daß auch eine Silizidbildung durch Einbau von Co-Atomen in das Si-Gitter unterhalb der ursprünglichen Oberfläche stattfindet. Die CoSi₂-Inseln wären dann also in die Oberfläche eingebettet, was nicht mit dem RTM beobachtbar ist.

Es soll nun die Auswertung der Dichte der 3d-Inseln im Rahmen der Nukleationstheorie vorgestellt werden. Dabei wird Bezug genommen auf den von Venables et al. ausgearbeiteten Formalismus von Ratengleichungen und daraus resultierenden Differentialgleichungen, die Nukleations- und Wachstumsphänomene an Oberflächen beschreiben [Venables 1973, 1984]. Die Anzahl stabiler Cluster n_x , bezogen auf die Zahl der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze N_0 , kann demnach geschrieben werden als

$$\frac{n_x}{N_0} \sim \eta(Z) \cdot \left(\frac{R}{N_0 \nu_d} \right)^p e^{E/kT} \quad (3.6)$$

mit der Depositionsrate R und der Versuchsfrequenz für Platzwechselvorgänge ν_d . Der Exponent p sowie die Größe E , in die sowohl die Aktivierungsenergie zur Diffusion eingeht, als auch die Bindungsenergie des kritischen Keims, sind abhängig von der betrachteten Inselldimension (2d oder 3d) und vom vorliegenden Kondensationsregime (vollständig, unvollständig bzw. initial unvollständig).

In den Experimenten, die gemäß dieser Theorie beschrieben werden sollen, wurde die Substrattemperatur T und die Rate R konstant gehalten ($T = 500^\circ\text{C}$, $R = 0,9 \text{ ML/min}$), so daß nur noch eine Abhängigkeit der Inseldichte von der dimensionslosen Funktion η gegeben ist, die ihrerseits abhängig ist von der bedeckten Fläche Z und der Einfangzahl σ_x , die den Einbau einzelner Atome in stabile Cluster beschreibt. Für 3d-Inseln im Regime der vollständigen Kondensation kann man im Bereich des Wachstums, in dem Koaleszenz noch nicht stattfindet, $\sigma_x \sim Z^n$ ansetzen, und man erhält als Lösung für die

Differentialgleichung $d\eta/dZ = f(Z)$:

$$\frac{n_x}{N_0} \sim \eta \sim Z^p, \quad p = \frac{3 - 2n(i+1)}{2i+5} \quad (3.7)$$

Dabei ist i die Anzahl der Atome im kritischen Keim, der durch Einfang eines weiteren Atoms zur stabilen Insel wird [Venables 1973]. Bevor nun die Daten in Hinblick auf die kritische Clustergröße i durch obige Gleichung untersucht werden, soll die Voraussetzung der vollständigen Kondensation für die relevanten Experimente verifiziert werden.

Der Fall der vollständigen Kondensation ist durch Verbleib aller auftreffenden Teilchen auf der Oberfläche gekennzeichnet und wird im Experiment durch hohe Aufdampfraten bzw. eine niedrige Substrattemperatur realisiert. Im folgenden soll anhand der Bedingung für vollständige Kondensation

$$\sigma_x D \tau_a n_x \gg 1 \quad (3.8)$$

gezeigt werden, daß dieser Fall für die hier vorgestellten Experimente zutreffend ist.

Die dimensionslose Einfangzahl σ_x nimmt Werte zwischen 5 und 10 an [Venables 1984], und die Diffusionskonstante D kann geschrieben werden als

$$D = \alpha \nu_d N_0^{-1} e^{-E_d/kT} \quad (3.9)$$

Sie beinhaltet einen geometrischen Faktor $\alpha \approx 1/4$ sowie die Aktivierungsenergie für die Diffusion E_d . Weiterhin muß die Verweilzeit τ_a der Atome auf der Oberfläche betrachtet werden, die sich aus der Versuchsfrequenz für das Verlassen der Oberfläche ν_a und der dafür aufzubringenden Energie E_a berechnet als

$$\frac{1}{\tau_a} = \nu_a e^{-E_a/kT} \quad (3.10)$$

Die Bedingung für vollständige Kondensation (Ungleichung 3.8) wird durch Einsetzen der Gl. 3.9 und 3.10 zu

$$\sigma_x \alpha \frac{\nu_d}{\nu_a} \frac{n_x}{N_0} e^{(E_a - E_d)/kT} \gg 1 \quad (3.11)$$

Die Frequenzen ν_i bewegen sich im gleichen Größenbereich (10^{12} s^{-1}), ihr Quotient ist demnach ≈ 1 . Typische Inseldichten n_x liegen hier bei 10^{11} cm^{-2} , die Gitterplatzdichte N_0 ist für Si(100) $6,78 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Für die Differenz $E_a - E_d$ wurde für Ag/Si(100) ein Wert von 2 eV gefunden [Venables 1987], der auch für Co/Si(100) als Abschätzung dienen soll. Wählt man für σ_x die untere Grenze von 5, so erhält man für eine Temperatur von 500°C einen Wert von $2 \cdot 10^9$ für die linke Seite von Gl. 3.11, so daß sicherlich von vollständiger Kondensation bei der Deposition ausgegangen werden kann.

Die Auftragung der Inseldichte n_x gegen die abgedeckte Fläche Z gemäß Gl. 3.7 ist in doppellogarithmischer Darstellung in Abb. 3.35 zu sehen. Man erkennt die zwei Bereiche

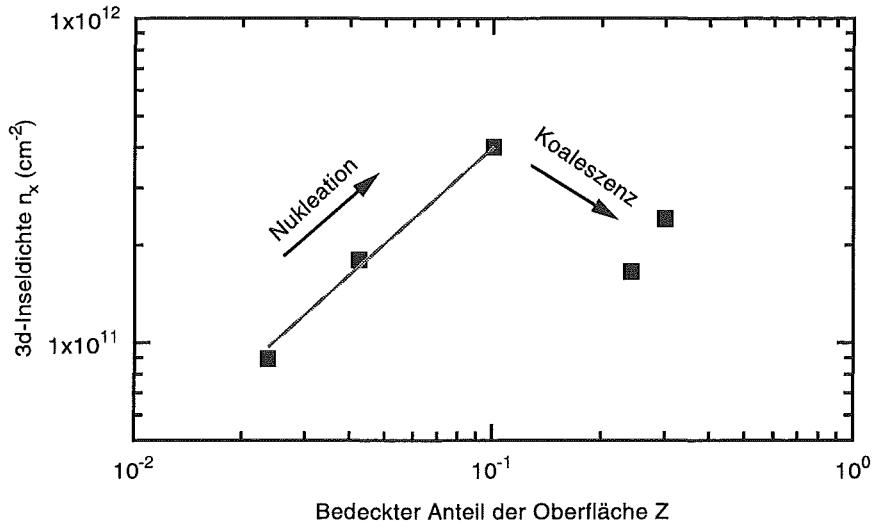


Abbildung 3.35: Auftragung der Dichte der 3d-Inseln über Z für $T_{\text{Si}} = 500^\circ\text{C}$. Die durchgezogene Linie gibt die Kurvenanpassung nach Gl. 3.7 mit $p \approx 1$ wieder.

der Nukleation, in der die Inseldichte ansteigt, und der Koaleszenz, bei der die Inseln zusammenwachsen und dadurch n_x kleiner wird. Da die Koaleszenz durch Gl. 3.7 nicht berücksichtigt wird, andererseits unterhalb von $\Theta_{\text{Co}} = 0,2$ ML keine Bildung von 3d-Inseln stattfindet, können zur Auswertung nur drei Datenpunkte dienen.

Die Anpassung der Kurvenform durch $\eta \sim Z^p$ (Gl. 3.7) resultiert in der in Abb. 3.35 gezeigten Abhängigkeit mit einem Wert von $p = 0,98 \approx 1$. Daraus folgt gemäß Gl. 3.7 ein Exponent n von -1 , der eine Abhängigkeit $\sigma_x \sim 1/Z$ bedeutet. Demnach nähme die Einfangzahl σ_x mit steigender Bedeckung ab und wäre für $Z = 0$ maximal. Dies ist eine physikalisch sinnlose Annahme, da hierbei umso weniger Adteilchen von Inselrändern eingefangen würden je mehr Inseln die Oberfläche bedecken. Tatsächlich lagern sich aber umso mehr Adatome an Inseln an je kürzer der mittlere Abstand zwischen den Inselrändern ist, und dieser nimmt mit steigender Bedeckung ab. Der realistische Bereich von n ist auf das Intervall $0,2 \dots 0,7$ beschränkt [Venables 1973].

Somit kann die Nukleation von Co auf $\text{Si}(100)$ nicht mit der Ratengleichungen basierenden Nukleationstheorie beschrieben werden. Das Ergebnis kann zwar durch Fehlerquellen modifiziert sein (Schwankungen in der Depositionsrate R und der Temperatur, wenige Datenpunkte), die Hauptursache für den Widerspruch zu den Gleichungen ist aber wohl in dem Materialsystem selbst zu sehen. Eine Festkörperreaktion wie im Fall der Silizidbildung ist in der Theorie ebensowenig beinhaltet wie eine bedeckungsabhängige Tendenz zum 3d-Wachstum oder ein Materialtransport vom Substrat in 3d-Inseln.

Somit stößt die bei einfachen Wachstumssystemen erfolgreich anwendbare Nukleationstheorie nach Venables et al. bei komplexeren Systemen auf ihre Grenzen. Diese Beob-

achtung wurde auch beim CVD-Wachstum von Si/Si(111) mit Disilan (Si_2H_6) gemacht, bei dem ebenfalls ein Exponent gefunden wurde, der im Rahmen der Theorie nicht erklärbar ist und die Anwendbarkeit der Ratengleichungen widerlegt [Andersohn 1996]. Hier wird sowohl der Einfluß der H-Atome auf die Diffusion der Si-Atome als auch zusätzliche Nukleationszentren durch H-induzierte Fehlstellen als Ursache für die Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie diskutiert. Die Bildung von CoSi_2 auf Si(111) wurde ebenfalls durch die hier angesprochene Nukleationstheorie untersucht [Bennett 1993], wobei eine kritische Keimgröße von $i = 1$ vorausgesetzt wird. Die Ergebnisse der Autoren erscheinen durch die hier gezeigten Unstimmigkeiten mit der Theorie für das System Co/Si als fragwürdig.

Seitenfacetten der 3d-Inseln

Die Struktur bzw. Orientierung der 3d-Inseln konnte nicht vollständig aufgeklärt werden. Aus der Literatur ist bekannt, daß eine Vielzahl möglicher Orientierungen von CoSi_2 auf Si(100) existieren [Yalisove 1988, Jiminez 1990, Bulle-Lieuwma 1992]. Somit erscheint der Versuch gerechtfertigt, aufgrund der geometrischen Daten eine Zuordnung zu den verschiedenen Kristallorientierungen vorzunehmen. Eine Übereinstimmung ist jedoch nur teilweise gegeben, da sich aus der Vielzahl beobachteter Facettenwinkel nicht immer genau eine Orientierung ableiten läßt. Die von anderen Autoren gefundenen Vorzugsorientierungen (100), (110), (112) und (122) werden durch die vorgestellten Daten nicht ausgeschlossen, so daß ihre Existenz auch hier wahrscheinlich ist.

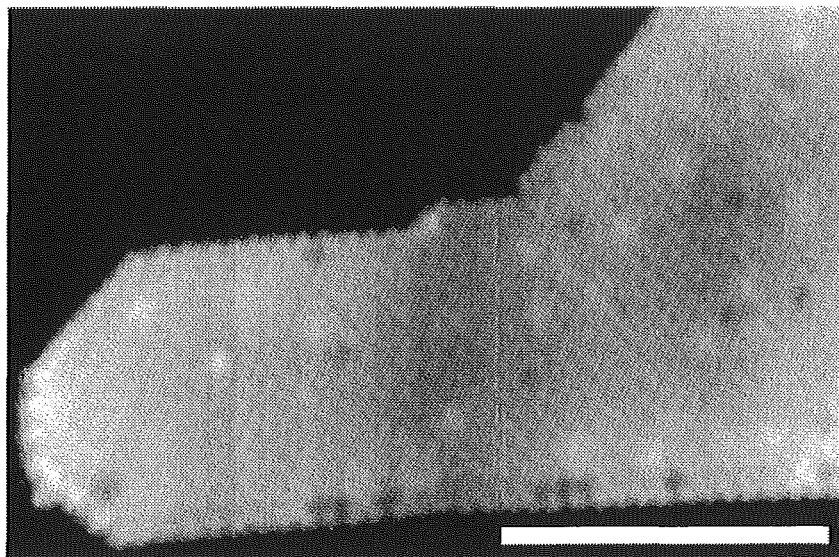
Die Winkervielfalt der Inselfacetten kann auch als Ausdruck verschiedener Wachstumsstadien der Inseln interpretiert werden. Um maximale Spannungsrelaxation zu erreichen, könnte es bei der geringen Größe der Insel energetisch günstiger sein, eine Seitenfacette zu bilden, die nicht einer niedrig indizierten Kristallrichtung entspricht. Dies wiederum mag von der Größe bzw. der Höhe und der Orientierung der Insel abhängen und ist nicht im Widerspruch zu der Annahme, daß die Inseln außerdem verschiedene epitaktische Relationen besitzen. Tatsächlich werden Seitenfacetten von Inseln gefunden, die durch zwei oder mehr Winkel beschrieben werden müssen, oder auch leicht gekrümmte Seiten, die auf keine einheitliche Facettierung schließen lassen, wie die Linienprofile in Abb. 3.20 zeigen. Auch eine bei vielen Inseln im oberen Bereich entdeckte Asymmetrie, die sowohl in den RTM-Bildern selbst (Abb. 3.18) als auch bei den kurzen Linienprofilen der Abb. 3.20 sichtbar ist, läßt auf eine nicht perfekt ausgebildete Kristallform schließen. Andererseits zeigen die wohlgeordneten atomaren Strukturen einiger Seitenfacetten (Abb. 3.21), daß die Inseln sehr wohl eine Tendenz aufweisen, niedrig indizierte Facetten als Wachstumsform zu bilden.

Plateau der 3d-Inseln

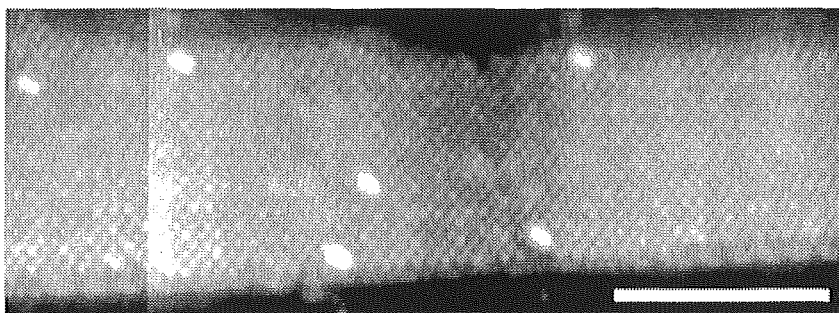
Eine eindeutige Aussage über ihre Epitaxierelation lassen die abgeflachten Inseln aufgrund der atomaren Struktur ihres Plateaus zu. Sie wurden durch ihr Oberflächengitter als (100)-orientierte Inseln identifiziert. In Übereinstimmung mit anderen RTM-Daten [Stalder 1992a] wird eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Struktur gefunden, die jedoch nicht das gesamte Plateau einheitlich bedeckt. Die Experimente von Stalder et al. fanden an geschlossenen $\text{CoSi}_2(100)$ -Schichten statt. Dort konnten sie eine Struktur auflösen, die aus einzelnen Adatomen und Leerstellen zu bestehen scheint, ähnlich dem Plateau in Abb. 3.22. Die Einheitszelle, die um 45° zu der eingezeichneten gedreht ist und doppelten Inhalt besitzt, wird von ihnen als lokale (2×2) -Rekonstruktion bezeichnet. Ein (2×2) -Muster wird dort auch durch RHEED gefunden, welches jedoch weitaus größere Domänen erfordert. Abgesehen von der inhomogenen Atomanordnung bilden die Gitterplätze sowohl bei Stalder et al. als auch in dem hier vorgestellten Fall eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Struktur.

Weiterhin wurde in der zitierten RTM-Studie [Stalder 1992a] gefunden, daß die Terasse, die sich eine atomare Stufe tiefer als die oben diskutierte „Mischstruktur“ befindet, eine homogene und vollständige $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Struktur zeigt. Die gleiche Beobachtung wurde auch im Rahmen dieser Arbeit an einer CoSi_2 -Insel gemacht, die in Abb. 3.36 gezeigt ist. Durch eine Instabilität der Verdampfer kann hier die Stöchiometrie und die Gesamtmenge des kodeponierten Materials nicht angegeben werden. Die Tunnelbilder zeigen zwei Teile einer langen 3d-Insel, deren Plateau aus zwei Terrassen besteht, die durch eine monoatomare Stufe voneinander getrennt sind; (a) zeigt die untere Terasse, (b) die obere. Neben einigen Fehlstellen und unerwünschten Adatomen sieht man die Gitterplätze in der unteren Ebene (a) gleich hell abgebildet und wiederum in einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Anordnung, bei dieser Reproduktion leider nicht sehr deutlich erkennbar. Die Atomlage darüber (b) zeigt in Analogie zu Abb. 3.22 abermals zwei unterschiedlich besetzte Plätze der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Rekonstruktion.

Stalder et al. gehen davon aus, daß es sich bei der Mischterminierung um eine Übergangsphase von der Co-reichen C-Oberfläche zu der Si-reichen S-Oberfläche des $\text{CoSi}_2(100)$ handelt, die beide in der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Rekonstruktion vorliegen. Diese Annahme ist auch konsistent mit der Beobachtung innerhalb dieser Arbeit, daß die Anteile der beiden Platzbesetzungen nicht für jedes Plateau gleich sind; beobachtet wurden Werte von ca. 1:2 und 1:4. Der Vorgang, der zum Übergang der beiden Phasen führt, ist dabei unterschiedlich weit fortgeschritten. Es ist unwahrscheinlich, daß die Mischstruktur durch Segregation von Atomen an die Oberfläche entsteht, da diese Übergangsphase auf der darunterliegenden Terasse nicht beobachtet wird. Welche Vorgänge zu diesem Phänomen führen bleibt unklar.



a) Einheitlich besetzte Gitterplätze auf der unteren Inselterrasse.



b) Gemischte $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur auf oberer Inselterrasse

Abbildung 3.36: RTM-Aufnahmen einer CoSi₂-Insel mit unterschiedlich terminierten Terrassen (Balkenlänge = 100 Å, $T_{Si}=500^\circ\text{C}$, $U_{Probe}=+1,6\text{ V}$, $I=150\text{ pA}$).

Die zitierten Autoren beobachteten bei der gemischten $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur hell abgebildete „Atome“ und dunkle Leerstellen und nicht, wie die spannungsabhängige Tunnelmikroskopie in Kap. 3.5.4 gezeigt hat, eine koplanare Anordnung verschiedener Atomsorten. Ihre Daten lassen keine Gitterplätze zwischen den hellen Atomen erkennen; die Bilder wurden bei $U_{Probe} = -0,4\text{ V}$ aufgenommen, so daß die Kontrastverhältnisse wie in Abb. 3.23b und d vorliegen.

Spannungsabhängige Tunnelmikroskopie

Die Zuordnung der hell abgebildeten Gitterplätze zu verschiedenen Atomsorten erscheint plausibel, da sonst keine andere Auszeichnung des einen oder anderen Platzes sinnvoll

erscheint. Die genaue Festlegung einer Sorte auf Co oder Si kann über die Tunnelmikroskopie nur geschehen, wenn Daten über die elektronische Struktur der beteiligten Elemente zu Hilfe genommen werden, wie z.B. im Fall der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion von Ag/Si(111) [van Loenen 1987]. Bei der Adsorption von Al auf Si(111) ist es Hamers gelungen, mit spannungsabhängiger Tunnelmikroskopie Al- und Si-Atome zu unterscheiden, indem Si-substituierte Gitterplätze in der voll ausgebildeten Al $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur entdeckt wurden [Hamers 1989]. Bei einer Al-Bedeckung von nur 1/6 ML wird ähnlich zum hier diskutierten Fall eine „Oberflächenlegierung“ in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Anordnung gefunden, bei der die verschiedenen Atomsorten ebenfalls ungeordnet sind. Auch hier sind komplementäre Tunnelbilder bei positiver (Al-) und negativer (Si-Abbildung) Probenspannung beobachtet worden. Die Ergebnisse diskutiert der Autor im Zusammenhang mit quantenmechanischen Rechnungen, ohne die eine genaue Analyse nicht möglich ist.

Die Notwendigkeit von ab initio-Rechnungen der elektronischen Struktur für das Verständnis von tunnelmikroskopischen Daten verschiedener Tunnelspannungen zeigten kürzlich Ebert et al. für die (110)-Oberflächen von GaP, InP und GaAs [Ebert 1995]. Oberflächenresonanzen sind hier entscheidend für das Aussehen der Tunnelbilder bei größeren positiven Spannungen verantwortlich, wo das konventionelle Bild der *dangling bonds* unzureichend ist.

Es soll im folgenden unter Wahrung der genannten Vorbehalte ein qualitativer Versuch beschrieben werden, aufgrund von elektronischen Eigenschaften eine Zuordnung der verschieden abgebildeten Atome zu den Elementen Co und Si vorzunehmen. Die chemische Bindung in Siliziden wird durch ein relativ einfaches, aber konsistentes und universelles Schema beschrieben [Rubloff 1983]. Die metallische Umgebung der Si-Atome im Silizid ergibt keinen Energiegewinn durch Bildung von sp³-Hybridorbitalen wie bei reinem Si. Die Bindung wird durch Überlapp der Metall-d-Zustände und dem Si-3p-Orbital realisiert, die Si-3s-Elektronen bleiben an der Bindung unbeteiligt. Neben bindenden und antibindenden Si-3p/Metall-d-Zuständen existieren auch Metall-d-Elektronen, die nicht zur Bindung beitragen (nicht-bindend) und ihren metallischen Charakter behalten. Bei CoSi₂ sollten demnach die 3d-Orbitale des Co zusammen mit den Si-3p-Zuständen zur Bindung beitragen. Die Bandstruktur von CoSi₂ läßt die Charaktere der breiten Si-3s-3p-Bänder und der schmalen Co-3d-Bänder noch erkennen [Mattheiss 1988].

Für den Tunnelprozeß entscheidend ist die elektronische Zustandsdichte am Ort der Tunnelspitze (Kap. 3.4). Dazu sollen in Abb. 3.37 die berechneten Zustandsdichten für Volumenstrukturen von Co, Si und CoSi₂ vergleichend betrachtet werden. Zunächst fällt eine deutliche Ähnlichkeit der besetzten Zustandsdichten von Co und CoSi₂ auf (Strukturen zwischen 0 und -4 eV), die auf die nicht-bindenden Co-3d-Bänder zurückzuführen ist. Diese dominieren den besetzten Bereich, während die Si-Zustandsdichte keinen we-

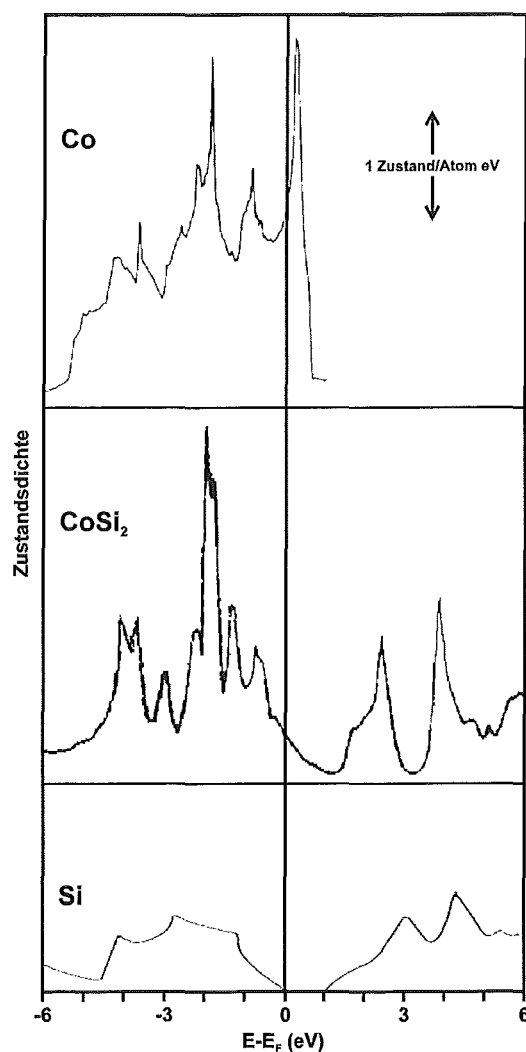


Abbildung 3.37: Berechnete Volumen-Zustandsdichten für Co [Moruzzi 1978], Si [Goldmann 1989] und CoSi_2 [Mattheiss 1988]. Alle Auftragungen sind gleich skaliert.

sentlichen Beitrag leistet. Die Werte für die unbesetzten Zustände von Co sind zwar nicht vollständig, jedoch ist hier die Übereinstimmung der CoSi_2 -Zustandsdichte mit dem Verlauf für Si recht gut gegeben. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die niedrige Zustandsdichte für Co bei $E \approx +0,6$ eV zu größeren Energien hin nicht wesentlich zunehmen sollte. Keine Übereinstimmung mit der CoSi_2 -Zustandsdichte findet sich für das große Maximum bei $E = +0,3$ eV in der Auftragung für Co. Dieser Anteil der Co-3d-Elektronen ist in CoSi_2 wahrscheinlich an der Hybridisierung mit den Si-3p-Bändern beteiligt.

Im allgemeinen kann nicht davon ausgegangen werden, daß die Volumen-Zustandsdichten auch an der Oberfläche gelten, da hier z.B. die Existenz von Oberflächenzuständen

berücksichtigt werden muß. Im Fall der hier relevanten Struktur handelt es sich zudem um eine rekonstruierte Oberfläche mit einer gemischten Elementanordnung, die sicherlich nicht die Volumenstruktur widerspiegelt. Der Vergleich der Zustandsdichten zeigt jedoch, daß elementspezifische Eigenschaften auch in einer binären Verbindung teilweise erhalten bleiben können und sie dort als solche identifiziert werden können. Darüber hinaus ist es sicherlich plausibel anzunehmen, daß elektronische Zustände, die ihren Ursprung in der Orbitalstruktur der Atome haben, auch in einer chemischen Verbindung zumindest teilweise an dem betreffenden Atom lokalisiert bleiben.

Im Experiment wird beim Tunnelprozess aus besetzten Zuständen der Probe für alle Tunnelspannungen die *gleiche* Atomsorte heller dargestellt als die andere. Aus Abb. 3.37 erkennt man, daß für $E < 0$ die Zustandsdichte des Co dominiert und eine entsprechende Zuordnung nahelegt. Die gleiche Atomspezies wird bei $U_{\text{Probe}} = +0,3 \text{ V}$, also im Bereich unbesetzter Zustände, bevorzugt abgebildet. Hier findet man zwar bei CoSi_2 kein prägnantes Merkmal in der Zustandsdichte, bei Co fällt jedoch die schon erwähnte große Struktur bei genau dieser Energie auf, während das Si durch die Bandlücke dort keine Zustände besitzt. Dies unterstützt wiederum die Zuordnung zu Co-Atomen.

Der Kontrast kehrt sich dann für Werte der Tunnelspannung $U_{\text{Probe}} > +0,6 \text{ V}$ um, so daß genau die komplementären Gitterplätze deutlich erkennbar sind. Gerade bei diesem Wert ist die Co-Zustandsdichte sehr gering, und der Anteil, der vom Si herrührt, wächst (vgl. Abb. 3.37). Die Zuordnung der anderen Atomsorte zu Si ist dadurch ebenfalls zu den Daten der Zustandsdichten kompatibel. Diese Plausibilitätsbetrachtung leistet tatsächlich eine konsistente Zuweisung der bei verschiedenen Tunnelspannungen abgebildeten Atome auf einer rekonstruierten CoSi_2 -Insel in (100)-Orientierung. Zur weiteren Untermauerung dieser These sind jedoch quantenmechanische Rechnungen zur elektronischen Struktur unabdingbar.

Wachstum kodeponierter Schichten

Die Auswertung der Experimente an Proben, auf denen die Nukleation bzw. das Wachstum von CoSi_2 durch gleichzeitige Deposition von Co und Si ablief, zeigt eine Abhängigkeit der 3d-Inselbildung von der nominellen Stöchiometrie, also dem Verhältnis der aufgedampften Menge von Co und Si. In der Situation für reines Co setzt die 3d-Inselbildung bei ca. 0,2 ML Bedeckung ein, bei der Kodeposition wurden bei 0,25 ML Co ($\hat{=}$ 25% Mengenanteil in $\Theta_{\Sigma} = 1 \text{ ML}$) erste Inseln beobachtet, die mehrere Lagen hoch sind. Diese Korrespondenz der absoluten Co-Menge, die das 3d-Wachstum einleitet, könnte zu der Annahme führen, daß die $\text{Si}(100)$ -Oberfläche bei einer Co-Bedeckung von 0,2 ML gewissermaßen mit Co-Atomen gesättigt ist und die Silizidbildung durch weitere Co-Deposition

nur durch Nukleation höherer Inseln ablaufen kann. Auch zusätzlich deponiertes Si beeinflusst den 3d-Nukleationsprozeß nicht nennenswert. Ob es sich hierbei um einen verspannungsbedingten Effekt handelt oder ein neuer Nukleationsmechanismus für die 3d-Inseln einsetzt, kann nicht beantwortet werden.

Das Verhalten der 3d-Inseldichte n_x mit steigender Temperatur (Abb. 3.25) zeigt die nach Gl. 3.6 erwartete Tendenz. Bei höherer Temperatur ist die Beweglichkeit der Adteilchen höher, die Wahrscheinlichkeit, daß zwei mobile Teilchen zusammentreffen und einen stabilen Cluster bilden, wird geringer. Damit steigt die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Teilchen als Maß für den mittleren Inselabstand und die Inseldichte n_x nimmt ab. Quantitativ läßt sich aus dem in diesem Fall beobachteten Faktor 10 für den Quotienten der Inseldichten bei 400°C und bei 500°C jedoch keine weitere Aussage machen, da eine Auswertung gemäß Gl. 3.6 die genaue Kenntnis der kritischen Clustergröße bzw. der Bindungsenergie des kritischen Keims erfordert. Weiterhin liegt bei der Kodeposition eine Überlagerung der Diffusion von Si und Co auf der Oberfläche vor, die im Rahmen der Nukleationstheorie nicht behandelt wird.

Eine Beobachtung der Temperaturabhängigkeit über einen größeren Bereich kann nicht erfolgen, da man bei Temperaturen unterhalb ca. 300°C nicht von reiner CoSi_2 -Bildung ausgehen kann, sondern eventuell andere Silizidphasen vorliegen. Bei $T_{\text{Si}} = 600^\circ\text{C}$ dagegen ist für $\Theta_\Sigma = 1 \text{ ML}$ (0,25 ML Co + 0,75 ML Si) noch keine Tendenz zur 3d-Inselbildung vorhanden, wie aus Abb. 3.30a ersichtlich ist. Eine zusätzliche Fehlerquelle für eine Auswertung von $n_x = f(T)$ stellen die nominellen Mengenanteile von Co und Si dar, die – wie eben besprochen – die Nukleation beeinflussen. Das Verhältnis Co:Si kann für verschiedene Präparationen nicht exakt gleich eingestellt werden (s. Kapitel 3.3.2) und resultiert für höhere Co-Anteile tendenziell in einer erhöhten Inseldichte.

Eine höhere Gesamtbedeckung führt wie im Fall ohne Si-Deposition zum Ansteigen der Inseldichte und schließlich zur Koaleszenz (Abb. 3.26). Die anschließende Clusterbildung stangenförmiger 3d-Inseln ist vermutlich eine Folge ihrer unterschiedlichen Orientierungen, die verhindern, daß einkristalline Inseln gebildet werden. Das überschüssige Silizium, das aufgedampft, aber nicht zur Bildung der CoSi_2 -Inseln verbraucht wurde ($\approx 1/3$ der Gesamtmenge Si), füllt die Freiräume zwischen den Silizidclustern und wird den in manchen Tunnelbildern sichtbaren flachen Bereichen zugeschrieben, die sich zwischen den Clustern befinden (in Abb. 3.26d und 3.31a undeutlich zu sehen).

Die Präparationsbedingungen der Kodeposition (siehe z.B. Abb. 3.26) stellen die Verhältnisse während des MBE-Schrittes bei der Allotaxie dar, wobei die Mengenverhältnisse gerade denen auf dem Plateau des Depositionsprofils entsprechen (vgl. das Schema der Allotaxie in Abb. 3.7). Dabei ist es entscheidend, daß die Epitaxieinformation des Si-Substratgitters durch die CoSi_2 -Ausscheidungen hindurch an die Si-Deckschicht wei-

tergegeben wird. Dies scheint durch die Beobachtung der Si-Bereiche in den RTM-Bildern bestätigt zu werden. Es ist jedoch fraglich, inwieweit sich die Situation für die Kodeposition über einige 100 Å Dicke, wie sie bei der Allotaxie vorliegt, ändert. Tatsächlich erhält man in der Allotaxie eine Si-Deckschicht, die ihre (100)-Orientierung behält, aufgrund der Gitterfehlانpassung jedoch verspannt ist [Michel 1993].

RBS-Messungen

Die Daten aus RBS-Experimenten bestätigen größtenteils die Annahme, daß die durch MBE hergestellten CoSi₂-Schichten epitaktisch nicht einheitlich aufgewachsen sind. Die Abnahme der Rückstreurrate aufgrund des Channeling-Effekts ist nur bei zwei der vier untersuchten Proben erkennbar (Abb. 3.27), die eine (100)-Vorzugsorientierung des CoSi₂-Gitters nahelegen, generell kann aber auf die Existenz verschiedener Kristallgitterorientierungen geschlossen werden.

Es ist zunächst unverständlich, warum außer der 40 Å dicken Schicht, die bei 500°C entstanden ist, noch die bei 400°C aufgedampfte 13 Å dicke Schicht ein Channeling-Signal zeigt, da eine niedrige Temperatur die Kristallqualität eher verschlechtern sollte. Diese Beobachtung bestätigt jedoch die in Kap. 3.1 durch die Literaturangaben gewonnene Annahme, daß das Verhältnis der verschiedenen Orientierungen empfindlich von den Präparationsbedingungen abhängt. Speziell die Stöchiometrie der Kodeposition hat entscheidenden Einfluß auf das Wachstum von CoSi₂ [Jiminez 1990], so daß Schwankungen der Verdampferrate, wie sie bei der hier durchgeführten Präparation unvermeidlich waren, auch zu Unregelmäßigkeiten in der Epitaxie von CoSi₂ geführt haben können.

Ein Einfluß der Temperatur auf die Kristallqualität von ca. 50 Å dicken, kodeponierten CoSi₂-Filmen wurde auch durch TEM-Untersuchungen gefunden [Wohllebe 1994]. Dabei war kein TEM-Beugungsbild von Proben erkennbar, bei denen die Aufdampftemperatur unter 600°C lag, ein Channeling-Effekt wurde im Ionenrückstreupektrum bei diesen Proben lediglich über 560°C entdeckt. Dadurch ist es verständlich, daß auch die hier vorgestellten CoSi₂-Schichten keine perfekte (100)-Orientierung besitzen.

Beeinflussung der Nukleation durch As

Die Untersuchungen des Einflusses von As auf das Wachstum von CoSi₂ auf Si(100) haben gezeigt, daß Silizidschichten durch Surfactants in ähnlicher Weise manipulierbar sind wie andere epitaktische Systeme (Kap. 3.6). Bei höheren Bedeckungen werden anstelle großer Cluster aus 3d-Inseln viele kleinere Inseln beobachtet, die die Oberfläche als glattere Schicht bedecken. Die Auswertung der Rauigkeit der Schichten hat einen qualitativen Unterschied des Schichtwachstums mit und ohne As aufgezeigt. Auf der rei-

nen Si-Oberfläche ist das Wachstum der Silizidschichten durch einen Materialtransport in höhere Lagen gekennzeichnet, während 1 ML As bewirkt, daß Transport in tiefere Lagen und somit glatteres Wachstum stattfindet. Die höhere Dichte kleinerer Inseln ist vermutlich auf eine durch As verminderte Diffusion zurückzuführen, wie auch schon bei Ge/Si(100) [Köhler 1992].

Die RBS-Daten für CoSi_2 -Schichten, die durch As beeinflusst wurden, zeigen für keine Präparation ein Channeling-Signal. Daraus kann man schließen, daß ebenso wie im Fall ohne As eine Koexistenz verschieden orientierter Kristallite auf der Oberfläche vorliegt. Die Kristallqualität wird durch As unter diesen Umständen nicht wesentlich beeinflusst.

Es ist also prinzipiell möglich, durch den Einsatz von Surfactants beim Wachstum von CoSi_2 -Schichten die Clusterdichte bei gegebener Temperatur zu erhöhen, oder umgekehrt eine vorgegebene Clusterdichte bzw. -größe bei einer höheren Temperatur zu erreichen, wodurch i.a. eine Verbesserung der Kristallqualität erzielt wird. Im Anfangsstadium des MBE-Schrittes bei der Allotaxie ist eine homogene Clusterverteilung mit möglichst geringer Teilchengröße nötig, um eine glatte Grenzfläche beim anschließenden Tempersschritt zu erhalten. Dies könnte durch eine voradsorbierte Lage As bei höheren Temperaturen realisiert werden.

Um ein genaueres Bild der Effekte und Abhängigkeiten zu erhalten, die Surfactants auf das Wachstum von Silizidschichten haben, sind jedoch noch weitere Experimente notwendig, die zum einen andere oberflächenaktive Spezies berücksichtigen, andererseits auch eine Abhängigkeit von der Surfactantbedeckung einschließen können. Für eine technologische Anwendung des Surfactanteffekts ist die Minimierung des Einbaus der Surfactantatome in die Schichten notwendig, die durch eine geringe Anfangsbedeckung erreicht werden könnte.

Kapitel 4

Vergleich der Meßmethoden

Die Analyse dünner Schichten bzw. deren Oberflächen bedeutet die Aufklärung verschiedener Eigenschaften, die je nach Fragestellung strukturellen, elektronischen oder auch magnetischen Charakter tragen. Allein die Strukturbestimmung, die in dieser Arbeit im Vordergrund steht, erfordert die Kenntnis einer Vielzahl von Parametern, die nicht einem Analyseverfahren allein zugänglich sind. Eine genaue Abstimmung zwischen verfügbaren Untersuchungsmethoden und den relevanten Fragestellungen ist notwendig, um einen maximalen Informationsgehalt der Messungen zu gewährleisten. Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Methoden der Photoelektronenbeugung und der Rastertunnelmikroskopie sind Realraummethoden in dem Sinne, daß ihre primären Informationen die Struktur der untersuchten Oberfläche betreffen. Dies ist bei XPD die Richtung der Atomverbindungsachsen durch den Effekt der elastischen Vorwärtsbeugung und beim Rastertunnelmikroskop die Höheninformation durch die Korrespondenz von Morphologie und elektronischer Struktur. Eine Gegenüberstellung beider Techniken ist in Tab. 4.1 gezeigt, bei der im oberen Teil allgemeine Kriterien und darunter einige Ergebnisse dieser Arbeit aufgeführt sind. Die Einträge bei den qualitativen Informationen (+/–) beziehen sich auf den Gehalt der Messungen, der direkt zugänglich ist, d.h. ohne aufwendige Auswertung der Daten bzw. ohne Vergleich mit Simulationen oder Theorien.

So kann man das „–“ bei der Elementunterscheidung für Rastertunnelmikroskopie als Normalfall verstehen, obwohl eine prinzipielle Unempfindlichkeit auf verschiedene Atomsorten nicht gegeben ist, wie in Kap. 3.5.4 gezeigt wurde. Bei XPD ist die Möglichkeit, Signale verschiedener Elemente zu detektieren entscheidend für den erfolgreichen Einsatz der Methode. Nur so konnte die Struktur der Co-Filme ohne störenden Einfluß des Cu-Substrats bestimmt werden und die Teilgitter der Cr- bzw. C-Atome in der CrC-Schicht waren dadurch getrennt detektierbar.

Von großer Wichtigkeit für die Oberflächenanalytik ist die Informationstiefe, die den

Tabelle 4.1: Vergleich von XPD und RTM am Beispiel verschiedener allgemeiner und für diese Arbeit relevanter Merkmale.

Information	XPD	RTM
<i>allgemeine Merkmale</i>		
Informationstiefe	2...4 Atomlagen	Oberfläche
Elementunterscheidung	+	—
Nahordnung	+	+
Fernordnung/Epitaxie	—	+
Morphologie	—	+
Bindungsrichtungen	+	—
Rekonstruktion	(—)	+
Relaxation	+	+
Positionsgenauigkeit	0,1 Å	0,3 Å lateral 0,1 Å vertikal
Nachweisgrenze	$\approx 10^{-2}$	$< 10^{-3}$
<i>Aspekte für diese Arbeit</i>		
Strukturübergänge	+	—
Adsorptionsplatz	—	—
Schichtdicke	(+)	(+)
Inselwachstum	+	+
Segregation	+	—
Schichtglättung	(+)	+
Inselform, -größe	—	+
Rauhigkeit	—	+
Kristallqualität	(+)	—
Materialtransport	—	+
Einbau ins Volumen	+	—

Begriff der *Oberfläche* für die jeweilige Methode anders definiert. Das Rastertunnelmikroskop bildet den „sichtbaren“ Teil des Festkörpers ab, der die am häufigsten anzutreffende Bedeutung des Wortes Oberfläche darstellt, und vermeidet dadurch störende Einflüsse aus tieferen Lagen. Bei XPD hingegen werden die ersten Atomlagen erfaßt, mit der Möglichkeit, die Wirkung der Symmetriebrechung an der Oberfläche auf die benachbarte Region zu untersuchen. Bei der folgenden Diskussion der verschiedenen Kriterien muß immer auch dieser Unterschied berücksichtigt werden. Die Nahordnung bezieht sich also bei XPD auf die lokale Umgebung der emittierenden Spezies meist unterhalb der ersten Atomlage und meint beim Rastertunnelmikroskop die Anordnung in der obersten Lage. Die Existenz von Fernordnung kann durch XPD nicht nachgewiesen werden. Auch eine Zufallsverteilung von gleichgerichteten Emitter-Streuer-Paaren über eine große Längenskala würde ein signifikantes Vorwärtsstreusignal erzeugen, so daß dies auch als Vorteil ausgelegt werden

kann. Durch Wahl verschiedener Rasterweiten kann das Tunnelmikroskop die Ordnung der Oberfläche auf sehr unterschiedlichen Skalen bestimmen. Eng mit diesem Aspekt ist die Frage nach der Oberflächenmorphologie verknüpft. Die Photoelektronenvorwärtstreuung gibt zwar Antwort auf den Wachstumsmodus im ersten Stadium der Deposition, kann aber keine Information über Inselgröße, Inselform oder gar Stufenverteilung auf der Oberfläche aufdecken.

Die Zuordnung von Bindungsrichtungen ist bei XPD durch den physikalischen Effekt der Vorwärtstreuung anders als beim RTM sozusagen intrinsisch. Demgegenüber vermag das Rastertunnelmikroskop das Auftreten von Rekonstruktionen der obersten Lage ohne weitere Analyse zu erkennen; dies ist mit XPD nicht generell möglich. Relaxationen lassen sich mit beiden Methoden bestimmen, wobei XPD u.U. auch Aussagen über tiefere Lagen gestattet.

Zur Genauigkeit der Positionsbestimmung von Atomen können für beide Meßmethoden unterschiedliche Werte in der Literatur gefunden werden, abhängig von den verwendeten Instrumenten. In Tab. 4.1 sind Werte für Standardgeräte angegeben, die für beide Verfahren in der gleichen Größenordnung liegen. Die Nachweisgrenze für Fremdatome an der Oberfläche liegt für die Tunnelmikroskopie niedriger, wenn man eine glatte Ausgangsoberfläche voraussetzt.

Für den Vergleich der Meßmethoden anhand der konkreten Problemstellungen dieser Arbeit stehen speziellere Kriterien im Vordergrund. Der Nachweis struktureller Übergänge konnte mit XPD auf recht einfache Weise erbracht werden, während er im Fall des $\text{krz} \rightarrow \text{NaCl}$ -Übergangs bei CrN bzw. CrC auf Fe-15%Cr(100) mit dem RTM nicht zu beobachten wäre, da es sich um eine vertikale Relaxation zwischen zwei Lagen handelt. Hinweise auf den $\text{kfz} \rightarrow \text{hex.}$ -Übergang des Co auf Cu(111) würden sich bei der Tunnelmikroskopie nur durch den Vergleich benachbarter, atomar aufgelöster Terrassen ergeben und sind somit nur durch großen Aufwand zu erbringen. Die sechszählige Symmetrie der Oberflächenlage wäre prinzipiell mit dem RTM aufzulösen, dies war jedoch in einer diesbezüglichen Untersuchung nicht erfolgreich [de la Figuera 1993]. Die Symmetrie der Oberfläche allein könnte aber keine Information über die Stapelfolge ergeben. Auch die ungeklärte Frage nach dem Adsorptionsplatz von Co/Cu(111) ließe sich mit dem Tunnelmikroskop ebenso schwierig beantworten wie der Übergang $\text{kfz} \rightarrow \text{hexagonal}$, da hierzu die Kenntnis der Stapelfolge notwendig ist.

Schichtdickenbestimmungen sind mit dem RTM nur in Fällen möglich, in denen noch Teile des Substrats unbedeckt sind und somit als Marke dienen können. Die Anzahl der Lagen beim Inselwachstum läßt sich dann durch einfache Höhenmessung bestimmen. Für XPD ist die Untersuchung der Schichtdicke nur im Rahmen der Informationstiefe von einigen Lagen möglich. Dort aber sind die charakteristischen Vorwärtstreuemaxima

eindeutige Indizien für die Existenz bzw. das Fehlen bestimmter Atomlagen. Auf diese Weise läßt sich Inselwachstum allerdings nur für geringe Bedeckungen nachweisen.

Segregationsphänomene können durch das RTM nicht aufgedeckt werden, wie im Fall des As-modifizierten Wachstums von $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ gezeigt worden ist. Dafür gelang es mit XPD, diesen Effekt sowohl beim Einsatz von Sb als Surfactant zu zeigen, als auch die Anreicherung von Cr und N bzw. C an der Oberfläche zu demonstrieren. Die glättende Wirkung von Surfactants wurde durch die Vorwärtsstreuung direkt jedoch nur für geringe Bedeckungen nachgewiesen, während das RTM die aufgrund des As geringeren Höhenunterschiede auch für größere Schichtdicken zugänglich macht.

Der große Vorteil des RTM bei der Untersuchung der Silizidnukleation bestand in der umfangreichen morphologischen Information über die CoSi_2 -Inseln. Größe, Zahl und Anzahldichte konnten direkt ausgewertet werden, sind durch XPD-Messungen jedoch nicht zugänglich. Auch die Rauigkeit als wesentliches Merkmal der kodenponierten CoSi_2 -Schichten bliebe der Photoelektronenvorwärtsstreuung unzugänglich. Jedoch würde die Existenz ausgeprägter Vorwärtsstreumaxima für eine gewisse Kristallqualität der Schichten sprechen.

Einen Hinweis für den Massentransport an der Si-Oberfläche, der sich u.a. durch Löcher im Substrat bemerkbar macht, könnte mit XPD kaum nachgewiesen werden. Der gleiche Effekt wurde bei $\text{Co}/\text{Cu}(111)$ mit dem RTM tatsächlich auch gefunden [de la Figuera 1994], die Winkelverteilungen bei XPD ergeben jedoch keine Evidenz dafür. Die offene Frage nach dem Adsorptionsplatz des Co auf Si im Zusammenhang mit der Co-induzierten Rekonstruktion (Kap. 3.5.1) würde durch XPD zumindest in Hinblick auf einen möglichen Einbau der Co-Atome in das Si-Zwischengitter beantwortet werden können. Wiederum erbrächte eine Anisotropie in den Co-Intensitätsverteilungen den Beweis für Co unterhalb der obersten Si-Lage und könnte vielleicht näheren Aufschluß über die Co-induzierte Rekonstruktion geben.

Die apparative Realisierung der beiden Methoden beinhaltet unterschiedliche Schwerpunkte, ist aber etwa mit vergleichbarem Aufwand verbunden. So ist neben der Bereitstellung der monochromatischen Röntgenröhre und eines adäquaten Elektronenanalysators die sorgfältige Montage und Justierung der Probe auf einem beweglichen Manipulator bei XPD zu nennen. Das RTM benötigt vor allem eine ausreichende Schwingungsisolierung der UHV-Kammer bzw. des Mikroskops selber, sowie eine Regel- und Verstärkungselektronik, deren Rauschverhalten und Charakteristika auf die Ansprüche der subatomaren Spitzenbewegung angepaßt sind.

Die Vorteile beider Meßmethoden liegen in verschiedenen Bereichen, so daß für jede physikalische Aufgabenstellung geprüft werden muß, ob ihre kombinierte Anwendung sinnvoll zur Lösung beitragen kann oder ob dadurch keine relevanten Informationen

ergänzt werden. Die Photoelektronenbeugung vermag auf eindrucksvolle Art die Kristallographie der obersten Atomlagen aufzuklären, wobei verschiedene Atomsorten unterschieden werden können. Die Möglichkeit, durch Polar- und Azimutalverteilungen den gesamten Halbraum abzurastern eröffnet umfassende Strukturuntersuchungen für eine Vielzahl von Systemen. Die Leistungsfähigkeit des Rastertunnelmikroskops dagegen ist in der direkten Abbildung von Oberflächen begründet, die eine konkrete Darstellung der Morphologie und atomaren Struktur der obersten Atomlage gibt. Darüberhinaus läßt sich die lokale elektronische Struktur untersuchen (Tunnelspektroskopie). In dieser Arbeit wurden klassische Anwendungsgebiete beider Analyseverfahren vorgestellt. Dabei traten ihre spezifischen Stärken deutlich hervor, aber auch ihre Grenzen blieben nicht verborgen.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Die Untersuchung von Wachstumsvorgängen dünner Schichten wurde in dieser Arbeit an Systemen aus unterschiedlichen thematischen Bereichen durchgeführt. Dabei lag der Schwerpunkt auf der strukturellen Analyse, die durch Experimente mit der Photoelektronenbeugung sowie durch Anwendung der Rastertunnelmikroskopie durchgeführt wurde.

Die Aufklärung des Wachstums dünner Co-Filme auf der Cu(111)-Oberfläche erfolgte durch die Analyse der azimuthalen Winkelverteilungen der Co-Photoelektronen (Azimutal-XPD). Widersprüchliche Literaturangaben zum Wachstumsmodus (Lage für Lage ↔ Multilage) konnten weitgehend ausgeräumt werden. Die Beobachtung von Vorwärtsstreumaxima bei einer Bedeckung von 0,5 ML zeigten eindeutig Multilagenwachstum mit 3 Atomlagen hohen Inseln an. Die Symmetrie der XPD-Verteilungen ergab eine Unterscheidung zwischen der kfz-Struktur des Cu-Substrats (dreifache Symmetrie) und der hexagonalen Atomanordnung des Co-Volumenmaterials (sechsfach symmetrisch). Bei niedrigen Bedeckungen wird die kfz-Stapelfolge des Cu vom Co übernommen und bei einer nominellen Bedeckung von 4 ML findet sich die hexagonale Struktur. Es handelt sich hierbei um einen graduellen Strukturübergang von der metastabilen kfz-Phase zur hexagonal dicht-gepackten Gitterstruktur.

Eine auf der Cu-Oberfläche voradsorbierte Atomlage Sb bewirkt eine Änderung des Wachstumsverhaltens der Co-Atome im Sinne von Surfactants. Die Sb-Atome segregieren stets zur Oberfläche und vermitteln ein glatteres Wachstum. So werden bei einer Co-Bedeckung von 1 ML maximal 2 Lagen hohe Inseln gefunden. Der strukturelle Übergang wird durch den Einsatz von Sb verzögert, so daß er bei einer mittleren Schichtdicke von 10 ML noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Dies kann durch eine gehinderte laterale Relaxation einer kompakten Schicht erklärt werden.

Eine andere Anwendung der Photoelektronenbeugung bestand in der Strukturaufklärung von Segregationsphasen auf der Fe-15%Cr(100)-Oberfläche. Es wurden Polar-

winkelverteilungen der Emissionen verschiedener Elemente aufgenommen, um die Atomordnung von CrN- und CrC-Oberflächenverbindungen bzw. -ausscheidungen zu bestimmen. Durch Kosegregation der im Volumen gelösten N- bzw. C-Atome mit den Cr-Atomen entsteht bei einer kontrollierten Heizprozedur eine geordnete Oberflächenphase, deren Dicke von der Volumenkonzentration des betreffenden Elements abhängt. Für einen Gehalt von 20 ppm N wurde eine ca. 4 Å dicke Schicht gefunden, die aus zwei Atomlagen Cr und einer darüber befindlichen Lage N-Atomen besteht. Durch eine Verschiebung der Vorwärtsstreumaxima in den Polarwinkelverteilungen konnte gezeigt werden, daß der Cr-Cr-Abstand gegenüber dem Substrat um 15% expandiert ist. Die N-Atome sind demnach um ca. 0,7 Å aus der oberen Cr-Lage ausgelenkt. Eine Volumenkonzentration von 200 ppm N resultierte in einer ca. 9 Å dicken Schicht, deren Struktur NaCl-Charakter trägt. Somit besteht ein Tendenz der CrN-Schicht durch Gitterexpansion seine NaCl-Volumenstruktur anzunehmen.

Es konnte darüberhinaus eine dreidimensionale Schicht CrC stabilisiert werden, welches als Volumenmaterial unbekannt ist. Die Lage der Vorwärtsstreumaxima ergab eindeutig eine NaCl-Struktur, die epitaktisch auf dem krz-Substrat angeordnet ist. Die Schicht besteht aus 3...4 Lagen, wobei der Abstand der beiden ersten Cr-Lagen um ca. 7% kontrahiert ist, das Untergitter der C-Atome jedoch kubisch bleibt.

Die Möglichkeiten der Rastertunnelmikroskopie wurden anhand der reaktiven Silizidbildung aufgezeigt. Das Wachstum von CoSi_2 auf der Si(100)-Oberfläche ist noch nicht ausreichend verstanden, so daß eine detaillierte Untersuchung zur strukturellen Aufklärung notwendig erschien. In der Anfangsphase der Deposition von reinem Co wurde eine streifige Rekonstruktion gefunden, die der (2×8) -Struktur von Si(100):Ni ähnelt. Die Dimerreihen liegen in parallelen, aber unregelmäßigen Streifen aus kleineren Abschnitten vor, die durch – evtl. eindiffundierte – Co-Atome induziert wurden. Bei höherer Co-Bedeckung bilden sich längliche, zweidimensionale Inseln, deren lange Seite senkrecht zu den Dimerreihen angeordnet ist. Mit zunehmender Deposition beginnt die Nukleation dreidimensionaler CoSi_2 -Inseln, die ebenfalls länglich, aber sowohl parallel als auch senkrecht zu den Dimerreihen auftreten. Mit ihrem Erscheinen sind Löcher im Substrat verbunden, die auf einen Si-Massentransport in die Inseln hindeuten. Eine Auswertung der 3d-Inseldichte gemäß der Nukleationstheorie zeigte, daß das Wachstum bei einem reaktiven System wie Co/Si nicht durch einfache Ratengleichungen beschrieben werden kann. Die genaue Kristallstruktur der 3d-Inseln ist nicht geklärt, vermutlich handelt es sich um Inseln mit verschiedenen epitaktischen Orientierungen. Abgeflachte Inseln zeigen jedoch eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur der $\text{CoSi}_2(100)$ -Oberfläche. Mit spannungsabhängiger Tunnelmikroskopie wurden klare Hinweise gefunden, daß es sich um eine Mischstruktur zweier Atomsorten handelt, die das Oberflächengitter uneinheitlich besetzen. Eine qua-

litative Auswertung der Ergebnisse legt eine Zuordnung der Atomsorten zu Co und Si nahe.

In Anlehnung an die Methode der Allotaxie zur Herstellung von Silizidschichten wurden in weiteren Experimenten Co und Si gleichzeitig auf dem Substrat abgeschieden und die folgende Silizidbildung untersucht. Es zeigt sich ein ähnliches Verhalten zur reinen Co-Deposition bei geringen Bedeckungen. Mit zunehmender Schichtdicke wachsen die dreidimensionalen Inseln bis sie schließlich zu Agglomeraten stangenförmiger Inseln koaleszieren. Eine einheitliche Kristallstruktur liegt nicht vor, wie durch RBS-Messungen bestätigt wird. Die Rauigkeit der Schicht wächst mit der Dicke und weist durch den Rauigkeitsexponenten von 0,66 auf einen Massentransport in höhere Lagen hin.

Außerdem wurde der Einfluß von As auf das Wachstum kodeponierter Schichten untersucht. Es zeigt sich eine drastische Abnahme der Rauigkeit, verbunden mit einer erhöhten Inseldichte, wenn eine Atomlage As auf der Si(100)-Oberfläche voradsorbiert wurde. Dieser Surfactanteffekt geht vermutlich auf eine reduzierte Diffusion der Adteilchen durch das As zurück.

Die Anwendung von XPD und RTM auf die Problematik des Schichtwachstums zeigt spezifische Stärken der Meßmethoden, die sie zu wertvollen Instrumenten der Oberflächenanalytik machen. Es wurden eindrucksvolle Beweise für strukturelle Übergänge gefunden und es konnte ein wichtiger Beitrag zum Verständnis der Silizidbildung geliefert werden. Schließlich konnten weitere Beispiele zur Manipulierung des epitaktischen Wachstums durch Surfactants angeführt werden.

Literaturverzeichnis

- A** Andersohn 1996
L. Andersohn, T. Berke, U. Köhler, B. Voigtländer
Comparison of nucleation behaviour in molecular beam and chemical vapor deposition homoepitaxial growth on Si(111)-(7×7)
J. Vac. Sci. Technol. A (1996), noch nicht erschienen
- B** Bauer 1958
E. Bauer
Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. (I).
Z. Krist. **110** (1958) 372
- Baumann 1995
P. Baumann
Orientierung adsorbierter Moleküle auf Metalloberflächen: Essigsäure auf Cu(110)
Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1995
- Becker 1988
R. S. Becker, T. Klitsner, J. S. Vickers
Arsenic-terminated silicon and germanium surfaces studied by scanning tunnelling microscopy
J. Micr. **152**(1) (1988) 157-165
- Begley 1993
A. M. Begley, D. Tian, F. Jona, P. M. Marcus
Study of ultrathin Fe films on Pd{111}, Ag{111} and Al{111}
Surf. Sci. **280** (1993) 289-297
- Bennett 1993
P. A. Bennett, S. A. Parikh, D. G. Cahill
Scanning tunneling microscopy studies of nucleation and growth in a reactive, epitaxial system: Co/Si(111)
J. Vac. Sci. Technol. A **11**(4) (1993) 1680-1685
- Besocke 1987
K. Besocke
An easily operable STM
Surf. Sci. **181** (1987) 145-153
- Blakely 1975
J. M. Blakely, J. C. Shelton
Equilibrium adsorption and segregation
in J. M. Blakely (Hrsg.):
Surface Physics of Materials, Teil 1,
Academic Press, New York, 1975, 189-239
- Bonzel 1993
H. P. Bonzel
Studies of adsorbed molecules by X-ray photoelectron diffraction
Prog. Surf. Sci. **42** (1993) 219-229
- Bringans 1991
R. D. Bringans, D. K. Biegelsen, L.-E. Swartz
Atomic-step rearrangement on Si(100) by interaction with arsenic and the implication for GaAs-on-Si epitaxy
Phys. Rev. B **44**(7) (1991) 3054-3063
- Bulle-Lieuwma 1988
C. W. T. Bulle-Lieuwma, A. H. van Ommen, J. Hornstra
Nucleation and growth of CoSi₂ on (001) and (111) Si
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **102** (1988) 377-382
- Bulle-Lieuwma 1992
C. W. T. Bulle-Lieuwma, A. H. van Ommen, J. Hornstra, C. N. A. M. Aussems
Observation and analysis of epitaxial growth of CoSi₂ on (100) Si
J. Appl. Phys. **71**(5) (1992) 2211-2224
- Bulle-Lieuwma 1993
C. W. T. Bulle-Lieuwma
Epitaxial growth of CoSi₂/Si structures
Appl. Surf. Sci. **68** (1993) 1-18
- Byun 1995
J. S. Byun, D.-H. Kim, W. S. Kim
Epitaxial growth of CoSi₂ layer on (100)Si and facet formation at the CoSi₂/Si interface
J. Appl. Phys. **78**(3) (1995) 1725-1730
- Chambers 1991
S. A. Chambers
Epitaxial film crystallography by high-energy Auger and x-ray photoelectron diffraction
Adv. Phys. **40**(4) (1991) 357-415
- Chen 1991
Q. Chen, M. Onellion, A. Wall
Segregation behavior for Co-Cu multilayers
Thin Solid Films **196** (1991) 103-110

C

Chen 1991b

L. J. Chen, K. N. Tu
Epitaxial growth of transition-metal silicides on silicon
 Mat. Sci. Rep. **6** (1991) 53-140

Clarke 1987

A. Clarke, G. Jennings, R. F. Willis, P. J. Rous, J. B. Pendry
A LEED determination of the structure of cobalt overlayers grown on a single-crystal Cu(001) substrate
 Surf. Sci. **187** (1987) 327-338

Copel 1989

M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxiras, R. M. Tromp
Surfactants in epitaxial growth
 Phys. Rev. Lett. **63**(6) (1989) 632-635

D Doniach 1970

S. Doniach, M. Šunjić
Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals
 J. Phys. C **3** (1970) 285-291

E Ebert 1995

P. Ebert, B. Engels, P. Richard, K. Schroeder, S. Blügel, C. Domke, M. Heinrich, K. Urban
Contribution of surface resonances to STM images: (110) surfaces of III-V compound semiconductors
 1995, unveröffentlicht

Egelhoff 1990

W. F. Egelhoff, Jr.
X-ray photoelectron and Auger electron forward scattering: a new tool for surface crystallography
 Crit. Rev. Solid St. Mater. Sci. **16**(3) (1990) 213-235

F Fadley 1984a

C. S. Fadley
The study of surface structures by photoelectron diffraction and Auger electron diffraction
 in R. Z. Bachrach (Hrsg.): *Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface Science*
 Plenum Press, New York, 1990

Fadley 1984b

C. S. Fadley
Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy
 Prog. Surf. Sci. **16** (1984) 275-388

Fauster 1993

T. Fauster, G. Rangelov, J. Stober, B. Eisenhut
Growth and structure of thin Co films on Cu(111) studied by full-solid-angle x-ray photoelectron distributions
 Phys. Rev. B **48**(15) (1993) 11361-11366

de la Figuera 1993

J. de la Figuera, J. E. Prieto, C. Ocal, R. Miranda
A scanning tunneling microscopy study of the growth of Cobalt on Cu(111)
 Phys. Rev. B **47**(19) (1993) 13043-13046

de la Figuera 1994

J. de la Figuera, J. E. Prieto, C. Ocal, R. Miranda
Surface etching and enhanced diffusion during the early stages of the growth of Co on Cu(111)
 Surf. Sci. **307-309** (1994) 538-543

Fischer 1993

A. Fischer, R. Fasel, J. Osterwalder, A. Krozer, L. Schlappbach
Mg on Pd(111): the formation of local order observed by photoelectron diffraction
 Phys. Rev. Lett. **70**(19) (1993) 1493-1496

Frey 1979

F. Frey, W. Prandl, J. Schneider, C. Zeyen, K. Ziebeck
The hcp-fcc transition in pure Co investigated by neutron scattering
 J. Phys. F **9**(4) (1979) 603-616

Frohn 1989

J. Frohn, J. F. Wolf, K. Besocke, M. Teske
Coarse tip distance adjustment and positioner for a scanning tunneling microscope
 Rev. Sci. Instr. **60** (1989) 1200

Gallego 1990

J. M. Gallego, R. Miranda, S. Molodtsov, C. Laubschat, G. Kaindl
Growth of cobalt and cobalt disilicide on Si(100)
 Surf. Sci. **239** (1990) 203-212

Gas 1993

P. Gas, F. M. d'Heurle
Formation of silicide thin films by solid state reaction
 Appl. Surf. Sci. **73** (1993) 153-161

Gauthier 1990

Y. Gauthier, Y. Joly, J. Rundgren, L. I. Johansson, P. Wincott
Surface structure of VN_{0.89}(100) determined by low-energy electron diffraction
 Phys. Rev. B **42**(15) (1990) 9328-9335

Goldmann 1989

A. Goldmann, E.-E. Koch (Hrsg.)
 Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe III, Band 23a, Springer 1989, S. 18

G

Gonzales 1981

L. Gonzales, R. Miranda, M. Salmerón,
J. A. Vergés, F. Ynduráin
*Experimental and theoretical study of Co adsorbed
at the surface of Cu: reconstructions,
charge-density waves, surface magnetism and
oxygen adsorption*
Phys. Rev. B **24**(6) (1981) 3245-3254

de Gronckel 1991

H. A. M de Gronckel, K. Kopinga,
W. J. M. de Jonge, P. Panissod, J. P. Schillé,
F. J. A. den Broeder
Nanostructure of Co/Cu multilayers
Phys. Rev. B **44**(16) (1991) 9100-9103

Gruzalski 1989

G. R. Gruzalski, D. M. Zehner, J. R. Noonan,
H. L. Davis, R. A. DiDio, K. Müller
*(1×1) rippled relaxation of (100) transition-metal
carbide surfaces*
J. Vac. Sci. Technol. A **7**(3) (1989) 2054-2059

Gurp 1978

G. J. van Gurp, W. F. van der Weg
*Interactions in the Co/Si thin-film system.
2. Diffusion-marker experiments*
J. Appl. Phys. **49**(7) (1978) 4011-4020

Guttmann 1979

M. Guttmann, D. McLean
*Grain boundary segregation in multicomponent
systems*
in W. C. Johnson, J. M. Blakely (Hrsg.):
Interfacial Segregation, Am. Soc. Metals, Metals
Park, Ohio, 1979, 261-348

H Hamers 1986

R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth
Scanning tunneling microscopy of Si(001)
Phys. Rev. B **34**(8) (1986) 5343-5357

Hamers 1989

R. J. Hamers
*Effects of coverage on the geometry and electronic
structure of Al overlayers on Si(111)*
Phys. Rev. B **40**(3) (1989) 1657-1671

Hamers 1990

R. J. Hamers, U. K. Köhler, J. E. Demuth
*Epitaxial growth of silicon on Si(001) by scanning
tunneling microscopy*
J. Vac. Sci. Technol. A **8**(1) (1990) 195-200

Hansen 1958

M. Hansen
Constitution of binary alloys
McGraw-Hill, New York 1958

Harp 1993

G. R. Harp, S. S. P. Parkin, R. F. C. Farrow,
R. F. Marks, M. F. Toney, Q. H. Lam
*Growth temperature dependence of
magnetoresistance in Co/Cu(111) wedged
superlattices*
Phys. Rev. B **47**(14) (1993) 8721-8733

Hegeman 1994

P. E. Hegeman, H. J. W. Zandvliet, G. A. M. Kip,
A. van Silfhout
Kinetic roughening of vicinal Si(001)
Surf. Sci. Lett. **311** (1994) L655-L660

d'Heurle 1985

F. M. d'Heurle, C. S. Petersson
*Formation of thin films of CoSi₂: Nucleation and
diffusion mechanisms*
Thin Solid Films **128** (1985) 283-297

Horn-von Hoegen 1991

M. Horn-von Hoegen, F. K. LeGoues, M. Copel,
M. C. Reuter, R. M. Tromp
*Defect self-annihilation in surfactant-mediated
epitaxial growth*
Phys. Rev. Lett. **67**(9) (1991) 1130-1133

Horn-von Hoegen 1995

M. Horn-von Hoegen, J. Falta, M. Copel, R. M.
Tromp
Surfactants in Si(111) homoepitaxy
Appl. Phys. Lett. **66**(4) (1995) 487-489

Ibe 1990

J. P. Ibe, P. P. Bey, Jr., S. L. Brandow,
R. A. Brizzolara, N. H. Burnham, D. P. DiLella,
K. P. Lee, C. R. K. Marrian, R. J. Colton
*On the electrochemical etching of tips for scanning
tunneling microscopy*
J. Vac. Sci. Technol. A **8**(4) (1990) 3570

Imbihl 1982

R. Imbihl, R. J. Behm, G. Ertl, W. Moritz
*The structure of atomic nitrogen adsorbed on
Fe(100)*
Surf. Sci. **123** (1982) 129-140

Jiminez 1990

J. R. Jiminez, L. M. Hsiung, K. Rajan,
L. J. Schowalter
*Control of misoriented grains and pinholes in
CoSi₂ grown on Si(001)*
Appl. Phys. Lett. **57**(26) (1990) 2811-2813

Johnson 1992

M. T. Johnson, R. Coehorn, J. J. de Vries,
N. W. E. McGee, J. aan de Stegge,
P. J. H. Bloemen
*Orientational dependence of the oscillatory
exchange interaction in Co/Cu/Co*
Phys. Rev. Lett. **69**(6) (1992) 969-972

J

Joly 1989

Y. Joly, Y. Gauthier, R. Baudoing
Local environment of nitrogen in a surface nitride: a low-energy electron diffraction study of Cr(100)-(1×1)N
 Phys. Rev. B **40**(15) (1989) 10119-10126

Jusko 1992

O. Jusko, U. Köhler, G. J. Pietsch, B. Müller, M. Henzler
Trench formation in surfactant mediated epitaxial film growth of Ge on Si(100)
 Appl. Phys. A **54** (1992) 265-269

K von Känel 1992

H. von Känel
Growth and characterization of epitaxial Ni and Co silicides
 Mat. Sci. Rep. **8** (1992) 193-269

Kief 1993

M. T. Kief, W. F. Egelhoff, Jr.
Growth and structure of Fe and Co thin films on Cu(111), Cu(100), and Cu(110): A comprehensive study of metastable film growth
 Phys. Rev. B **47**(16) (1993) 10785-10814

Knauff 1992

O. Knauff, U. Grosche, D. A. Wesner, H. P. Bonzel
X-ray photoelectron diffraction study of the reconstructed Ni(110)-1×2-H surface
 Surf. Sci. **277** (1992) 132-142

Knauff 1994

O. Knauff
Photoelektronenbeugung im Röntgenbereich an adsorbierten Molekülen
 Berichte des Forschungszentrums Jülich **2944**, 1994

Köhler 1990

U. K. Köhler, R. J. Hamers, J. E. Demuth
Epitaxial growth of silicon on Si(001) by scanning tunneling microscopy
 J. Vac. Sci. Technol. A **8**(1) (1990) 195

Köhler 1992

U. Köhler, O. Jusko, B. Müller, M. Horn-von Hoegen, M. Pook
Layer-by-layer growth of germanium on Si(100): strain induced morphology and the influence of surfactants
 Ultramicroscopy **42-44** (1992) 832-837

Lagally 1990

M. G. Lagally, Y.-W. Mo, R. Kariotis, B. S. Swartzentruber, M. W. Webb
Microscopic aspects of the initial stages of epitaxial growth: A scanning tunneling microscopy study of Si on Si(001)
 in M. G. Lagally (Hrsg.):
Kinetics of ordering and growth at surfaces
 Plenum Press, New York, 1990, S. 145

Lau 1978

S. S. Lau, J. W. Mayer, K. N. Tu
Interactions in the Co/Si thin-film system. 1. Kinetics
 J. Appl. Phys. **49**(7) (1978) 4005-4020

Lawrence 1991

M. Lawrence, A. Dass, D. B. Fraser, C.-S. Wei
Growth of epitaxial CoSi₂ on (100)Si
 Appl. Phys. Lett. **58**(12) (1991) 1308-1310

Li 1990

H. Li, B. P. Tonner
Structure and growth mode of metastable fcc cobalt ultrathin films on Cu(001) as determined by angle-resolved X-ray photoemission scattering
 Surf. Sci. **237** (1990) 141-152

van Loenen 1987

E. J. van Loenen, J. E. Demuth, R. M. Tromp, R. J. Hamers
Local electron states and surface geometry of Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)Ag
 Phys. Rev. Lett. **58**(4) (1987) 373-376y

Loretto 1989

D. Loretto, J. M. Gibson, S. M. Yalisove
Evidence for a dimer reconstruction at a Metal-Silicon interface
 Phys. Rev. Lett. **63**(3) (1989) 298-301

Mantl 1992a

S. Mantl
Ion beam synthesis of epitaxial silicides: fabrication, characterization and applications
 Mat. Sci. Rep. **8**(1,2) (1992) 1-95

Mantl 1992b

S. Mantl, H. L. Bay
New method for epitaxial heterostructure layer growth
 Appl. Phys. Lett. **61**(3) (1992) 267-269

Mantl 1993

S. Mantl
Erst einbetten, dann ordnen – von der Epitaxie zur Allotaxie dünner Schichten
 Phys. Bl. **49** (1993) 303-305

L**M**

Massalski 1992

T. B. Massalski (Hrsg.)
Binary Alloy Phase Diagrams
 2. edition, 1992, S. 1235ff.

Mattheiss 1988

L. F. Mattheiss, D. R. Hamann
Electronic structure and properties of CoSi_2
 Phys. Rev. B **37**(18) (1988) 10623-10627

Mayer 1977

J. W. Mayer, E. Rimini
Ion Beam Handbook for Material Analysis
 Academic Press (1977)

Meyer 1992

G. Meyer, B. Voigtländer, N. M. Amer
Scanning tunneling microscopy of surfactant-mediated epitaxy of Ge on $\text{Si}(111)$: Strain relief mechanisms and growth kinetics
 Surf. Sci. Lett. **274** (1992) L541-L545

Meyerheim 1991

H. L. Meyerheim, U. Döbler, A. Puschmann
Preparation-dependent $\text{Co}/\text{Si}(100)$ (2×1) interface growth: Spontaneous silicide formation versus interstitial site mechanism
 Phys. Rev. B **44**(11) (1991) 5738-5744

Mezey 1982

L. Z. Mezey, J. Giber
The surface free energy of solid chemical elements: Calculation from internal free enthalpies of atomization
 Jpn. J. Appl. Phys. **21**(11) (1982) 1569-1571

Michel 1993

I. Michel
Herstellung vergrabener Kobaltdisilizid-Schichten mit Hilfe eines neuen MBE-Verfahrens: Allotaxie
 Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1993

Mo 1992

Y.-W. Mo, J. Kleiner, M. B. Webb, M. G. Lagally
Surface self-diffusion of Si on $\text{Si}(100)$
 Surf. Sci. **268** (1992) 275-295

Moruzzi 1978

V. L. Moruzzi, J. F. Janak, A. R. Williams
Calculated Electronic Properties of Metals
 Pergamon 1978, S. 89

Murarka 1980

S. P. Murarka
Refractory silicides for integrated circuits
 J. Vac. Sci. Technol. **17**(4) (1980) 775-792

N Niehus 1988

H. Niehus, U. K. Köhler, M. Copel, J. E. Demuth
A real space investigation of the dimer defect structure of $\text{S}(001)-(2 \times 8)$
 J. Micr. **152**(3) (1988) 735-742

Noonan 1987

J. R. Noonan, H. L. Davis, G. R. Gruzalski
Electronically driven reconstruction of $\text{TaC}(100)$
 J. Vac. Sci. Technol. A **5**(4) (1987) 787-789

Ohno 1990

T. R. Ohno, E. D. Williams
Step structure and interface morphology: Arsenic on vicinal silicon surfaces
 J. Vac. Sci. Technol. B **8**(4) (1990) 874-883

Park 1994

C. Park, R. Z. Bakhtizin, T. Hashizume, T. Sakurai
Strain relief and ordering of $(2 \times n)$ -Bi structure on $\text{Si}(100)$
 J. Vac. Sci. Technol. B **12**(3) (1994) 2049-2051

Parkin 1991a

S. S. P. Parkin, R. Bhadra, K. P. Roche
Oscillatory magnetic exchange coupling through thin copper layers
 Phys. Rev. Lett. **66**(16) (1991) 2152-2155

Parkin 1991b

S. S. P. Parkin, Z. G. Li, D. J. Smith
Giant magnetoresistance in antiferromagnetic Co/Cu multilayers
 Appl. Phys. Lett. **58**(23) (1991) 2710-2712

Piveteau 1992

B. Piveteau, D. Spanjaard, M. C. Desjonquères
Inversion of the stability between normal and faults sites for transition-metal adatoms on (111) fcc and (0001) hcp transition-metal surfaces
 Phys. Rev. B **46**(11) (1992) 7121-7126

Plummer 1982

E. W. Plummer, W. Eberhardt
Angle-resolved photoemission as a tool for the study of surfaces
 Adv. Chem. Phys. **49** (1982) 533-656

Poate 1978

J. M. Poate, K. N. Tu, J. W. Mayer (Hrsg.)
Thin Films - Interdiffusion and Reactions
 Kapitel 10: *Silicide Formation*,
 Wiley, 1978, S. 359ff.

Rabe 1994

A. Rabe, N. Memmel, A. Steltenpohl, T. Fauster
Room temperature instability of $\text{Co}/\text{Cu}(111)$
 Phys. Rev. Lett. **73**(20) (1994) 2728-2731

Rangelov 1994

G. Rangelov, P. Augustin, J. Stober, T. Fauster
Initial stages of epitaxial CoSi_2 formation on $\text{Si}(100)$ surfaces
 Phys. Rev. B **49**(11) (1994) 7535-7542

O**P****R**

Renard 1992

J. P. Renard, P. Beauvillain, C Dupas,
K. Le Dang, P. Veillet, E. Vélú, C. Marlière,
D. Renard
*Large magnetoresistance effects in UHV grown
fcc(111) Co/Cu multilayers*
J. Magn. Magn. Mater. **115** (1992) L147-L151

Rosenfeld 1993

G. Rosenfeld, R. Servaty, C. Teichert,
B. Poelsema, G. Comsa
*Layer-by-layer growth of Ag on Ag(111) induced
by enhanced nucleation: A model study for
surfactant mediated growth*
Phys. Rev. Lett. **71**(6) (1993) 895-898

Rubloff 1983

G. W. Rubloff
*Microscopic properties and behavior of silicide
interfaces*
Surf. Sci. **132** (1983) 268-314

Roubin 1988

P. Roubin, D. Chandesris, G. Rossi, J. Lecante
*Surface EXAFS analysis of crystallography and
dynamical properties of a layer of cobalt adsorbed
on (111) and (110) faces of copper*
J. Phys. F **18** (1988) 1165-1182

S Schwoebel 1966

R. L. Schwoebel, E. J. Shipsey
Step motion on crystal surfaces
J. Appl. Phys. **37**(10) (1966) 3682-3686

Seah 1975

M. P. Seah
*Interface adsorption, embrittlement and fracture
in metallurgy*
Surf. Sci. **53** (1975) 168-212

Šmilauer 1995

P. Šmilauer
private Mitteilung

Stalder 1992a

R. Stalder, C. Schwarz, H. Sirringhaus,
H. von Känel
*Surface study of thin epitaxial CoSi₂/Si(100)
layers by scanning tunneling microscopy and
reflection high-energy electron diffraction*
Surf. Sci. **271** (1992) 355-375

Stalder 1992b

R. Stalder, H. Sirringhaus, N. Onda, H. von Känel
*Interfacial dislocations detected by scanning
tunneling microscopy*
Ultramicroscopy **42-44** (1992) 781-787

Swartzentruber 1989

B. S. Swartzentruber, Y.-W. Mo, M. B. Webb,
M. G. Lagally
*Scanning tunneling microscopy studies of
structural disorder and steps on Si surfaces*
J. Vac. Sci. Technol. A **7**(4) (1989) 2901-2905

Tanuma 1988

S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn
*Calculation of electron inelastic mean free paths
for 31 materials*
Surf. Interface Anal. **11** (1988) 577-589

Tersoff 1993

J. Tersoff, R. M. Tromp
*Shape transition in growth of strained islands:
Spontaneous formation of quantum wires*
Phys. Rev. Lett. **70**(3) (1993) 2782-2785

Tonner 1993

B. P. Tonner, Z.-L. Han, J. Zhang
*Structure of Co films grown on Cu(111) studied by
photoelectron diffraction*
Phys. Rev. B **47**(15) (1993) 9723-9731

Tung 1982a

R. T. Tung, J. M. Poate, J. C. Bean,
J. M. Gibson, D. C. Jacobson
Epitaxial silicides
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **10** (1982) 79-92

Tung 1982b

R. T. Tung, J. C. Bean, J. M. Gibson,
J. M. Poate, D. C. Jacobson
Growth of single-crystal CoSi₂ on Si(111)
Appl. Phys. Lett. **40**(8) (1982) 684-686

Tung 1988

R. T. Tung, J. L. Batstone, S. M. Yalisove
*Ultrathin single crystal CoSi₂ layers on Si(111)
and Si(100)*
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **102** (1988) 265-270

Tung 1989

R. T. Tung, F. Schrey, S. M. Yalisove
*Homoepitaxial growth of CoSi₂ and NiSi₂ on
(100) and (111) surfaces at room temperature*
Appl. Phys. Lett. **55**(19) (1989) 2005-2007

Uebing 1988

C. Uebing, H. Viehhaus, H. J. Grabke
*Formation of CrN surface compounds and surface
precipitates on Fe-15%Cr-N single crystals*
Appl. Surf. Sci. **32** (1988) 363-380

T**U**

Uebing 1989

C. Uebing
Struktur und Stabilität binärer und ternärer Oberflächenverbindungen und Oberflächenausscheidungen in den Systemen Fe-15%Cr, Fe-3%V und Fe-3%Si-0,04%V
 Dissertation, Universität Dortmund, 1989

Uebing 1990

C. Uebing
Formation of surface compounds on Fe-15%Cr(100) single crystals
 Surf. Sci. **225** (1990) 97-106

V van der Vegt 1992

H. A. van der Vegt, H. M. van Pinxteren, M. Lohmeier, E. Vlieg, J. M. C. Thornton
Surfactant-induced layer-by-layer growth of Ag on Ag(111)
 Phys. Rev. B **68**(22) (1992) 3335-3338

Venables 1973

J. A. Venables
Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics
 Phil. Mag. **27** (1973) 697-738

Venables 1984

J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbrücken
Nucleation and growth of thin films
 Rep. Prog. Phys. **47** (1984) 399-459

Venables 1987

J. A. Venables
Nucleation calculations in a pair-binding model
 Phys. Rev. B **36**(8) (1988) 4153-4162

Viefhaus 1987

H. Viefhaus, J. Peters, H. J. Grabke
Surface analytical study of the initial stages of growth and composition of protecting oxide- and oxycarbide layers on Fe-Al-Ti alloys
 Surf. Interface Anal. **10** (1987) 280-290

Voigtländer 1991

B. Voigtländer, G. Meyer, N. M. Amer
Epitaxial growth of Fe on Au(111): a scanning tunneling microscopy investigation
 Surf. Sci. Lett. **255** (1991) L529-L535

Voigtländer 1993

B. Voigtländer, A. Zinner
Influence of surfactants on the growth-kinetics of Si on Si(111)
 Surf. Sci. Lett. **292** (1993) L775-L780

Voigtländer 1994

B. Voigtländer, A. Zinner
Surfactant-mediated epitaxy of Ge on Si(111): The role of kinetics and characterization of the Ge layers
 J. Vac. Sci. Technol. A **12**(4) (1994) 1932-1937

Walser 1976

R. M. Walser, R. W. Bené
First phase nucleation in silicon-transition-metal planar interfaces
 Appl. Phys. Lett. **28**(10) (1976) 624-625

Wang 1992

S. C. Wang, G. Ehrlich
Atomic behaviour at individual binding sites: Ir, Re and W on Ir(111)
 Phys. Rev. Lett. **68**(8) (1992) 1160-1163

Weber 1995

T. Weber
Entwicklung der „in vivo“ Rastertunnelmikroskopie zur Untersuchung des epitaktischen Wachstums auf Silizium
 Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1995

Wei 1990

C. M. Wei, T. C. Zhao, S. Y. Tong
Growth of Co layers on Cu(111) studied by forward-focusing angle-resolved x-ray photoemission spectroscopy and real-space imaging
 Phys. Rev. Lett. **65**(18) (1990) 2278-2281

Wei 1991

C. M. Wei, T. C. Zhao, S. Y. Tong
Angle-resolved x-ray photoemission spectroscopy from hcp Co(0001): forward-focusing and atomic imaging
 Phys. Rev. B **43**(8) (1991) 6354-6359

White 1987

A. E. White, K. T. Short, R. C. Dynes, J. P. Garino, J. M. Gibson
Mesotaxy: Single-crystal growth of buried CoSi₂ layers
 Appl. Phys. Lett. **50**(2) (1987) 95-97

Wohllebe 1994

A. Wohllebe
Insehwachstum von Übergangsmetallsiliziden auf Siliziumoberflächen
 Berichte des Forschungszentrums Jülich **2962**, 1994

Wyckoff 1965

R. W. G. Wyckoff
Crystal Structures
 Teil 1, 2. Ausgabe, Interscience Publ., 1965

W

Wynblatt 1979

P. Wynblatt, R. C. Ku
Surface segregation in alloys
 in W. C. Johnson, J. M. Blakely (Hrsg.):
Interfacial Segregation, Am. Soc. Metals, Metals
 Park, Ohio, 1979, 115-136

Y Yalisove 1988

S. M. Yalisove, R. T. Tung, J. L. Batstone
Growth of thin epitaxial CoSi_2 layers on $\text{Si}(100)$
 Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **116** (1988) 439-445

Yalisove 1989

S. M. Yalisove, R. T. Tung, D. Loretto
*Epitaxial orientation and morphology of thin
 CoSi_2 films grown on $\text{Si}(100)$: Effect of growth
 parameters*
 J. Vac. Sci. Technol. A **7**(3) (1989) 1472-1474

Z Zandvliet 1995

H. J. W. Zandvliet, H. K. Louwsma,
 P. E. Hegeman, B. Poelsema
*Energetics of Ni-induced vacancy line defects on
 $\text{Si}(001)$*
 Phys. Rev. Lett. **75**(21) (1995) 3890-3893

Zhang 1993

J. Zhang, Z.-L. Han, S. Varma, B. P. Tonner
*Epitaxy of fcc and bcc Co, Ni, and Cu studied by
 X-ray photoelectron diffraction*
 Surf. Sci. **298** (1993) 351-361

Zhang 1995

S.-L. Zhang, J. Cardenas, F. M. d'Heurle, B. G.
 Svensson, C. S. Petersson
*On the formation of epitaxial CoSi_2 from the
 reaction of Si with a Co/Ti bilayer*
 Appl. Phys. Lett. **66**(1) (1995) 58-60

Zinner 1993

A. Zinner
*Rastertunnelmikroskop-Untersuchungen zum
 epitaktischen Wachstum von Halbleitern auf
 Silizium(111)*
 Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1993

Teilveröffentlichungen dieser Arbeit

V. Scheuch, K. Potthast, B. Voigtländer,
 H. P. Bonzel
*Investigation of the growth of Co on $\text{Cu}(111)$ and
 $\text{Sb/Cu}(111)$ using photoelectron forward scattering*
 Surf. Sci. **318** (1994) 115-128

C. Uebing, V. Scheuch, M. Kiskinova, H. P. Bonzel
*Segregation of ordered CrN and CrC surface
 phases on a Fe-15%Cr(100) crystal*
 Surf. Sci. **321** (1994) 89-99

V. Scheuch, M. Kiskinova, H. P. Bonzel, C. Uebing
*Adsorbate-induced surface expansion: Indicator of
 the propensity for a structural transformation*
 Phys. Rev. B **51**(3) (1995) 1973-1976

C. Uebing, V. Scheuch, M. Kiskinova, H. P. Bonzel
*Segregation in multicomponent alloys: ordered CrN
 and CrC surface Phases on a Fe-15%Cr-C,N(100)
 single crystal*
 Surf. Rev. Lett., zur Veröffentlichung angenommen

V. Scheuch, B. Voigtländer, H. P. Bonzel
Surfactant-mediated growth of CoSi_2 on $\text{Si}(100)$
 Appl. Phys. Lett., zur Veröffentlichung eingereicht

V. Scheuch, B. Voigtländer, H. P. Bonzel
*Nucleation and growth of CoSi_2 on $\text{Si}(100)$ studied
 by scanning tunneling microscopy*
 Surf. Sci., zur Veröffentlichung eingereicht

Abbildungsverzeichnis

2.1	Zur Erläuterung der Meßgeometrie beim ARPES-Experiment.	8
2.2	Amplitude und Phase des komplexen Streufaktors.	9
2.3	Seitenansicht des kfz-Gitters entlang $\langle 112 \rangle$	14
2.4	Projektion von niedrig-indizierten Richtungen der kfz(111)-Oberfläche. .	15
2.5	Seitenansicht des hexagonal dicht gepackten Gitters entlang $\langle 112 \rangle$	16
2.6	Projektion von niedrig-indizierten Richtungen der hexagonalen (001)-Oberfläche.	16
2.7	Azimutale XPD-Verteilungen der Cu-2p _{3/2} -Emissionen von Cu(111) für die drei Hauptvorwärtsstreurichtungen.	17
2.8	Azimutale XPD-Verteilungen der Co-2p _{3/2} -Emissionen für Co/Cu(111) bei $\theta = 19,5^\circ$	18
2.9	Azimutale XPD-Verteilungen der Co-2p _{3/2} -Emissionen für Co/Cu(111) bei $\theta = 35,3^\circ$	19
2.10	Azimutale XPD-Verteilungen der Co-2p _{3/2} -Emissionen für Co/Cu(111) bei $\theta = 54,7^\circ$	20
2.11	Quantitative Intensitätsverläufe der XPD-Maxima für Co/Cu(111). . . .	23
2.12	Co-bedeckungsabhängige Cu- und Sb-Intensitäten aus XPS.	24
2.13	Azimutale XPD-Verteilungen der Co-2p _{3/2} -Emissionen für Co/Sb/Cu(111) bei $\theta = 19,5^\circ$	26
2.14	Azimutale XPD-Verteilungen der Co-2p _{3/2} -Emissionen für Co/Sb/Cu(111) bei $\theta = 35,3^\circ$	27
2.15	Azimutale XPD-Verteilungen der Co-2p _{3/2} -Emissionen für Co/Sb/Cu(111) bei $\theta = 54,7^\circ$	28
2.16	Quantitative Intensitätsverläufe der XPD-Maxima für Co/Sb/Cu(111). .	29
2.17	Gegenüberstellung von krz(100)- und NaCl(100)-Oberfläche.	38
2.18	Rechnungen zur Temperaturabhängigkeit der Bedeckungsgrade von ko-segregierten Atomsorten.	40
2.19	Zur Beschreibung der Positionen von Photonenquelle und Analysator bei den Experimenten mit Polar-XPD.	43

2.20	XP-Spektrum der reinen Fe-15%Cr(100)-Oberfläche im Vergleich mit der CrN-bedeckten Probe.	45
2.21	Seitenansicht des krz-Gitters in (100)-Orientierung parallel zu den Hauptsymmetrierichtungen.	47
2.22	Polarwinkelverteilungen der Fe-2p _{3/2} -Photoelektronen für die reine Probe und die CrN-bedeckten Fe-15%Cr(100)-Oberflächen.	48
2.23	Polarwinkelverteilungen der Cr-2p _{3/2} -Photoelektronen für die reine Probe und die CrN-bedeckten Fe-15%Cr(100)-Oberflächen.	50
2.24	Polarwinkelverteilungen der N-1s-Photoelektronen für die CrN-bedeckten Fe-15%Cr(100)-Oberflächen.	53
2.25	XP-Spektrum der Fe-15%Cr-Probe mit einer dicken CrN-Schicht.	54
2.26	Polarwinkelverteilungen der Cr-3p- und N-1s-Photoelektronen für die mit einer dicken CrN-Schicht bedeckten Fe-15%Cr(100)-Oberfläche.	55
2.27	XP-Spektrum der reinen Fe-15%Cr(100)-Oberfläche im Vergleich mit der CrC-bedeckten Probe.	57
2.28	Polarwinkelverteilungen der Fe-2p _{3/2} -Photoelektronen für die reine Probe und die CrC-bedeckten Fe-15%Cr(100)-Oberflächen.	58
2.29	Polarwinkelverteilungen der Cr-2p _{3/2} -Photoelektronen für die reine Probe und die CrC-bedeckten Fe-15%Cr(100)-Oberflächen.	60
2.30	Polarwinkelverteilungen der C-1s-Photoelektronen für die CrC-bedeckten Fe-15%Cr(100)-Oberflächen.	62
2.31	Seitenansicht des NaCl-Gitters in (100)-Orientierung parallel zu den Hauptsymmetrierichtungen.	64
2.32	Strukturmodell der dünnen CrN-Schicht.	65
2.33	Strukturmodell der CrC-Schicht.	68
3.1	Einheitszellen von Si und CoSi ₂	71
3.2	Flächenfehlانpassung als Funktion der Temperatur für das Wachstum von CoSi ₂ auf Si(100).	74
3.3	Oberflächen von Si(100), CoSi ₂ (100) und CoSi ₂ (110)	75
3.4	Adamanthan-Zwischengitterplatz im Zentrum der Si-Einheitszelle.	77
3.5	Phasendiagramm für das binäre System Co-Si.	79
3.6	Schematische Übersicht der klassischen Methoden zur Silizidherstellung.	81
3.7	Schematische Darstellung der Allotaxie.	82
3.8	Vakuumplan der UHV-Anlage für RTM.	84
3.9	Energiediagramm zur Beschreibung des Tunneleffekts.	89
3.10	Schematischer Grundaufbau des Rastertunnelmikroskops.	91

3.11 Kontaktierung der Piezoröhrchen.	91
3.12 Tunnelmikroskopische Aufnahmen der Co-induzierten Rekonstruktion. . .	94
3.13 Mittlere Periodizität der Co-induzierten Rekonstruktion.	96
3.14 Bildung zweidimensionaler Inseln bei geringer Co-Bedeckung.	97
3.15 Formation dreidimensionaler CoSi_2 -Inseln	99
3.16 Abhängigkeit der bedeckten Oberfläche von der nominellen Co-Bedeckung für 2d-Inseln.	101
3.17 Linearer Anstieg von Z mit der in den 3d-Inseln enthalten Co-Menge. . .	101
3.18 Dreidimensionale CoSi_2 -Inseln auf der $\text{Si}(100)$ -Oberfläche.	103
3.19 Schematische Darstellung der beiden Inselformen.	104
3.20 Linienprofile von 3d-Inseln.	106
3.21 Atomar aufgelöste Seitenfacetten zweier CoSi_2 -Inseln.	107
3.22 Hochaufgelöste, abgeflachte CoSi_2 -Insel.	109
3.23 Hochaufgelöste, abgeflachte CoSi_2 -Insel bei verschiedenen Tunnelspannun- gen.	110
3.24 Zur Stöchiometrieabhängigkeit der Oberflächenmorphologie bei Kodeposi- tion von Co und Si.	113
3.25 Zur Temperaturabhängigkeit der CoSi_2 -Inseldichte bei Kodeposition von Co und Si.	114
3.26 Bedeckungsabhängige Entwicklung der Oberflächengestalt bei Deposition von 25% Co und 75% Si.	115
3.27 RBS-Spektren von CoSi_2 -Schichten auf $\text{Si}(100)$	117
3.28 Rauigkeit als Funktion der Bedeckung für MBE-präparierte CoSi_2 -Schich- ten.	119
3.29 RTM-Aufnahmen der As-bedeckten $\text{Si}(100)$ -Oberfläche.	121
3.30 Effekt von As als Surfactant bei $\Theta_{\Sigma} = 1 \text{ ML}$	123
3.31 Effekt von As als Surfactant bei $\Theta_{\Sigma} = 40 \text{ \AA}$	124
3.32 Abhängigkeit der Inseldichte von der Gesamtbedeckung für kodeponierte CoSi_2 -Schichten.	124
3.33 Rauigkeit als Funktion der Bedeckung für MBE-präparierte CoSi_2 -Schich- ten ohne und mit As als Surfactant.	125
3.34 Zur Abhängigkeit der Inselgrundfläche von der in den 3d-Inseln enthalten Co-Menge.	129
3.35 Auftragung der Dichte der 3d-Inseln über der bedeckten Fläche	132
3.36 RTM-Aufnahmen einer CoSi_2 -Insel mit unterschiedlich terminierten Ter- rassen.	135
3.37 Volumen-Zustandsdichten für Co, Si und CoSi_2	137

Abkürzungen

AES	A uger E lectron S pectroscopy Augerelektronenspektroskopie
AF	A ntiferromagnetisch
ARPES	A ngle-resolved P hotoelectron S pectroscopy Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie
CVD	C hemical V apor D eposition Chemische Gasphasenabscheidung
EXAFS	E xtended X -ray A bsorption F ine S tructure Röntgenabsorptions-Feinstruktur
kfz	kubisch flächenzentriert
krz	kubisch raumzentriert
LEED	L ow E nergy E lectron D iffraction Beugung langsamer Elektronen
LEIS	L ow E nergy I on S cattering Streuung langsamer Ionen
IBS	I on B ackscattering Ionenrückstreuung
MBE	M olecular B eam E pitaxy Molekularstrahlepitaxie
NMR	N uclear M agnetic R esonance Magnetische Kernresonanz

RBS	R utherford B ackscattering Ionenrückstreuung nach Rutherford
RDE	R eaktive D epositionsepitaxie
RHEED	R eflection H igh E nergy E lectron D iffraction Beugung schneller Elektronen in Reflexion
RTM	R astertunnel m ikroskop(ie)
SPE	S olid P hase E pitaxy Festphasenepitaxie
TEM	T ransmissionselektronen m ikroskop(ie)
UHV	U ltra h och v akuum
UPS	U ltraviolet P hotoelectron S pectroscopy Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
XPD	X -ray P hotoelectron D iffraction Röntgen-Photoelektronenbeugung
XPS	X -ray P hotoelectron S pectroscopy Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Danke . . .

Zunächst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. H. P. Bonzel, der als mein Betreuer entscheidende Impulse für diese Arbeit gegeben hat. Durch seine konstruktive Kritik gewannen Experiment und Interpretation an Aussage und Gehalt.

Für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik des Forschungszentrums Jülich durchführen zu können, danke ich Herrn Prof. Dr. H. Ibach.

Als ständiger Begleiter und Ratgeber war Bert Voigtländer besonders am Fortgang und Gelingen der Arbeit beteiligt. Seine motivierende Art half mir, so manchem Tief mit Optimismus zu begegnen. Vielen Dank dafür!

Ein großes Dankeschön gilt auch Peter Coenen für seine Tips und Tricks im Umgang mit Schwierigkeiten im Laboralltag und Helmut Stollwerk, der durch sein Ideenreichtum und Engagement rund ums UHV mehr als eine wertvolle Hilfe war.

Der gesamten Arbeitsgruppe möchte ich für die freundliche und angenehme Atmosphäre danken, in der diese Arbeit entstehen konnte.

Ein besonderer Dank gilt auch den anderen Mitarbeitern des Instituts, unter denen sich immer ein Ansprechpartner für einen ratsuchenden Doktoranden fand.

Vielen Dank auch an all die Diplomanden und Doktoranden, mit denen man auch in der Freizeit einiges anstellen konnte.

Für die gute Zusammenarbeit und einiges physikalische Verständnis danke ich Christian Uebing.

Eine wunderbare persönliche Unterstützung erhielt ich von Andrea. Sie half mir durch ihre Liebe und ihr Verständnis, auch in schwierigen Phasen Mut zu fassen, und mit ihr gelang es, den wichtigen Ausgleich zur Arbeit im Labor zu schaffen. Danke.

. . . Euch allen!

Jül-3228

Mai 1996

ISSN 0944-2952